



Universidad de Sevilla
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

TESIS DOCTORAL

**Estudio de la adsorción de sulfuro de hidrógeno
usando lodos secos de depuradora con aplicación
al biogás de vertedero. Evaluación experimental,
modelado y simulación**

Autora: Paloma González Aguilera

Director: Francisco Javier Gutiérrez Ortiz

Sevilla, septiembre de 2016



Universidad de Sevilla
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

TESIS DOCTORAL

**Estudio de la adsorción de sulfuro de hidrógeno
usando lodos secos de depuradora con aplicación al
biogás de vertedero. Evaluación experimental,
modelado y simulación**

Autora: Paloma González Aguilera
Director: Francisco Javier Gutiérrez Ortiz
Sevilla, septiembre de 2016

A Álvaro

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dedicar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me han apoyado y ayudado a lo largo de la realización de esta tesis.

En primer lugar a mi director de tesis Francisco Javier Gutiérrez Ortiz por su dedicación, buen hacer en sus constantes orientaciones y consejos. Quiero agradecerte de forma muy especial todo el tiempo dedicado y tus enriquecedoras aportaciones para el desarrollo de esta investigación.

A Pedro Ollero por ofrecerme la oportunidad de desarrollar un proyecto tan interesante como este y formar parte del Grupo de Bioenergía.

También a los miembros del departamento de Ingeniería Química, en especial a los maestros de laboratorio: a Rafael, por su paciencia y poner a mi disposición su experiencia, a Maite por su completa disponibilidad y buen humor y a Diego por transmitirme su pasión y rigor en el laboratorio.

A los diferentes compañeros con los que he compartido tantas horas de laboratorio, sobre todo a Sebas, Andrés, M^a Ángeles y Marta.

Quiero agradecer a mi familia por el apoyo incondicional que siempre me brindan en mis nuevas metas y por toda la energía me han regalado en todo momento. A mi madre, por ser un ejemplo de fuerza y sabiduría y compartir sus logros sin pedir nada a cambio, a mi hermana por estar siempre que me hace falta, a Patxi por su comprensión y en especial a mi sobrino Álvaro por su apoyo, cariño y admiración que durante todos estos años me han permitido seguir adelante con ánimo y dedicación.

ÍNDICE

ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABLAS	xix
NOMENCLATURA	xxiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Biogás	3
1.2. Técnicas de eliminación de H ₂ S	6
1.3. Carbón activo.....	8
1.4. Regeneración de adsorbentes	11
1.5. Antecedentes y objetivos de la Tesis.....	12
1.6. Estructura de la Tesis.....	13
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
2.1. Materiales	19
2.1.1 Lodos secos para elaboración de adsorbentes.....	19
2.1.2 Carbones activos de referencia	20
2.2. Preparación de adsorbentes	21
2.2.1 Instalación para la elaboración de adsorbentes	21
2.2.2 Preparación de adsorbentes tratando térmicamente lodos de EDAR.....	23
2.3. Ensayo de adsorción	24
2.3.1 Planta de laboratorio para pruebas de adsorción de H ₂ S	24
2.3.2 Obtención de las curvas de ruptura	27
2.4. Adsorción/regeneración.....	28
2.4.1 Instalación experimental de adsorción/regeneración	28
2.4.2 Ensayos de adsorción/regeneración	29
2.5. Técnicas de caracterización de adsorbentes	31

2.5.1	Análisis Elemental	31
2.5.2	Análisis Inmediato	32
2.5.3	Difracción de rayos X (XRD)	32
2.5.4	Ensayo de fisisorción	33
2.5.5	Espectrometría de Emisión Atómica mediante Plasma (IPC-OES)	34
2.5.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)	35
2.5.7	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	35
2.6.	Herramientas para modelado y simulación	36
2.6.1	Matlab	36
2.6.2	Aspen Adsorption (Adsim)	36
2.6.3	Aspen Plus	36
2.6.4	Comsol Multiphysics	37
3.	ESTUDIO EXPERIMENTAL	39
3.1.	Desulfuración de biogás con lodos tratados	41
3.1.1	Metodología experimental	41
3.1.2	Resultados y discusión	42
3.1.2.1	Curvas de ruptura: capacidad de adsorción	44
3.1.2.2	Posibles reacciones implicadas en el proceso de adsorción	50
3.1.2.3	Influencia del oxígeno	51
3.1.2.4	Influencia de la humedad relativa.....	52
3.1.2.5	Propiedades superficiales del adsorbente	53
3.1.2.6	Caracterización adicional de los adsorbentes	55
3.1.3	Conclusiones	62
3.2.	Regeneración de adsorbentes con vapor y aire.....	63
3.2.1	Metodología experimental	63
3.2.2	Resultados y discusión	64
3.2.2.1	Curvas de ruptura y capacidades de adsorción.....	64

3.2.2.2	Caracterización de adsorbentes regenerados	69
3.2.3	Conclusiones	74
4.	MODELADO Y SIMULACIÓN.....	75
4.1.	Modelado y simulación de la adsorción de H ₂ S del biogás sobre lodos tratados.....	77
4.1.1	Modelo matemático	77
4.1.1.1	Curva de ruptura.....	77
4.1.1.2	Modelo de Bohart-Adams	78
4.1.1.3	Relaciones de equilibrio: Isotermas de adsorción	80
4.1.1.4	Modelo de Fuerza Impulsora Lineal (LDF, Linear Driving Force).....	80
4.1.2	Resultados y discusión	84
4.1.2.1	Resultados de la aproximación de Bohart-Adams.....	84
4.1.2.2	Resultados de la solución analítica de Klinkenberg	87
4.1.2.3	Ajuste de la isoterma de adsorción.....	88
4.1.2.4	Estimación dinámica de los coeficientes de transferencia de materia.....	90
4.1.2.5	Resultados del modelo LDF con una isoterma no lineal	91
4.1.3	Conclusiones	92
4.2.	Modelado y simulación incluyendo dispersión axial	93
4.2.1	Modelo matemático	93
4.2.2	Resultados y discusión	97
4.2.2.1	Simulación con distintas concentraciones alimentadas	97
4.2.2.2	Efecto de los parámetros calculados mediante correlaciones empíricas	98
4.2.2.3	Efecto de los parámetros de operación.....	100
4.2.3	Conclusiones	102
5.	ESTUDIO TECNO-ECONÓMICO.....	105
5.1.	Metodología.....	107
5.1.1	Proceso global.....	107
5.1.2	Diseño del proceso de adsorción/regeneración.....	108
5.1.3	Economía del proceso	113

5.2. Resultados y discusión	115
5.2.1 Balances de materia y energía.....	115
5.2.2 Análisis económico de los procesos	117
5.2.3 Análisis de sensibilidad.....	121
5.2.4 Comparación con otras tecnologías de eliminación de H ₂ S	123
5.3. Conclusiones.....	124
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	127
6.1. Conclusiones del estudio experimental	129
6.2. Conclusiones del modelado y la simulación	131
6.3. Conclusiones del estudio tecno-económico.....	132
6.4. Resumen de las contribuciones	132
6.5. Recomendaciones para trabajos futuros	132
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
ANEXO	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Etapas implicadas en la digestión anaerobia de la materia orgánica.....	4
Fig. 2. Esquema de la instalación para la elaboración de adsorbentes en atmósfera controlada	22
Fig. 3. Esquema de la instalación experimental para los ensayos de adsorción	25
Fig. 4. Planta de laboratorio para los ensayos de adsorción	26
Fig. 5. Instalación de las pruebas de adsorción y horno tubular.....	26
Fig. 6. Esquema de la instalación de adsorción/regeneración	28
Fig. 7. Curvas de ruptura en las dos instalaciones medidas en las mismas condiciones	31
Fig. 8. Equipo de fisisorción ASAP 2420	33
Fig. 9. Espectrómetro de emisión atómica mediante fuente de acoplamiento de plasma inductivo.....	34
Fig. 10. Curvas de ruptura de los carbones activos de referencia	44
Fig. 11. Curvas de ruptura de las muestras activadas con aire a partir de 500 °C, tras pirolizar	46
Fig. 12. Curvas de ruptura de las muestras activadas con aire durante todo el tratamiento	48
Fig. 13. Capacidades de adsorción de las series PA y A.....	49
Fig. 14. Distribución del área superficial y volumen de poros de la serie LG	54
Fig. 15. Difractograma del adsorbente LG 500 PAG y fases cristalinas de la serie LG tratada a 500 °C	56
Fig. 16. Difractograma del adsorbente LG 700 PAG y fases cristalinas de la serie LG tratada a 700 °C	57
Fig. 17. Difractograma del adsorbente LG 900 PAG y fases cristalinas de la serie LG tratada a 900 °C	57
Fig. 18. Micrografías de LG 700 PAG (izquierda) y de LL 700 PAG (derecha) a distintos aumentos	58
Fig. 19. Análisis EDS de los adsorbentes LL (a, b) y LG (c, d) tratados a 700 °C con el tratamiento PA.....	60
Fig. 20. Espectro general y de la zona S (2p) medido por XPS de LG 500 PAG y LG 700 PAG	61
Fig. 21. Curvas de adsorción del adsorbente regenerado a 250 °C durante 20 minutos	64
Fig. 22. Curvas de adsorción del adsorbente regenerado a distintas temperaturas.....	66
Fig. 23. Curvas de ruptura del adsorbente regenerado a 250 °C y distintos tiempos de tratamiento.....	66

Fig. 24. Comparación con los carbones activos de referencia (regeneración 250_15_5)	67
Fig. 25. Curvas de ruptura de varios ciclos de regeneración-adsorción	69
Fig. 26. Granos de adsorbente tras varios ciclos	69
Fig. 27. Micrografías en la zona con depósitos (derecha) y fuera de ellos (izquierda)	71
Fig. 28. Micrografías de los depósitos con escala de 50, 20 y 10 μm	71
Fig. 29. Análisis EDS de LG 700 PAG (a) y de 250_15_5 R14 (fuera del cristal (b), sobre él (c) y cerca (d))	72
Fig. 30. Difractograma y fases cristalinas del adsorbente LG 700 PA tras 14 ciclos (250_15_5 R14).....	72
Fig. 31. Espectro fotoelectrónico de rayos X general y de alta resolución de la zona S (2p)	73
Fig. 32. Espectro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución de las zonas Fe (2p) y Ca (2p)	74
Fig. 33. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Bohart-Adams: LL 900 A, L =70 mm.....	84
Fig. 34. Comparación de las curvas de ruptura experimentales y simuladas para LL 900 A.....	85
Fig. 35. Comparación de las curvas de ruptura experimentales y simuladas para LF 900 A	86
Fig. 36. Curvas de ruptura simuladas con el modelo de Bohart-Adams a distintas concentraciones.....	87
Fig. 37. Curvas de ruptura experimentales y simuladas con la solución de Klinkenberg	87
Fig. 38. Ajuste de los datos experimentales a una isoterma de Freundlich (a) y de Langmuir (b).....	89
Fig. 39. Representación de la isoterma de LG 700 PA con ajuste a la isoterma de Freundlich	90
Fig. 40. Curvas de ruptura experimentales y simuladas en Aspen Adsim	91
Fig. 41. Curvas de ruptura experimentales y simuladas del adsorbente LG 700 PA usando la isoterma de Langmuir (a) y de Freundlich (b).....	97
Fig. 42. Curvas de ruptura simuladas variando el coeficiente global de transferencia de materia	99
Fig. 43. Curvas de ruptura simuladas variando el coeficiente de dispersión axial.....	100
Fig. 44. Evolución de las curvas de ruptura con la velocidad de gas	101
Fig. 45. Evolución de las curvas de ruptura con la altura de lecho	101

Fig. 46. Evolución de las curvas de ruptura con la porosidad	102
Fig. 47. Evolución de las curvas de ruptura con la altura de lecho usando la misma carga de adsorbente	102
Fig. 48. Esquema general del sistema de captación y tratamiento del biogás de vertedero	108
Fig. 49. Diagrama de flujo de los diferentes procesos incluidos en el estudio tecno-económico	109
Fig. 50. Diagrama de flujo de la simulación de la caldera (4 bar en línea agua/vapor; 1,013 bar en gas).	111
Fig. 51. Desglose del coste anual de desulfuración de biogás.....	120
Fig. 52. Flujos de caja descontados y no descontados a lo largo de la vida útil de la planta	121
Fig. 53. Análisis de sensibilidad del coste de desulfuración variando el precio del precursor.....	122
Fig. 54. Análisis de sensibilidad del coste de desulfuración variando el precio de la electricidad	122
Fig. 55. Análisis de sensibilidad del coste de desulfuración variando el coste de inversión.....	122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición del biogás según el origen del sustrato utilizado.....	5
Tabla 2. Principales ventajas e inconvenientes de las tecnologías de eliminación de H ₂ S	7
Tabla 3. Análisis elemental e inmediato de los materiales ensayados	21
Tabla 4. Principales parámetros de los ensayos de adsorción/regeneración	30
Tabla 5. Normas empleadas en el análisis elemental	32
Tabla 6. Resultado del análisis de los compuestos traza seleccionados en los precursores y adsorbentes.....	43
Tabla 7. Capacidades de adsorción de los carbones activos de referencia.....	44
Tabla 8. Capacidades de adsorción y pérdida de masa de los lodos activados con el tratamiento PA.....	45
Tabla 9. Capacidades de adsorción de lodos activados con aire todo el tratamiento	47
Tabla 10. Influencia del O ₂ (5%) en las capacidades de adsorción (mg H ₂ S/g ads).....	51
Tabla 11. Influencia de la humedad en las capacidades de adsorción.....	52
Tabla 12. Características texturales de los adsorbentes de la serie LG	54
Tabla 13. Características texturales de adsorbentes de la serie LL y LF.....	54
Tabla 14. Fases cristalinas de las muestras derivadas del precursor LL (%)	56
Tabla 15. Condiciones de los ensayos y resultados de las regeneraciones con tiempo total de 20 min	65
Tabla 16. Condiciones de los ensayos y resultados de los adsorbentes regenerados a distintas temperaturas....	66
Tabla 17. Comparación con los carbones activos de referencia.....	67
Tabla 18. Resultados de los ciclos de regeneración/adsorción ensayados	68
Tabla 19. Resultados de fisorción del adsorbente virgen y del regenerado 14 veces	70
Tabla 20. Análisis EDS del adsorbente LG 700 PA gastado una vez (a) y tras 14 ciclos (b, c y d).....	73
Tabla 21. Isotermas de adsorción y sus ecuaciones linealizadas.....	80
Tabla 22. Tiempos de ruptura experimentales y simulados para el adsorbente LL 900 A.....	85
Tabla 23. Datos empleados en las simulaciones	88

Tabla 24. Coeficientes de transferencia de materia estimados para cada concentración ensayada.....	91
Tabla 25. Variables adimensionales usadas para la implementación en Comsol.....	95
Tabla 26. Coeficientes de transferencia de materia estimados según la solución analítica de Klinkenberg y las numéricas de Aspen Adsime y de Comsol	99
Tabla 27. Especificaciones de los equipos para la simulación de la caldera de vapor en Aspen Plus	111
Tabla 28. Parámetros económicos para el análisis de flujo de caja descontado.....	115
Tabla 29. Parámetros económicos para distinto número de lechos activos.....	116
Tabla 30. Costes de compra de los principales equipos	118
Tabla 31. Costes de inversión y operación, suponiendo 8000 h al año.....	119
Tabla 32. Costes de eliminación de H ₂ S usando diferentes tecnologías	124

NOMENCLATURA

a	coeficiente de adsorción en Comsol
c	coeficiente de difusión en Comsol
C	concentración de H ₂ S en el gas (mol/m ³ o ppmv)
C_0	concentración de entrada de H ₂ S (mol/m ³ o ppmv)
c_1	coste del equipo con capacidad de tratamiento Y_1 (€)
c_2	coste del equipo con una capacidad Y_2 (€)
C_b	concentración de ruptura (mol/m ³)
d_a	coeficiente de amortiguación en Comsol
D_e	coeficiente de difusión efectivo (m ² /s)
D_g	coeficiente de distribución (-)
D_k	coeficiente de difusión de Knudsen (m ² /s)
D_m	coeficiente de difusión molecular (m ² /s)
d_p	diámetro de la partícula de adsorbente (m)
d_{poro}	diámetro del poro (m)
D_z	coeficiente de dispersión axial (m ² /s)
e_a	coeficiente de masa en Comsol
f	término fuente, hace referencia a las isothermas de Freundlich (f_{Freu}) y Langmuir (f_{Lang}) en Comsol
f_{ior}	factor de tortuosidad (-)
g	término fuente de contorno en Comsol
I	inclinación del reactor (%)
k_{BA}	constante cinética de Bohart-Adams (m ³ /kg min)
K_e	constante lineal de equilibrio de adsorción (m ³ / m ³)
K_F	constante de la isoterma de Freundlich (m ³ / mol)
k_g	coeficiente de transferencia de materia externa (m/s)
K_G	coeficiente global de transferencia de materia (s ⁻¹)
K_L	constante de la isoterma de Langmuir (m ³ /mol)

l	distancia axial adimensional desde la entrada del lecho (-)
L	longitud de lecho (m)
L_H	longitud de horno (m)
M	peso molecular de H ₂ S (34 g/mol)
n	constante de Freundlich (-)
N	capacidad de adsorción volumétrica para el modelo de Bohart-Adams (kg/m ³)
N_A	número de lechos en adsorción en un sistema continuo
N_D	número de lechos en desorción en un sistema continuo
N_H	velocidad de giro (rpm)
\emptyset	diámetro interior del reactor (m)
Pe	número de Peclet (-)
q	carga de H ₂ S en el pellet de adsorbente (mol/m ³ o mol/kg)
q^*	valor de q en equilibrio con C (mol/m ³ o mol/kg)
q_0	capacidad de adsorción del adsorbente virgen (mg H ₂ S/g ads)
q_a	coeficiente de adsorción de contorno en Comsol
q_b	capacidad de adsorción a la concentración de ruptura (mg H ₂ S/g ads)
Q_e	caudal de entrada de gas (m ³ /s)
q_n	capacidad de adsorción del adsorbente regenerado n veces (mg H ₂ S/g ads)
q_s	q de saturación (mg H ₂ S/g ads o mol/m ³)
Re	número de Reynolds (-)
S	coeficiente global de transferencia de materia adimensional (-)
Sc	número de Schmidt (-)
Sh	número de Sherwood (-)
T	temperatura (K)
t	tiempo (s)
t_b	tiempo de ruptura (s)
t_s	tiempo de saturación (s)

v	velocidad intersticial (m/s)
V_M	volumen molar (ml/mmol)
w	peso de material adsorbente introducido en la columna (g)
x	concentración adimensional en el gas (-)
y	concentración adimensional en el sólido (-)
z	distancia axial desde la entrada del lecho (m)

Griego

α	coeficiente convectivo de flujo conservativo en Comsol
β	coeficiente de convección en Comsol
ε	porosidad del lecho (m^3/m^3)
η	eficiencia de regeneración (%)
θ	tiempo de residencia de los sólidos (min)
θ_A	tiempo de adsorción (h)
θ_D	tiempo de desorción (h)
ζ	altura de lecho adimensional en la solución de Klinkenberg (-)
ρ_b	densidad aparente (kg/m^3)
ς	factor de escalado de costes de equipos (normalmente 0,6)
τ	tiempo adimensional (-)
τ_K	tiempo adimensional en la solución de Klinkenberg (-)
Υ	capacidad de tratamiento de un equipo
φ	carga de H_2S en el adsorbente adimensional en la solución de Klinkenberg (-)
ϕ_K	concentración adimensional en la solución de Klinkenberg (-)
γ	término fuente de flujo conservativo

1. INTRODUCCIÓN

El biogás es una fuente renovable de energía. Sin embargo, para su utilización es necesaria la eliminación del sulfuro de hidrógeno que contiene porque es un componente altamente corrosivo que puede dañar los motores de combustión. La adsorción mediante carbón activo es uno de los métodos de desulfuración más usados, aunque su elevado coste ha promovido la búsqueda de adsorbentes alternativos de bajo coste. La idea principal de este estudio de investigación es valorizar residuos carbonosos, como son los lodos procedentes de depuradoras de aguas residuales, utilizándolos como precursores en la preparación de adsorbentes para la desulfuración de biogás de vertedero, evaluando además el comportamiento y viabilidad económica del proceso de adsorción, mediante experimentación, modelado y simulación.

1.1. Biogás

La descomposición anaeróbica de la materia orgánica produce un gas que contiene más de un 60% de CH_4 (biogás), con una potencia calorífica inferior del orden de 5.500 kcal/m^3 , por lo que se puede utilizar como combustible renovable. El biogás se usa para generar electricidad, como biocombustible de automoción y para generar calor, pudiendo introducirse en la red de distribución de gas natural [1]. De esta forma, al sustituir a los combustibles fósiles con el uso de biogás como fuente de energía se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero [2,3]. Además, también se puede producir gas de síntesis por reformado de biogás [4], y así usarlo como materia prima para producir compuestos químicos. El principal inconveniente por el que este último uso no se ha implementado a nivel industrial es que no existen catalizadores comerciales efectivos. Los catalizadores convencionales se desactivan a causa de los depósitos carbonosos y se envenenan con azufre y otras impurezas presentes en la alimentación [5].

Existe un gran número de residuos que contienen materia orgánica, que puede ser tratada mediante digestión anaeróbica para la obtención de biogás: los residuos sólidos urbanos, los fangos de estaciones de depuradoras de aguas residuales urbanas, las aguas residuales urbanas e industriales, los residuos industriales orgánicos y los residuos agrícolas y ganaderos [6]. De todos estos, el biogás procedente de los RSU (residuos sólidos urbanos) dispuestos en vertederos y su desulfuración es el objeto de este proyecto.

Debido a que, en los vertederos controlados, los RSU se cubren diariamente con una capa de tierra procedente de la excavación del propio vaso [7], la materia orgánica presente se

degrada en condiciones anaeróbicas produciéndose biogás. En el proceso de degradación de la materia orgánica y formación de biogás se distinguen cuatro etapas principales [8]. En primer lugar, los compuestos orgánicos son hidrolizados (hidrólisis) y fermentados (acidogénesis) convirtiéndose en ácidos grasos, alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono. Las bacterias acetogénicas generan ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono, y consumen ácidos grasos volátiles (acetogénesis). Finalmente, en la última etapa (metanogénesis), las bacterias hidrogenofílicas convierten el hidrógeno y el dióxido de carbono en metano, mientras que las acetofílicas, convierten el ácido acético en metano y dióxido de carbono. Ésta última es la principal fuente de metano en el proceso (Fig. 1) [9].

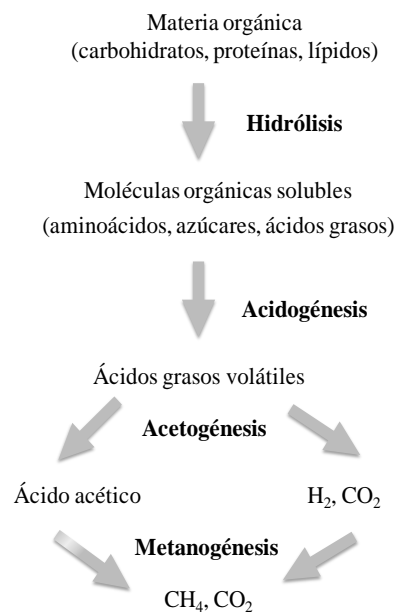


Fig. 1. Etapas implicadas en la digestión anaerobia de la materia orgánica

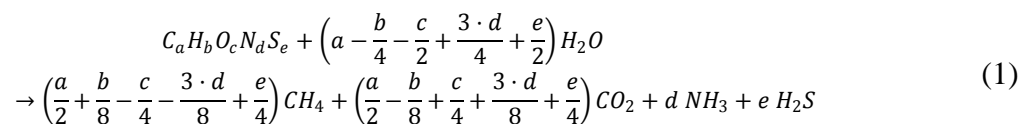
El biogás está constituido fundamentalmente por metano (40-75 % vol.) y dióxido de carbono (15-60 % vol.), siendo el contenido en metano el que determina el poder calorífico del biogás. Contiene otros componentes minoritarios como agua (5-10 % vol.), sulfuro de hidrógeno (0,005-2 % vol.), oxígeno (0-1 % vol.), nitrógeno (0-2 % vol.), así como trazas de siloxanos (0-0,02 % vol.) y monóxido de carbono (<0,6 % vol.) [10,11]. No obstante, la composición del biogás es muy variable y en ésta influyen como factores principales el tipo de sustrato, por su contenido de carga orgánica y la biodegradabilidad de la misma, y las condiciones de operación durante la digestión anaerobia. En la Tabla 1 se muestran composiciones promedio del biogás según el tipo de sustrato [12]. En el caso de la producción de biogás en vertederos, estas condiciones de operación dependen de los parámetros ambientales de la zona (temperatura y humedad) y del tiempo transcurrido desde

que se depositan los RSU en la celda de vertido [13,14]. Cuando el biogás se produce en digestores, las condiciones en las que tiene lugar la digestión anaerobia de la materia orgánica están influenciadas por el tipo de digestor y tiempo de retención. En la mayoría de los vertederos, los residuos llegan a la fase metanogénica después de dos años desde que fueron depositados [15].

(% v/v)	Residuos agrícolas	Lodo de EDAR	Residuos industriales	Vertederos de RSU
CH ₄	50-80	50-80	50-70	45-65
CO ₂	20-50	20-50	30-50	34-55
N ₂	0-1	0-3	0-1	0-20
O ₂	0-1	0-1	0-1	0-5
H ₂	0-2	0-5	0-2	0-1
CO	0-1	0-1	0-1	Trazas
H ₂ S	0,001-0,07	0-1	0-8	0,01-1
NH ₃	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Vapor de agua	Saturación	Saturación	Saturación	Saturación
Orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas

Tabla 1. Composición del biogás según el origen del sustrato utilizado

La composición teórica del biogás depende sólo del tipo de sustrato y de la presencia de agua, según la reacción global simplificada (Ec. (1)) [16]:



El biogás, como se ha indicado, puede contener nitrógeno y oxígeno debido a una posible entrada de aire en el sistema de captación y recogida de biogás, que opera en depresión. Por ello, es importante disponer de un adecuado sistema de control en la aspiración inducida por razones de seguridad.

El sulfuro de hidrógeno es un componente minoritario del biogás, pero provoca graves problemas de corrosión durante el proceso de combustión dañando los motores de combustión interna, cuando se utiliza el biogás como combustible para la generación de electricidad. Esto requiere reparaciones costosas y causa interrupciones en el servicio. Debido a que la concentración de sulfuro de hidrógeno puede ser de hasta 1000 o 2000 ppmv, e incluso

mayor, es necesaria su eliminación para evitar problemas de funcionamiento, provocados por la corrosión en las tuberías, turbinas u otras unidades [9,17].

Los efectos corrosivos del biogás comienzan a manifestarse con concentraciones de H₂S superiores a 500 mg/m³ [18], tanto en el propio motor como en el intercambiador de calor de gas de escape que suelen incluir. Además, a concentraciones superiores a 200 ppmv se reduce la capacidad lubricante los aceites del motor, por lo que se requieren cambios de aceite más frecuentes, aumenta el riesgo de degradación de los motores y, en definitiva, se incrementan los costes asociados a su mantenimiento. En general, se recomienda que la concentración de sulfuro de hidrógeno se mantenga por debajo de 200 ppmv en el biogás para su uso en motores de combustión interna [14,16,19]. Éste es el límite general de concentración de H₂S que se ha fijado en este estudio. De esta forma, también se logra evitar problemas ambientales como el calentamiento global o la lluvia ácida [20], ya que, durante la combustión del biogás, el H₂S se oxida a SO₂ que se convierte en ácido sulfúrico al ser absorbido por el agua de lluvia.

1.2. Técnicas de eliminación de H₂S

Existen numerosas tecnologías disponibles para la eliminación de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás, las cuales se pueden englobar en procesos biológicos y físico-químicos. Los métodos físico-químicos de eliminación de H₂S más utilizados se clasifican en absorción química en soluciones (agua o soluciones cáusticas) y adsorción sobre superficies sólidas (materiales con óxidos de hierro, carbón activo o carbón activo impregnado) [16,21,22]. En lo relativo a métodos biológicos, cabe destacar los biolavadores y biofiltros.

Los tratamientos físico-químicos son rápidos y eficientes, pero no son económicos debido a los altos costes de inversión inicial y a los frecuentes reemplazos que se necesitan para alcanzar altas cargas de eliminación de H₂S. Además, los métodos químicos requieren la adición de compuestos como NaOH o sales de hierro, con el consiguiente aumento de costes tanto por su uso, recuperación y reutilización como por la gestión de los residuos.

Las bacterias oxidantes del azufre empleadas en los métodos biológicos para convertir el H₂S en sulfatos o azufre precisan que se añada aire/oxígeno [23], lo cual reduce la calidad del biogás al incrementar la concentración de N₂ [16]. Además, estos procesos generan residuos orgánicos como subproductos, los cuales también deben ser gestionados [24]. Los estudios de

procesos biológicos se han centrado en la eliminación de H₂S en bajas concentraciones (10-50 ppmv) para evitar la rápida disminución del pH causada por la acumulación de sulfato, ya que este descenso de pH tiene efectos negativos sobre la población de microorganismos [25].

Por tanto, cada tecnología tiene ventajas e inconvenientes, y las principales se relacionan en la Tabla 2 [10,16]. Entre estas tecnologías, los carbones activos impregnados y vírgenes han sido ampliamente utilizados para eliminar el H₂S de corrientes de gases [26,27].

	Ventajas	Inconvenientes
Métodos físico-químicos		
Adsorción		
Carbón activo	Proceso simple Alta eficiencia Regenerable con calor o vapor Ciclo de vida amplio	Proceso caro para grandes caudales a desulfurar Consumo elevado de carbón activo para grandes caudales Algunos carbones impregnados al gastarse se consideran residuos peligrosos
Óxidos de hierro (SulfaTreat, esponja de hierro)	Alta eficiencia de eliminación Proceso sencillo Elimina H ₂ S y mercaptanos Regeneración aunque sólo 2-3 ciclos	Trata bajos caudales Proceso caro por su gran consumo en adsorbente (solo viable para pequeñas instalaciones) Puede generar residuos peligrosos
Absorción con soluciones		
Solventes físicos (Selexol) y soluciones alcalinas (Sulfurex)	Altas tasas de eliminación de H ₂ S Regeneración en continuo	Complejidad de la instalación Coste económico elevado (operación e inversión) Costes de gestión de residuos
Sales de hierro, quelatos de hierro	Altas tasas de eliminación de H ₂ S Apto para elevados caudales y concentraciones Regeneración en continuo	Complejidad técnica en la operación Gran inversión de capital Coste de reactivo y gestión de reutilización y residuos
Métodos biológicos		
Biofiltros y biolavadores	Bajos costes de inversión y operación No es necesario aporte de energía o es mínimo No requiere compuestos químicos	Necesario tratamientos adicionales de eliminación de H ₂ S O ₂ /N ₂ en el biogás, peor calidad Cultivo de las bacterias

Tabla 2. Principales ventajas e inconvenientes de las tecnologías de eliminación de H₂S

Para la eliminación de H₂S del biogás, uno de los métodos más utilizados es la adsorción sobre carbón activo [16]. Una de sus principales desventajas es su elevado coste debido a la baja disponibilidad de materias primas y la necesidad de regeneración o gestión como residuos de los carbones activos impregnados gastados. Por esta razón, y unido al problema de la creciente generación de residuos por legislaciones de depuración más estrictas, este proyecto se ha centrado en la utilización de residuos para la elaboración de adsorbentes. En particular, para este fin se han utilizado lodos secos procedentes de la depuración de aguas residuales urbanas, valorizándolos de este modo.

1.3. Carbón activo

El nombre de carbón activo se aplica a una serie de materiales carbonosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización, para que presenten un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. Estos materiales pueden adsorber una gran variedad de compuestos, tanto en fase gaseosa como en solución [28,29].

En la adsorción se ponen en contacto un fluido con un sólido (adsorbente), y uno o más de los componentes del fluido son transferidos y fijados a la superficie del adsorbente, de forma que esos componentes se pueden separar del resto [29]. El término *adsorción* ha sido definido por la IUPAC como el enriquecimiento (adsorción positiva) o empobrecimiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en la superficie del sólido, conocida como interfase [30]. Se llama adsorbente al sólido en el cual se lleva a cabo la adsorción, y adsorbato a la sustancia que se adsorbe en el adsorbente.

Prácticamente, cualquier material orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activo, es decir, puede ser un precursor. Se produce, principalmente, a partir de madera, cáscaras de coco y de frutos secos, turba, lignito y carbón [31]. Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado son una buena disponibilidad y un bajo coste y que el carbón resultante posea una buena capacidad de adsorción.

El proceso de producción de carbón activo comercial consiste en dos etapas: la carbonización del precursor y la activación. La carbonización tiene lugar a temperaturas entre 500-800 °C en ausencia de oxígeno. En esta etapa, el precursor se desvolatiliza y se deshidrata, produciéndose un char rico en carbono debido a la eliminación de gran parte de la

materia no carbonosa. Durante la desvolatilización, la salida de los gases y vapores del precursor produce una incipiente porosidad, la cual se desarrolla más durante la etapa de activación. Sin embargo, muchos de los poros pueden ser bloqueados por residuos alquitranados. Los parámetros críticos durante la etapa de carbonización son la temperatura, el tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento.

El segundo paso consiste en la activación, ésta se puede describir como un proceso térmico que descompone el precursor liberando compuestos volátiles ricos en hidrógeno y oxígeno, y dejando un sólido rico en carbono, con una estructura porosa muy desarrollada [28,32]. Se realiza mediante el uso de un agente oxidante, generalmente, H_2O (v), CO_2 , O_2 o una mezcla de ellos a temperaturas de entre 850 y 1000 °C [31]. Estos gases reaccionan con los átomos de carbono y con las sustancias alquitranadas que bloquean los poros creando una estructura microporosa desarrollada. Durante la activación se produce una reacción entre el gas y los átomos de carbono más reactivos (es decir, los más insaturados), eliminándolos como monóxido de carbono. La pérdida selectiva de átomos de carbono produce un ensanchamiento de la porosidad, de forma que los microporos del precursor carbonizado se hacen accesibles a las sustancias, y aumenta el volumen de poros.

Una segunda vía comercial para la producción de carbón activo consiste en la reacción del precursor con un reactivo químico o agente activante. En primer lugar, se mezcla homogéneamente el precursor con el agente activante, siendo las soluciones alcalinas, el cloruro de zinc y el ácido fosfórico los agentes más usados. Generalmente, se realiza mediante impregnación, aunque también se puede mezclar el agente activante con el precursor en estado sólido sin necesidad de impregnación (esta técnica se conoce como mezcla física) [33]. La impregnación se lleva a cabo sumergiendo o rociando el carbón activo con una disolución del agente activante. Es importante que el producto químico impregnante se distribuya homogéneamente en el precursor.

En el método de preparación de carbones activos mediante activación química la porosidad se desarrolla mediante la posterior activación térmica calentando a temperaturas entre 450 y 900 °C bajo atmósfera inerte. Sin embargo, un método alternativo consiste en realizar una primera carbonización del precursor a temperaturas de entre 300 y 450 °C, posteriormente se impregna, y luego se vuelve a carbonizar.

La etapa de tratamiento térmico para la fabricación industrial de carbón activo es la que requiere mayor control y coste de equipos. Los hornos más comúnmente utilizados para su fabricación son los de tipo rotatorio, los de solera múltiple y los de lecho fluidizado [28,31,34].

En los últimos años, los altos costes de operación asociados al uso de carbón activo han promovido la búsqueda de adsorbentes alternativos de bajo coste utilizando materiales naturales (madera, turba, carbón, lignito, etc.), así como residuos industriales, agrícolas, domésticos o subproductos, tales como escorias, lodos, cenizas volantes, cenizas volantes o bagazo de lodo rojo [35–41]. La literatura científica contiene diversos estudios sobre la producción de adsorbentes de bajo coste a partir de diferentes materiales, donde se describen en cada caso el tratamiento de activación y sus aplicaciones. En el presente estudio, como ya se ha mencionado anteriormente, se utilizan lodos de EDAR como materia prima para la producción de adsorbentes.

Además, esta estrategia implica beneficios ambientales adicionales, porque contribuye a la minimización, recuperación y reutilización de residuos, siguiendo el principio de prevención de la contaminación recogido por la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados [42]. También, debido a la implantación de nuevas EDAR por recomendación de la Directiva 91/271 de la UE, la cantidad de residuos (lodos) que hay que gestionar ha crecido, por lo que su uso como potencial adsorbente le confiere un valor añadido. Hasta ahora, en España ha prevalecido una tendencia orientada a dirigir los lodos hacia el compostaje, para que sean usados como abono en la agricultura. Los métodos más frecuentes de disposición son los vertederos, el compostaje y la incineración comercial. En los últimos años, los problemas de almacenamiento y eliminación de lodos se han agravado al haberse incrementado el volumen de agua depurada y, en consecuencia, el volumen de lodos a gestionar. Su composición depende por un lado, del agua residual que llega a la depuradora y, por otro lado, de los tratamientos de depuración aplicados al agua y a los lodos [33].

Con el aumento de las restricciones ambientales y legislativas, el aumento de la producción de lodos y la disminución de las opciones de eliminación, se deben encontrar nuevas alternativas de reciclaje [43,44].

1.4. Regeneración de adsorbentes

Para mejorar la viabilidad económica del uso de adsorbentes utilizados en la desulfuración de biogás es necesario disponer de un método de regeneración eficaz del adsorbente agotado.

Los métodos de regeneración de carbón activo más utilizados son los que emplean solventes, así como tratamientos biológicos o térmicos [31,45]. Existen otros métodos de regeneración menos comunes tales como la oxidación húmeda, regeneración electroquímica, la regeneración con fluidos supercríticos, con irradiación de microondas y la regeneración por ultrasonidos [46–48].

La eliminación del soluto de la estructura porosa de los carbones activos se puede llevar a cabo pasando una corriente del disolvente apropiado a través del lecho que contiene el adsorbente. También, éste se puede reactivar con hidróxido sódico, realizándose así una regeneración química. Sin embargo, por lo general, estos disolventes son caros y perjudiciales para el medioambiente, por lo que se deben recuperar para su reutilización o gestión.

Por otro lado, en la regeneración biológica se utilizan microorganismos aerobios o anaerobios para eliminar adsorbatos biodegradables. Sin embargo, el problema principal de esta tecnología es que la temperatura, pH y concentración de la solución deben mantenerse bajo estricto control con el fin de preservar la colonia de microorganismos, que son muy sensibles a pequeñas variaciones de los factores indicados.

La regeneración térmica consiste en calentar el adsorbente a temperaturas entre 600 y 1000 °C en diferentes tipos de horno, generalmente hornos rotatorios, de solera múltiple o de lecho fluidizado. Este tipo de regeneraciones presenta el inconveniente de requerir un alto consumo energético, fuertes inversiones y, además, se debe llevar a cabo fuera del lecho, lo cual causa pérdidas de material [31,45]. En la regeneración térmica, se aplica un calentamiento en ausencia de oxígeno al adsorbente, seguido en ocasiones de un tratamiento en atmósfera oxidante, al igual que en la preparación de adsorbentes. La etapa pirolítica conlleva la eliminación de la materia volátil adsorbida en el carbón, junto con la humedad residual, así como la descomposición térmica de otros compuestos menos volátiles. La oxidación posterior del carbón persigue la eliminación del material que ocupa los poros, recuperándose parte o la totalidad de la estructura porosa original del adsorbente [49].

El proceso de regeneración con vapor es un tratamiento intermedio entre la regeneración térmica y la extracción con solventes. Se ha demostrado que la regeneración con vapor a alta temperatura (650-1000 °C) es un tratamiento muy eficaz para regenerar diferentes tipos de adsorbentes [47,50,51]. Por otro lado, la regeneración con vapor a baja temperatura (<200 °C) ha sido empleada con éxito en adsorbentes utilizados para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, alcanzándose altas eficiencias de regeneración (alrededor del 80%) [18]. El agua a elevada temperatura tiene excelentes propiedades como disolvente y, además, la temperatura de operación es relativamente baja con respecto a la utilizada en una regeneración térmica [49].

Los estudios previos que se han encontrado en la literatura sobre la regeneración de adsorbentes de sulfuro de hidrógeno se centran en la separación de H₂S de aire, y no de biogás. En ellos, se realizaron lavados con agua y tratamientos térmicos donde se alcanzaron eficiencias de regeneración bajas o moderadas (aproximadamente 40%) [52,53]. En esta Tesis se estudia la regeneración in situ del adsorbente usando vapor a bajas temperaturas. Además, el diseño del proceso de regeneración se realizó con el objetivo de minimizar el uso de recursos tales como el consumo de agua, tiempo y energía (temperatura), a la vez que se logró un alto rendimiento de regeneración.

1.5. Antecedentes y objetivos de la Tesis

El punto de partida de la investigación es un estudio de colaboración del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla con diversas empresas externas para buscar técnicas alternativas al uso de carbones activos comerciales en la desulfuración de biogás de vertedero.

La Tesis toma como punto de partida el proyecto fin de carrera [54] y el trabajo fin de máster [55] de su autora, culminando un trabajo de investigación ya iniciado hace más de seis años [56].

El objetivo general es el estudio de la adsorción de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás de vertedero utilizando como adsorbentes lodos de depuradoras de aguas residuales tratados térmicamente. Los objetivos específicos de la tesis son los siguientes:

1. Estudiar experimentalmente la producción de adsorbentes a partir de lodos de depuradora de distintas procedencias, empleando diversos tratamientos térmicos para su

activación, y evaluar el comportamiento de los mismos en la adsorción de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás.

2. Estudiar experimentalmente diferentes tratamientos de regeneración de los adsorbentes gastados, que no sean costosos y que permitan recuperar toda la capacidad de adsorción posible, para que así puedan ser usados en varios ciclos de adsorción/regeneración.
3. Estudiar el comportamiento dinámico de los adsorbentes preparados y ensayados mediante el modelado y simulación de sus curvas de ruptura, utilizando datos recogidos en el laboratorio, con el objeto de predecir las curvas de ruptura de un modo preciso y útil en el diseño de los adsorbedores para la eliminación de H₂S del biogás.
4. Evaluar tecno-económicamente el proceso completo de desulfuración, a partir de un diseño conceptual que incluya también la producción del adsorbente y su regeneración, previo escalado del proceso estudiado experimentalmente a escala de laboratorio, usando resultados experimentales y de simulación.

Así pues, en esta Tesis se afrontan dos problemáticas medioambientales, que son la gestión de lodos, valorizándolos mediante tratamientos térmicos para obtener adsorbentes, y la desulfuración de biogás para su uso en motores de combustión interna.

1.6. Estructura de la Tesis

La presente Tesis se divide en siete capítulos, los cuales se describen brevemente a continuación.

El capítulo actual se trata de una introducción en la que se establece la problemática objeto de estudio y proporciona la información necesaria sobre la producción y tratamientos de desulfuración del biogás. En particular, se destaca la técnica de adsorción describiendo los procedimientos de producción de carbón activo, el uso de precursores alternativos de bajo coste y los tratamientos regeneración de adsorbentes. Además, se establecen los antecedentes y objetivos de la Tesis Doctoral.

En el segundo capítulo se desarrollan los materiales y métodos empleados. En primer lugar, se describen las materias primas utilizadas para el desarrollo de los adsorbentes, así como los carbones activos comerciales empleados como adsorbentes de referencia. A continuación, se detallan las instalaciones experimentales y los procedimientos llevados a

cabo para la preparación de los adsorbentes, su regeneración y realización de los ensayos de adsorción. Seguidamente, se describen las técnicas de caracterización empleadas y, por último, las herramientas usadas para la implementación del modelado y simulación de las curvas de ruptura.

El tercer capítulo se centra en el estudio experimental, y se divide en dos bloques principales: la adsorción de H_2S mediante adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora empleando diferentes tratamientos térmicos, y la regeneración del adsorbente usando distintos métodos con vapor y aire. En ambos casos, se evalúan la eficacia del material en la desulfuración de biogás y los materiales preparados y regenerados, mediante la obtención de las curvas de ruptura del proceso de adsorción y la caracterización de los adsorbentes a través de diversos métodos analíticos.

En el capítulo cuarto se describen y resuelven los modelos matemáticos usados e implementados, y las simulaciones realizadas, para predecir el comportamiento dinámico de los adsorbentes ensayados en un lecho fijo para la desulfuración de biogás. La primera aproximación se trata del método semiempírico de Bohart-Adams y la segunda usa el método de la fuerza impulsora lineal (LDF), que se resuelve analíticamente mediante la solución de Klinkenberg o numéricamente con la ayuda de Aspen Adsorption. Posteriormente, y con el objeto de mejorar la predicción de las curvas de ruptura, se incluye el término de la dispersión axial y se resuelve usando Comsol Multiphysics.

En el quinto capítulo se realiza una evaluación tecno-económica del proceso de desulfuración de biogás a partir de un diseño conceptual que incluye el proceso de adsorción, así como los procesos de producción y de regeneración de adsorbentes. Para ello, se realizó un escalado de los estudios experimentales y de modelado basados en el uso de los adsorbentes procedentes de lodos térmicamente tratados, previamente realizados. En la regeneración de los adsorbentes con vapor se tienen en cuenta diversos casos según el origen del vapor (comprado, producido en una caldera eléctrica o en una caldera de biogás).

En el sexto capítulo se presentan las principales conclusiones de la investigación, y se propone una serie de recomendaciones para continuar avanzando en la implantación industrial de los procesos estudiados.

