



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

Programa de Doctorado en Energía y Control  
de Procesos

---

EFFECTO DEL VAPOR DE AGUA EN LA ADSORCIÓN  
DE CO<sub>2</sub> POSTCOMBUSTIÓN

---

TESIS DOCTORAL

Nausika Querejeta Montes

Noviembre 2018





Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

Programa de Doctorado en Energía y Control  
de Procesos

---

EFFECTO DEL VAPOR DE AGUA EN LA ADSORCIÓN  
DE CO<sub>2</sub> POSTCOMBUSTIÓN

---

TESIS DOCTORAL

Nausika Querejeta Montes

Noviembre 2018



---

_Toc530677340	<b>Lista de tablas.....</b>	<b>v</b>
	<b>Lista de figuras.....</b>	<b>vii</b>
	<b>Resumen .....</b>	<b>x</b>
	<b>Abstract.....</b>	<b>xii</b>
	<b>Estructura de la tesis.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>23</b>
1.1	Tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> .....	27
1.1.1	Tipos de procesos de adsorción.....	31
1.1.2	Materiales porosos adsorbentes para captura de CO <sub>2</sub> .....	34
1.1.3	Carbones activados de origen biomásico .....	35
1.2	Almacenamiento de CO <sub>2</sub> .....	36
1.3	Usos actuales del CO <sub>2</sub> .....	37
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>Fundamentos teóricos .....</b>	<b>49</b>
3.1	Carbón activado .....	49
3.1.1	Características .....	50
3.1.2	Preparación y tipos .....	53
3.1.3	Activación física .....	54
3.1.4	Carbonización hidrotermal .....	56
3.2	Adsorción de gases y vapores .....	57
3.2.1	Adsorción física y química.....	58
3.2.2	Adsorción de vapor de agua .....	59
3.2.3	Isotermas de adsorción .....	60
3.2.4	Textura porosa de los adsorbentes .....	64
A.	Isotermas de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> .....	65
B.	Isotermas de H <sub>2</sub> O (v).....	70

3.2.5	Equilibrio de adsorción .....	73
A.	Modelos de adsorción monocomponente.....	74
B.	Modelos de adsorción multicomponente.....	78
3.2.6	Selectividad aparente .....	78
3.2.7	Cinética de adsorción.....	79
3.2.8	Dinámica de adsorción en lecho fijo .....	82
3.2.9	Procesos de adsorción .....	86
<b>4</b>	<b>Materiales y métodos.....</b>	<b>99</b>
4.1	Materiales .....	99
4.2	Obtención de ACs mediante activación física .....	99
4.3	Obtención de ACs mediante HTC y activación física .....	101
4.3.1	Carbonización hidrotermal .....	101
4.3.2	Activación física en termobalanza .....	103
4.3.3	Diseño estadístico de experimentos .....	104
4.3.4	Preparación del AC en las condiciones HTC optimizadas.....	107
4.4	Modificación de la química superficial.....	107
4.4.1	Tratamiento térmico.....	107
4.4.2	Lavado ácido .....	108
4.4.3	Impregnación con aminas.....	108
4.4.4	Dopado con carbonato potásico.....	109
4.5	Técnicas de caracterización.....	110
4.5.1	Técnicas de caracterización química.....	110
A.	Análisis inmediato y elemental .....	110
B.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	111
C.	Desorción a Temperatura Programada (TPD).....	112
4.5.2	Técnicas de caracterización textural.....	113
A.	Densidad real .....	113
B.	Densidad aparente.....	113
C.	Adsorción física de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> .....	113
D.	Adsorción de H <sub>2</sub> O .....	115

---

4.5.3	Técnicas de caracterización morfológica .....	116
A.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) .....	116
4.6	Evaluación de la Capacidad de Captura de CO <sub>2</sub> .....	117
4.6.1	Gravimétrica .....	117
4.6.2	Volumétrica .....	118
4.6.3	Adsorción de CO <sub>2</sub> en lecho fijo .....	119
A.	Experimentos cíclicos de adsorción-desorción .....	122
B.	Curvas de ruptura .....	122
C.	Tratamiento de datos .....	123
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>133</b>
5.1	Adsorción de vapor de agua en ACs biomásicos en condiciones de postcombustión: efecto del post-tratamiento .....	133
5.1.1	Introducción .....	133
5.1.2	Carbones activados biomásicos .....	134
5.1.3	Compendio de resultados .....	137
5.1.4	Conclusiones .....	160
5.2	Producción sostenible de ACs biomásicos para captura de CO <sub>2</sub> postcombustión .....	195
5.2.1	Introducción .....	195
5.2.2	Estudio preliminar .....	196
5.2.3	Optimización del proceso HTC mediante RSM .....	197
5.2.4	Preparación del carbón óptimo .....	198
5.2.5	Compendio de resultados .....	198
5.2.6	Conclusiones .....	208
5.3	ACs biomásicos mejorados para la captura de CO <sub>2</sub> en condiciones de postcombustión húmedas .....	229
5.3.1	Introducción .....	229
5.3.2	Diseño del AC dopado .....	230
5.3.3	Ciclos de adsorción-desorción .....	233
5.3.4	Experimentos no cíclicos .....	234

5.3.5	Compendio de resultados .....	234
5.3.6	Conclusiones .....	250
<b>6</b>	<b>Conclusiones generales .....</b>	<b>271</b>
	<b>General conclusions .....</b>	<b>273</b>
	<b>Anexo .....</b>	<b>277</b>
	<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>295</b>

---

<b>1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>Fundamentos teóricos .....</b>	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>Materiales y métodos .....</b>	<b>99</b>
	Tabla 4.1 Resumen de las condiciones de activación de los carbones activados preparados mediante activación en una sola etapa .....	100
	Tabla 4.2 Diseño experimental factorial con 3 niveles para 2 factores .....	106
	Tabla 4.3 Caracterización textural a partir de la adsorción física de N <sub>2</sub> a -196 °C y CO <sub>2</sub> a 0 °C. ....	115
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>133</b>
	Tabla 5.1 Análisis inmediato y elemental y parámetros texturales de las muestras obtenidas mediante post-tratamiento de RN1 y RN2. ....	138
	Tabla 5.2 Cantidad de CO y CO <sub>2</sub> liberada durante los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD). ....	141
	Tabla 5.3 Distribución de los complejos funcionales oxigenados a partir de los perfiles de CO. ....	142
	Tabla 5.4 Distribución de los complejos funcionales oxigenados a partir de los perfiles de CO <sub>2</sub> . ....	143
	Tabla 5.5 Parámetros del modelo Dubinin-Serpinsky (DS) estimados para la adsorción de vapor de agua en los carbones activados a 30 °C. ....	151
	Tabla 5.6 Parámetros del modelo Dubinin-Astakhov (DA) estimados para la adsorción de vapor de agua en los carbones activados a 30 °C. ....	153
	Tabla 5.7 Parámetros del modelo Do-Junpirom-Do (DJD) estimados para la adsorción de vapor de agua en los carbones activados a 30 °C. ....	157
	Tabla 5.8 Condiciones contempladas para la realización de los 13 experimentos HTC. ....	197
	Tabla 5.9 Factor de severidad y rendimiento del hidrochar calculados para todas las condiciones HTC evaluadas en el diseño factorial de experimentos. ....	200

Tabla 5.10 Análisis químico y textural de los carbones activados HC-Co y AC-Co .....205

Tabla 5.11 Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones preparados a partir de residuos de café postconsumo.....206

Tabla 5.12 Parámetros texturales de los carbones activados RN2 y RN2K estimados a partir de las isotermas de fisorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. .....235

Tabla 5.13 Capacidades de sorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (promedio de los ciclos 4–8). .....237

Tabla 5.14 Modelos cinéticos de adsorción.....239

Tabla 5.15 Bondad del ajuste de los modelos cinéticos. ....240

Tabla 5.16 Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden y Avrami en condiciones secas y húmedas. ....241

Tabla 5.17 Capacidades de sorción deCO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en los experimentos no cíclicos húmedos. ....242

Tabla 5.18 Ecuaciones del modelo de núcleo decreciente. ....247

Tabla 5.19 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste al SCM. ....249

Tabla 5.20 Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones RN2 y RN2K cuando se alimenta CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O al lecho .....250

**6 Conclusiones generales .....271**

<b>1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>23</b>
	Figura 1.1. Emisiones antropogénicas de CO <sub>2</sub> [2].....	23
	Figura 1.2 Emisiones antropogénicas de GHGs en 2016, expresadas en CO <sub>2</sub> equivalentes (CO <sub>2</sub> eq).....	24
	Figura 1.3. Medición del CO <sub>2</sub> atmosférico: evolución desde 1958 hasta la actualidad. Datos obtenidos del observatorio Mauna Loa (Hawai) [8].....	25
	Figura 1.4. Esquema de las tres tecnologías para captura de CO <sub>2</sub> . .....	28
	Figura 1.5 Esquema de los diferentes procesos físico-químicos para captura de CO <sub>2</sub> (modificado de [36]) .....	30
	Figura 1.6. Esquema del funcionamiento de procesos PSA/TSA (modificado de [25]).....	31
	Figura 1.7 Esquema de un proceso cíclico PSA (modificado de [37]) .....	33
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>Fundamentos teóricos .....</b>	<b>49</b>
	Figura 3.1 Representación esquemática típica de la microestructura del carbón activado [67]. .....	49
	Figura 3.2 Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC [69]..	50
	Figura 3.3 Representación esquemática de los principales grupos funcionales oxigenados en un carbón activado [72].....	52
	Figura 3.4 Rutas de activación para la preparación de carbones activados [67].....	53
	Figura 3.5 Esquema ilustrativo del adsorbente, adsorbato y adsorbtivo [100] .....	57
	Figura 3.6 Interacciones sólido-gas: fisisorción y quimisorción (modificado de [41]). .....	58
	Figura 3.7 Clusters de agua en el interior de los microporos (modificado de [108]).....	60
	Figura 3.8 Clasificación de las isothermas de acuerdo con la IUPAC. ....	62
	Figura 3.9 Esquema de las etapas del mecanismo cinético de adsorción [133].....	80
	Figura 3.10 Movimiento de la zona de transferencia de materia a través de un lecho de adsorbente y curva de ruptura asociada [58].....	84
	Figura 3.11 Curva de ruptura [58]. .....	85
	Figura 3.12 Representación de equilibrio lineal, favorable y desfavorable [58]. .....	85

Figura 3.13 Esquema del ciclo Skarstrom y perfil de presiones del ciclo [142]. .....87

**4 Materiales y métodos..... 99**

Figura 4.1 Esquema dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la activación física .....100

Figura 4.2 Método de evaluación preliminar de las condiciones de la HTC .....102

Figura 4.3 Método de evaluación preliminar de las condiciones de activación de los hidrocharres.....103

Figura 4.4 Técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales preparados .....110

Figura 4.5 Experimento de captura isotérmica de CO<sub>2</sub> .....118

Figura 4.6 Esquema simplificado del dispositivo experimental de adsorción en lecho fijo (Ciclador). .....120

Figura 4.7 Áreas en las que se divide una curva de evolución de la concentración de cada componente frente al tiempo para el cálculo del término A.....124

**5 Resultados y discusión.....133**

Figura 5.1 Distribución de tamaños de poro de los carbones activados de partida RN1 y RN2: (a) N<sub>2</sub> a -196 °C y (b) CO<sub>2</sub> a 0 °C. ....139

Figura 5.2 Isotermas de los carbones pertenecientes a la serie RN2: (a) N<sub>2</sub> a -196 °C y (b) CO<sub>2</sub> a 0 °C.....140

Figura 5.3 Espectros FTIR de los carbones estudiados: (a) serie RN1 y (b) serie RN2.....144

Figura 5.4 Perfiles TPD: (a) estabilidad térmica y (b) evolución de NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub> para RN2D10. ....145

Figura 5.5. Isotermas de adsorción de vapor de agua a 30 °C: (a) RN1, RN1P, y RN1A; (b) RN2, RN2D5, y RN2D10 (símbolos rellenos y líneas continuas corresponden a la rama de adsorción, y símbolos vacíos y líneas discontinuas a la rama de desorción). ....147

Figura 5.6 Ajuste Dubinin-Serpinsky para las isotermas de adsorción de vapor de agua a 30 °C de RN2, RN2D5 y RN2D10. ....149

Figura 5.7 Ajuste Dubinin-Astakhov para las isotermas de adsorción de vapor de agua a 30 °C de RN2, RN2D5 y RN2D10. ....153

Figura 5.8 Ajuste Do-Junpirom-Do para la isoterma de adsorción de vapor de agua a 30 °C de RN2. ....156

---

Figura 5.9 Isothermas de adsorción en el equilibrio: (a) N <sub>2</sub> y (b) CO <sub>2</sub> a 30 °C de los carbones RN1, RN1P, RN1A, RN2, RN2D5, y RN2D10. ....	159
Figura 5.10 Comportamiento cinético durante la adsorción de CO <sub>2</sub> de los carbones derivados de los hidrochares HC12 y HCP. ....	199
Figura 5.11 Superficie de respuesta (a) y gráfico de contorno (b) para la capacidad de captura de CO <sub>2</sub> postcombustión en función de la temperatura y el tiempo de HTC. ....	203
Figura 5.12 Distribuciones de tamaños de poro: (a) QSDFT para N <sub>2</sub> a -196 °C y (b) NLDFT para CO <sub>2</sub> a 0 °C. ....	206
Figura 5.13 Velocidad de captura de CO <sub>2</sub> de los carbones HC-Co y AC-Co. ....	207
Figura 5.14 Imágenes SEM de (a) el carbón soporte RN2 y (b) el carbón impregnado RN2K. La gráfica insertada muestra el análisis EDX de la muestra RN2K. ....	236
Figura 5.15 Evolución de la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> de RN2 con el tiempo: comparación de los datos experimentales y estimados a partir de los modelos cinéticos. ....	240
Figura 5.16 Capacidades de sorción de H <sub>2</sub> O (a) y CO <sub>2</sub> (b) para RN2 y RN2K con el lecho saturado previamente de agua. ....	244
Figura 5.17 Rendimiento de carbonatación de RN2K. ....	248
<b>6 Conclusiones generales .....</b>	<b>271</b>

## Resumen

---

Las consecuencias del cambio climático ya son perceptibles. Aunque las emisiones de gases de efecto invernadero se redujesen notablemente, el calentamiento de la Tierra continuaría durante décadas y sus efectos se sufrirían durante los siglos venideros. Por este motivo, la comunidad internacional ha adquirido el compromiso de alcanzar la neutralidad de emisiones de carbono entre 2050-2100. Esta situación requerirá contar con todas las tecnologías de mitigación disponibles en el periodo de transición.

Una de las principales formas de mitigar las emisiones de  $\text{CO}_2$  de grandes fuentes estacionarias son las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono. De ahí que en los últimos años se haya dedicado un esfuerzo investigador considerable a su desarrollo. Entre el amplio abanico de procesos capaces de captar  $\text{CO}_2$ , la presente Tesis Doctoral se centra en la adsorción. Durante la última década se ha intensificado la búsqueda de materiales adsorbentes con un alto rendimiento en la separación de  $\text{CO}_2$ , así como un coste bajo, especialmente si su aplicación es en procesos de captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión. En este contexto, es fundamental el estudio de su comportamiento bajo condiciones de humedad y en presencia de otras impurezas en la corriente gaseosa, condiciones representativas de las reales en el ámbito industrial. Estas circunstancias han motivado la presente Tesis Doctoral, en la cual se ha evaluado el efecto del vapor de agua en la captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido estudiar el rendimiento de carbones activados biomásicos para la adsorción de  $\text{CO}_2$  en condiciones de postcombustión donde la humedad es muy significativa. Para ello, se han preparado y optimizado estos carbones aplicando diferentes metodologías para incrementar su selectividad hacia el  $\text{CO}_2$  en presencia de humedad, así como maximizar su capacidad de captación de  $\text{CO}_2$  en estas condiciones.

La capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los carbones activados en condiciones de postcombustión reside en su microporosidad; sin embargo, la captación de  $\text{CO}_2$  se ve disminuida en atmósferas húmedas debido a la co-adsorción de agua. Este aspecto ha sido evaluado en la presente memoria de Tesis Doctoral donde se ha investigado sobre la

adsorción de vapor de agua en carbones activados biomásicos y las posibles estrategias para reducirla actuando, fundamentalmente, sobre la química superficial. Todos los post-tratamientos evaluados redujeron la adsorción de vapor de agua a bajas presiones, pero solamente la impregnación es efectiva en condiciones próximas a la saturación.

Asimismo, se han desarrollado diferentes procedimientos experimentales, que incluyen una combinación única de diseño de experimentos mediante la Metodología de Superficies de Respuesta y diversos métodos de modelización, para optimizar la producción de estos carbones biomásicos y maximizar su capacidad de captación de CO<sub>2</sub> en presencia de humedad. Mediante el análisis del comportamiento termodinámico en el equilibrio (isotermas de adsorción) y del comportamiento dinámico de lechos de adsorbente (curvas de ruptura y ciclos de sorción-desorción) se presenta una visión completa de la potencialidad de los carbones activados biomásicos para la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión.

Se ha optimizado y mejorado el comportamiento en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión de un carbón activado, preparado a partir de residuos de café postconsumo, mediante tratamiento hidrotermal y posterior activación. Los resultados obtenidos suponen un avance respecto a la patente ES2526259. Por otro lado, en condiciones de humedad relativa constante del 20%, el lecho de carbón activado biomásico producido mediante impregnación con carbonato potásico alcanzó una capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de 2 mmol g<sup>-1</sup> a 50 °C y 14 kPa de CO<sub>2</sub>. Este resultado se complementa con una excepcional capacidad en términos volumétricos.

## Abstract

---

The consequences of climate change are already noticeable. Even if greenhouse gas emissions were significantly reduced, global warming will continue over the next decades and the effects would be perceptible in the coming centuries. For this reason, the international community is committed to achieve carbon neutrality between 2050-2100. This situation will require the deployment of all the available technologies during this transition period.

One of the main paths to mitigate CO<sub>2</sub> emissions from large point stationary sources are carbon capture and storage technologies. In recent years, considerable research effort has been devoted to this aim. Among the wide variety of processes able to capture CO<sub>2</sub>, this PhD dissertation deals with adsorption. During the last decade, research on new adsorbent materials with high CO<sub>2</sub> capture performance and low cost, particularly in postcombustion capture applications, has been very intensive. In this context, it is of utmost importance to evaluate the performance of the adsorbents under humid conditions and in the presence of other pollutants in the gas stream so as to assess conditions representative of real industrial application. These circumstances have motivated the research on the effect of water vapour in postcombustion CO<sub>2</sub> capture under the present PhD thesis.

The main objective of the PhD thesis has been to address the performance of biomass-based CO<sub>2</sub> adsorbents in postcombustion capture conditions where humidity is very relevant. Set of carbons have been produced and optimised by means of different methodologies so as to enhance the selectivity towards CO<sub>2</sub> in the presence of water as well as to maximise the CO<sub>2</sub> uptake under these conditions.

The ability to adsorb CO<sub>2</sub> under postcombustion capture conditions on an activated carbon is ascribed to its microporosity; however, the CO<sub>2</sub> uptake is reduced in humid environments due to water vapour co-adsorption. This issue has been addressed in this PhD dissertation, more precisely, the adsorption of water vapour on biomass-based activated carbons and the strategies with potentiality to reduce this uptake by means of

surface chemistry modification. All the evaluated post-treatments reduced the water uptake at low pressures but only amine impregnation succeeded under conditions close to saturation.

Likewise, the production of biomass-based activated carbons has been optimised and their performance to CO<sub>2</sub> adsorption under humid conditions maximised by combining different experimental procedures that also included the design of experiments by means of Response Surface Methodology and modelling methods. The analysis of the equilibrium of adsorption (isotherms) together with the dynamic performance of beds of adsorbent (breakthrough curves and sorption-desorption cycles) provided the required data to support the great potential of the produced biomass adsorbents to capture CO<sub>2</sub> under postcombustion conditions.

The CO<sub>2</sub> capture performance of coffee-based activated carbons has been optimised and enhanced by means of hydrothermal carbonisation followed by activation in CO<sub>2</sub> atmosphere. The results go beyond those that reported in the patent ES2526259. On the other hand, under constant relative humidity of 20%, the bed of a biomass carbon doped with potassium carbonate reached a CO<sub>2</sub> uptake of up to 2 mmol g<sup>-1</sup> at 50 °C and 14 kPa CO<sub>2</sub>. This result is complemented with an outstanding volumetric CO<sub>2</sub> uptake.

## Estructura de la tesis

La presente memoria de Tesis Doctoral describe el efecto del vapor de agua en la adsorción de CO<sub>2</sub> postcombustión. El trabajo realizado ha dado lugar a tres publicaciones en diferentes revistas incluidas en el SCI (acrónimo del inglés, *Science Citation Index*), razón por la cual, ésta ha sido elaborada como compendio de publicaciones (véase Figura I). La organización de la presente memoria aparece esquematizada en la Figura I.

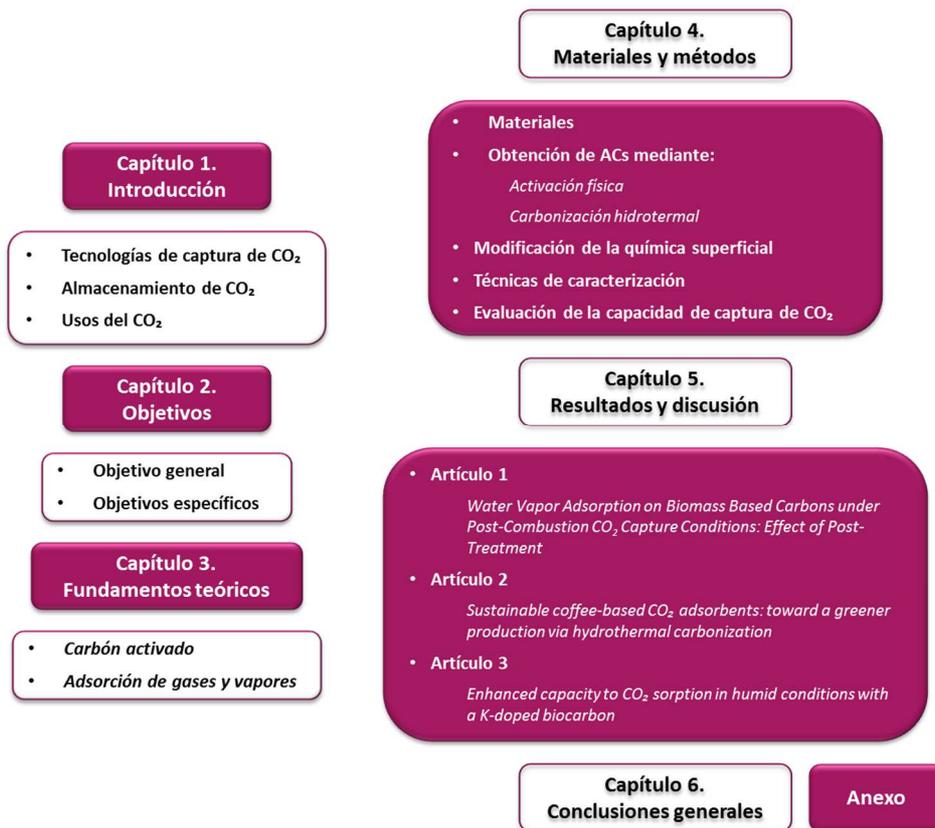


Figura I. Esquema de la organización seguida en la memoria de Tesis Doctoral.

En el **Capítulo 1**, *Introducción*, se discuten brevemente las tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>, su almacenamiento y usos actuales, haciendo especial hincapié en la captura postcombustión y la idoneidad de los carbones activados para su aplicación en este tipo de procesos. En el **Capítulo 2**, *Objetivos*, se detalla el objetivo principal de la tesis, así como los objetivos específicos establecidos para su desarrollo.

En el **Capítulo 3**, *Fundamentos teóricos*, se realiza una descripción del carbón activado y sus cualidades como adsorbente (características, tipos, métodos de obtención,...), y se detallan algunas de las características más importantes sobre el proceso de adsorción de gases y vapores. Se ha dado especial importancia a aquellas características y peculiaridades que hacen que estas técnicas sean herramientas adecuadas para obtener información valiosa para la captura y separación de dióxido de carbono en corrientes de postcombustión.

En el **Capítulo 4**, *Materiales y métodos*, se muestran los diferentes procedimientos y metodologías empleadas tanto, para la producción de los sorbentes estudiados, como para su caracterización química, textural y morfológica, y también se describe la evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en diferentes ámbitos: 1) adsorción de gases puros, 2) comportamiento de la mezcla y 3) efecto del vapor de agua.

En el **Capítulo 5**, *Resultados y discusión*, se incluyen los resultados más significativos del trabajo realizado, los cuales están organizados en tres apartados. Así, en el Apartado 5.1 se evalúa el efecto que tiene la modificación de la química superficial de los carbones activados mediante diferentes post-tratamientos en la reducción de la adsorción de vapor de agua. Se incluye, al final del mismo, la publicación en la revista *Materials*. Por otra parte, en el Apartado 5.2 se explora una nueva ruta para la producción de carbones activados con una elevada especificidad para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, y donde la optimización de sus condiciones de preparación se ha realizado aplicando métodos estadísticos. El trabajo resultante del Apartado 5.2 dio lugar a una publicación en la revista *Greenhouse Gases Science and Technology* que se incluye al final del mismo. Finalmente, en el Apartado 5.3 se evalúa el comportamiento de dos sorbentes biomásicos en condiciones húmedas representativas de una corriente de postcombustión. El resultado de este estudio ha dado

lugar a una publicación en la revista *Journal of Energy Chemistry* que se encuentra recogida al final del apartado.

En el **Capítulo 6**, *Conclusiones generales*, se indican las principales aportaciones del trabajo realizado y expuesto en esta memoria. Tal y como se recoge en el Reglamento de los Estudios de Doctorado (BOPA 149, 25/06/2013), y con el propósito de obtener la mención de Doctor Internacional, tanto las conclusiones como el resumen han sido redactados en inglés y en español.

Por último, se presenta un **Anexo** con otras publicaciones y con las contribuciones presentadas a congresos de ámbito internacional. Estas publicaciones, aunque no se han incluido en el compendio de la Tesis, fueron fruto de trabajos de colaboración en la temática de captura y separación de CO<sub>2</sub>.

El factor de impacto de las revistas en las que se han publicado los trabajos incluidos en esta Tesis, según el “*Journal Citation Reports*” del año 2017 se muestra en la Tabla I [1].

Tabla I. Factor de impacto de las revistas

Publicación	Año	Revista	Factor de Impacto
Water Vapor Adsorption on Biomass Based Carbons under Post-Combustion CO <sub>2</sub> Capture Conditions: Effect of Post-Treatment. DOI: 10.1002/ghg.1534	2015	Materials	2,467
Sustainable coffee-based CO <sub>2</sub> adsorbents: toward a greener production via hydrothermal carbonization. DOI: 10.1002/ghg.1740	2016	Greenhouse Gases: Science and Technology	1,991
Enhanced capacity to CO <sub>2</sub> sorption in humid conditions with a K-doped biocarbon. DOI: 10.1016/J.JECHEM.2018.09.023	2016	Journal of Energy Chemistry	3,886

De igual manera, se recogen a continuación las aportaciones realizadas en congresos de ámbito nacional e internacional:

- Póster: Post-tratamiento de carbones activados para la adsorción de CO<sub>2</sub> en condiciones húmedas. XII Reunión del Grupo Español del Carbón, Alicante, del 20 al 22 de Octubre de 2015.
- Póster: Post-tratamiento de carbones activados biomásicos: influencia de la química superficial en la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones húmedas. XIV Congreso Nacional de Materiales, Gijón, del 8 al 10 de Junio de 2016.

- Oral: Parametric study of HTC treatment for CO<sub>2</sub> adsorption on biomass derived carbons. 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, del 1 al 5 de Octubre de 2017.
- Oral: Carbonización hidrotermal de residuos de café: Optimización de la captura de CO<sub>2</sub>. XIII Reunión del Grupo Español del Carbón, Málaga, del 22 al 25 de Octubre de 2017.

## Capítulo 1

### Introducción

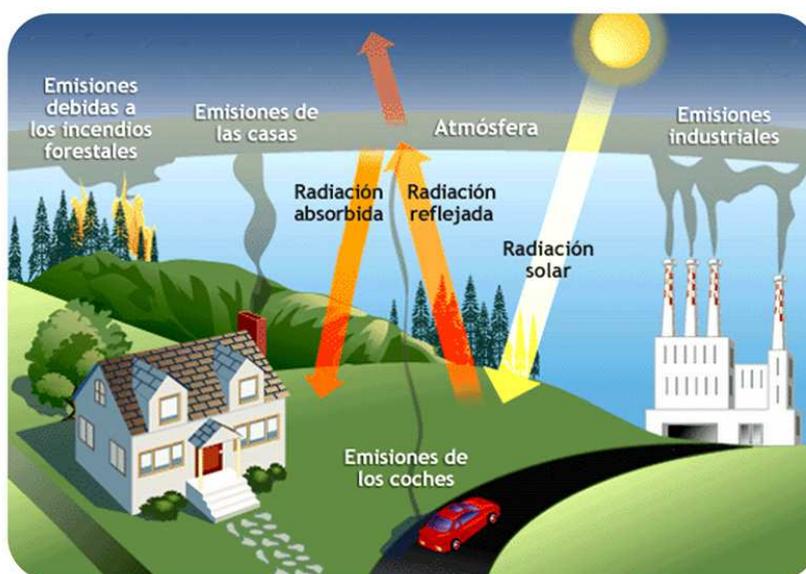
---



## 1 Introducción

La sociedad actual persigue un desarrollo más sostenible que garantice la calidad de vida de generaciones futuras. Para ello, se han impuesto nuevas restricciones ambientales que hacen necesaria la intensificación de los procesos y la búsqueda de recursos y productos sostenibles mediante el diseño de nuevos procesos y/o el refinado de los ya existentes.

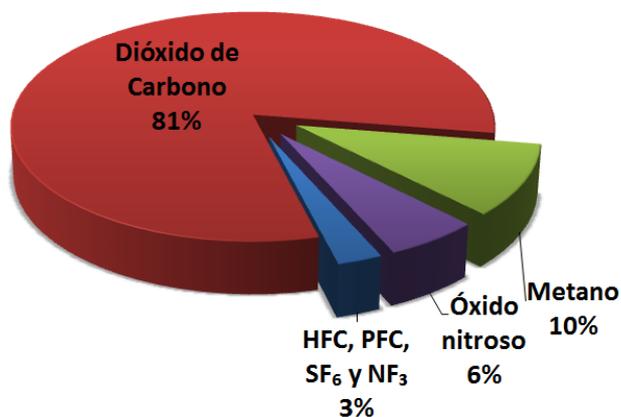
El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), aunque usado en muchas aplicaciones, es el gas de efecto invernadero (GHG, acrónimo del inglés *Greenhouse Gas*) mayoritario, emitido a la atmósfera como consecuencia de las actividades antropogénicas (véase Figura 1.1) y, por tanto, uno de los responsables del cambio climático.



**Figura 1.1.** Emisiones antropogénicas de  $\text{CO}_2$  [2]

Una de las mayores preocupaciones ambientales, a las que nuestra civilización se enfrenta en la actualidad, es precisamente el considerable aumento de las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera como consecuencia de actividades antropogénicas.

Como se muestra en la Figura 1.2, las emisiones de CO<sub>2</sub> representaron ya en 2016, más de tres cuartos de las emisiones de GHGs [3].

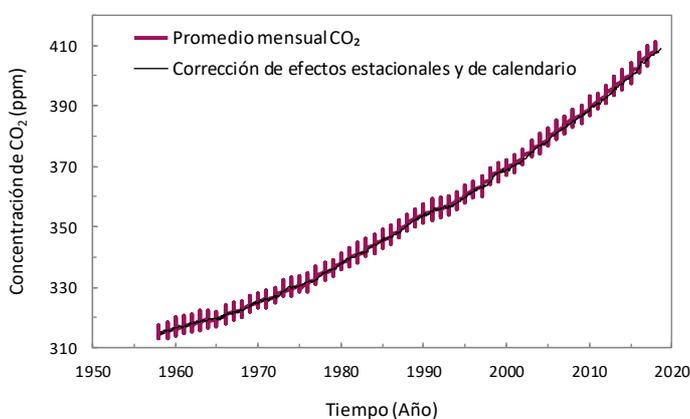


**Figura 1.2** Emisiones antropogénicas de GHGs en 2016, expresadas en CO<sub>2</sub> equivalentes (CO<sub>2</sub> eq).

Se prevé que estas emisiones, que provienen principalmente de la combustión de carbón, petróleo y gas natural (alrededor del 61% de las emisiones de CO<sub>2</sub> en todo el mundo) [4], sigan aumentando en el futuro debido al crecimiento económico y al desarrollo industrial, particularmente en países en vías de desarrollo [5]. El conjunto de todas ellas (pasadas, presentes y futuras) inducirá cambios en todos los componentes del sistema climático, algunos de ellos sin precedentes en cientos o miles de años.

Davis et al. [6] estimaron que entre 2010 y 2060, la combustión de combustibles fósiles acumularía 496 Gt de CO<sub>2</sub>, suponiendo que la infraestructura global existente no cambiase, preveían un nivel atmosférico de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 403 ppm que provocaría un aumento de la temperatura media de 1.1-1.4 °C por encima de los niveles preindustriales. Teniendo en cuenta que este límite ya ha sido superado en abril de este mismo año 2018 (véase Figura 1.3), este escenario no puede considerarse realista, pero si ofrece un medio para evaluar la amenaza del cambio climático.

En la COP21 (21ª Conferencia de las Partes o XXI Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático), celebrada en París en 2015, se acordó el objetivo a largo plazo de evitar que el calentamiento global no llegue a superar 1.5 °C [7]. Para lograrlo, en los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo para desarrollar procesos sostenibles o mejorar los existentes, buscando un impacto neto positivo en el medio ambiente o, al menos, un mejor desempeño ambiental que los procesos actualmente utilizados. Lo ideal sería la descarbonización energética, sustituyendo la actual dependencia en los combustibles fósiles por alternativas limpias; sin embargo, dicho cambio requeriría modificaciones muy drásticas en el contexto energético actual, a lo que se uniría que muchas de las tecnologías propuestas aún no están suficientemente desarrolladas como para facilitar su implementación industrial a gran escala.



**Figura 1.3.** Medición del CO<sub>2</sub> atmosférico: evolución desde 1958 hasta la actualidad. Datos obtenidos del observatorio Mauna Loa (Hawaii) [8].

En el contexto de la Unión Europea (UE), el régimen de comercio de derechos de emisión (RCDE) es el principal instrumento para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes del sector de la aviación y de las grandes instalaciones de los sectores eléctrico e industrial [9], [10]. El RCDE abarca, aproximadamente, el 45% de las emisiones de gases de efecto invernadero de la UE [11]. La Comisión Europea ha establecido una hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica que señala que en 2050 la

UE deberá haber disminuido sus emisiones un 80% respecto a los niveles de 1990, exclusivamente mediante reducciones internas [12], [13]. En el caso de China, el primer emisor mundial de gases de efecto invernadero y una economía en rápido crecimiento, ha establecido su pico máximo de emisiones en 2030, mientras que la reducción de emisiones a largo plazo (2050) deberá ser de un 42% con respecto a los niveles de 2010 [14]. Otros miembros del G20, como Brasil, Japón y Sudáfrica también han fijado sus reducciones en relación a estos niveles, siendo un 70, 80 y 40%, respectivamente [15]–[17]. En América del Norte, Canadá y EEUU, apuntan a la misma reducción que la UE y Japón (80%), referida a los niveles de 2005 [18], [19], mientras que, México establece un objetivo de reducción del 50% respecto a los niveles del año 2000 [20]. Australia, por su parte estima un marco mucho más optimista fijando un nivel neto de emisiones cero para 2050, mientras que la India presenta un escenario mucho más crítico, generado por su todavía crecimiento industrial, que conducirá en la mejor de las predicciones a un aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> de un 34%, aún aplicando tecnologías de mitigación [21], [22].

Las tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS, acrónimo del inglés *Carbon Capture and Storage*) [23], [24], que consisten en separar selectivamente el CO<sub>2</sub> emitido por grandes fuentes estacionarias, para su posterior compresión, transporte y almacenamiento de manera permanente en formaciones geológicas subterráneas, han sido identificadas como claves para la reducción de las emisiones de los sectores eléctrico e industrial en el medio plazo, durante este proceso de transición energética.

Estos sistemas deben capturar el CO<sub>2</sub> de un modo eficiente y de manera reversible y, como se discutirá, el desarrollo de nuevos materiales que exhiban las propiedades adecuadas para realizar esta captura es un área de investigación intensiva [25].

En la actualidad, la penalización energética asociada al proceso de captura es uno de los retos más importante a superar para el desarrollo comercial del proceso. Con las tecnologías disponibles, aproximadamente el 70% del coste de CCS está asociado a la captura selectiva del CO<sub>2</sub> procedente del gas de chimenea, radicando este alto coste en la gran demanda de energía asociada la regeneración del material/medio de captura [25]–[28].

## 1.1 Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>

Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> constituyen la opción más efectiva y escalable, de entre las opciones exploradas hasta el momento, para la mitigación de las emisiones de CO<sub>2</sub> de grandes fuentes estacionarias. Stangeland ha estimado a través de su modelo para calcular el potencial de captura de CO<sub>2</sub> que en 2050, a nivel mundial, 240 Gt de CO<sub>2</sub> serán capturadas y almacenadas, de las cuales 30 Gt corresponderán a la Unión Europea (UE) [29].

Teniendo en cuenta el proceso químico de generación de CO<sub>2</sub> a partir de combustibles fósiles, se pueden distinguir tres tecnologías principales la separación y captura de CO<sub>2</sub>: (1) captura postcombustión; (2) captura precombustión; y (3) oxicombutión, ilustradas en la Figura 1.4 [25], [28].

- En la **captura postcombustión**, el CO<sub>2</sub> se elimina del gas de chimenea producido tras la combustión a elevadas temperaturas y a presión atmosférica. Esta es predominantemente una separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> debido al alto contenido de N<sub>2</sub> (73-77%) en el aire utilizado para la combustión. Ha sido la opción más explorada hasta la fecha, ya que puede ser implementada en centrales térmicas ya existentes, lo que se conoce con el término en inglés *retrofitting*.
- La **captura precombustión** tiene lugar en procesos de gasificación o de reformado, donde se produce un gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) a alta presión (20-70 bar). Es una separación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. El proceso genera como producto H<sub>2</sub> que puede ser utilizado para generación de electricidad, resultando como único subproducto el H<sub>2</sub>O. Este tipo de tecnología es adecuada para instalaciones de nueva construcción.
- Finalmente en la **oxicombutión** se utiliza O<sub>2</sub> puro como comburente, obtenido por medio de una separación O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> del aire. El O<sub>2</sub> de elevada pureza se diluye con CO<sub>2</sub> antes de la combustión para facilitar el control de la temperatura. El gas de chimenea es una mezcla de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, principalmente, que se puede separar de manera eficiente mediante condensación. Las principales ventajas de este

proceso se deben al hecho de que el gas de combustión (tras la eliminación de partículas, agua y gases traza) es  $\text{CO}_2$  prácticamente puro [25]. El principal inconveniente de esta tecnología está en la generación a gran escala de  $\text{O}_2$  puro a partir del aire. Esta etapa habitualmente se realiza por métodos criogénicos y requiere un elevado aporte energético.

Cada una de las tres tecnologías requiere un proceso de separación diferente y, por tanto, se precisan materiales con características específicas para las condiciones del gas cuyo  $\text{CO}_2$  se va a separar [25]. Esto pone de relieve la importancia del desarrollo y la optimización de los materiales, que será una etapa esencial en el desarrollo de procesos efectivos para la captura de  $\text{CO}_2$ .

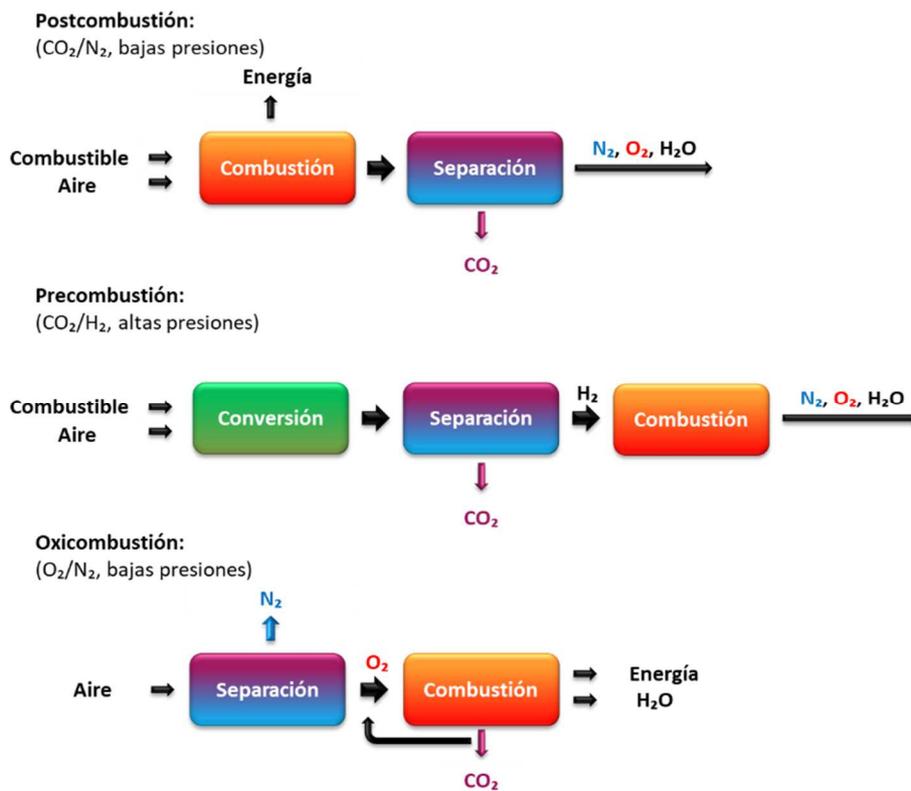


Figura 1.4. Esquema de las tres tecnologías para captura de  $\text{CO}_2$ .

En la Figura 1.5 se resumen de manera esquemática los diferentes procesos físico-químicos que permiten la separación de CO<sub>2</sub> en un proceso de captura. En todos ellos se requiere un material para la retención de CO<sub>2</sub>, a excepción de la **destilación criogénica**, que utiliza un principio de separación basado en el enfriamiento y la condensación, y se ha utilizado ampliamente en separaciones de líquidos. Como desventaja presenta la considerable demanda de energía.

El proceso más desarrollado comercialmente, en las industrias química y petrolera, para separar CO<sub>2</sub> está basado en el uso de sistemas de burbujeo mediante **absorbentes acuosos basados en disoluciones de aminas** (ej. monoetanolamina-MEA) [30]–[34]. La captura en estos sistemas se debe a la reacción ácido-base entre la molécula de CO<sub>2</sub> (carácter ácido) y las aminas (carácter básico). A pesar de la excelente selectividad hacia CO<sub>2</sub> que presenta este proceso, tiene asociada una elevada penalización energética por regeneración del absorbente, ya que es preciso incrementar la temperatura para romper los enlaces C-N formados. Otros problemas adicionales son la estabilidad térmica de las soluciones de aminas y la corrosión que pueden provocar. Estas limitaciones han llevado en los últimos años a la búsqueda de procesos alternativos más eficientes y menos dañinos para el medio ambiente, entre los que se pueden enumerar los procesos de separación a través de membranas o la adsorción. La **separación por membranas** ha tenido un importante desarrollo en aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub>. Resulta muy atractiva cuando se combina con un solvente químico para contactar selectivamente el CO<sub>2</sub>; sin embargo, presenta los siguientes inconvenientes: impacto del polvo, vapor y degradación física de las membranas [35].

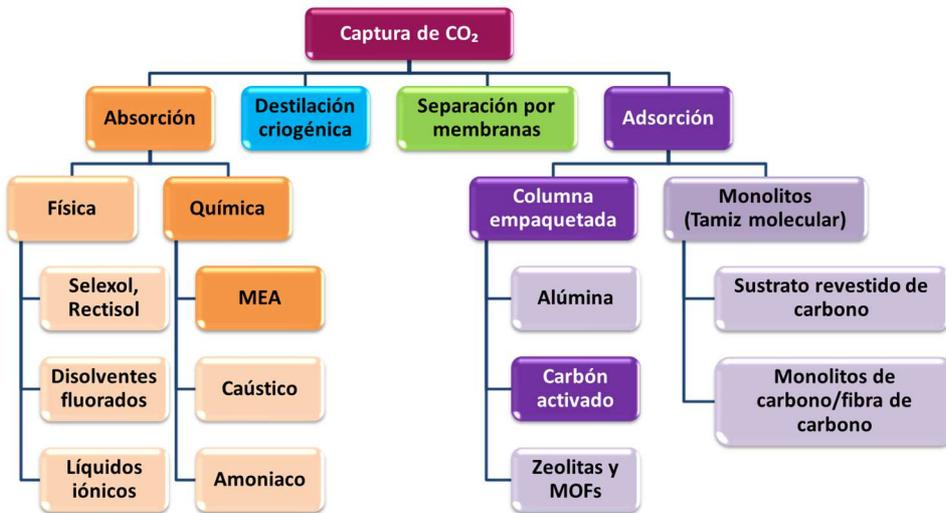


Figura 1.5 Esquema de los diferentes procesos físico-químicos para captura de CO<sub>2</sub> (modificado de [36])

Finalmente, la **adsorción con sólidos sorbentes** es una tecnología ampliamente desarrollada en otras aplicaciones comerciales, en la que la selección de un adsorbente adecuado es clave para la separación selectiva de CO<sub>2</sub>. Mediante el diseño de la porosidad (tamaño, forma, volumen) y la química superficial del material adsorbente se promueve que el CO<sub>2</sub> sea retenido preferencialmente frente a los demás componentes gaseosos presentes en el efluente.

Aunque existe una amplia gama de adsorbentes capaces de separar CO<sub>2</sub>, el material óptimo debe combinar una serie de atributos como: una elevada capacidad, selectividad, especificidad y una fácil regeneración. A día de hoy todavía se requieren muchos esfuerzos en investigación para optimizar el rendimiento de materiales adsorbentes en captura de CO<sub>2</sub> y desarrollar una gama más amplia de nuevos adsorbentes. Entre las líneas de investigación en marcha cabe destacar el desarrollo de materiales microporosos con alta

selectividad y especificidad hacia el  $\text{CO}_2$  frente a la adsorción de vapor de agua (objeto de estudio de la presente Tesis).

### 1.1.1 Tipos de procesos de adsorción

En cualquier proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , el adsorbente deberá regenerarse después de cada ciclo de adsorción. La Figura 1.6 ilustra los pasos básicos en un proceso de adsorción. El punto de partida es un lecho de material adsorbente completamente regenerado (lecho fresco). Durante la etapa de adsorción, el gas fluye a través del lecho y el  $\text{CO}_2$  se adsorbe selectivamente, dejando una corriente de salida rica en  $\text{N}_2$ . Una vez que el lecho está saturado, debe regenerarse.

Dentro de las técnicas de regeneración del adsorbente se contemplan: (1) la adsorción por cambio de temperatura (TSA, acrónimo del inglés *Temperature Swing Adsorption*), (2) la adsorción por cambio de presión (PSA, acrónimo del inglés *Pressure Swing Adsorption*), (3) la adsorción por cambio de potencial (ESA, acrónimo del inglés *Electric Swing Adsorption*) o alguna combinación de estos procesos.

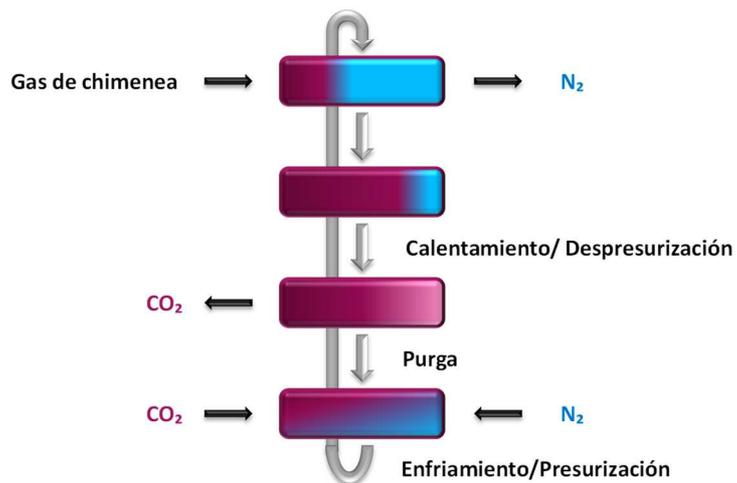


Figura 1.6. Esquema del funcionamiento de procesos PSA/TSA (modificado de [25])

- En un proceso **PSA**, la mezcla de gases atraviesa la columna a presión (por encima de la atmosférica) hasta casi alcanzar la saturación del lecho de adsorbente; en dicho punto se suspende la alimentación y se reduce la presión provocando la liberación del CO<sub>2</sub> adsorbido. Existe una variante de esta tecnología denominada VSA (acrónimo del inglés, *Vacuum Swing Adsorption*) donde la mezcla de gases ingresa a la columna a presión atmosférica y la regeneración del adsorbente se realiza aplicando vacío. En general, se prefieren los adsorbentes con una elevada capacidad de adsorción y una alta selectividad hacia el CO<sub>2</sub>.
- En un proceso **TSA**, la mezcla de gases atraviesa la columna a una determinada temperatura a la que se produce la adsorción del CO<sub>2</sub>. Durante la regeneración se suministra calor extra para elevar la temperatura y desorber el CO<sub>2</sub> previamente adsorbido. Debido a la posibilidad de utilizar como fuente de energía para la regeneración calor residual, disponible en el ámbito industrial, la tecnología TSA resulta particularmente atractiva.

En la práctica, se agregan pasos adicionales al ciclo básico y se emplean varios lechos operando alternativamente para hacer que el proceso sea continuo y, así maximizar la productividad y el ahorro de energía (como se muestra en Figura 1.7). También existen sistemas híbridos que combinan varios de los métodos anteriores: PTSA o VTSA.

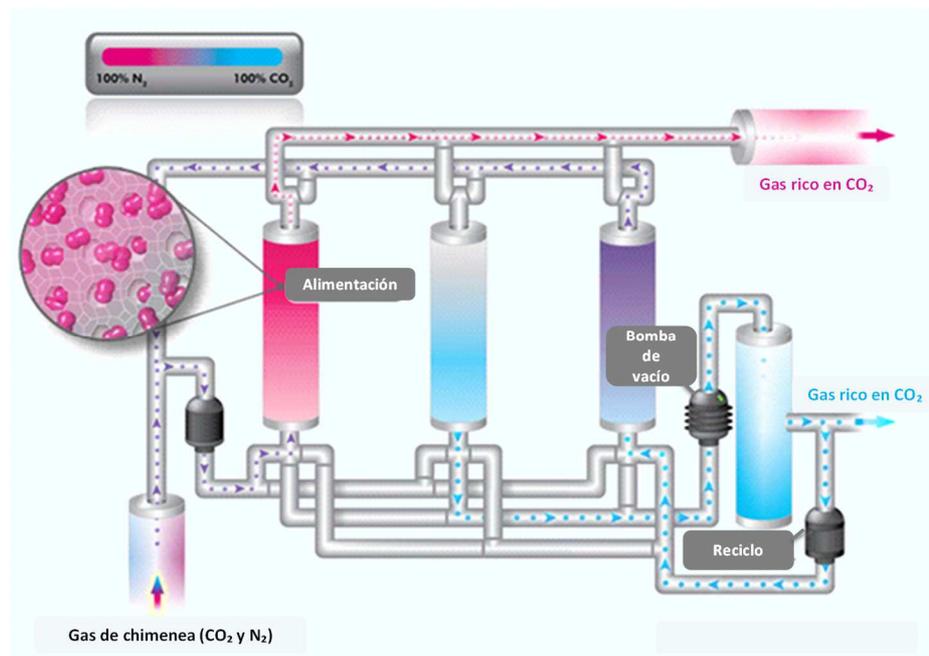


Figura 1.7 Esquema de un proceso cíclico PSA (modificado de [37])

- En un proceso **ESA**, se aplica una corriente eléctrica de bajo voltaje para favorecer la desorción del CO<sub>2</sub> por efecto Joule. Se cree que este método podría abaratar considerablemente los costes de la captura con respecto a los métodos PSA y TSA [38], [39].

A la hora de desarrollar un material adsorbente es importante tener presente su capacidad de captura para cada temperatura, presión y composición de la mezcla de gases a tratar. Entre la amplia variedad de materiales adsorbentes, esta Tesis se centra en el desarrollo de carbones activados (ACs) de origen biomásico para su aplicación en procesos de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

### 1.1.2 Materiales porosos adsorbentes para captura de CO<sub>2</sub>

El fundamento del proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante adsorción con sorbentes sólidos es sobradamente conocido por su desarrollo comercial para otras aplicaciones. Estos adsorbentes pueden retener el CO<sub>2</sub> mediante procesos de fisisorción (enlaces de tipo Van der Waals), o bien a través de interacción química o quimisorción. Como se ha explicado anteriormente, los adsorbentes son empleados en procesos cíclicos, donde existen múltiples lechos operando de manera alterna en adsorción y desorción, llevando a cabo esta última mediante un cambio de presión y/o temperatura.

Para lograr el diseño de un proceso de adsorción eficiente, es preciso desarrollar un adsorbente adecuado en función de las características de las corrientes de gas a tratar. El diseño de un adsorbente para la captura de CO<sub>2</sub> bajo estándares industrialmente aceptables se enfoca en las siguientes características: (1) elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, (2) elevada selectividad hacia el CO<sub>2</sub>, (3) ciclabilidad durante al menos 1000 ciclos, (4) cinética rápida, (5) estabilidad frente a vapor de agua y gases ácidos, y (6) debe poder producirse a un bajo coste [40]–[44]. Todas ellas conllevan a minimizar los costes energéticos asociados al proceso.

