

# Descripción general de las soluciones de sistemas de medición de superficie para la captura, separación y almacenamiento de gases

Connor Hewson, Majid Naderi, Manaswini Acharya, Meishan Guo, Paola Saenz Cavazos, Damiano Cattaneo, Armando Garcia, Paul Iacomi and Daniel Burnett

*Equipo de desarrollo de aplicaciones de Surface Measurement Systems - Unit 5, Wharfside, Rosemont Road, Alperton, London. HA0 4PE*

El objetivo de este artículo es mostrar las soluciones de sorción como técnicas de caracterización para varias aplicaciones industriales y de investigación para la captura y el almacenamiento de gases. Se han considerado materiales porosos multifuncionales como carbón activado, zeolitas, sílices y estructuras metalorgánicas (MOF).

## Introducción

El uso de sorbentes sólidos para la captura, separación y almacenamiento de gases tiene el potencial de aliviar los desafíos en materia de eficiencia energética, cambio climático y sostenibilidad. En particular, la acumulación de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> se ha convertido en una prioridad mundial, con el fin de alcanzar los objetivos de descarbonización que permitirán a la humanidad alcanzar la neutralidad neta de carbono.

La caracterización de materiales prometedores para estas aplicaciones suele ser un desafío, ya que la mayoría de los estudios experimentales se basan únicamente en isotermas de equilibrio puro en lugar de composiciones y condiciones de proceso reales. Por ejemplo, las mezclas reales de gases de combustión o aire ambiente que se encuentran en condiciones de poscombustión y captura directa de aire respectivamente contienen una cantidad significativa de H<sub>2</sub>O y otros compuestos como SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, que compiten con el CO<sub>2</sub> por los sitios activos del adsorbente. Además, estudiar la regeneración, reutilización y ciclabilidad de estos materiales es primordial, junto con la cinética detallada del proceso de captura.

Existen varias configuraciones de medición de sorción diferentes disponibles, por ejemplo, métodos gravimétricos y volumétricos, métodos de flujo ambiental y vacío, métodos de vacío estático y vacío dinámico. Esta nota general resume los métodos de caracterización relevantes para materiales porosos multifuncionales como carbón activado, zeolitas, adsorbentes de sílice y estructuras metalorgánicas (MOF) y sus análogos funcionalizados o modificados.

## Metodología de medición

### a) Métodos estáticos y dinámicos

#### Métodos estáticos

Las mediciones de sorción tradicionales se realizan en un modo estático o de equilibrio. En este proceso, el gas se dosifica en una cámara de muestra que contiene el sorbente. Luego se sella la cámara y se equilibra la presión. El método es más adecuado para adsorbatos con cinética rápida. La principal limitación de las mediciones estáticas es que los errores de medición se acumulan con cada dosis. Además, durante el período experimental, la presión

del sistema puede cambiar por diversas razones además de la adsorción, más comúnmente debido a fugas de vacío o cambios de temperatura. Esto puede provocar errores en las mediciones, especialmente a presiones parciales bajas.

#### Métodos dinámicos

En el método dinámico, se hace pasar un flujo continuo de gas o vapor sobre la muestra. El método controla tanto las tasas de entrada ascendentes como la tasa de salida descendente, controlando de manera efectiva la presión/concentración total y la tasa de flujo del adsorbato en la cámara. Los métodos dinámicos ofrecen algunas ventajas sobre los métodos estáticos, como una mejor protección contra los efectos de fuga y un aumento de la cinética de sorción de los flujos dirigidos sobre el adsorbente. El principio del método dinámico se ilustra en la Figura 1 a continuación.

### b) Métodos volumétricos, gravimétricos y de ruptura

#### Métodos gravimétricos

En un método gravimétrico, el cambio de peso resultante de la adsorción se mide directamente utilizando una microbalanza de alta sensibilidad. La fuerza neta puede entonces equipararse a la adsorción, ya sea directamente o con una corrección de flotabilidad. Las mediciones gravimétricas son uno de los medios más precisos para medir la adsorción de gases y vapores en una amplia gama de condiciones.