En el séptimo capítulo se proporcionan todas las referencias bibliográficas empleadas y, adicionalmente, en un anexo se muestran las primeras páginas de los cuatro artículos publicados y del quinto artículo que está en revisión, en el momento de imprimir este documento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo experimental llevado a cabo para el desarrollo de esta Tesis incluye cuatro bloques principales de actuación:

- Preparación de adsorbentes a partir de lodos de depuradora mediante diferentes tratamientos térmicos.
- Desulfuración de biogás (sintético) usando los adsorbentes elaborados y su caracterización mediante la obtención de las curvas de ruptura del proceso, a partir de las cuales se calculan las capacidades de adsorción en cada caso.
- Regeneración del adsorbente seleccionado con vapor y aire.
- Caracterización de las muestras mediante diversos métodos analíticos.

También se ha desarrollado un trabajo de modelado y simulación con el objetivo de estudiar diferentes aproximaciones y determinar la influencia de distintos parámetros sobre la respuesta dinámica de adsorción en lecho fijo. Para ello, se empleó el método semiempírico de Bohart-Adams y también el método de la fuerza impulsora lineal (LDF). Este último se resolvió analíticamente usando Matlab y numéricamente con la ayuda de Aspen Adsorption. Adicionalmente, se incluyó el término de la dispersión axial, resolviéndose el modelo mediante Comsol Multiphysics.

2.1. Materiales

En este apartado se describen los distintos materiales ensayados para la preparación de los adsorbentes así como los carbones activos de referencia usados en el estudio experimental.

2.1.1 Lodos secos para elaboración de adsorbentes

Los precursores utilizados en la preparación de adsorbentes mediante activación física son lodos secos de distintas EDAR de España, en concreto, lodos procedentes de Guadalhorce, León y Fuengirola (en adelante LG, LL y LF, respectivamente).

El primero (LG) se trata de un lodo seco obtenido mediante secado directo en un secadero de cinta o banda mediante el sistema de STC de secado térmico de fangos [57], el cual usa aire caliente a baja temperatura. Este lodo no presenta una forma granulada, como el resto de lodos ensayados, ya que antes del secado es conformado mediante extrusión para evitar problemas asociados a la formación de una fase pastosa (atascos, dificultad de manejo). Por lo

tanto, fue necesario trocearlo hasta un tamaño comprendido entre 1,41 mm y 2,83 mm mediante un molino de cuchillas.

El resto de los lodos ensayados (LL y LF) presentan un aspecto granulado. En el secado de estos lodos se evita la fase pastosa reduciendo la humedad del lodo que entra al secadero mediante la recirculación del lodo ya secado y la mezcla con el primero. El lodo LL había sido secado en un tambor rotatorio y el LF en un lecho fluido. La fracción de tamaño utilizada para la activación de los precursores fue la comprendida entre 1,41 mm y 2,83 mm, por ser la fracción de tamaño mayoritario que, además, podría ser usada en un adsorbedor industrial.

El objetivo de utilizar lodos de distintos orígenes es estudiar su diferente comportamiento en las mismas condiciones de activación.

2.1.2 Carbones activos de referencia

Se ensayaron dos tipos de carbones activos comerciales, usados para la desulfuración en vertederos, un carbón activo virgen (CAT) y uno impregnado con sosa (CAA). Estos adsorbentes se tomaron como referencia para comparar los resultados de las curvas de ruptura y las capacidades de adsorción de los adsorbentes preparados. Ambos fueron facilitados por dos vertederos españoles.

El CAT es un carbón extruido en base mineral de la marca Betacarb, modelo 460. El CAA es de la marca GalaQuim y modelo GMI P KC10/1 F. Se trata de un carbón activo en base mineral bituminoso activado térmicamente e impregnado, conteniendo un 10% en peso de sosa. Ambos se molieron y tamizaron para ensayar la fracción de tamaño comprendida entre 1,41 y 2,83 mm, como el resto de materiales ensayados.

La Tabla 3 muestra los resultados del análisis elemental y del inmediato de los materiales empleados, tanto de los tres lodos usados como precursores como de los dos carbones activos de referencia, antes de ser tratados. Con el análisis inmediato se determinó la humedad, el contenido en volátiles y en cenizas, así como el carbono fijo. Por otro lado, con el análisis elemental, se determinó el contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno, expresados en tanto por ciento en peso en base seca (bs).

Los tres lodos estudiados presentan diferente composición química, pero en el análisis elemental se observa que los contenidos en C, H, N, S, O son del mismo orden de magnitud en los distintos lodos, estando el contenido en carbono en el rango de 36,9 a 39,1% y en nitrógeno entre 4,72 y 6,54%. El lodo LF es el que presenta mayor contenido en carbono

(39,12%), y el lodo LL mayor contenido en nitrógeno (6,54%). En principio, cabe pensar que para obtener un buen adsorbente es conveniente un mayor contenido en carbono, ya que tras la calcinación se obtiene una matriz carbonosa que es la que actúa como adsorbente.

Parámetro (%)	CAT	CAA	LL	LF	LG
Carbono (bs)	88,12	73,32	38,49	39,12	36,90
Hidrógeno (bs)	0,76	0,81	5,42	5,48	5,07
Oxígeno (bs)	1,37	8,1	19,42	19,77	16,38
Nitrógeno (bs)	0,79	0,48	6,54	5,86	4,72
Azufre (bs)	0,35	0,3	1,32	1,26	1,54
Cenizas	8,25	14,67	27,11	26,79	32,96
Volátiles	2,49	11,84	57,42	58,56	54,62
Carbono fijo	85,09	59,81	9,57	8,63	5,53
Humedad	4,18	13,69	5,90	6,02	6,89

Tabla 3. Análisis elemental e inmediato de los materiales ensayados

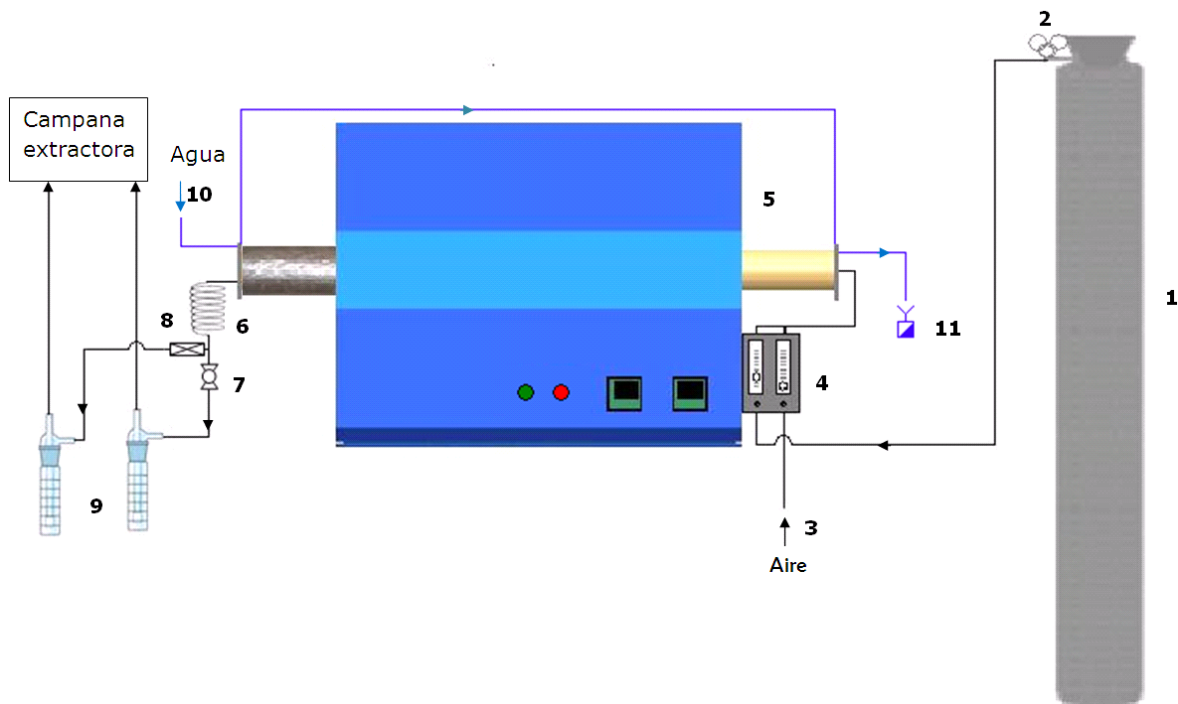
2.2. Preparación de adsorbentes

Los adsorbentes se prepararon aplicando diferentes tratamientos térmicos a los lodos. Se ensayaron distintas temperaturas usando aire como agente activante, con y sin pirólisis previa. Cabe destacar que no se ha encontrado referencia alguna sobre la técnica de activación física empleando aire como agente suprimiendo la primera fase de pirólisis, como sí se ha hecho en este trabajo.

2.2.1 Instalación para la elaboración de adsorbentes

Los distintos tratamientos térmicos aplicados a los precursores ensayados se llevaron a cabo en un horno tubular de la marca Termolab. Se trata de un horno de carga horizontal, donde las muestras se colocan en un tubo de dimensiones 70x60x1000 mm (ϕ_{ext} , ϕ_{int} , L) de material cerámico (mullita) con tapas de acero inoxidable AISI 304 para trabajar con atmósfera controlada, introduciendo nitrógeno o aire según el ensayo a realizar.

En la Fig. 2 se muestra el esquema de la instalación experimental, donde aparecen numerados los principales elementos que la componen en el sentido del flujo. En este esquema se incluye la línea de gases (negra) y la del agua de refrigeración de las juntas tóricas de las tapas (azul).



(1) Botella de nitrógeno, (2) manorreductor, (3) alimentación de aire, (4) rotámetros de gases, (5) horno tubular, (6) serpentín de cobre, (7) válvula de bola, (8) válvula de seguridad, (9) borboteadores, (10) alimentación de agua y (11) desagüe

Fig. 2. Esquema de la instalación para la elaboración de adsorbentes en atmósfera controlada

La alimentación de nitrógeno se realiza a partir de una botella de nitrógeno seco B-50 (1) utilizando un manorreductor para nitrógeno para reducir la presión de la botella (2). En el caso de introducir aire en el horno, se ha usado la línea de aire (con calidad de instrumentación) de las instalaciones de los laboratorios (3).

Los caudales de ambos gases se regulan mediante dos rotámetros calibrados para nitrógeno en condiciones estándar con válvula de aguja de la marca ABB (4), que se encuentran adosados al lateral del horno. Con ello, se dispone de dos rangos de medida distintos (0-9,5 L/min y 0-1,25 L/min) y, como a la entrada de los rotámetros se dispone de conexiones rápidas, puede usarse el que más convenga en cada ensayo simplemente cambiando los conductos de entrada de gas. El gas entra en el horno tubular (5) a través de la tapa de acero de un extremo y sale por la del otro extremo del tubo, arrastrando a su paso por el interior del horno los gases producidos en el tratamiento térmico.

El tubo en el que se depositan las muestras es estanco y no poroso, de modo que sólo entra y sale el gas por los orificios de las tapas de acero dispuestos para tal fin, ya que, tiene juntas tóricas para la colocación de estas tapas de acero sobre el tubo. A la salida del horno, los gases y vapores que se generan en el proceso pasan a través de un serpentín de cobre (6)

de forma que se van enfriando y se dirigen hacia dos borboteadores (9) con aceite de girasol conectados en paralelo donde parte de los gases condensan a temperatura ambiente.

Para dirigir los gases a un solo borboteador o ambos, se dispone de una válvula de bola (7). La válvula de seguridad (8) se abre cuando se alcanza una presión manométrica de 64 mbar para evitar sobrepresiones en el interior del horno debido a posibles atascos en los conductos. Los gases que no se quedan retenidos en el aceite de los borboteadores se dirigen hacia la cámara extractora.

Las tapas de acero sellan completamente el interior del tubo gracias a la instalación de unas juntas tóricas de vitón. Éstas se deben proteger de las altas temperaturas que alcanza el horno mediante un circuito de refrigeración con agua, representado por la línea azul en el esquema de la Fig. 2. Ambas tapas se han conectado en serie para la refrigeración de las juntas, pasando un caudal máximo de agua de 2 L/min.

2.2.2 Preparación de adsorbentes tratando térmicamente lodos de EDAR

Se han activado los lodos LL, LF y LG usados como precursores en el horno tubular mediante dos procedimientos a distintas temperaturas. Pirolizando 100 g de muestra de precursor con un caudal de nitrógeno de 1 L/min hasta 500 °C, temperatura a la que se corta el suministro de N₂. A partir de esta temperatura, y hasta el final del tratamiento térmico, se activa la muestra con un caudal de aire de 0,125 L/min. También, se han realizado ensayos con aire durante todo el tratamiento, suprimiendo la primera fase con nitrógeno.

En estas pruebas, los lodos se han tratado térmicamente hasta 500, 700 y 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de mantenimiento de 30 minutos a la máxima temperatura de tratamiento. Una vez transcurrido los 30 minutos del tiempo de mantenimiento, las muestras se han extraído del horno, dejándose enfriar en el exterior del mismo a temperatura ambiente.

Estas pruebas se denotan, en primer lugar, con el acrónimo de su precursor (LL, LF o LG), seguido de la temperatura máxima a la que se expone la muestra y, a continuación, con el código PA, lo cual significa que el tratamiento térmico aplicado al precursor consiste en una etapa de pirolisis y posterior activación con aire, o bien la letra A si solo se introduce aire.

2.3. Ensayo de adsorción

2.3.1 Planta de laboratorio para pruebas de adsorción de H₂S

La instalación diseñada consta de tres partes principales: alimentación de gases, sistema de adsorción y medida de la concentración de H₂S a la salida. El esquema de la planta de laboratorio donde se llevaron a cabo las pruebas de adsorción se muestra en la Fig. 3.

- Sistema de alimentación de gases

Para la realización de las pruebas se ha utilizado biogás simulado con una composición de 60 % vol. de CH₄, 2000 ppmv de H₂S y el resto de CO₂. Éste se obtiene de una botella B50 de mezcla de gases de composición certificada, midiendo el caudal de gases alimentado por medio de un rotámetro de la marca Dwyer calibrado para aire a 20 °C y 1 atm, con un rango de medida de 0,5-5 L/min.

Para las pruebas realizadas con el biogás saturado de humedad, se instaló un sistema de humidificación compuesto por tres borboteadores dispuestos en serie y conectados mediante conexiones rápidas. En el tercer cabezal de los borboteadores se introdujeron dos termómetros, uno de ellos con una gasa en contacto con el agua del interior de este borboteador para medir la temperatura húmeda.

Además, se ha ensayado la serie PA con los precursores LL y LG usando biogás con un 5 % vol. de oxígeno. Para ello, se ha utilizado un rotámetro adicional para medir el caudal de aire introducido y se ha dispuesto un conector rápido en forma de T donde se mezcla el biogás y el aire (no aparecen en la Fig. 3).

- Sistema de adsorción

Consiste en una columna de vidrio de 30 mm de diámetro interior y 430 mm de altura donde el lecho de adsorbente se carga hasta una altura de 100 mm. La columna está compuesta por piezas de vidrio pirex con uniones esmeriladas usando clips para la sujeción de las mismas; un embudo de decantación en la zona inferior y una tapa en la superior, dos piezas donde se han realizado dos conexiones en cada una de ellas para la entrada y salida de gases al lecho y al tubo en U para medir la pérdida de carga a través del lecho y la torre de adsorción donde se dispone el adsorbente a ensayar. Ésta tiene una rejilla en parte inferior para soportar el adsorbente y permitir una buena distribución de los gases. Debido a la forma modular de la torre, la carga y descarga del lecho de adsorción es una operación sencilla. El gas circula en sentido ascendente.

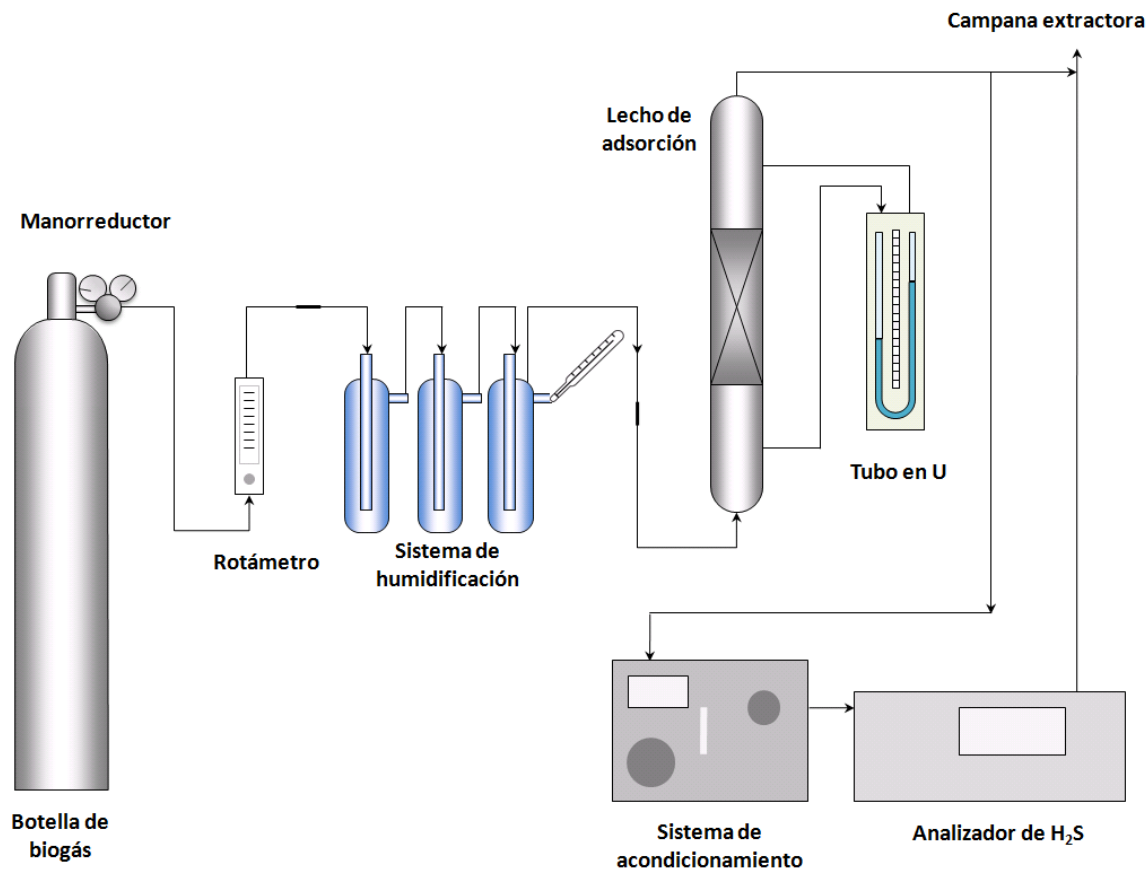


Fig. 3. Esquema de la instalación experimental para los ensayos de adsorción

- Sistema de medida de la concentración de H_2S en el gas de escape

Para medir la concentración de H_2S en los gases de salida de la torre, se dispone de un analizador de la marca ABB que mide en continuo por radiación ultravioleta y tiene tres rangos de medida (de 0 a 200 ppmv, de 0 a 1200 ppmv y de 0 a 2500 ppmv). Para su correcto funcionamiento requiere un sistema de acondicionamiento de gases compuesto por una tubería calefactada y sistema de refrigeración de la muestra.

En la Fig. 4 se presenta una fotografía de la planta de laboratorio donde se han realizado las pruebas de adsorción con los elementos que la componen numerados.

En los casos en los que también se regenera el adsorbente, el sistema de adsorción se sustituyó por el sistema de adsorción/regeneración in situ, el cual se detalla más adelante.

En la Fig. 5 se observa la instalación de adsorción junto con el horno tubular de atmósfera controlada. Ambas instalaciones se colocaron juntas para realizar un mejor control de estos procesos.



- | | | |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Botella de biogás | 4. Sistema de humidificación | 7. Tubería calefactada |
| 2. Manorreductor | 5. Tubo en U | 8. Acondicionador de muestras |
| 3. Rotámetro | 6. Torre de lecho fijo | 9. Analizador de H ₂ S |

Fig. 4. Planta de laboratorio para los ensayos de adsorción



Fig. 5. Instalación de las pruebas de adsorción y horno tubular

2.3.2 Obtención de las curvas de ruptura

Para la realización del ensayo de adsorción de sulfuro de hidrógeno, se hizo pasar un caudal de 1,1 L/min de biogás simulado a través de la columna cargada con 34 g de adsorbente, a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Se registraron las curvas de ruptura de los distintos materiales ensayados representando la concentración de H₂S a la salida del lecho, medida mediante el analizador, frente al tiempo. La capacidad de adsorción de cada adsorbente (q_b), en términos de miligramos de H₂S retenido por gramo de adsorbente, fue calculada por integración del área bajo la curva de ruptura aplicando la Ec. (2) [41]:

$$q_b = \frac{Q_e \times M}{w \times V_M} \left(C_0 \times t_b - \int_0^{t_b} C(t) dt \right) \quad (2)$$

donde Q_e es el caudal de entrada de gas (m³/s), w es el peso de material adsorbente introducido en la columna (g), M es el peso molecular de H₂S (34 mg/mmol), V_M es el volumen molar (22,4 ml/mmol), C_0 es la concentración de H₂S en la entrada (ppmv), $C(t)$ es la concentración de H₂S del gas de salida (ppmv) y t_b es el tiempo que tarda en alcanzar la concentración de ruptura fijada para dar por finalizado el ensayo (C_b). Para calcular la capacidad de saturación (q_s), la concentración a la que se da por finalizado el ensayo debe ser igual a la concentración de entrada y ésta tarda en alcanzarse el tiempo de saturación (t_s).

Los resultados experimentales fueron validados mediante la realización de, al menos, tres réplicas, verificando así la reproducibilidad y fiabilidad de los mismos.

Para investigar el efecto de la humedad del biogás sobre la capacidad de adsorción de H₂S de los adsorbentes estudiados se llevaron a cabo ensayos acoplado el sistema de humidificación de biogás, comentado con anterioridad en el apartado 2.3.1. Se emplearon dos procedimientos: (1) prehumidificando el lecho de adsorbente haciendo pasar por el mismo un caudal de aire saturado de 1,1 L/min durante una hora (pruebas denotadas añadiendo ‘PH’), o (2) humidificando directamente, usando biogás saturado (se le ha añadido una ‘H’ al final del código para designarlas).

También, se estudió el efecto de las posibles entradas de aire en la captación de biogás (sistema en depresión) añadiendo un 5% vol. de oxígeno a la corriente de biogás seco antes de entrar en el lecho.

Por otro lado, para llevar a cabo la simulación y escalado del sistema de adsorción, es necesario conocer las isotermas de adsorción del material. Se trata de la relación de equilibrio

a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la presión o concentración del adsorbato. Para ello, se realizaron pruebas de adsorción alimentando distintas concentraciones de sulfuro de hidrógeno mediante dilución con nitrógeno (1980, 1065, 570 y 162 ppmv), usando 34 g del adsorbente LG 700PA en cada ensayo, y a una temperatura de operación de 20 °C. En este caso, los ensayos se prolongaron hasta que el lecho estuviera totalmente agotado (saturado) igualándose la concentración de entrada con la de salida. Se representaron las capacidades de adsorción obtenidas en función de la concentración de H₂S alimentada y se ajustaron los parámetros a las isothermas de Freundlich y de Langmuir.

2.4. Adsorción/regeneración

2.4.1 Instalación experimental de adsorción/regeneración

Para el estudio de la adsorción/regeneración in situ se dispuso una nueva instalación del sistema de adsorción (Fig. 6), manteniendo el mismo sistema de alimentación de gases y de medida de gases de escape, anteriormente descritos en el apartado 2.3.1.

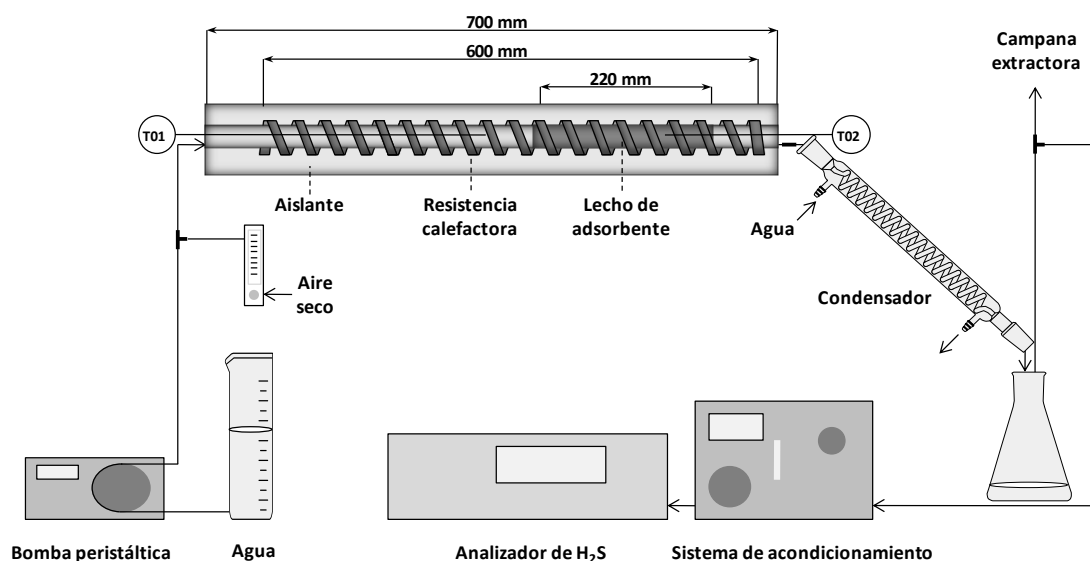


Fig. 6. Esquema de la instalación de adsorción/regeneración

En este caso, el lecho de adsorción tiene una longitud de 220 mm y se dispone en el tramo final de un reactor de acero inoxidable AISI 304 de 22 mm diámetro interior y longitud de 700 mm. Para llevar a cabo la regeneración in-situ del adsorbente se calefactó el reactor por medio de una resistencia de silicona de tres metros, con una potencia de 35 W/m, y conectada mediante conexiones Faston de 6,35 mm. La resistencia se enrolla alrededor del

reactor proporcionando una longitud calefactada de 600 mm. Tanto a la entrada como a la salida del lecho se colocaron dos termopares tipo K. El primero medía la temperatura a 34 cm desde la entrada del tubo, y el segundo estaba insertado en el lecho a 14 cm del extremo de salida. Con el propósito de minimizar las pérdidas de calor, el conjunto se aisló térmicamente mediante cinta de vidrio y fibra cerámica con un espesor total de 40 mm. Para detectar y cuantificar la posible presencia de SO₂ durante la regeneración se utilizó un analizador de SO₂ basado en la radiación de infrarrojos no dispersiva (NDIR).

La alimentación de agua requerida para la regeneración se realizó a través de una bomba peristáltica Watson Marlon, modelo 505U, dotada de un variador de frecuencia y calibrada para impulsar el caudal consignado en las pruebas. El aire, procedente de la instalación general de aire de instrumentación, se introducía posteriormente. El caudal de aire se regulaba manualmente mediante una válvula de aguja asociada a un rotámetro calibrado. Mediante conexiones rápidas Legris se instaló el rotámetro con el que se medía el caudal del biogás en las pruebas de adsorción.

A la salida del lecho se dispusieron un condensador y un recipiente de condensados antes del analizador de H₂S. Este tramo también se desmontó cuando se realizaron las pruebas de adsorción.

2.4.2 Ensayos de adsorción/regeneración

Para el estudio de la regeneración con vapor y aire se usó el adsorbente denominado LG 700 PA así como los carbones activos de referencia. El ensayo de adsorción de sulfuro de hidrógeno se llevó a cabo antes y después de cada tratamiento de regeneración, registrando las curvas de ruptura y evaluando la eficiencia de regeneración del adsorbente, tras calcular la capacidad de adsorción, usando la Ec. (2). En este caso, para mostrar mejor la pendiente de las curvas, la concentración de ruptura establecida fue de 500 ppmv, por lo que, t_b es el tiempo en el que se alcanza esta concentración a la salida del lecho.

La eficiencia de regeneración de los adsorbentes se calcula mediante la Ec.(3).

$$\eta = \frac{q_n}{q_0} \times 100 \quad (3)$$

donde q_0 y q_n representan la capacidad de adsorción del adsorbente virgen y del adsorbente regenerado n veces, respectivamente.

Los tratamientos de regeneración empleados consistieron en hacer pasar, en primer lugar, vapor a diferentes temperaturas (120 °C, 180 °C y 250 °C) durante 5, 10, 15 y 20 min,

alimentando 1,5 g/min de agua al reactor. A continuación, en una segunda etapa, se alimenta un caudal de aire seco de 0,1 L/min durante 5, 10 ó 15 minutos. Las muestras se codificaron utilizando tres números de la siguiente manera: primero, la temperatura de tratamiento de regeneración (°C), a continuación, la duración de la primera etapa de alimentación de vapor (min) y, finalmente, la duración de la segunda etapa de alimentación de aire (min). El tratamiento de regeneración 250_15_5, que consiste en hacer pasar por el lecho vapor (a 250 °C) y aire (a temperatura ambiente) durante 15 y 5 minutos, respectivamente, se ensayó también sobre los carbones activos comerciales de referencia. Adicionalmente, este tratamiento se realizó hasta 14 veces sobre una misma muestra de adsorbente LG 700 PA, las muestras de adsorbentes regenerados en el ciclo n se denotan como 250_15_5 Rn.

Las pruebas de adsorción/regeneración in situ se han realizado en la instalación antes descrita, en la que el lecho tiene un diámetro de 22 mm y una longitud de 220 mm, mientras que las pruebas anteriores se realizaron en el lecho de vidrio con diámetro de 30 mm y longitud de 100 mm. Los demás parámetros se mantuvieron invariables, empleando un caudal de 1,1 L/min de biogás simulado con 2000 ppmv de sulfuro de hidrógeno, con una carga de lecho de 34 g adsorbente y un tamaño de partícula comprendido entre 1,41 y 2,83 mm. La Tabla 4 muestra los principales parámetros de los ensayos de adsorción/regeneración.

Parámetro	Valor	Unidad
Composición del biogás simulado	CH ₄ 60	vol.%
	H ₂ S 2000	ppmv
	CO ₂ (balance)	vol.%
Caudal de biogás alimentado	1,1	L/min
Temperatura	20±2	°C
Longitud de lecho	220	mm
Diámetro de lecho	22	mm
Tamaño de partícula	1,41-2,83	mm
Densidad del adsorbente	481,0	kg/m ³
Porosidad	0,808	
Velocidad espacial	0,048	m/s
Densidad del gas	1,101	kg/m ³

Tabla 4. Principales parámetros de los ensayos de adsorción/regeneración

En la Fig. 7 se puede observar que las curvas de ruptura obtenidas con el adsorbente LG 700 PA en la torre de vidrio y el reactor de inoxidable son similares, ya que se mantienen las condiciones del ensayo.

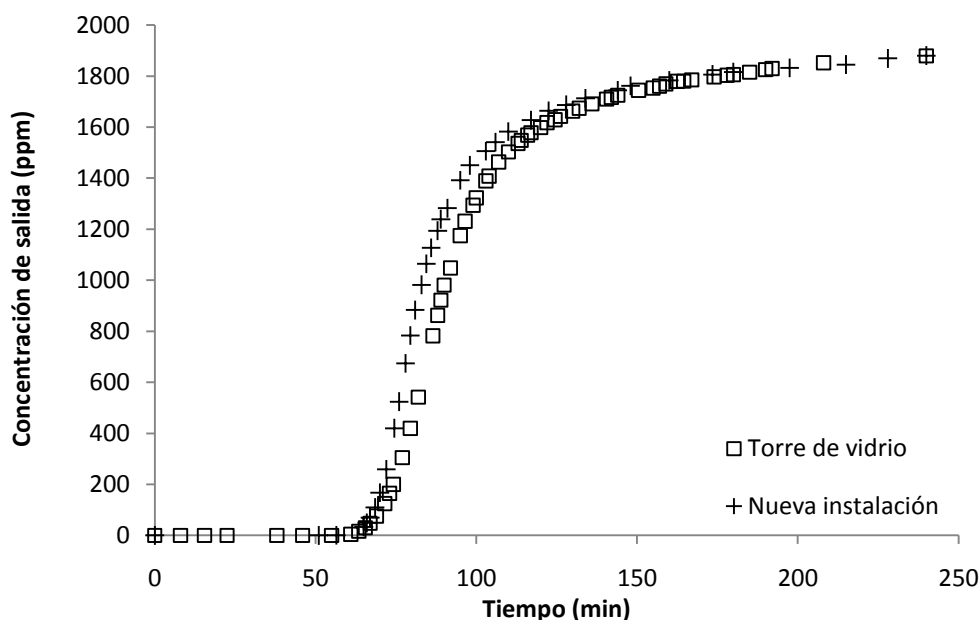


Fig. 7. Curvas de ruptura en las dos instalaciones medidas en las mismas condiciones

2.5. Técnicas de caracterización de adsorbentes

2.5.1 Análisis Elemental

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (éste se obtiene por diferencia del total de muestra seca, descontadas las cenizas) de las muestras.

Los análisis elementales se realizaron en un analizador elemental LECO, modelo CHN-600, en el cual se introduce la muestra previamente pesada y empaquetada en un contenedor de estaño, a una temperatura de 950 °C en atmósfera de oxígeno puro. Las cantidades de CO₂ y H₂O se cuantifican mediante sensores de infrarrojos y el N₂ mediante un detector de conductividad térmica. Para la determinación del azufre se ha utilizado un analizador LECO SC 132 que dispone de una celda de infrarrojos para la detección del SO₂.

Los ensayos de análisis elemental se han realizado según las normas y procedimientos que se indican en la Tabla 5.

Parámetro	Norma
Carbono	UNE-CEN/TS 11510 EX
Hidrógeno	UNE-CEN/TS 11510 EX
Nitrógeno	UNE-CEN/TS 11510 EX
Azufre	ASTM D4239

Tabla 5. Normas empleadas en el análisis elemental

2.5.2 Análisis Inmediato

La determinación de humedad de una muestra se llevó a cabo secándola en una estufa a una temperatura de 105 °C, durante un tiempo de secado mínimo de 60 minutos y hasta obtener pesada constante. El porcentaje de humedad se calculó a partir de la pérdida de masa de la muestra.

Para el cálculo de las cenizas se empleó un horno de tipo mufla, donde se deposita la muestra (1 g aproximadamente) contenida en un crisol, y se aumenta la temperatura hasta 750 °C. Se mantiene a esta temperatura hasta que la pesada es constante, como establece la norma UNE-CEN/TS 14775 EX. Por diferencia de peso, entre la muestra inicial y final, se calcula el contenido de cenizas.

La determinación de volátiles de una muestra se llevó a cabo calentándola en crisoles de sílice normalizados con tapa en un horno a una temperatura de 900 °C, durante 7 minutos. Seguidamente, se dejaba enfriar a temperatura ambiente hasta obtener una pesada constante. Cabe mencionar que es necesario realizar simultáneamente la determinación de la humedad de la muestra. El carbono fijo se obtuvo por diferencia de 100 menos la suma de los valores de cenizas y volátiles.

2.5.3 Difracción de rayos X (XRD)

Mediante difracción de rayos X, realizada en un difractómetro de polvo Bruker, modelo D8 Advance (D8I-90), de anticátodo de Cobre ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$; $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, excitación a 40 kV y 30 mA), se obtuvieron los difractogramas de las muestras analizadas, se identificaron las fases cristalinas presentes y se realizó un análisis semicuantitativo del porcentaje de estas fases. Las muestras de polvo fueron escaneadas de 3 a 70° (2θ), con un paso de 0,015° (2θ), y un tiempo medida de 0,1 s/0,015° 2θ .

Los diagramas de difracción de polvo se procesaron mediante el software DIFFRAC.EVA de Bruker. Para el estudio de estos diagramas se utilizaron los patrones

encontrados en la Base PDF4+ 2011 de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) que mejor se ajustaban a las medidas.

El análisis semicuantitativo del porcentaje de estas fases se realizó a partir de la comparación de la intensidad de los picos de los patrones usados con la de un patrón de Corindón y de la cantidad de amorfo a partir del área bajo las curvas de las fases cristalinas detectadas y del resto del difractograma en cada caso.

2.5.4 Ensayo de fisisorción

Mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K realizada en el equipo de fisisorción Micromeritics ASAP 2420 se determinó el área superficial BET, el volumen de microporos y el volumen de mesoporos y macroporos de los adsorbentes. Antes del ensayo, las muestras se desgasificaron a una temperatura de 150 °C durante 10 horas, salvo las usadas en el ensayo de adsorción de sulfuro de hidrógeno, que se secaron previamente en una estufa y la desgasificación se realizó sólo a 60 °C durante 3 horas. Se empleó una temperatura baja para evitar que el azufre se desorbiera y pudiera dañar el equipo.



Fig. 8. Equipo de fisisorción ASAP 2420

La superficie específica se ha calculado con el método de Brunauer, Emmet y Teller (superficie BET), el volumen de microporos ha sido calculado utilizando el método t con la ecuación de Harkins y Jura, y el volumen de mesoporos y macroporos utilizando el método de Barrer, Joyner y Halenda.

2.5.5 Espectrometría de Emisión Atómica mediante Plasma (IPC-OES)

Se han determinado las concentraciones de distintos elementos traza seleccionados (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, P, S, Cu y Zn) por Espectrometría de Emisión Atómica mediante Plasma IPC. Para ello, fue necesario obtener una disolución acuosa a partir de las muestras sólidas en un digestor de microondas. Este procedimiento se realizó en un digestor de microondas Anton Paar, modelo Multiwave 3000.

Para ello, se tomó un peso conocido (10 mg) y se digirió con la ayuda de determinados ácidos. Para la digestión se añadió ácido nítrico (5 ml), ácido clorhídrico (3 ml) y ácido fluorhídrico (2 ml). En una segunda digestión de complejación se añadió H_3BO_3 (12 ml), finalmente, se enrasó a 25 ml con agua desionizada.

Las muestras se pesaron y se introdujeron en los reactores del digestor, donde se le añadieron los reactivos indicados. Seguidamente, se introdujeron en el microondas y se trataron a una temperatura de 210 °C y a una presión de 40 bar, durante 45 minutos.

Se ha empleado un espectrómetro de emisión atómica mediante fuente de acoplamiento inductivo Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2 (Fig. 9).



Fig. 9. Espectrómetro de emisión atómica mediante fuente de acoplamiento de plasma inductivo

Para medir por espectrometría de emisión atómica ICP-OES, la muestra en disolución se aspira a través de un capilar, pasando a una cámara de nebulización, donde es convertida en un aerosol. Una corriente de argón transporta este aerosol a la antorcha del plasma, donde es sometido a una temperatura en torno a 6000 K y dissociado en átomos libres e iones, que emiten luz de longitudes de onda características de los elementos presentes. La luz emitida se

difracta por medio de un filtro monocromático, quedando separada en diferentes haces de una sola longitud de onda. Estos haces llegan secuencialmente a un tubo fotomultiplicador, encargado de convertir los fotones en una señal eléctrica, que es medida y registrada.

2.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)

Las micrografías se han realizado mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM/EDX) Philips, modelo XL30, equipado con un detector de electrones secundarios, para observar la morfología de las superficies de los adsorbentes, un detector de electrones retrodispersados (BSE), y un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS) para identificar la composición elemental de la superficie de la muestra. Para observar las muestras se colocaron varios granos de éstas en un portamuestras de aluminio con cinta conductora de carbono de doble cara y se recubrieron con una capa de oro para metalizarlas y mejorar su conductividad eléctrica [58].

2.5.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica proporciona información del estado de oxidación de los elementos medidos y de la composición de las primeras capas de la superficie del sólido ensayado (30 Å), mediante la realización de un análisis cuantitativo no destructivo. La espectroscopía de fotoemisión electrónica se basa en el estudio de la energía de los electrones que emite el sólido cuando es irradiado con radiación electromagnética (fotones de rayos X, en este caso). La fuente de rayos X emite fotones que arrancan electrones internos y de la capa de valencia de la muestra. Estos electrones son captados, enfocados y separados según su energía cinética por un sistema de lentes electromagnéticas del analizador, y contados en el detector. El gráfico de la señal detectada frente a la energía de enlace constituye el espectro electrónico. La energía de enlace se obtiene a partir de la energía de los fotones absorbidos, la energía cinética de los electrones emitidos y la función de trabajo del espectrómetro.

Los espectros XPS se obtuvieron en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X ESCA PHOIBOS HSA3500 150 MCD-9. Las muestras se trataron a 423 K durante una hora antes de ser analizadas. Para la realización de los espectros de fotoemisión generales se utilizó una energía de paso de 15 eV, y para las zonas de C 1s, Ca, Fe y S una energía de 20 eV, con una resolución total de energía estimada de 1 eV y 0,05 eV, respectivamente. Los espectros se estudiaron utilizando el software CasaXPS.

2.6. Herramientas para modelado y simulación

2.6.1 Matlab

Matlab es un entorno de programación para el desarrollo de algoritmos, el análisis de datos, la visualización y el cálculo numérico [59]. Es una aplicación muy útil para resolver y simular el modelado de procesos dinámicos, y de esta forma analizarlos y optimizarlos.

El lenguaje de Matlab, basado en matrices, es la forma más habitual de expresar las matemáticas computacionales. Los gráficos integrados facilitan la visualización de los datos y la obtención de información a partir de ellos.

La simulación del modelado del proceso de adsorción empleando la solución analítica de Klinkenberg se llevó a cabo mediante la implementación en Matlab del código programado.

2.6.2 Aspen Adsorption (Adsim)

Aspen Adsim es un simulador comercial de diagramas de flujo para el diseño, simulación, análisis y optimización de procesos de adsorción de líquidos y gases industriales incluyendo reactivos de adsorción e intercambio iónico [60].

Con él se pueden simular procesos de adsorción industriales muy diversos como por ejemplo purificación de hidrógeno de refinería, de separación de aire, producción de oxígeno, el secado, el control de las emisiones de COV, la recuperación de disolventes y reactivos procesos de adsorción. Aspen Adsim cuenta con una amplia elección de supuestos del modelo y teorías de adsorción, incluyendo tipos de isothermas de adsorción, de balances de materia, cinética, posibilidad de especificar reacciones químicas así como la geometría del lecho de estudio.

Dispone de un módulo de cálculo para la estimación de parámetros de diseño, como los coeficientes de transferencia de materia y las constantes de equilibrio, a partir de datos experimentales, y se ha usado para resolver numéricamente el modelo con la aproximación LDF usando el ajuste a la isoterma no lineal de Freundlich.

2.6.3 Aspen Plus

Aspen Plus es un programa de simulación de procesos químicos desarrollado por AspenTech, en el cual además de simulaciones de diagramas de flujo para obtener los balances de materia y energía, se puede realizar la estimación de propiedades de compuestos,

y el análisis de sensibilidad de variables de proceso, así como imponer especificaciones de diseño de proceso, y usar una calculadora en Fortran, entre otras tareas del diseño de procesos y equipos.

Dispone de una amplia base de datos de propiedades de componentes puros y equilibrio de fases para los productos químicos convencionales, electrolitos, sólidos, y polímeros. Además, cuenta con una gran variedad de equipos comunes en la industria tales como mezcladores, bombas, compresores, intercambiadores, columnas de destilación, reactores, etc.

Con la ayuda de Aspen Plus se simuló la generación de vapor en una caldera de biogás con el objetivo de determinar la cantidad de biogás que se requiere en la generación del vapor necesario para llevar a cabo la regeneración del adsorbente en el sistema escalado.

2.6.4 Comsol Multiphysics

Comsol Multiphysics es una herramienta de simulación para aplicaciones químicas, eléctricas, mecánicas y de flujo de fluidos, principalmente [61].

Incluye un conjunto de interfaces físicas básicas para estas áreas de aplicación como, por ejemplo, flujo laminar, transporte de especies diluidas, transferencia de calor y el calentamiento Joule. También, dispone de una serie de plantillas muy útiles para conocer cómo se implementan los modelos en el software y distintas opciones de cálculo como, por ejemplo, los estudios paramétricos.

Para simulaciones más complejas, o que no estén englobadas en los paquetes incluidos, dispone de un conjunto de interfaces para la creación de simulaciones mediante la definición de las ecuaciones.

Para el desarrollo de las simulaciones del modelo que incluye la dispersión axial se usó el paquete de modelización (PDE) que permite resolver numéricamente, mediante el método de los elementos finitos, ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Para ello, se seleccionó el paquete “PDE coefficient form”, dependiente del tiempo y unidimensional, y se expresaron las ecuaciones del modelo en forma matricial para poder implementarlo en el programa.

3. ESTUDIO EXPERIMENTAL

Este capítulo se divide en dos secciones principales. En la primera, se estudia el comportamiento de los adsorbentes preparados a partir de lodos de depuradoras en la separación de sulfuro de hidrógeno del biogás. A continuación, en la segunda, se evalúa la eficiencia de regeneración de los adsorbentes gastados, empleando distintos tratamientos con vapor sobrecalentado y aire.

3.1. Desulfuración de biogás con lodos tratados

Como se mencionó en la introducción, se han elaborado, ensayado y caracterizado adsorbentes para la eliminación de sulfuro de hidrógeno del biogás aplicando distintos tratamientos térmicos en atmósfera controlada a lodos de depuradoras de aguas residuales. Se ha conseguido obtener adsorbentes con capacidades de adsorción superiores a las del carbón activo sin impregnar usado de referencia.