En realidad, ningún adsorbente aglutina todos estos atributos por lo que la elección del adsorbente óptimo va a depender de la aplicación concreta en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, las estrategias de regeneración deben elegirse con el objetivo de minimizar el coste total de la captura de CO<sub>2</sub> y, como tal, existe un compromiso entre maximizar la capacidad de trabajo (cantidad de CO<sub>2</sub> que se puede capturar en un ciclo de adsorción-desorción dado) y minimizar la energía requerida para la regeneración [45], [46].

Entre los adsorbentes capaces de retener CO<sub>2</sub> se encuentran los carbones activados (ACs), la alúmina o las zeolitas y, más recientemente, los MOFs (acrónimo del inglés, *Metal Organic Frameworks*) y COPs (acrónimo del inglés, *Covalent Organic Polymers*). Las zeolitas sintéticas 5A y 13X son unos materiales muy prometedores para captura de CO<sub>2</sub>; sin embargo, el CO<sub>2</sub> puede quedar parcialmente quimisorbido en el material por lo que su regeneración resulta energéticamente intensiva [44]. Además, su efectividad se ve

---

enormemente mermada por la presencia de humedad en el gas de chimenea, lo que reduce su capacidad de trabajo y estabilidad [47]–[49]. Los MOFs presentan mayor capacidad de adsorción que las zeolitas porque tienen mayor área superficial y tamaño de poro pero, al igual que las anteriores, generalmente son inestables en condiciones húmedas. Además su síntesis resulta tediosa y costosa [44], [50].

Los ACs han generado mucho interés debido a que presentan una gran ventaja con respecto al resto de adsorbentes: su bajo coste dada la amplia disponibilidad de materias primas para su producción [51]. Su menor capacidad de adsorción puede compensarse con la mayor facilidad para su regeneración a baja temperatura. Además, su naturaleza hidrófoba reduce su sensibilidad a la presencia de agua [52]. Toda esta serie de cualidades hacen de los ACs unos prometedores candidatos para su aplicación en procesos de captura de CO<sub>2</sub>.

En la actualidad, se trabaja en la funcionalización y la modificación química superficial de adsorbentes con objeto de aumentar su afinidad por el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, son escasos los estudios relacionados con la influencia del vapor de agua en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante adsorción. Los trabajos experimentales iniciales en este campo se reducen al análisis de las isothermas de equilibrio de adsorción. Este trabajo tiene un enfoque más amplio y próximo a la aplicación práctica, centrándose en la preparación de ACs utilizando diferentes precursores, de origen biomásico, y evaluando el efecto del vapor de agua en la captura de CO<sub>2</sub>, con especial hincapié en las condiciones de captura postcombustión.

### 1.1.3 Carbones activados de origen biomásico

La biomasa es una materia prima de origen renovable y distribuida geográficamente a nivel mundial. La mayor parte de los residuos biomásicos suelen tener como finalidad su valorización energética mediante diversos procesos como son: la combustión directa, la cocombustión, la gasificación, etc [53]. Sin embargo, existe otra posibilidad para aprovechar los residuos procedentes de la explotación o transformación de la biomasa como es la obtención de materiales adsorbentes en la forma de carbones activados. Ésta

auna un doble beneficio, económico y medioambiental, ya que se realiza una gestión eficaz del residuo dándole valor comercial. Además, se consideran materiales con baja “*huella de carbono*” dado que el balance neto de sus emisiones de CO<sub>2</sub> durante el proceso productivo se considera cero ya que se integra dentro del ciclo del carbono.

Los carbones activados de origen biomásico se pueden producir a través de procesos de tratamiento térmico relativamente sencillos y disponibles comercialmente, son selectivos hacia el CO<sub>2</sub>, pueden regenerarse fácilmente y, son hidrófobos y muestran una alta estabilidad en condiciones de humedad, lo que los convierte en unos candidatos muy atractivos para aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, en las que el gas de chimenea presenta un contenido de agua significativo [54], [55].

Partiendo de estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación [54], [56]–[60], en este trabajo se han desarrollado carbones activados a partir de diferentes residuos biomásicos lignocelulósicos como son los huesos de aceituna y los residuos de café postconsumo.

## 1.2 Almacenamiento de CO<sub>2</sub>

Dado que las cantidades de CO<sub>2</sub> que se capturarían son demasiado grandes para ser reutilizadas por cualquier industria química, el almacenamiento seguro y definitivo es fundamental para el desarrollo exitoso de las tecnologías CCS. Actualmente, el escenario más factible es aquel en el que el CO<sub>2</sub> capturado se inyecta en un emplazamiento de contención subterráneo que facilita su almacenamiento seguro y tiene un impacto limitado en el entorno. Para ello, es necesario que el emplazamiento se sitúe por debajo de 800 m, ya que a partir de esta profundidad el CO<sub>2</sub> alcanza las condiciones del estado supercrítico por el efecto del gradiente geotérmico y la presión hidrostática, reduciendo significativamente su volumen.

Es posible inyectar CO<sub>2</sub> en tres tipos de formaciones geológicas: yacimientos de petróleo o gas agotados, acuíferos salinos marinos o terrestres y yacimientos de carbón no explotables [61], [62]. Las mejores formaciones para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> son los

yacimientos de hidrocarburos agotados y los acuíferos salinos. Ambos deben estar formados por una roca porosa, adecuada para albergar CO<sub>2</sub>, y una roca sello impermeable que se sitúa por encima e impide que el CO<sub>2</sub> migre hacia la superficie. De este modo se logra un almacenamiento efectivo de la corriente capturada de CO<sub>2</sub>. Se estima que los acuíferos salinos son las formaciones que presentan la mayor capacidad de almacenamiento de CO<sub>2</sub> (hasta un billón de toneladas de CO<sub>2</sub> pueden almacenarse en el subsuelo marino) [62], a pesar de que su geología y distribución es menos conocida que la de los yacimientos de hidrocarburos están mucho más distribuidos por todo el mundo [28].

### 1.3 Usos actuales del CO<sub>2</sub>

La utilización del CO<sub>2</sub> (CCU, acrónimo del inglés *Carbon Capture and Utilization*), se presenta como una alternativa atractiva para la transformación del CO<sub>2</sub> capturado en productos de alto valor añadido [63].

El CO<sub>2</sub> juega un papel muy importante en la recuperación mejorada de petróleo y gas y, además, presenta otro gran número de aplicaciones en industrias muy diferentes [64]–[66]:

- **Recuperación mejorada:** Los yacimientos de carbón no explotables con una determinada permeabilidad se pueden emplear para el almacenamiento de CO<sub>2</sub>, permitiendo al mismo tiempo la recuperación mejorada del metano (ECBM, acrónimo del inglés *Enhanced Coal Bed Methane*) adsorbido en las fracturas presentes entre las capas del carbón, que sería liberado por el desplazamiento inducido por el CO<sub>2</sub>, quedando éste adsorbido en la superficie del carbón. La tasa de recuperación posible estaría en torno al 90% del metano disponible [28]. Por otra parte, los yacimientos agotados de petróleo y gas natural (EOR/EGR, acrónimos del inglés *Enhanced Oil/Gas Recovery*) son estructuras muy estudiadas dado su enorme atractivo y explotación comercial y la existencia de infraestructura disponible [28]. El procedimiento se basa en la inyección de CO<sub>2</sub> en el reservorio para resaturar la formación rocosa y liberar petróleo/gas que

pueda haber quedado atrapado en la formación. Durante el proceso EOR, el CO<sub>2</sub> inyectado se mezcla con el petróleo, que de otro modo no hubiera podido ser recuperado, y lo libera. Esta corriente se bombea a la superficie, y la mezcla de CO<sub>2</sub> y petróleo emergente se separa y el CO<sub>2</sub> se recircula nuevamente para repetir el proceso.

En general, la eficiencia de estos procesos depende en gran medida de la temperatura y la presión del depósito involucrado [65].

- **Alimentos y bebidas:** el CO<sub>2</sub> se utiliza como agente criogénico clave en aplicaciones de enfriamiento, refrigeración y congelación (protege el sabor y la textura de los productos alimenticios al mantener un control de temperatura adecuado). También reduce la necesidad de conservantes en los productos envasados, y es un ingrediente esencial en los refrescos carbonatados y el agua con gas.
- **Disolvente verde:** el CO<sub>2</sub> líquido se considera un buen disolvente para muchos compuestos orgánicos. Por ejemplo, para eliminación de la cafeína del café.
- **Atención médica:** se usa para insuflaciones y, a menudo, se combina con oxígeno o aire como estimulante respiratorio para promover la respiración profunda (para estabilizar el equilibrio de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en la sangre).
- **Gas a presión:** el CO<sub>2</sub> comprimido se utiliza como el gas a presión no combustible más barato, en marcadores de paintball, pistolas de aire comprimido, inflado de neumáticos de bicicletas, extintores de incendios, etc.
- **Fumigación:** se utiliza como fumigante para aumentar la vida útil y eliminar las infestaciones.
- **Pulpa y papel:** para control de los niveles de pH, mejora del rendimiento de la pulpa y lavado de la pasta marrón y el material blanqueado.
- **Tratamiento de agua y aguas residuales:** como alternativa segura a los ácidos minerales, el CO<sub>2</sub> reemplaza a los químicos utilizados en la reducción del pH, reduce los costes y mejora la seguridad y flexibilidad de la planta.
- **Soldadura y fabricación de metales:** como gas protector mezclado con el Argón utilizado para prevenir la contaminación atmosférica del metal fundido durante la

soldadura por arco eléctrico. También se utiliza en la fabricación de influencias de fundición para mejorar su dureza.

- **Industria química:** como materia prima, especialmente para la producción de urea y metanol.

Todas ellas representan un uso mundial actual de 232 Mt (Megatoneladas) al año. Sin embargo, la utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima industrial constituye únicamente el 1% del CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera en la actualidad [65].



## Capítulo 2

### Objetivos

---



## 2 Objetivos

La presente memoria tiene por **objetivo principal** el estudio del efecto de la presencia de vapor de agua sobre la adsorción de  $\text{CO}_2$  en procesos de captura postcombustión. Más concretamente, se centra en el desarrollo y evaluación de adsorbentes biomásicos con elevada capacidad y selectividad para la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de postcombustión húmedas.

Este estudio aborda tanto la mejora de las prestaciones del material adsorbente de  $\text{CO}_2$  en condiciones húmedas como la optimización del proceso de adsorción que permite maximizar la separación de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  en gases de chimenea.

Para poder desarrollar el objetivo general, se contemplaron los siguientes objetivos específicos:

- Preparar adsorbentes biomásicos que presenten una elevada selectividad y especificidad, para la separación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ .
- Optimizar estos adsorbentes para su aplicación en corrientes gaseosas representativas de un gas de chimenea.
- Maximizar la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de postcombustión húmedas.



## Capítulo 3

### Fundamentos teóricos

---



## 3 Fundamentos teóricos

### 3.1 Carbón activado

Según la IUPAC (acrónimo del inglés, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), un carbón activado es un material carbonoso poroso (o *char*) que ha sido sometido a reacción con gases, en ocasiones con agentes químicos, durante o después de la carbonización para aumentar sus propiedades adsorbentes.

Los carbones activados pueden considerarse como el contrapunto de las dos estructuras perfectamente ordenadas de las dos formas alotrópicas del carbono: diamante y grafito.

En general, un carbón activado está constituido por una estructura microcristalina elemental en la que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapando entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada. De hecho, el plegamiento de láminas hexagonales se produce dejando huecos de muy diferente tamaño (generalmente menores de 2 nm) según se aprecia en la (Figura 3.1).



**Figura 3.1** Representación esquemática típica de la microestructura del carbón activado [67].

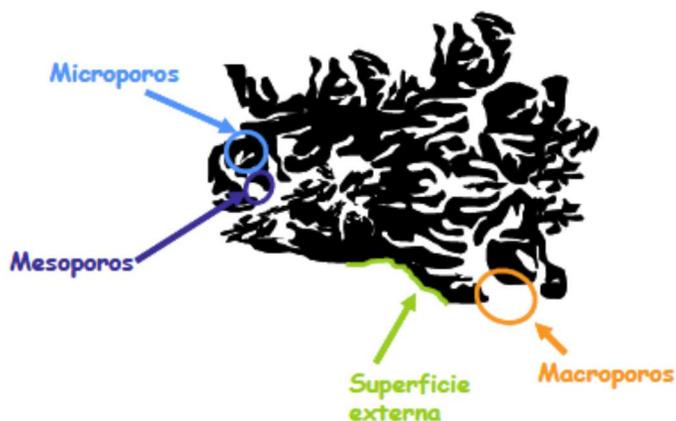
El descubrimiento e importancia de estos materiales como adsorbentes se debe a Scheele en 1773, al estudiar la adsorción de gases por un carbón. Desde entonces, estos

materiales fueron cobrando importancia aunque no fue hasta 1900 cuando Ostrejko los preparó comercialmente con fines industriales. A partir de entonces, la preparación de carbones activados ha sido orientada hacia determinadas aplicaciones para procesos muy específicos [68].

### 3.1.1 Características

Las principales características de los carbones activados provienen de su estructura porosa y de la presencia de heteroátomos en la misma. La estructura porosa de un carbón activado es función del material precursor de partida, del proceso de activación, y de la extensión en que se ha realizado éste último.

La IUPAC define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas y realiza una clasificación de los poros atendiendo a sus dimensiones. Comúnmente expresado como diámetro de poro, éste representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico.



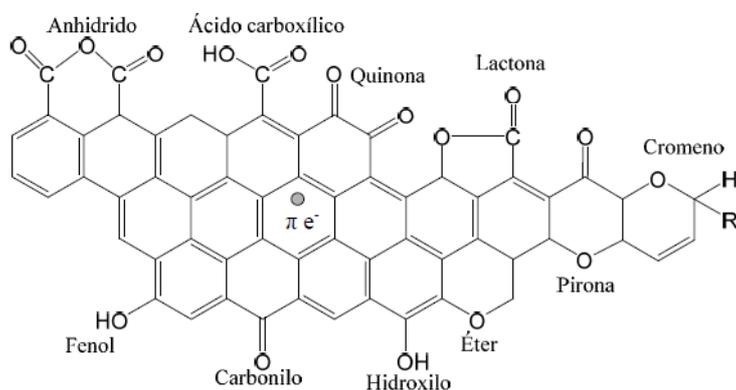
**Figura 3.2** Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC [69].

Así pues, los poros se clasifican en (véase Figura 3.2):

- **Microporos:** diámetro de poro  $< 2$  nm. Se llenan a presiones relativas muy bajas como consecuencia del solapamiento del potencial de adsorción de las paredes opuestas de los poros. Se puede hacer una subclasificación dentro de este tipo de poros: microporos estrechos o ultramicroporos, hasta 0,7 nm; y microporos anchos o supermicroporos, de 0,7 a 2 nm [70].
- **Mesoporos:** diámetro de poro (2-50) nm. En ellos se produce la condensación capilar del adsorbato, formando un menisco, responsable de la aparición de ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción del adsorbato.
- **Macroporos:** diámetro de poro  $> 50$  nm. Para llenarlos requieren presiones relativas cercanas a la saturación.

En general, los carbones activados presentan una estructura esencialmente microporosa con poros en forma de rendija, brindando un grado de libertad extra respecto de los cilíndricos en una de sus dimensiones, mejorando así el empaquetamiento de las moléculas adsorbidas [69]. La capacidad de adsorción de los mismos viene determinada en gran medida por su área superficial, pudiendo superar en algunos casos los 3000 m<sup>2</sup>/g.

Además de la estructura porosa, los carbones activados poseen una estructura química, debido a su contenido de heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno, lo que permite que sustancias polares sean retenidas sobre su superficie. Ésto es debido a la alta actividad de los átomos de carbono situados en los bordes de los planos, dado que no están saturados de átomos de carbono y poseen electrones libres. Estos sitios están normalmente unidos a heteroátomos dando lugar a grupos funcionales superficiales que pueden modificar las propiedades adsorbentes [65].



**Figura 3.3** Representación esquemática de los principales grupos funcionales oxigenados en un carbón activado [72].

El heteroátomo más abundante en la superficie de los carbones activados y que forma parte de la mayoría de los grupos funcionales es el oxígeno. Los bordes de los planos de la estructura de los carbones activados presentan una fuerte propensión a quimisorber oxígeno. Este oxígeno molecular quimisorbido puede disociarse en átomos que reaccionen químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales. Estos se dividen en dos grandes grupos en base a su naturaleza (véase Figura 3.3) [73]–[76]:

- **Ácidos:** carboxilos fuertes y débiles, hidroxilos, anhídridos, peróxidos y lactonas.
- **Básicos:** anhídridos, fenoles, carbonilos, quinonas, pironas y cromenos.

La química superficial del carbón activado tiene entonces una naturaleza anfótera debido a la coexistencia de estos grupos. Que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá de la concentración de estos grupos y de la fuerza como ácido o base de los mismos [67]. Asimismo, los electrones  $\pi$  deslocalizados de los planos basales también contribuyen al carácter básico de los carbones activados [73], [74].

### 3.1.2 Preparación y tipos

El carbón activado es obtenido a partir de un proceso denominado activación, existiendo dos tipos de procesos diferentes: activación física (generalmente en dos etapas) y activación química (Figura 3.4).

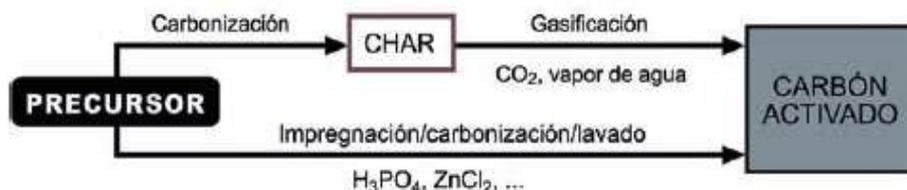


Figura 3.4 Rutas de activación para la preparación de carbones activados [67].

En la activación física el agente activante suele ser  $\text{CO}_2$ , aire o vapor de agua, mientras que en la química los más empleados son  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Asimismo, las formas más habituales de conformación en las que nos podemos encontrar los carbones activados son:

- **GAC:** granulares (acrónimo del inglés, *Granular Activated Carbon*), con tamaños de partícula  $> 0,177$  mm.
- **PAC:** pulverulentos (acrónimo del inglés, *Powder Activated Carbon*), con tamaños de partícula  $< 0,02$  mm.
- **Pellet o extrusado:** obtenidos por extrusión bien del carbón activado en polvo mezclado con algún aglomerante o del precursor, como paso previo a la activación.

Los PACs se usan en aplicaciones en fase líquida donde lo que se va a adsorber tiene problemas difusionales desde los poros de transporte y donde es necesario gran cantidad de tiempo para alcanzar el equilibrio. Los GACs, dado el mayor tamaño de partícula, se usan principalmente en lechos fijos o rotatorios.

Existen además otras formas, como las ACF (acrónimo del inglés *Activated Carbon Fiber*) que no aumentan sus prestaciones en cuanto a capacidad pero sí en cuanto velocidad de adsorción con respecto a los GACs, y las ACC (acrónimo del inglés, *Activated Carbon Cloth*) cuya mayor ligereza permite usar menor masa para una misma capacidad de adsorción y, además, presenta un conformado que permite configuraciones muy estables y fáciles de mantener y sustituir al final de su vida útil [67].

### 3.1.3 Activación física

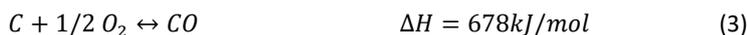
En términos sencillos, la activación física es un proceso de gasificación selectiva de átomos de carbono. Entre las ventajas que presenta se encuentra su bajo coste y, además, está exenta del uso de reactivos químicos.

Ésta involucra dos etapas: (1) carbonización del precursor en atmósfera inerte, y (2) activación del char en presencia de agentes gasificantes [67].

- **Carbonización:** Durante esta etapa la mayoría de los heteroátomos del precursor, como O, H y N, se liberan como especies volátiles produciendo un enriquecimiento en carbono y un incremento de la aromaticidad y la microporosidad incipiente. Esta estructura porosa incipiente que presenta muy baja capacidad adsorbente es el punto de partida para el desarrollo y mejora de la porosidad durante la activación.
- **Activación:** Durante la etapa de activación tiene lugar la reacción entre los átomos de carbono y el gas utilizado como agente activante. Suele considerarse que hay dos etapas diferenciadas, primeramente una gasificación de todo el material, seguida de la apertura de los poros que inicialmente estaban cerrados o bloqueados. Las características del carbón activado resultante están fuertemente influenciadas por el grado de activación, la naturaleza del agente activante y las condiciones de activación [69].

El grado de activación, también referido como porcentaje de quemado (% *burn-off*) se determina como porcentaje de pérdida de masa.

La reacción global de gasificación con  $\text{CO}_2$  o reacción de Boudouard (1) es una reacción endotérmica, sin embargo, la activación con aire, (2) y (3), es un proceso exotérmico y mucho más reactivo, lo que dificulta su control:



En general, la velocidad de reacción depende de [77]:

- La reactividad inherente del carbón (control químico).
- La difusión del gas reactivo y los productos gaseosos a través de los poros (control difusional).
- La transferencia de materia entre el gas reactivo, los productos gaseosos y la capa límite de la superficie externa del char.

Dependiendo de las condiciones del proceso el control puede ser químico o difusional. Si la reacción química es más rápida que la difusión, se produce un mayor quemado de la superficie externa del material, ya que no da tiempo a que el gas difunda por el interior del mismo [78]. De este modo, se forman carbones de baja área superficial dado que predominan los macroporos. Esto suele tener lugar a temperaturas elevadas. Si se aumenta el tiempo de reacción y se disminuye la temperatura, el control pasa a ser difusional y se favorece la formación de la porosidad [77].

Recientemente, la activación en una sola etapa se ha consolidado como una excelente opción para la obtención de ACs procedentes de residuos biomásicos, dando lugar a una mayor microporosidad y área superficial así como mejores rendimientos. También se ha demostrado que favorece la activación de partículas de gran tamaño [30], [54], [60], [79]–[83]. Además, la ausencia de la etapa previa de carbonización puede reducir los costes tanto de operación como de la instalación [54].

### 3.1.4 Carbonización hidrotermal

La carbonización hidrotermal (HTC, acrónimo del inglés *Hydrothermal Carbonization*) aplicada a precursores biomásicos constituye un proceso alternativo muy atractivo para la producción de adsorbentes debido a su simplicidad, bajo coste y eficiencia energética. No requiere el uso de disolventes orgánicos, catalizadores ni tensioactivos, por lo que puede ser clasificada como “verde” [84].

Generalmente se realiza a presión y temperatura moderadas en presencia agua, que actúa como disolvente, reactivo e incluso catalizador o precursor de catalizador, no precisando el secado previo de la materia prima [85].

Normalmente no se controla la presión, es autógena, por lo que el proceso es llevado a cabo a la presión de vapor de saturación del agua (agua subcrítica) a la temperatura de reacción [86].

Durante la HTC, los carbohidratos de la biomasa se descomponen siguiendo una compleja cascada de reacciones aldólicas, cicloadiciones y condensaciones, hasta obtener un material sólido rico en carbono. El uso de agua subcrítica en el proceso da como resultado una menor cantidad de productos no condensables como  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ , aumentando el rendimiento de reacción.

Este proceso es energéticamente más favorable que la carbonización o pirólisis tradicional, dado que se realiza en condiciones más suaves, no requiere secado previo de los precursores y es un proceso exotérmico; de hecho, el calor liberado durante las reacciones supone el 33% de la energía necesaria para completar el proceso [87].

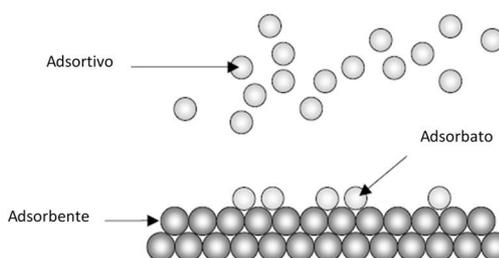
La alta eficiencia de conversión, la eliminación del secado previo requerido, y la baja temperatura de operación hacen de la HTC una técnica adecuada para la producción de hidrochares a partir de residuos biomásicos húmedos [88]–[91]. Estos hidrochares presentan, además, buenas propiedades aglomerantes, lo que resulta muy interesante para su posterior conformado en forma de pellets [87], [92]. Para una biomasa dada, las principales variables que influyen en el proceso, la distribución del producto y las

propiedades del hidrochar obtenido son la temperatura, la presión, el tiempo de residencia y la relación biomasa/agua, así como la posible adición final de químicos al medio de reacción [93].

Esta tecnología supone una manera versátil de producir materiales porosos con una química superficial y porosidad adecuadas partiendo de los hidrochares obtenidos [94]–[98].

### 3.2 Adsorción de gases y vapores

Un proceso de adsorción involucra la separación de un componente de la fase gaseosa y su acumulación en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, en mayor concentración que en la fase gas (adsortivo), se conocen como adsorbato [99]. La misión del adsorbente es aportar el área superficial necesaria para la adsorción selectiva de las especies que se pretende separar. Para lograr esto es importante que el adsorbente presente una alta selectividad. También debe presentar una elevada capacidad de adsorción, porque esta capacidad es la que determina el tamaño y, por consiguiente, el coste de los lechos de adsorción.



**Figura 3.5** Esquema ilustrativo del adsorbente, adsorbato y adsorbato [100]

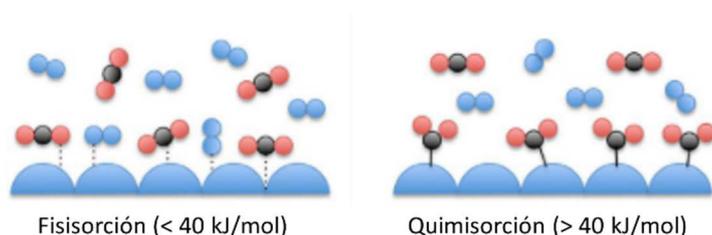
Si las condiciones durante la adsorción cambian, las moléculas de gas adsorbidas se pueden desorber. El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbato y la superficie [41]. El proceso de adsorción es exotérmico, conllevando una disminución en la energía libre ( $\Delta G$ ) y en la entropía ( $\Delta S$ ), dado que el

componente es retenido en el adsorbente de una forma más ordenada que en la fase gaseosa [101].

Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato y el adsorbente, se distinguen dos tipos fundamentales de adsorción: la adsorción física y la adsorción química. Ambas se caracterizan por la fuerza y naturaleza del enlace entre el adsorbato y el adsorbente [99].

### 3.2.1 Adsorción física y química

La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la adsorción física o fisisorción el adsorbato conserva su naturaleza química, mientras que durante la adsorción química o quimisorción sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta (véase Figura 3.6).



**Figura 3.6** Interacciones sólido-gas: fisisorción y quimisorción (modificado de [41]).

La **fisisorción** se caracteriza por enlaces débiles y bajos calores de adsorción (< 40 kJ/mol). Las fuerzas que actúan en estos enlaces son del tipo Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada. La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. Este proceso se ve favorecido a bajas temperaturas y puede dar lugar a la formación de una multicapa. Además, el consumo energético para la regeneración es menor, debido a la naturaleza débil de la interacción adsorbato-adsorbente.

En la **quimisorción** las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Contrariamente a la fisisorción, ésta se ve favorecida con el aumento de temperatura, es específica y, dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera. En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gas [67].

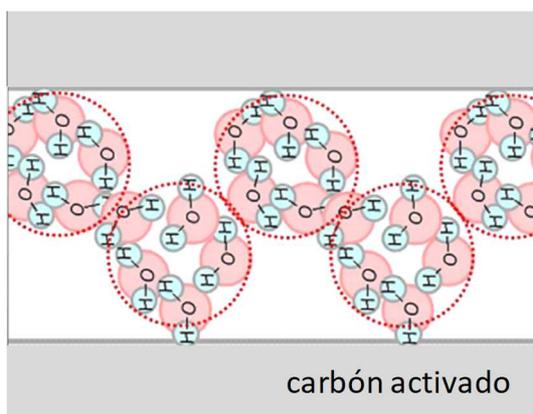
La adsorción de CO<sub>2</sub> puede tener lugar mediante fisisorción, quimisorción o, incluso, una mezcla de ambas [41].

### 3.2.2 Adsorción de vapor de agua

Como ya se ha indicado, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo dependen de su tamaño de poro y sus características estructurales, también su química superficial juega un papel significativo en este aspecto.

La adsorción de vapor de agua difiere a la del resto de gases como el nitrógeno o el dióxido de carbono. Ésta tiene lugar por una combinación de adsorción física e interacciones químicas, habiéndose demostrado su dependencia con la porosidad y la química superficial del adsorbente [102]–[106].

El mecanismo más ampliamente aceptado para la adsorción de vapor de agua en carbones activados fue propuesto inicialmente por Dubinin-Serpinsky [107]. Este mecanismo implica los siguientes pasos: (1) adsorción de agua en los grupos funcionales superficiales, (2) adsorción de más moléculas de agua alrededor de las previamente adsorbidas y posterior formación de agrupaciones o cluster, (3) llenado de los poros a una presión relativa de aproximadamente  $p/p^0 \approx 0.5$ , y (4) saturación a altas presiones cuando todos los poros están llenos.



**Figura 3.7** Clusters de agua en el interior de los microporos (modificado de [108])

En otras palabras, los compuestos oxigenados presentes en la superficie del carbón actúan como centros primarios de adsorción añadiendo moléculas de agua mediante la formación de puentes de hidrógeno en una primera etapa de la adsorción a bajas presiones; cada molécula de agua adsorbida se convierte, a su vez, en un centro secundario de adsorción capaz de formar puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua y generar así agrupaciones (clusters). Finalmente, un aumento de la presión permite el crecimiento de los clusters y el llenado de los poros por condensación capilar.

### 3.2.3 Isotermas de adsorción

La cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y de la presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. La isoterma de adsorción es una de las formas más comunes de representar la variación de la cantidad adsorbida con la presión, a una temperatura constante, para un sistema adsorbato-adsorbente. Representa, por tanto, el equilibrio de adsorción.

Experimentalmente, lo que se mide es el volumen del gas adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio a cada presión del gas, en los sistemas volumétricos, o la

variación de masa que experimenta el adsorbente a una presión dada en equilibrio con el adsorbato, en los sistemas gravimétricos.

La adsorción física de gases es una de las técnicas más adecuadas para caracterizar la textura porosa del carbón activado y permite determinar el área superficial y los parámetros de porosidad del carbón.

La forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato [67]. De acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC de 1985, las isotermas de fisisorción se pueden agrupar en seis categorías [99]. Desde 2015 se han acotado diferentes subtipos dentro de las mismas atendiendo a ciertas particularidades de las estructuras porosas [109] (véase Figura 3.8).

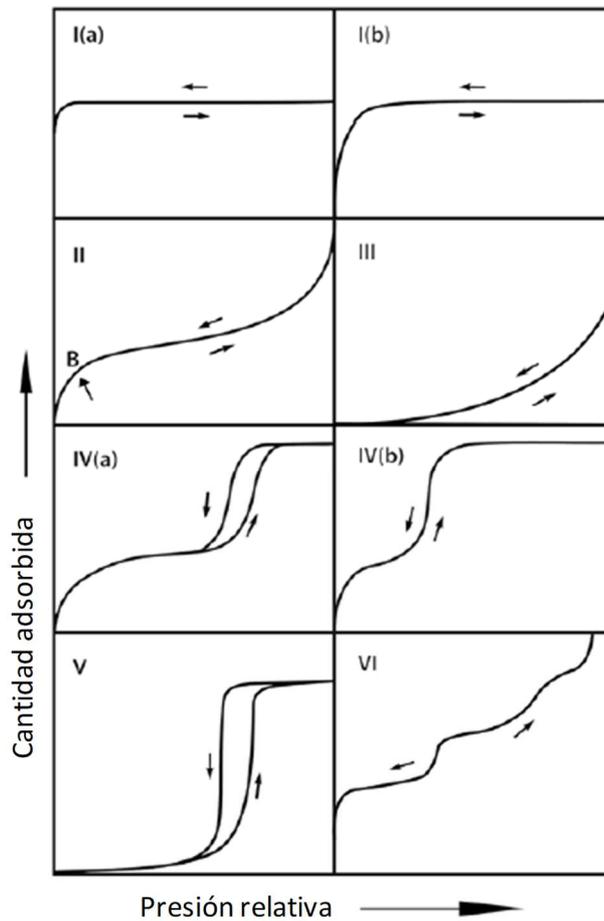


Figura 3.8 Clasificación de las isothermas de acuerdo con la IUPAC.

La **isoterma tipo I** o tipo Langmuir, muestra un rápido aumento en la cantidad adsorbida a presiones relativas bajas. Es característica de procesos en los que se produce el llenado de los microporos atendiendo a una adsorción en monocapa. El tipo I(a) corresponde al llenado de microporos estrechos, mientras que el tipo I(b) indica la presencia de microporos más anchos. En todas las isothermas de tipo I, la adsorción

limitante depende del volumen de microporos disponibles. Es el caso típico de los carbones activados.

La **isoterma tipo II** corresponde a procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Las isothermas representan el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo BET (Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938). El punto B indica el valor de la presión relativa donde se completa la monocapa e inicia la adsorción multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). La adsorción multicapa aumenta progresivamente con el aumento de la presión. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos negros de carbón.

La **isoterma tipo III** es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente en procesos de adsorción en sólidos no porosos. Se distingue de las isothermas tipo II por la ausencia de codo, lo que impide definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente interacción superficial sólido-gas. Corresponde también a una adsorción multicapa pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto). Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos y adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

La **isoterma tipo IV** es típica de adsorbentes mesoporosos, siendo el rasgo distintivo de este tipo de isothermas su lazo de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. En el proceso de condensación capilar, las moléculas de gas tienden a formar una capa similar a un líquido con un menisco curvo en las entradas de poros. A medida que disminuye la presión, también cambia el ángulo de la curva del menisco. El menisco líquido impide que el líquido condensado en los poros se evapore, lo que resulta en una gran masa de adsorbato que queda en el material poroso que luego crea el bucle de histéresis. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños

de los poros. Las isothermas tipo IVa son mucho más comunes que las IVb, y la forma del ciclo de histéresis varía de un sistema a otro. Las isothermas tipo IVb son completamente reversibles y se dan en pocas estructuras mesoporos. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

La **isoterma tipo V** es poco común y la de más difícil interpretación. A diferencia del tipo III, hay un bucle de histéresis (sólidos mesoporosos) y exhibe un punto de inflexión a una presión relativa más alta. Hay poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, y la histéresis enlaza con el llenado de los poros. Es típica de la adsorción de vapor de agua sobre carbones activados [55], [99], [110], [111]. La adsorción es despreciable a presiones relativas bajas, inferiores a 0.3, y el ancho del ciclo de histéresis es función del tamaño de poro. Cuanto más estrecho sea el tamaño de poro, menos evidente será el ciclo de histéresis [112].

Finalmente la **isoterma tipo VI** es característica de la adsorción multicapa de gases nobles sobre superficies no porosas altamente uniformes. Cada uno de los pasos corresponde a tener una capa adsorbida (representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida) hasta un total de 2 o 3 capas. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

### 3.2.4 Textura porosa de los adsorbentes

La caracterización textural del sólido adsorbente es un factor de vital importancia en la adsorción, ya que la retención va a tener lugar sobre la superficie del material carbonoso. La mayor o menor presencia de poros, el tamaño y forma de éstos, el área superficial equivalente del material, son factores que necesariamente deben ser conocidos para explicar tanto la cinética del proceso de adsorción, como el equilibrio termodinámico.

La IUPAC define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [97].

La adsorción física de gases y vapores constituye una de las técnicas más completas y extendidas para el estudio de la textura de adsorbentes de todo tipo, aunque no es la única que hoy en día se utiliza. Existen otras técnicas, tales como la porosimetría de mercurio, dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), etc. Ninguna de éstas es tan utilizada como la primera ya que ésta permite el estudio de todo tipo de texturas porosas, mientras que las demás técnicas cubren únicamente un intervalo de porosidad más o menos restringido.

#### A. *Isotermas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>*

El adsorbivo utilizado con más frecuencia en la caracterización textural es el N<sub>2</sub> a -196 °C, si bien han sido utilizados distintos adsorbivos para caracterizar la textura porosa como son CO<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>O y moléculas mayores como benceno, tolueno y nonano [65]. La principal desventaja del uso de N<sub>2</sub> es que una baja capacidad de adsorción no implica la ausencia de porosidad pero sí un acceso restringido, debido a problemas difusionales cuando la porosidad del adsorbente es estrecha. Debido a la baja temperatura de adsorción (-196 °C), el proceso de llenado de las cavidades más estrechas es muy lento, y no se alcanza el equilibrio bajo los tiempos estándar de operación. Contrariamente, el CO<sub>2</sub> es adsorbido más rápidamente gracias a la mayor temperatura de adsorción (0 °C) que permite evitar estos problemas difusionales. Además, a consecuencia de la relativamente alta presión de saturación (~ 26000 Torr), la isoterma de CO<sub>2</sub> a 0 °C es llevada a cabo hasta una presión relativa de 0,03 y proporciona información, exclusivamente, de la denominada ultramicroporosidad (< 0.8 nm).

Desde un punto de vista práctico, la caracterización textural comprende la determinación de:

- **Superficie específica:** definida como el área superficial por unidad de masa de sólido.
- **Volumen específico de poros:** el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa de sólido.

- **Tamaño o anchura de poro:** suponiendo una geometría definida (ej. rendija, cilindro).
- **Distribución de tamaños de poro:** indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro.

### Superficie BET

La superficie es el parámetro más importante que caracteriza y diferencia los sólidos entre sí desde el punto de vista de su capacidad adsorbente. La ecuación usada más habitualmente para calcular la superficie específica es la propuesta por Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET [111]. Esta ecuación considera las fuerzas de atracción de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros de adsorción son equivalentes; al mismo tiempo, supone que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación.

$$\frac{1}{n^a(1-X)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{1}{n_m^a C} \left[ \frac{1-X}{X} \right] \quad (4)$$

La linealización de la isoterma de N<sub>2</sub> por la ecuación BET (Ecuación (4)) proporciona la capacidad de la monocapa  $n_m^a$ , siendo X la presión relativa  $p/p^0$ ,  $n^a$  la cantidad adsorbida de gas a la presión p, y C es un parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

Esta ecuación es generalmente aplicable para intervalos de presiones relativas ( $p/p^0$ ) comprendidos entre 0,05 y 0,35 y así, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de la recta correspondiente, se obtienen los valores de  $n_m^a$  y C.

Posteriormente, se estima el área específica del sólido a partir de la capacidad de la monocapa y de la superficie que ocupa una molécula de adsorbato, a través de la Ecuación (5):

$$S = n_a^m \sigma N_a \quad (5)$$

donde  $\sigma$  es el área ocupada por una molécula de adsorbato (0,162 nm<sup>2</sup> para la molécula de N<sub>2</sub> a -196 °C) y  $N_a$  es el número de Avogadro.

A pesar de que la ecuación BET es un método rápido y sencillo para determinar el área superficial de un material, éste no se adapta con exactitud a la microporosidad típica de los carbones activados. En realidad, la superficie obtenida por este método,  $S_{\text{BET}}$ , es una “superficie aparente” que corresponde al volumen adsorbido como líquido transformado en superficie y, en consecuencia, subestima la superficie total de los carbones con una alta proporción de poros por debajo de 0,8 nm y la sobrestima en microporos por encima de 1,1 nm [114]–[116].

### Volumen de microporos

La adsorción física de gases y vapores en carbones microporosos es descrita por la teoría del llenado del volumen de microporos propuesta por Dubinin en 1965. Esta teoría parte del principio de la curva característica de la teoría potencial de Polanyi y caracteriza a los microporos por el llenado del volumen de los mismos con adsorbato como líquido en un proceso de adsorción física. Este modelo de adsorción es diferente al que implica el método BET, es un método empírico que tiene en cuenta las distintas energías de adsorción. Por eso, en sólidos microporosos, tiene más sentido el concepto de volumen de poros que el de área superficial.

La expresión fundamental de la teoría de Dubinin es la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA), que se puede expresar como [113]:

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (6)$$

donde  $W$  (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) es el volumen adsorbido a la temperatura  $T$  (K) y a la presión relativa  $p/p^0$ ,  $W_0$  (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) es el volumen total de microporos accesible al adsorbato,  $E_0$  (kJ mol<sup>-1</sup>) es la denominada energía característica,  $A$  corresponde al potencial

termodinámico  $RT \ln(p^0/p)$  y  $\beta$  es el coeficiente de afinidad, un factor de escala característico de cada adsorbato ( $\beta_{N_2} = 0,33$ ,  $\beta_{CO_2} = 0,36$ ). Por último,  $n$  es el parámetro de heterogeneidad de la muestra cuyo valor desciende al aumentar la anchura de los microporos, siendo el caso más frecuente  $n=2$  para materiales con una microporosidad homogénea donde la ecuación queda reducida a la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR).

Al aplicar logaritmos a la ecuación de DR y representando  $\ln W$  frente  $(A/\beta)^2$  se obtiene una recta cuya intersección con el eje de ordenadas da el valor del volumen de microporos. La pendiente de dicha recta permite conocer la energía característica  $E_0$  la cual está inversamente relacionada con el tamaño medio de los microporos  $L_0$  por medio de la siguiente ecuación:

$$L_0(nm) = \frac{10,8}{E_0(kJ mol^{-1}) - 11,4} \quad (7)$$

Para microporos en forma de rendija (los más habituales en carbones activados) el área superficial correspondiente ( $S_{mi}$ ) viene determinada por la ecuación:

$$S_{mi} (m^2 g^{-1}) = 2000 \frac{W_0(cm^3 g^{-1})}{L_0(nm)} \quad (8)$$

### Distribución de tamaños de poro

Desde un punto de vista práctico, el conocimiento del volumen de poros y la distribución de tamaño de los mismos, son los aspectos más importantes de la caracterización de un carbón activado.

Todos los métodos de cálculo de la distribución de tamaños de poro se basan en la suposición de que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido [117].

Matemáticamente, esto se expresa como el producto de las integrales de las isotermas individuales y la distribución de tamaños de poro:

$$n^a(p) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} f(w) q(p, w) dw \quad (9)$$

donde  $n^a(p)$  es la cantidad adsorbida a la presión  $p$  (isoterma experimental),  $q(p, w)$  es la isoterma local de adsorción en un poro ideal de tamaño  $w$  y  $f(w)$  es la función de distribución de tamaños de poro.

Existen diferentes métodos para calcular la distribución de tamaños de poro de un material [114]. De todos ellos, uno de los que mejores resultados ha proporcionado es el que se basa en la *Non-Local Density Functional Theory* conocido como NLDFT. En este caso,  $q(p, w)$  se obtiene mediante la aplicación de la teoría del funcional de la densidad a poros ideales formados por dos paredes paralelas y separadas una distancia  $w$  (poros tipo rendija) o a poros cilíndricos infinitos de diámetro  $w$ . Extendiendo el cálculo a otros tamaños de poro se genera un conjunto de isotermas individuales. La distribución de tamaños de poro se obtiene resolviendo numéricamente la ecuación (9).

Debido a que el modelo NLDFT considera que las paredes de los poros son de tamaño infinito y que además no presentan irregularidades superficiales, se producen falsos mínimos en las distribuciones obtenidas. Por ejemplo, en el caso de poros tipo rendija definidos como dos capas de grafeno paralelas e infinitas, habría una adsorción de nitrógeno favorecida en poros de 1 nm (en este tamaño se alojarían 3 moléculas de  $N_2$ ), lo que causa un mínimo aparente en la distribución de tamaños de poro alrededor de este tamaño. Para evitar este problema, la compañía Quantachrome desarrolló un nuevo modelo basado en la misma teoría DFT, denominado *Quenched Solid Density Functional Theory* (QSDFT) [116]. Este modelo tiene la particularidad de definir los poros teniendo en cuenta los efectos de la rugosidad y heterogeneidades del sólido. Con estas premisas, este método minimiza el artefacto indicado anteriormente.

## Densidad

El estudio de la porosidad de los carbones activados se complementa con medidas de densidad a través de las técnicas de porosimetría de mercurio y densidad de helio.

La porosimetría de mercurio es una de las técnicas utilizadas para determinar la meso y macroporosidad. Esta técnica permite conocer el volumen y la distribución de los poros mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión, así como la densidad aparente del sólido. Cuando un sólido se sumerge en un líquido que no moja su superficie, como es el mercurio, éste no puede entrar en los poros espontáneamente a no ser que se le suministre cierta presión externa que fuerce su entrada. Cuanto menor sea el diámetro del poro, mayor deberá ser la presión que habrá que suministrar al líquido para que pueda penetrar en la porosidad.

Por otro lado, la densidad real de un sólido poroso considera el volumen de la muestra excluyendo los poros y huecos interparticulares. Su determinación requiere el llenado completo de la estructura porosa con un fluido que no interaccione con el sólido. El helio se considera la mejor opción por lo que, normalmente, se determina mediante picnometría de He ( $\rho_{\text{He}}$ ).

### *B. Isotermas de H<sub>2</sub>O (v)*

Como ya ha sido explicado en el apartado 3.2.2, el mecanismo de adsorción de vapor de agua en carbones activados es significativamente diferente al de gases simples, como helio, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos. Las principales diferencias básicas derivan de las fuertes interacciones agua-agua, las débiles interacciones agua-carbono, y la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del carbón.

Por tanto, los métodos de caracterización de la textura porosa desarrollados a partir de la fisisorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, a las temperaturas correspondientes, no son capaces de explicar el mecanismo de adsorción de vapor de agua en carbones activados. Aunque ha habido numerosos estudios experimentales acerca de la adsorción de agua en carbones activados,

todavía no existe un consenso sobre el mecanismo de adsorción y la forma de la isoterma resultante. Existe un acuerdo general basado en el mecanismo de adsorción propuesto por Dubinin-Serpinsky [107] explicado anteriormente, sin embargo, sigue habiendo discrepancias tanto en el mecanismo de llenado de los poros como en el papel que juegan los grupos funcionales oxigenados (tipo y densidad). Se conoce muy poco del efecto que estas variables ejercen sobre las transiciones de fase que experimenta el agua confinada en el interior de los poros. Asimismo, en aplicaciones industriales tales como la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, sería muy interesante tener una descripción universal de las isotermas considerado todo el rango de presiones relativas y con independencia además, de los grupos funcionales oxigenados (tipo y densidad) presentes en los materiales de carbono.

Existen muchos modelos, tanto teóricos como semiempíricos, que pueden ser aplicados para describir el proceso de adsorción cuantitativamente e identificar el mecanismo de adsorción. A continuación, sólo serán descritos brevemente los modelos desarrollados en el marco de la presente Tesis.

#### Dubinin-Serpinsky (DS)

Uno de los primeros intentos para explicar las isotermas de adsorción de agua fue llevado a cabo por Dubinin y Serpinsky [107]. Según estos autores, la principal causa de la adsorción de agua son los centros de adsorción primarios y la subsiguiente formación de enlaces de hidrógeno con otras moléculas de agua. La ecuación de Dubinin-Serpinsky (DS) presenta la siguiente forma:

$$p/p^0 = \frac{a}{c(a_0 + a)(1 - ka)} \quad (10)$$

donde  $a$  es la adsorción a cada presión relativa ( $p/p^0$ ),  $a_0$  es la adsorción en los centros primarios,  $k$  es una constante que tiene en cuenta la disminución de los centros activos al aumentar la adsorción, y  $c$  es una constante cinética relacionada con la relación entre las velocidades de adsorción y desorción. De hecho, siguiendo el enfoque de Dubinin, la isoterma se expresa en la forma:

$$a p^0/p = A_1 + A_2 a - A_3 a^2 \quad (11)$$

Donde los parámetros  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  se estiman mediante solución simultánea de las identidades de la siguiente manera:

$$A_1 = ca_0, A_2 = c(1 - a_0k), A_3 = ck \quad (12)$$

Cada muestra presenta una región donde se aplica el ajuste cuadrático de la ecuación DS y, por lo tanto, se puede estimar el parámetro  $a_0$  para los carbones estudiados.

### Dubinin-Astakhov (DA)

Tras llevar a cabo un estudio sistemático de la adsorción de vapor de agua a diferentes temperaturas en una amplia variedad de carbones activados, Stoeckli et al. mostraron que la rama de adsorción de una isoterma tipo V de vapor de agua, también podría describirse mediante la ecuación clásica de Dubinin y Astakhov [119], desarrollada anteriormente para la fisorción de nitrógeno y dióxido de carbono, y que en esta ocasión presenta la forma:

$$N_a = N_{a0} \exp[-(A/E)^n] \quad (13)$$

En esta expresión,  $N_a$ , representa la cantidad de agua adsorbida en  $\text{mmol g}^{-1}$  a una temperatura  $T$  y presión relativa  $p/p^0$ ;  $N_{a0}$  es la cantidad límite adsorbida en los microporos,  $A = RT \ln(p^0/p)$  y  $n$  y  $E$  son características del sistema objeto de estudio. Los bajos valores de  $E$  observados para el agua (típicamente entre 0,8 y 2-3  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) son responsables del cambio de la isoterma clásica de tipo I, a la isoterma de vapor de agua en forma de S.

### Do-Junpirom-Do (DJD)

Uno de los modelos más completos para describir la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en carbones activados es el modelo Horikawa-Do [108] propuesto en 2011, que es una extensión de los modelos propuestos anteriormente por Do et al [120]. Este modelo intenta superar las limitaciones de los modelos anteriores al describir la adsorción y desorción de vapor de

agua en todo el rango de presiones relativas. Cuando es aplicado en carbones activados microporosos éste queda reducido al modelo propuesto por Do, Junpirom y Do (DJD) [121] de la siguiente manera:

$$C_{T,adsorción} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \quad (14)$$

$$C_{T,desorción} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu}(1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu}(1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \quad (15)$$

donde  $C_{T,adsorción}$  es la cantidad total de H<sub>2</sub>O adsorbida a una presión relativa  $x$  correspondiente a la rama de adsorción,  $S_0$  es la concentración de los grupos funcionales superficiales,  $K_f$  es la constante de equilibrio de quimisorción ( $K_f \approx K/K_p$ , donde  $K$  es la constante de equilibrio para la adsorción y desorción por unidad de grupo funcional y  $K_p$  es la constante de equilibrio para la adsorción y desorción de agua que se adsorbe en el grupo funcional),  $m$  representa el número máximo de moléculas de agua que se podrían formar alrededor de un solo grupo funcional,  $C_{\mu s}$  es la concentración de saturación en los microporos,  $K_{\mu}$  es la constante de equilibrio de los microporos,  $\alpha_{\mu}$  representa el tamaño crítico del cluster para entrar a los microporos,  $C_{T,desorción}$  es la cantidad total de H<sub>2</sub>O que permanece adsorbida a una presión relativa  $x$  correspondiente a la rama de desorción, y  $K_{R\mu}$  es la constante de equilibrio de relajación para la desorción de agua desde los microporos.

### 3.2.5 Equilibrio de adsorción

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del material sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en la fase gaseosa. Debido a este hecho, la velocidad de adsorción irá disminuyendo a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción irá aumentando. Llegará, por tanto,

un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. En ese momento se habrá alcanzado el equilibrio de adsorción. Se trata pues de un equilibrio dinámico característico de cada par adsorbente-adsorbato.

La adsorción física es un proceso exotérmico favorecido a bajas temperaturas, de forma contraria a la desorción, que se ve favorecida con el incremento de la temperatura. Cuando se trata de concentraciones lo suficientemente bajas, la relación de equilibrio tiende a una forma lineal (Ley de Henry):

$$q_e = K'P \quad (16)$$

siendo  $q_e$  la cantidad adsorbida en el equilibrio,  $P$  la presión parcial del adsorbato y  $K'$  es la constante de proporcionalidad, también llamada constante de Henry. Esta constante de Henry es la constante de equilibrio de adsorción, y su dependencia con la temperatura se puede estimar a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$K' = K'_0 e^{\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)} \quad (17)$$

donde  $\Delta H = \Delta U - RT$ , siendo  $\Delta H$  la variación de entalpía en el proceso de adsorción. En un proceso exotérmico tanto  $\Delta H$  como  $\Delta U$  son negativas, por lo que la constante de Henry tiende a disminuir con la temperatura.

Partiendo de estas premisas, queda claro que para entender un proceso de adsorción es de vital importancia obtener información acerca del equilibrio. No importa cuántos componentes estén presentes en el sistema, el equilibrio de adsorción de los componentes puros es el ingrediente esencial para poder comprender como muchos de ellos pueden ser retenidos en la superficie del sólido.

### *A. Modelos de adsorción monocomponente*

Existen diversos modelos teóricos para la descripción de las isothermas de adsorción, que difieren entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada uno de ellos. Los modelos más empleados en estudios de adsorción

en sistemas sólido-gas de un solo componente se basan tanto en modelos termodinámicos como semiempíricos. Los primeros están obtenidos a partir de modelos teóricos de adsorción en función de las propiedades termodinámicas del adsorbente y la fase fluida; los semiempíricos son el resultado de un ajuste de datos experimentales a determinadas funciones, si bien en ocasiones pueden presentar una base termodinámica. A continuación se detallan los modelos más comúnmente empleados para el ajuste e interpretación de los datos experimentales obtenidos en estudios de adsorción en sistemas sólido-gas de un solo componente.

### Modelo de Langmuir

Fue el primer modelo que se propuso (1918) [122]. Aunque la ecuación de Langmuir fue originalmente derivada a partir de consideraciones cinéticas, posteriormente se dedujo a partir de consideraciones de tipo termodinámico y de mecánica estadística. Se basa en la suposición de que en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, de manera que la cantidad neta adsorbida no varía. Supone que la adsorción tiene lugar sobre una superficie energéticamente homogénea, y que no hay interacción entre las moléculas de adsorbato. La isoterma de Langmuir viene dada por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_s bp}{1 + bp} \quad (18)$$

donde  $q$  es la concentración adsorbida,  $p$  es la presión parcial del gas,  $q_s$  es la concentración adsorbida correspondiente a la saturación y  $b$  es la constante de adsorción, relacionada con la constante de Henry y función de la temperatura.

En la formulación original de la teoría de Langmuir, el límite de saturación coincide con el momento total ocupación de los centros activos de la superficie del adsorbente, por lo que este parámetro sería independiente de la temperatura. Realmente se observa una pequeña reducción del límite de saturación con la temperatura, de lo que se deduce que este límite corresponde con el llenado de los microporos del adsorbente.