Un beneficio bien conocido de los métodos gravimétricos es que normalmente requieren una pequeña cantidad de muestra: se puede utilizar tan solo 1 mg para obtener resultados confiables para mediciones de un solo componente. Otra ventaja de los sistemas gravimétricos es que se pueden utilizar tanto en modo estático como dinámico.

El sistema DVS Vacuum es un sistema gravimétrico de balanza simétrica, que ofrece una flexibilidad sin precedentes para estudiar los procesos de adsorción a presión subatmosférica, con hasta dos muestras simultáneas.

#### Métodos volumétricos

En los métodos volumétricos, una celda que contiene el material adsorbente se dosifica secuencialmente a partir de un volumen conocido de gas.

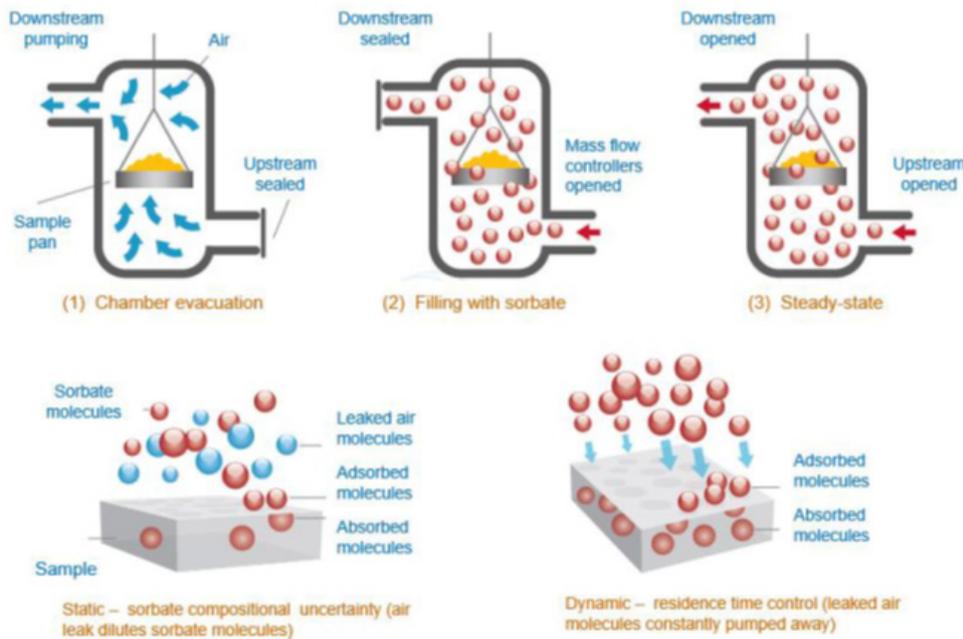


Figura 1. Principio de método de vacío dinámico.

El parámetro medido directamente en un sistema volumétrico es el cambio de presión, que luego se convierte en adsorción utilizando una ecuación de estado. Debido a esta medición indirecta, la medición de la presión del gas o del vapor no es tan precisa y sensible como la medición del cambio de peso. Para obtener la misma sensibilidad, el método volumétrico necesita mucha más muestra, lo que lleva más tiempo para alcanzar el equilibrio de sorción. Las muestras pueden ser costosas en algunos casos, por ejemplo, muestras de medicamentos para investigación de formulación, lo que puede aumentar sustancialmente los costos experimentales.

El método volumétrico es por definición un proceso estático, con los inconvenientes asociados, en particular la dificultad de equilibrio a bajas presiones. También debe tenerse en cuenta que cada dosis posterior a la primera propaga errores en las dosis anteriores, de modo que el rango de incertidumbre después de decenas de puntos puede llegar a ser mayor que la propia adsorción.

Métodos de análisis de ruptura

En un método de análisis de ruptura (BTA), una mezcla de gases conocida se hace pasar a través de un lecho o material fijo y se controla la concentración al final de una columna de adsorbente. La forma de la curva de ruptura resultante proporciona información sobre el equilibrio, el transporte en el lecho y la cinética. Es uno de los pocos métodos que se pueden utilizar para determinar datos reales de adsorción multicomponente: p. ej., captaciones individuales de dos o más componentes en una mezcla.