Entre los objetivos de este capítulo está estudiar el comportamiento de los adsorbentes preparados a distintas temperaturas y tratamientos térmicos durante la separación del H₂S de una mezcla de gases simulando la composición típica del biogás de vertedero, obteniendo las curvas de ruptura y, a partir de éstas, determinando la capacidad de adsorción de cada adsorbente. También, se ha estudiado el efecto de la humedad del biogás y del oxígeno presente en el aire sobre el proceso de adsorción y comportamiento de los adsorbentes.

3.1.1 Metodología experimental

Se han registrado las curvas de ruptura de adsorción de H₂S de biogás simulado de los adsorbentes elaborados mediante el tratamiento térmico PA y el tratamiento A.

Como se indicó en el capítulo anterior, el tratamiento PA consiste en pirolizar las muestras de lodos (LL, LF y LG, según su origen), con un caudal de nitrógeno de 1 L/min hasta 500 °C y, a partir de esta temperatura, hasta el final del tratamiento térmico, se activa la muestra con un caudal de aire de 0,125 L/min. Las pruebas se han realizado con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 500, 700 y 900 °C y un tiempo de mantenimiento a máxima temperatura de 30 minutos. Los adsorbentes elaborados mediante el tratamiento térmico A se obtuvieron del mismo modo que los anteriores (serie PA), pero sin la primera fase de calentamiento con nitrógeno, introduciendo aire durante todo el tratamiento (hasta la temperatura final de 500, 700 y 900 °C) con un caudal de 0,125 L/min.

Adicionalmente, para simular las posibles entradas de aire en el biogás de vertedero, que se halla en depresión, se han ensayado los adsorbentes elaborados con el tratamiento PA a partir de los precursores LL y LG usando biogás con un 5 %vol. de oxígeno mediante la adición de aire.

Asimismo, se han realizado pruebas de adsorción con biogás saturado de humedad, mediante el procedimiento que se detalla en el apartado 2.3.2, a las muestras elaboradas a 700 y 900 °C de la serie PA a partir de los tres precursores (se denotan añadiendo H al final del código). El adsorbente LG 700 PA se ha ensayado con biogás saturado y también prehumidificando el lecho (se denota añadiendo PH).

Se realizaron un mínimo de tres réplicas de cada prueba, confirmando así que los resultados son repetitivos. La capacidad de adsorción de sulfuro de hidrógeno se ha calculado para una concentración de ruptura de 200 ppmv, usando la Ec. (2). Los adsorbentes preparados se han caracterizado física y químicamente mediante las técnicas descritas en el apartado 2.5.

Se caracterizaron los distintos lodos secos utilizados como materia prima realizándoles un análisis inmediato y elemental. Para completar la caracterización química de los precursores empleados y de algunos de los adsorbentes preparados, se determinó la concentración de diversos elementos traza por espectroscopía de emisión atómica mediante plasma (IPC), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA). Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) se estudió la morfología y composición superficial de las muestras LG 700 PAG y LL 700 PAG (se añadió la letra 'G' a las muestras gastadas, usadas en la desulfuración). Adicionalmente, se llevaron a cabo ensayos de fisorción, donde se midieron el área superficial BET, el volumen de microporos y el volumen de mesoporos y macroporos de la serie LG completa y de las muestras de la serie PA a partir del precursor LL y de las muestras LL 700 A y LF 900.

3.1.2 Resultados y discusión

El sulfuro de hidrógeno puede adsorberse física y químicamente debido a la estructura porosa, la presencia de metales y la alcalinidad de la superficie del adsorbente elaborado. Una característica importante de los materiales derivados de lodos es su basicidad, principalmente, por la adición de calcio o magnesio durante el proceso de tratamiento de fangos, y la presencia de componentes metálicos en forma de óxidos. La Tabla 6 muestra el contenido de los posibles metales activos en la adsorción para los tres tipos de lodo seco virgen empleados,

y algunos de los adsorbentes preparados. Los resultados indican un alto contenido en calcio y en hierro, los cuales tienen un efecto positivo en la oxidación de sulfuro de hidrógeno, destacando las altas concentraciones presentes en el precursor LG, con 43,43mg/g y 31,14 mg/g respectivamente. Otros metales alcalinos, tales como sodio y potasio, se encuentran en una concentración demasiado baja como para tener un efecto significativo en la eliminación de H₂S. Además de hierro, metales alcalinos y metales alcalinotérreos, el cobre y los óxidos de cinc también muestran actividad en la eliminación de H₂S [62,63]. Adicionalmente, se registró la pérdida de peso de los precursores en el horno tubular (superior al 50%), así como la capacidad de adsorción de sulfuro de hidrógeno obtenida experimentalmente, en ausencia de humedad y oxígeno. La pirólisis o calcinación de los lodos producen cambios químicos con una pérdida de peso significativa entre 200 y 500 °C, debido a la volatilización de la materia orgánica, pero probablemente también por deshidroxilación de hidróxidos y descomposición de sales inorgánicas como ha sido indicado anteriormente por otros investigadores [64].

Muestras	Al mg/g	Fe mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	Na mg/g	P mg/g	Cu mg/g	Zn mg/g
LL	17,67	30,43	36,32	11,07	1,63	18,11	0,36	0,56
LG	19,15	31,14	43,43	9,21	1,61	16,48	0,18	0,38
LF	17,35	16,19	35,21	10,92	1,53	18,12	0,44	0,52
LG 500 A	39,79	49,57	57,78	18,52	4,76	33,43	0,25	1,08
LG 500 PA	38,39	46,80	54,04	17,78	4,55	32,32	0,24	1,07
LG 700 A	45,74	54,72	71,84	20,99	5,16	38,46	0,30	1,35
LG 700 PA	40,55	75,61	97,32	20,35	3,66	40,03	0,35	1,17
LG 900 A	50,30	67,46	83,76	23,46	5,48	42,02	0,34	1,02
LG 900 PA	48,17	66,59	88,34	21,68	5,60	40,17	0,32	0,61
LL 500 PA	39,74	24,38	40,51	11,30	1,77	43,51	0,44	2,05
LL 700 A	42,72	28,43	41,67	11,96	2,56	46,63	0,49	2,23
LL 700 PA	43,07	28,18	44,49	12,84	3,08	47,53	0,49	2,28
LL 900 PA	48,93	29,42	44,34	14,23	3,05	55,33	0,57	1,80

Tabla 6. Resultado del análisis de los compuestos traza seleccionados en los precursores y adsorbentes

3.1.2.1 Curvas de ruptura: capacidad de adsorción

Carbones activos de referencia

En la Fig. 10 se muestran las curvas de ruptura de los dos carbones activos tomados como referencia (CAT y CAA), y en la Tabla 7 la capacidad de adsorción de cada uno de ellos, calculada con la Ecuación (2) hasta 200 ppmv. Se observa que la capacidad de adsorción del carbón activo impregnado (CAA) es bastante superior a la del virgen (CAT). Sin embargo, el primero tiene un coste muy superior (tres o cuatro veces el del CAT).

Muestra	Capacidad adsorción (mg H ₂ S/g adsorbente)
CAT	4,42
CAA	12,78

Tabla 7. Capacidades de adsorción de los carbones activos de referencia

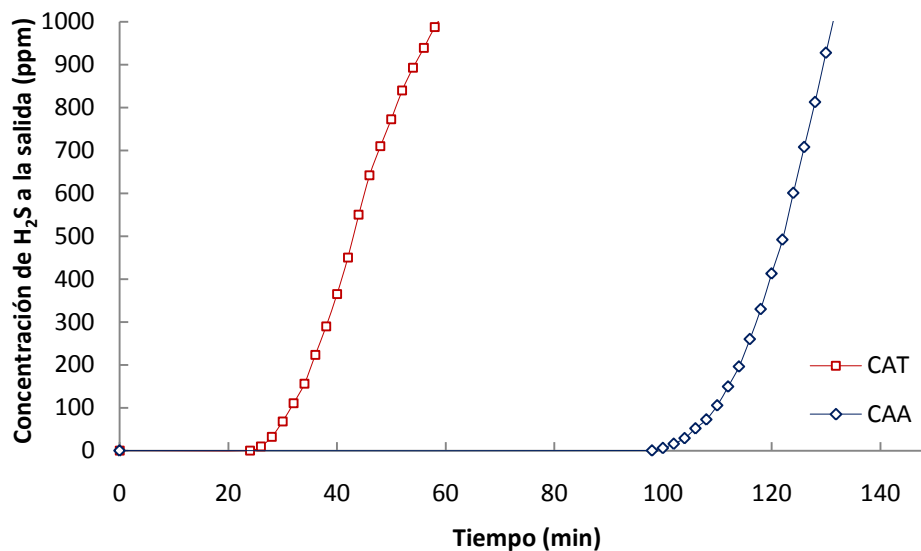


Fig. 10. Curvas de ruptura de los carbones activos de referencia

Adsorbentes obtenidos por pirólisis y activación con aire a partir de 500 °C (Serie PA)

En la Tabla 8 se muestran las capacidades de adsorción obtenidas en las pruebas de adsorción realizadas con las muestras activadas a las distintas temperaturas de ensayo con el tratamiento PA aplicado a los precursores LL, LF y LG, y en la Fig. 11 se muestran las correspondientes curvas de ruptura.

La temperatura a la que se alcanzan mejores resultados para el lodo LL es 700 °C, que supera la capacidad de adsorción del CAT. En cambio, en el caso de las pruebas realizadas con los lodos LF, el adsorbente tratado térmicamente hasta 900 °C es el que presenta mayor capacidad de adsorción; en este caso, no supera la del CAT.

Las capacidades de adsorción obtenidas con el tratamiento PA a 500 y 700 °C a partir del precursor LG son superiores al resto de muestras ensayadas (Tabla 8), destacando los resultados obtenidos con el adsorbente LG 700 PA. Tanto su curva de ruptura como la capacidad de adsorción de este adsorbente (8,63 mg H₂S/g adsorbente) están muy por encima de los resultados obtenidos con el carbón activo virgen de referencia CAT (4,42 mg H₂S/g adsorbente) y del resto de lodos ensayados con el mismo procedimiento. Para este precursor (LG), el adsorbente activado a 500 °C tiene una capacidad de adsorción superior a la del carbón activo de referencia CAT. Este hecho presenta una ventaja desde el punto de vista energético en una aplicación industrial, si bien esto no ocurre con todos los precursores tratados en 500 °C.

En general, los adsorbentes preparados a baja temperatura presentan bajas capacidades de adsorción, probablemente debido al insuficiente desarrollo en la formación de su estructura porosa, como se explica más adelante. Además, la mayor parte de los ensayos se han realizado en condiciones desfavorables para la adsorción de H₂S que, por otro lado, se asemejan más a las encontradas en el biogás de vertedero, con presencia de dióxido de carbono, que provoca la desactivación de los centros de adsorción [65], ausencia de oxígeno y condiciones secas, ya que se suele secar el biogás para minimizar la corrosión de equipos y conducciones.

Muestra	Pérdida de peso (%)	Capacidad de adsorción (mg H₂S/g ads)
LF 500 PA	53,79	2,23
LF 700 PA	58,46	2,12
LF 900 PA	62,16	4,37
LL 500 PA	52,59	3,42
LL 700 PA	57,40	4,71
LL 900P A	61,95	3,80
LG 500 PA	51,80	5,15
LG 700 PA	56,78	8,63
LG 900 PA	61,60	2,89

Tabla 8. Capacidades de adsorción y pérdida de masa de los lodos activados con el tratamiento PA

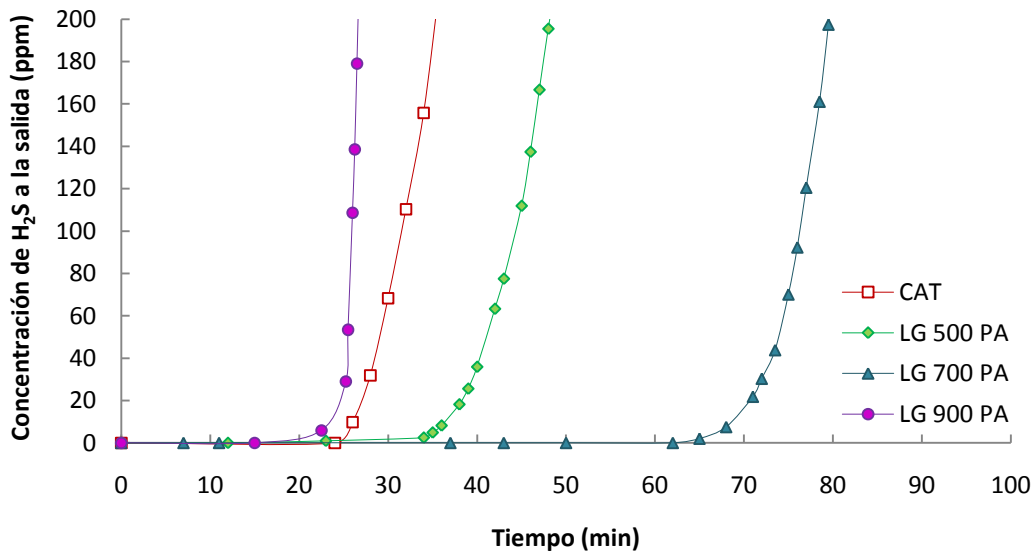
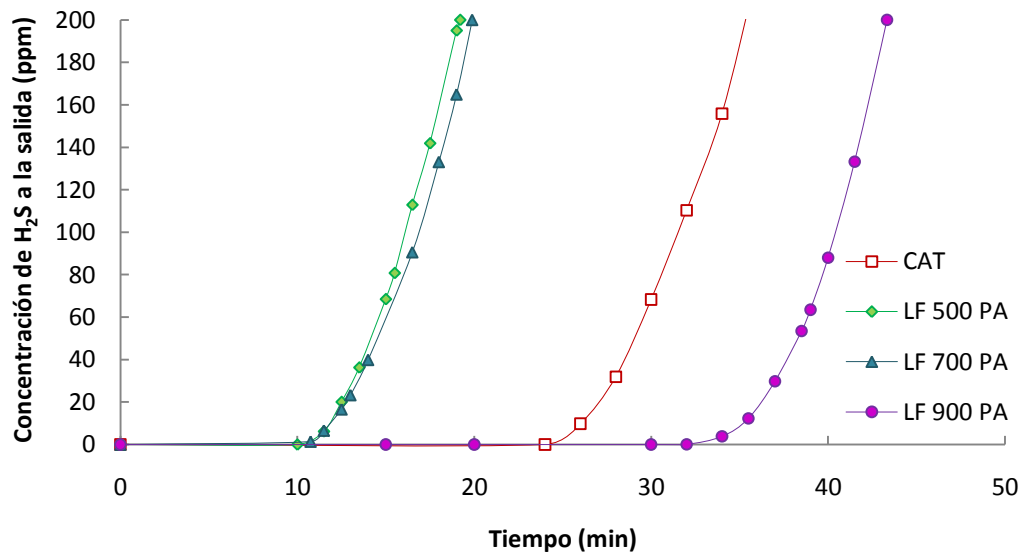
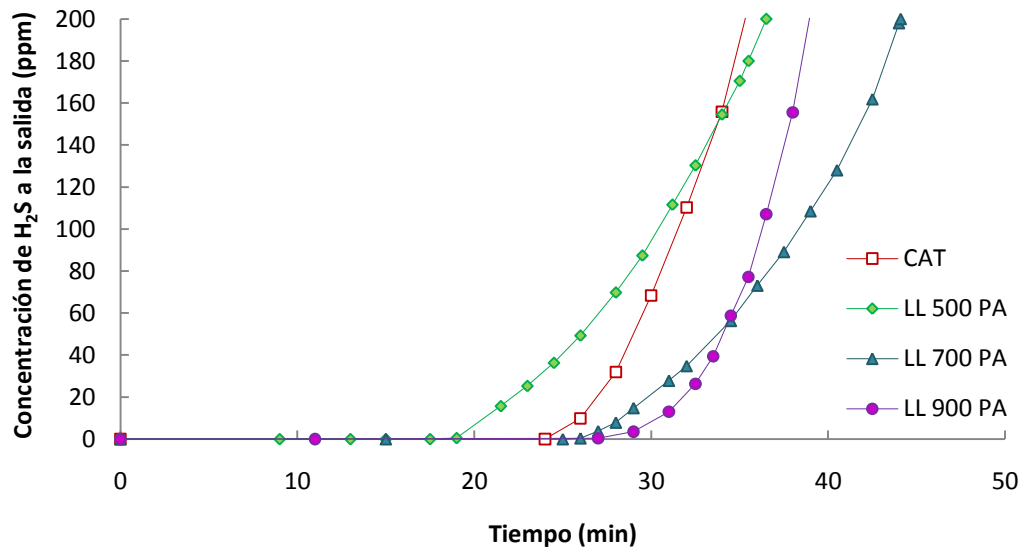


Fig. 11. Curvas de ruptura de las muestras activadas con aire a partir de 500 °C, tras pirolizar

Adsorbentes obtenidos por activación con aire durante todo el tratamiento térmico (A)

En la Tabla 9 se muestran las capacidades de adsorción de sulfuro de hidrógeno de los adsorbentes elaborados con el tratamiento A, junto con las pérdidas de masa producidas en el tratamiento, y en la Fig. 12 aparecen las correspondientes curvas de ruptura.

Se puede observar que, tanto en las pruebas realizadas con el precursor LL como en las que se utiliza LG, se alcanzan las mayores capacidades de adsorción con los adsorbentes tratados hasta 700 °C, mientras que para las muestras elaboradas con los lodos LF la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura de tratamiento, obteniéndose los mejores resultados de la serie con el adsorbente LF 900 A.

Los tiempos de ruptura que presentan las muestras tratadas hasta 900 °C, en el caso de los precursores LL y LF, fueron similares a los obtenidos para el carbón activo de referencia CAT. En cambio, con el lodo LG se alcanzó un tiempo de ruptura similar al del CAT tratándolo solo hasta una temperatura de 500 °C.

Cabe destacar que, de la Serie A, las muestras LL 700 A y LG 700 A presentan unas capacidades de adsorción claramente superiores a la del carbón activo virgen de referencia (CAT).

Muestra	Pérdida de peso (%)	Capacidad de adsorción(mg H₂S/g ads)
LF 500 A	53,21	1,41
LF 700 A	58,29	2,19
LF 900 A	61,88	3,68
LL 500 A	52,73	3,37
LL 700 A	57,49	4,93
LL 900 A	61,31	3,72
LG 500 A	51,00	3,65
LG 700 A	56,85	6,64
LG 900 A	61,05	2,67

Tabla 9. Capacidades de adsorción de lodos activados con aire todo el tratamiento

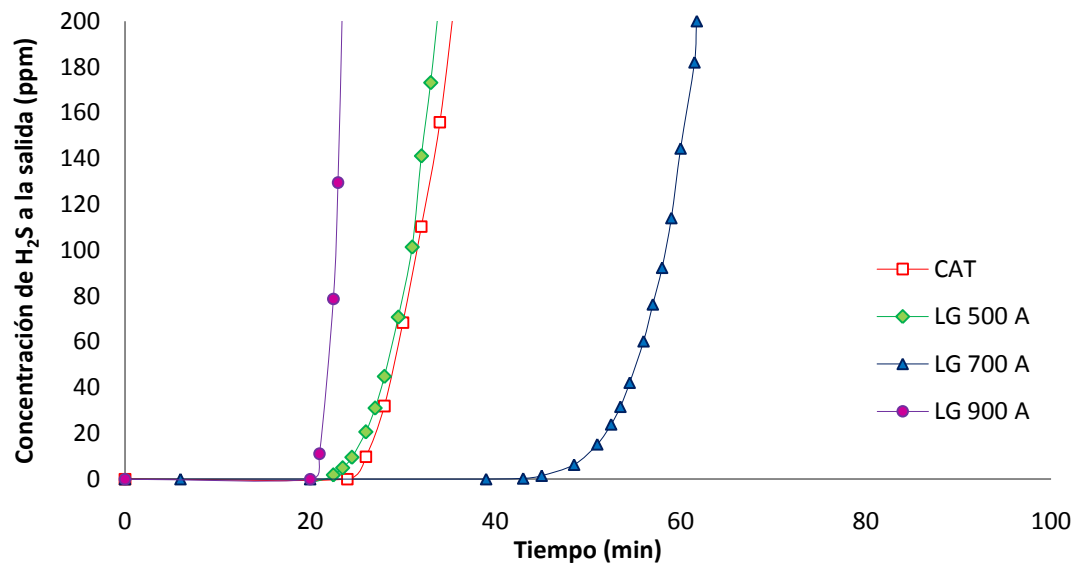
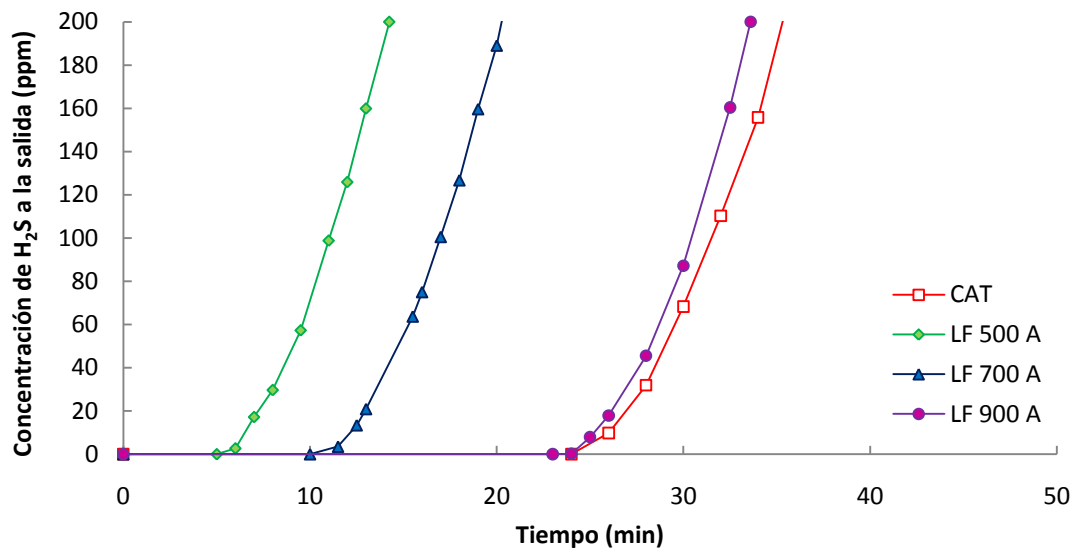
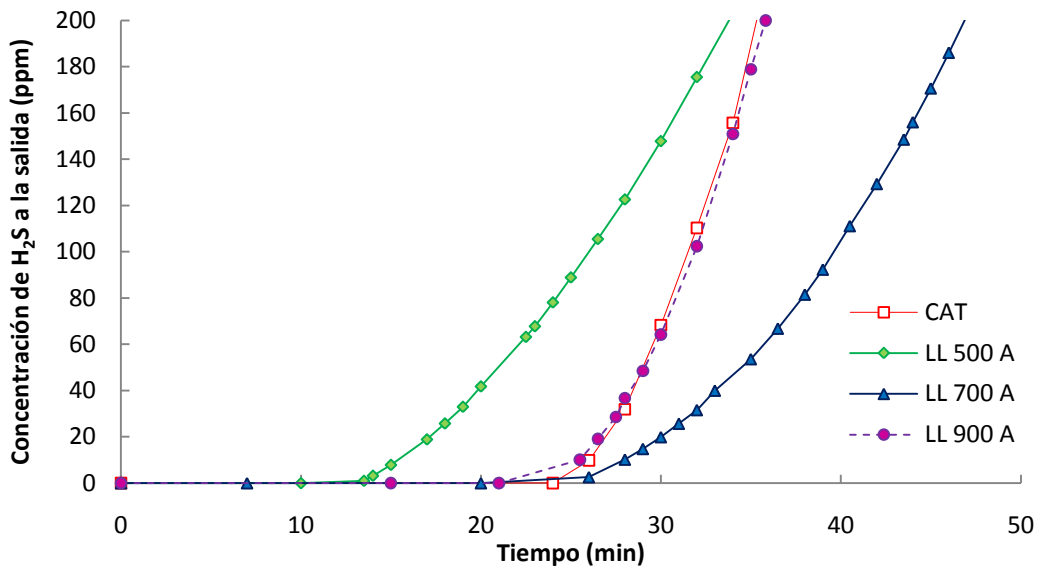


Fig. 12. Curvas de ruptura de las muestras activadas con aire durante todo el tratamiento

Comparación entre las series PA y A

Las capacidades de adsorción alcanzadas para la serie PA son algo superiores o similares a las obtenidas en la serie A (Fig. 13). Además, siguen la misma tendencia en los adsorbentes producidos a partir de los precursores LL y LG, siendo las mayores las de las muestras elaboradas con el tratamiento térmico hasta 700 °C.

En general, la capacidad de adsorción de los adsorbentes preparados a partir de lodos de depuradora aumenta con la temperatura de tratamiento. Sin embargo, en estos casos (LL y LG) se produce un descenso a 900 °C, probablemente por la oclusión de los poros debido a la sinterización del material. En las muestras elaboradas a partir del precursor LF las mayores capacidades de adsorción se han registrado para las muestras tratadas a 900 °C tanto con pirólisis hasta 500 °C (Serie PA) como sin ella (Serie A).

Al usar el lodo LF como precursor se aprecia una mayor diferencia en los resultados obtenidos con pirólisis y sin ella que con el lodo LL, en el que apenas varían. Así, la capacidad de adsorción para las muestras tratadas hasta 500 y 900 °C con pirólisis aumenta frente a las que no se han pirolizado. Las muestras elaboradas a partir del precursor LG son las que presentan mayores diferencias en su comportamiento como adsorbente utilizando el tratamiento con pirólisis o sin ella.

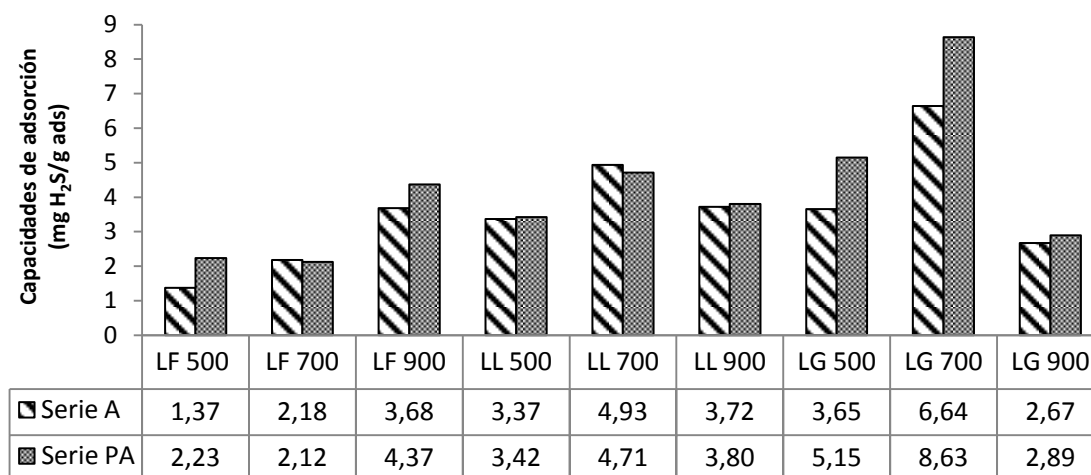


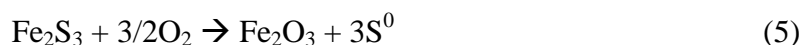
Fig. 13. Capacidades de adsorción de las series PA y A

Con el fin de comparar los resultados de capacidades de adsorción obtenidas con las de otros materiales, se han buscado referencias en la literatura en las que los ensayos de adsorción se realizaran de una forma similar, al menos incluyendo en la mezcla de gases CH₄ y/o CO₂.

Yuan y Bandosz [65] utilizaron un gas digestor simulado (40 %vol. de CO₂, 60 %vol. de CH₄ en 25 °C) con 0,1 %vol. (1.000 ppmv) de H₂S, y obtuvieron unas capacidades de adsorción de entre 2 y 20 mg/g en sus ensayos, con mezclas de lodos de aguas residuales pirolizados y de lodos de metales. Del mismo modo, otros investigadores [66] obtuvieron valores de la capacidad de adsorción de carbones activos comerciales del mismo orden de magnitud que los del presente estudio, usando una mezcla de He y H₂S. Sin embargo, si se utiliza una mezcla de H₂S y aire húmedo, las capacidades de adsorción se multiplican por 2 a 3 con el lodo gasificado [67].

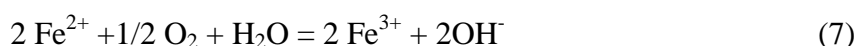
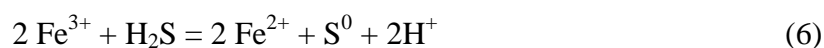
3.1.2.2 Posibles reacciones implicadas en el proceso de adsorción

Las siguientes reacciones pueden tener lugar si está presente el óxido de hierro (Ec. (4) y (5)) [68]:



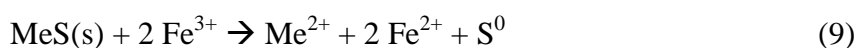
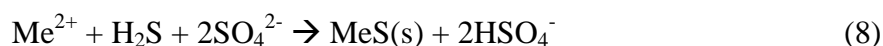
Cabe señalar que el hierro actúa como un catalizador para favorecer la eliminación de sulfuro de hidrógeno convirtiéndolo en azufre elemental, el cual se almacena en los microporos. Sin embargo, la ausencia de oxígeno impide la regeneración del Fe³⁺. El hierro estará oxidado en forma de Fe³⁺ en la superficie de los adsorbentes ensayados debido a que para su elaboración se usa aire en la última etapa del tratamiento térmico.

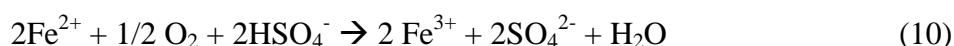
Por otro lado, las posibles reacciones redox involucradas son la siguientes (Ec. (6) y (7)):



Los iones Fe³⁺ podrían desplazar la reacción (6) hacia la derecha [69]. Además, teniendo en cuenta la alta proporción relativa de fósforo en las muestras ensayadas, probablemente se formó ácido fosfórico durante el proceso de adsorción el cual es un agente quelante.

Adicionalmente, otros metales tales como el cobre y el zinc pueden actuar como catalizadores en una segunda etapa, una vez que se ha formado sulfato, basándose de las siguientes reacciones:





Sin embargo, las reacciones 4-10 están limitadas por la presencia de una fase líquida (agua) en la superficie del adsorbente. Si tanto el adsorbente como el biogás no contienen agua, ésta puede ser adsorbida del medio ambiente o producirse siguiendo la reacción 4. Pero no parece probable que estas reacciones redox puedan tener lugar en gran medida. En las reacciones anteriores, la ausencia de oxígeno evita la re-oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (reacciones 7 y 10) por lo que el aumento de la capacidad de adsorción debido a la actividad catalítica de algunos metales es limitada (reacción 5).

Finalmente, la presencia de metales alcalinos (Na, K, Ca y Mg) hace posible un aumento de la eliminación de sulfuro de hidrógeno, debido a que los hidróxidos de estos metales reaccionan con el H_2S obteniéndose iones de sulfuro de hidrógeno, éstos podrían ser oxidados a azufre elemental si hay oxígeno presente.

3.1.2.3 Influencia del oxígeno

En la Tabla 10 se muestran las capacidades de adsorción calculadas hasta 200 ppmv de los dos carbones activos y de seis adsorbentes elaborados a partir de dos lodos, en ausencia de oxígeno y alimentando un 5 % vol. de O_2 .

Muestra	Sin O_2	Con 5% O_2	Relación con y sin O_2
Carbón Activo de Toledo (CAT)	4,42	7,25	1,6
Carbón Activo de Abanilla (CAA)	12,78	77,40	6,1
LG 500 PA	5,26	10,85	2,1
LG 700 PA	8,10	17,33	2,1
LG 900 PA	2,78	9,32	3,4
LL 500 PA	3,37	3,94	1,2
LL 700 PA	4,76	3,66	0,8
LL 900 PA	3,80	12,79	3,3

Tabla 10. Influencia del O_2 (5%) en las capacidades de adsorción (mg H_2S /g ads)

La capacidad de adsorción de sulfuro de hidrógeno se ve favorecida al alimentar aire, por el oxígeno añadido, en los adsorbentes de la serie LG, duplicándose para los adsorbentes LG 500 PA y LG 700 PA, y triplicándose para el adsorbente LG 900 PA. En cambio, en la serie LL sólo se mejora la capacidad de adsorción del adsorbente tratado a 900 °C (LL 900 PA), llegando a ser más de tres veces superior a la capacidad de adsorción de sulfuro

de hidrógeno presente en el biogás en ausencia de oxígeno. Salvo en los adsorbentes LL 500 PA y LL 700 PA, al alimentar aire las capacidades de adsorción superan las del carbón activo de referencia (CAT).

3.1.2.4 Influencia de la humedad relativa

Se ha estudiado el efecto de la humedad relativa sobre la capacidad de adsorción de los adsorbentes obtenidos con los tres precursores (LL, LF y LG) a 700 y 900 °C.

Usando biogás saturado o prehumidificando el lecho no se observan diferencias notables en las capacidades de adsorción con respecto a los ensayos realizados con biogás seco (Tabla 11). Las capacidades de adsorción son algo superiores en condiciones secas, lo cual puede deberse a que el agua en la mezcla de gas dificulte la adsorción física porque bloquee la estructura de poros. En cualquier caso, este hallazgo está de acuerdo con los resultados encontrados en la bibliografía [65]. Otros investigadores encontraron un efecto positivo (el tiempo ruptura aumenta a medida que aumenta la humedad) siendo importante la presencia de agua condensada en el sistema como indican las reacciones expuestas en el apartado anterior, aunque en ese estudio se utilizó una mezcla de aire y H₂S en lugar de un biogás simulado o real [62].

De las pruebas de adsorción con biogás húmedo, tanto de las muestras elaboradas a 700 como a 900 °C con los distintos lodos, se puede concluir que la humedad presente en el biogás apenas influye en la capacidad de adsorción registrada en las condiciones ensayadas. Esto es positivo, puesto que el biogás de vertedero en ocasiones se desulfura saturado de humedad.

Muestra	Capacidad de adsorción media (mg H₂S/g ads)
LL 700 PAH	4,18
LL 900 PAH	3,80
LF 700 PAH	2,08
LF 900 PAH	4,07
LG 700 PAH	6,64
LG 900 PAH	3,12
LG 700 PA PH	7,60

Tabla 11. Influencia de la humedad en las capacidades de adsorción

3.1.2.5 Propiedades superficiales del adsorbente

Los resultados los ensayos de fisisorción realizados para caracterizar la estructura porosa se muestran en la Tabla 12 y en la Fig. 14, para la serie LG, y en la Tabla 13 para la serie LL, junto con la capacidad de adsorción media calculada hasta 200 ppmv para cada muestra.

Se puede observar que el área superficial BET de las muestras es mayor cuanto más elevada es la temperatura de tratamiento. Además, se alcanza mayor superficie con el tratamiento PA que con el A, es decir, tratando las muestras hasta 500 °C en atmósfera de nitrógeno, excepto para el adsorbente LL 700 PA, que presenta menor área superficial que el adsorbente LL 700 A. Contrariamente a lo que cabría esperar, el área superficial BET no es el mejor parámetro para identificar el mejor adsorbente, ya que las capacidades de adsorción mayores se obtuvieron con muestras tratadas a 700 °C y no a 900 °C, para los adsorbentes LL y LG.

Hasta 700 °C este aumento de área superficial medida se debe tanto a la contribución de los meso y macroporos como a los microporos. El volumen de microporos alcanza un valor máximo, debido a la descomposición de la materia orgánica y la liberación de gases.

A temperaturas más altas (900 °C), se observa una disminución del volumen de microporos, de modo que el aumento del volumen mesoporos y macroporos contribuye en mayor medida en el desarrollo del área superficial. Esta disminución en el volumen de microporos junto con la disminución de área superficial debida a los microporos puede indicar la sinterización del material a 900 °C, como se mencionó anteriormente, y, como consecuencia, la drástica disminución en la capacidad de adsorción a esta temperatura con respecto a la de la muestra ensayada a 700 °C.

Por lo tanto, es probable que el área superficial asociada a los microporos sea el parámetro que realmente indique mejor el comportamiento del adsorbente, porque las moléculas de H₂S se retengan en los microporos, y no el valor total de área superficial total en la que también influye el desarrollo de meso y macroporos.

Probablemente, después de la adsorción de H₂S, casi todos los microporos desaparecerían pero esto no se ha podido medir ya que, como se indica en el capítulo 2, el analizador utilizado para la caracterización superficial de los adsorbentes no tolera azufre, por lo que esta hipótesis no se ha podido verificar.

En el caso de los lodos LG, al igual que aumenta la superficie específica con el aumento de temperatura de tratamiento, también aumenta el volumen total de poros con la temperatura.

	LG 500 A	LG 500 PA	LG 700 A	LG 700 PA	LG 900 A	LG 900 PA
Área superficial BET (m ² /g)	49,25	72,82	82,15	89,94	100,3	118,09
Área superficial de meso y macroporos (m ² /g)	14,21	21,84	28,62	29,03	61,16	69,62
Área superficial de microporos (m ² /g)	35,04	50,97	53,53	60,90	39,19	48,47
Volumen poros (cm ³ /g)	0,037	0,049	0,060	0,062	0,113	0,101
Volumen de microporos (cm ³ /g)	0,014	0,021	0,022	0,025	0,020	0,021
Volumen de meso y macroporos (cm ³ /g)	0,022	0,028	0,038	0,037	0,093	0,080
Capacidad de adsorción (mg H ₂ S/g ads)	3,65	5,15	6,64	8,63	2,67	2,89

Tabla 12. Características texturales de los adsorbentes de la serie LG

	LL 500 PA	LL 700 A	LL 700 PA	LL 900 PA	LF 900 PA
Área superficial BET (m ² /g)	13,36	94,38	79,87	122,04	126,09
Área superficial de meso y macroporos (m ² /g)	5,06	16,86	15,09	56,20	67,90
Área superficial de microporos(m ² /g)	8,29	77,53	64,78	65,84	58,19
Volumen de poros (cm ³ /g)	0,015	0,051	0,044	0,093	0,094
Volumen de microporos (cm ³ /g)	0,003	0,031	0,026	0,027	0,024
Volumen de meso y macroporos (cm ³ /g)	0,011	0,020	0,018	0,066	0,069
Capacidad de adsorción (mg H ₂ S/g ads)	3,42	4,93	4,71	3,80	4,37

Tabla 13. Características texturales de adsorbentes de la serie LL y LF

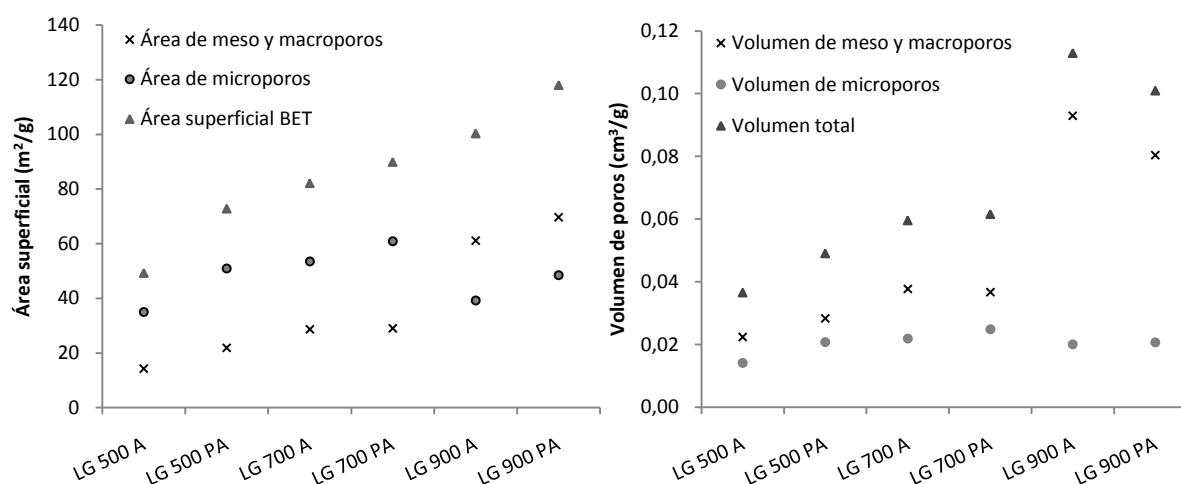


Fig. 14. Distribución del área superficial y volumen de poros de la serie LG

3.1.2.6 Caracterización adicional de los adsorbentes

Como cabía esperar, en los tratamientos térmicos aplicados a los lodos estudiados se produce una pérdida de masa debido a la descomposición térmica producida en la pirólisis y la gasificación. Por ello, las concentraciones de los elementos seleccionados y medidos mediante ICP aumentan con respecto a las de los lodos sin tratar. Al aumentar la temperatura se produce una mayor pérdida de masa de los precursores y, por consiguiente, un aumento en la concentración de los elementos analizados.

Comparando las composiciones químicas de los adsorbentes elaborados a partir de los precursores LG y LL se observa que existen diferencias notables entre ellos. Los adsorbentes de LG presentan mayor concentración en calcio, magnesio e hierro. El contenido en hierro es importante por su demostrada capacidad para retener H_2S y, de hecho, comercialmente se utilizan adsorbentes sólidos de sulfuro de hidrógeno a base de óxidos de hierro. El hierro actúa como un catalizador para impulsar la conversión del sulfuro de hidrógeno a azufre elemental, que se almacena en los microporos, aunque en la regeneración del hierro se requiere que haya oxígeno. Por otro lado, la presencia de óxidos de calcio o magnesio en el carbón activo conduce a un pH superficial alto, favoreciendo la adsorción de sulfuro de hidrógeno.

En las Fig. 15-17 se muestran los difractogramas de la serie LG PA una vez usada y los porcentajes del análisis semicuantitativo de las fases cristalinas identificadas, así como el porcentaje de fase amorfa, para las muestras elaboradas a partir del precursor LG. En la Tabla 14 se recogen los resultados del análisis semicuantitativo de las muestras correspondientes al precursor LL.

En los difractogramas sólo se aprecian pequeñas proporciones de fases cristalinas de azufre en el caso del adsorbente LG 700 PAG, donde aparecen sulfatos, y en las muestras del precursor LG tratadas a 900 °C, que contienen fosfatos con azufre. Esto puede ser debido a que el azufre adsorbido se encuentre principalmente en estado amorfo [21,70] o bien que esté presente en bajas concentraciones, por debajo del límite de detección.

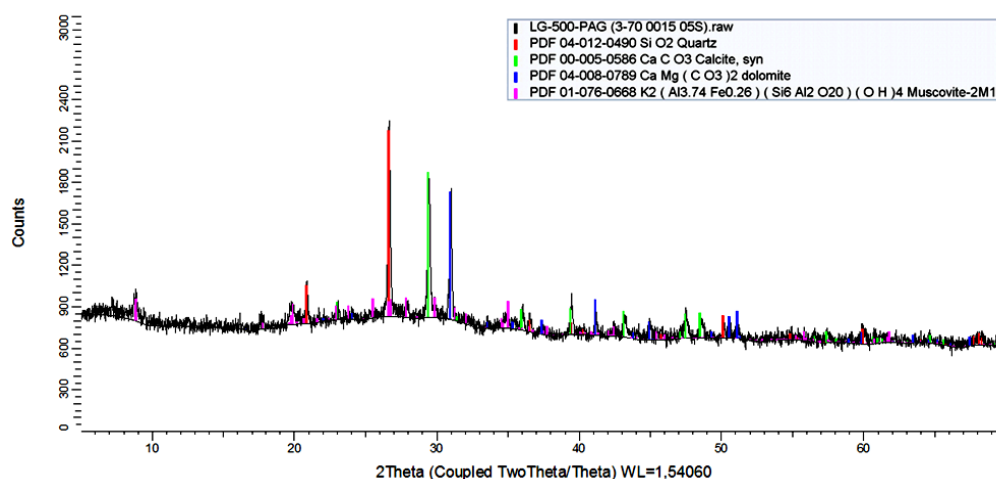
Los adsorbentes de LG, a diferencia de los de LL, presentan una gran proporción de fases cristalinas que contienen calcio (como calcita, dolomita, anortita y fosfato de calcio), lo cual puede explicar el mejor comportamiento como adsorbente de sulfuro de hidrógeno que tienen estos materiales. En función de la temperatura aplicada al lodo LG, independientemente del tratamiento empleado (PA o A), aparecen unas fases cristalinas u otras. Los lodos LG tratados

a 500 °C, a diferencia de los LL, contienen dolomita y calcita. Esta dolomita desaparece al aplicar mayor temperatura sobre los lodos LG (a 700 °C y 900 °C) mientras que la calcita persiste a 700 °C pero no a 900 °C. En las muestras LG 900 PAG y LG 900 AG, la calcita se ha descompuesto por las altas temperaturas y aparece como anortita y fosfato de calcio. En estas dos muestras se ha identificado una fase cristalina de azufre apareciendo como fosfato con azufre.

Se observa que los adsorbentes elaborados a partir de los lodos LG presentan un mayor número de fases cristalinas que los de los lodos LL, ya que en estos últimos sólo aparecen silicatos, cuarzo, filosilicatos, fosfatos y fase amorfa, y no se detecta calcita ni dolomita. En todos los casos, LL presenta mayor contenido en cuarzo que LG, y aparecen silicatos.