Como la adsorción física es un proceso exotérmico, el parámetro  $b$  de la ecuación decrece con la temperatura, por lo que a mayores temperaturas las isothermas presentan una menor curvatura. La variación del parámetro  $b$  con la temperatura se muestra en la siguiente ecuación:

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (19)$$

siendo  $b_0$  un factor preexponencial,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura y  $\Delta H_{ads}$  la entalpía de adsorción.

### Isoterma de Freundlich

La desarrolló el matemático, físico y astrónomo alemán Erwin Finlay Freundlich en 1926 [122]. Se trata de una ecuación empírica que se desarrolló originalmente teniendo en cuenta el hecho de que la superficie no fuese homogénea tal y como suponía la ecuación de Langmuir. Supone que la energía libre de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato. Esta suposición conduce a la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{1/nF} \quad (20)$$

donde  $K_F$  y  $nF$  son parámetros característicos del sistema y se obtienen fácilmente de la regresión lineal del  $\ln(q_e)$  frente a  $\ln(C_e)$ , siendo  $q_e$  la cantidad adsorbida en la superficie del sólido y  $C_e$  la concentración en la fase gaseosa. Este modelo también describe la adsorción reversible y no está restringido a la formación de la monocapa, predice adsorción infinita cuando la concentración aumenta. Además, presenta el inconveniente de que no cumple la ley de Henry a concentraciones muy bajas.

### Modelo de Sips (Langmuir- Freundlich)

Reconociendo el problema del aumento continuado en la cantidad adsorbida con el aumento de la concentración, como sucede en la ecuación de Freundlich, se propone una

ecuación similar en forma a la de Freundlich pero que incorpora un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta. El fundamento teórico de esta nueva ecuación fue formulado por Robert Sips en 1948 [123]. La expresión que adopta es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_s (bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (21)$$

donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $P$  es la presión en cada punto de la isoterma,  $b$  es una constante de equilibrio que define la afinidad por la adsorción,  $q_s$  es la capacidad de adsorción en condiciones de saturación y  $n$  es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema adsorbato-adsorbente, y suele tomar un valor de  $n > 1$ . Cuanto más alejado de la unidad más heterogéneo es el sistema, pudiendo provenir esa heterogeneidad del sólido, del adsorbato o bien de una combinación de ambos [124].

La isoterma de Sips presenta la ventaja de que a bajas presiones se reduce a la isoterma de Freundlich y a altas presiones aproxima la capacidad de la monocapa de forma similar a la isoterma de Langmuir ( $n = 1$ ).

#### Modelo de Toth

Una variante de la isoterma de Sips es la ecuación de Toth desarrollada en 1971 [124]:

$$q_e = \frac{q_s (bP)}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (22)$$

donde nuevamente,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $P$  es la presión en cada punto de la isoterma,  $b$  es una constante de equilibrio que define la afinidad por la adsorción,  $q_s$  es la capacidad de adsorción en condiciones de saturación, y  $t$  es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema, soliendo tomar un valor de  $t < 1$ . Cuanto más se aleja de la unidad, más heterogéneo es el sistema.

La isoterma de Toth presenta la ventaja de que a bajas presiones se reduce a la Ley de Henry y a altas presiones aproxima la capacidad de la monocapa de forma similar a la isoterma de Langmuir ( $n = 1$ ).

### B. Modelos de adsorción multicomponente

Finalmente, gracias a la información obtenida a partir de cualquiera de los modelos anteriormente citados, se puede llevar a cabo el estudio del equilibrio de adsorción multicomponente más representativo de las aplicaciones industriales que implican una mezcla de gases y por tanto complejos fenómenos de coadsorción. Para describir el equilibrio en estos casos, se deben utilizar isothermas multicomponente. Al igual que para sistemas monocomponente, los modelos desarrollados pueden ser teóricos y empíricos, y entre ellos podemos destacar el modelo de Langmuir extendido [125], la teoría de la disolución adsorbida ideal (IAST, acrónimo del inglés *Ideal Adsorbed Solution Theory*) [126], el modelo de Sips extendido [127] y el modelo de Toth extendido [128].

#### 3.2.6 Selectividad aparente

La selectividad de equilibrio es el parámetro clave para evaluar la habilidad de un material adsorbente para llevar a cabo la separación de dos o más componentes de una mezcla gaseosa. Se basa en la diferencia de afinidad del adsorbente hacia los diversos componentes que constituyen la fase gaseosa.

La selectividad de un adsorbente hacia un componente en una mezcla de gases puede venir dada por contribuciones: (1) termodinámicas, (2) químicas, (3) cinéticas y (4) exclusión de tamaño de partícula (molecular sieving).

- **Termodinámicas:** la separación recae en que las moléculas de gas tienen diferentes propiedades físicas, como la polarizabilidad o el momento cuadrupolar, dando lugar a una mayor entalpía de adsorción de ciertas moléculas sobre otras. Por ejemplo, para una separación  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  en una corriente de postcombustión, la mayor polarizabilidad y momento cuadrupolar del  $\text{CO}_2$  con respecto del  $\text{N}_2$ , da lugar a una mayor afinidad del adsorbente hacia el  $\text{CO}_2$  [129].
- **Químicas:** de un modo alternativo, esta selectividad puede venir dada como resultado de las interacciones químicas entre ciertos componentes de la fase gas y los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente [25]. Estas

interacciones pueden dar lugar a selectividades mucho más altas que las obtenidas puramente a través de mecanismos de fisisorción.

- **Cinéticas:** basadas en las diferentes velocidades de difusión de las moléculas a través de los poros del adsorbente.
- **Molecular sieving:** efecto debido a las diferencias en el tamaño y/o forma de las moléculas de gas, generando la exclusión de aquellas con un diámetro crítico demasiado grande para entrar en los poros del adsorbente. Generalmente se asocia con adsorbentes que presentan una distribución de tamaños de poro muy estrecha [67].

El método más sencillo para evaluar la selectividad de adsorción de un componente en una mezcla de gases viene definido por el cálculo la selectividad aparente o factor de separación, utilizando las isothermas experimentales de adsorción monocomponente .

Para la mezclas binarias, la selectividad preferencial del componente 1 sobre el componente 2 se puede definir como [25]:

$$S = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (23)$$

donde  $q_1$  y  $q_2$  representan la cantidad adsorbida de cada componente y,  $p_1$  y  $p_2$  la presión parcial de cada componente en la mezcla. En el caso de la captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión, la presión parcial de  $\text{CO}_2$  suele ser inferior a 15 kPa.

La selectividad es un parámetro muy importante a la hora de comparar potenciales adsorbentes para una determinada aplicación de separación de gases.

### 3.2.7 Cinética de adsorción

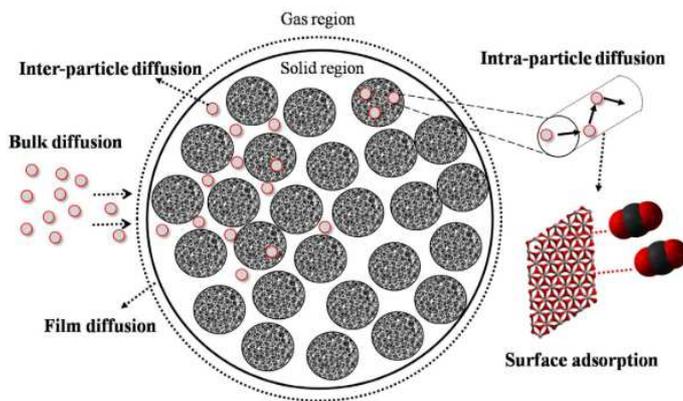
La cinética de adsorción de los gases a separar juega un papel esencial en el mecanismo de separación de un adsorbente, siendo ésta una propiedad clave en su aplicabilidad industrial. El estudio de la adsorción en el equilibrio es importante a la hora de determinar el grado de separación que puede alcanzarse para un sistema adsorbato-

adsorbente; sin embargo, el análisis cinético permite evaluar la velocidad de la adsorción o tiempo necesario para que tenga lugar la transferencia de materia y se alcance dicho grado de separación.

La cinética de adsorción está determinada por la difusividad de la molécula de gas en la red porosa y por el camino medio hasta el sitio de adsorción. Este proceso se puede dividir en cinco etapas sucesivas (véase Figura 3.9):

- **Difusión en el gas:** transporte externo del soluto desde el seno de la fase gas hacia la película gaseosa que rodea el adsorbente.
- **Difusión en la película:** transferencia del soluto a través de la capa límite hacia la superficie del adsorbente.
- **Difusión interparticular:** difusión entre partículas
- **Difusión intraparticular:** difusión interna o intraparticular en el interior del sólido hasta los centros de adsorción.
- **Adsorción superficial:** adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente.

En general, la adsorción superficial es muy rápida y, por tanto, la resistencia asociada a la misma suele ser despreciable [130]–[132]. Luego la adsorción es controlado por alguno de los cuatro procesos de difusión o una combinación de ellos.



**Figura 3.9** Esquema de las etapas del mecanismo cinético de adsorción [133].

El soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración de soluto en el seno del gas. En estas condiciones, la etapa controlante de la transferencia de materia suele ser la de transporte interno, es decir, la difusión en los poros del material adsorbente [101]. Ésta se describe mediante la ley de Fick, que postula que el flujo de adsorbato en un punto del adsorbente es proporcional al gradiente de concentración del adsorbato en ese punto.

Existen muchos modelos cinéticos que pueden aplicarse para describir el proceso de adsorción cuantitativamente e identificar el mecanismo de adsorción. A continuación, sólo serán descritos brevemente los modelos cinéticos desarrollados en el marco de la presente Tesis.

#### Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo asume que la velocidad de adsorción es directamente proporcional al número de sitios de adsorción vacantes. Esta velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación [134]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (24)$$

donde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo-primer orden,  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) se corresponden con las capacidades de adsorción en el equilibrio y en un tiempo  $t$ , respectivamente. Tomando como condiciones límite  $q_t = 0$  cuando  $t = 0$  y  $q_t = q_e$  cuando  $t = \infty$ , se obtiene la Ecuación (25):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (25)$$

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

El modelo de primer orden representa la interacción reversible entre adsorbente y adsorbato, adecuada para representar la adsorción de  $\text{CO}_2$  en adsorbentes físicos [135].

### Modelo de Avrami

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_A n_A t^{n_A-1} (q_e - q_t) \quad (26)$$

donde  $k_A$  es la constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $n_A$  es el exponente de Avrami que refleja los cambios de mecanismo que pueden tener lugar durante el proceso de adsorción [136], [137]. Su forma integrada es:

$$q_t = q_e (1 - e^{-(k_A t)^{n_A}}) \quad (27)$$

El exponente  $n_A$  representa el crecimiento dimensional de los sitios de adsorción; para  $n_A = 2$  significa crecimiento unidimensional,  $n_A = 3$  crecimiento en dos dimensiones, mientras que  $n_A = 4$  representa crecimiento tridimensional [138]. Para una adsorción homogénea en la que existe la misma probabilidad de que la adsorción ocurra en cualquier región para un tiempo dado,  $n_A = 1$  [139].

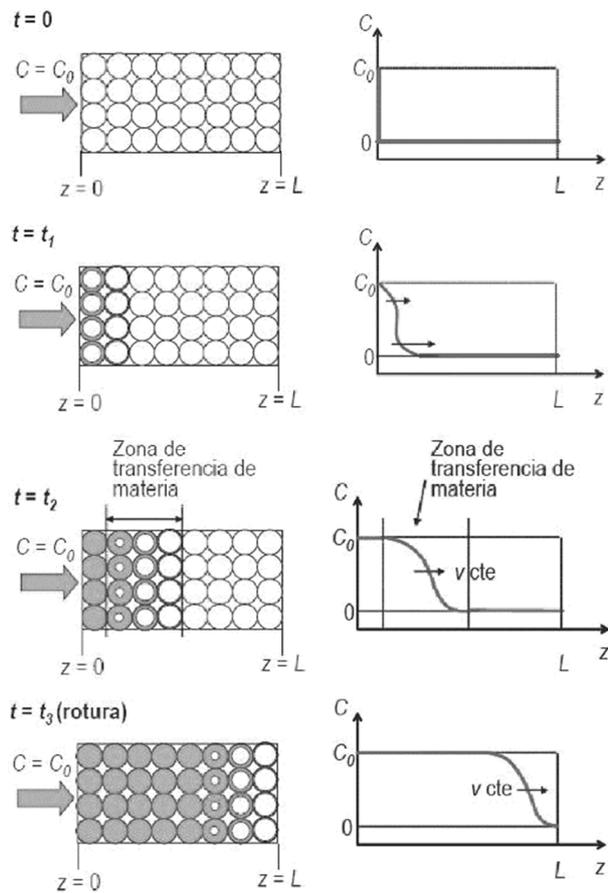
### 3.2.8 Dinámica de adsorción en lecho fijo

Durante el proceso de adsorción, se forma un perfil de concentración en el interior del lecho que avanza a una cierta velocidad (Figura 3.10). En el desarrollo de este perfil se distinguen una serie de etapas:

- **Instante inicial ( $t=0$ ):** el lecho se encuentra libre de adsorbato y se comienza a alimentar una corriente gaseosa con una concentración dada ( $C_0$ ), que permanecerá constante a lo largo del tiempo.
- **Transcurrido un tiempo dado ( $t=t_1$ ):** el adsorbato comienza a difundir hacia el interior de las partículas con las que entra en contacto. Debido a la resistencia a la transferencia de materia (capa límite y difusión en poros), la forma del perfil de

concentración no es de escalón, sino que existe una zona en la que la concentración disminuye gradualmente desde la concentración inicial hasta cero (correspondiente al lecho limpio). Ésta es la zona de transferencia de materia (ZTM).

- **Transcurrido un tiempo dado ( $t=t_2$ ):** el adsorbente situado a la entrada del lecho llega a saturarse, alcanzando una concentración adsorbida que está en equilibrio con la concentración de la corriente que entra al lecho. En este momento, el adsorbente que se encuentra a continuación de éste se encuentra parcialmente saturado (se encontraría en el interior de la zona de transferencia de materia), y tras esta zona se encontraría otra con el adsorbente limpio. Según se va saturando mayor cantidad de adsorbente, la zona de transferencia de materia va avanzando a lo largo del lecho.
- **Cuando la zona de transferencia de materia alcanza la salida del lecho ( $t=t_3$ ):** esta zona se encuentra al final del lecho, y la zona precedente se encuentra totalmente saturada. En este momento el adsorbente comienza a aparecer en la corriente de salida, lo que se conoce como ruptura del lecho. El tiempo al que esto ocurre se denomina tiempo de ruptura y marca el final de la etapa de adsorción. Para tiempos superiores al de ruptura, la concentración de salida aumenta gradualmente hasta alcanzar la concentración de la corriente de alimentación, momento en el que se alcanza la saturación completa del adsorbente ( $t=t_5$ , Figura 3.11).



**Figura 3.10** Movimiento de la zona de transferencia de materia a través de un lecho de adsorbente y curva de ruptura asociada [58].

Una manera de estudiar el comportamiento de una columna de adsorción en lecho fijo es considerar la respuesta del sistema, inicialmente libre de adsorbato, a una perturbación en forma de escalón en la concentración de adsorbivo en la corriente de entrada. La respuesta a esta perturbación se conoce como curva de ruptura ( $C_0$  vs  $t$ ).

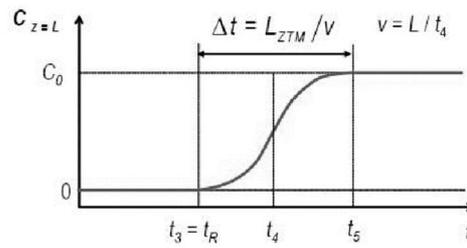


Figura 3.11 Curva de ruptura [58].

Aunque la cinética del proceso de adsorción afecta a la forma del perfil de concentración a la salida del lecho, su naturaleza viene determinada por el equilibrio. Se distinguen tres casos extremos: equilibrio favorable, desfavorable y lineal. En las isothermas favorables, la concentración adsorbida adimensional siempre es mayor que la concentración adimensional de la fase gaseosa, mientras que en las desfavorables ocurre al contrario (Figura 3.12). Esta clasificación asume que la dirección de la transferencia de materia se produce desde la fase gaseosa hacia el sólido (proceso de adsorción). En caso contrario, los estados inicial y final se intercambian, por lo que una isoterma favorable para la adsorción es desfavorable para la desorción, y viceversa.

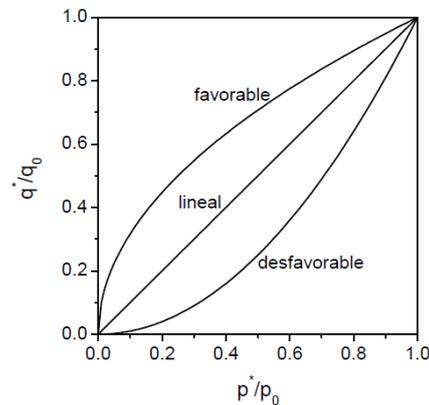


Figura 3.12 Representación de equilibrio lineal, favorable y desfavorable [58].

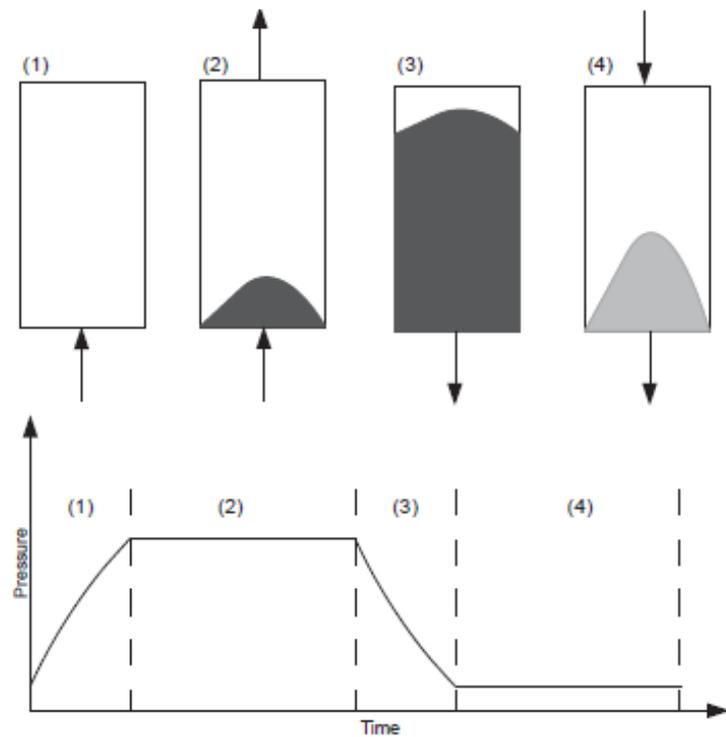
La forma de la curva de ruptura está directamente relacionada con la extensión de la zona de transferencia de materia. Una curva de pendiente muy pronunciada indica una zona de transferencia de materia muy estrecha, comparada con la longitud del lecho, lo cual es muy positivo ya que se relaciona con un buen coeficiente de transferencia de materia. Sin embargo, una curva muy elongada, indica una zona de transferencia de materia muy ancha respecto a la longitud del lecho, en la que existe una resistencia a la transferencia de materia importante, que ralentiza el proceso de adsorción. En el caso ideal de que no existiese dispersión axial ni radial (flujo en pistón) y que tampoco existiese resistencia a la transferencia de materia, la curva de ruptura sería una función escalón entre cero y la concentración en la alimentación [140].

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

El tiempo de residencia en un lecho viene dado por la relación entre el volumen del lecho y el flujo volumétrico de alimentación. Dicho tiempo se puede aumentar reduciendo el caudal de alimentación, aumentando el volumen del lecho, o modificando la presión de alimentación. La elección del tiempo de residencia es clave en los procesos de adsorción, ya que si el tiempo resulta demasiado corto, no habrá adsorción significativa.

### 3.2.9 Procesos de adsorción

El ciclo más empleado en los procesos de adsorción para la separación de una mezcla de gases fue desarrollado por Skarstrom en 1960 [141] y está basado en tecnología PSA. Consta de dos lechos operando a través de esta secuencia de etapas: (1) presurización, (2) adsorción, (3) despresurización y (4) purga (Figura 3.13), de manera continua alternando la adsorción (discontinua) en cada lecho.



**Figura 3.13** Esquema del ciclo Skarstrom y perfil de presiones del ciclo [142].

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

- **Presurización:** en esta etapa el lecho es presurizado a la presión de alimentación. Al finalizar la etapa, el lecho estará listo para la etapa de adsorción e iniciar, así, el ciclo de trabajo.
- **Adsorción:** la mezcla de gases entra al lecho por la parte inferior de forma que los componentes susceptibles de ser adsorbidos, en este caso mayoritariamente  $\text{CO}_2$ , van siendo retenidos en los distintos estratos de adsorbente que configuran el lecho. La corriente producto (mayoritariamente compuesta por  $\text{N}_2$ ) abandona el lecho por la parte superior. Esta etapa se finaliza antes de que el adsorbente

alcanza la saturación con el objetivo de impedir que la corriente de salida se contamine con componentes adsorbibles.

- **Despresurización (en inglés *blowdown*):** inmediatamente antes de que comience a detectarse  $\text{CO}_2$  a la salida (ruptura), la columna debe ser regenerada. Esto se consigue reduciendo la presión en contracorriente al flujo de alimentación. Idealmente, esta etapa debería llevarse a cabo hasta que se estableciese un nuevo estado de equilibrio. Sin embargo, la despresurización se finaliza cuando el flujo de la corriente rica en  $\text{CO}_2$  que sale de la columna es pequeño. Con la reducción de la presión, el  $\text{CO}_2$  es parcialmente desorbido del adsorbente. En esta etapa, se alcanza la presión más baja del sistema.
- **Purga:** al iniciarse esta etapa todavía queda  $\text{CO}_2$  retenido en el lecho y también lo hay en la fase gaseosa. Con el fin de reducir el contenido de  $\text{CO}_2$  en ambas fases, se lleva a cabo una etapa de purga en contracorriente al flujo de alimentación. En esta etapa, parte del  $\text{CO}_2$  es reciclado para desplazar al que queda de forma residual en el lecho. La etapa de purga se emplea para conseguir una separación eficiente. Se debe introducir una cantidad de purga suficiente como para eliminar el gas residual de los espacios vacíos del lecho y desorber la mayor parte de las moléculas de adsorbato que han quedado retenidas en el sólido.

Esta tecnología PSA estaba destinada a permitir la purificación del componente ligero (es decir, menos retenido). En el caso de la captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión, su momento cuadrupolar hace más fuerte su interacción con los adsorbentes en comparación con los demás componentes gaseosos, como por ejemplo el  $\text{N}_2$ . Sin embargo, debido a las bajas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  en la alimentación (4-15%), el empleo de PSA resulta poco ventajoso para esta aplicación. Por este motivo, se están investigando nuevos diseños de ciclos para obtener el componente más pesado con una elevada pureza sin necesidad de presurizar el gran volumen de gas de la alimentación. Así, por ejemplo, combinando la oscilación de presión mediante la aplicación de vacío durante la etapa de desorción con un ligero aumento de temperatura, lo que se conoce como VTSA (acrónimo del inglés, *Vacuum*

*Temperature Swing Adsorption*) se pueden conseguir elevadas recuperaciones y purezas de CO<sub>2</sub>.

En trabajos previos desarrollados por el grupo de investigación, se examinaron diferentes estrategias de regeneración de un carbón activado para una separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, empleando TSA, VSA y VTSA y se encontró que la productividad y recuperación del CO<sub>2</sub> fue superior para el ciclo VTSA alcanzado un máximo de recuperación del 97% [52].

Además, se puede observar cómo la combinación de ambas estrategias de desorción permite condiciones de regeneración más suaves [143]. Esto significa que, para obtener el mismo rendimiento, la temperatura no tiene que elevarse tan alto como en un proceso TSA y el vacío no tiene que extraerse a presiones tan bajas como en un proceso VSA [144].



## Capítulo 4

### Materiales y métodos

---



---

## 4 Materiales y métodos

### 4.1 Materiales

Los precursores biomásicos que se utilizaron para la preparación de los carbones activados objeto de estudio en esta tesis fueron huesos de aceituna (OS) y residuos de café postconsumo procedentes de cápsulas usadas de la marca Nespresso® (PC). Su idoneidad como precursores para la obtención de ACs con especial aplicabilidad en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión ya había sido evaluada en trabajos previos desarrollados por el grupo [54], [56]–[58], [60], [145].

Los huesos de aceituna fueron molidos y tamizados a un tamaño de partícula entre 1 y 3 mm. Por su parte, los residuos de café postconsumo fueron descapsulados y secados en estufa a 110 °C y en condiciones de vacío durante 4 h. Una vez secos, se conformaron en pélets con un diámetro y una altura de 4 y 3 mm, respectivamente, mediante una prensa peletizadora a escala de laboratorio.

### 4.2 Obtención de ACs mediante activación física

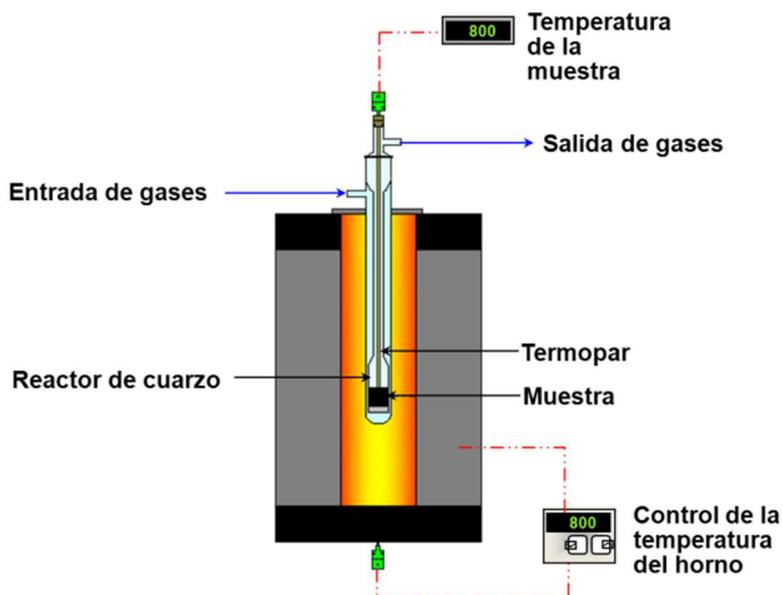
La obtención de los ACs de partida se llevó a cabo mediante activación física en una sola etapa, usando un reactor de cuarzo cilíndrico de doble camisa en un horno tubular vertical Carbolite (dotado de control PID de temperatura), y utilizando como agente activante una corriente de aire empobrecido (3% vol. de O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>) o CO<sub>2</sub>.

Para optimizar el proceso de activación, los precursores fueron sometidos a una etapa de secado previo en estufa a 100 °C y en condiciones de vacío durante 1 h. La cantidad empleada de precursor seco en cada lote de activación fue alrededor de unos 70 g para los huesos de aceituna y 40 g en el caso de los pélets de café postconsumo.

Durante la activación, el gas activante entra por la camisa, atraviesa la placa porosa inferior del reactor (de diámetro interno 3,8 cm) para entrar en contacto con el lecho de material precursor y abandona el reactor por la parte superior, asegurando así un mejor

contacto gas-sólido. Se empleó un flujo de gas de  $370 \text{ mL min}^{-1}$  mediante controladores de flujo másico (CFM) de la marca Bronkhorst High-Tech. La rampa de calentamiento hasta la temperatura de activación fue de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , y la temperatura de la muestra fue monitorizada en todo momento por un termopar tipo S (véase Figura 4.1).

Los volátiles liberados durante las activaciones fueron recogidos y condensados en un borboteador inmerso en un baño de hielo.



**Figura 4.1** Esquema dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la activación física

A continuación se muestra una tabla resumen con las condiciones de activación y los rendimientos de los diferentes ACs preparados mediante activación en una sola etapa.

**Tabla 4.1** Resumen de las condiciones de activación de los carbones activados preparados mediante activación en una sola etapa

Carbón activado	Precursor	Agente activante	Condiciones de activación		
			Temperatura	Tiempo	Rendimiento

			(°C)	(min)	(%)
RN1	OS	O <sub>2</sub> (3%vol.)	650	300	18
RN2	OS	CO <sub>2</sub>	800	360	12
RN5	PC	CO <sub>2</sub>	700	480	23

### 4.3 Obtención de ACs mediante HTC y activación física

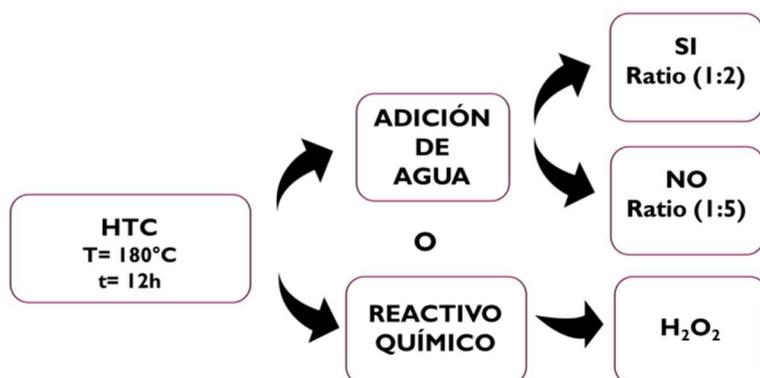
La obtención de precursores carbonosos mediante carbonización hidrotermal (HTC, acrónimo del inglés *Hydrothermal Carbonization*) supone una nueva ruta para desarrollar carbones activados con una porosidad y química superficial seleccionadas [94]–[98].

Por este motivo, se ha optimizado la metodología de obtención de ACs siguiendo un Diseño de Experimentos/Metodología de Superficies de Respuesta (DoE/RSM). Para ello, se ha estudiado el efecto de las principales variables de la HTC (temperatura y tiempo de residencia) sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión de los carbones activados obtenidos.

El proceso de obtención de ACs mediante esta ruta involucró la preparación de los hidrochares y su posterior activación con CO<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) a 800 °C durante 1 h, siguiendo el protocolo descrito en el apartado 4.3.2.

#### 4.3.1 Carbonización hidrotermal

Antes de aplicar la Metodología de Superficies de Respuesta (RSM), se realizaron pruebas preliminares para determinar el número de variables independientes involucradas en el proceso y así simplificar el diseño de los experimentos. De esta forma, manteniendo la temperatura y tiempo de residencia de la HTC constantes (180 °C, 12 h), se evaluaron dos variables: relación biomasa/agua (b/w) y la adición de químicos al medio de reacción (véase Figura 4.2).



**Figura 4.2** Método de evaluación preliminar de las condiciones de la HTC

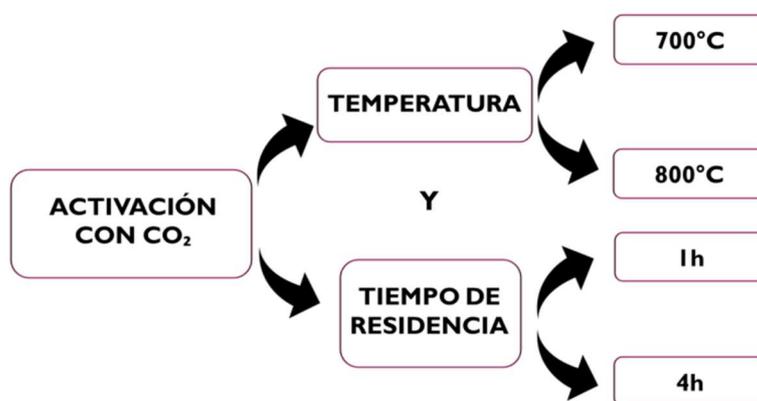
La HTC se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable (Parr, Estados Unidos). Como precursor biomásicos se emplearon los residuos de café postconsumo. En todos los casos se introdujeron unos 10 g de PC en un recipiente de teflón de 45 cm<sup>3</sup> (sin agitación) y se agregaron o no, 10 g de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% m/m) o 10 cm<sup>3</sup> de agua destilada, atendiendo a los tres casos de estudio. Después, se selló el recipiente de teflón, se colocó en el autoclave y se calentó en una estufa de aire a la temperatura y tiempo seleccionados (180 °C, 12 h). La carbonización tiene lugar bajo presión autogenerada con la presión de vapor del agua a la temperatura de reacción correspondiente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente dentro de la estufa. Los hidrochares producidos se lavaron agregando 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada (para eliminar la mayor cantidad posible de productos acuosos), se filtraron (para eliminar la humedad residual) y, finalmente, se secaron a 100 °C durante toda la noche.

Los hidrochares obtenidos sin y con adición de agua se denominaron HC12 y HC15, donde HC significa carbonización hidrotermal (de sus siglas en inglés), mientras que 12 y 15 corresponden a la relación biomasa/agua; por ejemplo, HC12 representa un HC fabricado a partir de residuos de café utilizando una proporción de biomasa/agua de 1: 2.

El hidrochar producido como resultado de la adición de un reactivo químico fue denominado HCP donde la P indica la adición de peróxido de hidrógeno.

### 4.3.2 Activación física en termobalanza

A partir de cada hidrochar se conformaron pélets del mismo diámetro y altura que los obtenidos en el apartado 4.1. Para conseguir un desarrollo de la microporosidad adecuado durante su posterior activación con  $\text{CO}_2$ , los experimentos preliminares también involucraron el análisis de la temperatura y el tiempo de activación, como puede verse en la Figura 4.3. Se evaluaron dos temperaturas, 700 y 800 °C y dos tiempos de activación, 1 y 4 h.



**Figura 4.3** Método de evaluación preliminar de las condiciones de activación de los hidrochares

Los hidrochares en forma de pélet fueron activados físicamente, en una sola etapa, con una corriente de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  y una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ . Para este estudio preliminar las activaciones fueron llevadas a cabo utilizando una termobalanza Setaram TGA 92.

### 4.3.3 Diseño estadístico de experimentos

Una vez que las variables a ser incluidas en el diseño de los experimentos fueron definidas se aplicó la Metodología de Superficies de Respuesta (RSM) para evaluar el efecto combinado de la temperatura (T) y el tiempo de residencia (t) durante el tratamiento HTC sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados.

La RSM utiliza el diseño de experimentos y la regresión lineal múltiple como instrumentos para calcular la relación entre variables de operación y variables respuesta [146]. Su empleo tiene como objetivo determinar la influencia de un número de *variables independientes* o *factores*,  $x_i$ , sobre una o más *variables dependientes* o *respuesta*,  $y_i$ , además de encontrar los valores de los factores estudiados que proporcionan la respuesta óptima en la región experimental considerada. Basándose para ello en el ajuste de los datos experimentales a una ecuación polinómica que relaciona la variable respuesta y las variables independientes. En este trabajo, la ecuación resultante viene representada por un modelo cuadrático de segundo orden con la forma siguiente:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad (28)$$

donde  $y$  es la variable respuesta,  $x_1$  y  $x_2$  son las variables independientes,  $\beta_0$  es el término independiente,  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los coeficientes lineales,  $\beta_{11}$  y  $\beta_{22}$  son los coeficientes cuadráticos,  $\beta_{12}$ , es el coeficiente que refleja la interacción entre las variables  $x_1$  y  $x_2$ , y  $\varepsilon$  es el error residual asociado a los experimentos.

Los coeficientes de la ecuación de la superficie de respuesta fueron calculados ajustando los datos experimentales de la variable respuesta al modelo propuesto, mediante un procedimiento de *regresión lineal múltiple* por el método de mínimos cuadrados.

Para aplicar esta metodología se debe definir además el intervalo de valores para cada una de las variables independientes, los cuales delimitarán la región experimental. Dentro

de este intervalo, los valores que toman las variables independientes son denominados *niveles*, los cuales deben ser codificados, y dependen del diseño experimental elegido.

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

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \beta_d \quad (29)$$

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

El *diseño experimental* se define como la serie de experimentos llevada a cabo para el desarrollo de un modelo de optimización de un conjunto de variables estudiado, compuesto por diferentes combinaciones de niveles de las mismas. En este trabajo, se eligió un diseño factorial completo de tres niveles que involucró 13 experimentos, que se muestran en la Tabla 4.2. Este diseño incluye nueve puntos factoriales y cuatro réplicas adicionales en el centro del diseño, por medio de las cuales fue posible estimar el error residual asociado a los mismos. Estas réplicas permiten además llevar a cabo una prueba de ausencia de ajuste del modelo (Sig. > 0,05). Si el modelo de regresión resulta significativo y la falta de ajuste no lo es, se podrá concluir que el modelo obtenido es una aproximación adecuada a la superficie de respuesta real.

El intervalo de valores de temperaturas y tiempos de residencia contemplados fueron: 120-240 °C y 3-12 h, respectivamente.

**Tabla 4.2** Diseño experimental factorial con 3 niveles para 2 factores

Experimento	Nivel codificado			
	$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
	T	t	T	t
1	-1	-1	120	3,0
2	-1	0	120	7,5
3	-1	1	120	12,0
4	0	-1	180	3,0
5	0	0	180	7,5
6	0	1	180	12,0
7	1	-1	240	3,0
8	1	0	240	7,5
9	1	1	240	12,0
10	0	0	180	7,5
11	0	0	180	7,5
12	0	0	180	7,5
13	0	0	180	7,5

Para evaluar el modelo empleado se realizó un análisis de varianza (ANOVA), a partir del cual se pudo concluir si éste ajusta de forma estadísticamente satisfactoria los datos experimentales, con un nivel de confianza del 95 % (Sig. < 0,05). Además se obtuvieron los coeficientes de determinación y de determinación ajustado,  $R^2$  y  $R^2$  ajustado, respectivamente, que ponen de manifiesto la variabilidad de los datos experimentales.

Asimismo, se calculó la Desviación Media Absoluta (MDA) para evaluar la precisión del modelo. La MDA describe las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados, su valor debe ser mínimo y se calcula mediante la expresión:

$$MDA(\%) = 100 \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{|y_{i,exp} - y_{i,calc}|}{y_{i,exp}} \right) \right] / n \quad (30)$$

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

#### 4.3.4 Preparación del AC en las condiciones HTC optimizadas

La muestra óptima, denominada HC-Co, se preparó a mayor escala en dos etapas. En primer lugar, unos 10 g de residuos de café postconsumo se sometieron a una carbonización hidrotermal en las condiciones optimizadas definidas por el estudio RSM. Posteriormente, se cargaron 2,4 g del hidrochar en forma de pélets en un reactor de cuarzo cilíndrico de doble camisa más pequeño que el empleado en el apartado 3.1.3 (D.l.: 2,1 cm), y se sometieron a activación con CO<sub>2</sub> bajo un flujo de 100 mL min<sup>-1</sup>. El calentamiento del reactor se llevó a cabo en el mismo horno vertical descrito en el apartado 4.2, empleando una velocidad de rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>. Las condiciones de activación fueron de 800 °C y 1 h de duración.

### 4.4 Modificación de la química superficial

Algunos de los carbones activados obtenidos fueron sometidos a diferentes técnicas de hidrofobización de la superficie y desmineralización lo que implica la modificación de su química superficial. Los métodos empleados a tal fin fueron: (1) tratamiento térmico en atmósfera inerte, (2) lavado ácido, (3) impregnación con aminas y (4) dopado con carbonato potásico.

#### 4.4.1 Tratamiento térmico

El carbón activado seleccionado para llevar a cabo el tratamiento térmico fue RN1. Con el fin de eliminar de forma selectiva algunas de las funcionalidades oxigenadas de su

superficie, una masa correspondiente a 1 g de carbón se trató a 1000 °C bajo un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> de nitrógeno durante 30 min. En esta ocasión se empleó el mismo reactor descrito en el apartado 4.3.4. El calentamiento del reactor se llevó a cabo en el mismo horno vertical descrito en el apartado 4.2, utilizando una rampa de calentamiento de 15 °C min<sup>-1</sup>. La muestra resultante se denominó como RN1P.

#### 4.4.2 Lavado ácido

RN1 fue también seleccionado para modificar su química superficial mediante lavado ácido. El tratamiento de oxidación se llevó a cabo en una sola etapa, mediante lavado del carbón con una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 1 M, empleando una adaptación del método de Samaras *et al.* [147]. Con el fin de reducir su contenido en materia mineral, se introdujeron 3 g de RN1 en un volumen de 20 mL de la solución ácida. La mezcla fue agitada a 60 °C durante 1 h. El carbón resultante fue lavado con agua destilada caliente a 60 °C para eliminar los iones cloruro que hubieran podido quedar dispersos sobre la superficie del carbón. Finalmente, fue secado en estufa a 100 °C, en condiciones de vacío (50 mbar) durante 1 h. La muestra resultante se denominó como RN1A.

#### 4.4.3 Impregnación con aminas

La amina y el carbón activado seleccionados para llevar a cabo la impregnación fueron dietilentriamina (DETA) y RN2, respectivamente. Las aminas con una cadena lineal corta, como es el caso de DETA, presentan grupos primarios y secundarios conocidos por adsorber CO<sub>2</sub> en condiciones secas mediante la formación de carbamatos, y mejorar aún más dicha adsorción en presencia de agua a través de la formación de bicarbonatos. La inmovilización de la dietilentriamina sobre la superficie del carbón se llevó a cabo mediante un método de impregnación húmeda adaptado de Xu *et al.* [148]. Para ello se disolvió una cantidad deseada (0,05 y 0,10 g) de DETA (líquido viscoso) en 10 mL de metanol y se agitó de forma mecánica durante 15 min. Esta solución fue vertida sobre 1 g de RN2, previamente secado en estufa de vacío durante una hora a 100 °C, y el conjunto fue mezclado en un rotavapor Büchi R-200, dotado de un controlador de vacío V-800, y un

baño refrigerante Haake, durante 120 min a temperatura ambiente. Seguidamente, el lodo resultante se mantuvo a 40 °C y 300 mbar de presión bajo reflujo constante durante 30 min y otros 30 min adicionales bajo las mismas condiciones en ausencia de reflujo. El metanol fue eliminado por evaporación, primeramente sin reflujo a 40 °C durante 30 min, seguido de otros 90 min adicionales a 60 °C. Para completar la etapa de secado, la presión se redujo a 50 mbar.

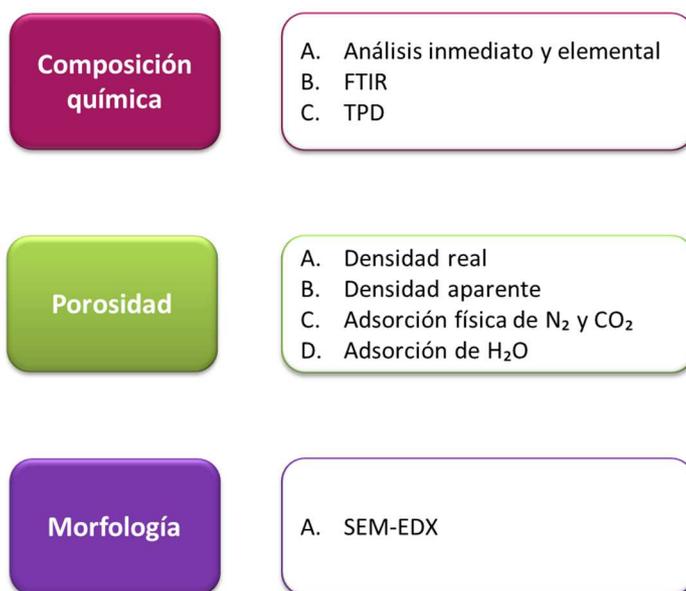
Las muestras resultantes fueron denominadas como RN2D5 y RN2D10, donde D5 y D10 representan la carga de DETA (en base másica) utilizada en la impregnación con respecto a la masa del carbón (5 y 10% en masa).

#### 4.4.4 Dopado con carbonato potásico

RN2 fue también seleccionado como soporte para una impregnación pero en este caso el reactivo empleado fue carbonato potásico anhidro,  $K_2CO_3$  (Sigma Aldrich, Reactivo ACS.  $\geq 99.0\%$ ). Este reactivo es capaz de capturar  $CO_2$  por medio de una reacción de carbonatación en presencia de agua. Su inmovilización sobre la superficie del carbón se llevó a cabo mediante un método de impregnación adaptado de Guo et al. [149]. El protocolo de preparación fue el siguiente: se agregaron 5.0 g de carbón activado (RN2) a una solución acuosa que contenía 2.5 g de  $K_2CO_3$  en 25 mL de agua destilada, lo que corresponde a un índice de impregnación del 40%, identificado como óptimo en un trabajo previo [150]. La mezcla fue agitada durante 15 horas a temperatura ambiente y posteriormente secada en una estufa de aire a 105 °C durante 3.5 h. La muestra seca se calcinó bajo un flujo de  $N_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) en el mismo horno vertical empleado en los apartados 4.2 y 0, a una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$  hasta 300 °C y durante 2 h. La muestra resultante se denominó RN2K, donde K representa la impregnación con  $K_2CO_3$ .

## 4.5 Técnicas de caracterización

Se realizaron estudios detallados de las características de los materiales mediante la utilización de diversas técnicas analíticas. La Figura 4.4 muestra un esquema que proporciona una visión general de las técnicas empleadas.



**Figura 4.4** Técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales preparados

A continuación, se pasa a describir con mayor detalle cada una de las técnicas de caracterización empleadas.

### 4.5.1 Técnicas de caracterización química

#### A. Análisis inmediato y elemental

El análisis termogravimétrico (TGA) permite determinar, por tratamiento térmico controlado en una termobalanza, las variaciones de masa que experimenta un sólido con la

temperatura. El contenido de cenizas y el análisis inmediato de los materiales fueron analizados por termogravimetría.

El **contenido de cenizas** de los ACs fue evaluado en una termobalanza Setaram TGA24. Según la norma española UNE 32004:1984 [151], éste es el residuo resultante de incinerar el material carbonoso a una temperatura de 815 °C hasta alcanzar masa constante.

El **análisis elemental** de un material carbonoso permite determinar el porcentaje de los diferentes elementos químicos que lo componen. Las determinaciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN) se realizaron usando un microanalizador elemental LECO TruSpec Micro siguiendo las directrices de la Norma ASTM D5373. El oxígeno, por su parte, fue cuantificado en un LECO TruSpec Micro-O siguiendo una metodología basada en la desorción de los grupos oxigenados de la muestra a alta temperatura (1300 °C) que son posteriormente analizados en forma de CO<sub>2</sub>.

### *B. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)*

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica ampliamente utilizada que permite la identificación y semi-cuantificación de los grupos funcionales presentes en los carbones activados. El fundamento del equipo es el siguiente: una fuente de luz IR emite una radiación, y ésta es parcialmente absorbida por la muestra a estudiar, disminuyendo de intensidad al pasar a través de la misma. La radiación IR residual (radiación transmitida) se mide en un detector y se transforma electrónicamente en un espectro.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> mediante un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Nicolet 8700 con un detector DTGS. Para su análisis, los materiales fueron conformados en discos que se prepararon comprimiendo mezclas de 0,33% en masa de carbono finamente molido con KBr.

### C. Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Esta técnica se fundamenta en la diferente estabilidad térmica de los distintos grupos oxigenados superficiales presentes en un carbón de forma. Al ser sometido el material carbonoso a un tratamiento térmico controlado estos grupos se desorben, a distintas temperaturas según el tipo de grupo oxigenado. De esta forma, mediante el seguimiento de su evolución con la temperatura es posible identificar e incluso cuantificar los distintos grupos funcionales oxigenadas presentes en la superficie del carbón.

La experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (termobalanza), Setaram TGA92, que tiene acoplado un espectrómetro de masas, Omnistar<sup>TM</sup> de Pfeiffer Vacuum, para el análisis de gases. Para cada experimento se colocaron aproximadamente 20 mg de muestra en un crisol de platino (100  $\mu$ L) y se calentaron en atmósfera de Argón (50 mL min<sup>-1</sup>) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (velocidad de calentamiento de 15 °C min<sup>-1</sup>). Previamente a estas mediciones se realizó un calibrado, en las mismas condiciones, con distintas masas de oxalato de calcio. Éste se descompone en intervalos de temperatura conocidos, generando H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>.

Es bien sabido que al calentar en atmósfera inerte, los grupos superficiales oxigenados de los carbones se descomponen, liberando CO<sub>2</sub> y CO. El CO<sub>2</sub> resulta de la descomposición de los carboxilos, lactonas y anhídridos, mientras que el CO proviene de anhídridos, fenoles, carbonilos, quinonas y pironas. La evolución de estos compuestos, H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>, por espectrometría de masas se realizó siguiendo las siguientes masa/carga (m/z): 18, 28 y 44. Para el análisis de los perfiles de evolución de cada gas se usó un software de análisis de datos científicos y gráficos y se ajustaron las curvas TPD con picos de GaussianAmp. No hubo sustracción de la línea base.

## 4.5.2 Técnicas de caracterización textural

### A. Densidad real

La densidad real considera el volumen de la muestra excluyendo los poros y huecos interparticulares. Para la determinación de la misma, se requiere el llenado completo de la estructura porosa con un fluido inerte, evitando así la interacción con el sólido. El helio es el gas más empleado debido a su pequeño tamaño molecular, por esta razón se utiliza el término densidad de helio ( $\rho_{\text{He}}$ ), en lugar de densidad real.

Se utilizó un picnómetro Accupyc 1330 de la marca Micromeritics a 35 °C para la realización de las medidas. Antes de las mismas, las muestras fueron desgasificadas a 100 °C y vacío durante toda la noche en un VacPrep 061 de Micromeritics.

### B. Densidad aparente

La densidad aparente considera el volumen geométrico o aparente del sólido, incluyendo la porosidad pero no los huecos interparticulares. Este volumen siempre será superior al real para sólidos porosos. La determinación de la densidad aparente se realiza mediante porosimetría de mercurio ( $\rho_{\text{Hg}}$ ). Su gran tensión superficial a presión atmosférica hace que éste no penetre en los poros que pudiera tener el sólido.

Las medidas de densidad aparente se realizaron con un porosímetro Autopore IV 9500 de la marca Micromeritics a 1 bar de presión. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 100 °C y vacío durante la noche en un VacPrep 061 de Micromeritics.

### C. Adsorción física de $N_2$ y $CO_2$

La porosidad de los carbones activados se caracterizó completamente por medio de la adsorción física de  $N_2$  a -196 °C, en un equipo Micromeritics ASAP 2010, y la adsorción de  $CO_2$  a 0 °C, en un equipo Micromeritics TriStar 3000. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 100 °C y vacío durante la noche. El uso de ambos adsorbatos,  $N_2$  y  $CO_2$ ,

proporciona información complementaria sobre la textura porosa de las muestras: la adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C y hasta 1 bar está restringida a poros menores de 1 nm, mientras que la adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C cubre tamaños de poro más anchos, aunque presenta limitaciones difusionales en los poros más estrechos. La Tabla 4.3 muestra un resumen de la metodología empleada para la caracterización de la textura porosa de los materiales. Los modelos y expresiones utilizadas para la determinación de los parámetros texturales han sido descritos en el Capítulo 3 de Fundamentos teóricos.

**Tabla 4.3** Caracterización textural a partir de la adsorción física de N<sub>2</sub> a -196 °C y CO<sub>2</sub> a 0 °C.

Adsorción física de N <sub>2</sub> a -196 °C		
Volumen total de poros	V <sub>p</sub>	Cantidad de N <sub>2</sub> adsorbido a una presión relativa de 0.99.
Área superficial	BET	Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller [152].
Volumen de microporos	W <sub>0</sub>	Ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) asumiendo una densidad de la fase adsorbida de 0.808 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> , un área de sección transversal de 0.162 nm <sup>2</sup> y un coeficiente de afinidad de 0.34 [153].
Superficie microporosa	S <sub>DR</sub>	
Tamaño medio de poro	L <sub>0</sub>	Ecuación de Stoeckli-Ballerini [154].
Distribución de tamaños de poro	PSD	Modelo QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) asumiendo poros de rendija.
Adsorción física de CO <sub>2</sub> a 0 °C		
Volumen de microporos	W <sub>0</sub>	Ecuaciones de Dubinin-Radushkevich (DR) y Dubinin-Astakhov (DA) asumiendo una densidad de la fase adsorbida de 1.023 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> para CO <sub>2</sub> , un área de sección transversal de 0.187 nm <sup>2</sup> y finalmente un coeficiente de afinidad de 0.36 para CO <sub>2</sub> [153], [155].
Superficie microporosa	S <sub>DR</sub>	
Tamaño medio de poro	L <sub>0</sub>	Ecuación de Stoeckli-Ballerini [154].
Distribución de tamaños de poro	PSD	Modelo NLDFT (Nonlocal Density Functional Theory) asumiendo poros de rendija.

#### D. Adsorción de H<sub>2</sub>O

Para evaluar la adsorción de vapor de agua y, particularmente, el éxito de la modificación de la química superficial en la reducción de la captación de vapor de agua de los ACs, se llevaron a cabo isothermas de adsorción de vapor de agua entre 30 y 70 °C en un

aparato volumétrico, Quantachrome Hydrosorb 1000 HT. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 100 °C y vacío durante toda la noche.

Como se ha explicado anteriormente en el apartado 3.2.2, la adsorción de vapor de agua en la superficie de los ACs está fuertemente influenciada por la química superficial de los mismos. En la literatura podemos encontrar diferentes modelos, tanto semi-empíricos como teóricos, que tienen en cuenta el papel de los grupos superficiales oxigenados sobre la adsorción de vapor agua. Normalmente, estos modelos pueden predecir la concentración de estos grupos superficiales, el tamaño de los clusters de agua y la capacidad de adsorción de agua en los microporos, así como en los grupos funcionales oxigenados, y también estimar las constantes de velocidad de equilibrio. Varios de estos modelos, como la ecuación de Dubinin-Serpinsky (DS) [107], la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) [119], y la ecuación de Do-Jumpirom-Do (DJD) [121] se utilizaron en este trabajo para describir la adsorción de vapor de agua en los carbones a 30 °C y fueron descritos en el Capítulo 3 de Fundamentos teóricos.