El sistema BTA Frontier consta de tres secciones principales: generación, lecho y detección. En la sección de generación, la mezcla deseada de gases se prepara a un caudal constante: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y/o compuestos orgánicos volátiles (VOC) son factibles en un gas portador (p. ej., N<sub>2</sub>). A continuación, la mezcla de gases entra en una columna de adsorbente, previamente activada in situ. El perfil de concentración de cada gas se controla a la salida

de la columna mediante un conjunto de detectores independientes.

**Isotermas de componentes puros**

Las isotermas de componentes puros son el primer paso en la caracterización de un material poroso, evaluando la adsorción del componente o componentes de interés en función de la presión. Este paso indica si el material tiene el potencial de ser competitivo para la aplicación de destino en comparación con otros materiales de referencia. Los indicadores clave de rendimiento, como la capacidad, la capacidad de trabajo, la entalpía de adsorción y la cinética, se pueden determinar a partir de las isotermas.

**a) Sorción de CO<sub>2</sub> en MOF**

Los marcos metalorgánicos (MOF) son cúmulos cristalinos de iones metálicos conectados por enlaces orgánicos. Sus tamaños de poro ajustables y sus grandes áreas superficiales específicas (hasta 5000 m<sup>2</sup>/g) pueden facilitar el almacenamiento de alta capacidad o la separación selectiva de CO<sub>2</sub>, gas natural, hidrocarburos, hidrógeno y otros compuestos.

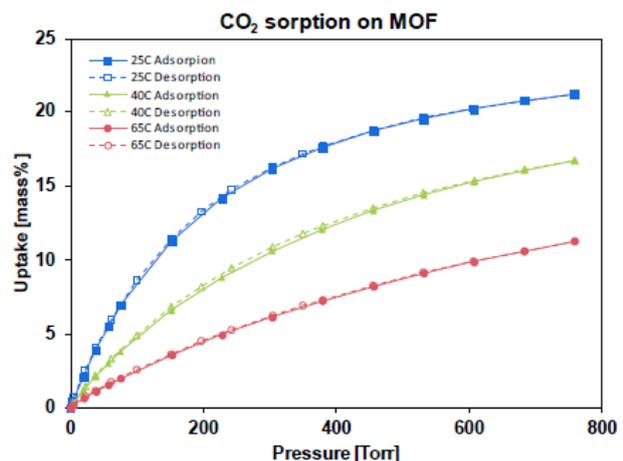


Figura 2. Sorción de CO<sub>2</sub> en MOFs.

La Figura 2 muestra las isotermas de sorción/desorción puras de CO<sub>2</sub> en un MOF prototípico a tres temperaturas diferentes, hasta 1 bar (760 bar). Este rango es muy relevante tanto para la captura de aire de fuente puntual como para la captura directa, ya que las concentraciones en estas aplicaciones alcanzan el 0,04-50% de CO<sub>2</sub> por volumen a presiones atmosféricas. La isoterma se puede ajustar luego con un modelo, como Langmuir o Sips, para obtener parámetros fundamentales que son cruciales para el modelado de procesos, como la simulación de lechos para procesos PSA o TSA.

Las isotermas también se pueden utilizar para determinar la entalpía de adsorción, un parámetro representativo de la fuerza de interacción del gas con el adsorbato. Las interacciones más altas significan una mejor selectividad hacia el CO<sub>2</sub> en comparación con otros gases en la mezcla. Desde una perspectiva de proceso, la entalpía de adsorción puede estar relacionada con la cantidad de calentamiento en el lecho, pero también con la cantidad de energía necesaria para regenerar el material. La entalpía de adsorción del MOF anterior se calcula utilizando el método Clausius-Clapeyron implementado en el módulo de Análisis avanzado de DVS en la Figura 3.