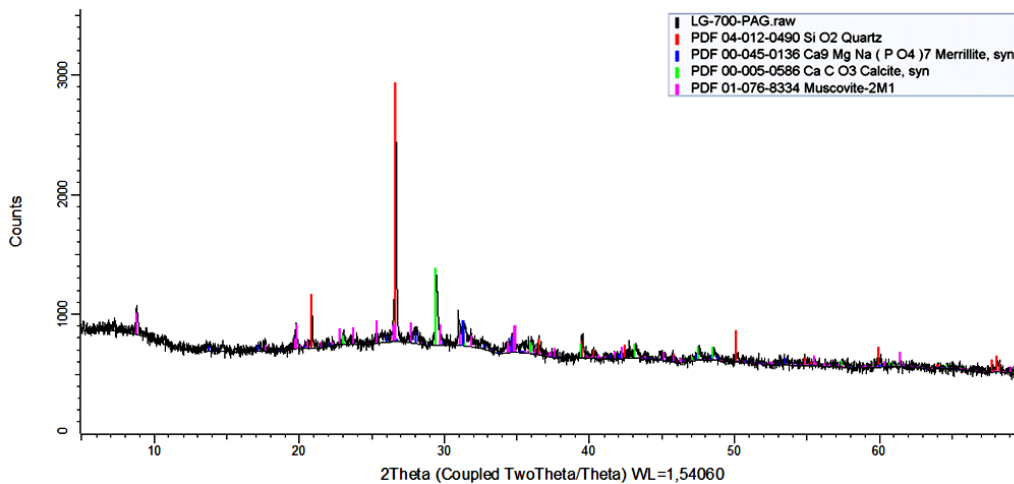
Muestra	Cuarzo	Silicato	Filosilicatos	Amorfo	Fosfato
LL 700 AG	35,0	4,0	10,0	49,0	2,0
LL 500 PAG	30,0	7,0	11,0	52,0	-
LL 700 PAG	32,0	5,5	11,0	49,0	3,0
LL 900 PAG	33,0	8,5	7,0	44,0	8,0

Tabla 14. Fases cristalinas de las muestras derivadas del precursor LL (%)



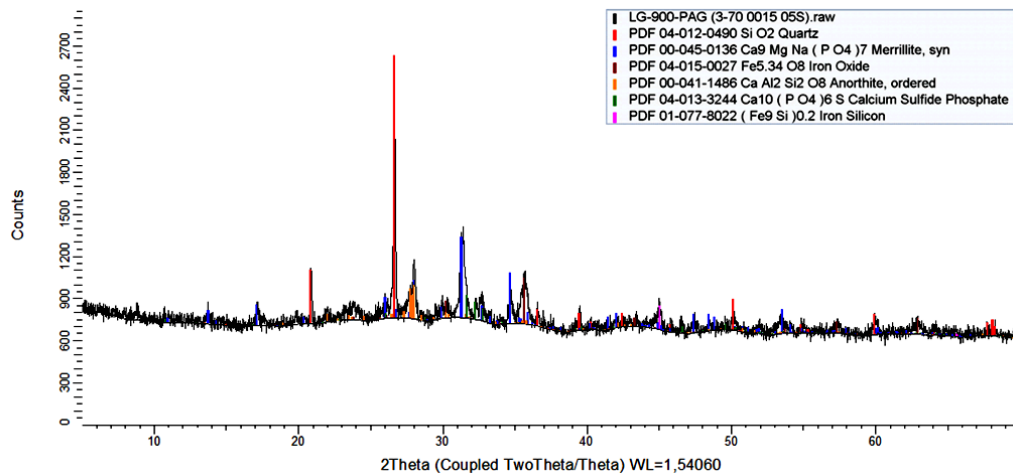
Muestra	Calcita	Filosilicatos	Cuarzo	Dolomita	Amorfo
LG 500 AG	17	15	16	12	40
LG 500 PAG	16	14,5	13,5	11	45

Fig. 15. Difractograma del adsorbente LG 500 PAG y fases cristalinas de la serie LG tratada a 500 °C



Muestra	Calcita	Cuarzo	Filosilicatos	Sulfatos	Fosfato	Amorfo
LG700AG	11	22	14		6	47
LG700 PAG	11	17	18	5		48

Fig. 16. Difractograma del adsorbente LG 700 PAG y fases cristalinas de la serie LG tratada a 700 °C



Muestra	Cuarzo	Anortita	Fosfato de Ca	Fosfato con S	Óxido de Fe	Fase de Fe y Si	Amorfo
LG 900 AG	18	18	16	5	3		39
LG 900 PAG	19	18	16	6	2	<1	39

Fig. 17. Difractograma del adsorbente LG 900 PAG y fases cristalinas de la serie LG tratada a 900 °C

Se han realizado micrografías de las muestras LG 700 PAG y LL 700 PAG con distintos aumentos, a una escala de 2000, 500, 50 y 20 μm (Fig. 18) y también análisis superficiales en distintas zonas de cada una para saber si el azufre retenido se encuentra localizado o distribuido por toda la superficie (Fig. 19).

Como se puede observar en las imágenes aumentadas a una escala de 2000 μm , la forma de las dos muestras que se comparan es muy diferente. El adsorbente elaborado a partir del precursor LL se trata de un gránulo esférico más compacto, mientras que el obtenido del precursor LG es más irregular, con numerosos surcos y grietas en su superficie. Estas fisuras proporcionan una mayor área superficial y, por lo tanto, mayores sitios de adsorción.

A 500 μm se puede observar que la porosidad del adsorbente LG 700 PAG (meso y macroporos) es mayor que la de LL 700 PAG. La primera posee un mayor volumen de meso y macroporos que LL 700 PA (0,037 cm^3/g frente a 0,018 cm^3/g medido mediante fisisorción) y mayor área superficial externa (29,03 frente a 15,09 m^2/g), como se indicó anteriormente.

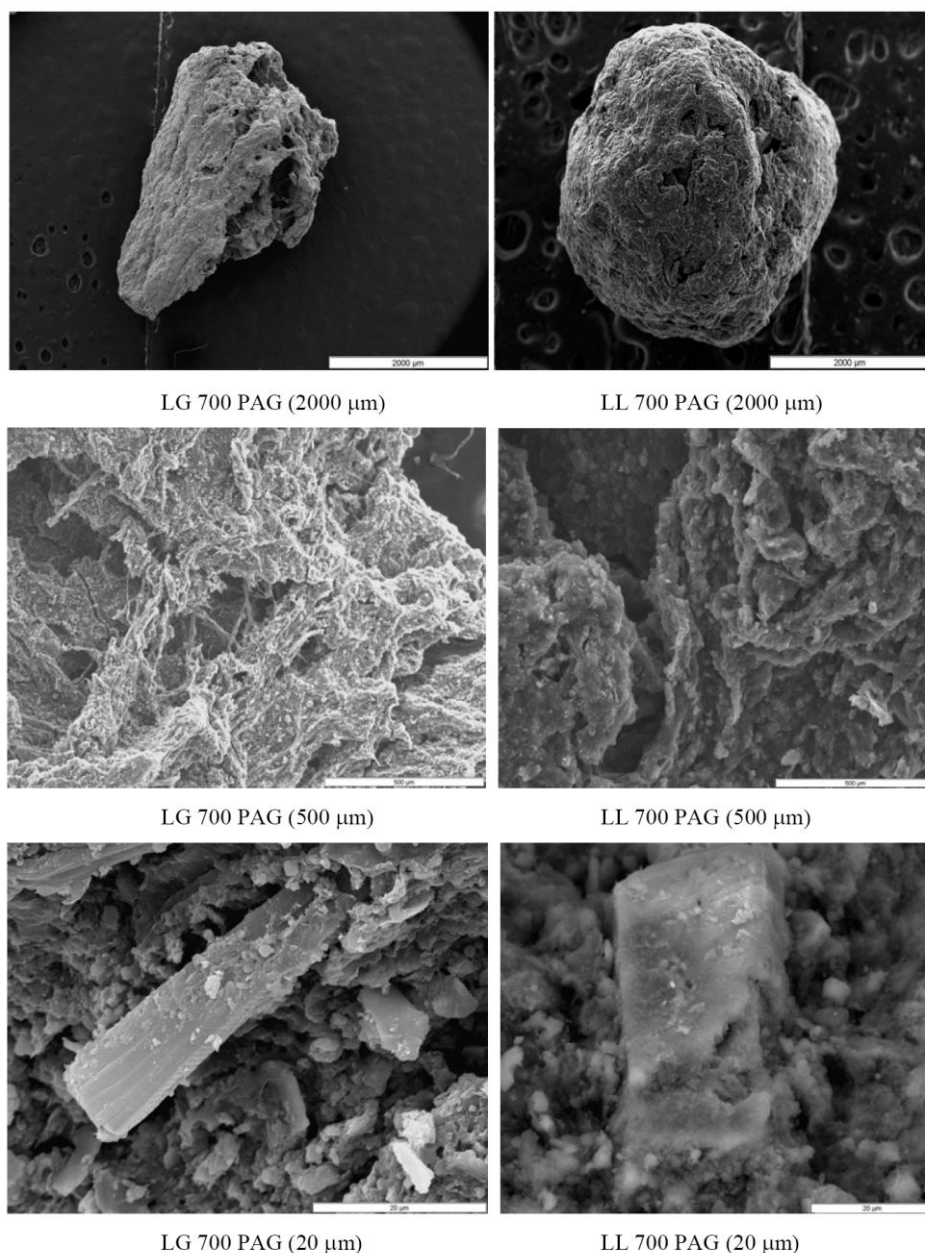


Fig. 18. Micrografías de LG 700 PAG (izquierda) y de LL 700 PAG (derecha) a distintos aumentos

Además, el adsorbente LG 700 PAG presenta numerosos filamentos que pueden ser diatomeas y algas (apreciables a 20 μm), que aportan calcio y fósforo, principalmente. A 20 μm , en la muestra LL 700 PAG, se ha encontrado una zona con mayor concentración de azufre (un depósito con forma de prisma).

En cuanto a la composición química superficial, mientras que en las superficies analizadas del adsorbente LG 700 PAG la concentración de azufre es más estable, en el adsorbente LL 700 PAG se han encontrado depósitos de azufre. Esto indica que el azufre retenido se encuentra localizado en distintas zonas y no distribuido en toda la muestra por igual como ocurre en el adsorbente LG 700 PAG.

El microanálisis realizado por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) a la muestra LL 700 PAG indica que en el depósito de azufre no se ha detectado nitrógeno, tiene bajo contenido en fósforo e hierro en relación con los análisis realizados fuera de este depósito, y posee una mayor concentración de calcio, magnesio y azufre, alcanzando el 10% en peso de azufre medido.

En la Fig. 19 a y b se muestra el espectro obtenido del análisis EDS en una zona cercana al depósito de azufre y el obtenido midiendo sobre el propio depósito. Asimismo, en la Fig. 19 c y d aparecen los espectros correspondientes al análisis superficial en cinco puntos y en un área que engloba estos puntos de la muestra LG 700 PAG, respectivamente.

En el depósito de azufre, se encontraron altas concentraciones de calcio y magnesio, así como de azufre (10,08% en peso). El efecto catalítico de los óxidos de calcio y magnesio dispersos dentro de la matriz de carbono hace posible que el sulfuro de hidrógeno se disocie en los centros activos de óxido donde se oxida a azufre elemental [71]. Cerca del depósito, la concentración de azufre en peso era de 2,54%, mientras que en otras muestras analizadas no se llegó a detectar.

A partir de los análisis superficiales realizados al adsorbente LG 700 PAG en cinco puntos y en un área que engloba estos puntos (Fig. 19 c y d) se observa que la concentración de azufre es más estable. Detectándose azufre por toda la muestra con una concentración de entre el 2 y el 4% en peso. El azufre retenido se distribuye a lo largo de la superficie de forma más homogénea que en la muestra LL 700 PAG, ya que no se encuentran depósitos con altas concentraciones del mismo. Además, el adsorbente LG 700 PAG contiene más hierro que LL 700 PAG. Con el microscopio, y también por ICP, se midió una concentración media en torno al 8% en peso de hierro para LG 700 PAG.

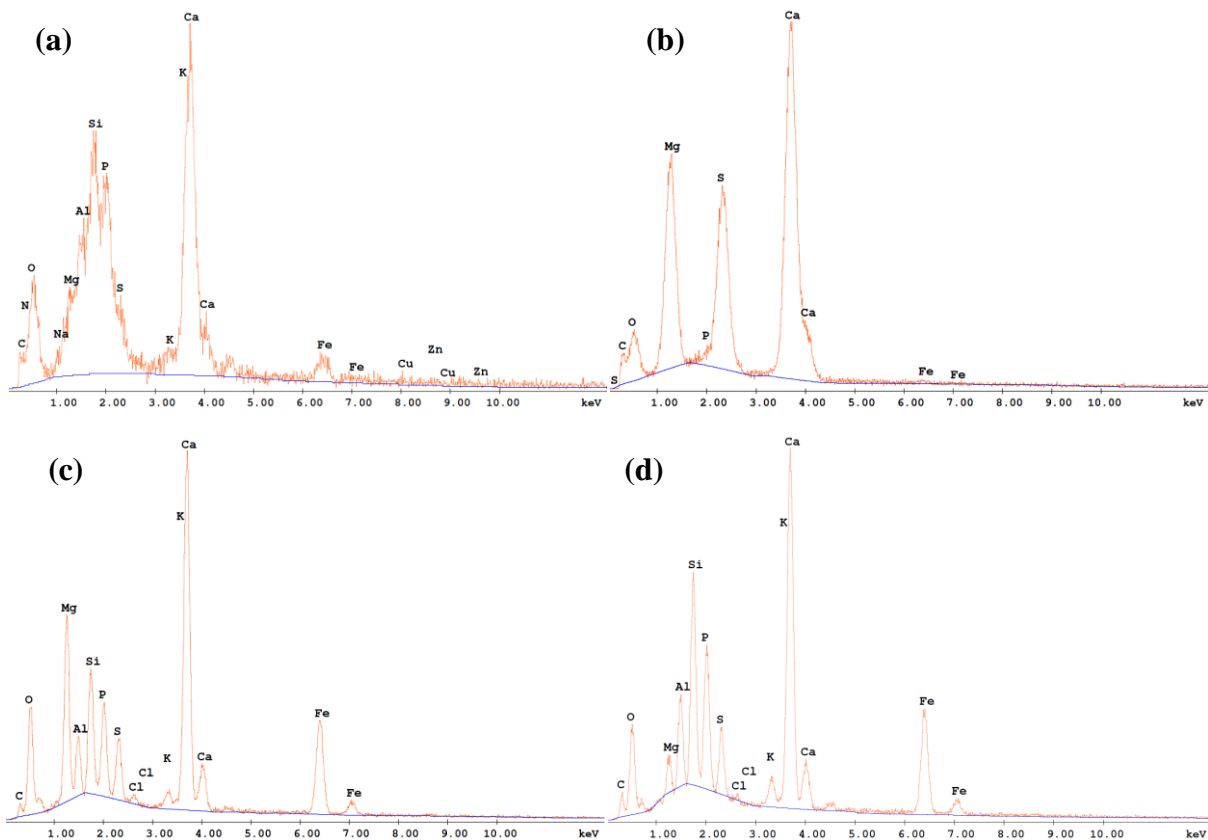


Fig. 19. Análisis EDS de los adsorbentes LL (a, b) y LG (c, d) tratados a 700 °C con el tratamiento PA

También, se ha analizado la superficie de las muestras LG 700 PAG y LG 500 PAG por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, realizando un registro del espectro general, con la identificación de todos los elementos que componen la superficie de la muestra, y del espectro de alta resolución de la zona del pico S (2p) (Fig. 20). En el primero se detecta carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, magnesio, calcio, silicio, aluminio, hierro y azufre como compuestos mayoritarios.

Los posibles estados de oxidación del azufre presente en la superficie del sólido se identifican en función de la energía de enlace en la que aparecen los picos en los espectros de alta resolución.

Tanto el primer pico del espectro del azufre de la muestra del adsorbente LG 700 PAG como el que aparece en el adsorbente LG 500 PAG, con unas energías de enlace de 169,7 eV y 169,6 eV respectivamente, indican la presencia de sulfatos, posiblemente sulfato de hierro, ya que el hierro se ha identificado en el espectro general. El segundo pico que aparece en el espectro de LG 700 PAG, con una energía de enlace de 164,2 eV, se trata de azufre elemental. En la muestra LG 500 PAG no se aprecia la presencia de azufre elemental.

Debido a la escasa cantidad de azufre detectada en las superficies de las muestras no es posible cuantificar qué proporción está en forma de sulfatos y cuál se encuentra como azufre elemental, pero sí queda claro que existen diferencias entre ambas muestras.

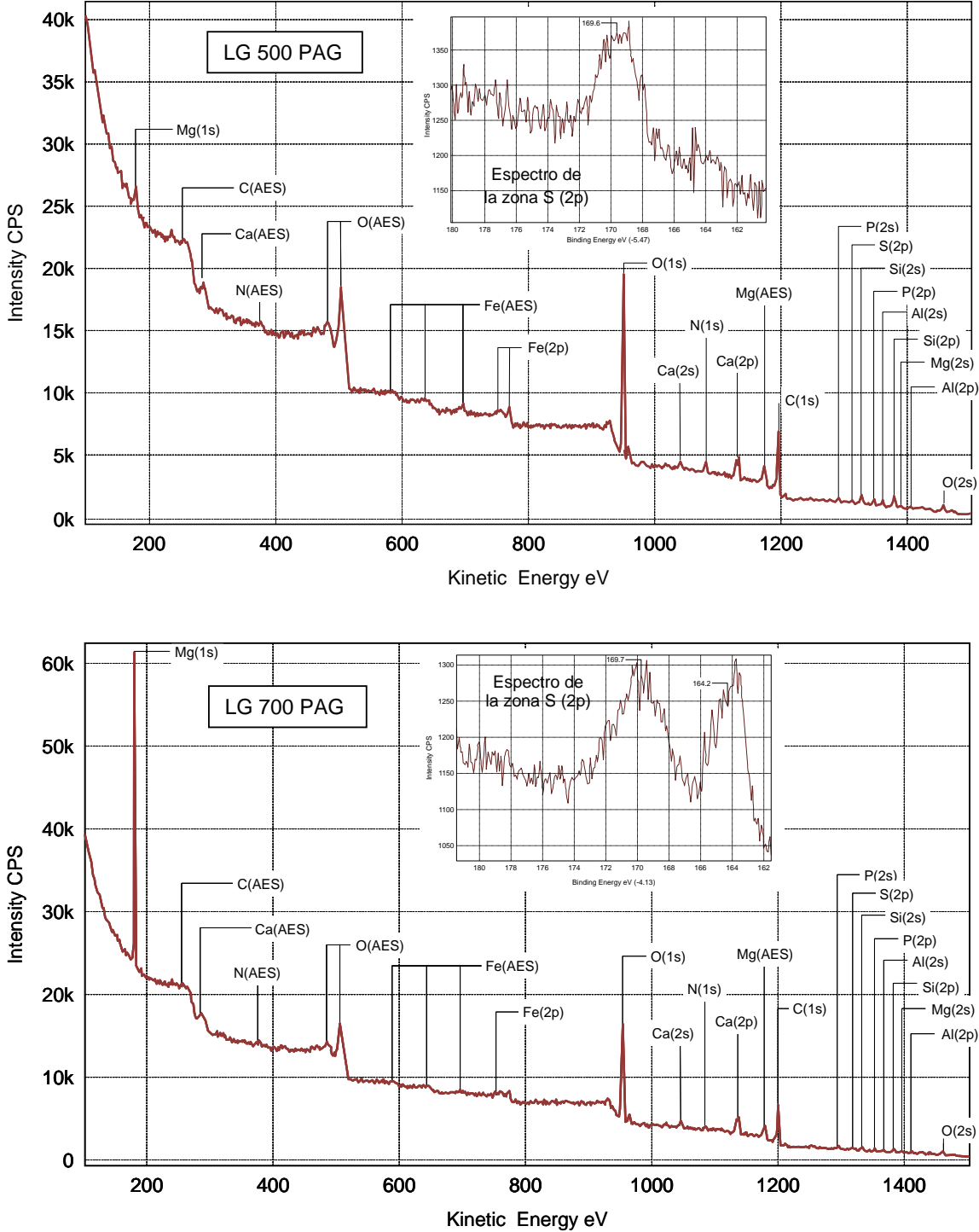


Fig. 20. Espectro general y de la zona S (2p) medido por XPS de LG 500 PAG y LG 700 PAG

3.1.3 Conclusiones

Se ha estudiado experimentalmente la preparación de adsorbentes mediante diferentes tratamientos térmicos usando como precursores tres lodos de depuradora de distinta procedencia (codificados como LL, LF y LG). Se evaluó su comportamiento frente a la adsorción de sulfuro de hidrógeno de biogás, y se caracterizaron química y físicamente usando distintas técnicas.

Las condiciones de operación para los ensayos de adsorción (composición y caudal de gas alimentado) se han mantenido constante durante los mismos. Para el lecho diseñado también se han realizado ensayos con biogás saturado de humedad y añadiendo aire.

Las capacidades de adsorción de sulfuro de hidrógeno que presentan los lodos de depuradora a los que se les ha aplicado distintos tratamientos térmicos son similares o superiores a la del carbón activo virgen comercial de referencia (CAT). Dos de los tres lodos ensayados (LL y LF) muestran unas capacidades de adsorción muy similares, hecho que ha conducido al descarte de uno de ellos (LF) en los siguientes estudios realizados.

En particular, el adsorbente que tiene mayor capacidad de adsorción es el LG 700 PA, elaborado a partir del lodo LG y realizando un tratamiento de pirólisis hasta 500° C y posterior activación con aire hasta 700 °C.

Esta alta capacidad de adsorción se asocia con su mayor contenido en hierro, calcio y magnesio, unido a unas favorables características físicas, como un mayor volumen de microporos que los ensayados a otras temperaturas y un alto volumen de mesoporos que proporcionan suficiente espacio para la adsorción de H₂S sin reducir el área superficial activa. En esta muestra, el azufre se distribuye por toda su superficie como azufre elemental y sulfatos.

También, se observó que la capacidad de adsorción de las muestras en biogás seco y saturado de humedad apenas varía. En cambio, en los ensayos de adsorción añadiendo aire sí se aprecian diferencias importantes en los adsorbentes de la serie LG y el adsorbente LL 900 PA, aumentando sus capacidades de adsorción. No obstante, para la ampliación del estudio, se tomaron los resultados de los ensayos en condiciones secas y ausencia de aire, al ser condiciones más desfavorables y habituales en el biogás de vertedero antes de la desulfuración.

Cabe destacar que no se ha encontrado referencia alguna sobre la técnica de activación física empleando aire como agente, como sí se ha hecho en este trabajo.

3.2. Regeneración de adsorbentes con vapor y aire

Con el objetivo de aumentar la viabilidad del uso de adsorbentes elaborados a partir de lodos de depuradora en la desulfuración de biogás, se ha estudiado la regeneración de los mismos una vez gastados. Para ello, se ha buscado un proceso de regeneración económico y ecológico mediante la minimización de recursos tales como el consumo de agua, el tiempo y la temperatura requerida a la vez que un alto rendimiento de regeneración.

3.2.1 Metodología experimental

Se han aplicado varios tratamientos de regeneración in situ al adsorbente LG 700 PA, haciendo pasar por el lecho de adsorción vapor sobrecalentado a distintas temperaturas de ensayo y, posteriormente, una segunda etapa de secado con aire. Se ha seleccionado esta muestra para la ampliación del estudio del comportamiento de los adsorbentes preparados a partir de lodos por los buenos resultados obtenidos en las pruebas de adsorción mostradas anteriormente.

Tanto el procedimiento de ensayo como la descripción de la instalación experimental se detallan en profundidad en el apartado 2.4. Al igual que en ensayos anteriores, se registraron las curvas de ruptura y se determinó la capacidad de adsorción de cada muestra mediante la Ec. (2), tomando, en esta ocasión, una concentración de ruptura de 500 ppmv.

Adicionalmente, los dos carbones activos comerciales usados como referencia, el impregnado (CAA) y el virgen (CAT), fueron ensayados para comparar resultados.

También, se le aplicó 14 ciclos de adsorción/regeneración a una misma muestra de adsorbente. Esta muestra fue caracterizada, realizándole el ensayo de fisisorción, observándola mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), haciendo también análisis EDS en distintos puntos de su superficie, midiendo el espectro general y de varias zonas de interés (C, S, Fe y Ca) por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y determinando y cuantificando las fases cristalinas presentes en su superficie mediante difracción de rayos X (XRD) y las concentraciones de Al, Fe, Ca, Mg, P, S, Na, K, Cu y Zn tanto de una muestra sólida como del condensado de la regeneración.

3.2.2 Resultados y discusión

3.2.2.1 Curvas de ruptura y capacidades de adsorción

En la Fig. 21 se muestran las curvas de ruptura del adsorbente virgen y regenerado usando vapor a 250 °C durante 20 minutos. Estos ensayos se han realizado variando los tiempos en los que se alimenta agua (5, 10, 15, y 20 minutos) y aire seco (15, 10, 5 minutos, y sin aire), como se indica en los códigos de cada ensayo. Se observa que las curvas de ruptura se desplazan a la derecha al aumentar el tiempo de regeneración con vapor y disminuir el tiempo que se hace pasar aire seco, aumentando, por consiguiente, las capacidades de adsorción y eficiencias de regeneración, a excepción de la muestra con el tratamiento 250_20_0, que se regenera sólo con vapor. En este último caso, el agua líquida queda retenida en los poros, obturándolos, mientras que, en los anteriores, el aire seco reduce la humedad retenida en la superficie del adsorbente favoreciendo la adsorción de sulfuro de hidrógeno. Por tanto, hay que buscar un óptimo entre el vapor alimentado y el secado posterior, quizás a través del tiempo de cada etapa. Se obtienen mejores resultados con 15 minutos de vapor y, posteriormente, 5 minutos de aire seco que con el resto de regeneraciones de la serie, por lo que en las siguientes pruebas el tiempo en que se hace pasar aire por el lecho se fija en 5 minutos.

Adicionalmente, la Tabla 15 muestra las condiciones de ensayo de estas pruebas de regeneración junto con los consumos de agua, caudales de vapor empleados, capacidades de adsorción calculadas hasta 500 ppmv y eficiencias de regeneración obtenidas.

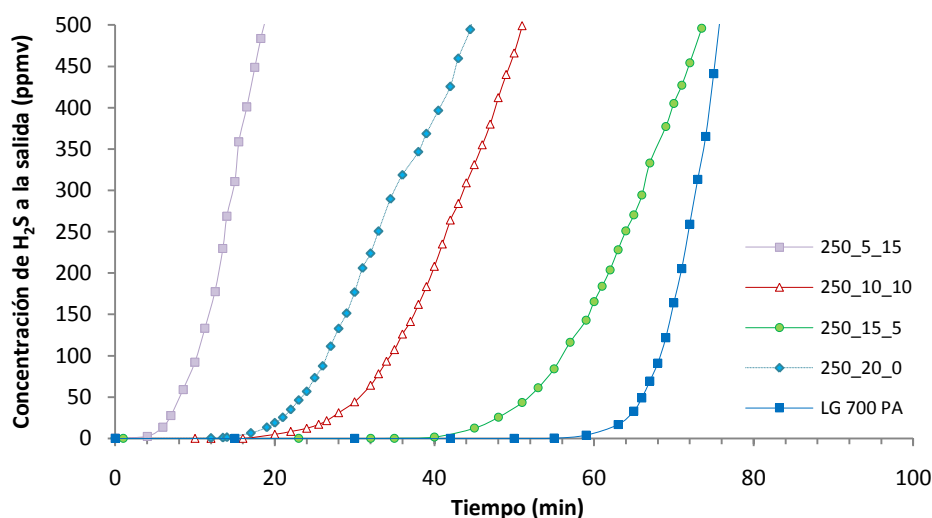


Fig. 21. Curvas de adsorción del adsorbente regenerado a 250 °C durante 20 minutos

Prueba	250_5_15	250_10_10	250_15_5	250_20_0
Caudal de agua (mg/min)	1,5	1,5	1,5	1,5
Tiempo de alimentación de agua (min)	5	10	15	20
Caudal de aire (L/min)	0,1	0,1	0,1	0
Tiempo de alimentación de aire (min)	15	10	5	0
Consumo de agua (kg/kg de carbón)	0,22	0,43	0,65	0,87
Tiempo total de regeneración (min)	20	20	20	20
Capacidad de adsorción (mg/g)	1,69	4,67	6,82	4,01
Rendimiento de regeneración (%)	23,5	64,7	94,6	55,6

Tabla 15. Condiciones de los ensayos y resultados de las regeneraciones con tiempo total de 20 min

Además de que se plantea un método de regeneración in situ, la reducción del tiempo de tratamiento y del consumo de agua son otras ventajas respecto a los tratamientos de regeneración encontrados en bibliografía. En este estudio, el tratamiento de regeneración ensayado que requiere más tiempo tiene una duración de 20 min, con un consumo de agua de 0,87 kg/kg, mientras que en otros estudios de bibliografía [52,72] se realizan cinco lavados a 100 °C fuera del lecho de adsorbente con un consumo de agua de 91 y 41,7 kg/kg de carbón, que es un consumo tan alto que haría inviable su aplicación a escala industrial.

La temperatura es otro parámetro de operación a optimizar, de modo que se reduce todo lo posible para minimizar las necesidades energéticas de la regeneración. En la Fig. 22 se muestran las curvas de ruptura del adsorbente regenerado con los mismos tiempos de agua y aire alimentados (15 y 5 min, respectivamente) pero regenerando a distintas temperaturas (120 °C, 180 °C y 250 °C). Se observa que a 120 °C el adsorbente no se regenera, aumentando rápidamente la concentración de sulfuro de hidrógeno a la salida del lecho, y a 180 °C se obtiene una leve regeneración. En cambio, a temperaturas superiores las curvas de ruptura están muy próximas a la del adsorbente fresco. El condensado de la regeneración de las pruebas realizadas a 120 °C y 180 °C tiene un color blanquecino y un pH igual a 6, mientras que en las regeneraciones a mayor temperatura (250 °C), el condensado es amarillento y el pH se halla entre 3 y 4. Esto último indica que el azufre retenido sobre la superficie adsorbente es arrastrado por el vapor como H₂S (pKa = 7,02 a 298 K) y recogido en el condensado del matraz Erlenmeyer.

En la Fig. 23 se muestran las curvas de ruptura de los adsorbentes regenerados a 250 °C con distintos tiempos haciendo pasar vapor (10 y 15 minutos). Se observa que la regeneración es mayor cuanto mayor sea el tiempo de regeneración.

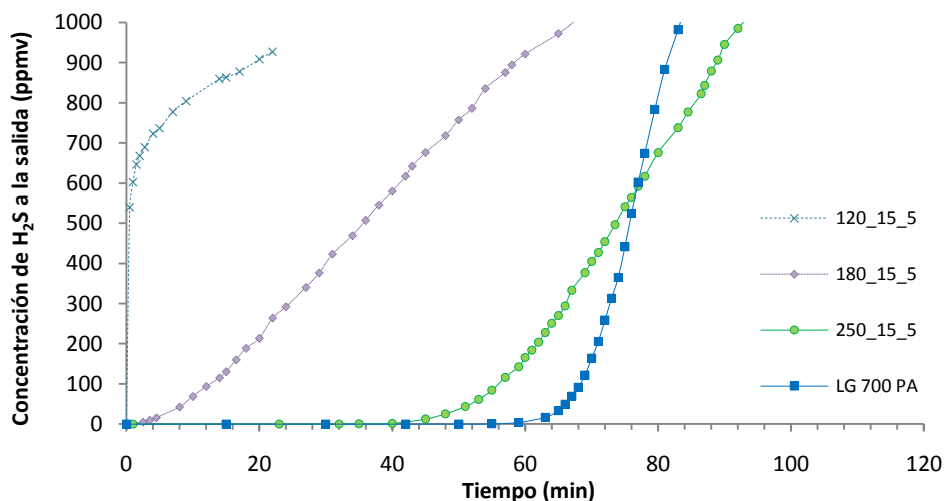


Fig. 22. Curvas de adsorción del adsorbente regenerado a distintas temperaturas

Prueba	120_15_5	180_15_5	250_15_5	250_10_5
Temperatura (°C)	120	180	250	250
Caudal de agua (mg/min)	1,5	1,5	1,5	1,5
Tiempo de alimentación de agua (min)	15	15	15	10
Caudal de aire (L/min)	0,10	0,10	0,10	0,1
Tiempo de alimentación de aire (min)	5	5	5	5
Consumo de agua (kg/kg de carbón)	0,65	0,65	0,65	0,43
Tiempo total de regeneración (min)	20	20	20	15
Capacidad de adsorción (mg/g)	0,04	3,11	6,82	6,14
Rendimiento de regeneración (%)	0,6	43,1	94,6	85,2

Tabla 16. Condiciones de los ensayos y resultados de los adsorbentes regenerados a distintas temperaturas

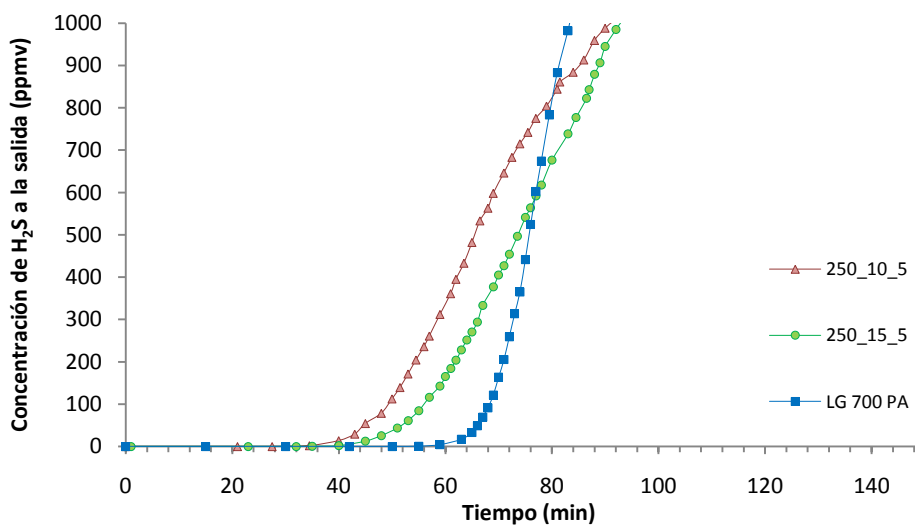


Fig. 23. Curvas de ruptura del adsorbente regenerado a 250 °C y distintos tiempos de tratamiento

En la Fig. 24 y la Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos de un ciclo de adsorción/regeneración usando el tratamiento 250_15_5 (con 15 minutos haciendo pasar 1,5 mg/min de vapor a 250 °C y 5 minutos pasando 0,1 L/min de aire seco) de los carbones activos de referencia comparados con el adsorbente LG 700 PA.

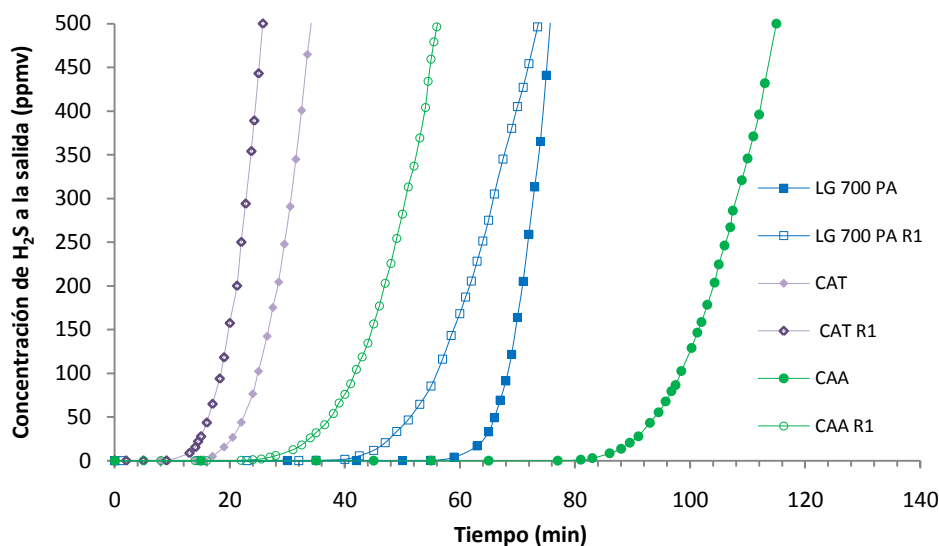


Fig. 24. Comparación con los carbones activos de referencia (regeneración 250_15_5)

Se observa que, con el tratamiento de regeneración empleado, el carbón activo virgen CAT se regenera de forma similar a LG 700 PA, obteniéndose curvas de ruptura tras la regeneración cercanas a la de la primera adsorción. Con CAT se alcanza un rendimiento de regeneración cercano al 75%.

En cambio, en el carbón activo impregnado, el rendimiento de regeneración disminuye hasta un 47,9 %, desplazándose su curva de ruptura notablemente hacia la izquierda. De hecho, la regeneración de este tipo de carbones se realiza re-impregnándolos porque durante la adsorción de H₂S, la impregnación activa se neutraliza.

Prueba	CAT	CAT R1	CAA	CAA R1	LG 700 PA	LG 700 PA R1
Capacidad adsorción (mg/g)	3,18	2,37	10,84	5,19	7,21	6,82
Tiempo (min)	35	21	97	56	76	73,5
Rendimiento de regeneración %		74,6		47,9		94,6

Tabla 17. Comparación con los carbones activos de referencia

En la Fig. 25 se muestran las curvas de ruptura obtenidas al realizar 14 ciclos de adsorción/regeneración a un mismo adsorbente (LG 700 PA) empleando el tratamiento

seleccionado (250_15_5), es decir, la regeneración se realiza haciendo pasar vapor a 250 °C durante 15 minutos, y luego aire seco durante 5 minutos.

Se observa que las curvas se desplazan a la izquierda tras las sucesivas regeneraciones, por lo que las capacidades de adsorción, y los rendimientos de regeneración disminuyen para cada ciclo (Tabla 18).

La capacidad de adsorción de la muestra pasa de 7,21 mg H₂S/g en el adsorbente fresco a 4,49 mg H₂S/g tras 14 ciclos, disminuyendo sólo 0,19 mg/g de promedio en cada ciclo. El rendimiento de regeneración final es superior al 60%, disminuyendo la tasa de eficacia promedia del adsorbente 2,7 puntos porcentuales tras cada regeneración. Nótese que, aunque se produzca una disminución en el rendimiento de regeneración del adsorbente desde 95,5%, en el primer ciclo, hasta 62%, en el ciclo número 14, y que siempre será necesario reponer adsorbente fresco porque el número de regeneraciones es limitado, la capacidad de adsorción en esta última regeneración (4,49 mg/g) sigue siendo superior a la del carbón activo virgen CAT de referencia (3,18 mg/g).

Número de regeneraciones	Capacidad de adsorción (mg/g) (calc. hasta 500 ppmv)	Tiempo en alcanzar 500 ppmv (min)	Rendimiento de regeneración (%)
LG 700 PA	7,21	76	
250_15_5 R1	6,82	74	94,6
250_15_5 R2	6,67	72	92,6
250_15_5 R3	6,44	69	89,3
250_15_5 R4	6,38	69	88,5
250_15_5 R5	6,19	67	85,8
250_15_5 R6	6,03	65	83,6
250_15_5 R7	5,76	62	79,8
250_15_5 R8	5,74	62	79,6
250_15_5 R9	5,63	61	78,0
250_15_5 R10	5,52	60	76,6
250_15_5 R11	5,48	60	76,0
250_15_5 R12	5,07	55	70,3
250_15_5 R13	4,90	53	68,0
250_15_5 R14	4,49	48	62,3

Tabla 18. Resultados de los ciclos de regeneración/adsorción ensayados

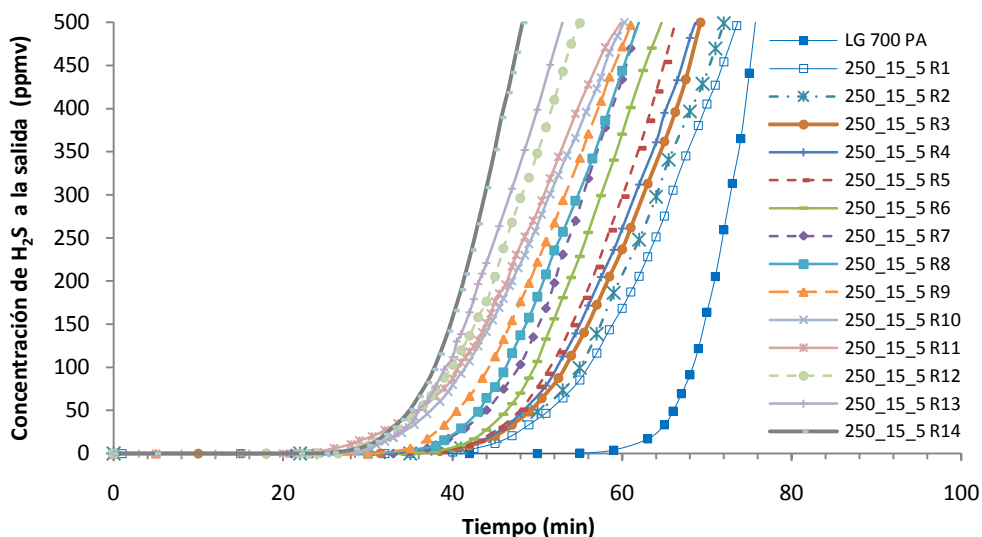


Fig. 25. Curvas de ruptura de varios ciclos de regeneración-adsorción

3.2.2.2 Caracterización de adsorbentes regenerados

El adsorbente regenerado 14 veces usando 1,5 mg/min de vapor a 250 °C durante 15 minutos de vapor y 0,1 L/min de aire seco durante 5 minutos se ha analizado en el CITIUS mediante distintas técnicas, y se ha codificado como 250_15_5 R14. Se ha elegido esta muestra debido a que, al haberse aplicado varios ciclos de adsorción/regeneración, los efectos de estos tratamientos sobre la muestra son más notables. Además, a simple vista se aprecian depósitos de color blanco sobre su superficie (Fig. 26).



Fig. 26. Granos de adsorbente tras varios ciclos

En la Tabla 19 se presentan los resultados de las propiedades superficiales estudiadas (área superficial BET, volumen de micro, meso y macroporos de la muestra fresca y tras 14 ciclos de adsorción/regeneración), observándose que el adsorbente sufre una drástica disminución en la superficie BET. Probablemente, esto es debido a la deposición de azufre y formación de sales de azufre en los microporos, que no pueden ser eliminados completamente

durante la regeneración. El sulfuro de hidrógeno físicamente adsorbido puede eliminarse más fácilmente, pero se requieren temperaturas más altas para que se desorba todo el azufre químicamente adsorbido. Mientras que el volumen de microporos disminuye, el volumen total de poros es similar en ambos casos, como resultado del aumento del volumen de los meso y macroporos. Este aumento puede ser debido a la formación de moléculas más grandes dentro de los microporos tras la adsorción química (el volumen molar de sulfuros metálicos y sulfatos es mayor que el de los óxidos metálicos), lo cual podría ensanchar el microporo convirtiéndolo en mesoporo o macroporo.

	LG 700 PA	250_15_5 R14
Área superficial BET (m ² /g)	89,93	39,38
Área superficial de microporos (m ² /g)	60,90	12,49
Área superficial de meso y macroporos (m ² /g)	29,03	26,88
Volumen de microporos (cm ³ /g)	0,025	0,006
Volumen de meso y macroporos (cm ³ /g)	0,037	0,057
Volumen total de poros (cm ³ /g)	0,062	0,063
Volumen microporos/Volumen total (%)	40,4	10,1
Volumen meso y macroporos/Volumen total (%)	59,6	89,9

Tabla 19. Resultados de fisisorción del adsorbente virgen y del regenerado 14 veces

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha estudiado tanto la zona que presentaba depósitos de color blanco como el resto de la superficie del adsorbente al que se le realizaron varios ciclos de adsorción/regeneración (Fig. 27 y 28). Se observa que los depósitos se componen, prácticamente, de calcio, azufre y oxígeno, según su análisis EDS (Fig. 29 c y Tabla 20 c).

Estos cristales se han identificado como sulfato cálcico por XRD, técnica con la que también se han encontrado azufre elemental (7%) y sulfato cálcico (24%) (Fig. 30), mostrando el importante papel que tiene el calcio en la adsorción del H₂S, como ya se indicó anteriormente. Además, aunque no hay una diferencia significativa en la cantidad de fase cristalina (sobre el 40%), ésta es algo mayor en el caso de la muestra expuesta a varios ciclos de regeneración, lo cual concuerda con la formación de sales de azufre y el descenso de área superficial y volumen de microporos señalados. En las zonas próximas a los cristales destacan las altas concentraciones de hierro encontradas (Fig. 29 d y Tabla 20 d), junto con oxígeno y algo de azufre, indicando que esta zona puede estar compuesta por óxido de hierro y azufre elemental.