#### 4.5.3 Técnicas de caracterización morfológica

##### A. *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)*

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener imágenes a escala nanométrica de la superficie de los carbones activados. Para ello se barre la superficie del sólido mediante un rastreo programado con un haz de electrones de alta energía. De este haz primario, una parte experimenta un choque elástico con la muestra y rebota (electrones retrodispersados) y otra parte arranca electrones de la muestra (electrones secundarios), que proporcionan una imagen de la morfología superficial de la muestra. Cuando el SEM se combina con un detector de energía dispersiva (EDS) que detecta la radiación electromagnética (rayos X) es posible realizar también un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

##### **EDX (acrónimo del inglés, *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*)**

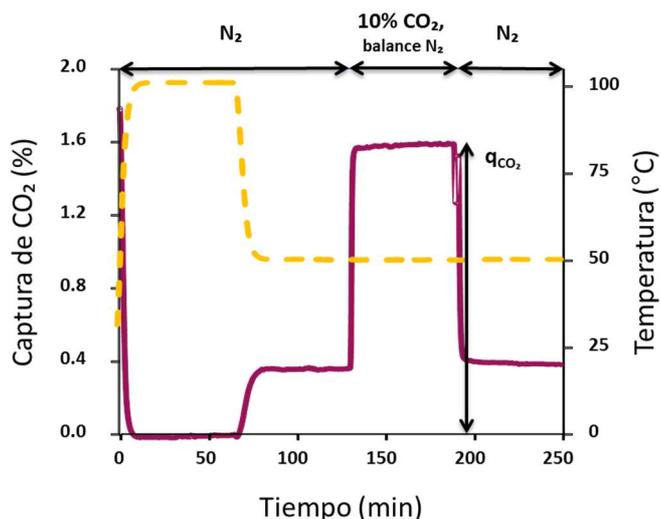
La composición de la región observada puede ser determinada in situ gracias a un analizador elemental, que permite realizar análisis espectrales o mapas de los diferentes elementos. En el analizador por dispersión de energía de rayos X la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro.

En este trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA FEG 650, equipado con un analizador Ametek-EDAX (detector: Apollo X).

## **4.6 Evaluación de la Capacidad de Captura de CO<sub>2</sub>**

### **4.6.1 Gravimétrica**

Las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados en forma de pélets fueron estimadas en condiciones representativas de captura postcombustión (50 °C y baja presión parcial de CO<sub>2</sub>). Se empleó para ello una termobalanza TGA/DSC1 STARE System de Mettler Toledo, siguiendo el procedimiento descrito en un trabajo previo del grupo [156]. Los experimentos de captura isotérmica de CO<sub>2</sub> se realizaron tal y como se muestra en la Figura 4.5: tras una etapa inicial de acondicionamiento a 100 °C y posterior enfriamiento a 50 °C en flujo de N<sub>2</sub>, se expuso la muestra a una mezcla de un 10% de CO<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>.



**Figura 4.5** Experimento de captura isotérmica de CO<sub>2</sub>

La capacidad de captura de cada muestra se determina con la siguiente expresión:

$$q_{CO_2} (\% m/m) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (31)$$

donde  $M_i$  es la masa inicial de la muestra seca a 100 °C y  $M_f$  es la masa final de la muestra tras la etapa de captura de CO<sub>2</sub> a 50 °C.

Estudios previos del grupo han confirmado que esta captura se corresponde con la capacidad de adsorción en equilibrio, determinada a 10 kPa a partir de la isoterma de CO<sub>2</sub> a 50 °C.

#### 4.6.2 Volumétrica

La capacidad de adsorción en el equilibrio de los componentes más significativos de un gas de chimenea también fue evaluada mediante la determinación de las correspondientes isotermas. Las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> fueron determinadas a 30 °C en el mismo equipo volumétrico en el que fueron realizadas las isotermas para la caracterización

textural ( $N_2$  a  $-196\text{ °C}$  y  $CO_2$  a  $0\text{ °C}$ ). La temperatura fue controlada por un baño termostático de la marca Thermo Haake. Las muestras fueron desgasificadas previamente a  $100\text{ °C}$  y vacío durante toda la noche.

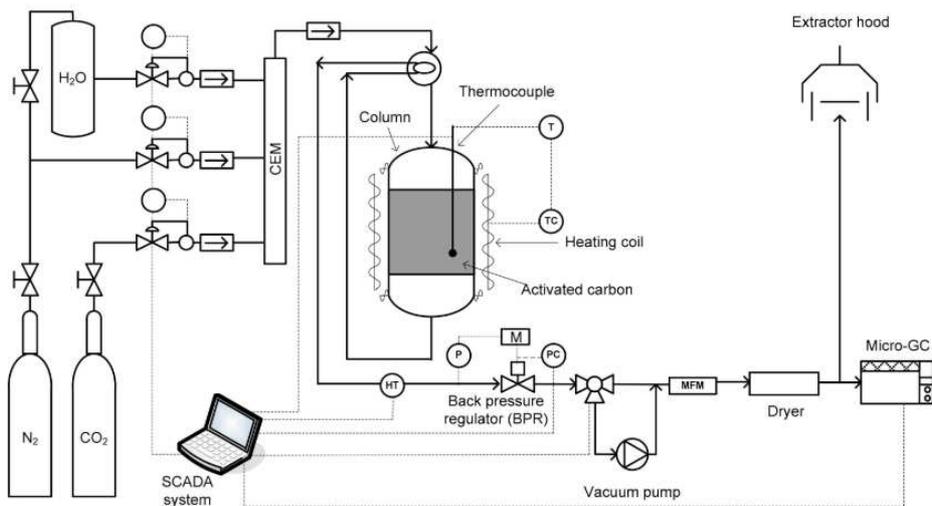
### 4.6.3 Adsorción de $CO_2$ en lecho fijo

Se llevaron a cabo experimentos dinámicos de adsorción en lecho fijo para obtener lo que se conoce con el término curva de ruptura que representa la evolución frente al tiempo de la concentración de un componente de la mezcla gaseosa, una vez que el frente de adsorción ha alcanzado la salida del lecho, hasta alcanzar la saturación.

Las curvas de ruptura de los carbones activados en presencia de mezclas  $CO_2/N_2$  y  $CO_2/N_2/H_2O$  (v) se llevaron a cabo en una columna de adsorción de lecho fijo instalada en un dispositivo experimental, denominado “Ciclador”, diseñado para tal fin y puesto a punto por el Grupo de Investigación (Véase Figura 4.6).

El adsorbedor (columna) es un reactor de acero inoxidable de 13 cm de altura, 1,30 cm de diámetro y está equipado con una placa porosa ubicada a 4,7 cm de la base de la columna, evitando así el arrastre de partículas del sólido. Éste está diseñado para poder operar en condiciones de presión de hasta 230 bar y  $300\text{ °C}$  de temperatura.

La alimentación de gas tiene lugar mediante un sistema controlado de evaporador-mezclador (CEM) acoplado a un sistema de suministro de líquidos (LDS) para alimentar  $H_2O$  (tipo LIQUI-FLOW, de Bronkhorst High Tech) y dos controladores de flujo másico (tipo EL-FLOW, de Bronkhorst High Tech), que permiten el suministro de una mezcla de hasta tres componentes ( $CO_2$ ,  $N_2$  y  $H_2O$  (v)) con un caudal y composición seleccionados. Dicho sistema está destinado a realizar experimentos con un control preciso de las condiciones de humedad. Un sensor de humedad y temperatura Hygroclip 2 (HT) de Rotronic es el encargado de controlar la humedad relativa del sistema.



**Figura 4.6** Esquema simplificado del dispositivo experimental de adsorción en lecho fijo (Ciclador).

El seguimiento de la temperatura de la columna durante el proceso se realiza mediante un termopar tipo K (precisión de  $\pm 1.5$  °C), de Inconel, de 166 mm de longitud, embebido en el lecho a una altura de 36 mm por encima de la placa porosa (cerca de la salida del lecho). Su control es llevado a cabo por un dispositivo de enfriamiento por aire, basado en la acción de un controlador PID con dos salidas de control, la primera salida regula la potencia de una resistencia eléctrica de 800 W arrollada sobre el reactor, y la segunda acciona una electroválvula que permite el paso de una corriente de aire comprimido.

La presión del lecho es controlada por un regulador de contrapresión (BPR) ubicado en la tubería de salida, con un rango de presión de 0 a 2.5 bar (WIKA, modelo A-10) que permite obtener una gran precisión ( $\leq \pm 1\%$  del alcance) en el intervalo asociado a las condiciones de postcombustión. Se puede conectar un sistema de vacío a la unidad a través de una válvula neumática de 3 vías. Esta línea está compuesta por un controlador de vacío acoplado a un transmisor Pirani y una válvula de aguja que está conectada a una bomba de diafragma.

El caudal másico del gas de salida se mide utilizando un medidor de flujo másico mini CORI-FLOW de Bronkhorst. Tras este medidor se encuentra una columna desecante llena de perclorato de magnesio (anhidrona) para la eliminación de la humedad del gas de salida antes de su análisis. La composición de éste se analiza mediante un microcromatógrafo de doble canal (CP 4900 de Varian-Agilent Technologies), equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La respuesta del detector se calibró con mezclas de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de composición conocida.

El registro de datos de los diferentes dispositivos que integran este sistema se realiza mediante un sistema SCADA (del inglés, *Supervisory Control and Data Acquisition*).

De entre todos los ACs obtenidos durante esta tesis sólo dos fueron seleccionados para el estudio de su comportamiento en condiciones húmedas representativas de una corriente postcombustión: el carbón de partida RN2 y su homólogo dopado con carbonato potásico RN2K. Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos diferentes: ciclos de adsorción-desorción y curvas de ruptura individuales. La cantidad empleada de cada adsorbente vino dada en función de sus densidades de empaquetamiento, de manera que la columna estuviese ocupada en su mayor parte y la altura del lecho se mantuviese constante para todos los experimentos y adsorbentes evaluados. De este modo, se emplearon 4,39 g del carbón de partida RN2 y 5,19 g del carbón dopado con carbonato potásico RN2K.

Para llevar a cabo los experimentos, una corriente de gas (caudal total de 140 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) con una composición representativa de un gas de chimenea (14% de CO<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>), fue alimentada al lecho a una temperatura de 50 °C y presión atmosférica. Con el fin de evaluar la influencia de la presencia de vapor de agua en el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> de ambos adsorbentes se realizaron experimentos en condiciones húmedas, en presencia de una corriente de H<sub>2</sub>O(v) (0.14 g h<sup>-1</sup>) junto con CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

El flujo total (140 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), la presión durante la etapa de adsorción (130-140 kPa) y la temperatura de adsorción (50 °C) se mantuvieron constantes en todos los experimentos. La desorción se llevó a cabo a 70 °C y se aplicó un ligero vacío de 10 kPa, simulando un proceso VTSA como el descrito en el apartado 3.2.9.

### A. Experimentos cíclicos de adsorción-desorción

Para evaluar la reproducibilidad del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, los ACs fueron sometidos a ocho ciclos consecutivos de sorción-desorción. Antes de cada experimento se llevó a cabo una etapa de secado de los adsorbentes, haciendo fluir N<sub>2</sub> por el lecho durante 60 min a 50 °C. Cada ciclo incluyó las siguientes etapas: (1) acondicionamiento, (2) adsorción y (3) regeneración o desorción.

- **Acondicionamiento:** presurización y enfriamiento del lecho durante 15 min, haciendo pasar N<sub>2</sub> a través del sistema.
- **Sorción:** alimentación de una mezcla binaria CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> o de una ternaria CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de composición (14/84/2%) durante 30 minutos a la temperatura seleccionada.
- **Regeneración:** despresurización del sistema aplicando vacío y elevando la temperatura a 70 °C, durante 25 minutos, hasta desorber por completo los gases previamente retenidos. La presión mínima de la línea de vacío se fijó en 0,1 kPa.

### B. Curvas de ruptura

Para evaluar el efecto del H<sub>2</sub>O sobre el comportamiento de los ACs durante el proceso de captura de CO<sub>2</sub> se llevaron a cabo curvas de ruptura alimentando una mezcla ternaria compuesta de 14% CO<sub>2</sub>, 84% N<sub>2</sub> y 2% H<sub>2</sub>O durante un tiempo prolongado (varias horas) hasta alcanzar la saturación del lecho con H<sub>2</sub>O.

Dado que altas concentraciones de vapor de agua benefician la reacción de carbonatación, una forma de elevar la capacidad de captación de CO<sub>2</sub> es aumentar la conversión de CO<sub>2</sub> en carbonato e incrementar la cinética de la reacción, realizando un pretratamiento del lecho de sorbente con vapor de agua previo al inicio de la etapa de sorción de CO<sub>2</sub> [157], [158]. Para investigar el efecto de este tratamiento previo, el lecho fue saturado inicialmente con H<sub>2</sub>O, alimentando una corriente de gas que contenía 98% de N<sub>2</sub> y 2% de H<sub>2</sub>O.

Posteriormente, se obtuvieron las curvas de ruptura para la mezcla ternaria compuesta de  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ , de manera similar a las anteriores en ausencia de pretratamiento (lecho fresco).

### C. Tratamiento de datos

El cálculo de las capacidades de sorción de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  en las condiciones evaluadas se realiza aplicando el siguiente balance de materia al sistema:

$$q_i = \frac{1}{m_{ads}} [A - B - C] \quad (32)$$

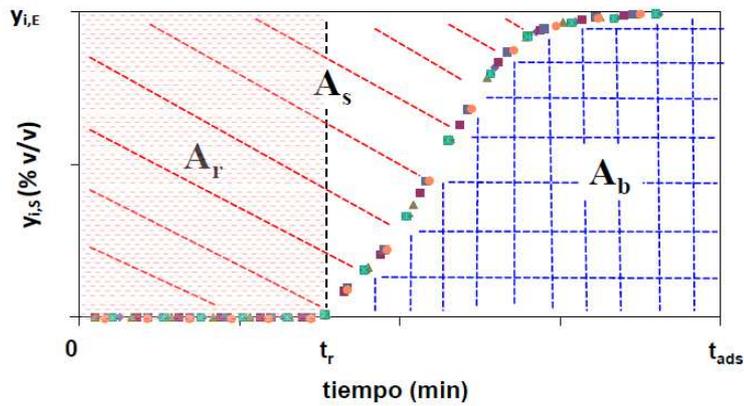
$$A = \int_0^t (F_{i,E} - F_{i,S}) dt \quad (33)$$

$$B = \frac{y_{i,E} P_b \varepsilon_T V_b}{ZRT_b} \quad (34)$$

$$C = \frac{y_{i,E} P_b V_d}{ZRT_b} \quad (35)$$

En la ecuación (32)  $q_i$  es la capacidad específica de adsorción del componente  $i$  ( $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ ) para un adsorbente dado y  $m_{ads}$  es la masa de adsorbente en el lecho. La ecuación (33) representa el número total de moles de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{H}_2\text{O}$  retenidos en el lecho en cada ciclo de adsorción.

El cálculo del término  $A$  se realiza mediante un método gráfico, utilizando las curvas de evolución de la concentración de cada componente a la salida frente al tiempo (véase Figura 4.7), aplicando una relación entre el área correspondiente a la cantidad de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{H}_2\text{O}$  retenida en la columna y la cantidad de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{H}_2\text{O}$  alimentada en cada experimento, representada por el área total [159].



**Figura 4.7** Áreas en las que se divide una curva de evolución de la concentración de cada componente frente al tiempo para el cálculo del término A.

Éste área total,  $A_{total}$ , es la suma de las áreas superior e inferior a la curva de ruptura, y se corresponde con la siguiente expresión:

$$A_{total} = y_{i,E} t_{ads} = A_s + A_b \quad (36)$$

El área total se calcula multiplicando  $y_{i,E}$ , que es la concentración de  $CO_2$  o de  $H_2O$  en la alimentación durante la etapa de adsorción (% vol/vol), por el tiempo total de la etapa de adsorción ( $t_{ads}$ , min). El área bajo la curva,  $A_b$  (% vol/vol min) se corresponde con el  $CO_2$  o  $H_2O$  no adsorbido que abandona el lecho durante la etapa de adsorción. El área sobre la curva,  $A_s$ , se corresponde con el  $CO_2$  o  $H_2O$  retenido en el lecho adsorbente durante la etapa de adsorción:

$$A_s = A_{total} - A_b \quad (37)$$

El cálculo de la masa total de  $CO_2$  o de  $H_2O$  alimentada al lecho se determina mediante la siguiente expresión:

$$m_{total,i} = F_{i,E} t_{ads} P_{m,i} \quad (38)$$

donde  $F_{i,E}$  es el flujo molar de CO<sub>2</sub> o de H<sub>2</sub>O alimentado (mol min<sup>-1</sup>), y  $P_{m,i}$  es la masa molecular de CO<sub>2</sub> (44 g mol<sup>-1</sup>) o de H<sub>2</sub>O (18 g mol<sup>-1</sup>).

La masa de CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O que queda retenida,  $m_i$ , se calcula a partir de la relación entre el área sobre la curva con respecto al área total, multiplicada por la masa total de CO<sub>2</sub> o de H<sub>2</sub>O que se alimenta al lecho:

$$m_i = \left( \frac{A_s}{A_{total}} \right) m_{total,i} \quad (39)$$

Hay que tener en cuenta que, en el caso de los experimentos cíclicos, el valor de  $m_i$  se calcula como la media de las cantidades de CO<sub>2</sub> o de H<sub>2</sub>O retenidas durante la etapa de adsorción en cada uno de los ciclos.

Los términos B (ecuación (34)) y C (ecuación (35)) son factores de corrección, y corresponden a la cantidad de CO<sub>2</sub> o de H<sub>2</sub>O acumulada en los huecos inter e intraparticulares y en el volumen muerto del lecho, respectivamente. En estas ecuaciones  $y_{i,E}$  es la fracción molar de CO<sub>2</sub> o de H<sub>2</sub>O en la corriente de alimentación,  $P_b$  y  $T_b$  corresponden a la presión y temperatura del lecho en el equilibrio,  $\varepsilon_T$ ,  $V_b$  y  $V_d$  representan la porosidad total, el volumen y el volumen muerto del lecho, respectivamente,  $Z$  es el factor de compresibilidad de CO<sub>2</sub> o de H<sub>2</sub>O a la presión y temperatura en el equilibrio, y  $R$  es la constante universal de los gases.

$$\varepsilon_T = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p \quad (40)$$

$$\varepsilon_p = 1 - \left( \frac{\rho_p}{\rho_r} \right) \quad (41)$$

$$\varepsilon_b = 1 - \left( \frac{m_{ads}}{\rho_p V_b} \right) \quad (42)$$

$$V_b = \pi r^2 h_f \quad (43)$$

$$V_d = \varepsilon_p \cdot V_b \quad (44)$$

La porosidad total en el lecho,  $\varepsilon_T$ , viene dada por la relación entre la porosidad del lecho ( $\varepsilon_b$ ) y de la partícula ( $\varepsilon_p$ ), a través de la ecuación (21) [160]. Estas porosidades se determinan, a su vez, por medio de las ecuaciones (41) y (42), donde  $\rho_p$  y  $\rho_r$  corresponden a las densidades aparente y real, respectivamente. El volumen del lecho ( $V_b$ ) no es otro que el volumen de un cilindro (ecuación (43)), donde  $h_f$  es la altura de lecho medida al finalizar los experimentos y el volumen muerto ( $V_d$ ) es producto de la porosidad de la partícula y el volumen del lecho.

En resumen, para realizar una estimación de la capacidad real de captación de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{H}_2\text{O}$  del material adsorbente durante los experimentos,  $q_i$ , es necesario descontar la masa de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{H}_2\text{O}$  retenida en los huecos inter e intraparticulares del adsorbente, y en el volumen muerto del lecho.





## Capítulo 5

### Resultados y discusión

---



---

## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Adsorción de vapor de agua en ACs biomásicos en condiciones de postcombustión: efecto del post-tratamiento

#### 5.1.1 Introducción

La presencia de vapor de agua, que es un componente inevitable en los gases de combustión, puede afectar negativamente a la capacidad de los adsorbentes reduciendo su superficie activa disponible. Por ejemplo, Li et al. [161] observaron que el agua podía desplazar fácilmente la adsorción de dióxido de carbono en adsorbentes como la zeolita 13X y la alúmina CDX. En este sentido, los carbones activados presentan una alta estabilidad en condiciones húmedas, lo que los convierte en unos excelentes candidatos para su aplicación en captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión. Además, su producción puede abarataarse y la huella de carbono asociada reducirse si se utiliza como precursor una fuente renovable y disponible a nivel mundial como es la biomasa.

A pesar de su carácter hidrófobo, los carbones activados también adsorben cantidades significativas de agua que afectan a la adsorción de CO<sub>2</sub>. Como se ha explicado en el Capítulo 3, los ACs poseen una estructura química en la cual el oxígeno es el heteroátomo más abundante, estando presente en la mayoría de los grupos funcionales superficiales, tales como ácidos carboxílicos, carbonilos, fenoles, lactonas, etc. La presencia de estos grupos en la superficie del carbón es la principal responsable de la adsorción de vapor de agua en condiciones de humedad relativa baja. Las moléculas de agua interactúan con el carbón de una manera específica, siendo adsorbidas más fuertemente y en mayor cantidad en los grupos funcionales que actúan como sitios de nucleación para la formación de clusters.

El contenido de vapor de agua en el gas de chimenea dependerá del proceso en el que se origine (por ejemplo, el gas de combustión que sale de una unidad de desulfuración húmeda en una central térmica de carbón estará casi saturado con vapor de agua) y de su temperatura (para una misma concentración de vapor en el gas de chimenea, cuanto más baja la temperatura mayor será su humedad relativa). Por lo tanto, es importante estudiar el efecto del vapor de agua en la captura de CO<sub>2</sub> mediante sorbentes sólidos a baja temperatura [162].

En este Apartado 5.1 se ha estudiado la adsorción de vapor de agua en una amplia gama de carbones activados de origen biomásico con el objetivo de determinar cómo reducir la adsorción atribuida, tanto a la presencia de grupos oxigenados superficiales, como a la microporosidad. Además, dadas las condiciones de humedad del gas que se va a tratar en los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión también se ha explorado la influencia de esta reducción sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

Para este propósito, se seleccionaron tres post-tratamientos diferentes para los ACs: tratamiento térmico, tratamiento con ácido e impregnación húmeda con aminas.

El trabajo desarrollado ha sido recogido en la siguiente publicación:

- [N. Querejeta](#), M. Plaza, F. Rubiera, and C. Pevida, "Water Vapor Adsorption on Biomass Based Carbons under Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Conditions: Effect of Post-Treatment," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 5, p. 359, May 2016. DOI: 10.1002/ghg.1534

A lo largo de los siguientes apartados se presentará un resumen del trabajo experimental desarrollado, de la discusión de los resultados obtenidos y, finalmente, las principales conclusiones.

### 5.1.2 Carbones activados biomásicos

La selección del precursor y de los procedimientos de activación para elaborar los carbones activados de partida se realizó atendiendo a la experiencia del Grupo de

Investigación. En trabajos recientes desarrollados por nuestro Grupo, se ha observado que la activación física en una sola etapa produce adsorbentes con una abundante porosidad estrecha, muy adecuada para aplicaciones en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión [54], [60].

En primer lugar, partiendo de un residuo de origen biomásico, como son los huesos de aceituna, se prepararon sendos carbones activados en un horno tubular vertical mediante activación física en una sola etapa empleando una corriente de aire empobrecido (3% vol. O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>), en el caso del carbón activado RN1, y una corriente de CO<sub>2</sub> puro, en el caso del carbón activado RN2 (el procedimiento ha sido descrito en el apartado 4.2 del Capítulo 4).

La adsorción de vapor de agua a presiones elevadas ( $p/p^0 > 0,5$ ) dependerá única y exclusivamente del desarrollo microporoso de las muestras, esto es, del tamaño y volumen de microporos. A presiones bajas ( $p/p^0 < 0,3$ ), sin embargo, estará condicionada no sólo por la concentración de grupos oxigenados superficiales sino por la presencia de materia mineral en la superficie de estos carbones que también contribuirá a aumentar la adsorción de agua [141]. Las cenizas son consideradas impurezas indeseables dentro de la matriz carbonosa ya que no generan porosidad pero podrían llegar a bloquear la red microporosa existente y restringir así el área superficial de los carbones activados. El contenido de materia mineral en las cenizas se atribuye principalmente a la presencia de sílice, aluminio, hierro, magnesio y calcio [163].

La mayoría de las técnicas desarrolladas para disminuir la afinidad del agua por los carbones activados actúan sobre las funcionalidades superficiales o sobre la materia mineral y se pueden usar los llamados métodos físicos o químicos, según el objetivo sea eliminarlas o modificarlas. Los métodos físicos convencionales están basados, generalmente, en tratamientos térmicos en un flujo de hidrógeno o de un gas inerte. Sin embargo, los métodos químicos se asocian a diferentes tipos de recubrimientos llevados a cabo, por ejemplo, mediante impregnación, y apenas son descritos en la literatura. También se ha explorado el lavado de los carbones activados con diferentes ácidos como HCl, HF o HNO<sub>3</sub> [164], [165].

En este sentido, para seleccionar adecuadamente los post-tratamientos se analizaron previamente las propiedades químicas y texturales de los dos carbones activados de partida, RN1 y RN2.

Ambos carbones presentan isothermas de tipo I, características de materiales predominantemente microporosos. El carbón activado RN1 presenta una distribución de tamaños de poro (PSD, acrónimo del inglés *Pore Size Distribution*) mucho más estrecha que RN2, que lo hace aún más selectivo hacia el CO<sub>2</sub> (véase Figura 5.1). Por este motivo, se intentó reducir la adsorción de vapor de agua de este carbón RN1 en la zona de presiones bajas, haciendo especial hincapié en las dos contribuciones comentadas anteriormente: materia mineral y grupos oxigenados superficiales.

Por un lado, para reducir de manera selectiva la presencia de algunos grupos oxigenados superficiales se llevó a cabo el tratamiento térmico de la muestra en atmósfera inerte de nitrógeno a 1000 °C durante media hora (véase el protocolo experimental descrito en el apartado 4.4.1 del Capítulo 4), dando lugar al carbón activado RN1P. El tratamiento térmico a temperatura elevada aumenta la basicidad superficial del carbón como resultado de la desorción de las funcionalidades ácidas (ej. ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas).

De otro modo, para intentar reducir parcial o totalmente el contenido de material mineral de RN1, se llevó a cabo un lavado con ácido clorhídrico 0,1 M a 60 °C durante una hora (véase el protocolo experimental descrito en el apartado 4.4.2 del Capítulo 4), dando lugar al carbón activado RN1A. El tratamiento ácido involucra reacciones químicas entre el ácido y la materia mineral. Los efectos de este tratamiento pueden cambiar la estructura porosa, la química superficial y la capacidad de adsorción del carbón de partida, como resultado de la introducción o pérdida de grupos funcionales durante el tratamiento.

En el caso de RN2, la activación con dióxido de carbono desarrolla una distribución de tamaños de poro más ancha (véase Figura 5.1) que ha demostrado ser más adecuada para fines de impregnación, por lo que la estrategia a seguir consistió en la modificación de la química superficial de este carbón mediante impregnación química con aminas. De este

modo se promueve la presencia de funcionalidades básicas en su superficie que favorecen la captación de CO<sub>2</sub>. Se evaluaron dos cargas de amina para la impregnación, 5 y 10% de dietilentriamina (DETA) sobre el material soporte, obteniéndose los carbones RN2D5 y RN2D10, respectivamente (véase el protocolo experimental descrito en el apartado 4.4.3 del Capítulo 4). Esta amina de cadena lineal corta presenta grupos amino primarios y secundarios que reaccionan con el CO<sub>2</sub> formando carbamato, en condiciones secas, y bicarbonato en presencia de agua.

Las características químicas y texturales de los diferentes adsorbentes se evaluaron mediante: análisis inmediato y elemental, TPD y FTIR (entendidas como técnicas complementarias), densidad de He e isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Las capacidades de adsorción de vapor de agua, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> se evaluaron mediante la realización de isothermas de adsorción en un equipo volumétrico.

### 5.1.3 Compendio de resultados

Todas las muestras obtenidas por medio de los diferentes post-tratamientos presentaron isothermas tipo I, características de materiales microporosos, que presentan un valor límite en el volumen de nitrógeno adsorbido a -196 °C.

En la Tabla 5.1 se muestra el resumen de los parámetros texturales obtenidos a partir del análisis de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de CO<sub>2</sub> a 0 °C. Como se ha comentado al inicio de este Capítulo, la activación con dióxido de carbono (RN2) conduce a un mayor desarrollo textural del material de partida (1248 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

**Tabla 5.1** Análisis inmediato y elemental y parámetros texturales de las muestras obtenidas mediante post-tratamiento de RN1 y RN2.

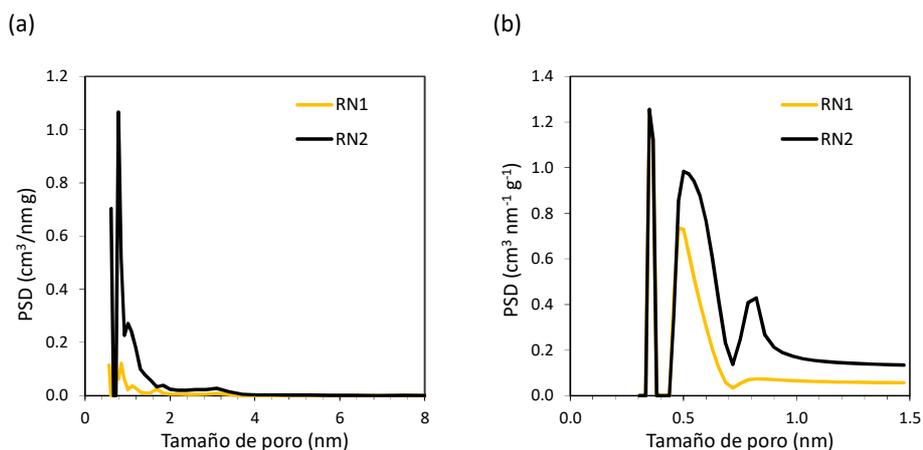
Muestra	Análisis inmediato y elemental <sup>1</sup> (% en peso)					Adsorción N <sub>2</sub> (-196 °C)			Adsorción CO <sub>2</sub> (0 °C)	
	Cenizas	C	H	N	O	S <sub>BET</sub> <sup>2</sup>	W <sub>0</sub> <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>	W <sub>0</sub> <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>
RN1	1,8	90,8	1,4	0,4	7,4	514	0,20	0,77	0,20	0,50
RN1P	0,4	94,6	0,7	0,6	4,2	281	0,11	1,12	0,22	0,56
RN1A	0,0	88,1	1,6	0,4	9,9	348	0,14	1,40	0,19	0,51
RN2	6,3	87,1	0,9	0,7	11,3	1248	0,48	1,09	0,44	0,80
RN2D5	5,2	85,6	1,4	1,3	11,6	1035	0,41	1,12	0,30	0,67
RN2D10	4,4	81,2	1,7	3,8	13,4	1014	0,40	1,20	0,28	0,72

<sup>1</sup> base libre de cenizas. (acrónimo del inglés, *dry ash free basis*)

<sup>2</sup> S [=] m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, <sup>3</sup> W [=] cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, <sup>4</sup> L<sub>0</sub> [=] nm.

La modificación de RN1 y RN2 redujo las áreas superficiales BET y el volumen total de poros (Vp); sin embargo, se produjo un aumento del tamaño medio de poro (L<sub>0</sub> estimado a partir de la isoterma de N<sub>2</sub> a -196 °C) en comparación con los carbones activados de partida.

Para que un carbón activado sea considerado un excelente candidato para captura de CO<sub>2</sub> éste debe combinar un tamaño medio de poro (L<sub>0</sub>) pequeño y un buen desarrollo de la microporosidad. Como ya se ha comentado anteriormente, los carbones activados de partida presentan una abundante microporosidad estrecha, que puede verse reflejada en su distribución de tamaños de poro; sin embargo, RN2 presenta un mayor desarrollo textural y una PSD más ancha que RN1.



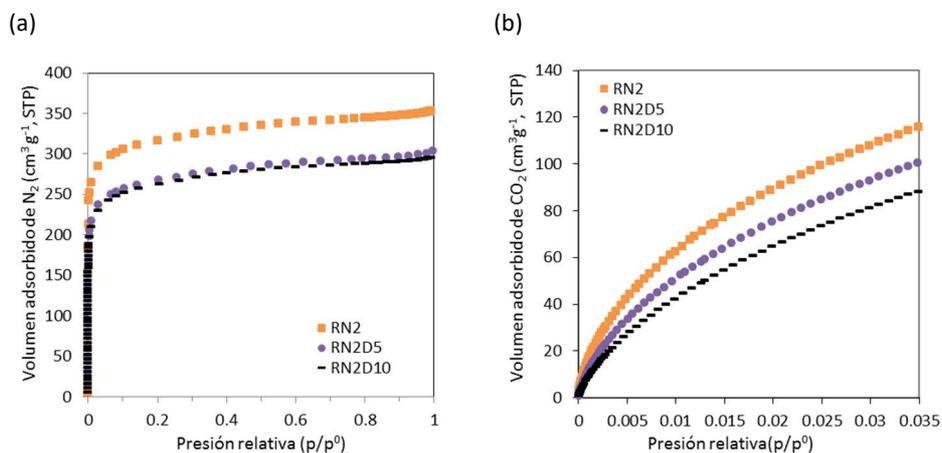
**Figura 5.1** Distribución de tamaños de poro de los carbones activados de partida RN1 y RN2: (a)  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y (b)  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .

En un carbón activado, el volumen de microporos estrecho  $W_0$  [ $CO_2$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ] puede tomar valores de  $0,2\text{--}0,3\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ , mientras que su energía característica  $E_0$  [ $CO_2$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ] generalmente varía de  $28$  a  $30\text{ kJ mol}^{-1}$  lo que se traduce en tamaños de poro,  $L_0$ , de aproximadamente  $0,60\text{ nm}$ . Como se puede apreciar en la Tabla 5.1, los carbones biomásicos preparados presentan parámetros texturales dentro de los rangos descritos, lo que viene a corroborar un buen desarrollo de la microporosidad estrecha.

El tratamiento térmico produce una reorganización de la estructura carbonosa, con una pérdida de masa progresiva, debido a la evolución de productos gaseosos durante el proceso de craqueo a altas temperaturas. RN1P presenta la superficie BET y el volumen de poro menores de todas las muestras, lo que demuestra que el tratamiento térmico va en detrimento del desarrollo textural del carbón. Sin embargo, la microporosidad estrecha permanece prácticamente inalterada y apenas se modifica su volumen de microporos estrechos ( $W_0$  estimado a partir de la isoterma de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La presencia de iones  $Cl^-$  retenidos en la superficie de la muestra RN1A tras el tratamiento con ácido genera una disminución tanto en la  $S_{BET}$  y el volumen de microporos disponible ( $W_0$  estimado a partir de la isoterma de  $N_2$   $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) como en el tamaño efectivo

de los mismos, restringiendo así la adsorción de  $N_2$ . Sin embargo, su microporosidad estrecha sólo se ve ligeramente afectada, reduciendo en un 6% la cantidad de  $CO_2$  adsorbido con respecto al carbón original y ensanchando ligeramente los microporos estrechos ( $L_0$  estimado a partir de la isoterma de  $CO_2$  a  $0^\circ C$ ), como consecuencia de la eliminación de la materia inorgánica presente en la muestra RN1.



**Figura 5.2** Isothermas de los carbonos pertenecientes a la serie RN2: (a)  $N_2$  a  $-196^\circ C$  y (b)  $CO_2$  a  $0^\circ C$ .

La impregnación con sendas cargas de amina, 5 y 10% en masa de DETA, reduce notablemente el volumen disponible tanto para la adsorción de  $N_2$  como de  $CO_2$ . Sin embargo, el tipo y tamaño de microporosidad parece verse poco afectada atendiendo a la forma de las isothermas (véase Figura 5.2). Por tanto, se confirma que la película de amina impregnada en la superficie del carbón bloquea, pero sólo hasta cierto punto, la porosidad del carbón original.

Para estudiar el efecto de los post-tratamientos sobre las funcionalidades presentes en la superficie de los carbonos se llevaron a cabo experimentos de desorción a temperatura programada (TPD, acrónimo del inglés *temperature programmed desorption*), tanto en los carbonos activados de partida, como en sus homólogos modificados, haciendo un seguimiento de la evolución con la temperatura de las funcionalidades oxigenadas en

forma de CO y CO<sub>2</sub>, mediante el análisis de los gases por espectrometría de masas (MS). Los perfiles obtenidos fueron posteriormente integrados y deconvolucionados con el objetivo de determinar el tipo y la cantidad de grupos oxigenados superficiales. La Tabla 5.2 muestra un resumen de los resultados obtenidos.

**Tabla 5.2** Cantidad de CO y CO<sub>2</sub> liberada durante los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD).

Muestra	CO ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CO/CO <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
RN1	1438	884	1,6	2322
RN1P	824	308	2,7	1131
RN1A	3176	2645	1,2	5821
RN2	2249	890	2,5	3139
RN2D5	943	473	2,0	1416
RN2D10	840	577	1,5	1417

La descomposición de las funcionalidades oxigenadas superficiales en forma de CO<sub>2</sub> es considerablemente menor que en forma de CO. Solamente la muestra tratada con ácido, RN1A, muestra una relación CO/CO<sub>2</sub> próxima a 1. Este ratio permite determinar el grado de acidez de la superficie de los carbones estudiados, donde un valor inferior a la unidad denotaría un carácter predominantemente ácido, mientras que un valor mayor que la unidad correspondería a una superficie básica. La cantidad global, CO + CO<sub>2</sub>, es un valor indicativo de la cantidad total de grupos oxigenados superficiales presentes en el carbón. De forma contraria a lo esperado, la activación con CO<sub>2</sub> conduce a un mayor número de grupos funcionales sobre la superficie del carbón de partida RN2, a pesar de la atmósfera oxidante empleada para obtener RN1. De otro modo, todos los post-tratamientos, a excepción del lavado con ácido, conducen a una disminución de grupos funcionales oxigenados totales, siendo más marcada esta disminución en los grupos que descomponen como CO.

La deconvolución de los perfiles de CO y CO<sub>2</sub> permite estimar la contribución específica de las diferentes funcionalidades oxigenadas superficiales. Estos datos se recogen en las Tablas 5.3 y 5.4.

**Tabla 5.3** Distribución de los complejos funcionales oxigenados a partir de los perfiles de CO.

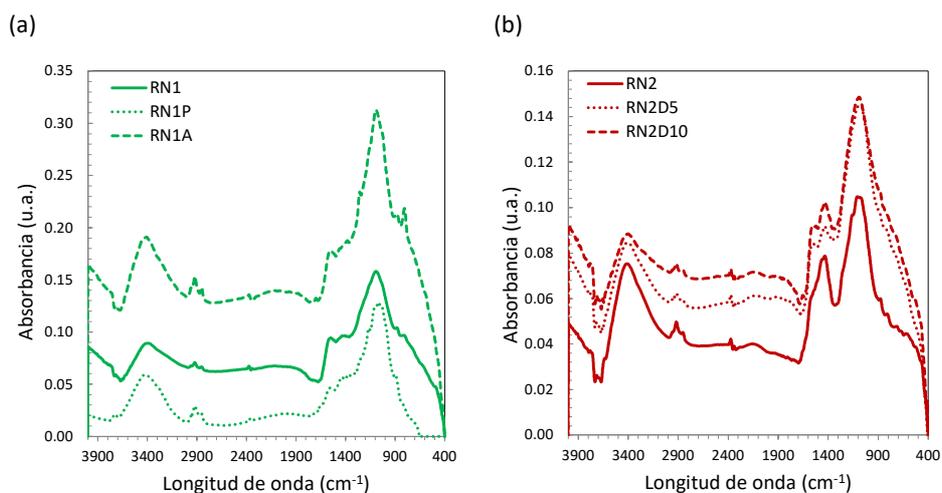
Muestra	CO ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )			
	Anhídridos	Fenoles	Carbonilos y quinonas	Pironas y cromenos
RN1	–	–	380	620
RN1P	–	–	14	140
RN1A	137		1310	–
RN2	–	52	60	800
RN2D5	–	32	–	250
RN2D10	–	–	30	270

**Tabla 5.4** Distribución de los complejos funcionales oxigenados a partir de los perfiles de CO<sub>2</sub>.

Muestra	CO <sub>2</sub> (μmol g <sup>-1</sup> )			
	Ácidos carboxílicos	Anhídridos	Peróxidos	Lactonas
RN1	100	–	470	300
RN1P	130	–	40	130
RN1A	250	20	–	1850
RN2	400	–	–	430
RN2D5	210	–	–	220
RN2D10	100	–	–	420

Los resultados FTIR obtenidos para las muestras estudiadas son consistentes con el análisis de TPD (véase Figura 5.3). Globalmente se observa que los post-tratamientos afectan tanto al tipo como a la abundancia relativa de las funcionalidades oxigenadas presentes en la superficie de los carbones de partida.

Los resultados muestran que el tratamiento térmico ha generado una reducción significativa en el contenido total de oxígeno de RN1, de 7,4 a 4,2% en masa, atribuida a la pérdida de grupos oxigenados superficiales incorporados durante la etapa de activación en aire empobrecido. De este modo, se provoca una disminución de la absorbancia relativa en todas las bandas espectrales infrarrojas. El espectro FTIR de RN1P muestra picos característicos similares a los de RN1 y muestra que el tratamiento térmico en atmósfera inerte disminuye el contenido de los grupos superficiales de oxígeno, especialmente los fuertemente ácidos (véase Figura 5.3a).



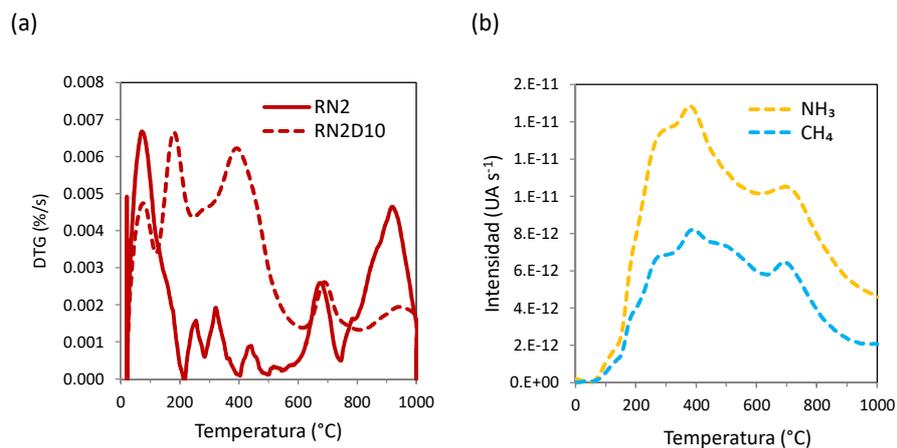
**Figura 5.3** Espectros FTIR de los carbones estudiados: (a) serie RN1 y (b) serie RN2.

Esta reducción es marcadamente fuerte en las funcionalidades ácidas que descomponen como peróxidos. Sin embargo, los ácidos carboxílicos presentes en RN1 aumentan tras el tratamiento térmico. En el caso de los grupos básicos se observa una drástica disminución de carbonilos y quinonas. Por tanto, RN1P muestra una superficie más hidrófoba, como puede deducirse del aumento en la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , de 1,6 para RN1 hasta 2,7 para RN1P. El contenido de hidrógeno también disminuyó de 1,5 a 0,7% en masa, mientras que el contenido de nitrógeno permaneció prácticamente inalterado (véase Tabla 5.1).

El tratamiento ácido incorporó el mayor número de grupos oxigenados en la superficie, incrementando así su contenido total de oxígeno, disminuyendo la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  de 1,6 para RN1 hasta 1,2 para RN1A y provocando un aumento en la intensidad relativa de las bandas espectrales infrarrojas, con picos característicos mejor definidos y más intensos. Este incremento es producto del aumento en el número de ácidos carboxílicos y de un marcadísimo incremento del 838% en su contenido de lactonas. También aumentaron significativamente los carbonilos y quinonas (70%), de carácter básico. Por el contrario, los grupos peróxido prácticamente desaparecen. Además, RN1A es el único carbón donde se

pueden encontrar anhídridos (contribución ácida y básica). De otro modo, el tratamiento ácido logró reducir completamente el contenido de materia mineral de la muestra de partida RN1 (véase Tabla 5.1).

El análisis de los gases de evolución durante la desorción térmica programada de los carbones impregnados confirmó el éxito de la impregnación a través de la evolución de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CH}_4$ , generados por la descomposición del recubrimiento de amina (véase Figura 5.4).



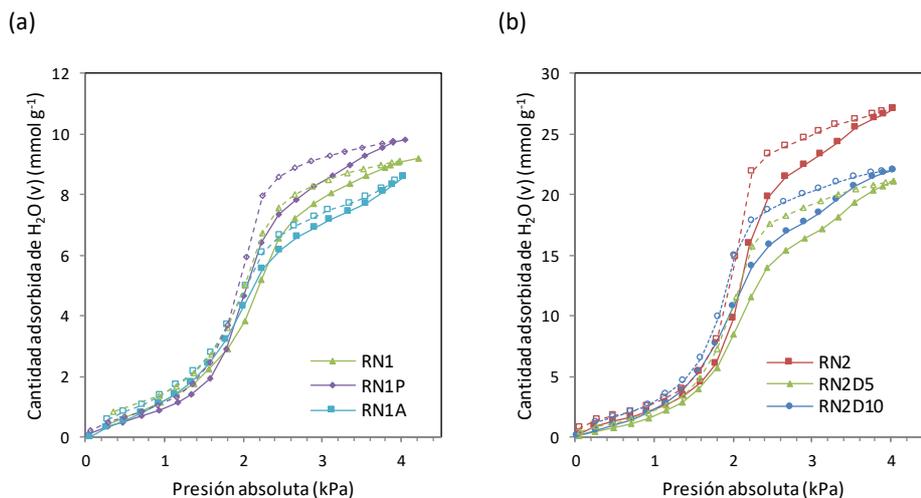
**Figura 5.4** Perfiles TPD: (a) estabilidad térmica y (b) evolución de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CH}_4$  para RN2D10.

La presencia del recubrimiento de amina en el soporte carbonoso se evidencia en las bandas espectrales infrarrojas por un pequeño pico alrededor de  $1660\text{ cm}^{-1}$  y un hombro en la región  $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ; sin embargo, la presencia de grupos hidroxilo con vibración similar en la región  $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  dificulta la identificación clara de cada contribución [164] (véase Figura 5.3b). También es importante tener en cuenta que la intensidad de estas bandas aumenta con la carga de amina. El contenido de nitrógeno de las muestras impregnadas con DETA (RN2D5 y RN2D10) se incrementó exitosamente a través de la impregnación, pasando de 0,7% en masa en RN2 a 3,8% en los carbones impregnados; debe tenerse en cuenta que el contenido de nitrógeno del sorbente final depende, no sólo de la cantidad de amina incorporada en el carbón, sino también de la naturaleza de la

propia amina [167]. También se produjo un aumento del contenido total de oxígeno, atribuido principalmente a la eliminación incompleta del metanol utilizado como disolvente (véase Tabla 5.1). Sin embargo, tiene lugar una disminución en la cantidad total de funcionalidades oxigenadas superficiales explicada por la película de amina presente en la superficie del carbón activado. La impregnación húmeda con aminas provoca una acidificación de la superficie del carbón indicada por la disminución en la relación  $CO/CO_2$ . Es importante resaltar que el aumento del carácter ácido de las muestras sucede de manera proporcional a la carga de amina empleada (relación  $CO/CO_2$  de 2 y 1,5, para RN2D5 y RN2D10, respectivamente). La impregnación reduce el contenido de fenoles, ácidos carboxílicos y lactonas en RN2D5. Asimismo, logra una eliminación completa de fenoles para la carga del 10% en masa; sin embargo, el contenido de lactonas se mantiene prácticamente sin cambios en el carbón con la mayor carga de amina (RN2D10). Tras la impregnación, los grupos térmicamente más estables (lactonas, pironas y cromenos) presentes en el carbón activado de partida, RN2, evolucionan a temperaturas más altas, debido a que la película de amina sobre la superficie del carbón puede desplazar las funcionalidades oxigenadas a sitios energéticamente diferentes.

En resumen, los diferentes post-tratamientos tuvieron repercusión tanto sobre la modificación de la química superficial de los carbones, influyendo claramente en el tipo y la abundancia de las funcionalidades superficiales, como sobre su porosidad. El siguiente paso fue evaluar si estas modificaciones son eficaces a la hora de reducir la adsorción de vapor de agua.

Las isotermas de vapor de agua de los carbones estudiados se presentan en la Figura 5.5. Muestran una morfología de tipo V, según la clasificación de la IUPAC, caracterizada por una adsorción reducida a presiones relativas bajas y la presencia de un bucle de histéresis en el rango de presiones más elevadas (véase apartado 3.2.3). La rama de adsorción se ve poco influenciada por la temperatura de la isoterma ya que la adsorción de vapor de agua en ultramicroporos se considera prácticamente independiente de la temperatura [168].



**Figura 5.5.** Isothermas de adsorción de vapor de agua a 30 °C: (a) RN1, RN1P, y RN1A; (b) RN2, RN2D5, y RN2D10 (símbolos rellenos y líneas continuas corresponden a la rama de adsorción, y símbolos vacíos y líneas discontinuas a la rama de desorción).

El tratamiento térmico (muestra RN1P) desplaza ambas ramas de la isoterma de vapor de agua (adsorción y desorción) verticalmente hacia cantidades adsorbidas más elevadas, debido al ensanchamiento de la porosidad descrito anteriormente. Sin embargo, la disminución de grupos superficiales oxigenados en la muestra produce una disminución de la cantidad de vapor de agua adsorbida a presiones por debajo de 0,85 kPa (véase Figura 5.5a).

El lavado ácido provoca una reducción notable de la adsorción de vapor de agua de RN1A en el intervalo de presiones superiores a 2,12 kPa, debido al bloqueo de la microporosidad por la presencia de iones Cl<sup>-</sup> [121]. También, su capacidad de adsorción es ligeramente inferior a presiones inferiores a 0,85 kPa; esto sugiere que no todo el contenido de oxígeno de la muestra RN1A está disponible para la adsorción de H<sub>2</sub>O (véase Figura 5.5a).

Con respecto a los carbones impregnados (véase Figura 5.5b), la carga de amina influye notablemente sobre el comportamiento en la adsorción de vapor de agua. Por ejemplo, a

presiones por debajo de 1,27 kPa las isothermas de RN2 y RN2D10 casi se superponen, mientras que la capacidad de adsorción de RN2D5 se reduce ligeramente. Por otro lado, el bloqueo de la porosidad debido a la película de amina reduce significativamente la captura a presiones elevadas, siendo esta reducción más pronunciada para la carga de amina más baja RN2D5. El reportado efecto positivo de la amina en términos de adsorción de vapor de agua [169] sólo es evidente para la carga del 10% en masa, donde se observa una cierta compensación del efecto del bloqueo parcial de la porosidad que hace que la reducción de la capacidad de adsorción de vapor de agua de RN2D10 sea menor [170].

Tras esta evaluación preliminar, las isothermas de vapor de agua a 30 °C fueron ajustadas a los siguientes modelos de adsorción teóricos o semi-empíricos con el objetivo de explicar el papel de la química superficial y/o la microporosidad en la adsorción de vapor de agua: Dubinin-Serpinsky (DS), Dubinin-Astakhov (DA) y Do-Junpirom-Do (DJD) [121]. Estos modelos pueden predecir la concentración de los grupos funcionales superficiales, el tamaño molecular de los clusters y la capacidad de adsorción de agua en los microporos, así como en los grupos superficiales, y también estimar las constantes de velocidad en el equilibrio.

#### Dubinin Serpinsky (DS)

Las isothermas de adsorción de vapor de agua se ajustaron al modelo desarrollado por Dubinin y Serpinsky [107]. Según estos autores, la principal causa de la adsorción de agua son los centros de adsorción primarios y la subsiguiente formación de enlaces de hidrógeno con otras moléculas de agua. La ecuación de Dubinin-Serpinsky (DS) presenta la siguiente forma:

$$p/p^0 = \frac{a}{c(a_0 + a)(1 - ka)} \quad (45)$$

donde  $a$  es la adsorción a cada presión relativa ( $p/p^0$ ),  $a_0$  es la adsorción en los centros primarios,  $k$  es una constante que tiene en cuenta la disminución del número de centros activos al aumentar la adsorción, y  $c$  es una constante cinética relacionada con la

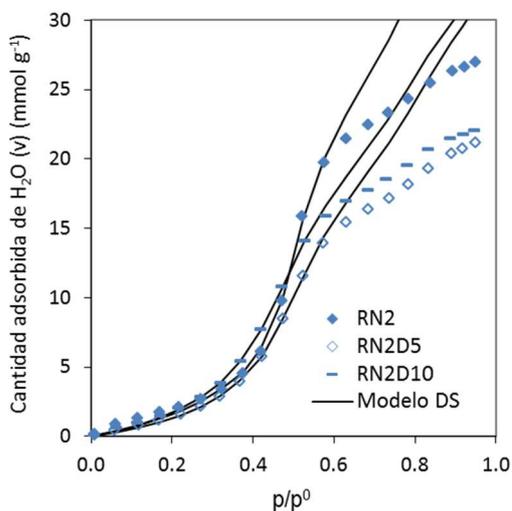
relación entre las velocidades de adsorción y desorción. De hecho, siguiendo el enfoque de Dubinin, la isoterma se expresa en la forma:

$$a p^0/p = A_1 + A_2 a - A_3 a^2 \tag{46}$$

$$A_1 = ca_0, A_2 = c(1 - a_0k), A_3 = ck \tag{47}$$

Los datos experimentales se ajustaron en un intervalo adecuado de presiones relativas, generalmente comprendido entre 0,3 y 0,6.

Cada muestra presenta una región donde se aplica el ajuste cuadrático de la ecuación DS y, por lo tanto, se puede estimar el parámetro  $a_0$  (véase Figura 5.6).



**Figura 5.6** Ajuste Dubinin-Serpinsky para las isotermas de adsorción de vapor de agua a 30 °C de RN2, RN2D5 y RN2D10.

En la Tabla 5.5 se pueden observar los valores de los parámetros DS estimados para los carbones estudiados. El modelo ajusta razonablemente bien los datos experimentales hasta presiones intermedias pero se debe tener en cuenta que, en general, la ecuación de DS se limita a describir la región inicial de la isoterma de vapor de agua ( $0 < p/p^0 < 0.3$ ).



**Tabla 5.5** Parámetros del modelo Dubinin-Serpinsky (DS) estimados para la adsorción de vapor de agua en los carbones activados a 30 °C.