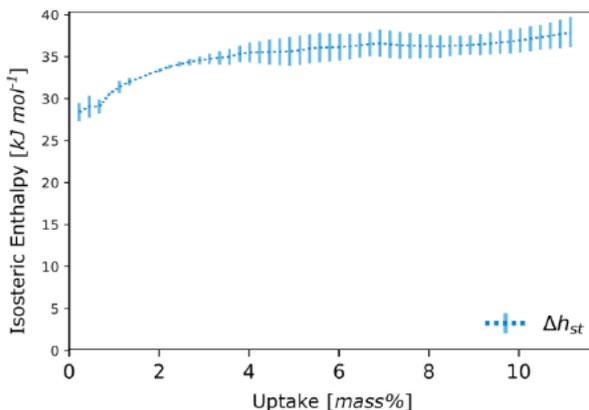


Figura 3. Entalpía de sorción de CO<sub>2</sub>.

#### b) Sorción de SO<sub>2</sub> en zeolitas a 25 °C

El SO<sub>2</sub> es un contaminante común en corrientes de gas natural o de gases de combustión, con un alto potencial de toxicidad humana y ambiental. Depurarlo mediante procesos de adsorción altamente selectivos, pero aún reversibles, representaría un hito importante. En paralelo, los sensores de masa o eléctricos mejorados con materiales porosos pueden facilitar su detección incluso a concentraciones de ppm/ppb

La Figura 4 muestra la sorción de gas SO<sub>2</sub> en tres zeolitas prototípicas diferentes. Se encontró que el comportamiento de sorción era muy variable a 25 °C. Si bien las adsorciones en saturación están todas entre el 20% y el 35% en peso por masa, la forma de la isoterma y la reversibilidad son diferentes. La zeolita 5A tiene la adsorción más pronunciada a baja presión, con más del 15% de la sorción de SO<sub>2</sub> siendo irreversible al vacío. Esto haría que el material fuera un buen candidato para la depuración de SO<sub>2</sub>. Por otro lado, la adsorción en la zeolita H-SDUSY sigue una isoterma de tipo V y es casi reversible. Si

se utiliza como catalizador en una corriente ácida, es menos probable que se envenene con SO<sub>2</sub>.

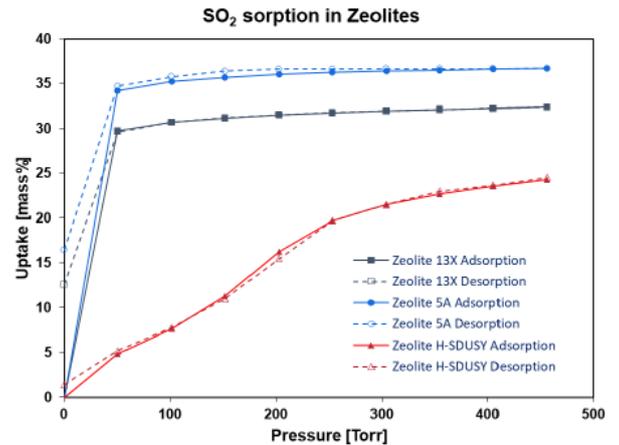


Figura 4. Sorción de SO<sub>2</sub> en 3 zeolitas prototípicas.

#### Adsorción de dos componentes

Si bien las isotermas de un solo componente se pueden utilizar como base para modelar el comportamiento de la sorción en un sistema de dos componentes, explorar la influencia de un componente sobre otro proporciona un nuevo nivel de información sobre el rendimiento de un material para la captura o separación.

Al utilizar las entradas dobles del DVS Vacuum, se pueden introducir dos componentes, ya sea de forma secuencial o simultánea. En los siguientes ejemplos, exploraremos estas opciones.

La mayoría de las mediciones directas de experimentos de cosorción presentan los mismos desafíos, uno de los cuales es cómo interpretar o deconvolucionar los datos resultantes. Incluso al comparar los datos de cosorción con las isotermas medidas con cada adsorbente expuesto de forma aislada, sigue siendo difícil determinar con certeza la proporción de adsorbente absorbido. Sin embargo, la cosorción como se observa en estos estudios se puede utilizar para dar una indicación de la preferencia de un material por la sorción de una especie sobre otra.

#### a) Sistema binario CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en modo estático

En un modo estático, los dos componentes se introducen secuencialmente. Primero se deja que la muestra se equilibre bajo un adsorbato a una presión deseada. Después, se añade una dosis controlada de un segundo adsorbato al espacio de cabeza.