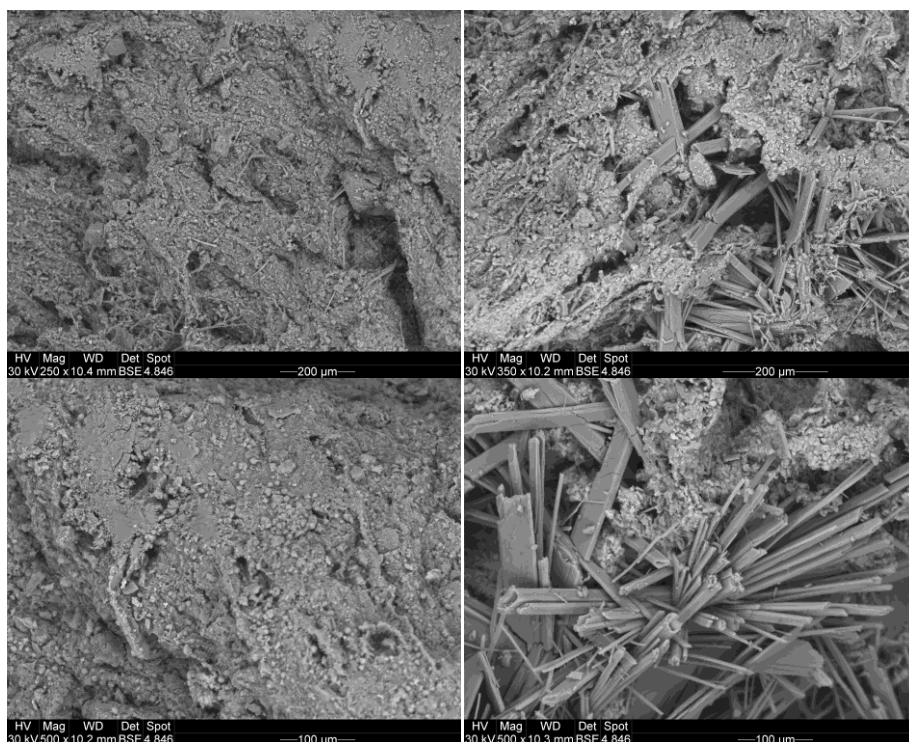


Fig. 27. Micrografías en la zona con depósitos (derecha) y fuera de ellos (izquierda)

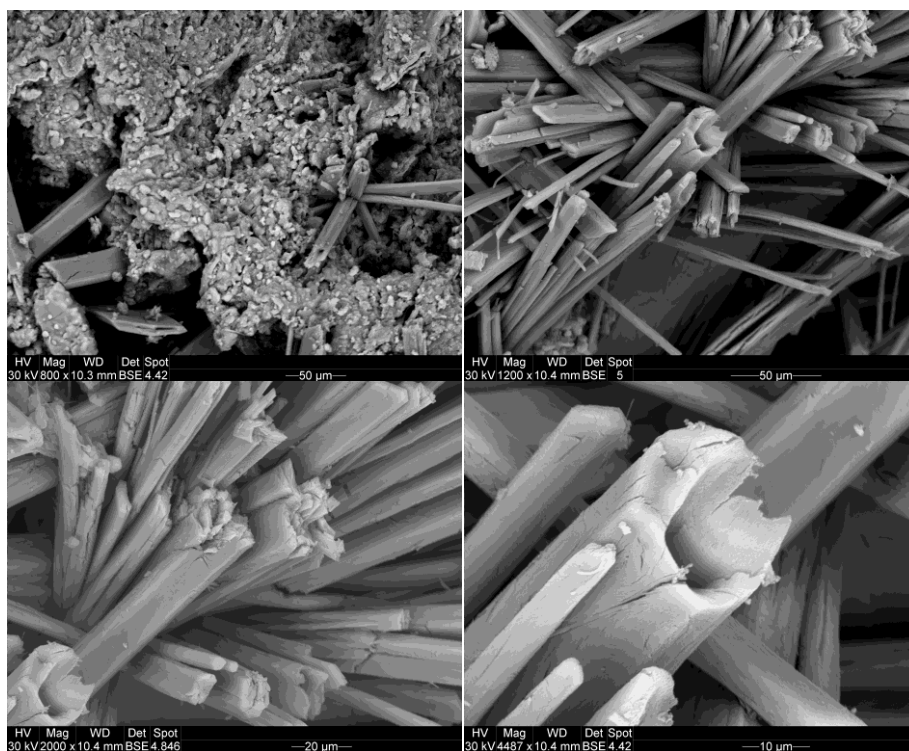


Fig. 28. Micrografías de los depósitos con escala de 50, 20 y 10 µm

En los análisis cuantitativos EDS que se realizaron al adsorbente LG 700 PAG, muestra gastada y sin regenerar, la concentración de azufre era estable en la superficie, no se apreciaron depósitos con altas concentraciones de azufre, con valores de entre el 2 y el 4% en peso en la superficie del adsorbente (Fig. 29 a y Tabla 20 a). En cambio, en la muestra

expuesta a 14 regeneraciones, además de encontrarse cristales de sulfato cálcico por XDR (Fig. 30), la concentración de azufre en zonas alejadas a estos depósitos es mayor que en la muestra sin regenerar, de hasta un 10%, al haber estado expuesto durante más tiempo al sulfuro de hidrógeno (Fig. 29 b y Tabla 20 b).

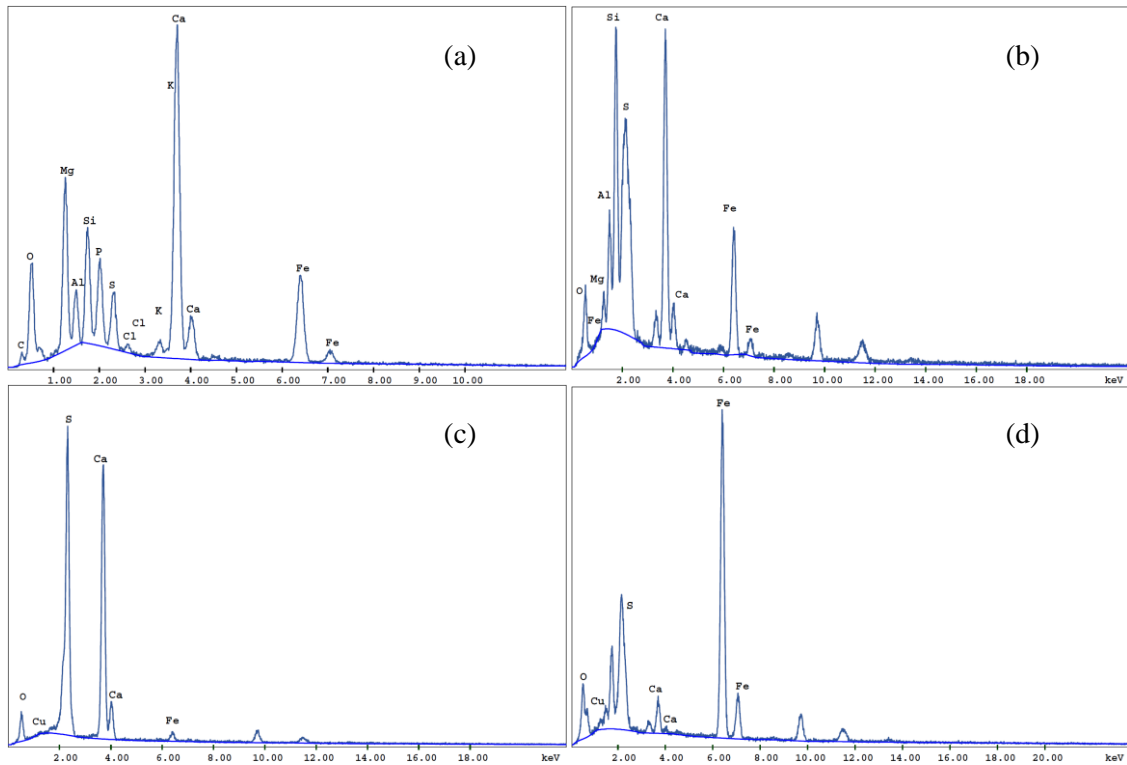
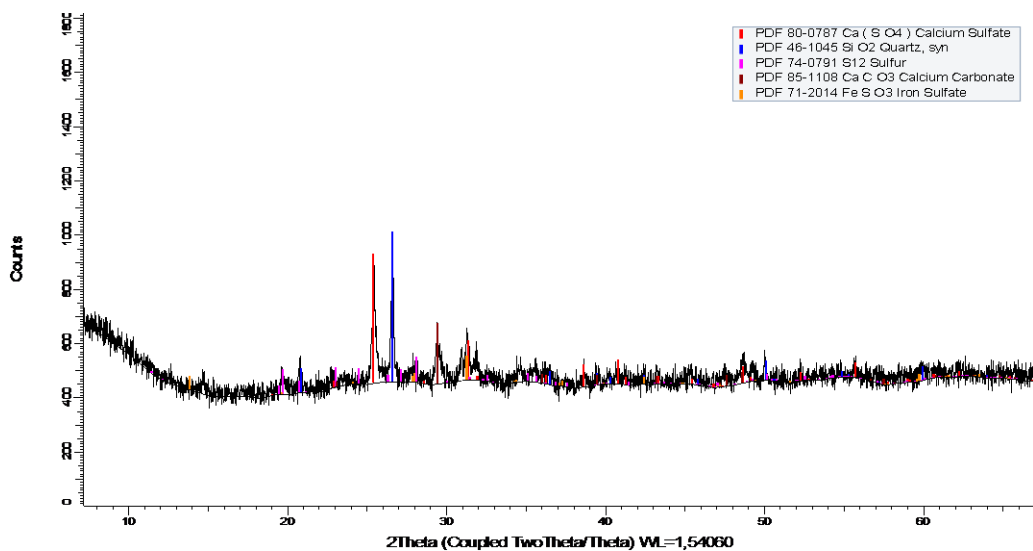


Fig. 29. Análisis EDS de LG 700 PAG (a) y de 250_15_5 R14 (fuera del cristal (b), sobre él (c) y cerca (d))



Muestra	Calcita	Sulfato de hierro	Cuarzo	Sulfato de calcio	Azufre	Amorfo
250_15_5 R14	6%	6%	14%	24%	7%	43%

Fig. 30. Difractograma y fases cristalinas del adsorbente LG 700 PA tras 14 ciclos (250_15_5 R14)

% peso	LG 700 PAG		250_15_5 R14	
	(a)	(b)	(c) Cristal	(d) Cerca cristal
C	8,2			
O	29,5	34,9	45,9	47,2
Mg	12,6	3,3		
Al	3,7	9,0		
Si	7,0	23,6		
P	5,1			
Cu			0,9	2,7
S	3,2	10,6	26,2	12,2
Cl	0,4			
K	0,9			
Ca	18,5	12,9	26,0	3,1
Fe	10,9	5,7	1,0	34,8

Tabla 20. Análisis EDS del adsorbente LG 700 PA gastado una vez (a) y tras 14 ciclos (b, c y d)

En las Fig. 31 y 32 se presenta el espectro general de XPS del adsorbente expuesto a catorce ciclos, donde se identifican los elementos presentes en las capas más externas de la muestra (20-30 Å de espesor), y los espectros de alta resolución de las zonas S (2p), Fe (2p) y Ca (2p). Se detecta oxígeno, magnesio, carbono, fósforo, aluminio, silicio, azufre, calcio, hierro y nitrógeno, como compuestos mayoritarios en la superficie de la muestra. La zona del azufre 2p presenta dos picos: el primero, en torno a 164 eV, representa el azufre elemental, y el segundo, en 169 eV, indica la presencia de sulfitos y sulfatos. Los picos que se observan en la zona del hierro 2p indican la presencia de hierro metálico (706,2 eV) y de óxido de hierro, Fe₂O₃ (711 eV).

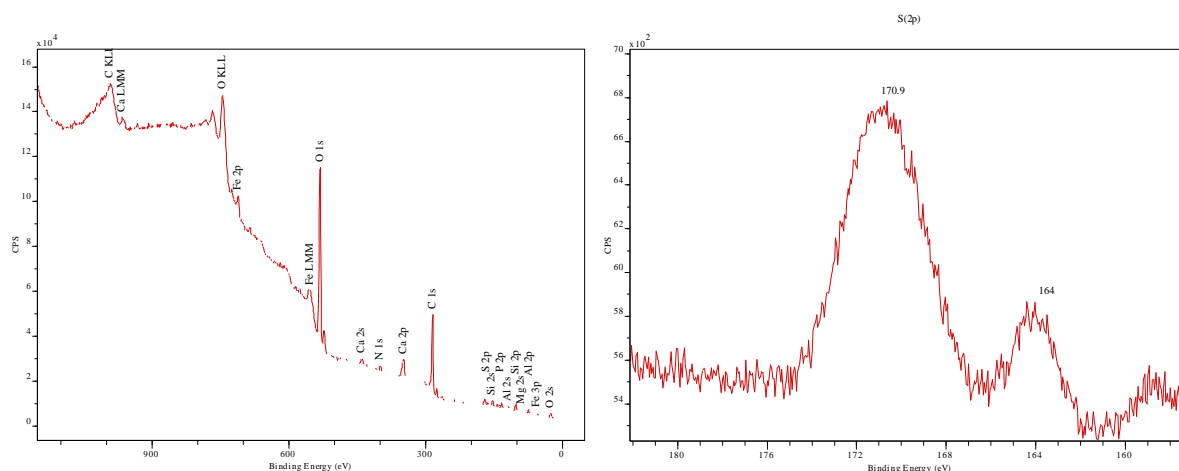


Fig. 31. Espectro fotoelectrónico de rayos X general y de alta resolución de la zona S (2p)

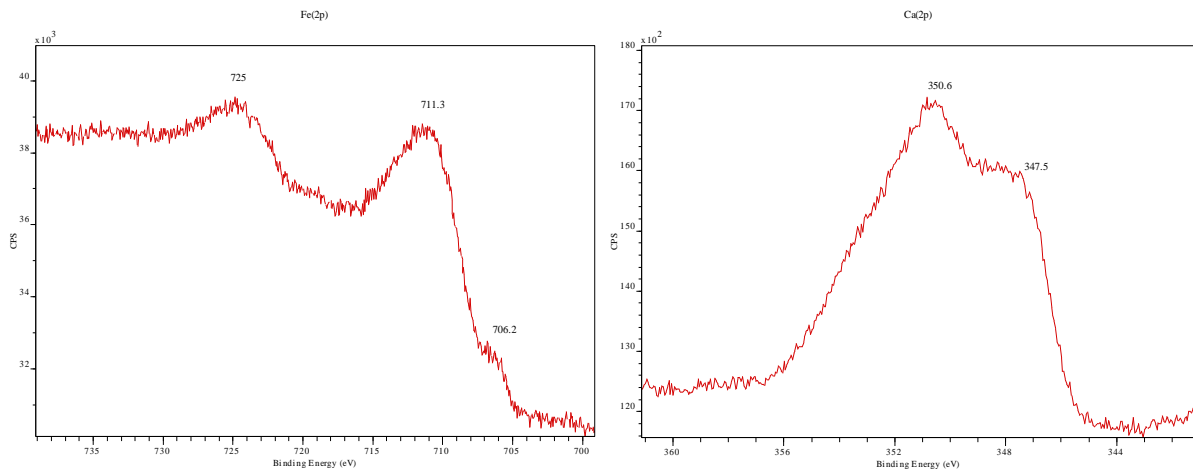


Fig. 32. Espectro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución de las zonas Fe (2p) y Ca (2p)

3.2.3 Conclusiones

Se ha ensayado un novedoso, y energéticamente eficiente, método de regeneración para los adsorbentes elaborados a partir de lodos de depuradora tratados térmicamente y utilizados para eliminar H₂S. Este método implica una relación en masa de vapor/adsorbente de 0,65 y de aire seco/adsorbente de 0,05. Por lo tanto, las cantidades de vapor y aire requeridas son pequeñas, la temperatura de regeneración es relativamente baja (250 °C), y la duración de regeneración es muy corta. Durante la regeneración, primero, el vapor calienta el lecho y desorbe el H₂S y, a continuación, el aire enfría y seca el lecho, dejándolo listo para el siguiente ciclo de adsorción. El tratamiento de regeneración elegido se realizó 14 veces sobre el mismo adsorbente, proporcionando una alta eficiencia de regeneración del adsorbente. Aunque la capacidad de adsorción del adsorbente en el ciclo número 14 sigue siendo mayor que la de carbón activo no impregnado en la primera prueba de adsorción, el número de ciclos de adsorción/regeneración es limitado. El azufre adsorbido químicamente no puede ser eliminado por completo, por lo que es necesaria la recarga del lecho fijo con adsorbente fresco después de varios ciclos de adsorción/regeneración. En una primera estimación, el coste energético de la regeneración sería de alrededor del 10% del coste de adsorbente fresco (0,062 €/kg adsorbente). Por lo tanto, la regeneración del adsorbente de 10 a 14 veces cuando se alcanza el punto de ruptura antes de recargar el lecho es un 80% más barato que recargar de adsorbente fresco tras cada ciclo de adsorción.

4. MODELADO Y SIMULACIÓN

En este capítulo se describen y resuelven distintos modelos matemáticos y simulaciones de la adsorción de H_2S en lecho fijo, usando los resultados experimentales. Se diferencian dos apartados principales. En el primero, se propone un modelo no dispersivo, usando distintas aproximaciones, y en el segundo se añade el término de dispersión axial.

4.1. Modelado y simulación de la adsorción de H_2S del biogás sobre lodos tratados

Para el diseño y estudio de un lecho fijo de adsorción es esencial predecir las curvas de ruptura del mismo. En el presente apartado se comparan dos modelos matemáticos para la predicción del comportamiento dinámico de un lecho fijo que contiene adsorbentes elaborados a partir de lodos de depuradora para la desulfuración de biogás.

La primera aproximación se trata del método semiempírico de Bohart-Adams y la segunda usa el método de fuerza impulsora lineal (LDF), que se resuelve analíticamente mediante la solución de Klinkenberg y numéricamente con la ayuda de Aspen Adsorption.

Mientras que el modelo de Bohart-Adams emplea una isoterma rectangular para describir el equilibrio, el modelo LFD se resuelve con una isoterma más apropiada y realista. Por otro lado, la solución de Klinkenberg implica el uso de una isoterma lineal por lo que la predicción no es demasiado buena, aunque mejor que la de Bohart-Adams. El modelo LDF usando una isoterma no lineal, como la isoterma de Freundlich, proporciona unas curvas de ruptura que se ajustan mejor a las obtenidas experimentalmente.

4.1.1 Modelo matemático

4.1.1.1 Curva de ruptura

Los modelos matemáticos son útiles para comprender el funcionamiento de las columnas de lecho fijo así como para su diseño y optimización. Las Ecs. (11) y (12) describen el balance de masa diferencial en el lecho con el que predecir la dinámica de adsorción de sulfuro de hidrógeno sobre carbón activo en lecho fijo suponiendo condiciones isotérmicas, flujo en pistón para el gas que atraviesa el lecho, dispersión axial despreciable (ésta será tomada en cuenta en el apartado 4.2) y cambios en la velocidad despreciables, debido a que el adsorbato (H_2S) está presente en bajas concentraciones (<2000 ppmv) [73–75].

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon) \partial q}{\varepsilon \partial t} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = f(q, C) \quad (12)$$

donde:

C : concentración de H₂S en el gas (mol/m³)

q : carga de H₂S en el pellet de adsorbente (mol/m³)

t : tiempo (s)

v : velocidad intersticial del gas (m/s)

z : distancia axial desde la entrada del lecho (m)

ε : porosidad del lecho

Inicialmente, se considera que el lecho de adsorbente no contiene adsorbato y que el gas no se ha puesto en contacto con el sólido, siendo cero tanto la concentración de H₂S en la fase gas como la cantidad de H₂S adsorbida sobre la superficie del carbón. Es decir, se tiene como condición inicial:

$$t = 0 \quad C(z) = 0; q(z) = 0$$

En la alimentación del lecho se establece que el fluido entra en la columna con una composición inicial constante C_0 , por lo que la condición de contorno queda definida de la siguiente forma:

$$z = 0 \quad C(t, z) = C_0$$

4.1.1.2 Modelo de Bohart-Adams

Bohart y Adams [76] propusieron un modelo para la adsorción de un componente que ha sido ampliamente usado para describir la adsorción de efluentes líquidos o gaseosos en lechos porosos [77–79]. Este modelo asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad de adsorción residual del adsorbente y a la concentración de la especie que se adsorbe, y que la isoterma de adsorción es rectangular, describiéndose la adsorción mediante una ecuación de velocidad “cuasi-química” (Ec.(13)):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{BA} C (q^* - q) \quad (13)$$

donde el término q^* es el valor de q en equilibrio con C y k_{BA} es la constante cinética de Bohart-Adams.

Para describir la isoterma de adsorción rectangular se tiene que $q^* = q_s$ (valor de saturación) para $C > 0$ y $q^* = 0$ para $C = 0$.

La solución de estas ecuaciones puede expresarse como:

$$\frac{C_b}{C_0} = \frac{\exp(\alpha)}{\exp(\alpha) + \exp(\beta) - 1} \quad (14)$$

donde: C_b es la concentración de ruptura; $\alpha = k_{BA} C_0 \left(t - \frac{L}{v} \right)$; $\beta = \frac{k_{BA} q_s L}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$

Teniendo en cuenta que los términos exponenciales ($\exp(\alpha)$ y $\exp(\beta)$) son, generalmente, mucho mayores que 1 y $t \gg L/v$, la Ec. (14) se puede simplificar de la siguiente forma:

$$\frac{C_0}{C_b} \exp(k_{BA} C_0 t) = \exp(k_{BA} C_0 t) + \exp\left[\frac{k_{BA} q_s L(1-\varepsilon)}{v\varepsilon}\right] \quad (15)$$

Dividiendo por $\exp(k_{BA} C_0 t)$ y tomando logaritmos queda:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) = \frac{k_{BA} q_s (1-\varepsilon)L}{v\varepsilon} - k_{BA} C_0 t \quad (16)$$

Definiendo N como la capacidad de adsorción por unidad de volumen de lecho mediante la Ec. (17) se obtiene la ecuación simplificada y linealizada (18).

$$N = q_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \quad (17)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) = \frac{k_{BA} N L}{v} - k_{BA} C_0 t_b \quad (18)$$

Representando el primer miembro de la Ec. (18) frente al tiempo se obtienen los parámetros N y k_{BA} mediante la ordenada en el origen y la pendiente, y es posible determinar los tiempos de ruptura para diferentes condiciones experimentales. Además, predice el comportamiento para diferentes alturas de lecho y concentraciones de H_2S , por lo que se puede usar como una herramienta para el diseño y escalado de lechos.

4.1.1.3 Relaciones de equilibrio: Isotermas de adsorción

Mediante el ajuste de los datos experimentales (concentración alimentada y capacidad de adsorción en el equilibrio), utilizando las ecuaciones linealizadas de las isotermas de adsorción que se muestran en la Tabla 21, se han obtenido los parámetros que definen la isoterma en cada caso, y se ha calculado el coeficiente de determinación simple para determinar cuáles presentan un mejor ajuste. La isoterma del adsorbente LG 700 PA se midió experimentalmente realizando pruebas de adsorción alimentando distintas concentraciones de sulfuro de hidrógeno mediante dilución con nitrógeno (1980, 1065, 570 y 162 ppmv), y usando 34 g de muestra en cada ensayo.

Isoterma	Ecuación	Forma lineal	Se representa
Lineal	$q^* = K_e \cdot C$ (19)	$q^* = K_e \cdot C$	q^* vs. C
Freundlich	$q^* = K_F \cdot C^n$ (20)	$\ln q^* = \ln K_F + n \ln C$	$\ln q^*$ vs. $\ln C$
Langmuir	$q^* = \frac{q_s \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$ (21)	$\frac{C}{q^*} = \frac{1}{q_s} C + \frac{1}{K_L q_s}$	$\frac{C}{q^*}$ vs. C

Tabla 21. Isotermas de adsorción y sus ecuaciones linealizadas

4.1.1.4 Modelo de Fuerza Impulsora Lineal (LDF, Linear Driving Force)

La velocidad efectiva de adsorción depende tanto de las condiciones de operación (caudal, temperatura, presión, composición) como de la configuración del sistema y de las características físicas del equipo donde se lleva a cabo la adsorción.

En el proceso de adsorción, la velocidad de transporte del adsorbato desde la fase fluida hasta la superficie interna del sólido es la etapa controlante cuando la velocidad de adsorción (en la superficie) es rápida. El modelo LDF (Ec. (22)) representa esta velocidad de transferencia de materia usando la desviación del equilibrio como fuerza impulsora y el coeficiente global de transferencia de materia K_G (s^{-1}). Éste agrupa los efectos de las distintas resistencias individuales, según la Ec. (23), para una partícula esférica de adsorbente [78].

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_G (q^* - q) \quad (22)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{d_p K_e}{6k_g} + \frac{d_p^2 K_e}{60D_e} \quad (23)$$

donde d_p , D_e y k_g son el diámetro de la partícula, el coeficiente de difusión efectivo y el coeficiente externo de transferencia de materia, respectivamente.

El primer miembro de la Ec. (23) representa la resistencia a la transferencia global de materia, el primer término del segundo miembro la resistencia a la transferencia externa, y el segundo término del segundo miembro indica la resistencia a la transferencia de materia interna, incluyendo el coeficiente de difusión efectivo.

En primer lugar, en un lecho fijo las moléculas de adsorbato se transfieren desde el seno del fluido hasta la película adyacente a la superficie de la partícula por convección, lo cual se representa mediante el coeficiente de transferencia de materia externo. Éste se puede obtener usando distintas correlaciones empíricas en función de las propiedades del fluido y el tamaño de partícula, utilizando los números adimensionales de Schmidt (Sc), Reynolds (Re) y Sherwood (Sh) ($Sh = \frac{k_g d_p}{D_m}$) (D_m es el coeficiente de difusión molecular del H_2S (m^2/s) calculado mediante la correlación de Fuller-Schettler-Gridding) [81].

En este estudio, se ha usado la correlación de Ranz-Marshall (Ec.(24)):

$$Sh = 2,0 + 1,8Sc^{1/3}Re^{1/2}; Sc < 400, 1 < Re < 70.000 \quad (24)$$

En el segundo paso, las moléculas de gas penetran en la estructura porosa y son adsorbidas en la superficie interna de la partícula. El proceso de difusión ocurre de forma paralela a través de los poros y de la superficie de la partícula de adsorbente, y se representa mediante el coeficiente de difusión efectivo. Éste se relaciona con el coeficiente de difusión molecular de Knudsen (D_k), según la ecuación de Bosanquet (Ec.(25)):

$$D_e = \frac{\varepsilon}{f_{tor}} \left[\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right]^{-1} \quad (25)$$

donde f_{tor} es el factor de tortuosidad.

La difusión de Knudsen ocurre cuando el tamaño de los poros es muy pequeño, por lo que la trayectoria media libre de la molécula en difusión es mayor que el diámetro del poro. Las colisiones se producen, principalmente, entre las moléculas del gas y de las paredes del poro y no entre las propias moléculas. El coeficiente de difusión de Knudsen (D_k) en poros estrechos depende de la temperatura (T), el peso molecular del adsorbato (M) y el diámetro del poro (d_{poro}), y se evalúa mediante la Ec. (26).

$$D_k = 4850d_{poro} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (26)$$

Solución analítica de Klinkenberg

La solución analítica del balance de materia de la fase gas (Ec. (11)) y la velocidad de adsorción en la fase sólida que integra el lecho (Ec. (22)), se consigue suponiendo una isoterma lineal y expresando estas ecuaciones en forma adimensional, introduciendo las siguientes variables adimensionales:

$$\text{Concentración:} \quad \phi_K = \frac{C}{C_0} \quad (27)$$

$$\text{Carga de adsorbato sobre el adsorbente:} \quad \varphi = \frac{q}{q_s} \quad (28)$$

$$\text{Altura de lecho:} \quad \xi = \frac{K_e K_G Z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (29)$$

$$\text{Tiempo:} \quad \tau_K = K_G \left(t - \frac{Z}{v} \right) \quad (30)$$

De esta forma se tiene:

$$\text{Balance de masa en el lecho:} \quad \frac{\partial \phi_K}{\partial \xi} + \frac{\partial \varphi}{\partial \tau_K} = 0 \quad (31)$$

$$\text{Velocidad de adsorción:} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \tau_K} = \phi_K - \varphi \quad (32)$$

Para estas ecuaciones, la solución analítica dada por la ecuación de Klinkenberg [29] se expresa mediante la Ec. (33):

$$\frac{C}{C_0} \approx \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau_K} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau_K}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (33)$$

siendo $\operatorname{erf}(x)$ es la función error de Gauss, definida por la Ec. (34):

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (34)$$

El modelo se ha implementado y resuelto en Matlab R2010b (MathworksTM).

Solución numérica

El modelo dinámico basado en la fuerza impulsora lineal (modelo LDF) y una isoterma de adsorción no lineal sólo puede resolverse mediante el uso de métodos numéricos. Por ello, ha sido configurado y resuelto usando el paquete comercial Aspen Adsorption V7.1. Las principales hipótesis aplicadas al proceso de adsorción para su simulación son las siguientes: (1) se desprecia la pérdida de carga a través de las tuberías, y sólo se considera la producida en el lecho de adsorción; (2) el único componente del gas que es adsorbido es el H₂S (no se adsorben ni el metano ni el dióxido de carbono); (3) se desprecia la dispersión axial en el lecho de adsorbente; (4) se supone que se trata de un proceso isoterma en el que no tienen lugar reacciones químicas; (5) el lecho se considera homogéneo, compuesto de partículas esféricas y de diámetro de partícula constante en todo el lecho, tomando un valor medio de 2 mm, ya que el rango de diámetro de partícula usado experimentalmente es de 2,83–1,41 mm.

Para llevar a cabo la simulación se requieren dos etapas diferenciadas. En primer lugar, se introducen los datos experimentales de concentración frente a capacidades de adsorción, para determinar los parámetros de las isothermas. Al importar los resultados experimentales en Aspen Adsorption se especifica la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase gas (B1.C (“H2S”) kmol/m³) como variable manipulada y la carga en el sólido (B1W (“H2S”) kmol/kg) como variable medida. Para realizar el ajuste se ha utilizado el algoritmo de regresión no lineal denominado NL2SOL. Se trata de un método que emplea la minimización de la suma de residuos al cuadrado como criterio de optimización, con una variación del algoritmo del método de Newton.

Una vez conocidos los parámetros de la isoterma de adsorción de H₂S, en una segunda etapa, se estiman los coeficientes de transferencia de materia para cada concentración ensayada mediante las curvas de ruptura obtenidas en el laboratorio. Se ha simulado empleando estimaciones dinámicas mediante el algoritmo NL2SOL.

Se parte de una simulación de un diagrama de flujo simple compuesto por la alimentación, el lecho de adsorbente y la corriente de producto, y se le añade un módulo de estimación. En éste último, se especifica que se desea estimar el coeficiente de transferencia de materia, y se introducen los datos de las curvas de ruptura experimentales.

El método de discretización que utiliza el programa para realizar los balances oportunos es el UDS1 con 20 nodos de aproximación.

4.1.2 Resultados y discusión

4.1.2.1 Resultados de la aproximación de Bohart-Adams

Los parámetros del modelo, como la constante cinética y la capacidad adsorbente, se han obtenido mediante ajuste, usando los datos teóricos y experimentales, y obteniendo unos valores de $67,10 \text{ m}^3/\text{kg min}$ para k_{BA} y $3,27 \text{ kg/m}^3$ para N . Para ello, se representaron los valores de $\ln(C_0/C_b-1)$ frente al tiempo usando los datos experimentales del adsorbente LL 900 A para el lecho de 70 mm de altura con una concentración inicial de 2036 ppmv de H_2S , y se ajustó a una recta por el método de regresión de mínimos cuadrados (Fig. 33). Se determinó el valor de la pendiente y la ordenada en el origen obteniéndose unos valores de $-0,207$ y $9,874$, respectivamente, y un coeficiente de determinación simple (r^2) de $0,95$.

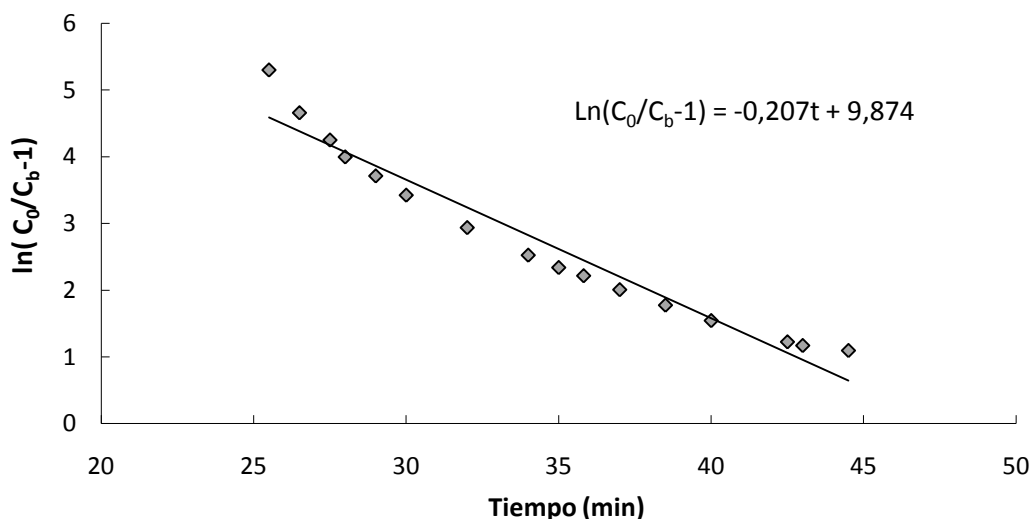


Fig. 33. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Bohart-Adams: LL 900 A, L =70 mm

Con estos parámetros (constante cinética y capacidad adsorbente) calculados para un caso experimental, se han simulado las curvas de ruptura de distintos casos. La Fig. 34 representa las curvas de ruptura experimentales para el adsorbente LL 900 A y las simuladas con el modelo de Bohart-Adams, a diferentes alturas de lecho (7, 11 y 13 cm) y a dos concentraciones de entrada distintas (C_0), 2036 ppmv con las dos primeras alturas y 2274 ppmv con 13 cm de lecho.

Como puede observarse, el modelo simula adecuadamente las curvas de ruptura, proporcionando unos tiempos de ruptura similares a los experimentales. Para una concentración de ruptura de 200 ppmv los tiempos de ruptura simulados y experimentales se muestran en la Tabla 22.

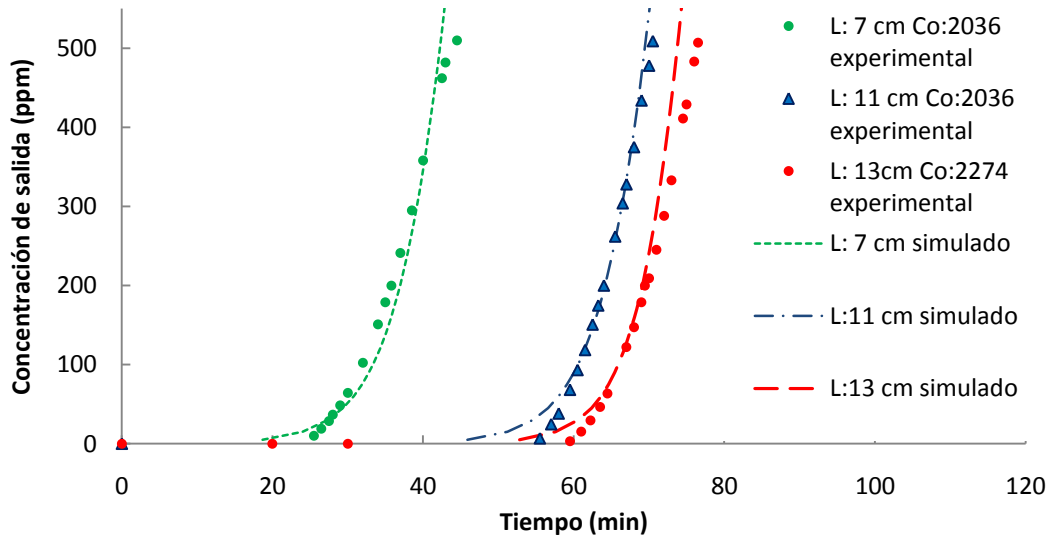


Fig. 34. Comparación de las curvas de ruptura experimentales y simuladas para LL 900 A

	L = 7 cm	L = 11 cm	L = 13 cm
	$C_0 = 2036$ ppmv	$C_0 = 2036$ ppmv	$C_0 = 2274$ ppmv
t_{200} experimental (min)	35,8	64,0	69,4
t_{200} simulado (min)	37,0	64,7	69,1

Tabla 22. Tiempos de ruptura experimentales y simulados para el adsorbente LL 900 A

Para el adsorbente LF 900 A se ha realizado la misma simulación, calculando los parámetros para una altura de lecho de 7 cm y obteniendo la curva de ruptura para el lecho de 11 cm. En esta ocasión, la concentración de H_2S en el gas de entrada al lecho fue de 2274 ppmv. El parámetro k_{BA} ajustado es igual a $79,96 \text{ m}^3/\text{kg min}$ y N es $3,27 \text{ kg/m}^3$. En la Fig. 35 se pueden apreciar las curvas experimentales y simuladas obtenidas.

Mediante el modelo de Bohart-Adams se consigue obtener buenas correlaciones entre los tiempos de ruptura experimentales y simulados para concentraciones de salida por encima de 50 ppmv. Por tanto, este modelo puede usarse satisfactoriamente para la determinación de los tiempos de ruptura. Sin embargo, el modelo no ajusta bien en la zona inicial de la curva, para concentraciones inferiores a 50 ppmv, ya que al representar los valores de $\ln(C_0/C-1)$ frente al tiempo para obtener los parámetros necesarios no se aproxima a una línea recta.

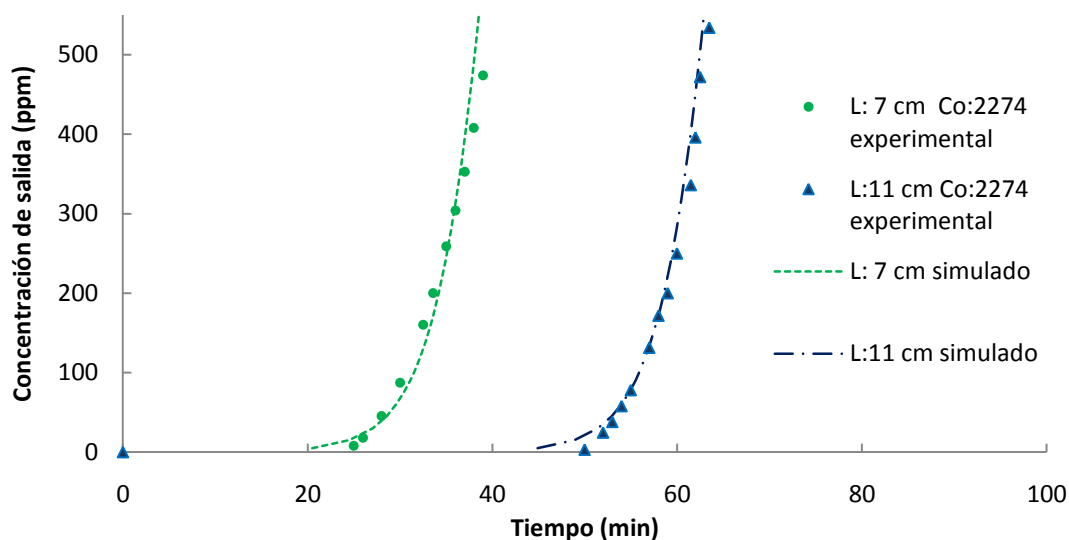


Fig. 35. Comparación de las curvas de ruptura experimentales y simuladas para LF 900 A

Adicionalmente, la Fig. 36 muestra las curvas de ruptura para el adsorbente LG 700 PA ensayado con una altura de lecho de 10 cm y a una concentración inicial de 1980 ppmv. En este caso, los parámetros calculados N y k_{BA} tienen un valor de $5,58 \text{ kg/m}^3$ y $10,18 \text{ m}^3/\text{kg min}$, respectivamente, pero el coeficiente de determinación simple (r^2) es de sólo 0,66, por lo que el ajuste es peor comparado con los resultados anteriores. Los datos para el ajuste se ampliaron por encima de la concentración de 500, cubriendo el rango de concentraciones hasta 1980 ppmv, y de esta forma r^2 aumentó hasta 0,92. A continuación, con los parámetros estimados, se simulaban las curvas de ruptura variando la concentración de H_2S alimentada (1065 y 570 ppmv), observándose que las curvas simuladas no coincidían con las experimentales. Por ejemplo, el tiempo de ruptura a 200 ppmv simulado para una concentración de H_2S alimentado de 570 ppmv fue de 374 min, mientras que, experimentalmente fue de aproximadamente 151 min, siendo mucho mayor el tiempo de ruptura predicho que el experimental.

Aunque el método de Bohart-Adams muestra un buen ajuste de las curvas de ruptura a distintas alturas de lecho, al variar la concentración alimentada de H_2S no presenta una buena estimación de las mismas. Esto es debido a la simplificación de considerar que la isoterma es rectangular o irreversible, pues de esta forma se supone que el adsorbente tiene la misma capacidad de adsorción en todos los casos, independientemente de la concentración alimentada.

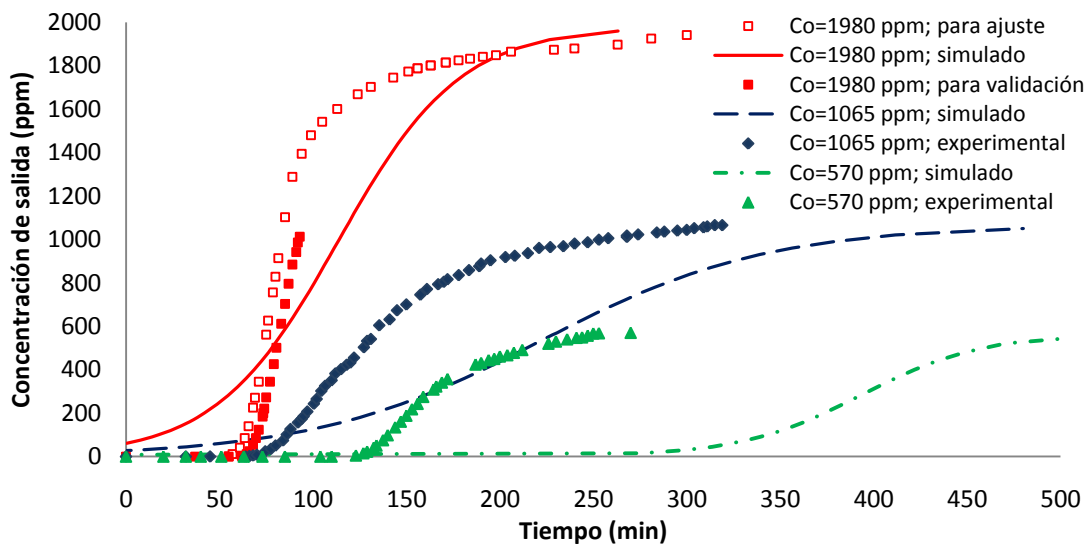


Fig. 36. Curvas de ruptura simuladas con el modelo de Bohart-Adams a distintas concentraciones

4.1.2.2 Resultados de la solución analítica de Klinkenberg

Se han simulado las curvas de ruptura del adsorbente LG 700 PA con cuatro concentraciones de entrada de sulfuro de hidrógeno distintas (162, 570, 1065 y 1980 ppmv) y un caudal alimentado de 1,1 L/min (Fig. 37). El reactor de lecho fijo empleado se trata de un lecho cilíndrico vertical de 30 mm de diámetro y 100 mm de altura. Todos los parámetros usados para los cálculos y simulación se muestran en la Tabla 23.

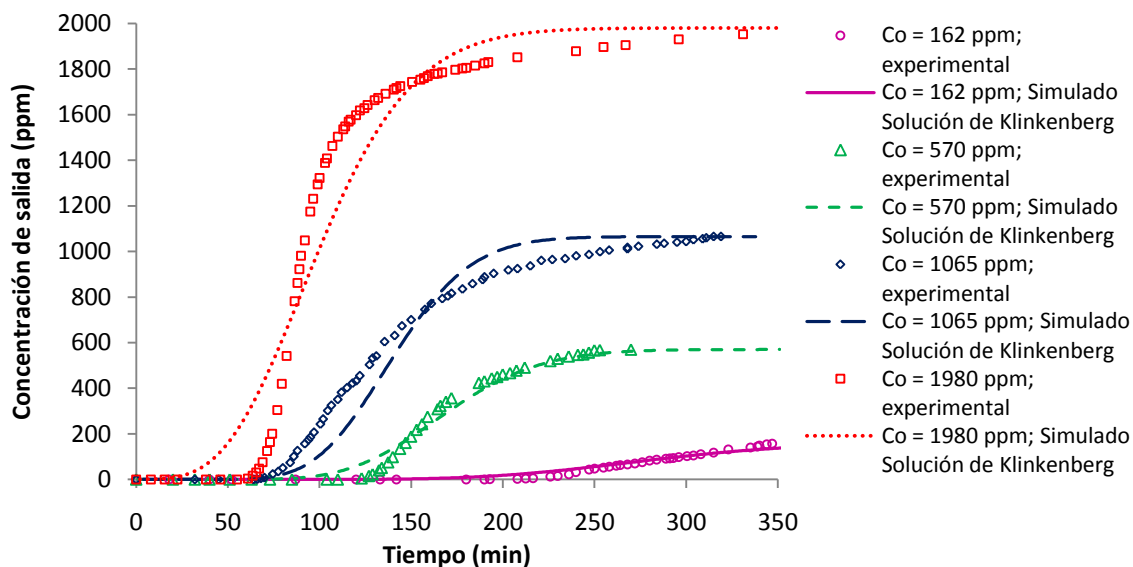


Fig. 37. Curvas de ruptura experimentales y simuladas con la solución de Klinkenberg

Parámetro	Valor	Unidad
Densidad real	2505,4	kg/m ³
Densidad aparente	481,0	kg/m ³
Porosidad del lecho	0,808	-
Porosidad de la partícula	0,21	-
Altura de lecho	0,10	m
Diámetro de lecho	0,03	m
Caudal alimentado	1,83E-05	m ³ /s
Diámetro de partícula	0,002	m
Diámetro de poro	6,52E-09	m
Factor de tortuosidad	3	-
Densidad del gas	1,1012	kg/m ³
Viscosidad gas	1,32E-05	kg/m·s

Tabla 23. Datos empleados en las simulaciones

Las constantes de equilibrio (K_e) se calcularon mediante el ajuste de los datos experimentales a la isoterma lineal: 8262'4,11245'9,13726'2 y 22721'4 m³gas/m³ adsorbente para las concentraciones alimentadas de 1980, 1065, 570 y 162 ppmv, respectivamente, en los que los coeficientes globales de transferencia de materia calculados fueron $5'55 \cdot 10^{-3}$, $4'08 \cdot 10^{-3}$, $3'34 \cdot 10^{-3}$ y $2'02 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. El coeficiente externo de transferencia de materia calculado fue $4'81 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$.