Carbón activado	$c$	$a_0$	$k$	$a_s(0.95)$	$a_{0.6}$	$a_0/a_{0.6}$	$(a_0/a_s) 10^2$	$R^2$
RN1	1,77	1,50	0,034	9,09	6,87	0,22	16,5	0,999
RN1P	2,06	0,79	0,027	9,83	7,58	0,10	8,1	1,000
RN1A	2,30	0,90	0,055	8,59	6,35	0,14	10,5	0,999
RN2	1,86	2,45	0,008	27,00	20,54	0,12	9,1	0,999
RN2D5	2,14	1,51	0,019	21,15	14,64	0,10	7,1	1,000
RN2D10	2,26	1,76	0,018	22,04	16,32	0,11	8,0	1,000

$a_s$ ,  $a_{0.6}$ , y  $a_0$  están expresadas en  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

El número de centros primarios,  $a_0$ , disminuye después de todos los post-tratamientos, tanto por la pérdida de grupos superficiales oxigenados durante el tratamiento térmico como por la ausencia de los mismos tras el lavado ácido y la impregnación con aminas .

Esta tendencia viene a reforzar los análisis realizados para la caracterización química de varias muestras (TPD y FTIR). Sin embargo, la muestra procedente del lavado ácido RN1A muestra un menor contenido de grupos oxigenados que el estimado a partir de estas técnicas. Esto sugiere que no todo el contenido de oxígeno superficial de las muestras estaría disponible para la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ .

En general, la disminución en el número de centros activos durante la adsorción ( $k$ ) aumenta tras los post-tratamientos. Este resultado es esperable ya que como se ha comentado anteriormente el número de centros primarios ha disminuido de manera importante tras cada uno de los post-tratamientos. El único carbón que parece no seguir la tendencia es RN1P, a pesar de poseer el menor número de centros activos en su superficie. Sin embargo, la muestra procedente del lavado ácido, RN1A, es la que presenta el mayor incremento, pudiendo ser atribuido al mayor carácter ácido de la muestra, representado por su menor ratio  $\text{CO}/\text{CO}_2$  en comparación con el resto de muestras evaluadas (véase Tabla 5.2). Por tanto, el parámetro  $k$  estaría directamente relacionado con la acidez superficial de las muestras disminuyendo, por tanto, su valor al aumentar la basicidad.

Como sugiere Dubinin,  $a_{0,6}$  representa la cantidad de agua adsorbida cerca de una presión relativa de 0,6, lo que en muchos casos corresponde a la formación de la monocapa. Dado que este parámetro podría representar la superficie real de los poros, la relación  $a_0/a_{0,6}$  corresponde a la fracción de la superficie ocupada por los centros primarios. Este parámetro resulta de especial utilidad para la caracterización y comparación de carbones activados [171].

Para las muestras impregnadas, la relación  $a_0/a_{0,6}$  permaneció invariable, manteniendo la proporción de la muestra original. Esto significa que la disminución, tanto de los grupos oxigenados disponibles para la adsorción, como de la capacidad de captura total es independiente de la carga de impregnación.

Finalmente, la constante de adsorción/desorción ( $c$ ) muestra que todos los post-tratamientos van en detrimento de la desorción del vapor de agua retenido en la porosidad de las muestras, puesto que se ha producido una reducción en el tamaño medio de poro  $W_0$  [ $\text{CO}_2$ , 0 °C], tanto más acentuado en aquellas muestras sometidas a lavado ácido y a impregnación con aminas.

Aunque la ecuación DS no es el modelo más adecuado para una descripción detallada de la adsorción de agua en carbones activados a lo largo de todo el intervalo de presiones relativas, muestra un buen ajuste a bajas presiones, proporcionando de esta manera valiosa información sobre las funcionalidades oxigenadas presentes.

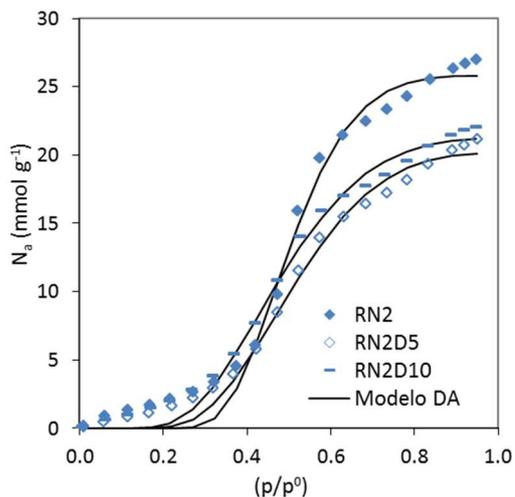
#### Dubinin-Astakhov (DA)

Stoeckli et al. mostraron que la rama de adsorción de una isoterma de vapor de agua tipo V también podría describirse mediante la ecuación clásica de Dubinin y Astakhov [119]:

$$N_a = N_{a0} \exp[-(A/E)^n] \quad (48)$$

En esta expresión,  $N_a$  representa la cantidad de agua adsorbida en  $\text{mmol g}^{-1}$  a una temperatura  $T$  y presión relativa  $p/p^0$ ;  $N_{a0}$  es la cantidad límite adsorbida en los microporos,  $A = RT \ln(p^0/p)$  y  $n$  y  $E$  son características del sistema objeto de estudio. Los

bajos valores de  $E$  observados para el agua (típicamente entre 0,8 y 2-3  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) son responsables del cambio de la isoterma clásica de tipo I, a la isoterma de vapor de agua en forma de S.



**Figura 5.7** Ajuste Dubinin-Astakhov para las isotermas de adsorción de vapor de agua a 30 °C de RN2, RN2D5 y RN2D10.

Como se puede observar en la Figura 5.7, el modelo ajusta razonablemente bien los datos experimentales en el intervalo de presiones evaluado. En la Tabla 5.6 se pueden observar los parámetros estimados a partir del modelo DA para todos los carbones objeto de estudio.

**Tabla 5.6** Parámetros del modelo Dubinin-Astakhov (DA) estimados para la adsorción de vapor de agua en los carbones activados a 30 °C.

Carbón activado	$N_{a0}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$n$	$R^2$
RN1	8,97	0,16	2,48	2,56	0,994
RN1P	9,36	0,17	3,55	3,33	0,991
RN1A	8,09	0,15	3,03	2,39	0,985

RN2	25,80	0,47	2,85	3,37	0,990
RN2D5	20,12	0,36	2,25	2,48	0,990
RN2D10	21,18	0,38	2,83	2,47	0,987

La estimación del volumen de microporos ( $W_0$ ) a través de la isoterma de adsorción de vapor de agua generalmente conlleva una subestimación de los valores “reales”, ya que dependiendo de la forma y el tamaño de los poros, el empaquetamiento de las moléculas de agua puede no ser tan efectivo como el de los gases debido a que se precisa una orientación correcta para los enlaces de hidrógeno. Como resultado, las moléculas de agua ocupan sólo una fracción del volumen de microporos mientras que los gases, como el nitrógeno o el dióxido de carbono, pueden ocupar todo el volumen de una manera efectiva.

A pesar de ello, el volumen de microporos obtenido para RN1P ( $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) superó el calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a  $-196 \text{ °C}$  ( $0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Esto se debe a que durante el tratamiento térmico se produce una contracción de la estructura, generando una microporosidad mucho más estrecha, dónde el agua podría acceder gracias a su menor tamaño, mientras que el nitrógeno es excluido. Además, el ensanchamiento de cierta porosidad más ancha producido por el tratamiento térmico conduce a una mayor adsorción de agua en la zona de altas presiones relativas ( $p/p^0 > 0,5$ ) para RN1P lo que también se traduce en un valor mayor del volumen de microporos estimado.

En el caso del parámetro  $E$ , no existe una correlación directa entre éste y la energía característica clásica,  $E_0$ , asociada con las isotermas de tipo I. El valor más alto correspondió al carbón RN1P ( $3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y puede atribuirse a su menor volumen de microporos estimados a partir de la isoterma de nitrógeno a  $-196 \text{ °C}$ . Esto podría ser atribuido al rápido llenado de los microporos que favorece la adsorción cooperativa de los clusters en multicapa sobre la superficie del carbón. Éstos actúan a su vez como centros secundarios de adsorción de más moléculas de agua, dada su evidente afinidad, lo que conduce a un aumento en el valor de  $E$ . Los valores más bajos se obtuvieron para las muestras aminadas (alrededor de  $2\text{--}3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) gracias a la presencia de grupos amino que reducen el número de grupos oxigenados, además de bloquear la entrada a los microporos.

A pesar de que la adsorción de agua en los carbones responde a una isoterma de tipo V, la ecuación DA resulta insuficiente para la descripción de los datos experimentales a presiones relativas bajas. Esto se debe a que la ecuación DA sólo describe el llenado de microporos a presiones medias y altas y no tiene en cuenta la presencia de grupos funcionales oxigenados responsables de la adsorción de vapor de agua a presiones bajas.

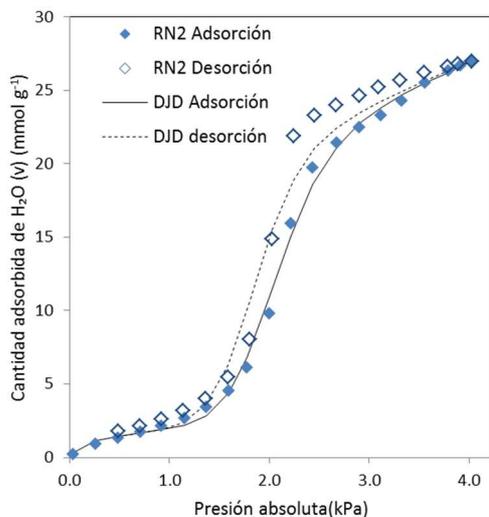
**Do-Junpirom-Do (DJD)**

Uno de los modelos más completos para describir la adsorción de H<sub>2</sub>O en carbones activados es el modelo Horikawa-Do [108]. Este modelo puede ser reducido, dada la ausencia de mesoporosidad de las muestras, al modelo propuesto por Do, Junpirom y Do (DJD) [121] de la siguiente manera:

$$C_{T,adsorción} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \tag{49}$$

$$C_{T,desorción} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu}(1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu}(1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \tag{50}$$

donde  $C_{T,adsorción}$  es la cantidad total de H<sub>2</sub>O adsorbida a una presión relativa  $x$  correspondiente a la rama de adsorción,  $S_0$  es la concentración de los grupos funcionales superficiales,  $K_f$  es la constante de equilibrio de quimisorción ( $K_f \approx K/K_p$ , donde  $K$  es la constante de equilibrio para la adsorción y desorción por unidad de grupo funcional y  $K_p$  es la constante de equilibrio para la adsorción y desorción de cada una de las sucesivas moléculas de agua que se adsorben, vía enlaces de hidrógeno, sobre el grupo funcional),  $m$  representa el número máximo de moléculas de agua que se podrían formar alrededor de un solo grupo funcional,  $C_{\mu s}$  es la concentración de saturación en los microporos,  $K_{\mu}$  es la constante de equilibrio de los microporos,  $\alpha_{\mu}$  representa el tamaño crítico del cluster para entrar a los microporos,  $C_{T,desorción}$  es la cantidad total de H<sub>2</sub>O que permanece adsorbida a una presión relativa  $x$  correspondiente a la rama de desorción, y  $K_{R\mu}$  es la constante de equilibrio de relajación para la desorción de agua desde los microporos.



**Figura 5.8** Ajuste Do-Junpirom-Do para la isoterma de adsorción de vapor de agua a 30 °C de RN2.

El modelo DJD describe adecuadamente la rama de adsorción de las isothermas en todo el intervalo de presiones; sin embargo, durante la desorción subestima la capacidad de adsorción a presiones elevadas que corresponde al vaciado de los microporos más anchos. Esto parece ser una limitación intrínseca del modelo. En la Figura 5.8 se muestra el ajuste DJD para el carbón RN2, donde se puede observar claramente la existencia de desajuste para la rama de desorción a presiones altas.

Los valores de los parámetros optimizados según el modelo DJD se recogen en la Tabla 5.7. El tratamiento térmico reduce el número de grupos funcionales oxigenados y el volumen de microporos de partida, pero aumenta la adsorción total de vapor de agua de RN1P. Por tanto, es lógico que los parámetros  $S_0$  y  $C_{\mu S}$  varíen con respecto al carbón original RN1.

**Tabla 5.7** Parámetros del modelo Do-Junpirom-Do (DJD) estimados para la adsorción de vapor de agua en los carbones activados a 30 °C.

Carbón activado	$S_0$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_f$	$\alpha_\mu$	$C_{\mu s}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_\mu$	$K_{R\mu}$	R <sup>2</sup>
RN1	0,80	33,88	6	6,30	69	1,08	0,997
RN1P	0,55	46,39	6	7,81	82	0,84	0,997
RN1A	0,66	25,69	5	6,30	45	0,43	0,996
RN2	1,62	29,27	8	19,54	281	1,32	0,997
RN2D5	0,63	116,43	5	19,54	26	0,91	0,998
RN2D10	0,82	102,55	5	19,54	38	0,92	0,998

En el caso de la muestra tratada con ácido, RN1A, y las muestras aminadas, RN2D5 y RN2D10, aunque éstas presentan una reducción en la microporosidad de partida, su comportamiento durante la adsorción de vapor de agua sólo parece verse afectado en el intervalo de presiones asignado a la contribución de los grupos oxigenados ( $p/p^0 < 0,3$ ) donde muestran una disminución en la cantidad adsorbida. Sin embargo, la adsorción correspondiente al llenado de los microporos permanece inalterable por lo que sólo el parámetro  $S_0$  se considera afectado por el efecto de estos dos post-tratamientos.

Los valores obtenidos para  $S_0$  representan entre el 7 y el 30% del contenido total de oxígeno de los carbones ya que, como se ha indicado anteriormente, no todo el oxígeno está disponible para la adsorción de H<sub>2</sub>O. El tamaño crítico del cluster,  $\alpha_\mu$ , está relacionado con el tamaño de microporo y con la concentración de grupos funcionales. En relación a los carbones activados de partida, el valor de  $\alpha_\mu = 6$  obtenido para RN1 es relativamente bajo, lo que se atribuye al reducido tamaño de los microporos de este carbón. Para este mismo carbón,  $C_{\mu s}$  representa el 57% del límite físico de adsorción de nitrógeno a -196 °C (11,06 mmol g<sup>-1</sup>). Esta fracción de empaquetamiento ( $C_{\mu s}$ ) en los microporos también es significativamente menor para RN1 que para RN2 (74%), debido al tamaño de poro más estrecho del primero.

A pesar de que el tamaño del cluster para aquellas muestras con un menor contenido de grupos oxigenados debiera ser mayor, en el caso de RN1P el valor de  $\alpha_\mu$  permanece

constante. Para este carbón, el valor de  $C_{\mu S}$  representa el 100% del límite físico de adsorción de nitrógeno debido a su pobre desarrollo microporoso, como se ha comentado anteriormente.

El tratamiento ácido conduce a una disminución en el tamaño del cluster para el carbón RN1A debido a que la presencia de grupos  $\text{Cl}^-$  podría favorecer la estabilización de clusters más pequeños, influenciada por la contribución de los grupos funcionales presentes en la muestra. El número de centros primarios representados por  $S_0$  también disminuye debido a la falta de disponibilidad de grupos para la adsorción de vapor de agua después de este tratamiento.

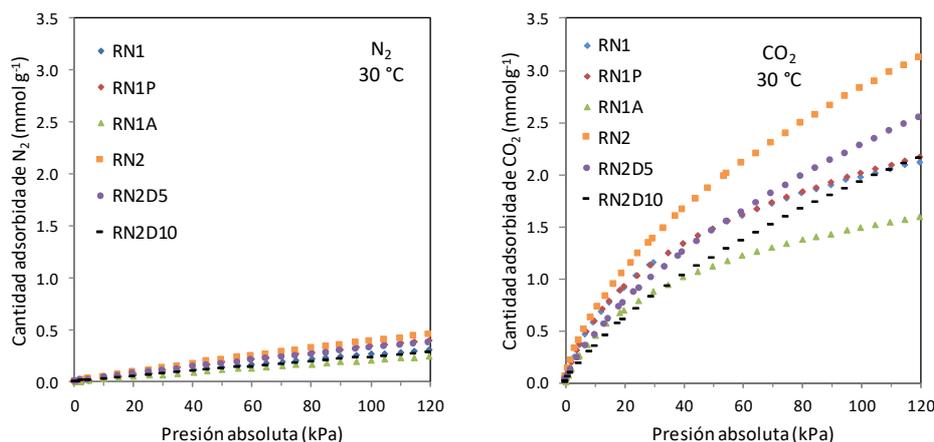
Del mismo modo, la impregnación con aminas sigue la misma tendencia que el tratamiento ácido: disminución del tamaño de cluster debido a la presencia de amina que actúa como grupo funcional y estabilización de los clusters dentro de los poros. Además,  $S_0$  disminuye debido al efecto de la impregnación húmeda.

A la vista de los resultados, el modelo DJD resulta ser el más adecuado para la descripción de la adsorción de vapor de agua de los carbones activados en todo el intervalo de presiones evaluadas.

Por último, una vez analizado el efecto de los post-tratamientos sobre la adsorción de vapor de agua de los carbones activados, se evaluó su capacidad para adsorber  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , componentes principales de los gases de chimenea representativos de un proceso de captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión. Para ello, se determinaron las correspondientes isotermas a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (véase Figura 5.9).

(a)

(b)



**Figura 5.9** Isothermas de adsorción en el equilibrio: (a) N<sub>2</sub> y (b) CO<sub>2</sub> a 30 °C de los carbones RN1, RN1P, RN1A, RN2, RN2D5, y RN2D10.

Todos los carbones presentan una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> que de N<sub>2</sub> a 30 °C en todo el intervalo de presiones. Las isothermas de N<sub>2</sub> exhiben un comportamiento lineal (tipo Henry), característico de fuerzas de interacción adsorbato-adsorbente débiles, mientras que las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> pueden clasificarse como tipo I, es decir, representativas de interacciones adsorbato-adsorbente más fuertes.

Las muestras aminadas RN2D5 y RN2D10 presentan una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> más baja que RN2 en todo el intervalo de presiones evaluado, debido principalmente al bloqueo de parte de la microporosidad por la película de amina. Del mismo modo, el carbón activado RN1 presenta una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> que la muestra lavada con ácido RN1A debido al bloqueo de los poros por los grupos Cl<sup>-</sup> comentado anteriormente. Sin embargo, el tratamiento térmico (RN1P) influye ligeramente en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C: el ensanchamiento de la microporosidad condujo a un ligero aumento en la adsorción de CO<sub>2</sub> de RN1P a presiones cercanas a la atmosférica.

Es importante señalar que, a pesar de sus diferencias en volumen total de poros, los carbones RN1, RN1P y RN2 muestran capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> similares (0,78 mmol g<sup>-1</sup>) a presiones menores de 15 kPa, condiciones particularmente relevantes

para la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión. Con respecto a la adsorción de N<sub>2</sub>, no se observan diferencias significativas entre los carbones estudiados dada la naturaleza inespecífica de la interacción entre N<sub>2</sub> y la superficie del carbón.

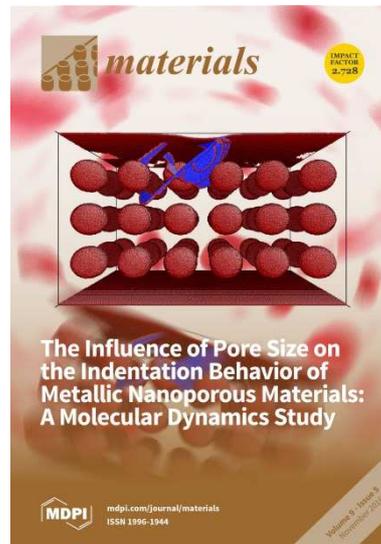
#### 5.1.4 Conclusiones

Las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados presentados en este apartado son las siguientes:

- El tratamiento térmico elimina la gran mayoría de funcionalidades oxigenadas de la superficie del carbón, mientras que la impregnación con aminas y el lavado ácido incrementan su contenido.
- Se identificaron funcionalidades oxigenadas superficiales similares en todos los carbones mediante experimentos TPD y análisis por FTIR.
- La impregnación con aminas incorpora con éxito funcionalidades nitrogenadas en la superficie del carbón.
- Todos los post-tratamientos evaluados llevan a una disminución en el área superficial y el volumen de microporos.
- Todos los post-tratamientos disminuyen la adsorción de vapor de agua a presiones inferiores a 0.85 kPa. A presiones más elevadas, sólo el tratamiento térmico conlleva un incremento de la adsorción de vapor de agua.
- La impregnación húmeda es el post-tratamiento más efectivo para lograr una reducción importante en la capacidad de adsorción de vapor de agua.
- El modelo DS puede ser adecuado para evaluar la contribución de los grupos funcionales oxigenados en la superficie de los carbones a la adsorción de vapor de agua. La ecuación DA describe satisfactoriamente la adsorción de vapor de agua a presiones intermedias donde gobierna el llenado del volumen de microporos. El modelo DJD proporciona una descripción ajustada de la adsorción de vapor de agua en todo el intervalo de presiones, aunque muestra ciertas limitaciones para reproducir la rama de desorción.







## Publicación 1

**Water Vapor Adsorption on Biomass Based Carbons under Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture  
Conditions: Effect of Post-Treatment.**

---

N. Querejeta, M. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida  
*Materials (Basel)*, vol. 9, no. 5, p. 359, May 2016





Article

## Water Vapor Adsorption on Biomass Based Carbons under Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Conditions: Effect of Post-Treatment

Nausika Querejeta, Marta G. Plaza, Fernando Rubiera and Covadonga Pevida \*

Instituto Nacional del Carbón, Instituto Nacional del Carbón-CSIC, Apartado 73, Oviedo 33080, Spain; n.querejeta@incar.csic.es (N.Q.); m.g.plaza@incar.csic.es (M.G.P.); frubiera@incar.csic.es (F.R.)

\* Correspondence: cpevida@incar.csic.es; Tel.: +34-985-11-9090

Academic Editor: Changle Chen

Received: 25 February 2016; Accepted: 5 May 2016; Published: 12 May 2016

**Abstract:** The effect of post-treatment upon the H<sub>2</sub>O adsorption performance of biomass-based carbons was studied under post-combustion CO<sub>2</sub> capture conditions. Oxygen surface functionalities were partially replaced through heat treatment, acid washing, and wet impregnation with amines. The surface chemistry of the final carbon is strongly affected by the type of post-treatment: acid treatment introduces a greater amount of oxygen whereas it is substantially reduced after thermal treatment. The porous texture of the carbons is also influenced by post-treatment: the wider pore volume is somewhat reduced, while narrow microporosity remains unaltered only after acid treatment. Despite heat treatment leading to a reduction in the number of oxygen surface groups, water vapor adsorption was enhanced in the higher pressure range. On the other hand acid treatment and wet impregnation with amines reduce the total water vapor uptake thus being more suitable for post-combustion CO<sub>2</sub> capture applications.

**Keywords:** biomass based carbons; water vapor adsorption; CO<sub>2</sub> capture

### 1. Introduction

Given the role of fossil fuels in primary energy consumption and the increasing global energy demand, carbon capture and storage (CCS) will become the strategy to follow in delivering energy security and attaining the necessary CO<sub>2</sub> emission reduction targets. CCS involves three main routes to continue using fossil fuels in the transition to a low carbon energy system: post-combustion, pre-combustion, and oxyfuel capture. Post-combustion entails the separation of CO<sub>2</sub> from the flue gases generated during combustion. Adsorption is one of the separation technologies that are being considered for CO<sub>2</sub> capture applications [1].

The ideal post-combustion adsorbent needs to offer a series of characteristics: availability, CO<sub>2</sub> selectivity, sufficient adsorption capacity, stability, ease of regeneration, and low cost. Adsorbents like activated carbon, alumina, metal oxides, zeolites and phosphates, metal organic frameworks (MOFs), microporous carbons as well as polymers and modified amines are employed [2]. The presence of water vapor, which is an inevitable component in flue gas, may negatively affect the capacity of these sorbents and reduces the availability of the active surface area. Thus, using as adsorbents zeolite 13X and alumina CDX Li *et al.* [3] showed that water could easily displace carbon dioxide adsorption. Also Liu *et al.* [4] used the Grand Canonical Monte Carlo method (GCMC) to predict the effects of water vapor and other trace gas impurities (O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>) on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties of a subclass of MOFs that adopt zeolite structure types and showed that CO<sub>2</sub> adsorption was affected by the presence of water.

Activated carbons (ACs) are one of the widely used adsorbents in many industries involving separation, purification, water treatment, energy storage, *etc.* because of their high surface areas and

Materials 2016, 9, 359; doi:10.3390/ma9050359

www.mdpi.com/journal/materials

pore volumes [5]. The presence of heteroatoms such as oxygen, nitrogen, hydrogen, phosphorus, and sulfur on the carbon surface causes chemical heterogeneity. The most important heteroatom in activated carbons is oxygen which is usually bound to peripheral carbon atoms at the edges of the crystallites. Different functional groups can arise on the carbon surface due to the presence of oxygen. The most common functional groups are carboxylic, carbonyls, phenols, and lactones. It follows that the presence of heteroatoms determines the apparent acidity or basicity of the activated carbon surface. As a result, molecules that interact with the carbon in a specific way will be adsorbed more strongly and in greater amounts when functional groups are present. Moreover, functional groups may play a role in the sorption of nonpolar molecules by creating obstacles to physical adsorption and preventing the molecule from occupying the most energetically favorable position on the surface [6].

Carbon materials present high stability in moist conditions, which makes them appealing adsorbent candidates for post-combustion CO<sub>2</sub> capture applications, in which the flue gas presents significant water content. In fact, H<sub>2</sub>O is generally the third most abundant component of flue gases after N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. The actual content of H<sub>2</sub>O in the gas to be decarbonized will depend on the process where it originates (for example, the flue gas leaving a wet desulfurization unit in a coal power plant will be nearly saturated with water vapor) and its temperature (the lower the temperature the lower will be the absolute content of water vapor). Therefore the effect of water vapor on CO<sub>2</sub> capture is an important issue that needs to be addressed [7].

The adsorption of water vapor in the pores of activated carbons is known to be dependent on the surface chemistry. Hydrophilic activated carbons have plenty of surface functional groups, which initiate predominant water adsorption through the hydrogen bonding between a water molecule and surface functional groups even at relative pressures below 0.1. On the other hand, water vapor adsorption on hydrophobic activated carbons with limited surface functionalities typically shows Type V isotherms, according to the IUPAC classification, with a large H2-type hysteresis loop [8].

Carbon adsorbents with a low carbon footprint can be produced at a low cost from a renewable and globally available source (biomass from agricultural residues or food industry by-products) through relatively simple heat treatment processes. These adsorbents are selective towards CO<sub>2</sub>, they can be easily regenerated, and unlike other physical adsorbents such as zeolites or MOFs, they are hydrophobic and show high stability in humid conditions [8]. Biomass based carbons derived from olive stones and almond shells have been reported as adsorbents with high adsorption capacity for carbon dioxide (4.8 mmol·g<sup>-1</sup> at 101 kPa and 0 °C). Macadamia nut shell based carbon composites have been used for post-combustion carbon capture with 35% better efficiency than a honeycomb carbon fiber adsorbent [9–11].

The objective of this work is to study the adsorption of water vapor on a wide range of biomass based activated carbons so as to determine how to reduce the water uptake that corresponds to the presence of surface oxygen functional groups and to the microporosity in the carbons. Additionally, given the humidity of the flue gas to be treated in post-combustion CO<sub>2</sub> capture systems, the role of this reduction on the CO<sub>2</sub> uptake is also explored. For this purpose three different post-treatments were selected: heat treatment, acid treatment, and wet impregnation with amines. Water vapor adsorption isotherms were volumetrically measured. Each isotherm was fitted to semi-empirical and theoretical adsorption models that account for the role of surface chemistry and/or microporosity: Dubinin-Serpinsky (DS) [12], Dubinin-Astakhov (DA) [13] and Do-Junpirom-Do (DJD) models [14].

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Olive stones (OS) were selected as precursors for the production of the departing biomass based carbons. Firstly, they were ground and sieved, and a particle size between 1 and 3 mm was selected for further treatment.

The development of the porous structure was attained by physical activation in a single-step activation procedure, using a double-jacket quartz reactor in a vertical furnace under a gas stream with an oxygen content of 3 vol% (balance N<sub>2</sub>) or under CO<sub>2</sub>. The single-step procedure has been shown to be competitive to the conventional two-step procedure [15–17].

Sample denoted as RN1 was obtained by loading approximately 70 g of raw biomass in a quartz reactor (I.D. 3.8 cm) and activation in 3% O<sub>2</sub> with a flow rate of 370 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. Sample named as RN2 was similarly obtained by single-step CO<sub>2</sub> activation. In both cases the heating rate used was 5 °C·min<sup>-1</sup> and the temperatures of activation and holding times were set at 650 °C–300 min and 800 °C–360 min, respectively. The volatiles evolved during the preparation were collected and quenched in a bubbler immersed in an ice bath for mass balance purposes.

## 2.2. Methods for the Modification of Activated Carbon

Despite the hydrophobicity of carbons they do adsorb significant amounts of water that impact the adsorption of other species such as CO<sub>2</sub> in post-combustion capture applications. The presence of functional groups on the carbon surface is mainly responsible for water vapor adsorption on carbons at low relative humidity. They act as nucleating sites for water to grow into clusters. Depending on the concentration of functional groups the adsorption of water at low pressures can be noticeable, and when the humidity is reasonably high the water adsorption capacity significantly increases and competes with CO<sub>2</sub> adsorption. Likewise the presence of mineral matter on the carbon surface also contributes to increase water adsorption in the lower pressure range [18]. Ash content in ACs is not desirable, being considered an impurity inside the carbonaceous matrix. It may reduce and inhibit the surface area by filling or blocking some of the existing network of micropores. The mineral matter content in the ash is mainly ascribed to silica, aluminum, iron, magnesium, and calcium [19].

In order to limit water vapor adsorption, several techniques of surface hydrophobization and demineralization of microporous carbonaceous adsorbents have been explored. Most of the techniques developed to lower the affinity of water for AC act on the surface functionalities or on the mineral matter: depending on whether the latter are removed or modified, the so-called physical or chemical methods may be used, respectively. Conventional physical methods are usually based on thermal treatments in a flow of hydrogen or inert gas. In contrast, chemical methods are scarcely described in the literature and refer to different types of coatings: organosilicon (usually trimethylchlorosilane) in gas phase or fluorocarbon (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> or C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) in liquid phase either by plasma surface treatments or through chemical reaction (or impregnation), ammonia and monomeric or polymeric amine species (e.g., diethylenetriamine), chlorination, etc. The treatment of ACs with different acids such as HCl, HF or HNO<sub>3</sub> has also been explored [20,21].

### 2.2.1. Heat Treatment

High temperature (>700 °C) heat treatment under inert atmosphere (nitrogen or helium) is used to selectively remove some of the surface oxygen functionalities from the carbon surface. The majority of these oxygen functionalities evolve in the 800–1000 °C temperature range. Heat treatment creates unsaturated surfaces as a result of thermal desorption of oxygen acidic functional groups. Several researchers have confirmed that the decomposition of oxygen functional groups at elevated temperatures increases basicity of the carbon surface. This is due to the fact that strongly acidic functionalities (such as carboxylic, anhydrides and lactones) decompose at lower temperatures, while the weakly acidic functionalities (such as carbonyl, phenol, and quinone) decompose at higher temperatures.

The temperature of heat treatment is commonly limited to ~1000 °C and the resulting material usually shows a low degree of activity for reacting with oxygen or chemical agents and a high degree of basicity [22].

In this way, the produced biomass based activated carbon RN1 was heat treated to enhance the hydrophobic character. The main goal of this post-treatment was to remove oxygen surface groups

without much impact on the porosity of the carbon that determines its CO<sub>2</sub> adsorption capability. For this purpose, 1 g of carbon RN1 was heat treated at 1000 °C under a flow of nitrogen for half an hour. Heat treatment was conducted in a vertical furnace at a heating rate of 15 °C·min<sup>-1</sup>. The produced sample is denoted as RN1P.

### 2.2.2. Acid Treatment

Acid treatment involves chemical reactions between the acid and the mineral matter. The effects of the treatment may change the pore structure, surface functionality, and adsorption capacity. Acid treatment may introduce new functional groups although some other moieties may be lost during the treatment. These alterations on the surface functional groups will also impact the adsorption behavior. Different types of acids react differently with the ash and the available functional groups. Single acids, especially HCl, or a blend of acids, such as HCl and HNO<sub>3</sub> are most commonly used to remove ash [19].

The reduction of the mineral matter content of carbon RN1 was pursued by washing the carbon with an acid solution of HCl 1 M (method adapted from Samaras *et al.* [23]). A single step approach was followed: 20 cm<sup>3</sup> of the acid solution were mixed with 3 g of RN1 in a glass beaker. The mixture was stirred at 60 °C for 1 h. The treated carbon (RN1A) was then filtered off and subsequently rinsed with warm distilled water at 60 °C in order to eliminate the chloride ions dispersed over the sample surface. Finally, the carbon was dried at 100 °C for one hour in an oven under a light vacuum of 50 mbar.

### 2.2.3. Impregnation with Amines

The most prominent method to enhance the CO<sub>2</sub> adsorption capacity is promoting basic species on the surface of the activated carbon through chemical impregnation (e.g., alkanolamines) [24]. In this context, the term impregnation can be defined as the fine distribution of chemicals and/or metal particles in the pores of activated carbon [25].

In terms of post-combustion CO<sub>2</sub> capture, taking into account that the flue gas contains significant water it is expected that carbon dioxide, water vapor and immobilized amines onto the carbon surface show similar reactions to liquid amines in a typical absorption process [24].

Amines with a short linear chain present primary and secondary amine groups and are known to adsorb CO<sub>2</sub> via the carbamate mechanism under dry conditions. They tend to capture and stabilize the adsorbed CO<sub>2</sub> between the amine molecules (intermolecular CO<sub>2</sub> sorption). The sorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized solid sorbents proceeds predominantly by the carbamate mechanism; the formation of carbamic acid is also an alternative route that has been widely discussed in the literature (see Figure S1 in the Supplementary Materials) [26].

It has been widely reported that the CO<sub>2</sub> uptake by solid amine-based systems increases in the presence of H<sub>2</sub>O because of the formation of bicarbonates (see Figure S2 in the Supplementary Materials).

The formation of a water film on the adsorbent particles is likely when H<sub>2</sub>O is present in the flue gas. In this work, diethylenetriamine (DETA) was immobilized on the biomass based activated carbon RN2 through a wet impregnation method adapted from Xu *et al.* [27]. This entailed dissolving the desired amount of DETA (viscous liquid) in 10 cm<sup>3</sup> of methanol by mechanically stirring the mixture for about 15 min. The solution was then poured over 1 g of RN2, previously dried for one hour at 100 °C, and allowed to mix in a rotary evaporator for 120 min at room temperature. Subsequently, the resulting slurry was kept at 40 °C and 300 mbar under reflux for 30 min and an additional 30 min under the same conditions but without reflux. Methanol was eliminated by evaporation first without reflux at 40 °C for 30 min and then at 60 °C for an additional 90 min. To complete the drying step, the pressure was reduced to 50 mbar. The resulting samples were denoted as RN2D5 and RN2D10, where D5 and D10 represent the DETA loading used in the impregnation on a mass basis with respect to the mass of carbon (5 and 10 wt%).

### 2.3. Characterization of the Samples

#### 2.3.1. Chemical Analysis

The prepared samples were subjected to proximate and ultimate analyses in order to determine the chemical composition of the carbons.

Proximate analysis was carried out by means of thermogravimetry in a Setaram TGA24 thermogravimetric analyzer. The analysis consists of the following steps: at ambient temperature in a flow of air ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), approximately 10 mg of the sample is weighed directly into the TG crucible. The sample is heated from ambient temperature up to  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  and is maintained at this temperature for 60 min. The weight loss at this stage is mainly due to moisture. The sample is further heated up to  $815 \text{ }^\circ\text{C}$  at  $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  and maintained at this temperature for a further 30 min. The weight loss accounts for the carbon content as carbon is burnt off in an oxygen atmosphere. Finally, the residual weight may correspond to the ash content of the sample [28].

The carbon, hydrogen, and nitrogen contents were determined in a LECO CHNS-932 analyzer and the oxygen content in a LECO VTF-900 analyzer.

#### 2.3.2. Pore Structure Characteristics

Textural characterization of the samples was carried out by means of physical adsorption of  $\text{N}_2$  at  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  in a Micromeritics ASAP 2010 and adsorption of  $\text{CO}_2$  at  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  in a Micromeritics TriStar 3000. Helium density was measured in an Accupyc 1330 at  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . The samples were outgassed at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  under vacuum overnight prior to adsorption measurements.

The use of both adsorbates,  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$ , provides complementary information about the porous texture of the samples: the adsorption of  $\text{CO}_2$  at  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  and up to 1 bar is restricted to pores narrower than 1 nm, whereas  $\text{N}_2$  adsorption at  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  covers wider pore sizes but presents diffusion limitations in the narrower pores. The total pore volume ( $V_p$ ) was calculated from the amount of  $\text{N}_2$  adsorbed at a relative pressure of 0.99, and the BET surface area from the Brunauer-Emmett-Teller equation [29]. The micropore volume ( $W_0$ ) and the micropore surface area ( $S_{DR}$ ) were determined from the Dubinin-Radushkevich (DR) [30] and Dubinin-Astakhov (DA) [31] equations assuming a density of the adsorbed phase of  $0.808 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for  $\text{N}_2$  and  $1.023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for  $\text{CO}_2$ , a cross sectional area of  $0.162 \text{ nm}^2$  for  $\text{N}_2$  and  $0.187 \text{ nm}^2$  for  $\text{CO}_2$  and finally an affinity coefficient of 0.34 for  $\text{N}_2$  and 0.36 for  $\text{CO}_2$ . The average micropore width ( $L_0$ ) was calculated through the Stoekli-Ballerini equation [32].

#### 2.3.3. Determination of Surface Oxygen Functional Groups

Surface chemistry is a critical factor in water vapor adsorption, especially at low relative pressures. In order to study the influence of the surface chemistry of the samples on water vapor adsorption, it is advisable to use different experimental techniques to characterize the carbon surface functionalities that can provide complementary information. In this case, Temperature Programmed Desorption (TPD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were selected.

#### 2.4. Adsorption Studies

Adsorption isotherms of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  were collected. Water vapor adsorption isotherms were determined from  $30$  to  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  in a volumetric apparatus Quantachrome Hydrosorb 1000 HT where temperature was controlled by a Julabo thermostatic bath. Single component  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  equilibrium adsorption isotherms were collected at  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  in a volumetric device, TriStar 3000 from Micromeritics where temperature was controlled by a Thermo Haake thermostatic bath. Before each measurement, samples were outgassed at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  under vacuum overnight.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Characterization of the Samples

##### 3.1.1. Proximate and Ultimate Analysis

Analysis results of carbons RN1 and RN2 and their modified series are summarized in Table 1. Results show that acid treatment (RN1A) incorporates oxygen in the sample. The increase in the oxygen content of the samples impregnated with amines (RN2D5 and RN2D10) might be mainly ascribed to incomplete removal of methanol used as solvent. Thermal treatment results in a significant reduction of the oxygen content of RN1P. Heat treatment produces a reorganization of the carbonaceous structure, with a progressive mass loss, due to gaseous products evolution during the cracking process at high temperatures. The decrease in oxygen content from 7.4 to 4.2 wt% is attributed to the loss of surface oxygen groups incorporated during the air activation stage. The hydrogen content also decreases from 1.5 to 0.7 wt% while the nitrogen content remains practically unchanged.

**Table 1.** Chemical analysis of the samples.

Sample	Proximate Analysis (wt%)		Ultimate Analysis (wt%, daf <sup>1</sup> )			
	Ash	Humidity	C	H	N	O
RN1	1.8	4.6	90.8	1.4	0.4	7.4
RN1P	0.4	5.9	94.6	0.7	0.6	4.2
RN1A	0.0	3.2	88.1	1.6	0.4	9.9
RN2	6.3	10.4	87.1	0.9	0.7	11.3
RN2D5	5.2	9.9	85.6	1.4	1.3	11.6
RN2D10	4.4	3.6	81.2	1.7	3.8	13.4

<sup>1</sup> dry ash free basis.

Removal of mineral matter is attained for sample RN1A through acid treatment. The ability of the acid to remove different inorganic components is the main cause for this elimination. It has been suggested that the weight loss due to the use of hydrochloric acid may be ascribed to the removal of sulfides and carbonates [33].

Table 1 also shows that for the aminated samples the nitrogen content was successfully increased from 0.7 wt% up to 3.8 wt% through impregnation; it should be taken into account that the nitrogen content of the final sorbent depends not only on the amount of amine incorporated in the carbon but also on the nature of the amine itself, as has been reported elsewhere [24].

##### 3.1.2. Pore Structure Characteristics

The N<sub>2</sub> adsorption isotherms at −196 °C of the carbons are shown in Figure 1a. All the samples presented type I adsorption isotherms, characteristic of microporous materials. From the shape of the isotherm and, particularly, the open elbow in the low pressure range, it can be deduced that activation with carbon dioxide (RN2) develops both narrow and wider micropores. On the other hand, RN1 is characterized by its narrow micropores that limit the volume of N<sub>2</sub> adsorbed and are responsible for the pronounced elbow at very low relative pressures.

Figure 1b represents the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of the samples at 0 °C. The comparison of the volumes adsorbed of both adsorbates, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, gives an indication of the micropore ratio on each sample: CO<sub>2</sub> adsorption at 0 °C evaluates the microporosity of less than 1 nm whereas micro and mesopores are assessed from N<sub>2</sub> adsorption at −196 °C.

When thermal treatment is applied to RN1 to obtain RN1P, a reduction in the porous structure is observed, as a consequence of the shrinkage of the carbon matrix [34]. The heat treatment in an inert atmosphere of N<sub>2</sub> at 1000 °C decreased the amount of N<sub>2</sub> adsorbed by 31% but led to an increase in

the adsorption of CO<sub>2</sub> by 5%. The evolution of surface functional groups from RN1 during the heat treatment probably accounts for these changes in the micropore structure.

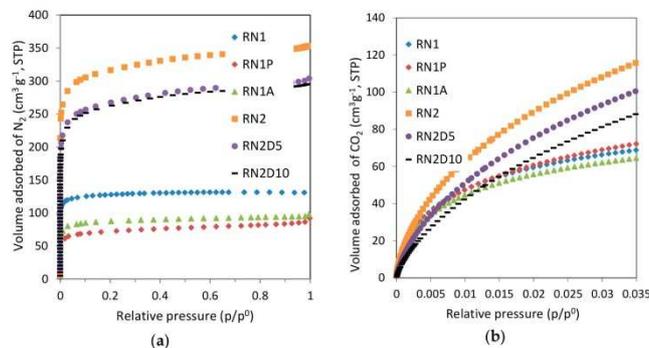


Figure 1. Adsorption isotherms of the prepared carbons: (a) N<sub>2</sub> at −196 °C and (b) CO<sub>2</sub> at 0 °C.

The sample subjected to acid washing, RN1A, also shows a reduction in the porosity development with respect to the parent sample RN1. This may be due to the fact that after treatment with HCl some chloride could remain chemisorbed on the surface of the sample decreasing the available micropore volume and shifting the effective sizes of the micropores to narrower widths in which N<sub>2</sub> adsorption is restricted. The ability of the activated carbon to chemisorb chloride is due to the weakness of the OH-Cl hydrogen bond which ensures that there is very little impediment to complete ionic dissociation [21]. On the other hand, CO<sub>2</sub> adsorption isotherms show that narrow microporosity in RN1 is only slightly affected by acid washing. The amount of CO<sub>2</sub> adsorbed on RN1A is reduced by 6% with respect to the parent carbon. Acid washing of RN1 seems to slightly widen the narrow micropores. This may be a consequence of the removal of the inorganic matter in sample RN1.

The impregnation of RN2 at two loadings, 5 and 10 wt% of DETA, notably reduces the volume of available porosity for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption. Nevertheless, the type and sizes of the porosity seem little affected according to the shape of the isotherms. Then, it was confirmed that the amine film impregnated on the carbon surface blocks the porosity of the parent carbon to some extent.

Table 2 summarizes the textural parameters obtained from the analysis of the previously presented adsorption isotherms. Activation with carbon dioxide (RN2) leads to a better development of the texture of the starting material (1248 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>).

The modification of RN1 and RN2 results in lower BET apparent surface areas and lower total pore volume but higher average pore widths compared to the parent samples.

RN1P has the smallest S<sub>BET</sub> value and pore volume of the samples, which shows that heat treatment alone acts to the detriment of textural development. However, heat treatment barely reduces the narrow micropore volume [W<sub>0,CO2</sub>].

As we have explained above, acid treatment and wet impregnation bring about a decrease in both the S<sub>BET</sub> and the micropore volume [W<sub>0,N2</sub>] due to partial blockage of the pores as previously observed by other authors [21,24,35,36]. The decrease is notably more pronounced for the sample RN1A. Acid treatment and impregnation with amines also affect the narrow micropore volume [W<sub>0,CO2</sub>].

**Table 2.** Textural parameters of the samples obtained from the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms.

Sample	dHe (g·cm <sup>3</sup> )	N <sub>2</sub> Adsorption (−196 °C)							CO <sub>2</sub> Adsorption (0 °C)			
		V <sub>p</sub> <sup>1</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>2</sup>	W <sub>0</sub> <sup>1</sup>	E <sub>0</sub> <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>	S <sub>mi</sub> <sup>2</sup>	π	W <sub>0</sub> <sup>1</sup>	E <sub>0</sub> <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>	S <sub>mi</sub> <sup>2</sup>
RN1	1.80	0.21	514	0.20	25.36	0.77	516	2	0.20	33.03	0.50	798
RN1P	2.01	0.13	281	0.11	21.02	1.12	195	2	0.22	30.52	0.56	796
RN1A	1.73	0.15	348	0.14	19.12	1.40	199	2	0.19	32.43	0.51	742
RN2	2.10	0.53	1248	0.48	21.32	1.09	888	1.7	0.44	24.94	0.80	1112
RN2D5	1.86	0.47	1035	0.41	21.03	1.12	727	2	0.30	27.54	0.67	910
RN2D10	1.82	0.46	1014	0.40	20.37	1.20	664	2	0.28	26.46	0.72	784

<sup>1</sup> V, W [=] cm<sup>3</sup>·g<sup>−1</sup>; <sup>2</sup> S [=] m<sup>2</sup>·g<sup>−1</sup>; <sup>3</sup> E<sub>0</sub> [=] kJ·mol<sup>−1</sup>; <sup>4</sup> L<sub>0</sub> [=] nm.

For typical activated carbons, W<sub>0</sub> [CO<sub>2</sub>, 0 °C] is in the range of 0.2–0.3 cm<sup>3</sup>·g<sup>−1</sup>, whereas E<sub>0</sub> [CO<sub>2</sub>, 0 °C] generally varies from 28 to 30 kJ·mol<sup>−1</sup> (L<sub>0</sub> ~ 0.60 nm). Although in special cases both parameters can reach slightly higher values, these guarantee an upper-bound of around 10–11 wt% CO<sub>2</sub> uptake under post-combustion capture conditions as quoted in the literature [37]. As can be appreciated in Table 2. Textural parameters of the samples obtained from the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms the values corresponding to W<sub>0</sub> and E<sub>0</sub> obtained from the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms are within the ranges described above, showing a good development of the narrow microporosity. It is also interesting to note the importance of both micropore volume and micropore size distribution on the CO<sub>2</sub> uptake. The average micropore width (L<sub>0</sub>) is a key factor of the carbon dioxide adsorption: lower values of L<sub>0</sub> lead to higher adsorption potential for the carbon dioxide molecule due to the overlapping effect of the opposite walls of the micropores. Therefore activated carbons with low values of L<sub>0</sub> together with a good development of the microporosity may be excellent candidates to capture CO<sub>2</sub>.

Likewise, water vapor adsorption is also related to the parameters W<sub>0</sub> and L<sub>0</sub>. Despite water vapor uptake being promoted at low pressures by the content of surface oxygen functional groups, from medium to high pressures the filling of the micropores is responsible of the adsorption capacity of the activated carbon. Moreover the size of the clusters is dependent on the micropore width. Thus, one more time adsorption is governed by the development of microporosity and the micropore size distribution.

### 3.1.3. Surface Oxygen Functional Groups

TPD tests were run on the parent and modified carbons so as to monitor the evolution of labile surface oxygen functionalities in the form of CO and CO<sub>2</sub> profiles *versus* temperature (see Figure S3 in the Supplementary Materials). These curves were then integrated and deconvoluted to obtain the amount of oxygen surface groups. The results are summarized in Table 3. Decomposition of surface oxygen functionalities as CO<sub>2</sub> is considerably lower than as CO. The global amount, CO + CO<sub>2</sub>, is indicative of the total amount of surface oxygen groups of the sample.

**Table 3.** Amount of CO and CO<sub>2</sub> evolved during the temperature programmed desorption (TPD) experiments.

Sample	CO (μmol·g <sup>−1</sup> )	CO <sub>2</sub> (μmol·g <sup>−1</sup> )	CO/CO <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub> (μmol·g <sup>−1</sup> )
RN1	1438	884	1.6	2322
RN1P	824	308	2.7	1131
RN1A	3176	2645	1.2	5821
RN2	2249	890	2.5	3139
RN2D5	943	473	2.0	1416
RN2D10	840	577	1.5	1417

Heat treatment leads to higher decrease of the surface oxygen functional groups and that reduction is markedly strong in the number of surface functionalities that decompose as CO<sub>2</sub>. In contrast acid

treatment incorporates the highest number of surface oxygen groups (both CO and CO<sub>2</sub> evolving functionalities) to RN1A.

For the amine impregnated samples, RN2D5 and RN2D10, a decrease is observed in the amount of surface oxygen functionalities (CO + CO<sub>2</sub>) that can be explained by the film of amine on the surface of the activated carbon.

Deconvolution of the CO and CO<sub>2</sub> profiles allows the estimation of the contribution of the different oxygen surface functionalities. These data are collected in Tables 4 and 5.

**Table 4.** Oxygen surface complexes distribution from CO TPD profiles.

Sample	CO ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )			
	Anhydride	Phenol	Carbonyl and Quinone	Pyrone and Chromene
RN1	–	–	380	620
RN1P	–	–	14	140
RN1A	137	–	1310	–
RN2	–	52	60	800
RN2D5	–	32	–	250
RN2D10	–	–	30	270

**Table 5.** Oxygen surface complexes distribution from CO<sub>2</sub> TPD profiles.

Sample	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )			
	Carboxylic	Anhydride	Peroxide	Lactone
RN1	100	–	470	300
RN1P	130	–	40	130
RN1A	250	20	–	1850
RN2	400	–	–	430
RN2D5	210	–	–	220
RN2D10	100	–	–	420

Heat treatment in an inert atmosphere is not strong enough to completely eliminate carboxylic acid groups present in RN1 despite carboxylic acid groups being thermally more unstable than basic groups such as ether, carbonyl or chromene. Nevertheless, it can be observed that the amount of surface oxygen groups has been reduced and RN1P shows a more hydrophobic surface as can be inferred from the increase in the CO/CO<sub>2</sub> ratio from 1.6 for RN1 up to 2.7 for RN1P.

When RN1 is acid washed an important increase in the concentrations of CO and CO<sub>2</sub> evolved is observed due to the formation of new stable oxygen groups during the acid washing procedure. This also causes a strong acidification of the carbon surface as denoted by the decrease in the CO/CO<sub>2</sub> ratio from 1.6 for RN1 down to 1.2 for RN1A.

Gas evolved analysis during the TPD tests of the amine impregnated carbons showed CO<sub>2</sub> and CO as were to be expected for activated carbons; but NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> also evolved due to the decomposition of the amine coating (See Figure S4 in the Supplementary Materials), confirming the success of the impregnation procedure. It is important to note that after impregnation, the most temperature stable groups (lactone groups as well as pyrone and chromene groups) present on the parent sample RN2 evolve at higher temperatures. This could be due to the effect of the amine film on the surface of the carbon that may move the oxygen functionalities to energetically different sites.

Wet impregnation with amine causes an acidification of the carbon surface as denoted by the decrease in the CO/CO<sub>2</sub> ratio. It is important to note that two different loadings of DETA (5 and 10 wt%) were tested for impregnation of the carbon RN2, and the increase in the acid character occurs in proportion to the loading employed (CO/CO<sub>2</sub> ratio of 2 and 1.5 for RN2D5 and RN2D10, respectively).

The deconvoluted TPD profiles clearly show that significant chemical changes occurred during the different post-treatments. As can be observed in Table 4 heat treatment leads to a greater decrease of the

carbonyls and quinones whereas in the acid washed sample an increase of 710% is observed. Moreover, RN1A is the only carbon where anhydrides are encountered. Amine impregnation reduces the number of phenols and a complete removal is attained for an amine loading of 10 wt%. Nevertheless carbonyls and quinones are completely removed for the lower loading of amine (RN2D5) and partially eliminated (50%) in RN2D10.

In Table 5 it is shown that heat treatment reduces the number of peroxides in RN1 being completely removed after acid washing. On the other hand, both post-treatments lead to an increase in the content of carboxylic groups with respect to the parent carbon RN1. It is worth noting that RN1A shows an increment in lactones of 838%. On the contrary, wet impregnation with amines decreases the content of carboxylic acids and lactones for RN2D5. However, the content of lactones is practically unchanged in the carbon with the higher loading of amine (RN2D10).

The FTIR spectra of the carbons are shown in Figure S5 in the Supplementary Materials. Heat treatment of carbon RN1 causes a decrease in the relative absorbance throughout the infrared spectral bands. The FTIR spectrum of RN1P shows similar characteristic peaks to that of RN1 and confirms that heat treatment under an inert atmosphere diminishes the content of oxygen surface groups, especially those strongly acidic.

On the other hand, acid treatment of RN1 causes the opposite effect: an increase in the relative intensity of the bands as discussed above. The RN1A spectrum shows better defined and more intense characteristic peaks which suggest a higher concentration of oxygen functional groups.

The spectra of the two RN2 impregnated carbons are similar to the parent carbon. The presence of the amine coating on the carbonaceous support is evidenced by a small peak at around  $1660\text{ cm}^{-1}$  and the shoulder in the  $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  region; however, the presence of hydroxyl groups with similar vibration in the  $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  region make difficult a clear identification of each contribution [38]. It is also important to note that the intensity of these bands increases with the amine loading.