Este enfoque se utiliza para estudiar la adsorción total de CO<sub>2</sub> en zeolita 13X húmeda a 45 °C. La zeolita se activó bajo un vacío de 10<sup>-5</sup> Torr a 250 °C durante 4 horas. El primer paso en la Figura 5 representa la dosificación de vapor de agua a una presión de 0,73 Torr, o 1% HR. La muestra absorbe casi el 20% en peso de agua. Luego se dosifica CO<sub>2</sub> de manera incremental hasta un total de 1 bar, o 760 torr. La muestra absorbe un 2% adicional de la masa.

Las mediciones de un solo componente en la literatura muestran que la zeolita 13X tiene una capacidad de

CO<sub>2</sub> de alrededor del 15% en peso a 1 bar, y una capacidad de H<sub>2</sub>O de aproximadamente el 20% en peso a 1% HR. Los datos anteriores muestran claramente que los dos componentes compiten por los mismos sitios de adsorción, ya que la adsorción total no es la suma de los componentes individuales.

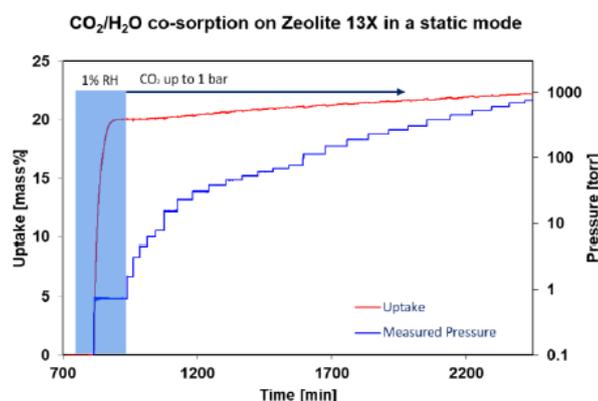


Figura 5. Adsorción de CO<sub>2</sub> en Zeolita 13X.

### b) Sistema binario O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en modo dinámico

En modo dinámico, ambos componentes se introducen simultáneamente. El flujo de los dos componentes sobre la muestra alcanzará una presión objetivo en el espacio de cabeza y la muestra se equilibra en masa a una variedad de estas presiones predeterminadas. Se utilizó el vacío DVS para medir las propiedades de sorción y cosorción de la zeolita 3A utilizando un flujo dinámico del o los adsorbatos. La zeolita se activó bajo un vacío de 10<sup>-5</sup> Torr a 300 °C durante siete horas. Luego, las mediciones de sorción se realizaron a 25 °C.

La Figura 6 muestra la isoterma de adsorción y desorción para la sorción de CO<sub>2</sub> con una adsorción medida al 90% P/P<sup>0</sup> que es el 9,9% de la masa seca. También se muestran los resultados de la coadsorción a partir de un flujo de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (~10:1), que muestran un aumento significativo de la adsorción: 24 % de la masa seca al 90% P/P<sup>0</sup>.

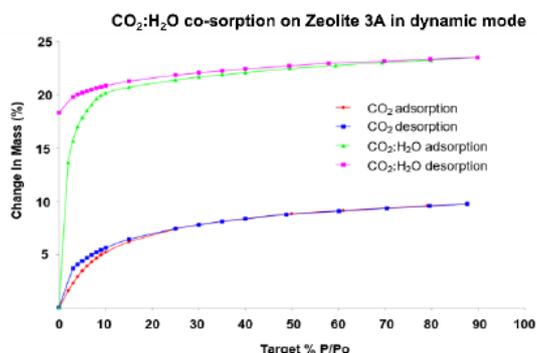


Figura 6. Sorción de CO<sub>2</sub> y co-adsorción de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (10:1) en zeolita 13X.

El aumento significativo de la adsorción en el experimento de coadsorción en comparación con el experimento de un solo componente demuestra la selectividad de este material para la sorción de agua en lugar de la sorción de CO<sub>2</sub>.

### Condiciones de proceso realistas

Para comprender completamente el rendimiento del material para la captura o separación de gases, los experimentos deben realizarse en condiciones de proceso realistas, con una aproximación cercana a la corriente de gas. Por ejemplo, en aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub>, esta corriente idealmente debería contener nitrógeno, dióxido de carbono y agua. Los estudios cíclicos en estas condiciones también pueden evaluar el rendimiento a largo plazo. Tanto DVS como BTA son herramientas cruciales en este esfuerzo, como se demostrará en dos estudios de caso.