En la Fig. 37 se puede observar que las pendientes de las curvas de ruptura a distintas concentraciones de H₂S alimentado no son muy similares a las obtenidas experimentalmente. La mayor pendiente de las curvas reales al principio sugiere mayor transferencia de materia que al final, donde la pequeña pendiente indica que la velocidad de adsorción se vuelve muy pequeña cuando el adsorbente se aproxima al equilibrio. De hecho, las curvas de ruptura predichas mediante el modelo de Klinkenberg son simétricas y éstas no ajustan bien a diferentes concentraciones de H₂S alimentado, especialmente a altas concentraciones.

4.1.2.3 Ajuste de la isoterma de adsorción

Con el fin de obtener los parámetros que definen la isoterma de adsorción del adsorbente LG 700 PA, la relación entre la concentración alimentada y la capacidad de adsorción, se registraron las curvas de ruptura con distintas concentraciones iniciales (1980, 1065, 570 y 162 ppmv) y, a partir de éstas, se calculó la capacidad de adsorción en cada caso (9'91, 7'26, 4'74 y 2'23 mg H₂S/g, respectivamente).

Las constantes de la isoterma de adsorción se estimaron usando la pendiente y la ordenada en el origen para cada ajuste. Representando el logaritmo de la capacidad de adsorción frente al logaritmo de la concentración, y ajustando a una recta (Fig. 38), se obtuvieron los parámetros de la isoterma de adsorción de Freundlich (Ec.(35)):

$$q^* = 0,1039 \cdot C^{0,6036} \quad (35)$$

Estos dos parámetros se introdujeron como datos en Aspen en las unidades apropiadas (0,0835 m³/kg y 0,6036).

También, se realizó el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir, presentando en este caso un ajuste algo peor (Fig. 38). Los parámetros introducidos en el simulador fueron $4,41 \cdot 10^{-4}$ kmol/kg y 20825,09 m³/kmol.

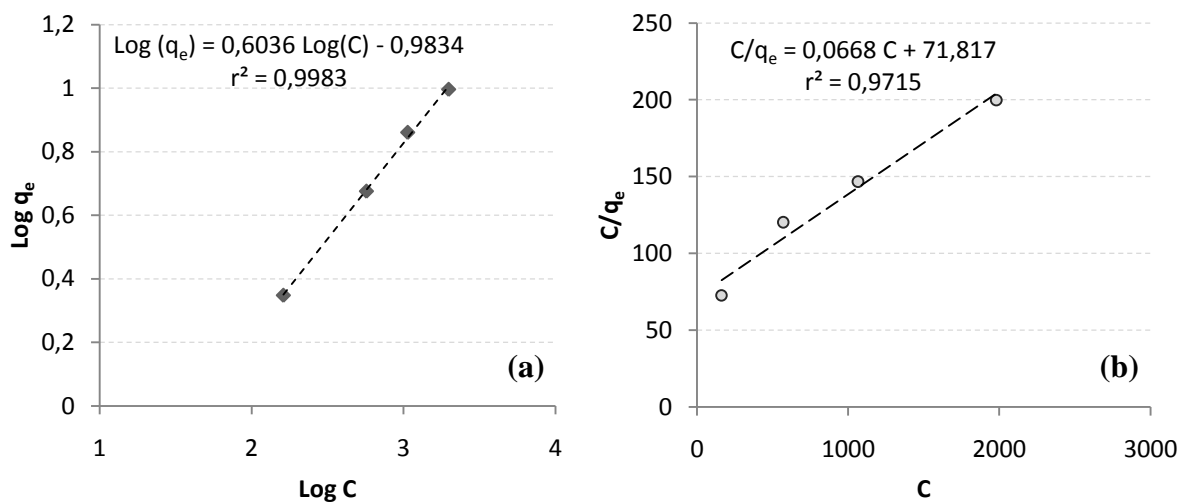


Fig. 38. Ajuste de los datos experimentales a una isoterma de Freundlich (a) y de Langmuir (b)

La isoterma de Freundlich mostró el mejor ajuste, con un coeficiente de determinación simple de 0,998, frente a 0,971 de la isoterma de Langmuir.

Adicionalmente, se ajustaron los parámetros de la isoterma de Freundlich mediante la herramienta “Static Isotherm” en Aspen Adsim y el módulo de estimación, utilizando los datos experimentales. Para la estimación de los parámetros de la isoterma, se especificó que el sistema estudiado es gaseoso y que se quería aproximar a la isoterma de Freundlich, dependiente de la concentración.

Para realizar el ajuste se utilizó el algoritmo NL2SOL, y los parámetros estimados fueron 0,0688 m³/kg y 0,5841, con una tolerancia de 10^{-6} .

En la Fig. 39 se muestra la representación de los datos experimentales, así como la isoterma con los parámetros calculados mediante regresión y con los parámetros simulados.

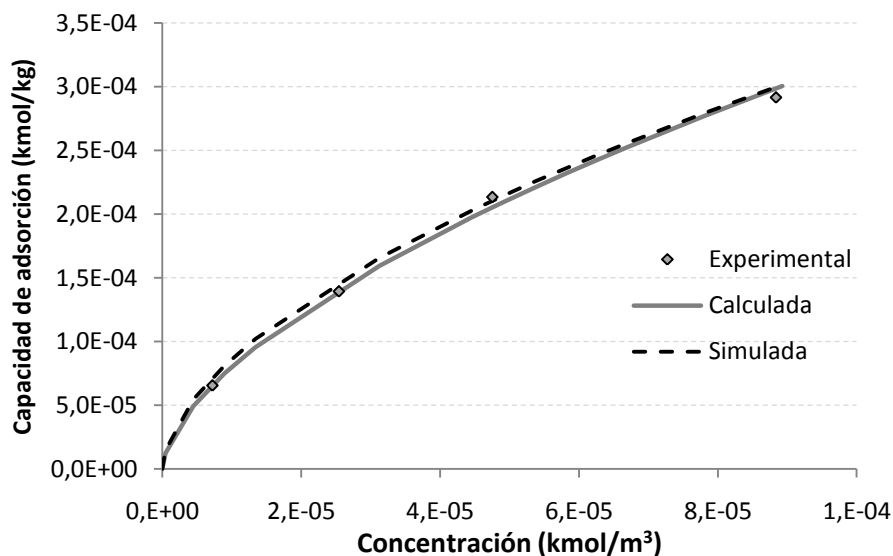


Fig. 39. Representación de la isoterma de LG 700 PA con ajuste a la isoterma de Freundlich

4.1.2.4 Estimación dinámica de los coeficientes de transferencia de materia

Una vez conocidos los parámetros de la isoterma de adsorción de H_2S , se estimaron los coeficientes de transferencia de materia para cada concentración ensayada mediante las curvas de ruptura obtenidas en el laboratorio. Se simuló empleando estimaciones dinámicas mediante el algoritmo NL2SOL.

Para ello, se partió de una simulación de un diagrama de flujo simple compuesto por la alimentación, el lecho de adsorbente y la corriente de producto y se le añadió un módulo de estimación. En éste último, se especificó que se deseaba estimar el coeficiente de transferencia de materia, se introdujeron los datos de las curvas de ruptura experimentales y se detallaron las opciones de cálculo de la estimación. El reactor de lecho fijo se trataba de un lecho cilíndrico vertical de 30 mm de diámetro y 100 mm de altura, usando un caudal de biogás de 1,1 L/min, con una porosidad del lecho de $0,808 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de lecho y una densidad aparente de $481 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Los resultados obtenidos de las distintas estimaciones del coeficiente de transferencia de materia se muestran en la Tabla 24. Para predecir las curvas de ruptura se usó el modelo LDF (Ec. (22)), empleando los coeficientes de transferencia de materia estimados, junto con el balance de masa diferencial en el lecho descrito por la Ec. (11) y el ajuste de la isoterma de Freundlich (Ec.(35)).

Concentración (ppmv)	Coefficiente de transferencia de materia (s^{-1})
1980	$1,92 \cdot 10^{-3}$
1065	$1,17 \cdot 10^{-3}$
570	$1,58 \cdot 10^{-3}$
162	$1,15 \cdot 10^{-3}$

Tabla 24. Coeficientes de transferencia de materia estimados para cada concentración ensayada

4.1.2.5 Resultados del modelo LDF con una isoterma no lineal

En la Fig. 40 se presentan los resultados de las simulaciones de las curvas de ruptura y las obtenidas experimentalmente a cuatro concentraciones de entrada diferentes. El ajuste se llevó a cabo utilizando el mismo coeficiente global de transferencia de masa para todas las curvas (el obtenido a 570 ppmv y codificado mediante la adición de 'r1') y también con los valores indicados en la Tabla 24. Se puede observar que las curvas de ruptura simuladas apenas cambian.

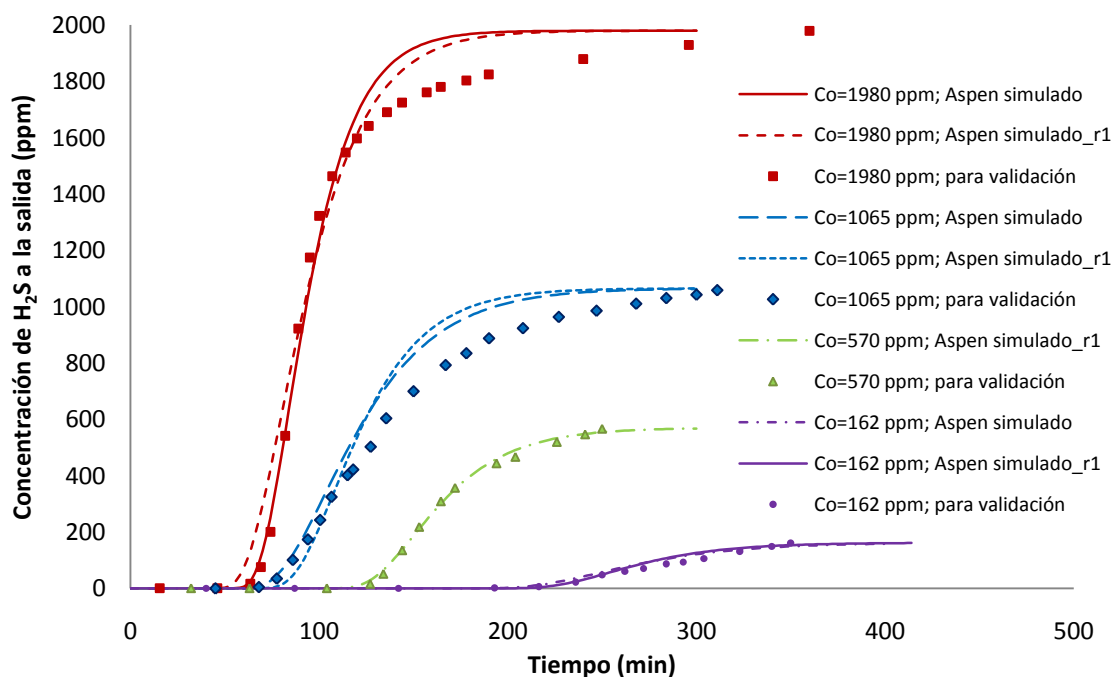


Fig. 40. Curvas de ruptura experimentales y simuladas en Aspen Adsorb

Las curvas predichas se ajustan bien a los datos experimentales, aunque en la zona superior, correspondiente a concentraciones de H₂S a la salida próximas a la de la entrada, las curvas simuladas se desvían de las curvas experimentales. Por lo que para describir completamente la dinámica de adsorción del sistema se debe tener en cuenta un modelo más riguroso que la aproximación LDF usada. Sin embargo, se puede concluir que el modelo

LDF, que usa un coeficiente global de transferencia de masa, y tiene en cuenta una isoterma no lineal, proporciona una aproximación adecuada del proceso de adsorción.

Se obtuvieron unos valores más bajos de K_G en comparación con los obtenidos utilizando la solución Klinkenberg y, sin embargo, parece que las curvas predichas analíticamente (Fig. 5) requieren un valor todavía más alto del coeficiente global de transferencia de masa para que las pendientes de sus curvas fueran más pronunciadas, probablemente debido más a la utilización de una isoterma lineal que al coeficiente K_G .

4.1.3 Conclusiones

En este apartado, se ha estudiado la respuesta dinámica de varios de los adsorbentes ensayados experimentalmente, pero sobre todo del adsorbente LG 700 PA, con el que se obtuvo una capacidad de adsorción más alta.

El modelo de Bohart-Adams emplea una isoterma rectangular y supone que la velocidad en la superficie es el paso limitante. En cambio, las simulaciones llevadas a cabo usando el modelo de fuerza impulsora lineal (LDF) tienen en cuenta la isoterma no lineal (de Freundlich, en este caso) y asume la transferencia de masa como etapa controlante de la adsorción. El ajuste fue mucho mejor usando el modelo LDF resuelto con la ayuda de Aspen Adsorption. La pendiente de las curvas de ruptura aumenta con la concentración de H_2S alimentada y su forma apenas varía al aumentar la longitud del lecho, desplazándose casi en paralelo. Esto es razonable ya que la masa de adsorbente varía proporcionalmente con la longitud de lecho.

El modelo de Bohart-Adams podría predecir los tiempos de ruptura de forma aceptable tomando para el ajuste la zona central de la curva, que es la parte más pronunciada. Sin embargo, en la zona inicial y final la extrapolación a otras alturas no se ajusta bien. Tampoco da una buena estimación al variar la concentración alimentada, ya que considera una isoterma rectangular (irreversible).

Para mejorar las predicciones de las curvas de ruptura se usó el modelo LDF, el cual incluye, de una forma simple, los fenómenos de transferencia de materia. La solución analítica de Klinkenberg requiere la suposición de una isoterma lineal, la cual no es realista, y las curvas de ruptura se desvían de las experimentales. El modelo LDF que usa una isoterma no lineal fue resuelto numéricamente con la ayuda de Aspen Adsorption V7.1, el cual permite estimar los coeficientes globales de transferencia de materia a partir de datos experimentales.

Éste último modelo realiza una buena predicción de las curvas de ruptura para distintas concentraciones de H₂S en el biogás alimentado, aunque aún mejorable.

4.2. Modelado y simulación incluyendo dispersión axial

Con el objetivo de predecir las curvas de ruptura del lecho fijo para la adsorción de H₂S introduciendo el efecto de la dispersión axial, se ha planteado, implementado y resuelto numéricamente un modelo matemático con la ayuda del software Comsol Multiphysics. Se trata de un modelo de flujo en pistón, que incluye dispersión axial y utiliza una isoterma no lineal, basado en la aproximación LDF (modelo de Fuerza Impulsora Lineal). Como se muestra más adelante, las curvas de ruptura simuladas se ajustan muy bien a los datos experimentales y son claramente mejores que las predicciones obtenidas en Aspen Adsorption, en las que se asumió flujo en pistón ideal. La comparación entre los modelos actuales y anteriores, así como un análisis de sensibilidad del modelo y los parámetros de funcionamiento, revela que el coeficiente de transferencia de masa global se suele subestimar cuando se desprecia la dispersión axial en el escalado a partir de la escala de laboratorio. Por lo tanto, la dispersión axial es importante para el diseño del lecho.

4.2.1 Modelo matemático

Para llevar a cabo la predicción de las curvas de ruptura es necesario tener en cuenta el balance de materia de la fase gaseosa en el lecho de adsorción, el balance de materia en el interior de la partícula de adsorbente y la isoterma de adsorción, de forma que sea posible estimar el tiempo que tarda el frente de onda en atravesar el lecho. El modelo LDF utilizado tiene en cuenta la transferencia de materia externa, la difusión en los poros, la dispersión axial y la isoterma no lineal. Para el desarrollo del modelo planteado se ha supuesto que la dispersión radial y los cambios en la velocidad del fluido son despreciables, las partículas de adsorbente son esféricas, y de tamaño y densidad uniforme (la porosidad es constante en el lecho), así como condiciones isotermas.

El balance de materia para la fase gas en el lecho de adsorción, que incluye el término de dispersión axial, flujo convectivo, acumulación en la fase fluida y velocidad de adsorción en las partículas, se representa por la Ec. (36) para un volumen diferencial de la columna de adsorción.

$$-D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{(1 - \varepsilon) \partial q}{\varepsilon \partial t} = 0 \quad (36)$$

donde:

q : carga de H₂S en el pellet de adsorbente expresada en mol/kg

ρ_b : densidad aparente del lecho (kg/m³)

D_z : coeficiente de dispersión axial (m²/s)

Los efectos de los mecanismos que contribuyen a la mezcla axial se tienen en cuenta con el coeficiente de dispersión axial (D_z), que se ha estimado mediante la correlación de Wakao y Funazkri [82] (Ec. (37)).

$$\frac{\varepsilon D_z}{D_m} = 20 + 0,5 ScRe \quad (37)$$

El modelo LDF (Ec. (22)) y las ecuaciones para los cálculos de los parámetros necesarios para su resolución (Ecs. (23), (25) y (26)), fueron detallados en el apartado 4.1.1.4. En este caso, el coeficiente de transferencia de materia externo (k_g) se ha calculado a partir de la correlación de Wakao [83] (Ec.(38)), recomendada para el modelado de lechos fijos de adsorción cuando se incluye el término de dispersión axial.

$$Sh = 2,0 + 1,1Sc^{1/3}Re^{0,6} \quad (38)$$

Como se verá más adelante, el coeficiente global de transferencia de materia y el de dispersión axial tienen un efecto similar sobre la respuesta transitoria en el lecho.

Para definir el equilibrio de adsorción se usan los parámetros de las isothermas de Freundlich y Langmuir obtenidos anteriormente en el apartado 4.1.2.3 [84,85] mediante el ajuste de los datos experimentales (concentración de alimentación y capacidad de adsorción en el equilibrio).

Para un lecho de adsorción inicialmente libre de adsorbato y para un escalón en la entrada, las condiciones iniciales y de contorno son las siguientes:

$$t \leq 0: \quad C = 0, q = 0 \quad \text{para} \quad 0 \leq z \leq L$$

$$z = 0: \quad C = C_0 \quad \text{para} \quad t > 0$$

$$z = L: \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{para} \quad t > 0$$

La Tabla 25 muestra las variables adimensionales con las cuales las Ecs. (22), (36), (20) y (21) se convierten en las ecuaciones adimensionales (39)-(42).

Concentración en el gas	$x = \frac{C}{C_0}$
Carga de adsorbato en el adsorbente	$y = \frac{q}{q_0^*}$
Distancia axial	$l = \frac{z}{L}$
Tiempo	$\tau = \frac{t \cdot v}{L}$
Coefficiente de distribución	$D_g = \frac{(1 - \varepsilon)\rho_b \cdot q_0^*}{\varepsilon \cdot C_0}$
Coefficiente de transferencia de materia	$S = \frac{K_G \cdot L}{v}$
Número de Peclet	$Pe = \frac{L \cdot v}{D_z}$

Tabla 25. Variables adimensionales usadas para la implementación en Comsol

$$\text{Balance de materia global} \quad -\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial l^2} + \frac{\partial x}{\partial l} + \frac{\partial x}{\partial \tau} + D_g \frac{\partial y}{\partial \tau} = 0 \quad (39)$$

$$\text{Velocidad de adsorción} \quad \frac{\partial y}{\partial \tau} = S(y^* - y) \quad (40)$$

$$\text{Isoterma de Freundlich} \quad y^* = \frac{K_F \cdot (C_0 \cdot x)^n}{q_0^*} \quad (41)$$

$$\text{Isoterma de Langmuir} \quad y^* = \frac{q_s \cdot K_L \cdot C_0 \cdot x}{(1 + K_L \cdot C_0 \cdot x)q_0^*} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \text{Condiciones de contorno} \quad t = 0: \quad & x = 0, y = 0 \quad (0 \leq l \leq 1) \\ z = 0: \quad & x = 1 \quad (t > 0) \\ z = L: \quad & \frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad (t > 0) \end{aligned}$$

El modelo se ha resuelto en Comsol Multiphysics 4.3a utilizando el módulo de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (PDE coefficient form), que es dependiente del tiempo y unidimensional. Este software usa el método de los elementos finitos para resolver las ecuaciones diferenciales parciales numéricamente, usando el vector variable u :

$$e_a \frac{d^2u}{dt^2} + d_a \frac{du}{dt} + \nabla(-c\nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \nabla u + au = f \quad (43)$$

donde, para el sistema de ecuaciones planteado, los parámetros de la ecuación general son los siguientes:

$$e_a = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad d_a = \begin{bmatrix} 1 & D_g \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad c = \begin{bmatrix} 1/Pe & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \alpha = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \gamma = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad a = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & S \end{bmatrix} \quad f_{Freu} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{S K_F (C_0 x)^n}{q_0^*} \end{bmatrix} \quad f_{Lang} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{S q_s K_L C_0 x}{(1 + K_L C_0 x) q_0^*} \end{bmatrix}$$

Condiciones de contorno:

En $l=0$ Condición tipo Dirichlet ($u=r$): $r = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$

En $l=1$ Condición Flux-Source: ($-n(-c\nabla u - \alpha u + \gamma) = g - q_a u$):

$$q_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad g = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

donde e_a es el coeficiente de masa, d_a es un coeficiente de amortiguación, c es el coeficiente de difusión, α es el coeficiente convectivo de flujo conservativo, β es el coeficiente de convección, a es el coeficiente de adsorción, γ es el término fuente de flujo conservativo y f es el término fuente. Éste último término (f) hace referencia a las isothermas de Freundlich (f_{Freu}) y Langmuir (f_{Lang}). En la condición de contorno para $l=1$, $z=L$ (condición de contorno de Neumann), n es el vector normal, q_a el coeficiente de adsorción de contorno y g es el término fuente de contorno.

Para desarrollar la simulación y el diseño del proceso de adsorción en lecho fijo a partir del modelo matemático planteado, es necesario conocer las características físicas del adsorbente (densidad, tamaño de poro y de partícula), del adsorbato (difusividad molecular) y del sistema experimental (dimensiones y porosidad del lecho), así como las condiciones de operación definidas para la realización de los experimentos (velocidad, tamaño de partícula, temperatura y concentración de alimentación). Los parámetros usados para los cálculos y simulaciones en Comsol se muestran en la Tabla 23. Además, se ha realizado un estudio paramétrico variando los parámetros más influyentes del modelo.

4.2.2 Resultados y discusión

4.2.2.1 Simulación con distintas concentraciones alimentadas

En la Fig. 41 se muestran las curvas de ruptura experimentales y simuladas con las isothermas de Langmuir y de Freundlich para distintas concentraciones de H_2S del gas alimentado, manteniendo el resto de parámetros constantes.

Las curvas de ruptura obtenidas se encuentran próximas a las experimentales en ambas simulaciones, presentando un buen ajuste. En general, la isoterma de Freundlich proporciona curvas de ruptura más similares a las experimentales, ya que el tramo final de las curvas presenta una forma más redondeada, mientras que las curvas obtenidas con la isoterma de Langmuir son más simétricas. La isoterma de Langmuir sólo presenta un mejor ajuste que la de Freundlich para una concentración de 1980 ppmv, sobre todo en el primer tramo de la curva, hasta alcanzar 1300 ppmv. En la Fig. 41, tanto el coeficiente de dispersión axial ($5,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) como los coeficientes globales de transferencia de materia ($7,89 \cdot 10^{-3}$, $5,80 \cdot 10^{-3}$, $4,75 \cdot 10^{-3}$ y $2,87 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ correspondientes a las concentraciones alimentadas de 1980, 1065, 570 y 162 ppmv, respectivamente) se han determinado con la ayuda de correlaciones empíricas (Ecs. (37) y (38), respectivamente), y no usando los puntos experimentales mostrados.

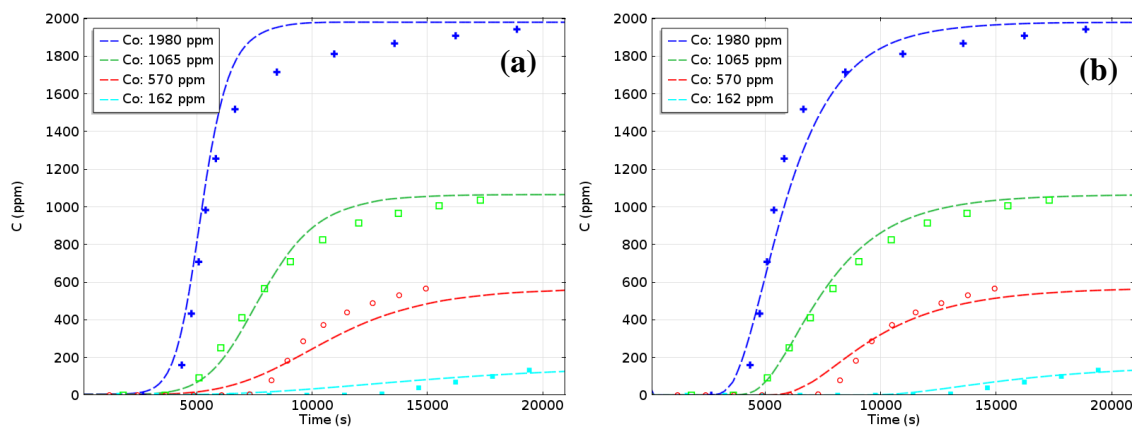


Fig. 41. Curvas de ruptura experimentales y simuladas del adsorbente LG 700 PA usando la isoterma de Langmuir (a) y de Freundlich (b)

La pendiente de las curvas de ruptura aumenta con la concentración alimentada tanto en las curvas reales como las simuladas, debido a que se tiene una mayor velocidad de transferencia de materia que en el final, donde la pequeña pendiente indica que la velocidad de adsorción se hace muy pequeña cuando el adsorbente está cerca de la saturación. Sin embargo, la curva experimental es aún más redondeada que la simulada. Esto puede ser

debido no sólo a una fuerza impulsora inferior sino también una mayor resistencia a la difusión a través de los poros, porque éstos se saturan, disminuyendo así el coeficiente global de transferencia de masa. Este efecto de K_G en la forma de la curva de ruptura también se muestra en el siguiente análisis de sensibilidad.

Se ha realizado un estudio variando estos parámetros para observar cómo influyen en la forma de las curvas de ruptura. En el modelo del lecho de adsorción descrito, los parámetros más influyentes se pueden dividir en parámetros calculados mediante correlaciones (coeficiente global de transferencia de materia y de dispersión axial) y parámetros de operación fijados por las condiciones de operación (concentración alimentada, velocidad del gas, altura y porosidad del lecho). De este modo, se realizó un análisis de sensibilidad variando estos parámetros para investigar su efecto en el comportamiento de adsorción dinámica. Como caso base se tomó el simulado con la isoterma de Freundlich a una concentración inicial de 1980 ppmv de H_2S , donde k_g es 0,0458 m/s, D_e es $1,16 \cdot 10^{-6}$ m²/s, K_G es $7,89 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹, D_Z es $5,4 \cdot 10^{-4}$ m²/s y el número de Peclet es 5,93.

4.2.2.2 Efecto de los parámetros calculados mediante correlaciones empíricas

Se estudió el efecto de la variación del coeficiente global de transferencia de materia y el coeficiente de dispersión axial fijando las variables de operación, aunque hay que señalar que los parámetros de entrada del modelo están relacionados entre sí.

La Fig. 42 muestra las curvas de ruptura simuladas utilizando los coeficientes globales de transferencia de materia previamente determinados considerando flujo en pistón ideal [85] (solución analítica de Klinkenberg ($5,55 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹) y la solución numérica mediante Aspen Adsorption ($1,92 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹)), junto con el valor calculado ($7,89 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹) y el coeficiente de dispersión axial obtenido por medio de la correlación de Wakao Funazkri (Ec. (37)) en el presente estudio ($5,4 \cdot 10^{-4}$ m²/s). La pendiente de la curva de ruptura aumenta con el coeficiente global de transferencia de materia debido a la disminución en la resistencia de la transferencia de masa y, por lo tanto, la velocidad de adsorción es más rápida. Sin embargo, la dispersión axial hace que la pendiente de la curva de ruptura sea menos pronunciada. Los modelos utilizados en el estudio anterior ignoran los efectos de dispersión axial [85], y la predicción de la curva de ruptura es peor que la que se obtiene teniendo en cuenta la dispersión axial. Por lo tanto, el efecto del modelo de flujo en el comportamiento dinámico de la adsorción es claro y no debe ser ignorado para fines de diseño a través del escalado.

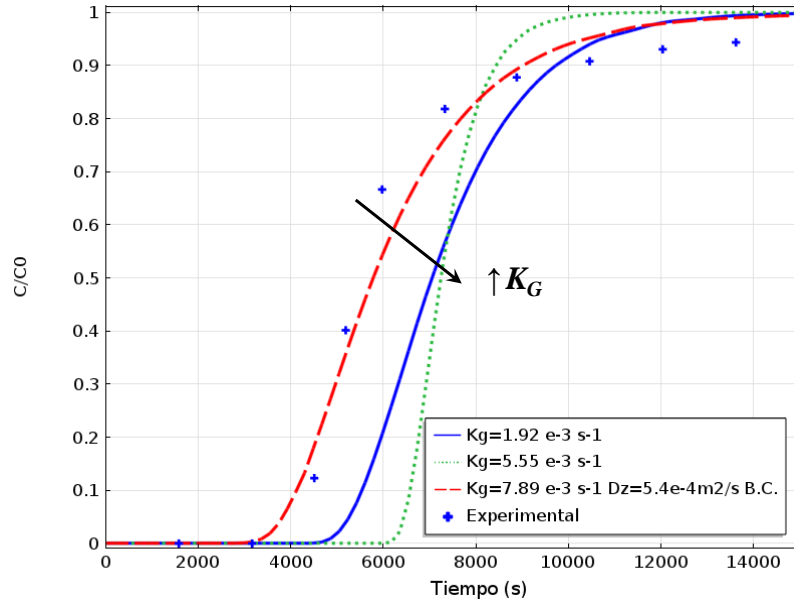


Fig. 42. Curvas de ruptura simuladas variando el coeficiente global de transferencia de materia

La Tabla 26 muestra los coeficientes globales de transferencia de materia determinados sin y con dispersión axial.

Concentración de H ₂ S alimentada (ppmv)	Coeficiente global de transferencia de materia (s ⁻¹)		
	Sin dispersión axial		Con dispersión axial
	Modelo de Klinkenberg (isoterma lineal)	Modelo LDF en Aspen (isoterma de Freundlich)	Modelado en Comsol (isoterma de Freundlich)
1980	5,55 · 10 ⁻³	1,92 · 10 ⁻³	7,89 · 10 ⁻³
1065	4,08 · 10 ⁻³	1,17 · 10 ⁻³	5,80 · 10 ⁻³
570	3,34 · 10 ⁻³	1,58 · 10 ⁻³	4,75 · 10 ⁻³
162	2,02 · 10 ⁻³	1,15 · 10 ⁻³	2,87 · 10 ⁻³

Tabla 26. Coeficientes de transferencia de materia estimados según la solución analítica de Klinkenberg y las numéricas de Aspen Adsorption y de Comsol

Una variación en el coeficiente de dispersión axial de, aproximadamente, $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ con respecto al caso base tiene un efecto significativo sobre la forma de curva de ruptura en el modelado a escala de laboratorio (Fig. 43). Al aumentar el coeficiente de dispersión axial desde $3 \cdot 10^{-4}$ hasta $7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ el número de Peclet disminuye desde 10,7 hasta 4,6. De esta manera, el patrón de flujo se aleja del modelo de flujo en pistón ideal, y la pendiente de las curvas disminuye. Escalando hasta $10 \text{ m}^3/\text{h}$ de biogás (tratados en una planta piloto, con un diámetro de lecho de 0,37 m y una altura de 3,0 m) la dispersión axial podría ser despreciada ya que el número de Peclet es superior a 100. Sin embargo, los valores de los coeficientes de transferencia de masa calculados para el modelo Klinkenberg y Aspen Adsorption en el

estudio anterior estarían subestimados porque no tienen en cuenta los efectos de dispersión axial a escala de laboratorio. Por lo tanto, la curva de ruptura o la forma del frente de onda de adsorción usados en el escalado no podrían ser predichas lo suficientemente bien.

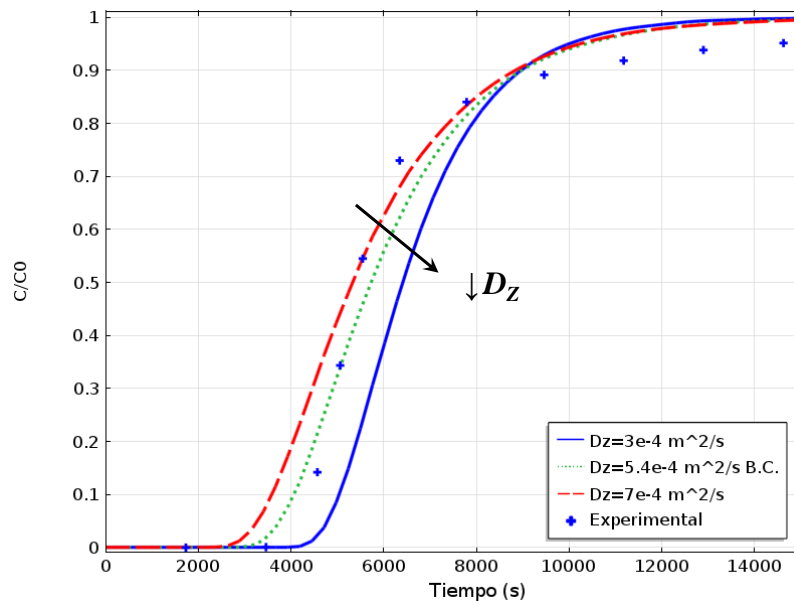


Fig. 43. Curvas de ruptura simuladas variando el coeficiente de dispersión axial

4.2.2.3 Efecto de los parámetros de operación

Se estudió la influencia de la velocidad del gas, la altura del lecho y la porosidad. A mayor velocidad del gas las curvas presentan una pendiente mayor (Fig. 44) debido a que aumenta el número de Reynolds y, por consiguiente, también se incrementan los coeficientes de transferencia de materia externo y global, disminuyendo así la resistencia a la transferencia de materia. Además, se acerca al modelo ideal de flujo en pistón con el aumento del número de Peclet. Las curvas se desplazan hacia la izquierda en el tiempo, alcanzándose antes el tiempo de ruptura.

Por otro lado, a medida que aumenta la longitud de lecho, las curvas de ruptura se desplazan hacia la derecha en el tiempo (Fig. 45), saturándose más tarde el lecho porque una mayor altura de lecho implica mayor cantidad de adsorbente en el lecho y, por tanto, la cantidad total adsorbida aumenta y la saturación del lecho se produce más tarde.

También, se han simulado las curvas de ruptura variando la porosidad del lecho pero sin modificar la altura del lecho. Esto se llevó a cabo usando diferentes densidades aparentes del adsorbente, lo que resulta en un cambio en la carga de adsorbente (Fig. 46). A mayor porosidad de lecho las curvas se desplazan hacia izquierda, porque al tener menor carga de sólido en el lecho, éste se satura antes.

Al disminuir la altura de lecho desde 0,14 a 0,06 m, manteniendo la carga de adsorbente constante, disminuye la porosidad y la velocidad intersticial del gas aumenta; en consecuencia, las curvas se desplazan a la izquierda, como se muestra en la Fig. 47. De hecho, la pendiente es más pronunciada debido a la disminución en el coeficiente de dispersión axial (desde $6,5 \cdot 10^{-4}$ hasta $5,0 \cdot 10^{-4}$ m²/s), lo cual aumenta el número de Peclet, y la transferencia global de masa también aumenta debido a la mayor velocidad intersticial (desde 0,004 a 0,012 s⁻¹).

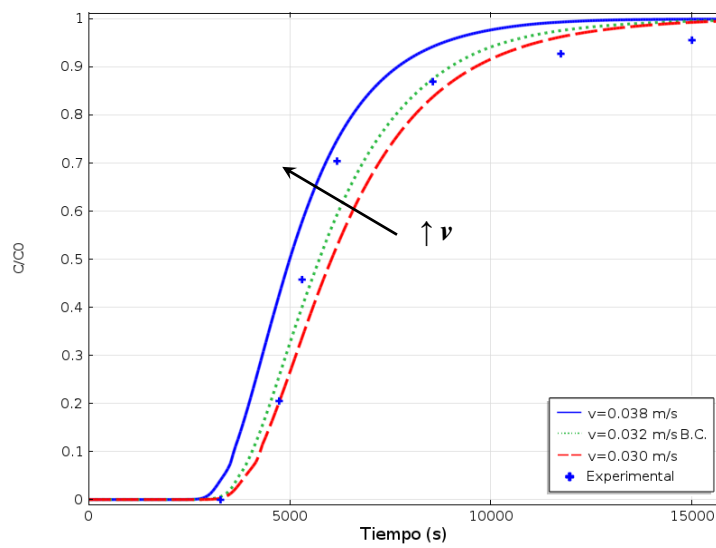


Fig. 44. Evolución de las curvas de ruptura con la velocidad de gas

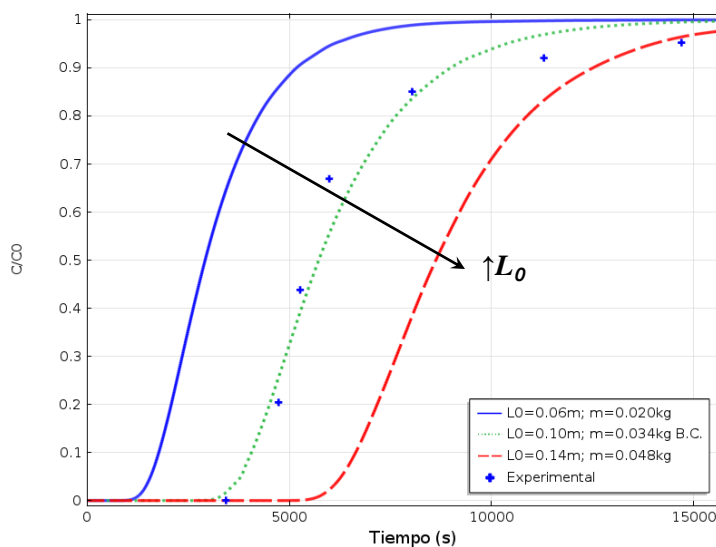


Fig. 45. Evolución de las curvas de ruptura con la altura de lecho

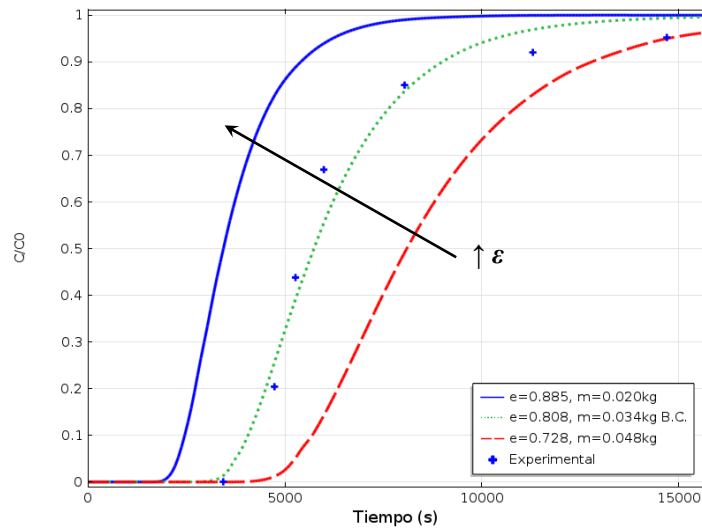


Fig. 46. Evolución de las curvas de ruptura con la porosidad

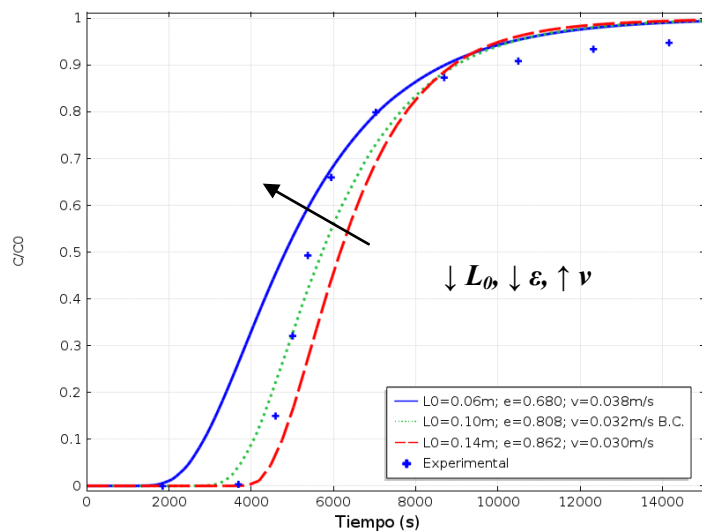


Fig. 47. Evolución de las curvas de ruptura con la altura de lecho usando la misma carga de adsorbente

4.2.3 Conclusiones

Se ha simulado el modelo de lecho fijo para la adsorción de H_2S que tiene en cuenta la dispersión axial en el software Comsol, y se ha comprobado que las curvas de ruptura simuladas a distintas concentraciones se ajustan bastante bien a los resultados obtenidos experimentalmente, presentando un mejor ajuste con la isoterma de Freundlich.

Aunque la dispersión axial podría despreciarse en el escalado de la columna, el coeficiente global de transferencia de materia se subestima a escala de laboratorio si no se tienen en cuenta el coeficiente de dispersión, como en las simulaciones previas realizadas en Aspen o con la solución de Klinkenberg. Por otro lado, se ha realizado un estudio paramétrico para comprobar el efecto de la resistencia de transferencia de materia y la dispersión axial

sobre las curvas de ruptura, determinando que éstas son más pronunciadas cuando disminuye la resistencia a la transferencia de materia o el coeficiente de dispersión axial. Éste mismo efecto también se consigue con una reducción en la compactación del lecho de adsorbente. Las ecuaciones del modelo y la metodología seguidos para obtener los parámetros necesarios y ajustar el modelo pueden utilizarse con fiabilidad, aunque se deben llevar a cabo experimentos de laboratorio específicos para otras condiciones si son muy diferentes, tales como el uso de distintos adsorbentes, la composición de biogás o la geometría del adsorbedor.

5. ESTUDIO TECNO-ECONÓMICO

En este capítulo se muestra la evaluación tecno-económica de la desulfuración de biogás mediante adsorbentes producidos a partir de lodos de depuradora. Se ha realizado un diseño conceptual de un sistema que incluye tres procesos diferentes: la desulfuración del biogás mediante adsorción, la regeneración in situ del adsorbente y su producción a partir de lodos de depuradora. El coste del vapor necesario para la regeneración se ha evaluado en dos escenarios diferentes: como un vapor externo (es decir, comprándolo) y produciéndolo en la misma planta, mediante la instalación de una caldera de vapor eléctrica o una caldera de biogás. De acuerdo con los análisis de flujo de caja realizados, todas las opciones requieren un precio mínimo de venta similar para el biogás depurado (alrededor de 0,27 a 0,29 €/Nm³), con un coste de todo el proceso de desulfuración que oscila entre 2,5 y 4,0 c€/Nm³, según el caso.

5.1. Metodología

En esta sección se proporciona una visión general del proceso de captación y tratamiento del biogás de vertedero para su uso en motores de combustión, describiendo en particular, y con más detalle, el tratamiento de adsorción objeto de estudio, especialmente su diseño y la metodología para la realización del estudio económico.