The FTIR results obtained for the studied samples are consistent with the TPD analysis. Post-treatments clearly influence the type and relative abundance of the oxygen functionalities present in the parent carbons.

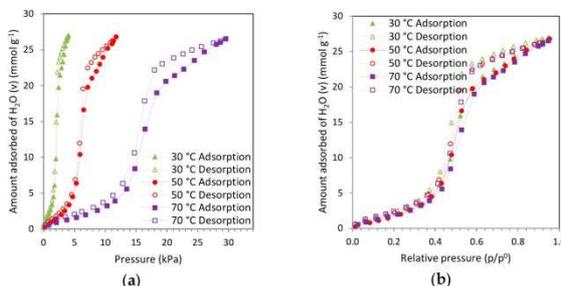
### 3.2. Water Vapor Adsorption Isotherms

Water vapor adsorption isotherms for carbon RN2 are shown in Figure 2. These isotherms present a type V topology, according to the IUPAC classification, characterized by little water uptake at low relative pressures and the presence of a hysteresis loop over the majority of the pressure range. Adsorption data have been plotted in terms of absolute pressure (a) and relative pressure (b) for illustrative purposes. Temperature limits the pressure range for the adsorption of water vapor due to condensation conditions (see Figure 2a). For instance, the vapor pressure ( $p^0$ ) of water at  $30\text{ }^\circ\text{C}$  is 4.24 kPa whereas at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  it shifts up to 31.18 kPa.

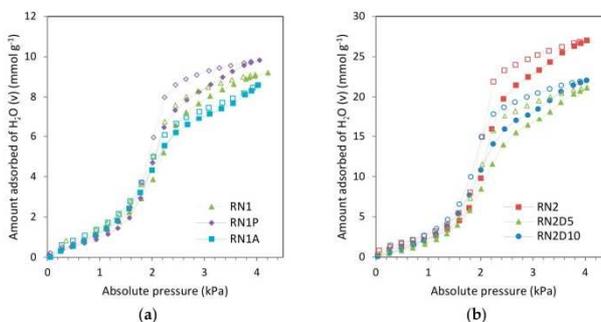
As can be seen from Figure 2b, the adsorption branch is little influenced by temperature: the isotherms at  $30$  and  $50\text{ }^\circ\text{C}$  overlap in the entire relative pressure range, and at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  the uptake is similar up to a relative pressure of 0.5. From this point the adsorbed amount slightly decreases, as expected for adsorption processes. The microporous nature of carbon RN2 may account for this behavior: water vapor adsorption in ultramicropores is considered nearly independent of temperature [39].

Heat treatment of carbon RN1 (sample RN1P) tends to shift both branches of the water vapor isotherm (adsorption and desorption) up to higher uptakes due to the previously discussed widening of the porosity. However, it decreases the amount of water vapor adsorption below  $p/p^0 = 0.2$ ; this is attributed to a decrease in oxygen surface groups (see Figure 3a).

RN1A exhibits opposite performance to RN1P in the higher pressure range ( $p/p^0 > 0.5$ ): the water vapor uptake is notably reduced with respect to RN1 due to blocking of some microporosity by chloride groups [14]. Despite the increase in the total oxygen content of RN1A, the adsorption capacity in the region below  $p/p^0 = 0.2$  is slightly lower than that of RN1; this might suggest that not all of the oxygen content of sample RN1A is available for  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption (see Figure 3a).



**Figure 2.** Water vapor adsorption isotherms over carbon RN2 at 30, 50, and 70 °C (full symbols and continuous lines correspond to the adsorption branch, and empty symbols and dashed lines to the desorption branch): (a) adsorbed amount versus absolute pressure; (b) adsorbed amount versus relative pressure.



**Figure 3.** Water vapor adsorption isotherms at 30 °C: (a) RN1, RN1P, and RN1A; (b) RN2, RN2D5, and RN2D10 (full symbols and continuous lines correspond to the adsorption branch, and empty symbols and dashed lines to the desorption branch).

Regarding the impregnated carbons (see Figure 3b) the loading of amine seems to notably influence the water vapor adsorption performance. For instance, in the lower pressure range ( $p/p^0 < 0.3$ ) the isotherms of RN2 and RN2D10 nearly overlap whereas the adsorption capacity of RN2D5 is slightly reduced. On the other hand, in the higher pressure range the blocking of the porosity due to the amine film significantly reduces the water vapor uptake, this reduction being more pronounced in the sample with a lower loading of amine RN2D5. The reported positive effect of the amine in terms of water vapor adsorption [40] is only evident at the higher loading (10 wt%) where a compensation of the negative effect of the partial blocking of the porosity is observed [26].

3.3. Semi-Empirical and Theoretical Models for Water Vapor Adsorption

The sorption of water in the pores of activated carbons is known to be mediated by surface chemistry. Several semi-empirical and theoretical water adsorption models incorporating the role of surface chemistry can be found in the literature. Typically these models can predict the concentration of surface functional groups, the molecular size of water clusters, and the water adsorption capacity in the micropores as well as on the surface functional groups, and also estimate equilibrium rate constants. Several of these models such as the Dubinin-Serpinsky (DS) equation [12], the Dubinin-Astakhov (DA) equation [13], and the Do-Jumpirom-Do (DJD) equation [14] were used in this work to describe water vapor adsorption on the carbons at 30 °C.

3.3.1. Dubinin-Serpinsky (DS)

Water adsorption isotherms have been fitted to the Dubinin-Serpinsky (DS) model [12] (see Supplementary Materials for clarification on the notation of Equation (1)).

$$a \, p^0/p = A_1 + A_2 a - A_3 a^2 \tag{1}$$

The experimental data were fitted over a suitable range of  $p/p^0$ , usually from 0.3 to 0.6. The parameters  $A_1$ ,  $A_2$ , and  $A_3$  of the DS model were adjusted to minimize the sum of square residuals between the experimental adsorption data and the values calculated using DS at the adsorption temperature. As an example, the experimental data and model approximation for RN2, RN2D5, and RN2D10 carbons are shown in Figure S6 in the Supplementary Materials.

Each sample exhibits a region where the quadratic fitting of the DS equation applies and so the parameter  $a_0$  for the carbons studied can be estimated.

Table 6 reports the DS parameter values estimated for the carbons. The model fits reasonably well the experimental data up to intermediate pressures but it should be taken into account that in general, the DS equation is restricted to describe the initial region of the water vapor isotherm ( $0 < p/p^0 < 0.3$ ).

**Table 6.** Dubinin-Serpinsky (DS) parameters estimated from water adsorption at 30 °C on the studied carbons. The amounts of  $a_s$ ,  $a_{0.6}$ , and  $a_0$  are given in  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Sample	c	$a_0$	k	$a_s$ (0.95)	$a_{0.6}$	$a_0/a_{0.6}$	$(a_0/a_s) \cdot 10^2$	R <sup>2</sup>
RN1	1.77	1.50	0.034	9.09	6.87	0.22	16.5	0.999
RN1P	2.06	0.79	0.027	9.83	7.58	0.10	8.1	1.000
RN1A	2.30	0.90	0.055	8.59	6.35	0.14	10.5	0.999
RN2	1.86	2.45	0.008	27.00	20.54	0.12	9.1	0.999
RN2D5	2.14	1.51	0.019	21.15	14.64	0.10	7.1	1.000
RN2D10	2.26	1.76	0.018	22.04	16.32	0.11	8.0	1.000

The number of primary centers, represented by  $a_0$ , decreases after all the post-treatments, either because of the loss of oxygen surface groups due to heat treatment or due to the unavailability of these groups for water adsorption owing to the acid wash or wet impregnation procedures.

This trend is consistent with the TPD and FTIR analysis for several samples. Nevertheless RN1A shows a lower content of oxygen surface functional groups than that obtained from these techniques. As we have explained above, this clearly suggests that not all of the oxygen content of the samples is available for H<sub>2</sub>O adsorption (see Figure 3).

As suggested by Dubinin,  $a_{0.6}$  represents the amount of water adsorbed near  $p/p^0 = 0.6$  and corresponds in many cases to the monolayer covering the walls of the micropores. Since  $a_{0.6}$  is close to the true surface of these pores (not to be confused with the total micropore volume  $W_0$ ), the ratio  $a_0/a_{0.6}$  represents the fraction of the surface occupied by the primary centers. This ratio, rather than  $a_0$  alone, is a useful parameter for the characterization and comparison of different activated carbons [41].

It is noteworthy that for the impregnated samples the ratio  $a_0/a_{0,6}$  remains constant with respect to the parent sample. Thus the reduction of the number of oxygen functional groups available to water vapor adsorption and the total adsorption capacity decrease in the same way independently of the amine loading for the impregnation, maintaining the proportion of the parent sample.

The DS equation might not be the most suitable model for a detailed description of water adsorption in microporous carbon adsorbents over the whole relative pressure range. Nevertheless, the DS equation showed a fair description of the adsorption of water vapor at low relative pressures thus providing information about the surface oxygen functionalities on the carbons.

### 3.3.2. Dubinin-Astakhov (DA)

Water adsorption isotherms were fitted to the Dubinin-Astakhov (DA) equation [13].

$$N_a = N_{a0} \exp[-(A/E)^n] \tag{2}$$

The experimental data were fitted over a suitable range of  $p/p^0$ , usually from 0.4 to 0.95. The optimum value of  $n$  for the DA equation was calculated by linear regression and selected as the value of  $n$  that minimizes the residual sum of squares.

As an example, the experimental data and model approximation for RN2, RN2D5, and RN2D10 carbons are shown in Figure S7 in the Supplementary Materials. The model fits reasonably well the experimental data in the pressure range evaluated. Table 7 reports the estimated DA parameters for all the studied carbons.

**Table 7.** Parameters estimated from the fitting of the H<sub>2</sub>O adsorption isotherms to the Dubinin-Astakhov (DA) equation.

Sample	H <sub>2</sub> O Adsorption at 30 °C				
	N <sub>a0</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	E (kJ·mol <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>
RN1	8.97	0.16	2.48	2.56	0.994
RN1P	9.36	0.17	3.55	3.33	0.991
RN1A	8.09	0.15	3.03	2.39	0.985
RN2	25.80	0.47	2.85	3.37	0.990
RN2D5	20.12	0.36	2.25	2.48	0.990
RN2D10	21.18	0.38	2.83	2.47	0.987

Estimation of the micropore volume by means of water vapor adsorption together with the liquid water density generally yields lower values than when estimated from other gaseous adsorbates (e.g., nitrogen or carbon dioxide). In such a confined space, molecular packing is not as effective as bulk liquid water. Iiyama *et al.* showed by an X-ray diffraction technique in a slit-shaped carbon nanospace that the adsorbed water has a more ordered structure. This is thought to be an ice-like structure, with a lower density than liquid water [42].

In spite of that, the micropore volume obtained for RN1P was higher (0.17 cm<sup>-3</sup>·g<sup>-1</sup>) than that calculated from nitrogen adsorption (0.11 cm<sup>-3</sup>·g<sup>-1</sup>). Depending on the pore shape and size, the packing of water molecules may not be as effective as that of gases because of the requirement of a correct orientation for hydrogen bonding. As a result, water molecules occupy only a fraction of the micropore volume while gases, such as argon, can occupy effectively the whole volume. In rare cases where micropores are very small, water might access due to its smaller size while argon or nitrogen could not.

Moreover although the estimated micropore volume of RN1 is lower than that reported in the textural characterization, the widening of the pores by means of the heat treatment leads to higher water adsorption on RN1P thereby obtaining an overestimated micropore volume.

In the case of the  $E$  parameter, the data presented in this work suggest that no direct correlation exists between  $E$  and the classical characteristic energy,  $E_0$ , associated with type I isotherms. The highest value is registered for RN1P (3.6 kJ·mol<sup>-1</sup>) and may be ascribed to the volume of micropores of the sample ( $W_{0,N2} = 0.11$ ). This could be explained by the fast filling of the micropores that leads to the cooperative adsorption of clusters in the form of multilayer on the carbon surface. These clusters of water act as secondary active centers by means of hydrogen bonding and increase the value of  $E$  due to their evident affinity. The lower values were obtained for the aminated samples (about 2–3 kJ·mol<sup>-1</sup>) owing to the presence of amine groups that diminish the number of oxygen surface functional groups besides blocking the entrance to the micropores.

Even though water adsorption on the carbons is of type V, the DA equation was insufficient to describe experimental data at low relative pressures. This is because the DA equation only describes the volume filling of micropores at medium and high pressures and does not take into account the presence of surface oxygen functional groups responsible of water vapor adsorption at low pressures.

### 3.3.3. Do-Junpirom-Do (DJD)

Water adsorption isotherms were fitted to the Do-Junpirom-Do (DJD) equation [14].

$$C_{T, adsorption} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{js} \frac{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \quad (3)$$

$$C_{T, desorption} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{js} \frac{K_{\mu} (1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu} (1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \quad (4)$$

The parameters  $S_0$ ,  $K_f$ ,  $\alpha_{\mu}$ ,  $C_{js}$ , and  $K_{\mu}$  of the DJD model were adjusted to minimize the sum of square residuals between the experimental adsorption data and the values calculated using Equation (3) at the adsorption temperature. The portion of the isotherm corresponding to the filling of the micropores ( $p/p^0 > 0.2$ ) was first fitted to obtain  $C_{js}$  and  $K_{\mu}$ ; then, a new optimization was run departing from these preliminary adjusted parameters by fitting all the parameters simultaneously using the total sum of the square residuals of adsorption as the objective function. The value of  $m$  was set to  $m = \alpha_{\mu} + 1$ . The relaxation equilibrium constant for water desorption from the micropores,  $K_{R\mu}$ , was fitted to minimize the sum of square residuals between the experimental desorption data and the values calculated using Equation (4). In order to fit the parent activated carbons, RN1 and RN2, previous results optimized by our research group were used and these values were applied as initial in the fitting of the treated samples [15,39].

Heat treatment reduces the number of oxygen surface functional groups in sample RN1P, leads to a decrease in the micropore volume of the parent carbon (see Table 2) but increases the total water vapor uptake of RN1P. Therefore the parameters  $S_0$  and  $C_{js}$  vary for the heat treated sample RN1P with respect to the parent RN1. Moreover  $C_{js}$  was set to be greater or equal to the physical upper limit (6.08 mmol·g<sup>-1</sup>) which is calculated assuming that all the micropore volume is completely full of liquid water at the adsorption temperature.

In the case of the acid treated sample RN1A and the aminated samples RN2D5 and RN2D10 the values of  $C_{js}$  optimized for the parent activated carbons were set as constants in the fitting. Although these samples present a reduction in microporosity with respect to the parent carbons, their performance in water vapor adsorption only seems to be affected in the pressure range assigned to the contribution of oxygen surface functional groups where they show a decrease in the total water vapor uptake capacity. However, the water vapor uptake corresponding to the filling of micropores remains unaltered with respect to the parent samples. Thus only the parameter  $S_0$  is considered to be affected by the effect of these post-treatments.

The values of the DJD model parameters optimized following the aforementioned criteria can be found in Table 8.

**Table 8.** Do-Junpirom-Do (DJD) parameters for the water vapor adsorption isotherms at 30 °C of the studied carbons.

Sample	$S_0$ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$K_f$	$\alpha_\mu$	$C_{\mu s}$ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$K_\mu$	$K_{R\mu}$	$R^2$
RN1	0.80	33.88	6	6.30	69	1.08	0.997
RN1P	0.55	46.39	6	7.81	82	0.84	0.997
RN1A	0.66	25.69	5	6.30	45	0.43	0.996
RN2	1.62	29.27	8	19.54	281	1.32	0.997
RN2D5	0.63	116.43	5	19.54	26	0.91	0.998
RN2D10	0.82	102.55	5	19.54	38	0.92	0.998

The model prediction with the experimental isotherms at the evaluated temperature for samples RN2, RN2D5, and RN2D10 are presented in Figure S8 in the Supplementary Materials.

It can be observed that the DJD model (Equation (3)) describes adequately the adsorption branch of the isotherms in the entire pressure range at the evaluated temperature. However, the DJD model for desorption (Equation (4)) presents greater deviations from the experimental desorption data: it underestimates the uptake at high pressures, particularly for RN2, which corresponds to the emptying of the widest micropores. This seems to be an intrinsic limitation of the model. Besides, only one parameter ( $K_{R\mu}$ ) was fitted using the experimental desorption data; the rest of the model parameters ( $S_0$ ,  $K_f$ ,  $\alpha_\mu$ ,  $C_{\mu s}$ , and  $K_\mu$ ) were fitted to minimize the sum of square residuals between the experimental adsorption data and the adsorption model (Equation (3)).

The values obtained for  $S_0$  represent between 7% and 30% of the total oxygen content of the carbons, which was to be expected, as not all of the oxygen is available for H<sub>2</sub>O adsorption. The critical size of the water cluster to enter the micropores,  $\alpha_\mu$ , is related to the micropore size and also varies with the concentration of functional groups; when their amount is large the water clusters are small and *vice versa*. This is due to the functional groups that can contribute to stabilize smaller clusters, allowing their confinement within the micropores [14].

Regarding the parent activated carbons, the value of  $\alpha = 6$  obtained for RN1 is relatively low, which is attributed to the narrow size of the micropores of this carbon. In fact, this value is lower than that obtained for RN2 which is produced from the same precursor by activation with CO<sub>2</sub> and presents slightly higher oxygen content but wider micropores (see Table 2).

For parent carbon RN1,  $C_{\mu s}$  represents 57% of the physical upper limit (11.06 mmol·g<sup>-1</sup>). This packing fraction in the micropores is also significantly lower for RN1 than for RN2 (74%), due to the narrower pore size of the carbon activated in air.

Despite that the size of the water cluster for the samples with low content of oxygen surface functional groups should be larger than for the parent carbon, in the case of RN1P the value of  $\alpha$  remains constant. For this carbon, the value of  $C_{\mu s}$  represents 100% of the physical upper limit, due to its poor microporosity development as previously commented within the DA section.

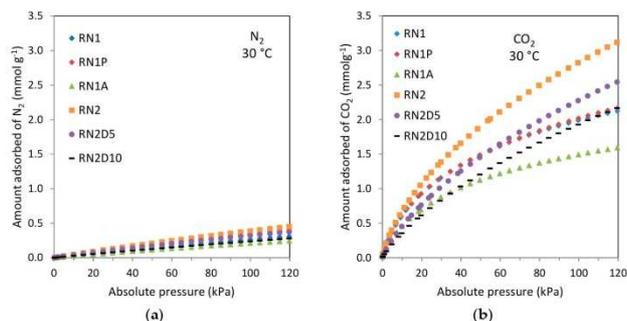
Acid treatment led to a decrease in the size of the water cluster (carbon RN1A) due to the presence of remaining chloride groups that could contribute to stabilize smaller clusters. The number of primary centers represented by  $S_0$  also decreases because of the unavailability of these groups for water vapor adsorption after this treatment.

Likewise, impregnation with amines followed the same trend as acid treatment: decrease in the size of the cluster due to the presence of amine that acts as oxygen surface functional group and stabilizes the clusters inside the pores. Moreover  $S_0$  decreases owing to the effect of the wet impregnation.

In order to describe the water vapor adsorption performance of the studied samples, the main advantages of the DJD model are that it provides a fair description of the adsorption branch in the entire relative pressure range and that it is based on the specific mechanism of water vapor adsorption on carbon materials.

### 3.4. Adsorption Equilibrium of Pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>

The capacity of the carbons to adsorb CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, main components of flue gas streams, was also evaluated. The CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption isotherms of the carbons at 30 °C are presented in Figure 4. All the carbons present greater CO<sub>2</sub> adsorption capacity than N<sub>2</sub> over the entire pressure range. Globally, the N<sub>2</sub> isotherms exhibit linear patterns (Henry-type), characteristic of weak adsorbate-adsorbent interaction forces, whereas the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms can be classified as Type I, *i.e.*, they are representative of stronger adsorbate-adsorbent interactions. This difference can be attributed to the larger quadrupole moment of the CO<sub>2</sub> molecule (about three times that of the N<sub>2</sub> molecule), due to the strong dipole moment of carbonyl bonds [43]. Thus, carbons show greater selectivity towards CO<sub>2</sub>.



**Figure 4.** Equilibrium adsorption isotherms of: (a) N<sub>2</sub> and (b) CO<sub>2</sub> at 30 °C of carbons RN1, RN1P, RN1A, RN2, RN2D5, and RN2D10.

In contrast to the parent carbon, RN2, the aminated samples RN2D5 and RN2D10 present lower CO<sub>2</sub> adsorption capacity over the entire pressure range evaluated. This is mainly due to the contribution of physisorption, which is limited in the case of the modified sorbents owing to the pores being blocked by the amine film. Likewise the activated carbon RN1 presents higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity than the acid washed sample RN1A because of the blocking of the pores by the chloride groups as previously commented. However, heat treatment (RN1P) seems to little influence the CO<sub>2</sub> uptake at 30 °C over the entire pressure range. The widening of the microporosity, as reported in Table 2, even favors a slight increase in the CO<sub>2</sub> uptake of carbon RN1P with respect to RN1 at pressures close to atmospheric.

It is also worth noting that despite their differences in total pore volume, carbons RN1, RN1P, and RN2 show similar CO<sub>2</sub> adsorption capacities (0.78 mmol·g<sup>-1</sup>) in the lower pressure range ( $p < 15$  kPa), conditions particularly relevant for post-combustion CO<sub>2</sub> capture purposes. Regarding N<sub>2</sub> adsorption, there are no significant differences in uptake between the carbons given the unspecific nature of the interaction between N<sub>2</sub> and the carbon surface.

## 4. Conclusions

This study evaluated the changes in surface chemistry and porous texture of biomass-based carbons subjected to different post-treatments and how these impacted their water vapor adsorption performance.

Heat treatment removed most of the oxygen on the carbon surface whereas wet impregnation with amines and acid washing increased it. Similar oxygen surface functionalities were identified in

all the carbons by means of TPD tests and FTIR. Moreover impregnation with amines successfully incorporated nitrogen functionalities by reaction with oxygen moieties of the carbon support. On the other hand, all evaluated post-treatments led to a decrease in surface area and micropore volume.

Independently of the parent carbon (RN1 or RN2) the effect of all post-treatments was a decrease of water vapor adsorption in the first part of the isotherm ( $p/p^0 < 0.2$ ). In the higher pressure ranges, post-treatments also reduced the total water vapor uptake with the exception of heat treatment that led to an increase of 6.8% with respect to the parent carbon. Wet impregnation seems to be the most effective to attain an important reduction in the water vapor adsorption capacity.

The DS equation fitted reasonably well the experimental data in the initial region of the isotherm ( $0 < p/p^0 < 0.3$ ). Therefore it may be a suitable model to assess the contribution of surface oxygen functional groups in the samples. On the other hand, the DA equation satisfactorily describes water vapor adsorption at intermediate pressures governed by the volume filling of micropores. Thus, this equation may also address the micropore volumes from water vapor adsorption data. The Do-Junpirom-Do (DJD) model provides a fair description of water vapor adsorption within the entire pressure range, although it shows certain limitations to reproduce the desorption branch.

It is well known that flue gas from coal-fired power plants contains roughly about 73%–77% N<sub>2</sub>, 15%–16% CO<sub>2</sub>, 5%–7% H<sub>2</sub>O, 3%–4% O<sub>2</sub> and trace amounts of impurities such as SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. Therefore post-combustion flue gas may be saturated with water vapor. In this context, only the Do-Junpirom-Do (DJD) model may adequately describe the adsorption of water vapor. Regarding the performance of the studied biomass based carbons to capture CO<sub>2</sub> under these humid post-combustion capture conditions, acid washing of biomass based carbons can be seen as a potential alternative. The CO<sub>2</sub> uptake at 15 kPa (representative of a coal fired power plant) is slightly reduced with respect to the parent carbon but the H<sub>2</sub>O uptake at pressures close to saturation also noticeably decreases. Nevertheless wet impregnation showed a substantial reduction of water vapor adsorption. There is a trade-off between the reduction of the water uptake and the enhancement of the CO<sub>2</sub> uptake at pressures relevant to post-combustion capture.

**Supplementary Materials:** The following are available online at [www.mdpi.com/1996-1944/9/5/359/s1](http://www.mdpi.com/1996-1944/9/5/359/s1).

**Acknowledgments:** This work was carried out with financial support from the HiPerCap Project of the European Union 7th Framework Programme FP7 (2007–2013; Grant Agreement Number: 60855) and from the Gobierno del Principado de Asturias (PCTI-GRUPIN14-079). N.Q. acknowledges a fellowship from the Gobierno del Principado de Asturias (Programa Severo Ochoa).

**Author Contributions:** Nausika Querejeta conducted the experimental work. Nausika Querejeta, Marta G. Plaza and Covadonga Pevida participated in the work plan and data analysis. Nausika Querejeta, Marta G. Plaza, Fernando Rubiera and Covadonga Pevida discussed the results and contributed to the writing of the manuscript.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

#### Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

CCS	Carbon capture and storage
MOFs	Metal organic frameworks
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo method
ACs	Activated carbons
DS	Dubinin-Serpinsky
DA	Dubinin-Astakhov
DJD	Do-Junpirom-Do
OS	Olive stones
DETA	Diethylenetriamine
BET	Brunauer-Emmett-Teller

TPD	Temperature Programmed Desorption
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

### References

1. Plaza, M.G.; González, A.S.; Pevida, C.; Rubiera, F. Green coffee based CO<sub>2</sub> adsorbent with high performance in postcombustion conditions. *Fuel* **2015**, *140*, 633–648. [CrossRef]
2. Sreenivasulu, B.; Gayatri, D.V.; Sreedhar, I.; Raghavan, K.V. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *41*, 1324–1350. [CrossRef]
3. Li, G.; Xiao, P.; Webley, P.A.; Zhang, J.; Singh, R. Competition of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O in adsorption based CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 1123–1130. [CrossRef]
4. Liu, Y.; Liu, J.; Lin, Y.S.; Chang, M. Effects of water vapor and trace gas impurities in flue gas on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation using ZIF-68. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6744–6751. [CrossRef]
5. Horikawa, T.; Sakao, N.; Do, D.D. Effects of temperature on water adsorption on controlled microporous and mesoporous carbonaceous solids. *Carbon* **2013**, *56*, 183–192. [CrossRef]
6. Salame, I.; Bandoz, T. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 367–374. [CrossRef] [PubMed]
7. Plaza, M.G.; González, A.S.; Rubiera, F.; Pevida, C. Water vapour adsorption by a coffee-based microporous carbon: Effect on CO<sub>2</sub> capture. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 1592–1600. [CrossRef]
8. González, A.S.; Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pevida, C. Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.* **2013**, *230*, 456–465. [CrossRef]
9. Bae, J.-S.; Su, S. Macadamia nut shell-derived carbon composites for post combustion CO<sub>2</sub> capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, *19*, 174–182. [CrossRef]
10. Thiruvankatachari, R.; Su, S.; An, H.; Yu, X.X. Post combustion CO<sub>2</sub> capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2009**, *35*, 438–455. [CrossRef]
11. Thiruvankatachari, R.; Su, S.; Yu, X.X.; Bae, J.-S. Application of carbon fibre composites to CO<sub>2</sub> capture from flue gas. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, *13*, 191–200. [CrossRef]
12. Dubinin, M.; Serpinsky, V. Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents. *Carbon* **1981**, *19*, 402–403. [CrossRef]
13. Stoeckli, F. Recent developments in Dubinin's theory. *Carbon* **1998**, *36*, 363–368. [CrossRef]
14. Do, D.D.; Junpirom, S.; Do, H.D. A new adsorption–desorption model for water adsorption in activated carbon. *Carbon* **2009**, *47*, 1466–1473. [CrossRef]
15. Plaza, M.G.; González, A.S.; Rubiera, F.; Pevida, C. Evaluation of microporous biochars produced by single-step oxidation for postcombustion CO<sub>2</sub> capture under humid conditions. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 693–702. [CrossRef]
16. Plaza, M.G.; González, A.S.; Pis, J.J.; Rubiera, F.; Pevida, C. Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO<sub>2</sub> capture. *Appl. Energy* **2014**, *114*, 551–562. [CrossRef]
17. Plaza, M.G.; González, A.S.; Pevida, C.; Pis, J.J.; Rubiera, F. Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. *Appl. Energy* **2012**, *99*, 272–279. [CrossRef]
18. Bedia, J.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T. Water vapour adsorption on lignin-based activated carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 548–557. [CrossRef]
19. Ahmad, F.; Daud, W.M.A.W.; Ahmad, M.A.; Radzi, R. The effects of acid leaching on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*)-shell based activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, *91*, 1028–1038. [CrossRef]
20. Cosnier, F.; Celzard, A.; Furdin, G.; Bégin, D.; Maréché, J.F.; Barrès, O. Hydrophobisation of active carbon surface and effect on the adsorption of water. *Carbon* **2005**, *43*, 2554–2563. [CrossRef]
21. Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Rivera-Utrilla, J. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon* **1998**, *36*, 145–151. [CrossRef]
22. Shafeeyan, M.S.; Daud, W.M.A.W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *89*, 143–151. [CrossRef]
23. Samaras, P.; Diamadopoulos, E.; Sakellariopoulos, G.P. The effect of demineralization on lignite activation. *Carbon* **1991**, *29*, 1181–1190. [CrossRef]

24. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J.J. CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel* **2007**, *86*, 2204–2212. [CrossRef]
25. Bhatnagar, A.; Hogland, W.; Marques, M.; Sillanpää, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 499–511. [CrossRef]
26. Hahn, M.W.; Steib, M.; Jentys, A.; Lercher, J.A. Mechanism and Kinetics of CO<sub>2</sub> Adsorption on surface bonded amines. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4126–4135. [CrossRef]
27. Xu, X.; Song, C.; Andréßen, J.M.; Miller, B.G.; Scaroni, A.W. Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *62*, 29–45. [CrossRef]
28. Ottaway, M. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel* **1982**, *61*, 713–716. [CrossRef]
29. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. [CrossRef]
30. Stoeckli, F. Dubinin’s theory and its contribution to adsorption science. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 2265–2272. [CrossRef]
31. Stoeckli, H.F. On the theoretical foundation of the Dubinin-Astakhov equation. *Carbon* **1981**, *19*, 325–326. [CrossRef]
32. Stoeckli, F.; Ballerini, L. Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* **1991**, *70*, 557–559. [CrossRef]
33. Samaras, P.; Diamadopoulos, E.; Sakellariopoulos, G.P. Acid treatment of lignite and its effect on activation. *Carbon* **1994**, *32*, 771–776. [CrossRef]
34. Calahorra, C.; Cano, T.; Serrano, V. Effect of acid and heat treatments on surface area and porosity of a Spanish coal with high mineral matter content. *Fuel* **1987**, *66*, 479–485. [CrossRef]
35. Lee, C.S.; Ong, Y.L.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W. Impregnation of palm shell-based activated carbon with sterically hindered amines for CO<sub>2</sub> adsorption. *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 558–564. [CrossRef]
36. Khalil, S.H.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W. Study on the improvement of the capacity of amine-impregnated commercial activated carbon beds for CO<sub>2</sub> adsorbing. *Chem. Eng. J.* **2012**, *183*, 15–20. [CrossRef]
37. Martín, C.F.; Plaza, M.G.; Pis, J.J.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Centeno, T.A. On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *74*, 225–229. [CrossRef]
38. Sham, M.-L.; Kim, J.-K. Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments. *Carbon* **2006**, *44*, 768–777. [CrossRef]
39. Plaza, M.G.; González, A.S.; Pevida, C.; Rubiera, F. Influence of water vapor on CO<sub>2</sub> adsorption using a biomass-based carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15488–15499. [CrossRef]
40. Veneman, R.; Zhao, W.; Li, Z.; Cai, N.; Brillman, D.W.F. Adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on supported amine sorbents. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 2336–2345. [CrossRef]
41. Stoeckli, H.F.; Kraehenbuehl, F.; Morel, D. The adsorption of water by active carbons, in relation to the enthalpy of immersion. *Carbon* **1983**, *21*, 589–591. [CrossRef]
42. Lagorsse, S.; Campo, M.C.; Magalhães, F.D.; Mendes, A. Water adsorption on carbon molecular sieve membranes: Experimental data and isotherm model. *Carbon* **2005**, *43*, 2769–2779. [CrossRef]
43. Plaza, M.G.; García, S.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Pevida, C. Evaluation of ammonia modified and conventionally activated biomass based carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents in postcombustion conditions. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *80*, 96–104. [CrossRef]



© 2016 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

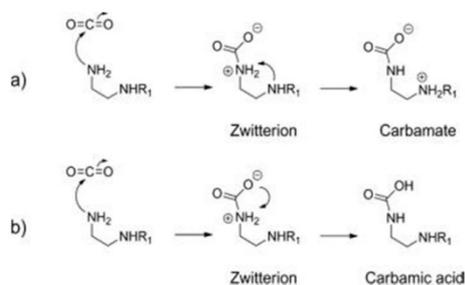


## Supplementary Materials: Water Vapor Adsorption on Biomass Based Carbons under Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Conditions: Effect of Post-Treatment

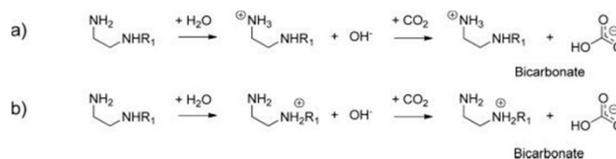
Nausika Querejeta, Marta G. Plaza, Fernando Rubiera and Covadonga Pevida

### 1. Methods for the Modification of Activated Carbon

#### Impregnation with Amines



**Figure S1.** CO<sub>2</sub> adsorption on bifunctional amines (primary and secondary amine groups) via: (a) the carbamate mechanism and (b) the formation of carbamic acid.



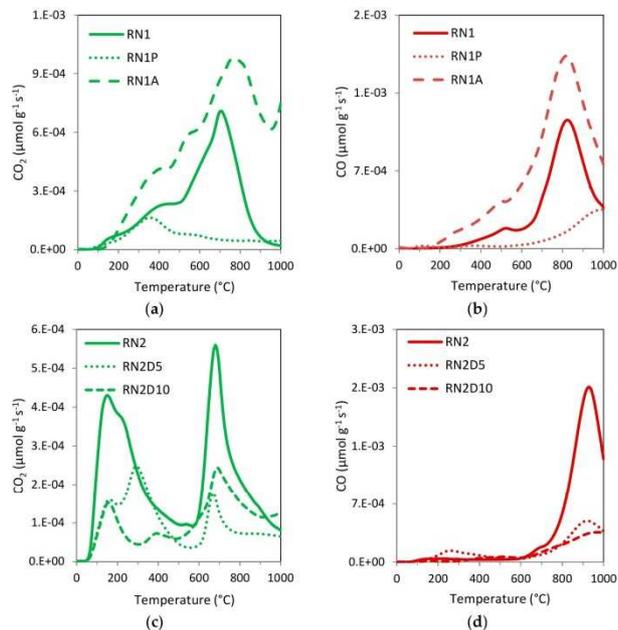
**Figure S2.** CO<sub>2</sub> adsorption on bifunctional amines by formation of bicarbonates via: (a) primary and (b) secondary amine groups.

### 2. Characterization of the Samples

#### 2.1. Temperature Programmed Desorption (TPD)

Temperature programmed desorption (TPD) tests were carried out in a thermogravimetric analyzer, Setaram TGA92, coupled to an Omnistar™ mass spectrometer from Pfeiffer Vacuum. Around 20 mg of carbon sample were placed in a platinum crucible (100 μL) and heated from ambient temperature to 1000 °C (heating rate of 15 °C·min<sup>-1</sup>) under flowing Argon (50 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>). Prior to these measurements calibration tests with calcium oxalate were carried out. It is well known that upon heating in inert atmosphere, the oxygen surface complexes of carbonaceous materials decompose, releasing CO<sub>2</sub> and CO. CO<sub>2</sub> results from the decomposition of carboxyls, lactones and anhydrides, while CO comes from anhydrides, phenols, carbonyls, quinones, and pyrones. Mass to charge (*m/z*) values of 18, 28, and 44 were monitored with the mass spectrometer to account for the evolution of H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub>, respectively. Scientific data analysis and graphing software was used to fit the TPD curves with GaussianAmp peaks. There was no baseline subtraction.

Figure S3 shows the TPD plots ( $\text{CO}_2$  and CO evolution) for the initial carbons and the samples subjected to post-treatment.



**Figure S3.** Temperature programmed desorption (TPD) profiles for the studied carbons: (a)  $\text{CO}_2$  evolution of RN1, RN1P, and RN1A; (b) CO evolution of RN1, RN1P, and RN1A; (c)  $\text{CO}_2$  evolution of RN2, RN2D5, and RN2D10; (d) CO evolution of RN2, RN2D5, and RN2D10.

For sample RN1 the shoulder in the  $\text{CO}_2$  profile at 600 °C indicates the presence of peroxides [1] and the main peak located at 719 °C is assigned to more stable oxygenated groups, such as lactones [2]. Moreover, at very low temperatures, around 215 °C, there is a first peak associated with strong carboxylic acid groups and a second peak at 365 °C that corresponds to less acidic carboxylic groups [1]. Maximum CO-desorption takes place at around 820 °C and is ascribed to the evolution of carbonyls and quinones; at 973 °C CO desorption continues due to the decomposition of pyrone and chromene groups, whose contributions are difficult to isolate [2]. Similarly, CO desorption also occurs at lower temperature, around 490 °C, and may be due to the thermal decomposition of carbonyl groups in  $\alpha$ -substituted ketones and aldehydes [3].

The main peak in the  $\text{CO}_2$ -profile appears at 349 °C and it is associated to less acidic carboxylic groups [1]. Likewise the main peak in the CO-profile is located at 999 °C and is related with pyrone and chromene groups [2]. The appearance of small CO desorption peaks at low temperatures, 125 and 362 °C respectively, may be due to the thermal decomposition of carbonyl groups in  $\alpha$ -substituted ketones and aldehydes [3].

Due to the acid treatment anhydrides are generated in RN1A by the reorganization of oxygen surface groups (527 °C). Anhydrides can be formed from the dehydration of two neighboring

carboxylic groups, and decompose generating CO and CO<sub>2</sub> simultaneously. However, it can be observed that the CO<sub>2</sub> peak tends to appear shortly before the CO peak. In fact, the decomposition of carboxylic anhydrides is not a simultaneous process: a CO<sub>2</sub> molecule desorbs in first place and is then followed by the CO one. Nevertheless, they are usually considered to be simultaneous [4]. The main peak in the CO<sub>2</sub>-profile appears at 780 °C and it is associated to lactone groups [3]. In the CO-profile the main peak is located at 823 °C and it is ascribed to carbonyl and quinone groups [2]. In addition, the appearance of a small CO peak at low temperature (364 °C) may be due to the thermal decomposition of carbonyl groups in  $\alpha$ -substituted ketones and aldehydes [3]. On the other hand, desorption of oxygen groups in the form of CO and CO<sub>2</sub> continues above 1000 °C.

The CO<sub>2</sub> profile of RN2 shows its main peak at 680 °C followed by a large tail with a characteristic peak at 753 °C. They are attributed to the same group located on different energetic sites [5,6]. These are assigned to lactones [2,3]. At very low temperatures, around 156 °C, there is a first peak associated with strong carboxylic acid groups and a second peak at 273 °C that corresponds to less acidic carboxylic groups [1]. The main peak of CO desorption takes place at around 929 °C, preceded by an earlier peak at 800 °C. Different CO-evolving groups, as previously commented, may account for this: pyrone and chromene groups as well as the carbonyls and quinones, respectively. Similarly, CO desorption also occurs at lower temperature, around 700 °C, being assigned to phenol groups [2]. The appearance of small CO desorption peak at low temperatures 333 °C, may be due to the thermal decomposition of carbonyl groups in  $\alpha$ -substituted ketones and aldehydes [3].

For the RN2 samples impregnated with amines the rate of mass loss is also presented in Figure S4 since amines are known to be very labile compounds. The three first peaks in the DTG curve are due to the amine solution ( $T < 500$  °C) whereas above 600 °C the mass loss is attributed to the carbonaceous support. More precisely, the first peak (~100 °C) is related to the evolution of physically adsorbed water at low temperatures, the second peak (~200 °C) is mostly ascribed to methanol evolution, the solvent used in the wet impregnation procedure, and, finally, the third peak (~400 °C) is attributed to NH<sub>3</sub> evolved from the decomposition of the immobilized amine groups [7].

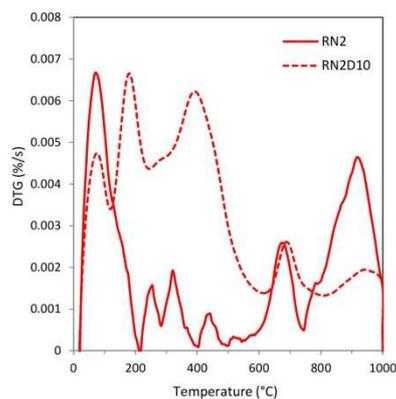


Figure S4. Thermal stability of the impregnated sample RN2D10.

For RN2D5 the main peak in the CO<sub>2</sub> profile may correspond to less acidic carboxylic groups that evolve at 299 °C [1] while for RN2D10 the main CO<sub>2</sub> peak shifted down to 698 °C followed by a large tail with a characteristic peak at 892 °C, are attributed to the same group located on different

energetic sites [5,6] corresponding to lactones [2,3]. In the CO profiles for both RN2D5 and RN2D10 the main peak is assigned to pyrone and chromene groups evolving at around 960 °C [2]. Also the appearance of two small CO desorption peaks at lower temperatures for RN2D5 and RN2D10 may be due to the thermal decomposition of carbonyl groups in  $\alpha$ -substituted ketones and aldehydes [3].

## 2.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

Infrared spectra were collected with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  using a Nicolet 8700 Fourier Transform Infrared spectrometer with a DTGS detector. Before each measurement, the instrument was run to collect the background, which was then automatically subtracted from the sample spectrum. Discs were prepared by compressing mixtures of 0.33 wt% of finely ground carbon with KBr.

The FTIR spectra of the carbons are shown in Figure S5.

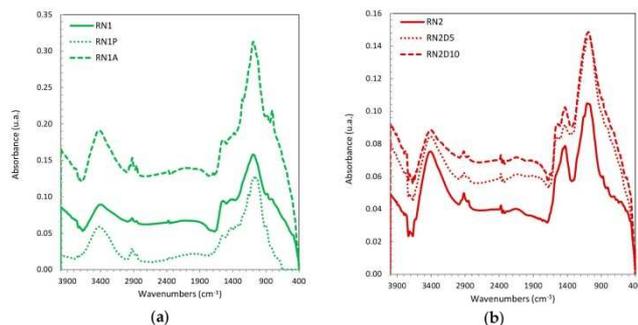


Figure S5. FTIR spectra of the samples studied: (a) RN1 and (b) RN2 carbons.

The peak at around 3400  $\text{cm}^{-1}$  might be attributed to the presence of -OH groups of water molecules in the KBr or to moisture within the measurement chamber; nevertheless, it may also be an indicative of the stretching vibrations of -OH of the carboxylic groups (COOH) [8]. Twin peaks at 2860 and 2920  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of C-H in  $\text{CH}_2$  groups [8–10]. A peak near 1550  $\text{cm}^{-1}$  has been identified as due to the stretching vibrations of aromatic C=C bonds which are polarized by oxygen atoms bound near one of the C atoms [11]. In the range 1000–1450  $\text{cm}^{-1}$ , absorbance is a consequence of the presence of various forms of oxygen surface groups such as -OH groups in phenol and carboxyl structures, C-O-C vibrations in ether structures, and thermally stable carboxyl-carbonate structures [12]. Thus, the peak in the 1180–1000  $\text{cm}^{-1}$  region can be attributed to the presence of C-O-C groups whereas the peak at 1430  $\text{cm}^{-1}$  may be due to the presence of  $\text{CH}_3$  [8].

For the amine impregnated carbons the increase in the spectral bands corresponding to the peak at 1085–1100  $\text{cm}^{-1}$  and 1560–1616  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to C-N stretching vibrations and N-H bending, respectively, which supports the presence of primary and secondary amine groups. Additionally the increase in the bands at 1280  $\text{cm}^{-1}$  and at 779–800  $\text{cm}^{-1}$  may be related to C-N stretching vibration and to NH wagging vibration, respectively [13].

## 3. Semi-Empirical and Theoretical Models for Water Vapor Adsorption

### 3.1. Dubinin-Serpinsky (DS)

It is widely accepted that water adsorption on activated carbons takes place in three different steps: (i) chemisorption of water molecules around adsorption centers, functional groups containing

oxygen [14,15]; (ii) growth of clusters around the chemisorbed water molecules by means of hydrogen bonding; and (iii) micropore filling when the water clusters have reached a critical size and have enough dispersive energy to enter the micropores [15]. Once the water cluster has entered the micropore, it leaves a free active center for adsorption of new water molecules, and adsorption continues until the porous structure is completely filled and the active centers are surrounded by water molecules forming water clusters. One of the early attempts to explain water adsorption isotherms was made by Dubinin and Serpinsky [14]. According to their statements, the main cause for water adsorption is the primary adsorption centers and the further hydrogen bond formation with other water molecules. The Dubinin-Serpinsky (DS) [16] equation takes the following form:

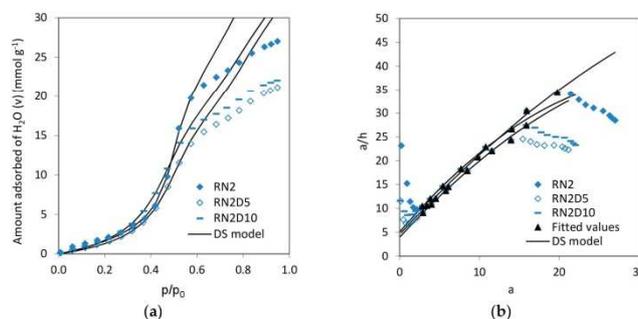
$$p/p^0 = \frac{a}{c(a_0 + a)(1 - ka)} \tag{1}$$

where  $a$  is the adsorption at  $p/p^0$ ;  $a_0$  is the adsorption on primary centers;  $k$  is a constant which takes into account the decrease in active adsorption centers with increasing adsorption; and  $c$  is a kinetic constant related to the ratio of the adsorption and desorption rate constants. In fact, following the Dubinin approach, the isotherm is expressed in the form:

$$a p^0/p = A_1 + A_2 a - A_3 a^2 \tag{2}$$

The isotherm parameters are estimated by simultaneous solution of the identities as follows:

$$A_1 = ca_0, A_2 = c(1 - a_0k), A_3 = ck \tag{3}$$



**Figure S6.** Dubinin-Serpinsky fitting of water adsorption data at 30 °C for carbons RN2, RN2D5 and RN2D10: (a) experimental and fitted water vapor isotherms; (b) DS equation fit, where  $h = p/p^0$ .

3.2. Dubinin Astakhov (DA)

Stoeckli *et al.* showed that the adsorption branch of the water isotherm in microporous carbons, usually of type V, could also be described by the classical equation of Dubinin and Astakhov [17].

$$N_a = N_{a0} \exp[-(A/E)^n] \tag{4}$$

In this expression,  $N_a$  represents the amount of water adsorbed in mmol·g<sup>-1</sup> at temperature  $T$  and relative pressure  $p/p^0$ ;  $N_{a0}$  is the limiting amount adsorbed in the micropores,  $A = RT \ln(p^0/p)$  and  $n$  and  $E$  are characteristics of the system under investigation. The low values of  $E$  observed for water (typically between 0.8 and 2–3 kJ·mol<sup>-1</sup>) are responsible for the change from the classical type I isotherm, observed for organic vapors, to the S-shaped water isotherm.

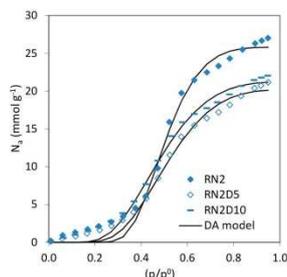


Figure S7. Dubinin-Astakhov fitting of water adsorption isotherms at 30 °C for carbons RN2, RN2D5 and RN2D10.

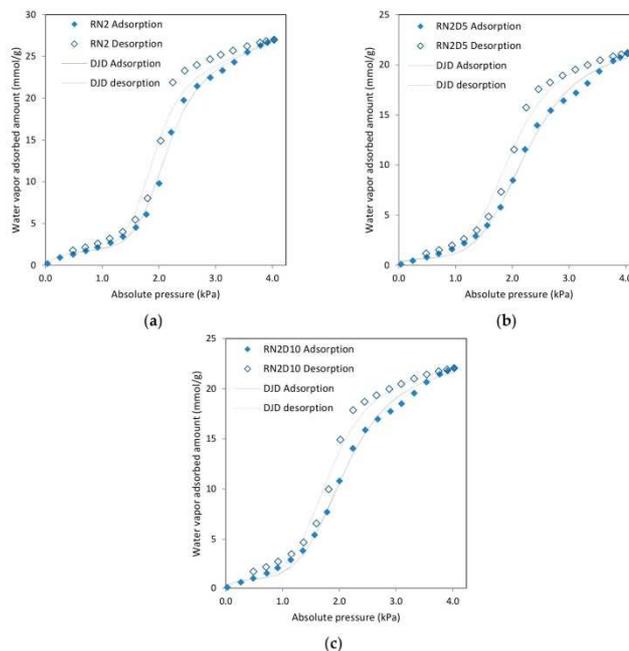
3.3. Do-Junpirom-Do (DJD)

One of the most complete models to describe the adsorption of H<sub>2</sub>O on carbon materials is the Horikawa-Do model [18] propounded in 2011, which is an extension of previous adsorption models by Do et al [15]. This model attempts to overcome the limitations of previous models by describing the adsorption and desorption of water vapor in the entire relative pressure range. Due to the highly microporous character and the absence of mesoporosity in the carbons under evaluation the Horikawa-Do model can be reduced to the model proposed by Do, Junpirom and Do (DJD) in 2009 [19] as follows:

$$C_{T,adsorption} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \tag{5}$$

$$C_{T,desorption} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m nx^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu} (1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu} (1 + K_{R\mu}) \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \tag{6}$$

where  $C_{T,adsorption}$  is the total amount of H<sub>2</sub>O adsorbed at a relative pressure  $x$  corresponding to the adsorption branch,  $S_0$  is the concentration of the functional groups on the carbon surface,  $K_f$  is the chemisorption equilibrium constant ( $K_f = K/K_p$ , where  $K$  is the equilibrium constant for adsorption and desorption per unit functional group and  $K_p$  is the equilibrium constant for adsorption and desorption of water which adsorbs on the functional group),  $m$  represents the maximum number of water molecules that could form around one single functional group,  $C_{\mu s}$  is the saturation concentration in the micropores,  $K_{\mu}$  is the micropore equilibrium constant,  $\alpha_{\mu}$  represents the critical size of the water cluster to enter the micropores,  $C_{T,desorption}$  is the total amount of H<sub>2</sub>O that remains adsorbed at a relative pressure  $x$  corresponding to the desorption branch, and  $K_{R\mu}$  is the relaxation equilibrium constant for water desorption from the micropores.



**Figure S8.** Goodness of fit of the Do-Junpirom-Do (DJD) model to the experimental adsorption isotherms of water vapor on: (a) RN2; (b) RN2D5, and (c) RN2D10.

**References**

1. Zielke, U.; Hüttinger, K.J.; Hoffman, W.P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* **1996**, *34*, 983–998.
2. Figueiredo, J.; Pereira, M.F.; Freitas, M.M.; Órfão, J.J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379–1389.
3. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. Characterization of active sites on carbon catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4110–4115.
4. Bleda-Martínez, M.J.; Lozano-Castelló, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon* **2006**, *44*, 2642–2651.
5. Zhou, J.-H.; Sui, Z.-J.; Zhu, J.; Li, P.; Chen, D.; Dai, Y.-C.; Yuan, W.-K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* **2007**, *45*, 785–796.
6. Marchon, B.; Tysse, W.T.; Carrazza, J.; Heinemann, H.; Somorjai, G.A. Reactive and kinetic properties of carbon monoxide and carbon dioxide on a graphite surface. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5744–5749.
7. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Fermoso, J.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *92*, 601–606.
8. Keramati, M.; Ghoreyshi, A.A. Improving CO<sub>2</sub> adsorption onto activated carbon through functionalization by chitosan and triethylenetetramine. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2014**, *57*, 161–168.

9. Vuković, G.; Marinković, A.; Obradović, M.; Radmilović, V.; Čolić, M.; Aleksić, R.; Uskoković, P.S. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8067–8075.
10. Vuković, G.D.; Marinković, A.D.; Čolić, M.; Ristić, M.D.; Aleksić, R.; Perić-Grujić, A.A.; Uskoković, P.S. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* **2010**, *157*, 238–248.
11. Boehm, H. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon* **2002**, *40*, 145–149.
12. Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Mueden, A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with  $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_5$ . *Carbon* **1997**, *35*, 1619–1626.
13. Laginhas, C.; Nabais, J.M.V.; Titirici, M.M. Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *226*, 125–132.
14. Dubinin, M.M. Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon* **1980**, *18*, 355–364.
15. Do, D.D.; Do, H.D. A model for water adsorption in activated carbon. *Carbon* **2000**, *38*, 767–773.
16. Dubinin, M.; Serpinsky, V. Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents. *Carbon* **1981**, *19*, 402–403.
17. Stoeckli, F. Recent developments in Dubinin's theory. *Carbon* **1998**, *36*, 363–368.
18. Horikawa, T.; Sekida, T.; Hayashi, J.; Katoh, M.; Do, D.D. A new adsorption–desorption model for water adsorption in porous carbons. *Carbon* **2011**, *49*, 416–424.
19. Do, D.D.; Junpirom, S.; Do, H.D. A new adsorption–desorption model for water adsorption in activated carbon. *Carbon* **2009**, *47*, 1466–1473.

---

## 5.2 Producción sostenible de ACs biomásicos para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión

### 5.2.1 Introducción

Tras el estudio sobre la adsorción de vapor de agua en los diferentes carbones activados pudimos concluir que todas las estrategias orientadas a la reducción de la primera irían en detrimento de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones.