#### a) DVS en condiciones reales

Se utilizó el sistema DVS Carbon para medir y analizar la adsorción y coadsorción de bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en dos muestras de MOF MIL-101(Cr) y un análogo parcialmente funcionalizado MIL-101(Cr)-4F (1%), respectivamente, a presión y temperatura ambiente (25 °C y 1 bar), para representar las condiciones de captura de fuente puntual.

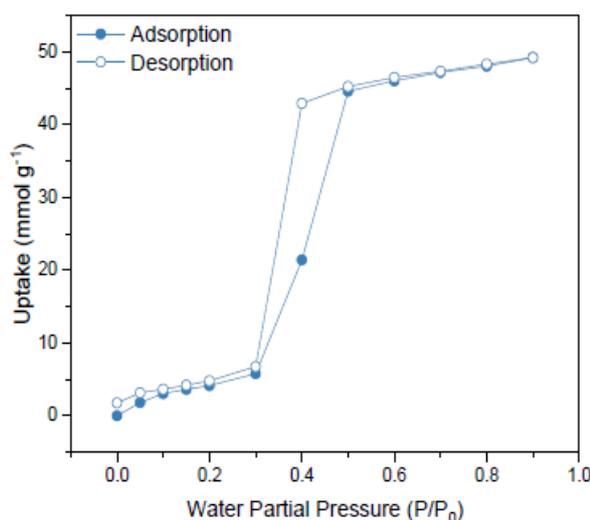


Figura 7. Isothermas de sorción y desorción de agua en material funcionalizado MIL-101(Cr)-4F (1%).

La Figura 7 muestra las isothermas de adsorción y desorción de agua del material funcionalizado. Las isothermas corresponden a las de un sólido mesoporoso ligeramente hidrofóbico o Tipo V, donde se observa una adsorción multicapa a presiones parciales bajas de 0 a 0,3, seguida de un claro ciclo de histéresis entre 0,3 y 0,6 que puede asociarse con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos. La máxima adsorción de agua para el MIL-101 fluorado fue de 49,1 mmol g<sup>-1</sup>, que es inferior a la informada para el material tal como se recibió en las mismas condiciones (55,5 mmol g<sup>-1</sup>). Esto demuestra una hidrofobicidad general efectiva que se puede atribuir a la incorporación de átomos de flúor.

La Figura 8 muestra las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de ambos materiales. La adsorción es muy similar hasta 0,6 bar, pero a presiones parciales más altas, el material MIL-101(Cr) normal muestra

La Figura 8 muestra las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de ambos materiales. La adsorción es muy similar hasta 0,6 bar, pero a presiones parciales más altas, el material MIL-101(Cr) normal muestra una absorción de  $\text{CO}_2$  ligeramente superior. Esto se puede atribuir al menor volumen de poro del MIL-101 fluorado en comparación con el MIL-101(Cr) normal,  $1,19 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  y  $1,32 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  respectivamente.

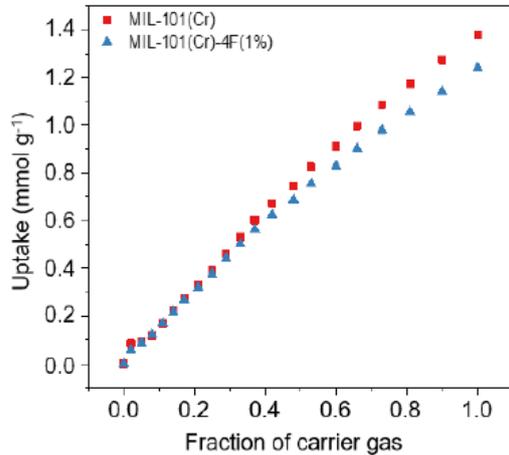


Figura 8. Isotermas de sorción de  $\text{CO}_2$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 bar de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%).