5.1.1 Proceso global

En la Fig. 48 se representa un esquema general de una planta de producción de biogás, desde la captación en el vertedero de RSU (residuos sólidos urbanos) hasta su uso en motores de combustión. La extracción del biogás de vertedero se realiza a través de una serie de pozos verticales insertados en las diferentes zonas del vertedero e interconectados mediante una red de tuberías con los colectores principales. El biogás extraído contiene pequeñas cantidades de vapor de agua, partículas y sulfuro de hidrógeno que deben ser eliminadas para evitar obstrucciones y problemas de corrosión. La eliminación de sólidos en suspensión se suele realizar mediante un ciclón y/o un filtro, mientras que, para eliminar el vapor de agua condensado en las tuberías, al enfriarse el biogás en su recorrido, se instalan trampas de condensados en línea. Además, para eliminar la humedad del biogás es común refrigerarlo y comprimirlo, de forma que es posible recoger una cantidad extra del agua contenida en el biogás [15,86]. La concentración de H₂S debe ser controlada normalmente por debajo de 200-1000 ppmv, dependiendo el uso final del biogás [87]. La ubicación del sistema de desulfuración está marcada en la Fig. 48 por una línea de puntos y trazos de color rojo. El

biogás parcialmente purificado puede usarse directamente tanto para la generación de calor mediante combustión como para la generación de energía eléctrica. Finalmente, cabe mencionar que es necesaria la instalación de una antorcha para controlar las emisiones de biogás durante los arranques del sistema, el tiempo de inactividad del sistema de recuperación de energía y para el control de la instalación en momentos de sobreproducción de biogás [86].

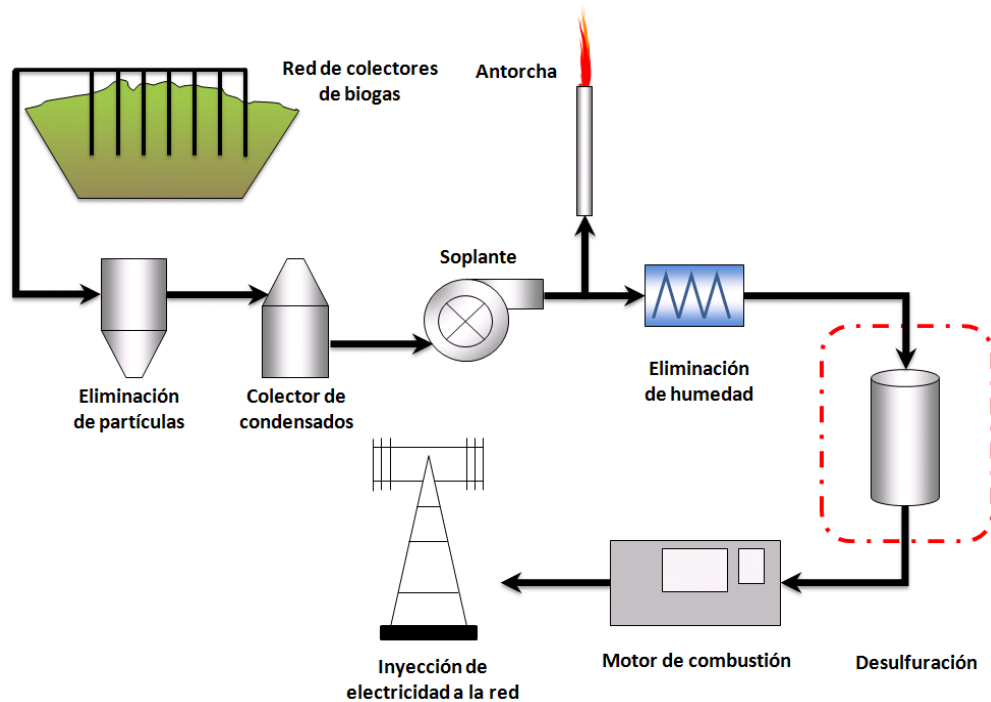


Fig. 48. Esquema general del sistema de captación y tratamiento del biogás de vertedero

5.1.2 Diseño del proceso de adsorción/regeneración

En este estudio, se ha supuesto que el sistema de desulfuración se instala en una planta de captación y tratamiento de biogás existente y en funcionamiento. En la parte de desulfuración, hay tres procesos diferenciados:

- La desulfuración mediante adsorción de una corriente de $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ de biogás con una concentración de entrada de 2000 ppmv de H_2S , los cuales son valores típicos en un vertedero de gran tamaño en el que se traten 100.000 toneladas de RSU anualmente [88]. La concentración máxima de salida se fijó en 200 ppmv , valor límite para prevenir problemas de corrosión en motores de combustión interna.
- El tratamiento de regeneración del adsorbente usado mediante vapor a una temperatura relativamente baja ($250 \text{ }^\circ\text{C}$), seguido de una segunda etapa con aire

[89], que permite hacer hasta 14 ciclos antes de realizar una nueva carga de adsorbente.

- La preparación del adsorbente fresco a partir de lodos de depuradora usando un horno rotatorio, en el que inicialmente se pirolizan hasta 500 °C y, posteriormente, se activan con aire hasta 700 °C [84].

La Fig. 49 muestra el diagrama de flujo que representa el diseño conceptual que integra los tres procesos indicados.

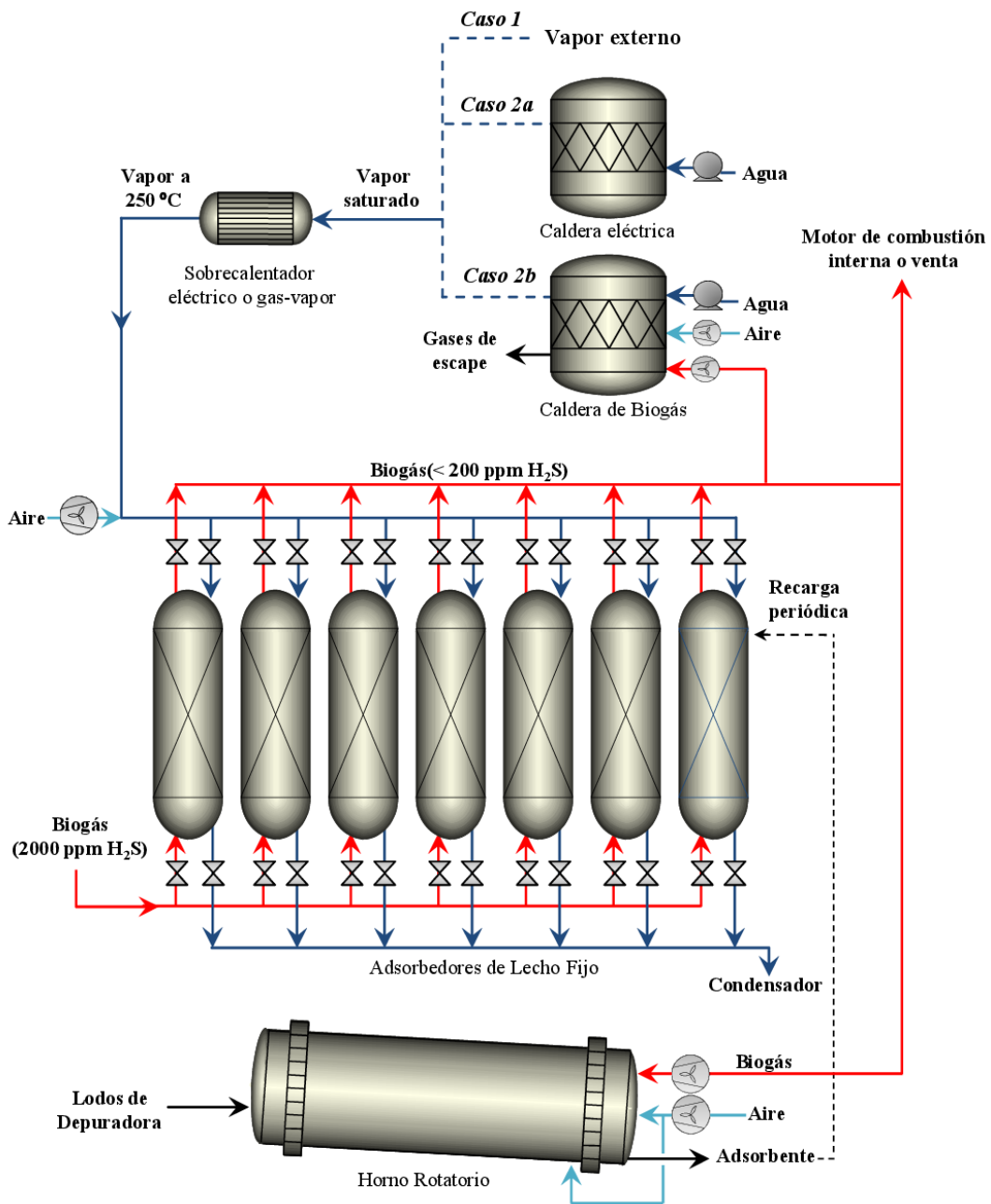


Fig. 49. Diagrama de flujo de los diferentes procesos incluidos en el estudio tecno-económico

El diseño y escalado del sistema de adsorción está basado en las simulaciones llevadas a cabo en Comsol Multiphysics [9] a partir de los datos experimentales y detalladas en el apartado 4.2. Para determinar el número de lechos necesarios en el sistema adsorción se realizaron cálculos de costes en los que se supuso distintos números de lechos en adsorción (de 2 a 14), y un lecho extra que entra en funcionamiento durante la regeneración para que el sistema opere en continuo, con el objetivo de minimizar el coste total de inversión. Previamente, a partir de un tiempo medio de ciclo de regeneración estimado y una velocidad superficial igual a la utilizada en la escala de laboratorio (0,026 m/s) se dimensionan los lechos. Lo cual conduce a una altura de lecho que se mantiene constante mientras que el diámetro y número de lechos varían. Las curvas de ruptura se simularon usando Comsol Multiphysics para el diámetro y altura de lecho elegidos y, a partir de estos datos, se calcularon los principales parámetros y se dimensionaron los equipos involucrados en la desulfuración, regeneración y producción del adsorbente. Estos resultados se muestran más adelante, en el apartado 5.2.

Una vez alcanzada la concentración de ruptura establecida, se regeneran los lechos de adsorción hasta 14 veces antes de ser necesaria la recarga de los mismos con adsorbente fresco.

Para computar económicamente el coste del vapor usado en la regeneración se consideraron dos opciones: se compra (caso 1) o se produce en una caldera eléctrica o de biogás (casos 2a y 2b). En el caso de usar una caldera eléctrica el sobrecalentador también sería eléctrico. La caldera de vapor de biogás se simuló en Aspen Plus con el objetivo de calcular la fracción de biogás purificado que se debe alimentar a la misma para generar el vapor necesario en la regeneración del carbón activo. De esta forma, el vapor se produciría en la misma planta utilizando el calor generado a partir de biogás, y no a partir de una fuente de energía externa. Para ello, la caldera de vapor se ha simulado mediante un reactor estequiométrico, que representa la cámara de combustión, y una serie de intercambiadores de calor donde tendrían lugar el precalentamiento y el cambio de fase de agua líquida a agua vapor, así como el sobrecalentamiento de vapor usando los gases de combustión [91]. El modelo para la caldera de vapor consta de una cámara de combustión, un precalentador de aire, un economizador, un evaporador y un sobrecalentador. Éste último normalmente se encuentra fuera de la caldera, donde se genera vapor saturado, como se muestra en la Fig. 50. En la cámara de combustión, el biogás se mezcla con el caudal de aire necesario para obtener una concentración de O_2 del 3 % vol. en los gases de combustión, alcanzando así una

combustión completa (especificación de diseño en Aspen Plus). Las especificaciones de cada equipo para la simulación en Aspen Plus se detallan en la Tabla 27.

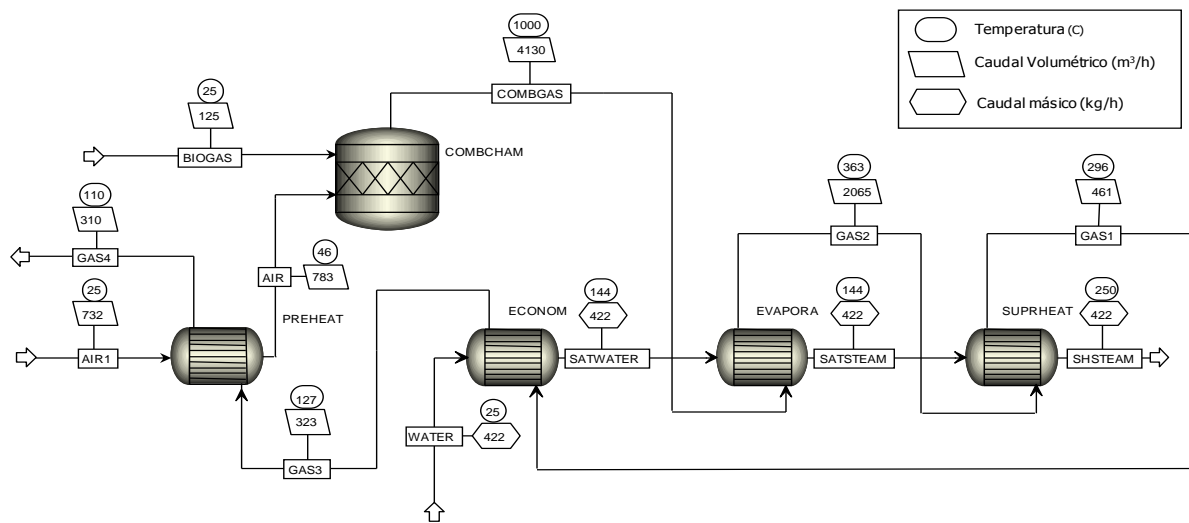


Fig. 50. Diagrama de flujo de la simulación de la caldera (4 bar en línea agua/vapor; 1,013 bar en gas).

Nombre	Descripción	Especificaciones
COMBCHAM (RStoic)	Cámara de combustión	Temperatura de operación: 1000 °C
PREHEAT (HeatX)	Precalentador	Temperatura de salida: 110 °C
ECONOM (HeatX)	Economizador	Fracción de vapor de salida: 0
EVAPORA (HeatX)	Evaporador	Fracción de vapor de salida: 1
SUPRHEAT (HeatX)	Sobrecalentador	Temperatura de salida: 250 °C
FBIOGAS	Especificación de diseño	Temperatura de AIR (45±5 °C) Variable: caudal volumétrico de BIOGAS Límites: 100-150 m ³ /h
O2COMB	Especificación de diseño	Fracción molar de O ₂ (0,03±0,001) en COMBGAS Variable: caudal másico de AIR Límites: 800-1200 kg/h
Método termodinámico	Quemador y gases de escape Vapor	UNIFAC STEAMNBS

Tabla 27. Especificaciones de los equipos para la simulación de la caldera de vapor en Aspen Plus

Al contrario que el proceso de adsorción, la desorción no se pudo simular porque no fue posible medir la isoterma y las curvas de desorción de H₂S al quedar éste retenido en el vapor de agua condensado antes de pasar por el analizador. Por lo tanto, en este caso, la desorción

no se puede describir matemáticamente para realizar el escalado de igual forma que se ha hecho con la adsorción.

Sin embargo, a la temperatura de regeneración con vapor, la isoterma es muy favorable para la desorción y el perfil de concentración u onda de desorción progresa a través del lecho sin cambios significativos en su forma. Por este motivo, se puede suponer para el escalado que la desorción presenta un patrón constante, con una curva de desorción en forma de S, al mantener la misma velocidad superficial que la usada experimentalmente. Por lo tanto, para el escalado se asume que se mantiene constante la longitud del lecho no usado obtenido en el laboratorio y se realiza el escalado geométrico, de forma que la relación de alturas entre la escala de laboratorio y de la escala industrial es proporcional a la relación de tiempos de regeneración en ambas escalas.

Los hornos más comúnmente usados para la fabricación de carbón activo son los hornos rotatorios, los de pisos múltiples y los de lecho fluidizado [28]. En este caso, se propone el uso de un horno rotatorio ya que su coste de instalación es menor comparado con el de otros tipos de hornos y, además, se obtiene un carbón activo con una estructura porosa más homogénea y controlada. El horno se opera en continuo introduciendo aire por la parte de la salida de los lodos, de forma que se produce la activación del adsorbente con el oxígeno del aire en el tramo final, el cual se encuentra a mayor temperatura, y se produce la pirólisis del material en el tramo inicial, donde la temperatura es inferior y los gases de escape que circulan contienen mayoritariamente nitrógeno. Así, en este equipo, en primer lugar se lleva a cabo la pirólisis del lodo bajo una atmósfera inerte durante 95 minutos hasta alcanzar 500 °C y, posteriormente, se realiza una etapa de activación con aire durante 70 minutos a 700 °C. Estos datos se basan en los resultados experimentales expuestos en el capítulo 3. Usando la Ec. (44) se obtiene la longitud (L_H) de hornos, así como de enfriadores y secadores rotatorios [92].

$$L_H = \frac{N_H \cdot \emptyset \cdot I \cdot \theta}{0,19} \quad (44)$$

donde N_H es la velocidad de giro (1 rpm), \emptyset el diámetro interior del reactor (0,7 m), I la inclinación del reactor (3%) y θ es el tiempo de residencia de los sólidos (165 min).

Por tanto, la producción del adsorbente se lleva a cabo en un horno rotatorio de acero al carbono con un tamaño de la cámara de 18,2 m de longitud y 0,7 m de diámetro interno (relación longitud/diámetro de 26) y con una fracción de llenado del 5% del volumen interno total, que está en el rango recomendado de entre un 3 y un 12%.

La energía requerida en el horno se genera usando una fracción de biogás purificado. Esta fracción se ha calculado suponiendo un calor de pirólisis de 300 kJ/kg (el límite superior del rango comprendido entre 150 kJ/kg [93] y 300 kJ/kg [93]), un calor específico de 1,15 kJ kg⁻¹ K⁻¹ [93] y un contenido de agua de 5% en peso en el precursor (medido en experimentos de laboratorio anteriores), así como una pérdida de calor de 30%, con el fin de obtener un valor del lado de la seguridad para la demanda de energía. Asimismo, se ha especificado que el gas de combustión se emite a 1000 °C con un 3,0% en vol. de O₂.

Por otro lado, el desarrollo de un diagrama de flujo completo en Aspen Plus no se realizó debido a la complejidad de integrar todas las secciones consideradas, incluyendo manejo de sólidos y modelado de las distintas etapas de producción, adsorción y regeneración, junto con la producción de vapor. Además, Aspen plus es un simulador de procesos en estado estacionario y este estudio se apoya en el comportamiento dinámico de un lecho fijo (procesos de adsorción y regeneración) mediante la simulación de las curvas de ruptura. En este sentido, sería interesante implementar el proceso en Aspen Dynamics, aunque esto está fuera del alcance de este trabajo.

5.1.3 Economía del proceso

En este estudio se evalúa tecno-económicamente el sistema de adsorción de sulfuro de hidrógeno del biogás, la regeneración y producción del adsorbente a partir de lodos de depuradora. Para ello, tras diseñar y dimensionar los principales equipos implicados en los distintos procesos, se estimaron los costes de adquisición de los equipos a partir de informes de costes de libre acceso. En algunos casos, como para el horno rotatorio, estos costes se han escalado a la nueva capacidad mediante la regla de los seis décimos usando la Ec. (45) [94].

$$c_2 = c_1 \left(\frac{Y_2}{Y_1} \right)^{\zeta} \quad (45)$$

donde c_2 es el coste del equipo con capacidad de tratamiento Y_2 , c_1 el coste para una capacidad Y_1 , y ζ es el factor de escala, el cual se suele suponer 0,6 [94].

Las correlaciones empleadas para el cálculo de los costes suelen estar referidas a distintos años. Por ello, estos costes deben actualizarse teniendo en cuenta el efecto de la inflación sobre el precio de los equipos, ya que aumentan con el tiempo. Para la actualización, se utiliza

el índice de coste CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) de la siguiente forma (Ec. (46)):

$$\text{Coste} = \text{Coste año } X \cdot \frac{\text{CEPCI}_{\text{actual}}}{\text{CEPCI}_{\text{año } X}} \quad (46)$$

Para el índice de coste CEPCI actual se tomó el valor correspondiente al año 2015 (537,0). El coste total de la inversión resulta de la suma de los costes directos e indirectos, para cuyas estimaciones se usó el procedimiento descrito por Peters y Timmerhaus [94]. De esta manera, los componentes de los costes directos y los costes indirectos se han estimado como porcentajes del coste de compra de los equipos (PEC) y del coste directo total (TDC), respectivamente, utilizando factores multiplicadores en base a informes de libre acceso [95,96].

Por último, los diferentes costes fijos de operación se calcularon como un porcentaje del TDC, y los costes de operación variables se calcularon a partir del coste de los consumibles. Se supone que los lodos de depuradora son una materia prima que se adquiere a coste cero, si bien esto se trata con más profundidad en el apartado de análisis de sensibilidad. El agua de proceso tiene un coste de 1,1 €/t [2], la electricidad 0,12 €/kWh [97] y el vapor sobrecalentado usado en la regeneración 29,1 €/t [97,98].

En el caso de que una fracción de biogás tratado se utilice para quemarlo en una caldera para la generación de vapor, la producción neta de biogás tratado se reduciría, pero el coste de vapor no se computaría (caso 2b). Los posibles productos que pueden venderse son el biogás tratado o la electricidad generada en un motor de combustión. En este estudio, se ha considerado la primera opción. Suponiendo un rendimiento de conversión del 100% (32% en el motor), se requiere 0,16 Nm³ (0,50 Nm³ en el motor) de biogás (con 60 %vol. CH₄) para obtener 1'0 kWh [99,100].

Se realizó un análisis de flujo de caja descontado usando los costes de inversión y de operación estimados, con el fin de determinar el precio de venta mínimo del biogás que permitiese recuperar la inversión inicial más una tasa de retorno del 5%, considerando un 100% de autofinanciación de capital (es decir, no se pide dinero prestado). Esto es el precio de venta que hace que el valor presente neto del proyecto (VPN) sea igual a cero, para una planta con 15 años de vida útil y un período de construcción y operación de 0,5 y 14,5 años, respectivamente. Asimismo, se ha supuesto un capital de trabajo del 5% del coste total de la inversión, una depreciación lineal durante 10 años, un valor de rescate despreciable, una

operación anual de 8.000 h (que se corresponde con un factor de capacidad equivalente superior al 90%) y una tasa de impuestos del 30%.

La Tabla 28 resume los parámetros económicos utilizados para llevar a cabo el análisis de flujo de caja descontado. La moneda utilizada es el euro (€) (1,14 US \$ = 1,0 €, a principios de mayo de 2016). También, se tomó como coste de producción de biogás un valor de 0,04 €/kWh [99], y se asumió que las instalaciones estudiadas para la desulfuración de biogás se dispondrían en una planta ya existente, como se indicó anteriormente.

Parámetro	Valor
Tasa de retorno	5%
Deuda/ financiación de capital	0/100%
Vida útil de la planta	15 años
Depreciación lineal	10 años
Precio residual	0
Periodo de construcción	0,5 años
Tasa de impuestos	30%
Capital del trabajo	5% del Coste Total de Inversión
Tierra	0

Tabla 28. Parámetros económicos para el análisis de flujo de caja descontado

5.2. Resultados y discusión

5.2.1 Balances de materia y energía

La Tabla 29 muestra que el mínimo coste de inversión se consigue cuando se disponen seis lechos activos más uno en reposo (o desorción) para cualquiera de los casos de estudio, tanto si el vapor es externo (caso 1) como si se instala una caldera para producir el vapor requerido (casos 2a y 2b). De esta forma, se ha supuesto que el sistema de adsorción se compone de seis lechos operando en paralelo y entrando en funcionamiento de forma escalonada, y con un lecho adsorbente adicional que se pone en servicio cuando alguno de los otros está en la fase de regeneración. Para este diseño, se ha comprobado que el tiempo de adsorción (θ_A) es al menos seis veces mayor que el tiempo de desorción (θ_D), cumpliendo la condición dada por la Ec.(47) [95].

$$\theta_D \leq \theta_A \frac{N_D}{N_A} \quad (47)$$

donde N_A y N_D son el número de lechos en adsorción y en desorción en un sistema continuo, respectivamente.

Lechos activos*	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14
Caudal (Nm ³ /h)	500	333	250	200	167	143	125	100	83	71
Diámetro de lecho (m)	2,61	2,13	1,84	1,65	1,51	1,39	1,30	1,17	1,06	0,99
Producción de adsorbente (kg/día)	799	710	666	639	621	609	599	586	577	571
Precursor (kg/día)	1332	1184	1110	1165	1036	1015	999	977	962	951
Caso 1 (se compra el vapor)										
Coste total de inversión (k€)	929,2	924,0	937,0	956,0	812,5	828,4	845,0	877,3	908,6	938,5
Caso 2a (el vapor es producido en una caldera eléctrica)										
Coste total de inversión (k€)	1182,3	1122,4	1104,0	1102,0	943,4	947,7	955,2	973,7	995,0	1017,2
Caso 2b (el vapor es producido en una caldera de biogás)										
Coste total de inversión (k€)	2347,4	1882,5	1665,0	1545,3	1309,2	1258,8	1225,6	1188,1	1172,6	1169,1

*Se tiene un lecho extra de reserva que entra en servicio durante la regeneración de los otros lechos

Tabla 29. Parámetros económicos para distinto número de lechos activos

Se escaló el sistema para tratar 1000 m³/h de biogás, suponiendo que se mantiene la velocidad superficial usada en el laboratorio (0,026 m/s). Los lechos tienen un diámetro de 1,51 m y una altura de 12,2 m, con una relación L/D de 8,1. La caída de presión a través de cada lecho es muy baja (aproximadamente 14 Pa, calculada utilizando la ecuación de Ergun), por lo que el consumo de energía debido a los adsorbentes no sería significativo. Mediante la simulación en Comsol Multiphysics se estima que el tiempo que tarda la concentración de salida en alcanzar 200 ppmv es de 225 h. Sabiendo que la eficiencia de regeneración medida experimentalmente disminuye de media un 2,6% en cada ciclo de regeneración, y suponiendo que se realizan 14 regeneraciones antes de cargar el lecho con adsorbente fresco, se obtiene que el tiempo de uso del adsorbente es de 117,7 días. Por tanto, la cantidad de adsorbente a producir es 621 kg/día y, para su producción, la cantidad de precursor que se debe alimentar

al horno es 1036 kg/día, ya que mediante experimentación se determinó que se produce una pérdida de masa en los lodos del 40% en el proceso de activación [84].

Los resultados del escalado de la regeneración muestran que se requiere un período de regeneración de 13,9 h, usando 422 kg/h de vapor a 250 °C, más 4,6 h usando 50,2 m³/h a temperatura ambiente. El ratio másico de vapor usado frente a adsorbente regenerado es de 0,56, el cual es algo menor que el obtenido para la escala de laboratorio. Esta estimación es lo suficientemente buena para los propósitos del presente estudio tecno-económico.

Se estimó mediante Aspen que, para el caso 2b, se requiere consumir el 6% del biogás tratado para producir el vapor requerido en la regeneración. Además, la demanda energética del proceso para obtener vapor saturado (a 4 bar) es de 310 kW, y la intercambiada en el sobrecalentador es de 25 kW. Esta energía sería eléctrica si se usaran una caldera y sobrecalentador eléctricos (caso 2a). Si el vapor fuera generado a 7 bar (otra presión habitual para calderas comerciales), la potencia térmica sería de 314 y 20 kW para la caldera y el sobrecalentador, respectivamente.

Como resultados de los cálculos descritos en la sección 5.1.2 respecto al horno, la cantidad de biogás tratado que es necesario consumir para la producción del adsorbente es del 2,1%.

5.2.2 Análisis económico de los procesos

La Tabla 30 muestra los costes de compra de los principales equipos de las instalaciones junto con las referencias utilizadas para estimarlos. Para ello, los adsorbedores se consideraron como una serie de torres de acero inoxidable AISI 304 [101] con un espesor de 3 mm y las dimensiones especificadas anteriormente en el apartado 5.2.1. Asimismo, el horno rotatorio para la activación elegido es de acero al carbono y su coste se calculó escalando a la nueva capacidad la obtenida en bibliografía [102]. Por otro lado, el coste de compra de la caldera de biogás se estimó usando correlaciones desarrolladas a partir de ofertas de proveedores [103], y el del sobrecalentador vapor-gas a través de una herramienta calculadora de costes de equipos [101]. Del mismo modo, los costes de la caldera eléctrica y el sobrecalentador eléctrico se estimaron a partir de precios de fabricantes [104,105].

Debe tenerse en cuenta que los costes de inversión asociados a la caldera (dos ventiladores para el biogás y el aire, así como una bomba de agua) fueron considerados sólo

para la opción de generar vapor para la regeneración en lugar de comprarlo. En el caso 2a, sólo se necesitaba la bomba. Por último, se incluye un elevador de cangilones móvil (15 m de altura) para cargar el adsorbente en las columnas [101], y una cinta transportadora (17 m de longitud) en los adsorbedores, para descargar el adsorbente de las columnas, así como para llevar el adsorbente al elevador de cangilones [106].

Unidad de Proceso	Costes y parámetros	Unidad	Referencia
ADSORBEDORES	208,04	k€ ₂₀₁₅	[101]
Altura/diámetro	12,2/1,5	m/m	
HORNO ROTATORIO			[102]
c_1	205,00	k€ ₂₀₀₃	
c_2	106,78	k€ ₂₀₁₅	
ς	0,6		
Y_2	1036	kg/día	
Y_1	4000	kg/día	
SOBRECALENTADOR ELECTRICO	9,95	k€ ₂₀₁₅	[105]
SOBRECALENTADOR VAPOR-GAS	1,48	k€ ₂₀₁₅	[101]
ELEVADOR DE CANGILONES	15,57	k€ ₂₀₁₅	[101]
CINTA TRANSPORTADORA	17,64	k€ ₂₀₁₅	[106]
Correlación de coste (L en ft)	$1,1 \cdot L^{0,66}$	k\$ ₂₀₀₃	
CALDERA ELÉCTRICA	49,74	k€ ₂₀₁₅	[104]
CALDERA DE BIOGÁS	196,20	k€ ₂₀₁₅	[103]
Caudal de vapor	422	kg/h	
Demanda energética	310	kW	
Correlación coste (P en BHP)	$600 \cdot P - 10000$	\$ ₂₀₀₈	
SOPLANTES Y BOMBA			[101]
Caso 1	10,36	k€ ₂₀₁₅	
Caso 2a	19,97	k€ ₂₀₁₅	
Caso 2b	47,81	k€ ₂₀₁₅	
TOTAL			
Caso 1	368,3	k€ ₂₀₁₅	
Caso 2a	427,7	k€ ₂₀₁₅	
Caso 2b	593,5	k€ ₂₀₁₅	

Tabla 30. Costes de compra de los principales equipos

En la Tabla 31 se presentan los costes de inversión y operación estimados para todos los casos supuestos.

COSTES DIRECTOS (k€)	%PEC	Caso 1	Caso 2a	Caso 2b
Coste de adquisición de equipos (PEC)	100	368,3	427,7	593,5
Coste de instalación	40	147,3	171,1	237,4
Instrumentación y control	12	44,2	51,3	71,2
Tuberías	5	18,4	21,4	29,7
Sistemas eléctricos	10	36,8	42,8	59,4
Servicios	4	14,7	17,1	23,7
Tierra	0	0,0	0,0	0,0
Edificios (incluidos servicios)	0	0,0	0,0	0,0
Mejoras	0	0,0	0,0	0,0
Costes Directos Totales (TDC)	171	629,8	731,3	1014,9
COSTES INDIRECTOS	%TDC			
Diseño de ingeniería	7	44,1	51,2	71,0
Gastos de construcción	8	50,4	58,5	81,2
Gastos legales	2	12,6	14,6	20,3
Tasa de Contratista	3	18,9	21,9	30,4
Asistencia en la puesta en marcha	4	25,2	29,3	40,6
Contingencias	5	31,5	36,6	50,7
Costes indirectos totales	29	182,7	212,1	294,3
COSTE TOTAL DE INVERSIÓN (k€)		812,5	943,4	1309,2
COSTES FIJOS DE OPERACIÓN (k€/año)	%TDC			
Mano de obra	1,56	9,8	11,4	15,8
Mantenimiento	1,50	9,4	11,0	15,2
Gastos generales	3,07	19,4	22,5	31,2
Servicios de gestión y operación	0,44	2,8	3,2	4,5
Costes de marketing, logística y otros	1,32	8,3	9,7	13,4
Seguros	0,50	3,1	3,7	5,1
Total	8,39	52,8	61,4	85,1
COSTES VARIABLES DE OPERACIÓN (k€/año)				
Precursor (€/kg)	0	0,0	0,0	0,0
Agua de proceso (€/t)	1,10	0,0	1,8	1,8
Electricidad (€/kWh)	0,12	4,0	145,7	11,1
Vapor (€/t)	29,10	47,1	0,0	0,0
Total		51,1	147,4	12,9
COSTE TOTAL DE OPERACIÓN (k€/año)		104,0	208,8	98,1

Tabla 31. Costes de inversión y operación, suponiendo 8000 h al año

La Fig. 51 muestra el desglose de los costes totales anuales de la desulfuración de biogás, anualizando los costes totales de capital a una tasa del 5% durante la vida útil del proyecto (15 años). En todos los casos, los costes anuales totales son bastante diferentes, e inferiores en el caso de la compra del vapor (caso 1). Este último presenta menores costes de compra de equipos, debido a que no se instala la caldera ni los equipos auxiliares de ésta, pero tiene un coste de operación variable mucho más alto que el caso 2b, debido al coste del vapor de agua, que debe ser comprado. El caso 2a presenta unos costes variables de operación muy elevados, especialmente, debido al consumo de energía eléctrica de la caldera.

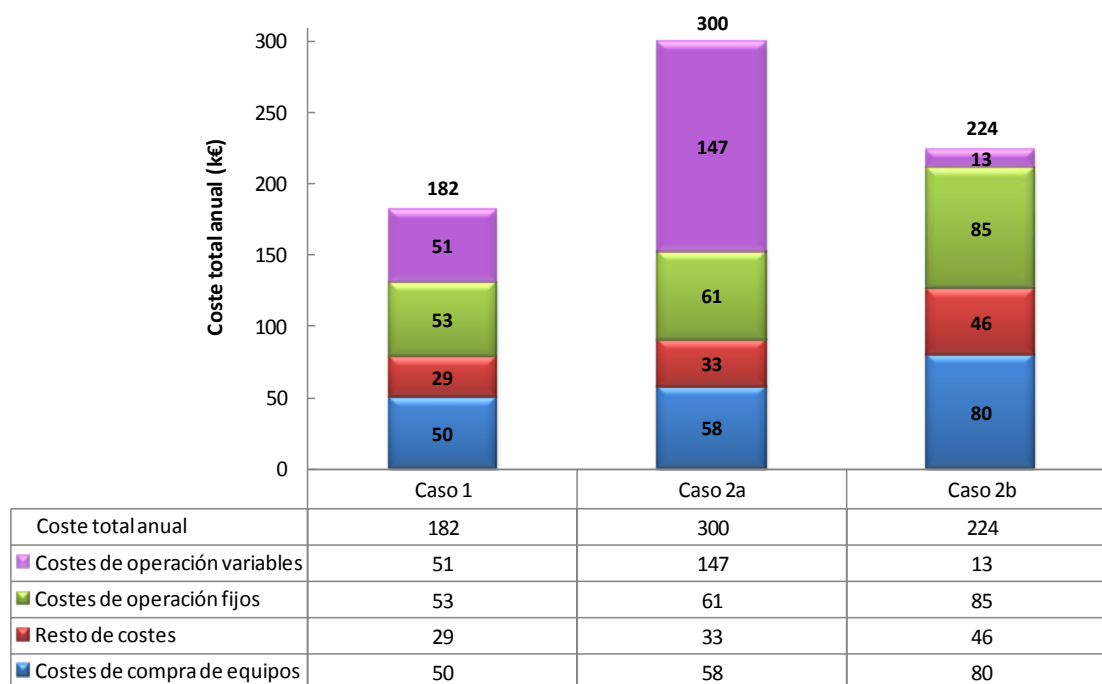


Fig. 51. Desglose del coste anual de desulfuración de biogás

Según el análisis de flujo de caja llevado a cabo, el coste del proceso de desulfuración es de 2,47 c€/Nm³ para el caso 1. De esta forma, considerando que el coste de biogás es de 0,04€/kWh [99] y que 0,16 Nm³ de biogás (60 % vol. CH₄) equivalen a 1,0 kWh [99,100], el biogás depurado tendría un precio mínimo de venta de 0,274 €/Nm³, en el caso 1, donde se considera que el vapor se compra. Sin embargo, esta opción no sería posible si el vertedero de RSU no estuviera situado en una zona industrial y la disponibilidad del vapor fuera limitada o nula. El biogás se vendería 1,52 y 0,80 c€/Nm³ más caro si el vapor fuera producido en la misma planta (caso 2a y 2b, respectivamente), por lo que los precios de equilibrio correspondientes serían algo mayores. Como se muestra en la Fig. 52, mientras que la inversión inicial es mayor por la instalación de la caldera, el flujo de caja es menor al

principio del tiempo de vida de la planta en los casos 2a y 2b. Por el contrario, al final, el flujo de caja de los casos 2a y 2b es mayor, principalmente en éste último, debido a que los proyectos tienen la misma tasa de retorno (5%). El periodo de recuperación (payback) no descontado y el descontado son 9,4 y 14,2 años para todos los casos.

Aparte del caso base expuesto, donde se supone una autofinanciación del 100% del capital, también se han analizado los casos suponiendo que el 50% o el 100% del capital requerido se pidiese prestado al banco con una tasa de interés del 7%. De esta forma, el precio requerido para desulfurar el biogás aumentaría 2,61 y 2,68 c€/Nm³ para el caso 1; 4,16 y 4,24 c€/Nm³ para el caso 2a, y 3,54 c€/Nm³ y 3,66 c€/Nm³ para el caso 2b, respectivamente.

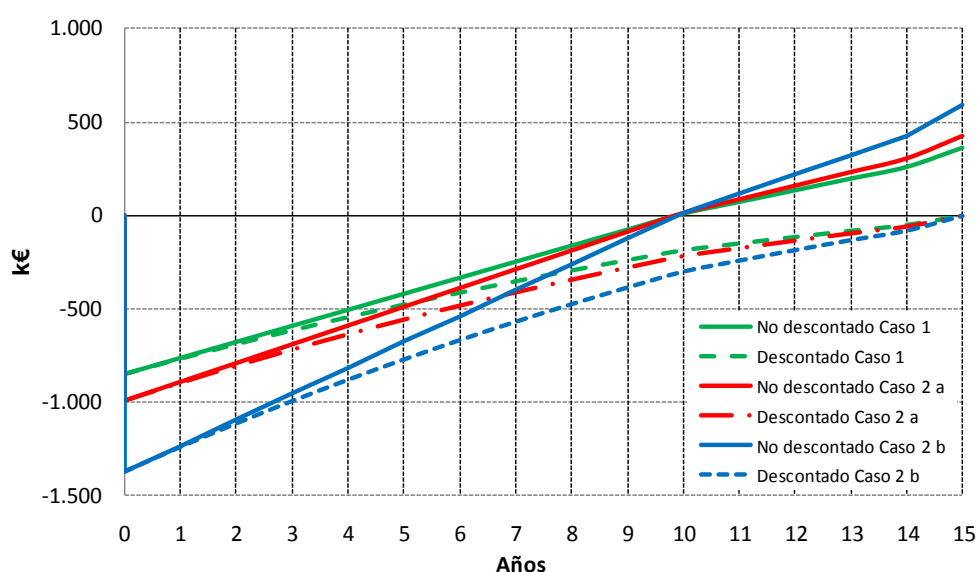


Fig. 52. Flujos de caja descontados y no descontados a lo largo de la vida útil de la planta

5.2.3 Análisis de sensibilidad

Los cálculos, basados en la metodología utilizada [94], tienen una precisión esperada de aproximadamente $\pm 30\%$. Por esta razón, se realizó un análisis de sensibilidad variando el coste de inversión total ($\pm 30\%$ con respecto al caso base), el coste de la electricidad ($0,12 \pm 0,06$ €/kWh) y el de la materia prima o precursor ($0 \pm 0,02$ €/kg) con el objetivo de evaluar el efecto producido sobre el coste de la desulfuración de biogás.

La Fig. 53 muestra que los cambios aplicados al precio del precursor con respecto al caso base apenas afectan al coste de desulfuración de biogás, y éste varía sólo $\pm 0,08$ c€. Por otro lado, al variar el coste de la electricidad, el coste de desulfuración oscila $\pm 0,03$, $0,93$ y $0,08$ c€ para el caso 1, 2a y 2b, respectivamente (Fig. 54). En el caso 2a, hay una mayor variación debido al elevado consumo de energía asociado a la utilización de una caldera

eléctrica. Por otra parte, cambiando el coste de inversión total (TIC), el coste de la desulfuración del biogás tiene una variación de $\pm 0,3$ c€/ para el caso 1, $\pm 0,4$ c€/ para el caso 2a, y $\pm 0,6$ c€/ para el caso 2b (Fig. 55).

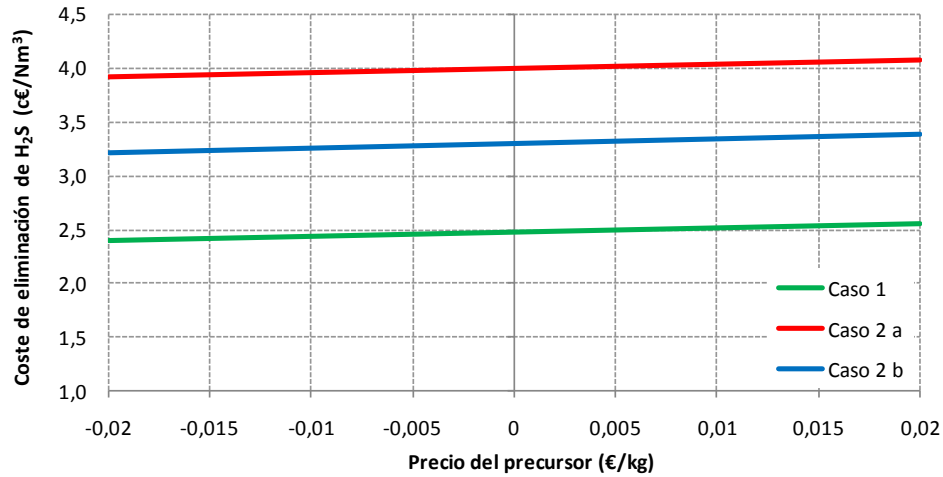


Fig. 53. Análisis de sensibilidad del coste de desulfuración variando el precio del precursor

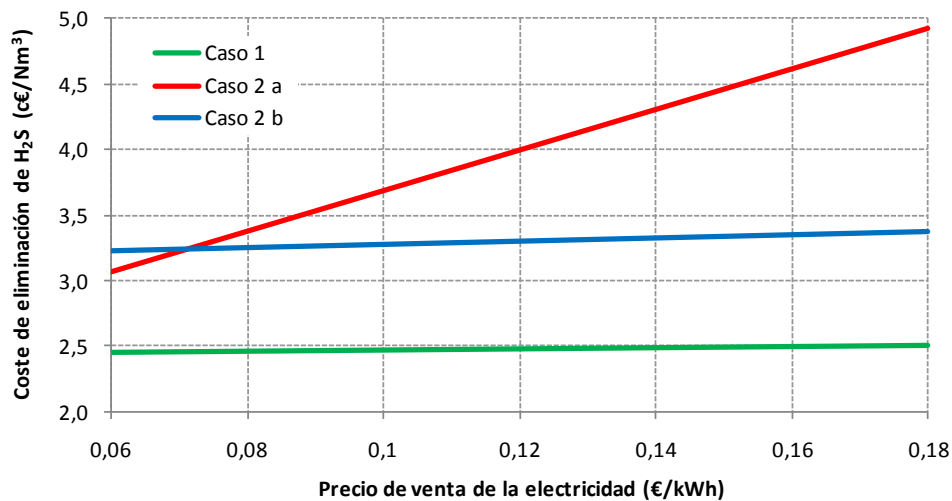


Fig. 54. Análisis de sensibilidad del coste de desulfuración variando el precio de la electricidad

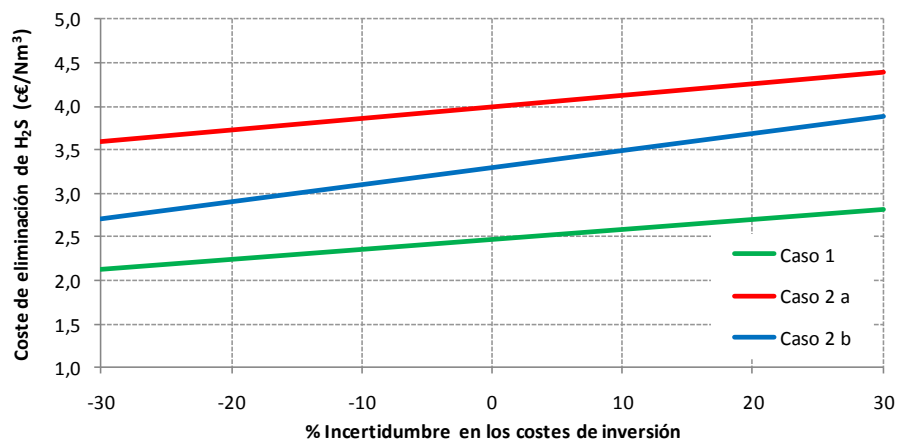


Fig. 55. Análisis de sensibilidad del coste de desulfuración variando el coste de inversión

Por lo tanto, teniendo en cuenta todos los casos estudiados, el rango de precios de eliminación de H₂S de biogás estaría entre 2,02 y 5,41 c€/Nm³, que es bastante competitivo en comparación con otras tecnologías, como se muestra a continuación.