Partiendo de esta premisa, la siguiente estrategia fue desarrollar carbones aún más específicos para captura de CO<sub>2</sub> mediante la optimización de sus características químicas y texturales. Para ello, se exploró un nuevo método de producción que permitiese controlar y optimizar el proceso para adaptar el producto final a nuestro interés particular. En este contexto, la obtención de precursores carbonosos mediante carbonización hidrotermal supone una nueva ruta para desarrollar carbones activados con una porosidad y química superficial controladas [86]–[90].

Por otra parte, los residuos de café postconsumo (residuos lignocelulósicos con un alto contenido de humedad) constituyen un residuo de la industria alimentaria muy abundante a nivel mundial. El uso de los mismos como precursor biomásico para la producción de carbones activados, ya sea mediante activación física o química, ha sido una de las líneas desarrolladas recientemente por nuestro grupo de investigación [56], [58]. De hecho, las investigaciones condujeron al desarrollo de una metodología sostenible y de bajo coste para la producción de adsorbentes de CO<sub>2</sub> que fue objeto de patente (número de patente ES2526259). Por tanto, las características de los residuos de café postconsumo y su potencial para ser usados como precursores biómasicos en la obtención de carbones activados, los convirtió en unos excelentes candidatos para la evaluación del tratamiento de carbonización hidrotermal.

El presente Apartado 0 se centra en evaluar la efectividad de la carbonización hidrotermal de residuos de café postconsumo para el desarrollo de carbones activados

específicos para captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión. Para optimizar las principales variables involucradas en el proceso HTC (acrónimo del inglés *Hydrothermal Carbonization*), temperatura y tiempo de residencia, se planteó un Diseño de Experimentos/Metodología de Superficie de Respuesta (DoE/RSM), empleando como variable respuesta la captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados resultantes evaluada en condiciones de postcombustión (50 °C, 10% CO<sub>2</sub>).

El trabajo desarrollado ha sido recogido en la siguiente publicación:

- N. Querejeta, M. V. Gil, F. Rubiera, and C. Pevida, “Sustainable coffee-based CO<sub>2</sub> adsorbents: toward a greener production via hydrothermal carbonization,” *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 309–323, April 2018. DOI: 10.1002/ghg.1740

### 5.2.2 Estudio preliminar

Antes de emplear la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) se realizaron pruebas preliminares para simplificar el número de variables a tener en cuenta durante el proceso de carbonización hidrotermal. Para ello, se fijaron la temperatura y el tiempo de residencia en 180 °C y 12 h, y se evaluaron otras dos variables: relación biomasa/agua, partiendo únicamente de la humedad intrínseca de los residuos de café postconsumo (67%) o adicionando 10 mL de agua destilada, y adición de peróxido de hidrógeno al medio de reacción para mejorar la química superficial de los hidrochares y su posterior activación. Los hidrochares obtenidos se denominaron HC12, HC15 y HCP, respectivamente.

Como ya se ha indicado en el Capítulo 4, los residuos de café postconsumo fueron conformados en pélets previamente a su tratamiento hidrotermal. Con el objetivo de optimizar el desarrollo de una adecuada estructura porosa de los pélets de hidrochar producidos, se evaluaron también distintas condiciones de activación en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Se consideraron dos temperaturas, 700 y 800 °C, y dos tiempos de activación, 1 y 4 h.

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados obtenidos, en condiciones representativas de una corriente gas de chimenea (50 °C, ~10 kPa de CO<sub>2</sub>), fue evaluada en termobalanza siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.6.1.

### 5.2.3 Optimización del proceso HTC mediante RSM

Una vez acotadas las condiciones de activación y las variables implicadas en el proceso HTC, se aplicó la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) para evaluar el efecto combinado de la temperatura y el tiempo de residencia del tratamiento HTC sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión de los carbones activados. Para ello, se llevaron a cabo los 13 experimentos definidos por el diseño factorial completo de tres niveles, descrito en el apartado 4.3.3. Tomando como variables independientes la temperatura y el tiempo de residencia, este diseño involucró nueve puntos factoriales y cuatro réplicas adicionales del punto central. Los intervalos de valores de temperatura y tiempo de residencia contemplados fueron: 120-240 °C y 3–12 h, respectivamente. La Tabla 5.8 resume las condiciones utilizadas para la realización de los experimentos HTC en el marco de este diseño factorial.

**Tabla 5.8** Condiciones contempladas para la realización de los 13 experimentos HTC.

Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (h)
120	3,0
	7,5
	12,0
180	3,0
	7,5
	12,0
240	3,0
	7,5

Al igual que en el estudio preliminar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, a 50 °C y una presión parcial de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 10 kPa, de los carbones obtenidos se evaluó en termobalanza.

#### 5.2.4 Preparación del carbón óptimo

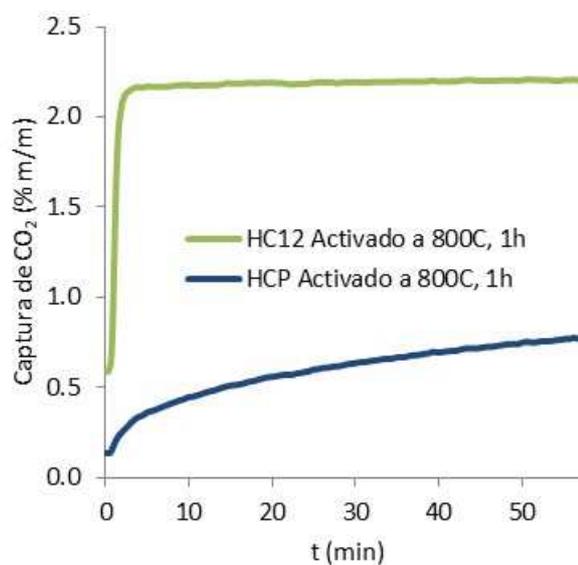
Finalmente, para evaluar el potencial de esta nueva ruta (carbonización hidrotermal y posterior activación en CO<sub>2</sub>) de obtención de carbones activados derivados de residuos de café postconsumo, se produjeron un lote de carbón en las condiciones HTC optimizadas y otro lote mediante el procedimiento de patente mencionado anteriormente (patente ES2526259). Los carbones activados obtenidos fueron denominados HC-Co y AC-Co, respectivamente.

Ambos carbones fueron caracterizados completamente para evaluar y comparar su comportamiento frente a la adsorción de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión. Esta caracterización incluyó la determinación de su composición química por medio de análisis inmediato y elemental, y el estudio de su porosidad mediante isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a -196 y 0 °C, respectivamente. También se evaluaron, por supuesto, sus capacidades de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión (50 °C, ~10 kPa de CO<sub>2</sub>).

#### 5.2.5 Compendio de resultados

Respecto a la optimización de las condiciones de activación, el incremento de temperatura de 700 a 800 °C supuso un aumento de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> para el mismo carbón derivado del hidrochar HC15 de un 23,89%, motivado por un mayor desarrollo de la microporosidad. Sin embargo, cuando a esta temperatura de 800 °C se incrementó el tiempo de activación del hidrochar HC12 de 1 a 4 h, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> apenas se vió afectada. Por tanto, las condiciones óptimas de activación en CO<sub>2</sub> seleccionadas fueron 800 °C y 1 h.

Atendiendo a las variables que influyen en el tratamiento HTC, se observó que el carbón derivado del hidrochar HC12 adsorbe un 12% más de  $\text{CO}_2$  que el derivado del hidrochar HC15 en cuya preparación se adicionaron 10 mL de agua destilada. Por lo tanto, el aumento de la relación biomasa/agua (b/w), entendido como la adición de agua al proceso HTC, parece obstaculizar el desarrollo de la microporosidad con la consiguiente disminución de la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de los carbones. Del mismo modo, la adición de peróxido de hidrógeno al proceso provocó una disminución de la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  del 64,71% respecto al carbón derivado de HC12. Esto es debido a que durante la carbonización hidrotermal, además de la solubilización de compuestos orgánicos, también se producen sustancias alquitranadas que podrían bloquear la porosidad [172]. Por este motivo, como se puede observar en la Figura 5.10, el carbón derivado del hidrochar HCP muestra una cinética de adsorción de  $\text{CO}_2$  significativamente más lenta.



**Figura 5.10** Comportamiento cinético durante la adsorción de  $\text{CO}_2$  de los carbones derivados de los hidrochares HC12 y HCP

Tras este análisis preliminar se determinó que las condiciones óptimas para obtener adsorbentes de CO<sub>2</sub> a partir de residuos de café postconsumo mediante un proceso HTC eran:

- Relación biomasa/agua (1:2): sin adición de agua.
- Condiciones de activación en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 800 °C y 1 h.

Durante la etapa de realización de los 13 experimentos involucrados en el diseño factorial se observó que la apariencia de los hidrochares evolucionaba desde una coloración marrón madera a un tono negro carbón, siendo más pronunciado este cambio con el aumento del tiempo de residencia y/o la temperatura [173], [174]. Además, en condiciones más severas de tiempo o temperatura, la separación hidrochar sólido-fase líquida estaba más definida debido a que el sólido se vuelve más hidrófobo [88]. Esto permite que la deshidratación física sea más fácil y, como resultado, disminuye el contenido de humedad de los hidrochares.

La intensidad del tratamiento HTC se evaluó por medio del factor de severidad ( $R_0$ ), definido mediante la siguiente expresión:

$$R_0 = t \times \exp\left(\frac{T - 100}{14.75}\right) \quad (51)$$

donde  $t$  es el tiempo de residencia expresado en horas y  $T$  es la temperatura en °C.

**Tabla 5.9** Factor de severidad y rendimiento del hidrochar calculados para todas las condiciones HTC evaluadas en el diseño factorial de experimentos.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	$R_0$ (log)	HY (%)
120	3,0	1,07	99,30
120	7,5	1,46	84,29
120	12,0	1,67	95,21
180	3,0	2,83	66,71
180	7,5	3,23	72,20

---

180	12,0	3,43	74,31
240	3,0	4,60	59,59
240	7,5	5,00	53,23
240	12,0	5,20	54,09

---

La Tabla 5.9 resume los valores logarítmicos de  $R_0$  calculados para todas las condiciones evaluadas durante los experimentos. Este índice incrementa su valor a medida que las condiciones del tratamiento HTC son más severas, alcanzando su valor máximo a la mayor temperatura y tiempo de residencia. Sin embargo, para una temperatura determinada, apenas varía su valor cuando el tiempo se incrementa de 3 a 12 h. Por otro lado, para un mismo tiempo, el aumento de temperatura de 120 a 240 °C genera un incremento del 331% en el valor de  $R_0$ . A la vista de estos resultados, el tiempo de residencia durante el tratamiento HTC no sería una variable de peso en el proceso.

Habiendo confirmado que la intensidad del tratamiento HTC está relacionada con la severidad de las condiciones, se asumió que la pérdida de masa también guarda dicha relación. Por esta razón, se determinaron los rendimientos de los hidrochares (HY, acrónimo del inglés *Hydrochar Yield*) de acuerdo con la expresión:

$$HY = \frac{w_{hydrochar}}{w_{bio}} \times 100 \quad (52)$$

donde  $w_{bio}$  y  $w_{hydrochar}$  denotan, respectivamente, la masa inicial de la biomasa húmeda y la masa final del hidrochar después del filtrado y secado en horno (véase Tabla 5.8).

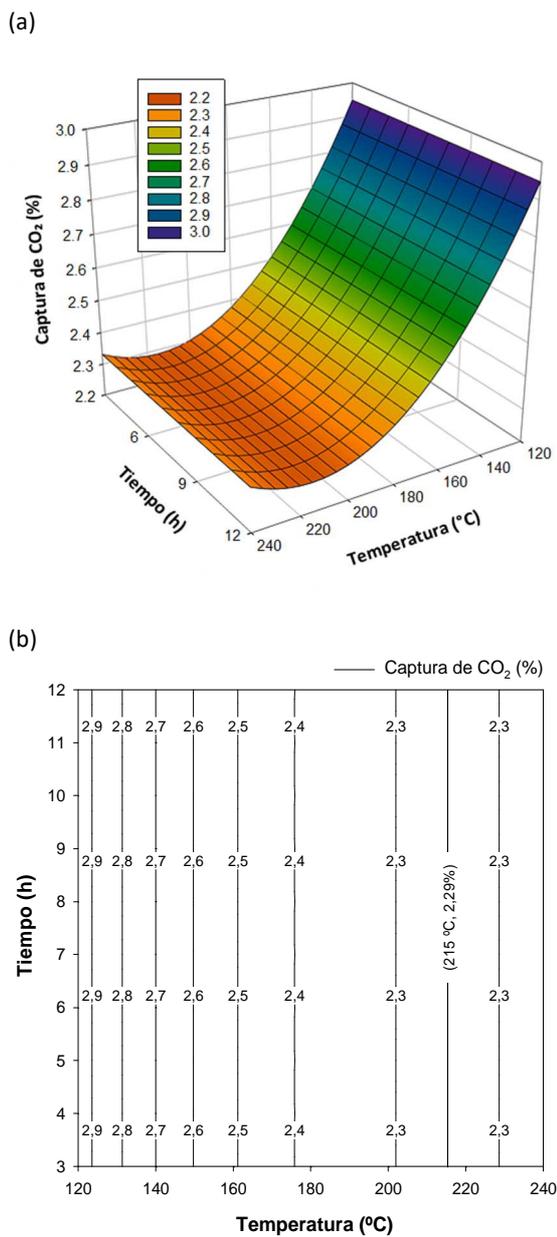
De este modo, se observó que para un tiempo de residencia dado, el rendimiento del hidrochar disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, la variación del rendimiento sólido con el tiempo, para una temperatura determinada, es menos pronunciada.

Por tanto, se puede concluir que en el contexto de las condiciones de operación evaluadas en este trabajo, el efecto de la temperatura parece ser predominante [93], [173], [175]–[178]. En cualquier caso, ambas variables fueron estudiadas más a fondo mediante la

metodología RSM para evaluar y corroborar su efecto sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. La expresión obtenida para la correspondiente superficie de respuesta se muestra en la ecuación (53):

$$\begin{aligned} \text{Captura de CO}_2 \text{ postcombustión (\% m/m)} \\ = 5.6626 - 0.3136T + 0.0007T^2 \end{aligned} \quad (53)$$

La Figura 5.11 muestra la superficie de respuesta y el gráfico de contorno para la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones postcombustión (50 °C y ~10 kPa de CO<sub>2</sub>) en función de las variables independientes estudiadas: temperatura y tiempo de residencia del tratamiento HTC.



**Figura 5.11** Superficie de respuesta (a) y gráfico de contorno (b) para la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión en función de la temperatura y el tiempo de HTC.

Las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> apenas varían con el tiempo de residencia para una temperatura seleccionada del tratamiento HTC. Por tanto, el tiempo de residencia tiene un efecto no significativo. Por el contrario, la variable respuesta, captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, está fuertemente influenciada por la temperatura del tratamiento HTC. Por lo tanto, en la región experimental estudiada, la temperatura es el parámetro dominante y se ha descartado la existencia de un efecto combinado temperatura-tiempo de residencia sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. En este contexto, las condiciones óptimas de HTC que dan lugar a la mayor adsorción de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión son 120 °C y 3 h. Se alcanza una captura máxima de 2,95% en masa (véase Figura 5.11b). Comparando con otros valores reportados en la literatura para diferentes adsorbentes carbonosos obtenidos mediante activación física y testados en condiciones similares de postcombustión (50 °C, 10 kPa de CO<sub>2</sub>) encontramos que, un carbón activado comercial, como es el Norit R2030, presenta una capacidad de captura en estas condiciones de un 1,91% en masa, mientras que otros adsorbentes, como son los pélets de serrín de pino o los obtenidos a partir de un hidrochar mezcla (1:1) de serrín de pino y una microalga (espirulina liofilizada o chlorella), alcanzan capacidades de captura de 2,29, 2,73 y 2,43% en masa, respectivamente [177]. Por otro lado, si la comparación se realiza con un carbón obtenido mediante activación química de un hidrochar de residuos de cerveza, este último alcanza un máximo de 2,2% en masa [178]. Por tanto, el carbón activado obtenido en este trabajo presenta una capacidad de captura mejorada entre un 8 y un 54% con respecto a los adsorbentes mencionados.

Una vez establecido el óptimo, se procedió a la producción de sendos lotes de carbones activados, uno correspondiente al óptimo obtenido vía carbonización hidrotermal y posterior activación con CO<sub>2</sub>, HC-Co, y otro siguiendo el procedimiento desarrollado bajo patente, AC-Co. Ambos fueron caracterizados completamente para evaluar y comparar sus rendimientos frente a la adsorción de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión.

A pesar de que HC-Co se produjo en dos etapas, en términos de rendimiento este procedimiento resulta mucho más ventajoso. La activación en una etapa de AC-Co conduce a una mayor pérdida de masa y, por tanto, a un menor rendimiento de sólido.

En cuanto a su composición, como cabría esperar, la muestra HC-Co muestra un mayor contenido de humedad y un enriquecimiento en su contenido de carbono del 7,3% con respecto a AC-Co. Sin embargo, dada la naturaleza exotérmica del tratamiento HTC, los contenidos de oxígeno e hidrógeno se ven reducidos a la mitad [181] (véase Tabla 5.10).

**Tabla 5.10** Análisis químico y textural de los carbones activados HC-Co y AC-Co

Muestra	Humedad (% m/m)	Análisis químico (% m/m, daf <sup>1</sup> )				Adsorción de N <sub>2</sub> (-196 °C)		Adsorción de CO <sub>2</sub> (0 °C)	
		C	H	N	O	V <sub>p</sub> <sup>2</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>3</sup>	W <sub>0</sub> <sup>2</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>
HC-Co	13,3	88,9	0,7	4,0	6,4	0,34	801	0,29	0,54
AC-Co	5,7	82,4	1,4	4,1	12,1	0,23	534	0,23	0,52

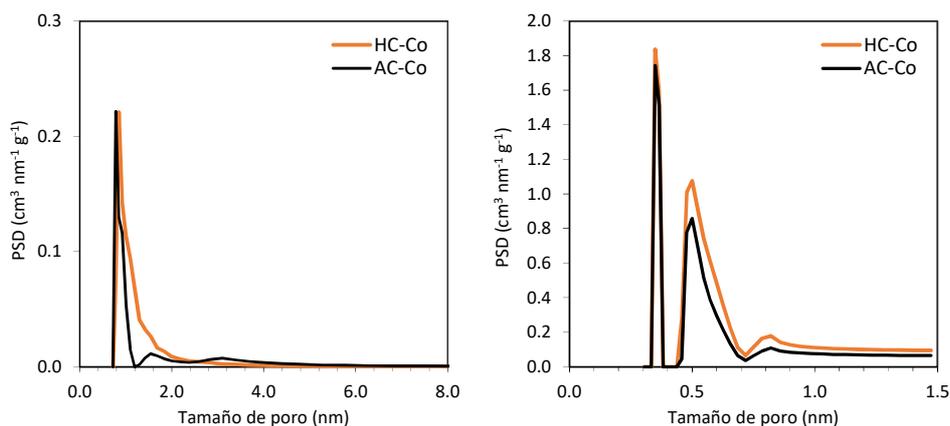
<sup>1</sup> base libre de cenizas;

<sup>2</sup> V, W en cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>; <sup>3</sup> S en m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; <sup>4</sup> L<sub>0</sub> en nm.

Atendiendo a la caracterización textural, ambos carbones activados presentan isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de CO<sub>2</sub> a 0 °C de tipo I, características de materiales microporosos. La distribución de tamaños de poro (PSD) de AC-Co es, sin embargo, mucho más estrecha, como puede observarse en la Figura 5.12a al aplicar el modelo QSDFT de distribución de tamaños de poro a las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. HC-Co, por su parte, presenta una mayor contribución de poros más anchos (> 1 nm). Por tanto, la carbonización hidrotermal tiende a promover el desarrollo de poros más anchos durante la posterior activación en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Asimismo, también conduce a áreas superficiales BET mayores y a un aumento en el volumen total de poros (véase Tabla 5.10).

(a)

(b)



**Figura 5.12** Distribuciones de tamaños de poro: (a) QSDFT para N<sub>2</sub> a -196 °C y (b) NLDFT para CO<sub>2</sub> a 0 °C.

Sin embargo, en el rango de porosidad menor de 1 nm, correspondiente a la adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C, ambos carbones activados muestran una distribución de tamaños de poro similar, aunque HC-Co presenta mayor volumen de microporos estrechos (Figura 5.12b).

Tras estimar la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones postcombustión (50 °C y ~10 kPa de CO<sub>2</sub>) de ambas muestras, se observa que el carbón HC-Co muestra un rendimiento superior al carbón AC-Co (véase Tabla 5.11).

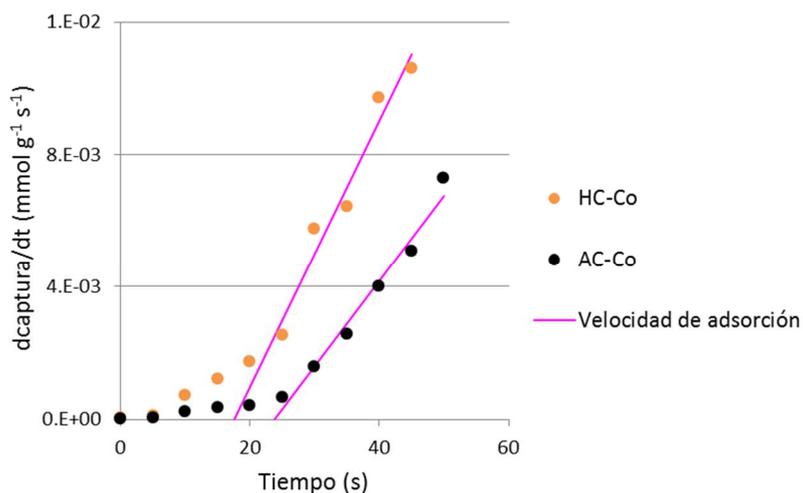
**Tabla 5.11** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones preparados a partir de residuos de café postconsumo.

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% en masa)
HC-Co	3,01
AC-Co	2,71

En resumen, la combinación de una gran cantidad de ultramicroporos, efectivos para la adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones parciales (condiciones de captura postcombustión), y una cantidad significativa de microporos más anchos que facilitan el transporte de CO<sub>2</sub>, convierten a HC-Co en un adsorbente ideal para la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión. De

hecho, este carbón mostró un comportamiento superior a AC-Co viendo incrementada su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en un 10%.

Para evaluar la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> de ambas muestras, se representó la velocidad del incremento de masa durante la etapa de adsorción frente al tiempo, tomando como masa de referencia la de la muestra al final de la etapa de inicial de acondicionamiento en N<sub>2</sub> a 50 °C (véase Figura 5.13).



**Figura 5.13** Velocidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbonos HC-Co y AC-Co.

Ambos carbonos presentaron dos etapas bien diferenciadas, que pueden atribuirse al transporte de CO<sub>2</sub> a través de la microporosidad: el primer tramo correspondería a la difusión en los supermicroporos (mayores de 0,7 nm) y el segundo, al transporte en la ultramicroporosidad (por debajo de 0,7 nm), donde el potencial de adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub> es mayor debido al efecto de superposición de las paredes de los microporos [55].

Bajo esta premisa, los datos experimentales correspondientes a la segunda etapa se ajustaron a un modelo lineal. Asumiendo que la pendiente corresponde a la velocidad de

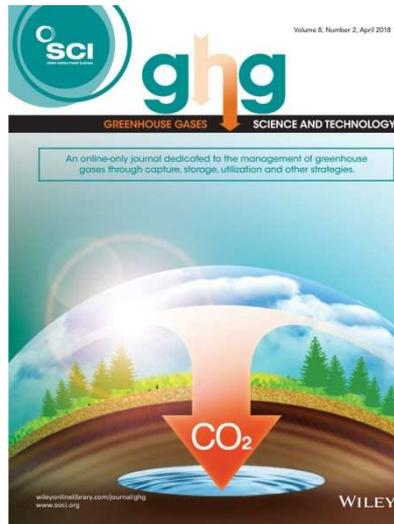
adsorción de CO<sub>2</sub> en los ultramicroporos, los valores del ajuste mostraron una mayor velocidad de adsorción para la muestra HC-Co.

De esta manera se puede concluir que la distribución de tamaños de poro más ancha de HC-Co favorece la difusión de CO<sub>2</sub> hacia el interior de los poros y, por tanto, mejora su cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> (velocidad de adsorción 56% superior a AC-Co).

### 5.2.6 Conclusiones

Las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados presentados en este apartado son las siguientes:

- Se han desarrollado adsorbentes a partir de residuos de café postconsumo, con un buen rendimiento para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, mediante carbonización hidrotermal y posterior activación con CO<sub>2</sub>.
- La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> disminuye con la adición de agua y peróxido de hidrógeno al medio de reacción durante el tratamiento HTC.
- La metodología de superficie de respuesta estableció la temperatura de carbonización hidrotermal como el parámetro determinante del proceso.
- El valor máximo de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 50 °C y una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 10 kPa, 2,95% en masa, se obtuvo tras HTC a 120 °C durante 3 h.
- El carbón activado HC-Co muestra un comportamiento para la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión superior respecto al carbón AC-Co, producido mediante activación en una sola etapa. Esto sólo puede atribuirse al efecto positivo del tratamiento HTC.



## Publicación 2

**Sustainable coffee-based CO<sub>2</sub> adsorbents: toward a greener production via hydrothermal carbonization.**

---

N. Querejeta, M. V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida  
*Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 309–323, April 2018



# Sustainable coffee-based CO<sub>2</sub> adsorbents: toward a greener production via hydrothermal carbonization

**Nausika Querejeta**, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain  
**M. Victoria Gil**, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway  
**Fernando Rubiera and Covadonga Pevida** , Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain

**Abstract:** Activated carbons for adsorption of CO<sub>2</sub> under flue gas conditions were prepared by means of hydrothermal carbonization (HTC) and subsequent CO<sub>2</sub> activation of spent coffee grounds. The HTC of the samples consisted of their heating at moderate temperature with a high water content in autoclave. A preliminary screening concluded that 1:2 biomass/water ratio (spent coffee grounds as received) and no chemicals added during HTC with further activation in CO<sub>2</sub> at 800°C for 1 h are suitable conditions to produce the CO<sub>2</sub> adsorbents. In addition, the response surface methodology (RSM) successfully evaluated the combined effect of HTC temperature and dwell time, to maximize the CO<sub>2</sub> capture capacity within the experimental region. Both the lowest temperature and dwell time (120°C, 3 h) resulted in the maximum CO<sub>2</sub> capture capacity (2.95 wt.%). Two activated carbons (ACs) were then produced: one via hydrothermal carbonization optimized by means of response surface methodology (RSM) followed by CO<sub>2</sub> activation (HC-Co) and the other one by single-step CO<sub>2</sub> activation as described in the Group's patent ES2526259 (AC-Co). Analysis of the features and performances of the two ACs revealed superior chemical and textural characteristics on HC-Co for CO<sub>2</sub> adsorption under post-combustion capture conditions; HTC process is the sole responsible of this enhancement. Moreover, the proposed methodology to produce CO<sub>2</sub> adsorbents from spent coffee grounds represents a more energy-efficient approach. © 2017 Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd.

**Keywords:** coffee grounds; hydrothermal carbonization; activated carbon; Response Surface Methodology; post-combustion CO<sub>2</sub> capture

## Introduction

Adsorption is one of the separation technologies that are being considered for CO<sub>2</sub> capture applications.<sup>1</sup> Carbon adsorbents with a low

carbon footprint can be produced at a low cost from renewable and globally available sources (e.g. biomass from agricultural residues or food industry by-products) through relatively simple heat treatment processes.<sup>2</sup> The primary difference between the terms

Correspondence to: Covadonga Pevida, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, c/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain.  
 E-mail: cpevida@incar.csic.es

Received June 20, 2017; revised September 17, 2017; accepted September 27, 2017  
 Published online at Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/ghg.1740



© 2017 Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd. | *Greenhouse Gas Sci Technol.* 8:309–323 (2018); DOI: 10.1002/ghg

309

biochar and hydrochar lies in the application. Biochar is typically produced as a solid by-product in a dry carbonization process like pyrolysis and used for soil amendment and, more recently, carbon sequestration;<sup>3</sup> hydrochar is produced as slurry (a two-phase mixture of solid and liquid) via hydrothermal carbonization (HTC) for further thermochemical conversion (e.g. to a biofuel).<sup>4–9</sup>

Hydrothermal carbonization (HTC) has been appointed as an attractive process due to its simplicity, low-cost, and CO<sub>2</sub> efficiency; it can also be classified as 'green' since it does not involve organic solvents, catalysts, or surfactants.<sup>7</sup> By combining moderate temperature and pressure, HTC is generally performed with water acting as solvent, reactant, and even catalyst or catalyst precursor and hence does not require active drying of feedstock.<sup>10</sup> Biomass can be hydrothermally treated in a range of conditions: sub and supercritical conditions according to the critical temperature (374°C) and pressure (22 MPa) of water.<sup>11</sup> Usually pressure is not controlled and the autogenic process is built up with the saturation vapor pressure of water (subcritical-water) at the reaction temperature.<sup>12</sup> During HTC, the carbohydrate components from biomass are broken up and dissolved in water, following a complex cascade of aldol-reactions, cycloadditions, and condensations, to obtain a carbon-rich solid product. This process is energetically favorable when compared to traditional pyrolysis, because it uses milder conditions, does not need previous drying of the precursors and is exothermic; in fact, the heat released by HTC reactions contributes to one-third of the energy needs to complete the process.<sup>13</sup>

In addition, the high conversion efficiency, elimination of pre-drying requirement, and relatively low operating temperature make HTC a particularly suitable conversion technique for the production of hydrochar from wet biomass feedstock.<sup>14–17</sup>

For a given feedstock, the main variables influencing the process, the product distribution, and the properties of the hydrochar produced are temperature, pressure, dwell time, and ratio biomass/water, as well as the eventual addition of chemicals to the reaction media.<sup>18</sup> It has been found that the temperature has the strongest influence on the process<sup>18–23</sup> whereas the dwell time has been identified as less important on HTC, especially if long dwell times are used. However, it is worth mentioning that the effect of the dwell time

on HTC is subjected to significant variation depending on the raw material and on the values set for the other variables (such as temperature). In this way, different authors report an upward or downward evolution of the HTC solid yield, or even an absence of effect, depending on the experimental conditions.<sup>18</sup>

HTC has recently been proposed as a versatile way to produce carbon precursors of activated carbons with tunable surface chemistry and porosity.<sup>24–28</sup> Other studies<sup>13,29</sup> have also reported that hydrochars have good self-binding properties, which is very interesting for their subsequent conformation. Since the application of an adsorbent for a given adsorption process is so highly dependent not only on its porosity but also on its surface chemistry,<sup>30,31</sup> the possibility of controlling the process to tailor the final product would be of particular interest.<sup>13</sup>

In our group, the development of microporous carbon adsorbents with potential use as CO<sub>2</sub> adsorbents has been a main research topic for many years. The use of spent coffee grounds (lignocellulosic residue with a high moisture content) as raw biomass precursor to produce suitable adsorbents, either through chemical or physical activation was one of our challenging projects<sup>13,32</sup> since coffee grounds constitute a very abundant residue from the food industry. These studies finally resulted in the issue of a patent (patent no. ES2526259). Patent ES2526259 discloses an environmentally benign and low-cost methodology to produce CO<sub>2</sub> adsorbents from spent coffee grounds.

The characteristics of the spent coffee grounds and the potential shown by the coffee-derived carbons to adsorb CO<sub>2</sub> pave the way to explore alternative routes to produce coffee-based carbon adsorbents. Therefore, the present study focuses on assessing the effectiveness of HTC of spent coffee grounds to develop promising activated carbons (ACs) for CO<sub>2</sub> adsorption operating under flue gas conditions.

First, HTC process variables were optimized following the Design of Experiments/Response Surface Methodology (DoE/RSM) approach: the effect of main variables of HTC (temperature, dwell time) on the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the produced activated carbons, under flue gas conditions, was evaluated. To produce a carbon adsorbent, hydrochars were activated using CO<sub>2</sub> as reactive gas. RSM is a particularly useful strategy for investigating interactions between variables, which would be hard to verify by a classical

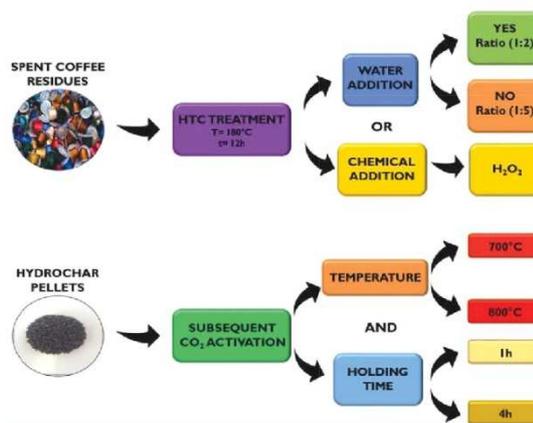


Figure 1. Scheme of the preliminary testing to fit the number of independent variables involved in the HTC process and optimize the development of microporosity in the hydrochar derived activated carbons.

'one variable at a time' approach. This methodology involves the design of experiments and multiple regression analysis as tools to assess the effects of two or more independent variables on dependent variables.<sup>33</sup> Recently, a number of works have been published on the application of RSM to matters related with the CO<sub>2</sub> adsorption process performance,<sup>34,35</sup> but only a small number of works are devoted to the production of CO<sub>2</sub> adsorbents.<sup>36</sup>

Recent studies dealing with spent coffee grounds<sup>37–41</sup> use HTC for the extraction of different compounds such as polysaccharides, proteins, phenolic compounds and minerals, among others, that can be of value for application in food, cosmetic, and pharmaceutical areas.<sup>42</sup> Nevertheless, to the best of authors' knowledge, HTC of spent coffee grounds has not been previously investigated for the production of precursors of activated carbons. To assess the potential of the hydrothermal carbonization and subsequent CO<sub>2</sub> activation for the production of spent-coffee-based CO<sub>2</sub> adsorbents, the performance of a carbon produced under optimized HTC conditions is compared to a carbon produced by means of the patent's procedure mentioned above (patent ES2526259).

## Materials and methods

### Precursor material

The biomass used as starting material were solid coffee residues recovered from spent Nespresso® capsules. It is important to note that the raw material is employed as received, with its intrinsic humidity (67 wt.%).

### Preliminary testing

Before applying the RSM, screening tests were performed to adjust the number of independent variables involved in the process and thus simplify the design of the experiments. In this way, maintaining the HTC temperature and the HTC dwell time constant (180°C, 12 h), two variables were preliminary evaluated in the hydrothermal carbonization process: biomass/water ratio (b/w) and the addition of chemicals to the reaction media (Fig. 1). Moreover, to tailor the development of microporosity in the hydrochars during subsequent CO<sub>2</sub> activation, the preliminary experiments also involved the testing of both activation temperature (700 and 800°C) and activation holding time (1 and 4 h), as can be seen in Fig. 1.

### Biomass/water ratio

The influence of biomass/water mass ratio (b/w) was assessed considering two scenarios: with and without water addition, 1:2 and 1:5 ratios, respectively.

HTC was performed in a stainless-steel autoclave (Parr, Moline, IL, USA). A known amount of spent coffee grounds ( $10.0 \pm 0.1$  g) was introduced in a 45 cm<sup>3</sup> Teflon vessel (unstirred) and, depending on the targeted biomass/water ratio, no water was added in the case of 1:2 b/w ratio and 10 cm<sup>3</sup> of distilled water were mixed with raw biomass for the 1:5 b/w ratio case. Then, the Teflon vessel was sealed, placed into the autoclave, and heated up inside an air oven to the selected temperature (180°C), during the chosen processing time (12 h). Carbonization takes place under self-generated pressure with the vapor pressure of water at the corresponding reaction temperature. Once the reaction time was reached the autoclave was cooled down to room temperature inside the air oven. The hydrochars produced were then rinsed by adding 100 cm<sup>3</sup> of distilled water (to remove as much of the aqueous products as possible), recovered by filtration (in order to remove residual moisture), and finally dried at 100°C overnight. The hydrochars were denoted HC12 and HC15, where HC stands for hydrothermal carbonization, whereas 12 and 15 correspond to the biomass/water ratio; for instance, HC12 represents an HC made from spent coffee grounds with 1:2 biomass/water ratio.

### Addition of chemicals to the reaction media

It can be expected that oxidative surface modification of raw lignocellulosic biomass with an oxidizing agent may result in enhanced formation of oxygen functional groups (OFGs), thereby leading to improved activation.<sup>43</sup> In our case, ( $10.0 \pm 0.1$  g) of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 wt.%) were added to ( $10.0 \pm 0.1$  g) of spent coffee grounds and subjected to hydrothermal treatment in the same equipment and conditions described in the section, Biomass/water ratio. The hydrochar produced was denoted HCP where HC represents hydrothermal carbonization, and P indicates the addition of hydrogen peroxide.

### Activation procedure

The hydrochars produced, which present a fine particle size, were conformed into pellets with a diameter of 4 mm and a height of 3 mm using a single stamping tablet machine. No binder was added during the

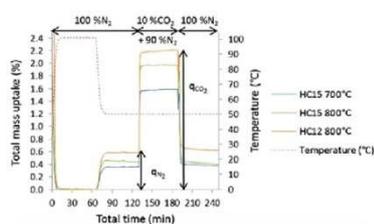


Figure 2. Total mass uptake vs. time (full experiment). Scheme of the different stages performed during the CO<sub>2</sub> capture capacity experiment.

pelletization process.<sup>1</sup> The pellet shaped coffee hydrochars were physically activated in a single stage,<sup>32,44</sup> with a stream of 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of CO<sub>2</sub> at different temperatures (700 and 800°C) and different holding times (1 and 4 h), using a Setaram TGA 92 thermogravimetric analyzer. The heating rate used to reach the temperature set point was 5°C min<sup>-1</sup>. This methodology has been previously validated in our group.<sup>35</sup>

### CO<sub>2</sub> capture capacity: gravimetric tests

CO<sub>2</sub> capture capacities of the pellet-shaped coffee-based activated carbons were estimated in conditions representative of post-combustion capture (50°C and low partial pressure of CO<sub>2</sub>) by means of a thermogravimetric analyzer TGA/DSC1 STARe System from Mettler Toledo following the procedure described elsewhere.<sup>45</sup> The CO<sub>2</sub> capture capacity experiments were performed as shown in Fig. 2: after an initial conditioning step at 100°C and subsequent cooling down to 50°C in N<sub>2</sub> flow, the sample is exposed to a mixture of 10% CO<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>.

We have confirmed that the total mass uptake, here represented by  $q_{CO_2}$  (Fig. 2), corresponds to the CO<sub>2</sub> adsorption capacity as determined from the adsorption isotherm of CO<sub>2</sub> at 50°C and 10 kPa.

### Study of hydrothermal carbonization treatment using RSM

Once the variables to be included in the design of experiments were defined by the preliminary screening tests, RSM was applied to evaluate the combined effect of the temperature (T) and dwell time (t) during the HTC treatment on the CO<sub>2</sub> capture capacity of the

**Table 1.** Levels of the independent variables, i.e., HTC temperature (T) and dwell time (t), in the three-level full factorial design.

Run	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>
	coded	coded	T (°C)	t (h)
1	-1	-1	120	3.0
2	-1	0	120	7.5
3	-1	1	120	12.0
4	0	-1	180	3.0
5	0	0	180	7.5
6	0	1	180	12.0
7	1	-1	240	3.0
8	1	0	240	7.5
9	1	1	240	12.0
10	0	0	180	7.5
11	0	0	180	7.5
12	0	0	180	7.5
13	0	0	180	7.5

activated carbons. The objective of the study was to determine the optimum values of HTC temperature and dwell time that would maximize the CO<sub>2</sub> capture capacity of the resultant activated carbons under flue gas conditions (50°C, 10 kPa). The levels of the independent variables, T and t, determine the operating conditions at which the experiments must be carried out.

In this work, a three-level full factorial design was chosen that involved 13 experiments, which are shown in Table 1, including nine factorial points and four additional replicas at the center of the design by means of which it was possible to estimate the experimental error associated. All the experiments were performed in random order.

The levels of the independent variables, HTC temperature and dwell time, were coded so that variables with different units or of different orders of magnitude could be compared independently of their units. Codification of the levels of the variables consisted in transforming each studied real value into coordinates inside a scale with dimensionless values, which are proportional to their location in the experimental space. In Table 1, the coded values of the independent variables are shown in the first two columns. It has to be born in mind that hydrochars were submitted to subsequent CO<sub>2</sub> activation at

**Table 2.** Experimental values of CO<sub>2</sub> capture capacity for all the activated carbons using the three-level full factorial design.

Run	CO <sub>2</sub> capture capacity (wt. %)
1	3.01
2	2.79
3	2.97
4	2.20
5	2.58
6	2.00
7	2.52
8	2.20
9	2.32
10	2.57
11	2.30
12	2.34
13	2.36

800°C-1 h prior to CO<sub>2</sub> adsorption measurements. The experimental values obtained for the response variable, CO<sub>2</sub> capture capacity at 50°C and 10 kPa, are presented in Table 2.

The mathematical-statistical treatment of the experimental data by fitting a polynomial function and the evaluation of the fitness of the model by analysis of variance (ANOVA) were carried out by following the procedures explained elsewhere.<sup>36</sup>

Response surface and contour plots were generated using the software SigmaPlot 13.0. In this way, it was possible to obtain the optimum values for each studied independent variable that would maximize the response in the experimental region studied.

#### Preparation of spent coffee grounds ACs

In order to accomplish the second part of the study, two activated carbons from spent coffee grounds were prepared according to our patent's procedure (AC-Co) and to the optimized HTC conditions as defined by the RSM study (HC-Co).

Sample denoted AC-Co was produced by means of CO<sub>2</sub> activation in a single stage. An amount of 40.0 ± 0.1 g of spent coffee grounds conformed in pellets were loaded in a quartz reactor (I.D. 3.8 cm) and activated in a CO<sub>2</sub> flow rate of 370 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. The heating rate used was 5°C min<sup>-1</sup> and the temperature of activation and holding time were set at 700°C-8 h.

**Table 3. Textural characterization performed from physical adsorption of N<sub>2</sub> at –196°C and of CO<sub>2</sub> at 0°C.**

Physical adsorption of N <sub>2</sub> at –196°C		
Total pore volume	V <sub>p</sub>	Amount of N <sub>2</sub> adsorbed at a relative pressure of 0.99
Surface area	BET	Brunauer-Emmett-Teller equation <sup>50</sup>
Micropore volume	W <sub>0</sub>	Dubinin-Radushkevich (DR) equation assuming a density of the adsorbed phase of 0.808 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> and a cross sectional area of 0.162 nm <sup>2</sup> <sup>51</sup>
Micropore surface area	S <sub>OR</sub>	
Average micropore width	L <sub>0</sub>	Stoeckli-Ballerini equation <sup>52</sup>
Pore size distribution	PSD	Quenched Solid State Functional Theory (QSDFT) assuming slit pore model.
Physical adsorption of CO <sub>2</sub> at 0°C		
Micropore volume	W <sub>0</sub>	Dubinin-Radushkevich (DR) equation assuming a density of the adsorbed phase of 1.023 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> and a cross sectional area of 0.187 nm <sup>2</sup> <sup>51</sup>
Micropore surface area	S <sub>OR</sub>	
Average micropore width	L <sub>0</sub>	Stoeckli-Ballerini equation <sup>52</sup>
Pore size distribution	PSD	Non-local Density Functional Theory (NLDFT) assuming a slit pore model.

Prior to activation the residue was air-dried at 100°C for 4 h to remove excess water.

Sample denoted HC-Co was prepared in two stages. First, a known amount of spent coffee grounds (10.0 ± 0.1 g) was subjected to HTC treatment under the optimized conditions defined by the RSM study. Then, 2.4 g of hydrochar conformed into pellets was loaded in a quartz reactor (I.D. 2.1 cm) and subjected to activation in CO<sub>2</sub> with a flow rate of 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. The heating rate used was 5°C·min<sup>-1</sup> and the temperature of activation and holding time were set at 800°C–1 h.

#### Characterization of the ACs

**Chemical analysis.** The prepared activated carbons were subjected to proximate and ultimate analyses to determine the chemical composition. Proximate analysis was conducted in a Setaram TAG24 thermogravimetric analyzer<sup>46</sup> according to the UNE 32-004-84 standard. The carbon, hydrogen, and nitrogen contents were determined in a LECO CHNS-932 analyzer and the oxygen content in a LECO VTF-900 analyzer.

**Pore structure characteristics.** The porosity of the activated carbons was fully characterized by means of physical adsorption of N<sub>2</sub> at –196°C, in a Micromeritics ASAP 2010, and adsorption of CO<sub>2</sub> at

0°C, in a Micromeritics TriStar 3000. The samples were outgassed at 100°C under vacuum overnight prior to adsorption measurements. The use of both adsorbates, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, provides complementary information about the porous texture of the samples: the adsorption of CO<sub>2</sub> at 0°C and up to 1 bar is restricted to pores narrower than 1 nm, whereas N<sub>2</sub> adsorption at –196°C covers wider pore sizes but presents diffusion limitations in the narrower pores. A summary of the employed methodology for textural characterization is included in Table 3.

## Results and discussion

### Preliminary testing

The CO<sub>2</sub> capture capacity (50°C, 10 kPa) of the activated carbons prepared in the thermobalance was determined in a Mettler Toledo TGA/DSC 1 thermogravimetric analyzer, as described previously in the section, CO<sub>2</sub> capture capacity: gravimetric tests.

First, a series of activated carbons were prepared by activation of hydrochar HC15 following the procedure described in the section, Activation procedure, at two different temperatures (700 and 800°C) with a holding time of 1 h. As can be seen in Fig. 3(a), the CO<sub>2</sub> capture capacity experiments an increase of 23.89% only due to the raise in the temperature of activation from 700 to 800°C; this suggests a greater development of

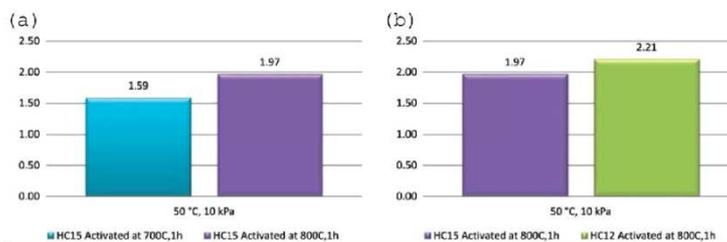


Figure 3. CO<sub>2</sub> mass uptake (wt.%) under a gas stream composed of 90% N<sub>2</sub> and 10% CO<sub>2</sub> at 50°C. Effect of: (a) activation temperature and (b) biomass/water ratio during HTC.

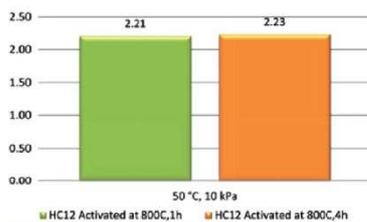


Figure 4. CO<sub>2</sub> mass uptake (wt.%) under a gas stream composed of 90% N<sub>2</sub> and 10% CO<sub>2</sub> at 50°C. Effect of holding time on activation.

microporosity at 800°C that leads to enhanced adsorption capacities. In view of these results, a second series of activated carbons were prepared by activation of hydrochar HC12 at the optimum temperature (800°C) but selecting two different holding times, 1 and 4 h. Figure 3(b) shows the comparison of the HTC activated carbons derived from HC12 and HC15 after CO<sub>2</sub> activation at 800°C-1 h. It can be observed that the HC12 derived carbon adsorbs 12% more CO<sub>2</sub> than the HC15 derived sample.

Nevertheless, the holding time raise from 1 to 4 h barely affects the CO<sub>2</sub> capture capacity of the prepared HTC carbons as can be observed in Fig. 4. Thus, it is concluded that water addition to the process and hence the increase in biomass/water ratio, hinders the development of microporosity and diminishes the CO<sub>2</sub> capture capacity of the derived carbons; on the other hand, activation time barely contributes to the proposed target being the temperature the key parameter of the activation of HTC carbons.

Jain et al. reported the use of hydrogen peroxide in the hydrothermal treatment of coconut shells<sup>43</sup> as a good reactant to increase the number of oxygen functional groups and hence enhance its subsequent activation. Thus, a final activation at 800°C and 1 h was performed departing from HCP to assess the effect of chemicals addition during HTC on the CO<sub>2</sub> adsorption performance. Notwithstanding the addition of an oxidant agent to the HTC treatment of spent coffee grounds, it resulted in an important decrease on the CO<sub>2</sub> capture capacity (64.71%) with respect to sample HC12 activated at 800°C and 1 h which showed the better adsorption behavior (Fig. 5(a)).

During the hydrothermal carbonization process, solubilization of the organics occurs in addition to the formation of tarry substances that could hinder the pores.<sup>47</sup> Consequently, we can observe in Fig. 5(b) that HCP derived carbon shows significantly slower kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption.

In summary, this preliminary screening of multiple variables associated to HTC and CO<sub>2</sub> activation concludes that the following conditions are suitable for the production of CO<sub>2</sub> adsorbents from spent coffee grounds: 1:2 biomass/water ratio (spent coffee grounds as received) and no chemicals addition for HTC and further activation in CO<sub>2</sub> at 800°C-1 h.

### Optimization of hydrothermal carbonization by means of Response Surface Methodology

#### Preparation of hydrochars

In order to accomplish the 13 experiments involved in the three-level full factorial design, the spent coffee grounds (10.0 ± 0.1 g) were subjected to hydrothermal

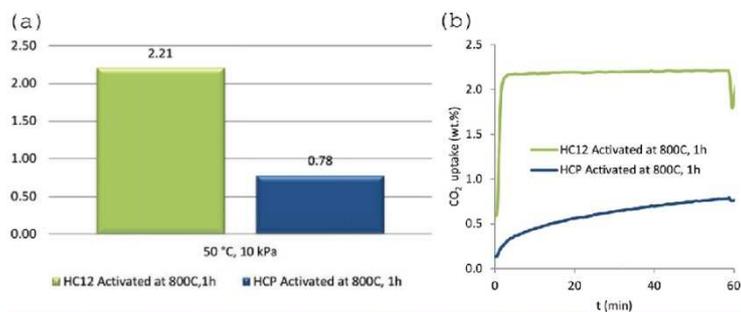


Figure 5. CO<sub>2</sub> mass uptake (wt.%) under a gas stream of 90% N<sub>2</sub> and 10% CO<sub>2</sub> at 50°C, corresponding to the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to the HTC process (a) uptake values and (b) kinetic performance.

treatments in the set-up described in the section, Biomass/water ratio, under the temperature and dwell time conditions as specified in Table 1. The produced hydrochars were subsequently activated in CO<sub>2</sub> at 800°C for 1 h. After filtration and oven drying, the hydrochars appearance varied from a brown wood like lignocellulosic sample to a black coal like material, this effect being more pronounced with increasing dwell time and/or temperature.<sup>22,48</sup>

Moreover, it was observed that as dwell time or temperature increased, the separation between the hydrochar and the liquid phase became better defined. Benavente *et al.*<sup>14</sup> explained that, under more severe conditions, the solid becomes more hydrophobic. The breakdown of the hydroxyl groups on the cell walls of the biomass jointly with the hydrolysis of the hemicellulose and cellulose to monosaccharides increase with both temperature and dwell time. Consequently, the reduction in hydrophilic character of the solid allows physical dewatering to occur easier and, as a result, the moisture content of the hydrochars decreases.

The severity of the HTC treatment can be evaluated by means of the severity factor, which expresses the combined effect of the temperature and dwell time into a single reaction ordinate. This factor is also called index  $R_0$ .<sup>9,37</sup> Long dwell times and high temperatures increase the severity factor of the HTC process and thereby contribute to the decomposition of the extracts and formation of undesired byproducts.<sup>37</sup> The severity index is calculated as follows (Eqn (1)):

Table 4. Severity index calculated for all the conditions evaluated in the three-level full factorial experimental design.

$x_1$	$x_2$	Severity factor
T (°C)	t (h)	$R_0$ (log)
120	3.0	1.07
120	7.5	1.46
120	12.0	1.67
180	3.0	2.83
180	7.5	3.23
180	12.0	3.43
240	3.0	4.60
240	7.5	5.00
240	12.0	5.20

$$R_0 = t \times \exp\left(\frac{T - 100}{14.75}\right) \quad (1)$$

where  $t$  is the dwell time in hours and  $T$  is the temperature in °C. The values of  $R_0$  are usually reported in logarithmic scale.

Table 4 summarizes the logarithmic values of  $R_0$  calculated for all the conditions evaluated for the HTC experiments. As expected, the combined effect of increased temperature and dwell time results in the highest severity. It is however important to note that the severity index at a set temperature barely changes when dwell time is raised from 3 to 12 h. On the other hand, for the same dwell time an increase in

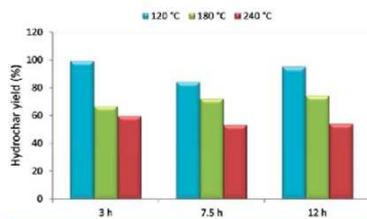


Figure 6. Hydrochar yield (wt.%) at different HTC temperatures (120, 180, and 240 °C) and dwell times (3, 7.5, and 12 h).

temperature from 120 to 240 °C can involve an increase of this index up to 331%. In view of these results, a preliminary conclusion could be drawn about the little influence of dwell time in the HTC process.

It is expected that the more severe the conditions of reaction the lower the solid yield values. In this sense, hydrochar yields (HY) were determined according to the expression:

$$HY = \frac{w_{hydrochar}}{w_{bio}} \times 100 \quad (2)$$

where  $w_{bio}$  and  $w_{hydrochar}$  denote, respectively, the initial weight of moist biomass and the mass of hydrochar after filtering and oven drying.

Figure 6 shows the hydrochar yields for each experiment carried out. As expected, it is observed that for a given dwell time, hydrochar yield decreases with increasing temperature. However, solid yield variation with dwell time for a set temperature is less pronounced. This is particularly relevant at 240 °C where the hydrochar yields are nearly coincident for all dwell times studied. At higher temperatures or dwell times the sugars from the degradation of hemicellulose and cellulose into water soluble monomers are further degraded, resulting in lower recovery of mass of solid product.<sup>14,48</sup>

Hence, it can be concluded that in the range of operating conditions investigated, the effect of the process temperature seems predominant<sup>18–23</sup> whereas the influence of dwell time on HTC process is less important especially if long dwell times are considered.<sup>18</sup> Nevertheless, both variables will be further assessed by means of the RSM study to evaluate their effect on the CO<sub>2</sub> capture capacity.