Los efectos de la sorción y difusión de  $\text{CO}_2$  a baja concentración en condiciones húmedas en ambos materiales se midieron en el DVS Carbon. Después de la activación, las muestras se expusieron a un rango seleccionado de presión parcial de vapor de agua para simular la composición del gas de combustión ( $P/P^0$  de agua de 0, 0,05, 0,1, 0,15 y 0,2). Mientras esta presión se mantuvo constante, se introdujo un aumento gradual en la concentración de  $\text{CO}_2$  a 0,05 bar, seguido de la desorción de  $\text{CO}_2$  y, finalmente, la desorción de vapor de agua.

Los datos obtenidos de un experimento típico de coadsorción constan de cuatro pasos, dos para la adsorción y dos para la desorción (Figura 9).

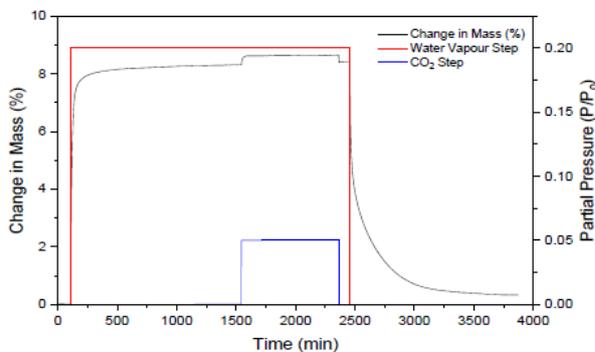


Figure 9. Adsorption and desorption mass change of MIL-101(Cr) exposed to a step change of water partial pressure of  $0.2 P/P^0$ , followed by a  $\text{CO}_2$  partial pressure step change of 0.05 bar at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and 1 bar total pressure.

La Figura 10 muestra las capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  de ambos materiales a una concentración de  $\text{CO}_2$  del 5,0% con diferentes cargas de agua de 0-0,2 o 0-20% de HR. Para el MIL-101(Cr) no modificado, la

presencia de agua es perjudicial para su rendimiento. La capacidad de  $\text{CO}_2$  disminuye con cantidades crecientes de vapor de agua, hasta el valor más alto estudiado, donde su absorción disminuye alrededor de un 18% en comparación con el material seco. Por otro lado, el MIL-101 fluorado muestra una mejora en la absorción de  $\text{CO}_2$  con cargas de agua bajas y moderadas, alcanzando una absorción máxima de aproximadamente  $0,1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ CO}_2$  a una presión parcial de 0,15. Sin embargo, a la presión parcial de 0,2, el material fluorado muestra una absorción de  $\text{CO}_2$  un 22% menor en comparación con el material seco. Esto podría deberse a que durante la activación del material podrían perderse algunas moléculas de agua terminales. Sin embargo, la pérdida completa de estas moléculas de agua significa que también pueden perderse algunos sitios de adsorción de  $\text{CO}_2$  favorecidos. Ahora bien, con valores de HR crecientes, algunos de estos sitios de adsorción se recuperan y, por lo tanto, la absorción mejora. Existe un valor de HR en el que la presencia de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ya no tiene un efecto positivo, y más bien, estas moléculas compiten por los sitios de adsorción con el  $\text{CO}_2$ . Este fenómeno ya se había descrito anteriormente para otros MOF, como MIL-100 y UiO-66.

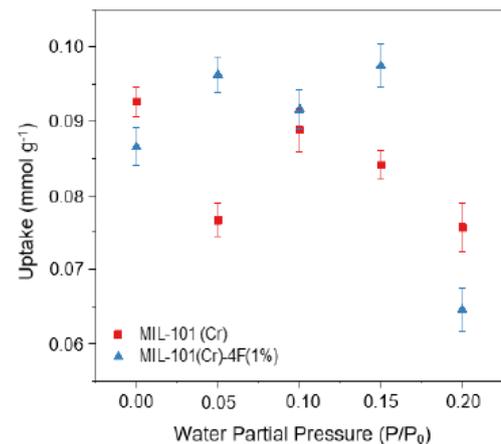


Figure 10. Carbon Dioxide ( $\text{CO}_2$ ) adsorption capacities of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)-4F(1%),  $\text{CO}_2 P/P^0 = 0.05$  at different water partial pressures (0, 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2  $P/P^0$ ) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and 1 bar.