5.2.4 Comparación con otras tecnologías de eliminación de H₂S

Hay numerosas técnicas disponibles para la eliminación de H₂S presente en el biogás, que se pueden dividir en dos categorías genéricas como procesos biológicos y procesos físico-químicos. Éstos últimos, a su vez, pueden ser clasificados como de absorción química en soluciones acuosas (agua o solución cáustica) y de adsorción sobre un sólido (óxidos de hierro, carbón activo u otros adsorbentes) [16,22].

Los tratamientos físico-químicos son rápidos y eficientes, pero no son económicos debido a los frecuentes reemplazos de adsorbentes o adición de productos químicos (por ejemplo, NaOH o sales de hierro) que se requieren cuando se busca una alta eliminación H₂S. Los métodos biológicos se utilizan para convertir H₂S en sulfato o azufre elemental por oxidación de sulfuro a través de microorganismos con la adición de aire/oxígeno [103]. Sin embargo, los estudios sobre los procesos biológicos se han centrado en la eliminación de bajas concentraciones de H₂S (10-50 ppmv) para evitar la rápida caída del pH que se produce por la acumulación de sulfatos, la cual es perjudicial para los cultivos de microorganismos [25]. Cada tecnología tiene sus propias ventajas y desventajas. Entre estas tecnologías, los carbones activos tanto virgen como impregnado se han utilizado ampliamente para la eliminación de H₂S de corrientes de gas.

En la Tabla 32 se muestran los costes de operación, inversión y unitarios de distintas técnicas de desulfuración, respectivamente [26,27]. Debe tenerse en cuenta que los valores de los costes mostrados son difíciles de comparar porque los datos provienen de sistemas que tratan distintos caudales de gases, concentraciones de H₂S, y metodologías para la estimación de costes. A partir de las referencias encontradas, el sistema biológico BioSulfurex es la única tecnología bien documentada que podría competir con la estudiada en el presente documento.

Tecnología	Capacidad (Nm ³ /h)	H ₂ S antes / después (ppmv)	Coste de operación (€/año)	Coste de inversión (€)	Coste total anualizado (c€/Nm ³)
Carbón activo Siloxa ^a	500	447 / 0,6	35.500	70.300	1,08
Adsorción con óxidos Sulfatreat ^b	4.247	3.500 / 200	2.360.000	2.500.000	7,40
Adsorción con óxidos Sulfatreat ^b	4.247	1.000 / 200	755.000	1.450.000	2,67
Scrubber biológico Thiopaq ^b	4.247	3.500 / 200	720.000	4.900.000	4,09
Scrubber biológico Thiopaq ^b	4.247	1.000 / 200	455.000	4.900.000	3,37
Sistema biológico BioSulfurex	500 (30 °C, 35 vol.% CO ₂)	5.000 / 200	25.540	160.500	1,18
Método biológico ^a	500	500 / 200	nd	121.600	0,45
Absorción caustica Sulfurex ^a	500 (30 °C, 35 vol.% CO ₂)	10.000 / 200	91490	132.800	2,56

^a [26] Considerando 1€ = 7,4 kr, depreciación 10 años al 5% de interés (año 2011)

^b [27] Considerando 1\$ = 0,7 €, anualizado sobre 10 años de ciclo de vida (año 2013)

'nd' significa 'no disponible'

Tabla 32. Costes de eliminación de H₂S usando diferentes tecnologías

5.3. Conclusiones

En el presente capítulo, se ha realizado una estimación tecno-económica de la desulfuración de biogás con adsorbentes obtenidos mediante tratamiento térmico de lodos de depuradora, escalando resultados experimentales de laboratorio hasta una escala de vertedero real. Se ha estimado el coste de un sistema que incluye los procesos de producción de adsorbente a partir de lodos de depuradora, desulfuración en adsorbedores de lecho fijo y regeneración *in situ* utilizando vapor y aire. El sistema se ha dimensionado para un caudal de biogás de 1000 Nm³/h que contiene 2000 H₂S ppmv. El coste de la desulfuración del biogás es de 2,47 c€/Nm³ si se compra el vapor (caso 1), y 4,00 ó 3,30 c€/Nm³ si el vapor es producido por una caldera eléctrica (caso 2a) o una caldera de biogás (caso 2b), respectivamente. Estos costes son más competitivos que los de otras tecnologías de desulfuración, teniendo en cuenta que el sistema propuesto es capaz de tratar las altas concentraciones de H₂S. Además, asumiendo un coste de producción de biogás de 0,04 €/kWh, el precio de equilibrio asociado a la desulfuración del biogás es de 0,274 €/Nm³

(caso 1), 0,289 €/Nm³ (caso 2a), y 0,282 €/Nm³ (caso 2b), usando una tasa de retorno del 5% y un 100% de autofinanciación de capital.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo, se ha estudiado experimentalmente la separación de sulfuro de hidrógeno de un biogás simulado sintético mediante adsorción en lecho fijo. Para ello, se han preparado adsorbentes mediante distintos tratamientos térmicos usando lodos de depuradora como precursores, y se ha obtenido la capacidad de adsorción de H₂S de estos materiales. Asimismo, se han probado diferentes métodos de regeneración del adsorbente, empleando vapor de agua y aire, y seleccionando aquél que conducía a una mayor recuperación media de la capacidad de adsorción, minimizando el consumo energético y de material. Además, se ha realizado el modelado y simulación del sistema de adsorción estudiando la respuesta dinámica de varios de los adsorbentes ensayados experimentalmente. Suponiendo un flujo no dispersivo se han utilizado distintas aproximaciones (modelo de Bohart-Adams y el modelo de fuerza impulsora lineal (LDF) resuelto con la solución analítica de Klinkenberg y numéricamente con Aspen Adsim). También, se ha incluido la dispersión axial y el modelo se ha resuelto con Comsol. Finalmente, se ha realizado una evaluación tecno-económica de la desulfuración de biogás estimando el coste de los procesos de producción del adsorbente a partir de lodos de depuradora, desulfuración en adsorbedores de lecho fijo y regeneración *in situ* utilizando vapor y aire, previo escalado basado en el estudio experimental y de modelado y simulación.

A lo largo de la presente Tesis se han expuesto las conclusiones obtenidas en el estudio experimental, modelado y simulación, y en la evaluación tecno-económica. En este capítulo, se presentan las conclusiones más relevantes del estudio de investigación realizado, así como algunas recomendaciones para trabajos futuros.

6.1. Conclusiones del estudio experimental

1. Las capacidades de adsorción de sulfuro de hidrógeno de los adsorbentes obtenidos a partir de tres lodos de depuradora a los que se aplicaron distintos tratamientos térmicos son similares o superiores a la del carbón activo virgen comercial de referencia CAT (4,42 mg H₂S/ads). En particular, con el adsorbente LG 700 PA se obtuvo la capacidad de adsorción más alta (8,63 mg H₂S/ ads), seleccionándose para ampliar el estudio. Esta alta capacidad de adsorción se asocia con su mayor contenido en hierro, calcio y magnesio, unido a unas favorables características físicas, como son un elevado volumen de microporos y de mesoporos.

2. Las capacidades de adsorción obtenidas para la serie PA (pirólisis más calcinación) son ligeramente superiores o similares a las obtenidas en la serie A (calcinación), demostrándose que la etapa de pirólisis no es estrictamente necesaria. Los resultados, en general, siguen la misma tendencia en ambos tratamientos, aumentando con la temperatura. Sin embargo, usando los lodos LL y LG como precursores, se obtienen mayores capacidades de adsorción a 700 °C y se produce un descenso a 900 °C, probablemente por la sinterización del material.
3. Las capacidades de adsorción de los adsorbentes en biogás seco y saturado de humedad apenas varían entre sí. En cambio, en los ensayos de adsorción añadiendo oxígeno al biogás sí se aprecian diferencias importantes en los adsorbentes de la serie LG, y en el adsorbente LL 900 PA, aumentando notablemente sus capacidades de adsorción. Sin embargo, se tomó el adsorbente LG 700 PA para la ampliación del estudio (regeneración, modelado y simulación y evaluación tecno-económica) por la alta capacidad de adsorción medida en condiciones secas y ausencia de oxígeno, al ser éstas unas condiciones más desfavorables para la adsorción de sulfuro de hidrógeno pero que se asemejan más a las condiciones reales de tratamiento de biogás.
4. Se diseñaron y ensayaron diferentes métodos de regeneración para los adsorbentes, seleccionándose el que proporcionó la más alta eficiencia de regeneración (94,6% de eficiencia en la primera regeneración), y que requiere unos consumos de vapor y aire relativamente pequeños y una temperatura de regeneración baja (250 °C para el vapor, y temperatura ambiente para el aire), con objeto de diseñar un proceso viable industrialmente.
5. Se ensayaron hasta 14 ciclos de adsorción/regeneración sobre una misma muestra de adsorbente (LG 700 PA), obteniéndose una capacidad de adsorción del adsorbente en el ciclo número 14 superior a la de carbón activo virgen de referencia. El rendimiento de regeneración final es superior al 60%, disminuyendo la tasa de eficacia promedia del adsorbente 2,7 puntos tras cada regeneración. No obstante, aunque se obtengan altas eficiencias de regeneración, el azufre adsorbido químicamente no puede ser eliminado por completo, por lo que sería necesaria la recarga del lecho fijo con adsorbente fresco después de varios ciclos de adsorción/regeneración.

6.2. Conclusiones del modelado y la simulación

6. El modelo de Bohart-Adams puede predecir los tiempos de ruptura de forma aceptable tomando para el ajuste la zona central de la curva, que es la parte más pronunciada. Sin embargo, en la zona inicial y final la extrapolación a otras alturas no se ajusta bien. Tampoco proporciona una buena estimación al variar la concentración alimentada, ya que considera una isoterma rectangular (irreversible).
7. La solución analítica de Klinkenberg del modelo LDF requiere la suposición de una isoterma lineal, la cual no es realista, y las curvas de ruptura se desvían de las experimentales. Las curvas de ruptura simuladas a distintas concentraciones de sulfuro de hidrógeno alimentado no se parecen a las experimentales, en parte debido a la simetría de las curvas simuladas.
8. Usando Aspen Adsim es posible estimar los coeficientes de transferencia de materia a partir de datos experimentales y resolver numéricamente el modelo LDF usando una isoterma no lineal. La isoterma de Freundlich presentó el mejor ajuste con los datos experimentales. Por tanto, en el modelo LDF no dispersivo, el mejor ajuste se consigue mediante la resolución numérica. Se obtiene así una buena predicción de las curvas de ruptura a distintas concentraciones de H₂S alimentado.
9. Resolviendo el modelo LDF con dispersión axial con la ayuda del software Comsol, se ha comprobado que las curvas de ruptura simuladas a distintas concentraciones se ajustan a los resultados obtenidos experimentalmente mejor que el modelo LDF no dispersivo. Una vez más, el mejor ajuste se obtiene con la isoterma de Freundlich. Aunque la dispersión axial podría desprejiciarse en el escalado de la columna, el coeficiente global de transferencia de materia se subestima a escala de laboratorio si no se tienen en cuenta el coeficiente de dispersión. El comportamiento dinámico del sistema queda así mejor descrito.
10. En el estudio paramétrico realizado con el modelo LDF con dispersión axial, resuelto en Comsol, se ha determinado que las curvas de ruptura son más pronunciadas cuando disminuye la resistencia a la transferencia de materia o el coeficiente de dispersión axial. Este mismo efecto se consigue con una reducción en la

compactación del lecho de adsorbente. La pendiente de las curvas de ruptura aumenta con la concentración de H_2S alimentada y su forma apenas varía al aumentar la longitud del lecho, desplazándose estas curvas casi en paralelo. Esto es razonable ya que la masa de adsorbente varía proporcionalmente a la longitud de lecho.

6.3. Conclusiones del estudio tecno-económico

11. Para los casos analizados de estudio, los costes resultantes son más competitivos que los de otras tecnologías de desulfuración, teniendo en cuenta que el sistema propuesto es capaz de tratar las altas concentraciones de H_2S . Así, en un sistema dimensionado para un caudal de biogás de $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ que contiene $2000 \text{ H}_2\text{S ppmv}$, el coste de la desulfuración del biogás es $2,47 \text{ c€/Nm}^3$ si se compra el vapor, y $4,00$ ó $3,30 \text{ c€/Nm}^3$ si el vapor es producido en una caldera eléctrica o en una caldera de biogás, respectivamente.
12. El precio de equilibrio asociado a la desulfuración del biogás es de $0,274 \text{ €/Nm}^3$ (caso 1), $0,289 \text{ €/Nm}^3$ (caso 2a), y $0,282 \text{ €/Nm}^3$ (caso 2b), usando una tasa de retorno del 5% y el 100% de autofinanciación de capital, y considerando que el coste de producción de biogás es de $0,04 \text{ €/kWh}$.

6.4. Resumen de las contribuciones

Durante el desarrollo de esta Tesis se han publicado un total de cuatro artículos en revistas científicas de alto índice de impacto (primer cuartil), y un quinto artículo, remitido a la revista Energy Conversion Management, está en revisión en el momento de imprimir este documento. Las primeras páginas de los artículos publicados, y del que está en revisión, se incluyen en el Anexo.

6.5. Recomendaciones para trabajos futuros

A partir de los resultados de esta Tesis se recomiendan las siguientes actuaciones para trabajos futuros:

- a. Realizar pruebas con biogás real, con el objeto de estudiar cómo afectan a la capacidad de adsorción de H_2S y al rendimiento de regeneración las variaciones de la composición de biogás de vertedero.
- b. Operar en continuo en un lecho de adsorción escalado implantando una planta piloto en el propio vertedero.
- c. Diseñar y ensayar la preparación de adsorbentes en un horno rotatorio a escala piloto, para así disponer de más datos experimentales para el diseño a escala industrial.
- d. Evaluar la sostenibilidad de los procesos diseñados mediante un análisis de ciclo de vida. También, sería conveniente estudiar posibles usos del adsorbente gastado y reemplazado, con el objetivo de minimizar residuos y los costes de su gestión. Existen estudios que plantean la reutilización de adsorbentes saturados de H_2S como fertilizantes [14], debido a su contenido en azufre y no tener compuestos químicos añadidos, también como materiales adsorbentes de mercurio, ya que su eliminación se mejora impregnando los carbones con azufre [33,107].
- e. Realizar una integración de todos los procesos en Aspen Plus, incluyendo la captación del biogás, acondicionamiento y uso en motores de combustión interna, teniendo en cuenta el manejo de sólidos, uso del adsorbente durante varios ciclos de adsorción/regeneración, junto con la producción de vapor. Aspen plus es un simulador de procesos en estado estacionario por lo que sería interesante implementar el proceso en Aspen Dynamics. Adicionalmente, se podría simular en Comsol un modelo multidimensional en el cual se incluyan los efectos térmicos.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Abatzoglou, S. Boivin, A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 3 (2009) 42-71.
- [2] X. Zhang, J. Yan, H. Li, S. Chekani, L. Liu, Investigation of thermal integration between biogas production and upgrading, *Energy Convers. Manag.* 102 (2015) 131-139.
- [3] M. Fatih Demirbas, M. Balat, H. Balat, Biowastes-to-biofuels, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 1815-1828.
- [4] A. Domínguez Padilla, N. Palmer, Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás, PSE Probiogas, 2010.
- [5] B. Fidalgo Fernández, Tesis doctoral. Reformado de metano con dióxido de carbono asistido por microondas, Universidad de Oviedo, 2010.
- [6] F.M. Sánchez, S. Fernández, M.J. Cuesta, G.V. Crespo, Situación actual de la producción de biogás y de su aprovechamiento, Unidad de Prospectiva y Vigilancia Tecnológica (Ciemat, Madrid), 2012.
- [7] F. Barras Quilez, Proyecto de construcción de la celda nº 1 de vertido del vertedro de residuos no peligrosos del complejo ambiental de Zonzamas (Lanzarote), Conserjería de medioambiente. (2013).
- [8] S. Martín González, Tesis doctoral. Producción y recuperación de biogás en vertederos controlados de residuos sólidos urbanos: análisis de variables y modelización, Universidad de Oviedo, 2008.
- [9] T. Abbasi, S.M. Tauseef, S.A. Abbasi, *Biogas Energy*, New York, 2012.
- [10] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Biomass and Bioenergy.* 35 (2011) 1633-1645.
- [11] K. Starr, X. Gabarrell, G. Villalba, L. Talens, L. Lombardi, Life cycle assessment of biogas upgrading technologies, *Waste Manag.* 32 (2012) 991-999.
- [12] M.M. Pérez, M.J. Cuesta, S. Núñez, J.A. Cabrera, Utilización de biogás en sistemas de pilas de combustible, 2008.
- [13] G. Tchobanoglous, H. Theisen, S. Vigil, *Gestión integral de residuos sólidos*, McGraw-Hill, Madrid, 1998.
- [14] A.J. White, Tesis doctoral. Development of an activated carbon from anaerobic digestion by-product to remove hydrogen sulfide from biogas, Universidad de Toronto, 2010.
- [15] M.E. Khan, V. Rajaram, F.Z. Siddiqui, M. Emran Khan, *From landfill gas to energy: technologies and challenges*, CRC Press, Leiden, The Netherlands, 2012.
- [16] L. Bailon Allegue, J. Hinge, *Biogas upgrading Evaluation of methods for H₂S removal*, Danish Technological Institute, 2014.

- [17] G. García, E. Cascarosa, J. Ábrego, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, Use of different residues for high temperature desulphurisation of gasification gas, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 644-651.
- [18] A. Held, C. Cornet, Aprovechamiento energético de los gases de vertedero, *Residuos.* 23 (1995) 25-32.
- [19] G. Klammer, Utilization of Biogas in Gas Engines for Producing Electricity & Heat. What has to be Considered Regarding Technical Design & Feasibility, en: *Annu. Can. Farm Food Biogas Conf. London, Ontario, 2010.*
- [20] R. Zhang, R.C. Brown, A. Suby, K. Cummer, Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas, *Energy Convers. Manag.* 45 (2004) 995-1014.
- [21] Y. Xiao, S. Wang, D. Wu, Q. Yuan, Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 326-332.
- [22] S. Rasi, J. Lantela, J. Rintala, Trace compounds affecting biogas energy utilisation - A review, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 3369-3375.
- [23] W.C. Lin, Y.P. Chen, C.P. Tseng, Pilot-scale chemical-biological system for efficient H₂S removal from biogas, *Bioresour. Technol.* 135 (2013) 283-291.
- [24] X. Hao, G. Hou, P. Zheng, R. Liu, C. Liu, H₂S in-situ removal from biogas using a tubular zeolite/TiO₂ photocatalytic reactor and the improvement on methane production, *Chem. Eng. J.* 294 (2016) 105-110.
- [25] K.L. Ho, W.C. Lin, Y.C. Chung, Y.P. Chen, C.P. Tseng, Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical-biological process, *Chemosphere.* 92 (2013) 1396-1401.
- [26] T. Kvist, Establishment of a biogas grid and interaction between a biogas grid and a natural gas grid, DGG (Danish Gas Technology Centre), 2011.
- [27] M.E. Estabrooks, A review of hydrogen sulfide removal technologies for landfill applications, en: *Fed. New York Solid Waste. Assoc. Solid waste Recycl. Conf.*, 2013.
- [28] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier Science & Technology Books, London, 2006.
- [29] J.D. Seader, E.J. Henley, *Separation process principles*, John Wiley, New York, 2006.
- [30] Robert L. Burwell, *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and unit. Appendix ii*, IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985.
- [31] Z.K. Chowdhury, R.S. Summers, G.P. Westerhoff, *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*, American Water Works Association, Denver, 2013.
- [32] T.J. Bandosz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Elsevier, London, 2006.

- [33] A. Ros Sans, Tesis doctoral. Eliminación de compuestos causantes de olores mediante adsorbentes/catalizadores obtenidos a partir de lodos de depuradora, Universidad de Gerona, 2007.
- [34] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Porous carbons in adsorption and catalysis, en: *Handb. Surfaces Interfaces Mater.*, 2001: pp. 309-355.
- [35] M. Ahmaruzzaman, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Adv. Colloid Interface Sci.* 166 (2011) 36-59.
- [36] G. Xu, X. Yang, L. Spinosa, Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment, *J. Environ. Manage.* 151 (2015) 221-232.
- [37] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833-846.
- [38] N. Gil-Lalaguna, J.L. Sánchez, M.B. Murillo, G. Gea, Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams, *Fuel*. 141 (2015) 99-108.
- [39] A. Mitomo, T. Sato, N. Kobayashi, S. Hatano, Y. Itaya, S. Mori, Adsorption removal of hydrogen sulfide by activated coke produced from wood pellet in the recycle system of biomass, *J. Chem. Eng. Jpn.* 36 (2003) 1050–1056.
- [40] N. Mohamad Nor, L.C. Lau, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 658-666.
- [41] A. Ros, M.A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M.A. Montes-Morán, M.J. Martín, A. Linares-Solano, High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors, *Chemosphere*. 65 (2006) 132-140.
- [42] Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, «BOE» núm. 181. (2011). https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2011-13046 (accedido 21 de julio de 2016).
- [43] M.J. Martín, E. Serra, A. Ros, M.D. Balaguer, M. Rigola, Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1389-1394.
- [44] Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (Pemar) 2016-2022, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015.
- [45] J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, *Interface Sci. Technol.* 7 (2006) 1-47.
- [46] J. Carratalá-Abril, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós, Regeneration of activated carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing atmosphere, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 2190-2198.

- [47] S. Román, B. Ledesma, A. Álvarez-Murillo, J.F. González, Comparative study on the thermal reactivation of spent adsorbents, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 358-365.
- [48] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Microwave-assisted regeneration of activated carbon, *Bioresour. Technol.* 119 (2012) 234-240.
- [49] B. Ledesma, Tesis doctoral. Regeneración de carbones activados mediante tratamiento térmico/gasificación y oxidación húmeda. Aplicación en ciclos de adsorción, Universidad de Extremadura, 2013.
- [50] J. Wang, J. Guo, R. Parnas, B. Liang, Calcium-based regenerable sorbents for high temperature H₂S removal, *Fuel*. 154 (2015) 17-23.
- [51] D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, L. Jin-sheng, Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to methylene blue dye adsorption, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1618-1627.
- [52] A. Bagreev, H. Rahman, T.J. Bandoz, Wood-Based Activated Carbons as Adsorbents of Hydrogen Sulfide: A Study of Adsorption and Water Regeneration Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3849-3855.
- [53] A. Bagreev, H. Rahman, T.J. Bandoz, Study of H₂S Adsorption and Water Regeneration of Spent Coconut-Based Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4587-4592.
- [54] R. León Agredano, Proyecto Fin de Carrera. Eliminación de H₂S de un biogás procedente de vertedero. Estudio experimental y simulación del proceso, Universidad de Sevilla, 2010.
- [55] P. G. Aguilera, Trabajo Fin de Máster. Estudio de la adsorción de sulfuro de hidrógeno con diferentes adsorbentes, Universidad de Sevilla, 2012.
- [56] P. G. Aguilera, Proyecto Fin de Carrera. Desulfuración de Biogás Mediante Adsorción. Evaluación Experimental, Modelado y Simulación, Universidad de Sevilla, 2011.
- [57] Aqualogy Sistemas de Transferencia de Calor, S.A., (2016). <http://www.aqualogy.net/es/tecnologias-destacadas/stc> (accedido 9 de marzo de 2016).
- [58] Centro de Investigación, Tecnología e Innovación CITIUS, (2016). <http://investigacion.us.es/scisi/sgi> (accedido 19 de julio de 2016).
- [59] The MathWorks, Inc., (2016). <http://es.mathworks.com/products/matlab/> (accedido 19 de junio de 2016).
- [60] Aspen Technology, Inc., (2016). <http://www.aspentech.com/products/aspen-adsim.aspx> (accedido 19 de julio de 2016).
- [61] Comsol Inc., (2016). <https://www.comsol.com/products> (accedido 19 de julio de 2016).
- [62] T.J. Bandoz, Carbonaceous materials as desulfurization media, en: J.M. Loureiro, M.T. Kartel (Eds.), *Comb. Hybrid Adsorbents Fundam. Appl.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006: pp. 145-164.

- [63] H. Katoh, I. Kuniyoshi, M. Hirai, M. Shoda, Studies of the oxidation mechanism of sulphur-containing gases on wet activated carbon fibre, *Appl. Catal. B Environ.* 6 (1995) 255-262.
- [64] A. Bagreev, T.J. Bandosz, D.C. Locke, Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1971-1979.
- [65] W. Yuan, T.J. Bandosz, Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents, *Fuel.* 86 (2007) 2736-2746.
- [66] R. Sitthikhankaew, S. Predapitakkun, R. Kiattikomol, S. Pumhiran, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, Temperature program adsorption of hydrogen sulfide by NaOH-impregnated activated carbons for hot fuel gas purification, en: *IEEE 1st Conf. Clean Energy Technol. CET*, 2011.
- [67] A. Ros, M.A. Montes-Moran, Dried Sludges and Sludge-Based Chars for H₂S Removal at Low Temperature : Influence of Sewage Sludge Characteristic, 40 (2006) 302-309.
- [68] A.L. Kohl, R. Nielsen, *Gas purification*, Gulf Publishing Company, Houston, 1997.
- [69] M.S. Horikawa, F. Rossi, M.L. Gimenes, C.M.M. Costa, M.G.C. da Silva, Chemical absorption of H₂S for biogas purification, *Brazilian J. Chem. Eng.* 21 (2004) 415-422.
- [70] O.C. Cariaso, P.L. Walker, Oxidation of hydrogen sulfide over microporous carbons, *Carbon N. Y.* 13 (1975) 233-239.
- [71] A. Bagreev, T.J. Bandosz, On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 530-538.
- [72] A. Bagreev, H. Rahman, T.J. Bandosz, Study of regeneration of activated carbons used as H₂S adsorbents in water treatment plants, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 303-311.
- [73] D.O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [74] R.T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, Imperial College Press, London, 1997.
- [75] K.H. Chu, X. Feng, E.Y. Kim, Y.-T. Hung, Biosorption parameter estimation with genetic algorithm, *Water.* 3 (2011) 177-195.
- [76] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523-544.
- [77] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz, Desulfurization of digester gas: Prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide, *Catal. Today.* 99 (2005) 329-337.
- [78] G. Tenorio Rivas, Tesis doctoral. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso

de aceituna, Universidad de Granada, 2006.

- [79] J.M. Rosas Martínez , Tesis doctoral . Preparación y caracterización de materiales carbonosos para la eliminación de contaminantes gaseosos , Universidad de Málaga, Dto. Ingeniería Química, 2015.
- [80] V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, Adsorption, ion exchange and catalysis design of operations and environmental applications, Elsevier, Boston, 2006.
- [81] E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966) 18-27.
- [82] N. Wakao, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 1375-1384.
- [83] N. Wakao, S. Kagei, Heat and Mass Transfer in Packed Beds, Gordon and Breach Science Publishers, 1982.
- [84] F.J. Gutiérrez Ortiz, P.G. Aguilera, P. Ollero, Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge, *Sep. Purif. Technol.* 123 (2014) 200-213.
- [85] F.J. Gutiérrez Ortiz, P.G. Aguilera, P. Ollero, Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage-sludge, *Chem. Eng. J.* 253 (2014) 305-315.
- [86] US Environmental Protection Agency, LFG Energy Project Development Handbook, Energy, 2009.
- [87] 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, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 521-532.
- [88] K. Starr, A. Ramirez, H. Meerman, G. Villalba, X. Gabarrell, Explorative economic analysis of a novel biogas upgrading technology using carbon mineralization. A case study for Spain, *Energy.* 79 (2015) 298-309.
- [89] P.G. Aguilera, F.J. Gutiérrez Ortiz, High performance regenerative adsorption of hydrogen sulfide from biogas on thermally-treated sewage-sludge, *Fuel Process. Technol.* 145 (2016) 148-156.
- [90] P.G. Aguilera, F.J. Gutiérrez Ortiz, Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 93-98.
- [91] H. Magnusson, Master Thesis. Process Simulation in Aspen Plus of an Integrated Ethanol and CHP plant, Universidad de Umeå, 2011.
- [92] R. Perry, D. Green, J. Maloney, Perry's chemical engineers' handbook, 1997.
- [93] N. Gil-Lalaguna, J.L. Sánchez, M.B. Murillo, M. Atienza-Martínez, G. Gea, Energetic assessment of air-steam gasification of sewage sludge and of the integration of sewage sludge pyrolysis and air-steam gasification of char, *Energy.* 76 (2014) 652-662.

- [94] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, R.E. West, Plant design and economics for chemical engineers, McGraw-Hill, Boston, 2003.
- [95] US Environmental Protection Agency, Estimating Total Capital Investment, 1999.
- [96] D. Dutta, A. Phillips, Thermochemical Ethanol via Direct Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass, Contract. (2009) 144.
- [97] Energy price statistics—European Commission, (2016). http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy_price_statistics (accedido 19 de marzo de 2016).
- [98] TLV, Calculator: Steam Unit Cost, (2016). <http://www.tlv.com/global/SG/calculator/steam-unit-cost.html> (accedido 19 de marzo de 2016).
- [99] F. Van Foreest, Perspectives for biogas in Europe, Oxford Institute for Energy Studies, 2012.
- [100] S.G. Surles T, Larson S, Navarro D, Economic and Financial Aspects of Landfill Gas to Energy Project Development in California, California Energy Commission, 2002.
- [101] Peters, Timmerhaus, West, Herramienta de cálculo de costes de equipos del libro «Plant Design and Economics for Chemical Engineers», Mc Graw-Hill. (2002). <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/> (accedido 19 de marzo de 2016).
- [102] C. Ng, W. Marshall, R.M. Rao, R.R. Bansode, J.N. Lasso, R.J. Portier, Granular Activated Carbons from Agricultural By-products : Process Description and Estimated Cost of Production, (2003) 1-32.
- [103] M.L. Morris, Tesis doctoral. The design of an expert system to aid in the selection of a wood fired boiler system, Universidad de Virginia, 2008.
- [104] PreFly Thermal Technology Co., Ltd. Supplier of boilers, (2016). <http://www.preflyboiler.com> (accedido 19 de marzo de 2016).
- [105] Sitong Boiler Co., Ltd. Supplier of electric boilers and superheaters, (2016). http://www.honorboiler.com/Common_boiler/Electric_boiler (accedido 19 de marzo de 2016).
- [106] J.R. Couper, Process engineering economics. New York: Marcel Dekker Inc., Marcel Dekker, New York, 2003.
- [107] Y. Xiaozhou, Master Thesis. Sulfur impregnation of activated carbon through hydrogen sulfide oxidation, Universidad de Pittsburgh, 2002.

ANEXO



Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge



F.J. Gutiérrez Ortiz*, P.G. Aguilera, P. Ollero

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 May 2013

Received in revised form 21 November 2013

Accepted 29 December 2013

Available online 3 January 2014

Keywords:

Biogas
Hydrogen sulfide
Desulfurization
Breakthrough
Adsorption
Sewage sludge

ABSTRACT

Biogas is a renewable source for power production, but the H_2S present must be removed because it is very corrosive and may damage the combustion engines. The adsorption using activated carbon is one of the most used desulfurization methods. The operational life of the activated carbon could be extended if the H_2S concentration was reduced prior entering the activated carbon bed by using other cheaper adsorbent. Sewage sludge is a possible inexpensive precursor to obtain adsorbents, and thus it would be valorized. An experimental study was performed using three types of sludge from three Spanish locations, which were activated to increase their adsorption capacity. Two thermal treatments were tested using nitrogen (pyrolysis) and air (calcination), as well as three heating temperatures. The adsorption dynamics of the prepared adsorbents were investigated in a fixed-bed column, determining the breakthrough curves and adsorption capacity of adsorbents. Besides, both their surface properties and their chemical properties were analyzed to get more insight about the adsorbent behavior. In addition, the effect of the oxygen content, relative humidity and the chemical impregnation, using different procedures, were also studied. As a relevant result, the adsorbent obtained by calcination at 700 °C of one of the three kinds of sludge showed a capacity twice of that of a commercial activated carbon without impregnation, although somewhat lower than that of a commercial activated carbon impregnated with a NaOH solution. The results showed that the use of this kind of precursors is very attractive to achieve adsorbents with a relative high adsorption capacity valuable to apply them in an economically feasible pretreatment.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The organic matter that is present in a landfill collecting municipal solid waste is degraded in an anaerobic process, which generates a gas mixture called biogas or landfill gas. Biogas is obtainable in a relatively economical way from anaerobic digestion [1]. The main constituents of biogas are methane and carbon dioxide, but it also contains nitrogen and oxygen, due to air incursion into the gas collection system; oxygen concentration is continuously monitored and held low for safety reasons. Due to the high calorific value of methane and its high concentration, biogas is currently considered a renewable energy source.

When biogas is used as a fuel for electricity generation, several trace compounds may damage the combustion engines, requiring expensive repairs and causing service interruptions. Among all of the specific contaminants to biogas utilization, hydrogen sulfide (H_2S) is the most relevant one, because it is highly corrosive during the combustion process. Because hydrogen sulfide concentration is of up to 1000–2000 ppm, H_2S removal is necessary to avoid

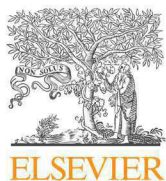
operational problems, such as corrosion in pipes, turbines or other units [2], as well as environmental problems such as global warming or acid rain [3].

Biogas desulfurization is normally performed by wet scrubbing, biological methods, adsorption, or selective catalytic oxidation [4]. The activated carbon adsorption process is normally penalized with high operational costs related to the price of the adsorbent. Among these methods, adsorption by dry treated sludge, such as that coming from the municipal wastewater treatment, may be beneficial as a pretreatment of the biogas, before entering another system, such as an adsorber using activated carbon. In this way, the activated carbon would deal with biogas with a lower H_2S concentration, and its useful operational life would be extended. Thereby, sewage sludge, which is an inevitable byproduct of wastewater treatment, could be valorized.

Generally, three sludge-stabilization methods are typically used: thermal, chemical and biological [5]. Surplus sludge produced during the biological treatment of wastewater requires costly disposal procedures. The most frequent methods of disposal are landfill, commercial composting and incineration. With increasing environmental and legislative constraints, increasing

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68/60.

E-mail address: frajagutor@etsi.us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge



F.J. Gutiérrez Ortiz*, P.G. Aguilera, P. Ollero

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

HIGHLIGHTS

- The dynamic behavior of a fixed bed with treated sewage–sludge for H₂S removal is modeled.
- The Bohart and Adams model does not predict suitably the complete breakthrough curves.
- The Klinkenberg solution implies a linear isotherm, and the prediction is not good enough.
- The LDF model with a non-linear isotherm provides a good approach of the adsorption process.
- As an application, a scale-up of the lab scale to a larger one was performed and assessed.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 April 2014

Accepted 30 April 2014

Available online 21 May 2014

Keywords:

Biogas

Hydrogen sulfide

Sewage–sludge

Simulation

Adsorption

Modeling

ABSTRACT

For the design of a fixed-bed adsorber, it is essential to know the prediction of the column breakthrough. This paper compares two modeling approaches of the dynamic behavior of a fixed bed that contains treated sewage–sludge for biogas desulfurization. The first approach is based on the simple model by Bohart and Adams, which has been widely used to describe the adsorption dynamics when chemical reaction takes place, and the second one uses the linear driving force model (LDF), solving it analytically by Klinkenberg equation and numerically with the aid of Aspen Adsorption. While the Bohart–Adams model uses rectangular isotherm to describe the equilibrium, the LDF model is solved with a more realistic and suitable isotherm. The Klinkenberg solution implies a linear isotherm, and the prediction is not good enough, although better than that of the approach of Bohart–Adams. The trouble is that the linear isotherm used in the analytical solution is not realistic and a nonlinear isotherm is required. This paper presents a methodology to estimate the overall mass transfer coefficient dynamically as well as the isotherm that best fits. Thus, the LDF model with the Freundlich isotherm provide a breakthrough curve that match the experimental results much better than the Bohart–Adams approach. In order to apply the prediction obtained, a scaling up of the lab scale was performed, discussed and assessed.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Landfill biogas is a product of anaerobic degradation of organic substrates, and conversion of the chemical energy contained in biogas, which is rich in CH₄, into electricity is possible through combustion in internal combustion engines [1]. These units can be seriously damaged by the hydrogen sulfide (H₂S), because it can cause corrosion. Therefore, the removal of H₂S from the biogas is particularly crucial in order to use it as fuel for engine.

Desulfurization of gaseous fuel can be done on various adsorbents depending on the temperature of the feed gas. There are

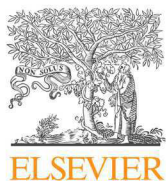
different processes for removal of hydrogen sulfide from landfill biogas, but activated carbon adsorption process has been mainly studied by researchers in recent years, because their large surface area and surface functional groups [2].

Although sewage–sludge surface is smaller than that of activated carbons, they can remove hydrogen sulfide, once suitably treated, and they are much cheaper than activated carbons. Thus, a fixed-bed of treated sewage–sludge may be an interesting option for the biogas purification process.

An experimental characterization of several treated sewage–sludge was previously carried out, and as a relevant result, the adsorbent obtained by calcination at 700 °C of one of the three kinds of sludge (coded as LG700PA) showed an adsorption capacity twice of that of a commercial activated carbon without impregnation [3].

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68.

E-mail address: frajagutor@etsi.us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Short communication

Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design



P.G. Aguilera, F.J. Gutiérrez Ortiz*

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

H I G H L I G H T S

- Modeling of the fixed-bed adsorption with axial dispersion for H₂S removal was simulated by Comsol.
- The effects of mass transfer resistance and axial dispersion on breakthrough curves were obtained.
- Axial dispersion is key to avoid underestimating the overall mass transfer coefficient for design.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 5 November 2015
 Received in revised form 17 December 2015
 Accepted 22 December 2015
 Available online 29 December 2015

Keywords:

Breakthrough curves
 Fixed bed column reactor
 H₂S adsorption
 Comsol modeling

A B S T R A C T

An axially dispersed plug flow model with non-linear isotherm based on the linear driving force (LDF) approximation was used to predict the fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas on sewage sludge thermally treated. The model was implemented and solved numerically by Comsol Multiphysics software. The predicted breakthrough curves matched very well the experimental data and were clearly better than those predictions obtained in our previous work by Aspen Adsorption assuming ideal plug flow. The comparison between the present and previous models, as well as a sensitivity analysis of the model and operational parameters, revealed that the overall mass transfer coefficient is usually underestimated when axial dispersion is neglected in a scale-up from lab scale, and hence, the importance of axial dispersion for design purposes of H₂S fixed-bed adsorption.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Biogas, produced from anaerobic digestion of organic matter, is an attractive alternative energy source as it is methane-rich. However, it is necessary to remove hydrogen sulfide from the biogas before it can be used in engines for electricity generation to prevent the equipment corrosion and the formation of sulfur oxides when combusted. Desulfurization of biogas can be successfully performed through fixed bed adsorption. Low-cost sewage sludge-based adsorbents have been produced by several thermal treatments, and then tested, characterized and modeled [1,2].

Two modeling approaches of the dynamic behavior of a fixed bed were used to predict the breakthrough curves, neglecting the effects of axial dispersion, in our previous paper [2]. The first approach was based on the Bohart–Adams model, and the second one used the linear driving force model (LDF), solving it analytically by Klinkenberg equation, with a linear isotherm, and numerically, with a non-linear isotherm, by Aspen Adsorption.

Some mathematical models to predict the adsorption fixed bed dynamics have been published over the years [3]. Their development has been described in terms of partial differential equations, with a very difficult numerical solution and extensive experimentation to determine the model parameters. Thus, the accurate and efficient simplification of the model and the use of empirical correlations are continuously searched to reduce the required computational time.

Comsol Multiphysics software has been recently used to compute different fixed-bed adsorption models for both simple models [4,5] and more complex models [6,7], focusing on a few applications such as adsorption of CO₂, biosorption of metals, adsorption of volatile organic compound, or ethanol. However, to our knowledge, there are no previous studies of modeling and simulation of breakthrough curves for hydrogen sulfide adsorption from biogas using Comsol Multiphysics software.

Thus, with the aim of revealing the relative importance of axial dispersion for design purposes, an axially dispersed plug flow model with non-linear isotherm based on the linear driving force (LDF) approximation was implemented and solved numerically by Comsol Multiphysics software to predict the fixed-bed

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68.

E-mail address: frajagutor@us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Research article

High performance regenerative adsorption of hydrogen sulfide from biogas on thermally-treated sewage-sludge



P.G. Aguilera, F.J. Gutiérrez Ortiz *

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n., 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 September 2015

Received in revised form 12 January 2016

Accepted 31 January 2016

Available online xxxx

Keywords:

Regeneration

Adsorption

Low-cost adsorbents

Hydrogen sulfide

Biogas

Desulfurization

ABSTRACT

Biogas desulfurization can be performed by adsorption, although new materials are needed since commercial adsorbents are expensive. In this regard, three types of sewage-sludge were studied as precursors to obtain low-cost adsorbents in a previous paper, attaining the best precursor from a sewage-sludge that was thermally treated up to 700 °C. However, it must be regenerated to make the process feasible. To find an economical and environmentally friendly regeneration process, an experimental design was performed aimed at minimizing the use of resources such as water consumption, time and the temperature required while achieving a high rate of regeneration. The selected in-situ regeneration consists of entering firstly steam at relatively low temperature (<250 °C), against most of published studies, followed by a second step with air. Besides, it can be performed in only 20 min, giving a large feasibility to the overall continuous adsorption process, with very low energy cost and duration for the regeneration. As a relevant result, the thermally treated sewage-sludge was regenerated up to 14 times, and although the adsorption capacity decreased 2.7% on average in each adsorption/regeneration cycle, the cost relative to the adsorbent may be reduced to 20% of the cost of using fresh adsorbent.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Biogas produced by anaerobic digestion of organic matter from municipal solid waste deposited in a landfill should not be emitted directly to the atmosphere because of its high methane content, which is a greenhouse gas. Instead, biogas can be utilized in internal combustion engines as a renewable source of energy to generate electricity. Nevertheless, biogas also contains H₂S, which has to be removed before using it in engines to prevent the equipment corrosion and the formation of sulfur oxides when combusted [1,2].

Adsorption by activated carbon is one of the most suitable methods for the removal of H₂S from biogas. However, its high operational costs have promoted the search of low-cost alternative adsorbents using natural materials (wood, peat, coal, lignite, etc.) as well as industrial/agricultural/domestic wastes or by-products, such as slag, sludge, fly ash, bagasse fly ash or red mud [3–8]. In this regard, adsorbents from sewage-sludge produced by several thermal treatments have been previously tested, characterized and modeled [9,10]. As a previous result, the adsorbent coded as LG700PA and obtained by pyrolyzing at 500 °C and then by calcinating at 700 °C showed an adsorption capacity twice that of a commercial unimpregnated activated carbon [9]. Furthermore, the scaling-up of the adsorption process

concluded that a regeneration of the adsorbent is required to make it feasible [10].

Regeneration methods of activated carbon with solvents, as well as by biological or thermal treatments, are the most commonly used [11,12]. There are other less common regeneration methods such as wet oxidation, electrochemical, supercritical fluid regeneration, microwave irradiation regeneration and regeneration by ultrasounds [13–15]. Chemical regeneration with sodium hydroxide, acids, or an appropriate solvent can be used to remove the solute from the porous structure of the activated carbons. The regeneration is carried out by passing a stream of the solvent through a bed that contains the adsorbent. Usually, these solvents are expensive and harmful, so they need to be recovered for its reuse or management. Biological regeneration uses aerobic or anaerobic micro-organisms to remove biodegradable adsorbates. However, the main problem of this technology is that the temperature, pH and concentration of the solution need to be kept under tight control in order to preserve the colony of micro-organisms at an adequate level. On the other hand, thermal regeneration consists of heating the adsorbent at temperatures between 600 and 1000 °C in different types of furnace such as a rotary kiln, a multiple hearth and a fluidized bed; a purge gas removes the adsorbate as it is being desorbed. As drawbacks, thermal regeneration requires high energy consumption, has to be carried out off-site and causes a loss of material by attrition of about 5% [11,12].

The on-site steam regeneration process is an intermediate treatment between the heat regeneration and solvent extraction. Steam

* Corresponding author.

E-mail address: frajagutor@us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).

Techno-economic assessment of biogas plant upgrading by adsorption of hydrogen sulfide on treated sewage–sludge

P. G. Aguilera, F. J. Gutiérrez Ortiz*

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla

Camino de los Descubrimientos, s/n. 41092 Sevilla, Spain

Phone: + 34 95 448 72 68

* *Corresponding author*, “Francisco Javier Gutiérrez Ortiz” frajagutor@us.es

Abstract

Biogas plant upgrading by adsorption of hydrogen sulfide on treated sewage–sludge was techno-economically assessed. Three different processes were included in the study: the desulfurization of biogas by adsorption, the in-situ regeneration of the adsorbent and its production from sewage-sludge. Biogas plant upgrading was performed for a flow rate of 1000 Nm³/h of biogas with a H₂S concentration of 2000 ppmv and a breakthrough concentration of 200 ppmv, which is the technical limit value for internal combustion engines. The cost due to the steam required for the in-situ regeneration was evaluated in two different scenarios: as a bought external utility and as an in-situ produced utility, installing an electric or a biogas steam boiler. According to the cash flow analysis carried out, all the options require a similar minimum selling price for the upgraded biogas (about 0.27-0.29 €/Nm³), with a cost of the overall desulfurization process between 2.5 and 4.0 c€/Nm³.

Keywords

Desulfurization, biogas, sewage-sludge based adsorbent, hydrogen sulfide, techno-economic assessment.

Nota: Artículo remitido el 3 de junio de 2016 a la revista *Energy Conversion and Management*, que se halla en la 2ª revisión a 29 de julio de 2016.