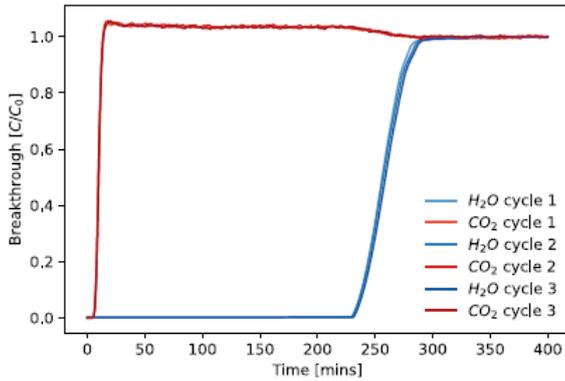
### b) BTA en condiciones realistas

Hasta ahora, todos los experimentos de cosorción solo podían dar una indicación de la influencia de la presencia de un componente sobre otro. Para determinar por completo la adsorción individual de múltiples componentes, se requiere el uso de métodos Breakthrough.

Se preparó una columna de pellets de zeolita 13X moldeados, con una masa total de 0,26 g. El BTA Frontier está diseñado teniendo en cuenta pequeñas cantidades de muestra, lo que permite una rápida selección de materiales para condiciones de cosorción.

Después de la activación a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo un flujo de gas inerte, se pasó una mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y un portador de nitrógeno que totalizaba 50 sccm a través de la columna, a concentraciones de

3,5% en volumen y 20% en humedad relativa, respectivamente. La concentración en la salida de la columna se monitoreó con los sensores BTA integrados, lo que produjo las curvas de ruptura de la Figura 11. Se realizó una medición en blanco utilizando helio como gas inerte y luego se restó de las curvas para eliminar las contribuciones del volumen muerto y la dispersión axial. La medición se repitió por triplicado, con activación entre cada ejecución.



**Figure 11.** Three repeated breakthrough curves of CO<sub>2</sub> (3.5%) and H<sub>2</sub>O (20% P/P) on a sample of Zeolite 13X.

Observamos una ruptura de CO<sub>2</sub> relativamente rápida, después de solo 15 minutos, y una ruptura de agua mucho más lenta, de casi 4 horas. Se observa un efecto de "enrollamiento" característico, ya que el agua reemplaza al CO<sub>2</sub> adsorbido, y conduce a una concentración de salida más alta que la de entrada mientras el frente de agua pasa a través de la columna. Se logra una repetibilidad casi perfecta en tres ciclos.

Para obtener la cantidad adsorbida de cada componente, las curvas se pueden integrar desde 0 a 300 minutos, cuando ambos componentes han roto, lo que produce un 0,55% en peso de CO<sub>2</sub> y un 23,4% en peso de agua.

El balance de masa anterior se realiza con dos suposiciones en mente. En primer lugar, que la caída de presión sobre la columna es insignificante, lo que se verifica utilizando sensores de presión integrados en el BTA Frontier. En segundo lugar, que el caudal de entrada es el mismo que el caudal de salida, una suposición válida en las bajas concentraciones de adsorbato utilizadas.

Los experimentos innovadores son un paso crucial para evaluar el rendimiento en el mundo real de los materiales de sorción de gas.

## Conclusión

La captura, separación y almacenamiento de gas es de gran importancia para la energía y el medio ambiente, y un impulsor clave de la investigación en la industria y el mundo académico. Es importante conocer la amplia gama de técnicas de características de sorción disponibles y aplicar la técnica que sea más relevante para un material y una aplicación. Surface Measurement Systems ofrece una amplia gama de instrumentos que pueden funcionar en

una variedad de modos, como dinámico, estático, flujo atmosférico y presión reducida. Cada uno de estos diferentes modos de operación puede ofrecer beneficios únicos en el diseño de experimentos para modelar una amplia variedad de sistemas. Como líderes mundiales en ciencia de la sorción, nuestra experiencia y técnicas pueden ofrecer soluciones para cada paso del cribado de materiales para aplicaciones de captura de gas.