Table 5. Results of multiple regression analysis and ANOVA used to fit the polynomial model to the CO<sub>2</sub> capture capacity experimental data.

	Coded coefficient	Sum of squares	DF <sup>(3)</sup>	p-Value
Intersection	2.359	32.270	1	0.000
T	-0.309	0.571	1	0.002
t	0.048	0.014	1	0.499
Tt	0.047	0.009	1	0.586
T <sup>2</sup>	0.237	0.156	1	0.047
t <sup>2</sup>	0.065	0.012	1	0.528
Model		0.827	5	0.017
Residual		0.187	7	
Total		1.015	12	
Lack of fit		0.075	3	0.518
Pure error		0.112	4	
R <sup>2</sup>	0.815			
Adj-R <sup>2</sup> <sup>(1)</sup>	0.684			
AAD (%) <sup>(2)</sup>	4.49			

<sup>(1)</sup>Coefficient of determination adjusted by the number of variables; <sup>(2)</sup>Absolute average deviation; <sup>(3)</sup>Degrees of freedom

### Response Surface Methodology

Table 5 shows the results of fitting the experimental data by multiple regression analysis. The ANOVA test showed that the model for CO<sub>2</sub> capture capacity under post-combustion capture conditions was statistically significant at a 95% confidence level (p-value < 0.05), whereas its lack-of-fit was found to be statistically non-significant at a 95% confidence level (p-value > 0.05). Table 5 also shows which of the terms in the model were statistically significant at a 95% confidence level (p-value < 0.05), i.e., T and T<sup>2</sup>, and those that were not statistically significant (p-value > 0.05) were eliminated from the model. The Adj-R<sup>2</sup> and the AAD values were found to be acceptable, 0.684 and 4.49%, respectively.

Once the non-significant terms were eliminated, the coded coefficient values were decoded to obtain the polynomial model for the response variable as a function of the significant independent variables. The model obtained is shown in Eqn. (3) as follows:

$$CO_2 \text{ uptake from flue gas (wt. \%)} = 5.6626 - 0.3136T + 0.0007T^2 \quad (3)$$

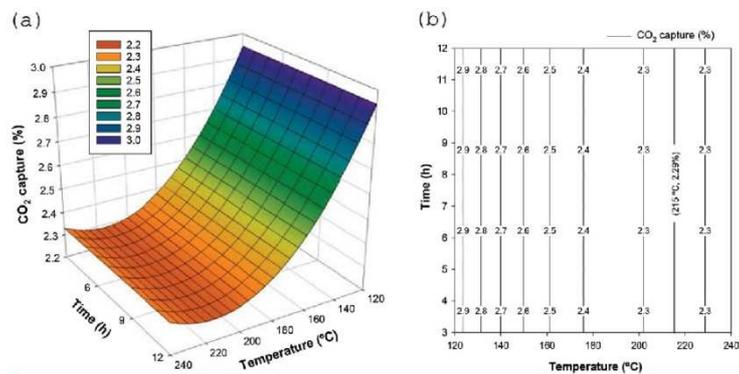


Figure 7. Response surface and contour plots for CO<sub>2</sub> capture capacity under flue gas conditions of the hydrochar derived activated carbons as a function of the HTC temperature and dwell time.

Figure 7 presents the response surface plot and the contour plot for the CO<sub>2</sub> capture capacity under flue gas conditions (50°C and 10 kPa CO<sub>2</sub>) as a function of the independent variables studied, hydrothermal carbonization temperature and dwell time, for all the hydrochar-derived activated carbons.

For the HC12 activated materials (Fig. 7) the dwell time had no effect on CO<sub>2</sub> uptake, whereas a maximum response was obtained in relation to the temperature of the HTC. The CO<sub>2</sub> uptakes within the experimental region under study only changed within a very narrow range causing the non-significant effect of the dwell time. In Fig. 7(b) it can be observed that the CO<sub>2</sub> capture capacity under flue gas conditions practically remains constant in the 180–240°C range whilst it increases as the temperature decreases down to 120°C (2.95 wt.%). Therefore, in the experimental region studied, the dwell time does not influence the CO<sub>2</sub> capture capacity of the produced hydrochar activated samples, while the temperature is the dominant parameter. Furthermore, RSM analysis corroborates previous observations during the preliminary testing and confirms that there is not a combined effect dwell time-HTC temperature on the CO<sub>2</sub> uptake of the hydrochar derived activated samples. Given that the dwell time did not show a significant effect on the response, the optimum HTC conditions that produce the greatest CO<sub>2</sub> uptake under flue gas conditions are 120°C-3 h, reaching a maximum value of 2.95 wt.%.

Table 6. Experimental values of CO<sub>2</sub> capture capacity under flue gas conditions for the hydrochars prepared at 80 and 100°C.

T (°C)	CO <sub>2</sub> capture capacity (wt. %)
80	2.76
100	2.75

Additional experiments were carried out *a posteriori* as result of the analysis of the response surface plot in Fig. 6(a). From the plot one might think that optimum conditions of HTC correspond to a local maximum constrained by the range of experimental conditions evaluated and that CO<sub>2</sub> adsorption could be enhanced at lower temperatures. Funke *et al.*<sup>5</sup> explained that preliminary reactions can be initiated at 100°C although substantial hydrolysis starts at temperature of about 180°C. With the purpose of verifying the suitability of the temperature range evaluated, two additional experiments were carried out at 80 and 100°C and the lowest dwell time (3h).

Table 6 reports similar CO<sub>2</sub> uptakes for both experiments (approximately 2.75 wt.%), lower than that for the optimum conditions (2.95 wt.%). Thus, these results confirm the suitability of the temperature range selected on the basis of extensive literature review<sup>5,8–40,42,49</sup> and point out that the optimum

**Table 7. Solid yield values (%) of the activated carbons HC-Co and AC-Co.**

Sample	Solid yield value (%)
HC-Co	26.1
AC-Co	21.3

conditions obtained from the analysis by RSM correspond to a global maximum.

### Production and characterization of ACs from spent coffee grounds

The AC produced by hydrothermal carbonization under the optimum conditions determined by the RSM, HC-Co, and the sample produced following the patent's procedure, AC-Co, were fully characterized to assess and compare their performances for CO<sub>2</sub> adsorption under flue gas conditions.

#### Solid yield values

Despite that hydrochar derived activated carbon HC-Co is produced in two stages whilst activated carbon AC-Co is the result of an activation in a single stage, the solid yield values determined for both ACs and reported in Table 7 indicate that the production of HC-Co is more advantageous in terms of adsorbent production per unit of raw biomass.

Activation in a single stage results in a higher mass loss and so a lower solid yield value for carbon AC-Co.

#### Proximate and ultimate analyses

Analysis results of carbons HC-Co and AC-Co are summarized in Table 8. As expected, sample HC-Co shows higher moisture content. Likewise, HTC derived carbon experiments an enrichment in the carbon content of 7.3% with respect to AC-Co.

Nevertheless, the oxygen and hydrogen contents of HC-Co are approximately half those of AC-Co due to the exothermic nature of HTC that lowers both the

oxygen and hydrogen content of the feed by mainly dehydration and decarboxylation.<sup>5</sup>

#### Pore structure characteristics

The N<sub>2</sub> adsorption isotherms at −196°C of the carbons are shown in Fig. 8(a). Both activated carbons presented type I adsorption isotherms, characteristic of microporous materials. It is important to note that HC-Co shows the largest N<sub>2</sub> uptake, arising from a higher microporosity development that in the case of AC-Co (Table 9 shows apparent BET surface area and pore volumes obtained from N<sub>2</sub> adsorption data for these samples).

Both isotherms show a pronounced elbow at very low relative pressures characteristic of narrow microporosity that limit the volume of N<sub>2</sub> adsorbed. It is worth noting that sample AC-Co shows an isotherm with a much sharper elbow than HC-Co suggesting that its pore size distribution (PSD) is much narrower. Therefore, HTC treatment tends to promote the development of larger pores during subsequent activation than single step CO<sub>2</sub> activation. This conclusion is in good agreement with the QSDFT-PSD (Fig. 8(b)), where it is clearly seen that the sample with the narrowest PSD is AC-Co, whilst sample HC-Co presents larger contribution of wider pores.

As a result, the incorporation of HTC treatment prior to activation leads to higher BET apparent surface area and higher total pore volume (Table 9).

The CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of the samples at 0°C are represented in Fig. 9(a). Comparison of the volumes adsorbed of both adsorbates, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, gives an indication of the micropore ratio on each sample: CO<sub>2</sub> adsorption at 0°C evaluates the microporosity of less than 1 nm whereas micro and mesopores are assessed from N<sub>2</sub> adsorption at −196°C. Table 9 also includes the narrow micropore volume calculated from the CO<sub>2</sub> isotherms by applying the DR equation.

**Table 8. Chemical analysis of the samples.**

Sample	Proximate Analysis (wt.%)		Ultimate Analysis (wt.%, daf <sup>1</sup> )			
	Ash	Humidity	C	H	N	O
HC-Co	7.5	13.3	88.9	0.7	4.0	6.4
AC-Co	7.1	5.7	82.4	1.4	4.1	12.1

<sup>1</sup>dry ash free basis.

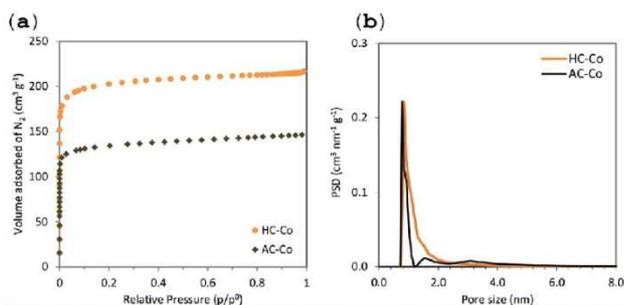


Figure 8. (a) N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196°C and (b) N<sub>2</sub> adsorption QSDFT PSD of ACs.

Table 9. Textural parameters of the samples obtained from the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms.

Sample	N <sub>2</sub> Adsorption (-196°C)						CO <sub>2</sub> Adsorption (0°C)			
	V <sub>p</sub> <sup>1</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>2</sup>	W <sub>0</sub> <sup>1</sup>	E <sub>0</sub> <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>	S <sub>mi</sub> <sup>2</sup>	W <sub>0</sub> <sup>1</sup>	E <sub>0</sub> <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>	S <sub>mi</sub> <sup>2</sup>
HC-Co	0.34	801	0.30	27.97	0.65	934	0.29	31.43	0.54	1078
AC-Co	0.23	534	0.21	28.62	0.63	658	0.23	32.09	0.52	866

<sup>1</sup>V<sub>p</sub>, W [=] cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>; <sup>2</sup>S [=] m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>; <sup>3</sup>E<sub>0</sub> [=] kJ·mol<sup>-1</sup>; <sup>4</sup>L<sub>0</sub> [=] nm.

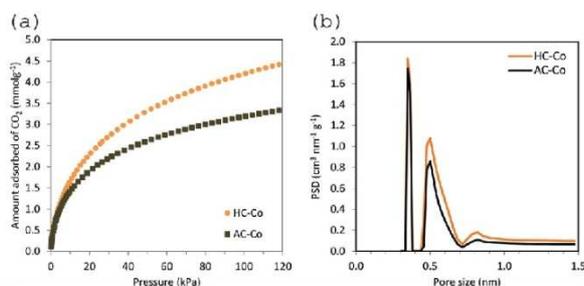


Figure 9. (a) CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C and (b) CO<sub>2</sub> adsorption NLDFT PSD of ACs.

Both activated carbons show similar narrow PSD (Fig. 9(b)) but again HC-Co displays the largest volume of narrow micropores. These results follow the same trend observed in N<sub>2</sub> adsorption (Table 9).

In summary, a combination of a large amount of ultramicropores that enhance the adsorption of CO<sub>2</sub> at low partial pressures and a significant amount of wider micropores that can enable a rapid mass transport of

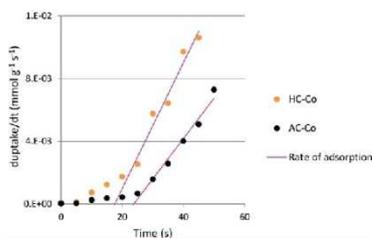
CO<sub>2</sub>, make HC-Co an ideal adsorbent for the envisioned application: CO<sub>2</sub> capture from flue gas.

#### Adsorption studies

To perform a preliminary test of their adsorption behavior, the CO<sub>2</sub> capture capacities of samples AC-Co and HC-Co were assessed in conditions representative of post-combustion capture (50°C and 10 kPa partial

**Table 10. Experimental values of CO<sub>2</sub> capture capacity for the activated carbons prepared from spent coffee grounds.**

Sample	CO <sub>2</sub> capture capacity (wt. %)
HC-Co	3.01
AC-Co	2.71



**Figure 10. Rate of CO<sub>2</sub> uptake of activated carbons HC-Co and AC-Co.**

pressure of CO<sub>2</sub>) following the protocol described in the section, CO<sub>2</sub> capture capacity: gravimetric tests.

The estimated CO<sub>2</sub> uptakes are presented in Table 10. HC-Co shows superior performance than AC-Co and an enhancement in adsorption capacity of 10%.

To evaluate the kinetics of adsorption, the rate of dynamic mass uptake of the samples from the gas mixture was represented vs time, taking as reference mass that of the sample at the end of the conditioning step in N<sub>2</sub> at 50°C (Fig. 10).

Both activated carbons present two stages well defined that can be attributed firstly to the wider pores (above 0.7 nm onwards) and secondly to the narrower microporosity below 0.7 nm where adsorption potential for the carbon dioxide molecule is higher due to the overlapping effect of the opposite walls of the micropores.<sup>31</sup>

Fitting the second stage of each sample to a linear equation and assuming the slope as the rate of adsorption of CO<sub>2</sub> in ultramicropores (below 0.7 nm), we can conclude that HC-Co shows enhanced kinetics, increasing the rate of adsorption in 56% with respect to AC-Co (Table 11).

The wider PSD of HC-Co may account for the enhanced kinetics given that it favors the mobility of carbon dioxide towards the narrower microporosity.

**Table 11. Experimental values of the rate of CO<sub>2</sub> adsorption for the activated carbons prepared.**

Sample	Slope (mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> )
HC-Co	4.01E-04
AC-Co	2.57E-04

## Conclusions

High-performance post-combustion CO<sub>2</sub> capture adsorbents have been developed by hydrothermal carbonization and CO<sub>2</sub> activation from spent coffee grounds. Preliminary testing showed that the CO<sub>2</sub> capture capacity decreased with the addition of both water and hydrogen peroxide in the HTC treatment.

Response surface methodology determined the HTC temperature as the most influential parameter on the process, while no effect of the dwell time was detected. The maximum value of CO<sub>2</sub> capture capacity at 50°C and a CO<sub>2</sub> partial pressure of 10 kPa, 2.95 wt.%, was attained at both the lowest temperature and dwell time (120°C, 3 h).

Analysis of the features of the two ACs produced revealed that HC-Co (HTC followed by CO<sub>2</sub> activation) shows superior performance for CO<sub>2</sub> adsorption under post-combustion capture conditions than AC-Co (single step CO<sub>2</sub> activation, patent ES2526259), which can only be attributed to the HTC process.

The present work concludes that hydrothermal carbonization with subsequent CO<sub>2</sub> activation is a promising route to produce activated carbons from spent coffee grounds, reducing to at least half the time required to produce a CO<sub>2</sub> adsorbent compared with our patent's procedure. Moreover, raw biomass can be used as received without drying pretreatment. All the aforementioned will contribute to big savings in the production costs.

## Acknowledgements

This work was carried out with financial support from the Gobierno del Principado de Asturias (PCTI-GRUPIN14-079). N.Q. acknowledges a fellowship from the Gobierno del Principado de Asturias (Programa Severo Ochoa).

## References

1. Plaza MG, González AS, Pevida C and Rubiera F, Green coffee based CO<sub>2</sub> adsorbent with high performance in post combustion conditions. *Fuel* **140**:33–648 (2015).

2. González AS, Plaza MG, Rubiera F and Pevida C, Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chem Eng J* **230**:456–465 (2013).
3. Lehmann J and Stephen J, *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge, Taylor & Francis Group, London and New York ISBN 9781844076581 (2015).
4. Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y et al., Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* **2**:71–106 (2011).
5. Funke A and Ziegler F, Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod Bioref* **4**:160–177 (2010).
6. Xiao L-P, Shi Z-J, Xu F and Sun R-C, Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* **118**:619–623 (2012).
7. Jain A, Balasubramanian R and Srinivasan MP, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chem Eng J* **283**:789–805 (2016).
8. Berge ND, Ro KS, Mao J, Flora JRV, Chappell MA and Bae S, Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environ Sci Technol* **45**:5696–5703 (2011).
9. Garrote G, Domínguez H and Parajó JC, Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als Roh- und Werkst* **67**:191–202 (1999).
10. Mäkelä M, Benavente V and Fullana A, Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. *Appl Energy* **155**:576–584 (2015).
11. Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Fröling M, Antal Jr MJ and Tester JW, Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci* **1**:32–65 (2008).
12. Kambo HS and Dutta A, A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sustain Energy Rev* **45**:359–378 (2015).
13. Román S, Valente Nabais JM, Ledesma B, González JF, Laginhas C and Titirici MM, Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous Mesoporous Mater.* **165**:127–133 (2013).
14. Benavente V, Calabuig E and Fullana A, Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *J Anal Appl Pyrolysis* **113**:89–98 (2015).
15. Hitzl M, Corra A, Pomares F and Renz M, The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass. *Catal Today* **257**:154–159 (2015).
16. Zhao P, Shen Y, Ge S, Chen Z and Yoshikawa K, Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Appl Energy* **131**:345–367 (2014).
17. Kim D, Lee K, Park KY, Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel* **130**:120–125 (2014).
18. Sabio E, Álvarez-Murillo A, Román S and Ledesma B, Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. *Waste Manage* **47**:122–132 (2016).
19. Falco C, Marco-Lozar JP, Salinas-Torres D, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Titirici MM and Lozano-Castelló D, Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon* **62**:346–355 (2013).
20. Wiedner K, Naisse C, Rumpel C, Pozzi A, Wieczorek P and Glaser B, Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? *Org Geochem* **54**:91–100 (2013).
21. Álvarez-Murillo A, Román S, Ledesma B and Sabio E, Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization. *J Anal Appl Pyrolysis* **113**:307–314 (2015).
22. Sermiyagina E, Saari J, Kaikko J and Vakkilainen E, Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *J Anal Appl Pyrolysis* **113**:551–556 (2015).
23. Basso D, Patuzzi F, Castello D, Baratieri M, Rada EC, Weiss-Hortala E and Fiori L, Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. *Waste Manage* **47**:114–121 (2016).
24. Titirici M-M, Kruse A, Baris D, Troger N and Wieczorek P, *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, ed by Titirici MM. John Wiley & Sons, Ltd, Oxford, UK (2013).
25. Hao W, Björkman E, Lilliestråle M and Hedin N, Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub>. *Appl Energy* **112**:526–532 (2013).
26. Laginhas C, Nabais JMV and Titirici MM, Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation. *Microporous Mesoporous Mater* **226**:125–132 (2016).
27. Fernandez ME, Ledesma B, Román S, Bonelli PR and Cukierman AL, Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresour Technol* **183**:221–228 (2015).
28. Rizhikovs J, Zandersons J, Spince B, Dobele G and Jakab E, Preparation of granular activated carbon from hydrothermally treated and pelletized deciduous wood. *J Anal Appl Pyrolysis* **93**:68–76 (2012).
29. Reza MT, Lynam JG, Vasquez VR and Coronella CJ, Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. *Environ Prog Sustain Energy* **31**:225–234 (2012).
30. Carrasco-Marín F, Mueden A, Centeno TA, Stoeckl F and Moreno-Castilla C, Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation. *J Chem Soc Faraday Trans* **93**:2211–2215 (1997).
31. Querejeta N, Plaza M, Rubiera F and Pevida C, Water vapor adsorption on biomass based carbons under post-combustion CO<sub>2</sub> capture conditions: effect of post-treatment. *Materials (Basel)* **9**:359–378 (2016).
32. Plaza MG, González AS, Pevida C, Pis JJ and Rubiera F, Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. *Appl Energy* **99**:272–279 (2012).
33. Myers RH, Montgomery DC and Anderson-Cook CM, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey ISBN 9781118210475 (2011).
34. Serna-Guerrero R, Belmabkhout Y and Sayari A, Influence of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-grafted mesoporous silica for CO<sub>2</sub> capture: An

experimental and statistical study. *Chem Eng Sci* **65**: 4166–4172 (2010).

35. Mulgundmath V and Tezel FH, Optimisation of carbon dioxide recovery from flue gas in a TPSA system. *Adsorption* **16**:587–598 (2010).
36. Gil MV, Martínez M, García S, Rubiera F, Pis JJ and Pevida C, Response surface methodology as an efficient tool for optimizing carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Process Technol.* **106**:55–61 (2013).
37. Getachew AT and Chun BS, Influence of pretreatment and modifiers on subcritical water liquefaction of spent coffee grounds: A green waste valorization approach. *J Clean Prod* **142**:3719–3727 (2017).
38. Ballester LF, Teixeira JA and Mussatto SI, Extraction of polysaccharides by autohydrolysis of spent coffee grounds and evaluation of their antioxidant activity. *Carbohydr Polym* **157**:258–266 (2017).
39. Ballesteros LF, Ramirez MJ, Orengo CE, Teixeira JA and Mussatto SI, Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *J Food Eng* **199**:1–8 (2017).
40. Mussatto SI, Cameiro LM, Silva JPA, Roberto IC and Teixeira JA, A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydr Polym* **83**:368–374 (2011).
41. Mussatto SI, Ballesteros LF, Martins S and Teixeira JA, Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *Sep Purif Technol* **83**:173–179 (2011).
42. Conde T and Mussatto SI, Isolation of polyphenols from spent coffee grounds and silverskin by mild hydrothermal pretreatment. *Prep Biochem Biotechnol* **46**:406–409 (2016).
43. Jain A, Balasubramanian R and Srinivasan MP, Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. *Chem Eng J* **273**:622–629 (2015).
44. Plaza MG, González AS, Rubiera F and Pevida C, Evaluation of microporous biochars produced by single-step oxidation for postcombustion CO<sub>2</sub> capture under humid conditions. *Energy Procedia* **63**:693–702 (2014).
45. Plaza MG, Durán I, Rubiera F and Pevida C, CO<sub>2</sub> adsorbent pellets produced from pine sawdust: Effect of coal tar pitch addition. *Appl Energy* **144**:182–192 (2015).
46. Ottaway M, Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel* **61**:713–716 (1982).
47. Mochizuki K, Sato N and Sakoda A, Production and characterization of carbonaceous adsorbents from biomass wastes by aqueous phase carbonization. *Adsorption* **11**:669–673 (2005).
48. Hoekman SK, Broch A and Robbins C, Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy Fuel* **25**:1802–1810 (2011).
49. Lamptey J, Robinson CW and Moo-Young M, Enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass pretreated by low-pressure steam autohydrolysis. *Biotechnol Lett* **7**:531–536 (1985).
50. Brunauer S, Emmett PH and Teller E, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* **60**:309–319 (1938).
51. Stoeckli F, Dubinin's theory and its contribution to adsorption science. *Russ Chem Bull* **50**:2265–2272 (2001).
52. Stoeckli F and Ballerini L, Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* **70**:557–559 (1991).



**Nausika Querejeta**

Nausika Querejeta is currently pursuing a PhD in Energy Engineering at the Energy Processes and Emission Reduction Group of INCAR-CSIC. She received her MEng in Process and Environmental Engineering from the University of Oviedo in 2011. Her PhD research focuses on the development of biomass-based carbon materials to

be applied to CO<sub>2</sub> separation under wet flue gas conditions.



**Fernando Rubiera**

Fernando Rubiera is Director of the INCAR-CSIC. He received his PhD from Oviedo University in 1991. With a Human Capital and Mobility grant from the EU he joined British Coal (TSRE, Bretby) and then Nottingham University. His current research deals

with the co-utilization of coal and biomass (combustion, gasification), and CO<sub>2</sub> capture processes.



**M. Victoria Gil**

M. Victoria Gil is a postdoc fellow at INCAR-CSIC. She received her PhD in Environmental Sciences from the University of León, Spain, in 2007. She has been a postdoc fellow at the NTNU in Trondheim, Norway, for two years. Her research topics are focused on

hydrogen and energy production from renewable fuels, and CO<sub>2</sub> capture by adsorption processes.



**Covadonga Pevida**

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

of research involve carbon capture and biomass utilization.



## 5.3 ACs biomásicos mejorados para la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión húmedas

### 5.3.1 Introducción

Después de diseñar y optimizar una nueva vía para producir carbones activados biomásicos altamente específicos para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, se planteó el desarrollo de un adsorbente biomásico que maximizase dicha captura bajo condiciones de postcombustión húmedas.

Dado que la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de un adsorbente convencional se ve disminuida en atmósferas húmedas, si se pretende conseguir un proceso de adsorción eficiente será necesario un adsorbente optimizado en función de las características de la corriente de gas a tratar. Como ya se ha comprobado en esta tesis, la adsorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en carbones activados está fuertemente relacionada y ninguna de las estrategias evaluadas para incrementar la selectividad CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O es completamente efectiva. Por tanto, se planteó el desarrollo de un carbón activado en el que la combinación de mecanismos de sorción diferenciados (físicos y químicos) permitiese, no sólo que la presencia de vapor de agua no penalice la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, sino que ésta resulte beneficiosa en el proceso de captura postcombustión.

Actualmente, los adsorbentes basados en metales alcalinos se proponen como una opción interesante para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión en centrales térmicas [182]. En este tipo de sorbentes, el agua actúa como disolvente y catalizador durante la formación de bicarbonato ayudando a la captura de CO<sub>2</sub>, de modo que tanto fisisorción como quimisorción tienen lugar en la superficie del adsorbente y del álcali, respectivamente. Por eso, a partir de este momento, se utilizará el término sorbente para referirse al sólido y el término sorción para el proceso global de captura de CO<sub>2</sub>.

En el contexto de materiales carbonosos, los carbones activados dopados con carbonato potásico (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) han mostrado una elevada capacidad de captura de CO<sub>2</sub> y una

rápida velocidad de reacción de carbonatación [183]. El carbonato potásico permite capturar el CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (40–80 °C), por medio de la reacción de carbonatación dando lugar a bicarbonato potásico (KHCO<sub>3</sub>) [184]. Por lo tanto, es muy importante controlar la velocidad de reacción de carbonatación y ajustar la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> para diseñar un sorbente óptimo [183].

En este Apartado, se ha diseñado un sorbente dopado con carbonato potásico para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión a baja temperatura (50 °C) y en condiciones húmedas. Para ello se ha empleado como soporte, un carbón activado de origen biomásico, lo que constituye un enfoque novedoso, sostenible y de bajo coste.

Dado que este sorbente debe cumplir unos estándares industriales tales como: capacidad de captura y selectividad elevadas, ciclabilidad, cinética de adsorción rápida y estabilidad en presencia de vapor de agua, se ha evaluado su comportamiento en un proceso de adsorción tipo VTSA. Se han estudiado los rendimientos de sorción-desorción de CO<sub>2</sub> durante ocho ciclos consecutivos y las cinéticas de sorción, tanto del carbón activado empleado como soporte como del sorbente dopado. Los experimentos han sido realizados en una atmósfera de postcombustión simulada, empleando un dispositivo experimental diseñado para tal fin y puesto a punto por el Grupo de Investigación denominado “Ciclador”. Se ha profundizado además en el efecto del pretratamiento con vapor de agua y en los mecanismos de reacción de carbonatación del sorbente dopado.

El trabajo desarrollado ha sido recogido en la siguiente publicación:

- Querejeta, N.; Rubiera, F.; Pevida, C. “Enhanced capacity to CO<sub>2</sub> sorption in humid conditions with a K-doped biocarbon”. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 34C, pp. 208-219, July 2019 DOI: 10.1016/J.JECHEM.2018.09.023.

### 5.3.2 Diseño del AC dopado

El primer paso para la obtención del sorbente dopado fue seleccionar un carbón activado biomásico, con las características adecuadas para actuar de soporte. En este sentido, la impregnación de carbones activados procedentes de residuos de café

postconsumo, no sólo provocaría una modificación textural sino también una alteración morfológica dando lugar a un material con características totalmente diferentes, por lo que su empleo como soporte fue descartado. Por tanto, de los dos carbones restantes producidos en este trabajo, el elegido como soporte fue RN2 ya que, además de mantener su morfología, como ya se ha explicado anteriormente, su activación con dióxido de carbono genera una distribución de tamaños de poro más ancha que lo hace idóneo para fines de impregnación (véanse apartados 5.1.2 y 5.1.3).

Una vez elegido el soporte se realizaron diferentes pruebas jugando con el porcentaje de impregnación para optimizar la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones húmedas. Para este propósito, se prepararon pequeñas alícuotas (alrededor de 1 g), de carbones activados con impregnaciones del 10 al 40% y se evaluaron sus capacidades de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión (50 °C, 10 kPa de CO<sub>2</sub>), de manera preliminar, empleando una termobalanza siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.6.1, y se valoró además su comportamiento durante 11 ciclos consecutivos de sorción-regeneración.

Para la preparación de las alícuotas, en un primer momento se optó por aplicar el método de impregnación empleado en el apartado 4.4.3, preparando sendas cargas del ~10 y 20% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sobre el material soporte. El protocolo seguido fue el siguiente: se disolvió la cantidad deseada (0,10 y 0,20 g) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 10 mL de agua destilada y se agitó de forma mecánica durante 15 min. Esta solución fue vertida sobre 1 g de RN2, previamente secado en estufa de vacío durante una hora a 100 °C, y el conjunto fue mezclado en rotavapor durante 60 min a temperatura ambiente. Seguidamente, la disolución resultante se mantuvo a 80 °C y 144 mbar de presión bajo reflujo constante durante 30 min y otros 30 min adicionales bajo las mismas condiciones en ausencia de reflujo. El agua fue eliminada por evaporación, sin reflujo, a 80 °C durante 120 min. Para completar la etapa de secado, la presión se redujo a 50 mbar. Tras esta primera etapa de secado, se observó que una parte del carbonato presente en la disolución quedaba precipitado en la pared del matraz así que se añadieron otros 5 mL de agua destilada para facilitar la recuperación del

mismo y asegurar el porcentaje de impregnación perseguido. Finalmente, se llevó a cabo otra etapa de secado a 80 °C y 50 mbar durante otros 120 min.

Una vez obtenidas dichas alícuotas se llevaron a cabo los experimentos de captura en condiciones secas y se observó que la capacidad de adsorción de ambas muestras no permanecía estable durante los ciclos. Este suceso hizo pensar que el método de impregnación utilizado presentaba ciertas deficiencias que impedían una buena fijación del carbonato en la superficie del soporte. Se desarrolló, entonces, un nuevo protocolo que asegurase una mayor eficacia durante la impregnación y estabilidad durante los ciclos de captura. Se procedió, por tanto, a la preparación de aproximadamente 1 g de sorbente con sendas cargas del ~30 y 40% de  $K_2CO_3$  sobre el material soporte, siguiendo el método de impregnación descrito en el apartado 4.4.4. Las soluciones acuosas añadidas al material soporte para conseguir tales porcentajes en las alícuotas contenían la cantidad deseada (0,30 y 0,50 g) de  $K_2CO_3$  en 10 mL de agua destilada.

Los resultados obtenidos en condiciones de captura secas revelaron que la impregnación con una carga de carbonato del 40% daba lugar a una mayor captura de  $CO_2$  y, además, ésta se mantenía estable durante los ciclos de sorción-regeneración. Para poder evaluar su comportamiento en condiciones húmedas, se añadió una gota de agua sobre la muestra antes de comenzar cada experimento de captura. La adición de agua confirmó un comportamiento mejorado de la muestra dopada que incrementó su capacidad de sorción de  $CO_2$ , aunque ésta disminuyó con el tiempo y los ciclos debido, muy probablemente, a la reducción en el contenido de humedad.

A la vista de este comportamiento, el carbón activado impregnado con carbonato potásico al 40% fue seleccionado para su evaluación en condiciones de postcombustión húmedas en el dispositivo de lecho fijo. Esta elección está respaldada por trabajos de otros autores publicados en la literatura que también identificaron este porcentaje como óptimo [148].

Los experimentos en lecho fijo precisan mayor cantidad de muestra para generar un lecho de sorbente. Se procedió, por tanto, a la preparación de aproximadamente 5 g

siguiendo el método de impregnación descrito en el apartado 4.4.4. El carbón obtenido fue denominado RN2K, donde RN2 corresponde al carbón activado de partida y K representa la impregnación con carbonato potásico.

Tanto el carbón activado de partida, RN2, como la muestra dopada, RN2K, fueron caracterizadas texturalmente mediante la determinación de la densidad de helio, porosimetría de mercurio e isothermas de fisisorción de  $N_2$  y  $CO_2$  a  $-196$  y  $0$  °C, respectivamente. Asimismo, para corroborar la impregnación con carbonato de la muestra RN2, se llevó a cabo un estudio de la morfología de ambas muestras mediante microscopía electrónica de barrido, realizando un análisis semicuantitativo mediante EDX.

### 5.3.3 Ciclos de adsorción-desorción

La estabilidad del sorbente de  $CO_2$  a largo plazo es crucial en operaciones cíclicas de sorción. Por lo tanto, para evaluar los comportamientos de RN2 y RN2K en ciclos múltiples de sorción-regeneración se consideró la separación de  $CO_2$  en dos escenarios diferentes: (1) alimentando al lecho fijo una mezcla gaseosa binaria ( $14\% CO_2/86\% N_2$ ) y, (2) alimentando mezclas ternarias ( $14\% CO_2/84\% N_2/2\% H_2O$ ). Se compararon las capacidades de sorción de  $CO_2$  de RN2 y RN2K durante 8 ciclos consecutivos de sorción y regeneración. Se dejó que los sorbentes alcanzaran la saturación de  $CO_2$  (capacidad de sorción máxima) durante la etapa de sorción y que se regeneraran prácticamente por completo durante la etapa de desorción. En condiciones húmedas, también se evaluó la sorción de  $H_2O$ .

Para calcular la cantidad específica de  $CO_2$  retenida en el lecho en cada ciclo se aplicó un balance de materia al mismo y se descontó el gas retenido en el volumen muerto del sistema y en los huecos intraparticulares del lecho, aplicando factores de corrección. La información detallada sobre el procedimiento de cálculo ha sido descrita en el apartado 4.6.3.

Aunque la sorción de  $H_2O$  es significativamente más lenta que la de  $CO_2$ , se siguió un procedimiento de cálculo similar para estimar la capacidad de sorción de  $H_2O$ , una vez que el lecho alcanzó la saturación en  $CO_2$ .

### 5.3.4 Experimentos no cíclicos

Para evaluar el efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O sobre la reacción de carbonatación, se llevaron a cabo experimentos no cíclicos para obtener las curvas de ruptura durante un período prolongado de tiempo (varias horas) que permitiese alcanzar la saturación en H<sub>2</sub>O del lecho. Para ello, se alimentó una mezcla ternaria compuesta de 14% de CO<sub>2</sub>, 84% de N<sub>2</sub> y 2% de H<sub>2</sub>O (% en volumen) al lecho a 50 °C y presión atmosférica. Hay que matizar que estos experimentos no cíclicos partieron de un sorbente totalmente regenerado, lo que se conoce como lecho fresco.

Asimismo, para investigar el efecto que tendría sobre la sorción de CO<sub>2</sub> de ambos carbones activados un pretratamiento con agua del lecho, se llevaron a cabo experimentos no cíclicos alimentando la mezcla ternaria CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O a un lecho de sorbente completamente saturado en H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>.

### 5.3.5 Compendio de resultados

Atendiendo a la caracterización textural de los sorbentes evaluados, ambos carbones activados presentaron isoterma de adsorción N<sub>2</sub> a -196 °C y de CO<sub>2</sub> a 0 °C de tipo I, características de materiales microporosos. Como se ha explicado en el apartado 5.1.2, RN2 posee una distribución de tamaños de poro, dentro del rango de los microporos, más ancha y, por tanto, adecuada para la impregnación. Sin embargo, la impregnación se traduce en una distribución más estrecha en el caso de RN2K que, además, se desplaza ligeramente hacia microporos más estrechos (véase Tabla 5.12).

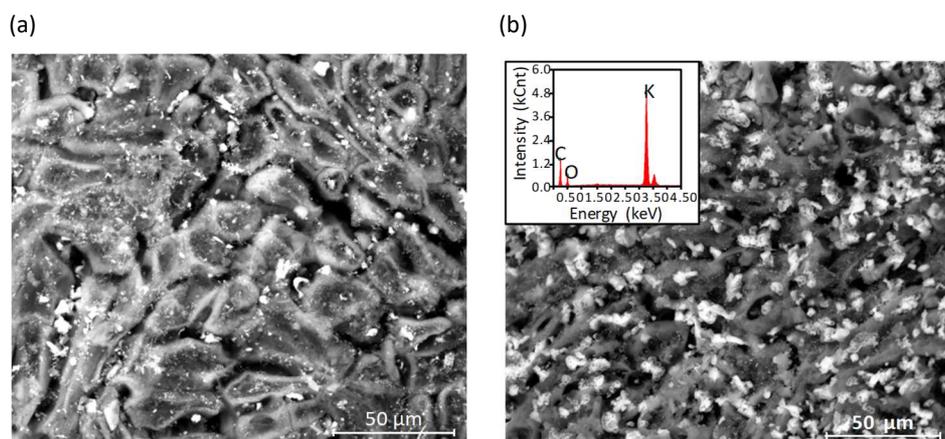
**Tabla 5.12** Parámetros texturales de los carbones activados RN2 y RN2K estimados a partir de las isotermas de fisisorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Muestra	Adsorción de N <sub>2</sub> (-196 °C)				Adsorción de CO <sub>2</sub> (0 °C)		
	V <sub>p</sub> <sup>1</sup>	W <sub>0</sub> <sup>1</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>	S <sub>mi</sub> <sup>2</sup>	W <sub>0</sub> <sup>1</sup>	L <sub>0</sub> <sup>4</sup>	S <sub>mi</sub> <sup>2</sup>
RN2	0,53	0.48	1.09	888	0.44	0.80	1112
RN2K	0.34	0.30	0.92	657	0.30	0.69	868

<sup>1</sup>V, W en cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>; <sup>2</sup>S en m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; <sup>3</sup>E<sub>0</sub> en kJ mol<sup>-1</sup>; <sup>4</sup>L<sub>0</sub> en nm.

La impregnación de RN2 con carbonato potásico reduce notablemente el volumen de poros disponible para la adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Los valores de la superficies de microporos (S<sub>mi</sub>), estimados a partir ambas isotermas (N<sub>2</sub> a -196 °C y CO<sub>2</sub> a 0 °C), disminuyen un 26 y un 22%, respectivamente, mientras que los volúmenes de microporo (W<sub>0</sub>) se reducen el 37 y el 32%, respectivamente. Aunque RN2K muestra un tamaño medio de microporo estrecho de 0,69 nm, considerado muy adecuado para la adsorción de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión [185]–[191], la reducción en el volumen de microporos estrechos (W<sub>0</sub> estimado a partir de la isoterma de CO<sub>2</sub> a 0 °C) ciertamente penaliza su capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.

Por lo tanto, se puede inferir que la impregnación con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bloquea, en cierto grado, la porosidad del carbón de partida, reduciendo notablemente su capacidad de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Este bloqueo ocurre, en gran medida, en los microporos más anchos y ha sido atribuido por Hayashi et al. [8] a la hidrofobicidad de la superficie del carbón que repele las gotas de disolución de carbonato potásico haciendo que se depositen en los espacios más amplios de los poros.



**Figura 5.14** Imágenes SEM de (a) el carbón soporte RN2 y (b) el carbón impregnado RN2K. La gráfica insertada muestra el análisis EDX de la muestra RN2K.

La Figura 5.14a muestra la morfología de las partículas del carbón de partida, RN2, caracterizada por un gran número de poros y cavidades, formados durante el proceso de activación con  $\text{CO}_2$ . Con respecto a la morfología de RN2K, se pueden observar pequeños cristales de carbonato potásico con un tamaño medio inferior a  $10 \mu\text{m}$ , dispersos homogéneamente sobre la superficie del carbón (Figura 5.14b). La impregnación con carbonato es confirmada por el análisis EDX (insertado en la Figura 5.14b). Éste muestra un pico de potasio de alta intensidad y también indica la presencia de carbono y oxígeno.

En cuanto al comportamiento durante los experimentos de sorción en lecho fijo, la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de RN2 se mantuvo prácticamente constante durante los ocho ciclos consecutivos ( $0,65 \text{ mmol g}^{-1}$  en el ciclo 1 y  $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$  en el ciclo 8), indicando que el sorbente mantiene un comportamiento muy estable en el tiempo. Esta tendencia se mantuvo también para la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , a excepción del primer ciclo, debido a que el lecho es regenerado por completo únicamente al comienzo del experimento, ya que la desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  es significativamente más lenta e intensiva energéticamente que la de  $\text{CO}_2$ . Esto significa que el  $\text{H}_2\text{O}$  no es desorbida por completo del lecho al comienzo de cada ciclo intermedio. Dicho esto, con fines comparativos entre los diferentes experimentos, la

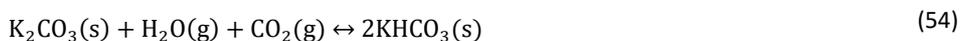
capacidad de captura se evaluó como un promedio del rendimiento de sorción en los últimos cinco ciclos (ciclos nº 4 a 8) en los que las concentraciones de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O pueden considerarse estables [192]. Los resultados se muestran en la Tabla 5.13 para las muestras RN2 y RN2K.

**Tabla 5.13** Capacidades de sorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (promedio de los ciclos 4–8).

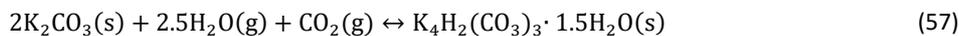
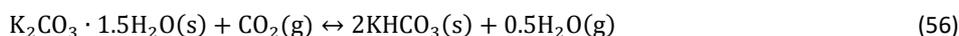
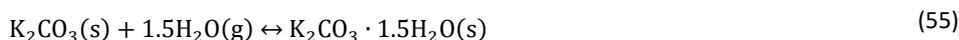
Carbón activado	Alimentación	Capacidad de sorción de CO <sub>2</sub>	Capacidad de sorción de H <sub>2</sub> O
		(mmol g <sup>-1</sup> )	(mmol g <sup>-1</sup> )
RN2	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,63	–
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,52	0,53
RN2K	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,50	–
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,41	0,53

A pesar de la impregnación, el carbón RN2K muestra una capacidad de sorción de CO<sub>2</sub>, tanto en condiciones secas como húmedas, un 21% menor que RN2. Este comportamiento sería el esperado en condiciones secas, donde las propiedades texturales del carbón juegan un papel importante, debido a la prevalencia de la adsorción física, y en donde se pone en evidencia la reducción del volumen de microporos en RN2K. Sin embargo, las capacidades de sorción de los experimentos ternarios (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) revelaron que la penalización sufrida en la captura de CO<sub>2</sub>, como consecuencia de la presencia de humedad, era similar para ambos carbones. Este fenómeno podría ser el resultado de la combinación de dos factores: las diferentes cinéticas de sorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y, lo más importante, la ausencia de reacción de carbonatación debido a una baja proporción de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> (1:6) en el medio [182] o a la humedad relativa insuficiente durante los ciclos [183], [193].

La sorción química de CO<sub>2</sub> en adsorbentes de carbonato potásico tiene lugar a través de la reacción de carbonatación, en la que el carbonato actúa como fase activa para formar bicarbonato potásico (KHCO<sub>3</sub>) (54):



Sin embargo, la sorción de CO<sub>2</sub> no tiene lugar de manera directa, pueden coexistir las siguientes reacciones [194]:



Las reacciones de carbonatación e hidratación (ecuaciones (54) y (55), respectivamente) son competitivas y ocurren paralelamente de forma reversible, mientras que la reacción (56) no tiene lugar o es despreciable [184]. La reacción (57) requiere la presencia tanto de H<sub>2</sub>O como de CO<sub>2</sub> para formar K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s), producto de una combinación aditiva o una disolución parcial de 2KHCO<sub>3</sub>(s) en K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) siendo su velocidad mayor que la de formación de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s), de manera que la etapa controlante del proceso es la reacción de hidratación [183], [195]. La concentración de CO<sub>2</sub> tiene una influencia mucho menor que la de H<sub>2</sub>O sobre el mecanismo de reacción de carbonatación [182], [183], [196] y, además, la humedad relativa debe alcanzar un nivel suficiente para evitar la transformación inversa de la especie activa a la fase original, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [158], [183].

Para obtener más información sobre cómo la presencia de vapor de agua puede modificar la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> en RN2 y RN2K, se ha comparado el comportamiento durante el primer ciclo, tanto en condiciones secas como húmedas. Se consideraron dos modelos cinéticos: pseudo-primer orden y fraccional de Avrami. La Tabla 5.14 muestra las ecuaciones asociadas a estos modelos cinéticos, donde *t* es el tiempo transcurrido desde el inicio del proceso de adsorción, *q<sub>t</sub>* (mmol g<sup>-1</sup>) es la cantidad adsorbida en un momento dado, *q<sub>e</sub>* (mmol g<sup>-1</sup>) representa la cantidad adsorbida en el equilibrio, *k<sub>f</sub>* (min<sup>-1</sup>) es la constante de velocidad de pseudo primer orden, *k<sub>A</sub>* (min<sup>-1</sup>) es la constante cinética de Avrami y *n<sub>A</sub>* es el exponente de Avrami.

**Tabla 5.14** Modelos cinéticos de adsorción.

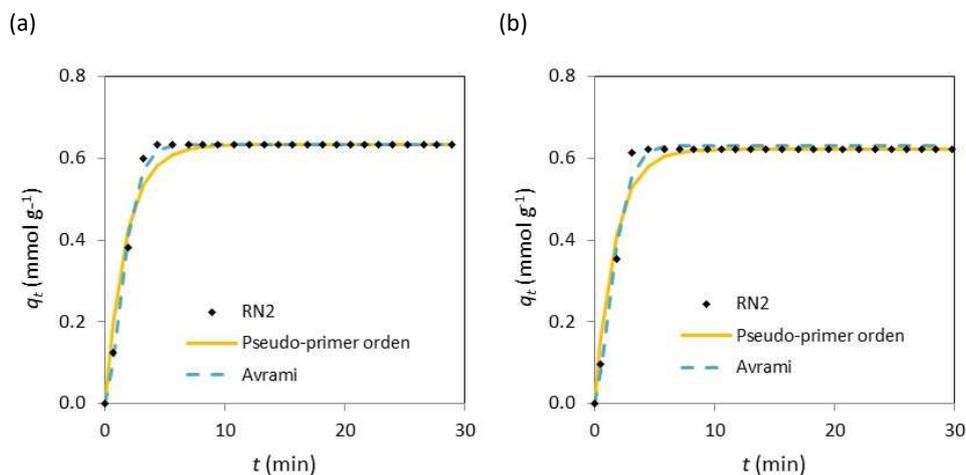
Modelo cinético	Ecuación
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_f t})$
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-(k_A t)^{n_A}})$

Además, para medir la discrepancia entre los datos experimentales y las predicciones del modelo, se estimó la suma de los errores cuadráticos (SSE) [157] y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) [197], [198]. Las ecuaciones se muestran en la Tabla 5.15, donde  $q_{t,\text{exp}}$  y  $q_{t,\text{pred}}$  corresponden a las capacidades de adsorción medidas experimentalmente y estimadas por el modelo, respectivamente,  $N$  es el número de datos experimentales para cada muestra y  $p$  es el número de parámetros del modelo.

**Tabla 5.15** Bondad del ajuste de los modelos cinéticos.

Ecuación	
Suma de errores cuadráticos (SSE)	$SSE(\%) = \sqrt{\frac{\sum (q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{pred}})^2}{N}} \times 100$
Coefficiente de determinación ( $R^2$ )	$R^2 = 1 - \left( \frac{\sum_{i=1}^N (q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{pred}})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{t,\text{exp}} - \bar{q}_{t,\text{exp}})^2} \right) \left( \frac{N-1}{N-p} \right)$

La Figura 5.15 muestra, a modo de ejemplo, las gráficas  $q_t$  vs.  $t$  en condiciones secas y húmedas para RN2, junto con las predicciones de los modelos. En ambos casos se observan dos etapas diferenciadas que corresponden a la resistencia asociada a la transferencia de materia durante la adsorción [133], [199] y a la propia adsorción superficial que, generalmente, es muy rápida [130]–[133].



**Figura 5.15** Evolución de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de RN2 con el tiempo: comparación de los datos experimentales y estimados a partir de los modelos cinéticos.

En la Tabla 5.16, se muestran los valores de los parámetros cinéticos calculados para cada modelo así como la bondad del ajuste, representada por el coeficiente de determinación ( $R^2$ ).

**Tabla 5.16** Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden y Avrami en condiciones secas y húmedas.

AC	Exp.	Pseudo-primer orden		Avrami		
		$k_f$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_A$ (min <sup>-1</sup> )	$n_A$	$R^2$
RN2	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,58	0,978	0,53	1,61	0,996
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,61	0,974	0,55	1,77	0,993
RN2K	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,57	0,983	0,53	1,62	1,000
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,52	0,994	0,51	1,20	0,997

El modelo de pseudo-primer orden presenta ciertas limitaciones a la hora de ajustar los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> en RN2 y RN2K, mientras que el modelo de Avrami describe adecuadamente la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> en los adsorbentes estudiados. En presencia de humedad, el exponente de Avrami ( $n_A$ ) para RN2 aumenta debido al mayor tiempo de contacto adsorbato-adsorbente; sin embargo, bajo las mismas condiciones, este tiempo se reduce para RN2K debido a la hidratación del carbonato potásico, representada en la ecuación (55) [135]–[137], [198], [200], [201]. Además, los valores de las constantes cinéticas de velocidad ( $k_A$ ) también evidencian las diferentes velocidades de adsorción en función del tiempo de contacto [202].

La excelente calidad del ajuste del modelo de Avrami se asocia a su capacidad para explicar mecanismos de reacción complejos [135], [201], [202]; otros autores también han indicado la idoneidad de este modelo para describir la adsorción de CO<sub>2</sub> en una sílice mesoporosa funcionalizada con amina [135]. Dado que el exponente  $n_A$  es un número fraccionario, cuyo valor se atribuye al orden cinético múltiple del procedimiento de

adsorción [58], y la constante cinética ( $k_A$ ) abarca tanto la sorción química como física [57], el modelo de Avrami no puede explicar de forma detallada qué tipo de sorción está ocurriendo y, por lo tanto, no tiene en cuenta el mecanismo de reacción de carbonatación. Por este motivo, se realizaron experimentos adicionales en presencia de vapor de agua para obtener más información sobre el papel que juega el vapor de agua en la sorción de  $\text{CO}_2$  en RN2K.

Durante los experimentos no cíclicos, realizados hasta alcanzar la saturación en agua de ambos sorbentes, como cabría esperar, el frente de sorción de  $\text{H}_2\text{O}$  tarda más tiempo en atravesar el lecho: 60 y 148 minutos para RN2 y RN2K, respectivamente. Esta diferencia se traduce en un 113% más de capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  para el sorbente dopado con carbonato potásico, RN2K, respecto a RN2. A pesar de este gran aumento en la sorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , la saturación en  $\text{CO}_2$  se alcanzó en los primeros minutos de experimento ( $\sim 2$  min) y los valores de las capacidades de sorción de  $\text{CO}_2$  fueron similares a los obtenidos en el ciclo 1 de los experimentos cíclicos en presencia de humeado (Tabla 5.17).

**Tabla 5.17** Capacidades de sorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en los experimentos no cíclicos húmedos.

Carbón activado	Capacidad de sorción de $\text{CO}_2$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Capacidad de sorción de $\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
RN2	0,62	1,92
RN2K	0,49	4,09

Este resultado sería lógico en el carbón de partida RN2, donde sólo puede tener lugar adsorción física de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, se esperaría un comportamiento diferenciado en el lecho de RN2K tras haber sido saturado en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la capacidad de captura de agua teórica por gramo de RN2K, calculada a partir de la ecuación (54), es  $4,44 \text{ mmol g}^{-1}$ . La sorción de agua, estimada a partir de las curvas de ruptura, alcanzó  $4,09 \text{ mmol g}^{-1}$ , de los cuales  $1,59 \text{ mmol g}^{-1}$  podrían ser atribuidos a la adsorción física de agua en RN2K. Por tanto, la cantidad de agua disponible para convertir  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en el intermedio  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot$

$1.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  sería de unos  $2,50 \text{ mmol g}^{-1}$ , un 56% inferior al valor teórico e insuficiente para permitir la formación de  $\text{K}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  ( ecuación (57)).

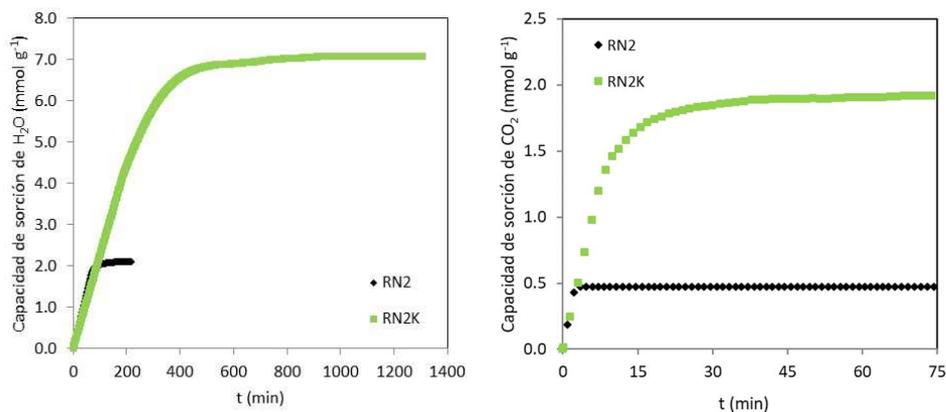
Debe considerarse, no obstante, que durante este experimento la humedad relativa no se mantiene constante, aumenta hasta la saturación del lecho en  $\text{H}_2\text{O}$  al igual que lo hace la sorción de  $\text{H}_2\text{O}$ . La humedad relativa máxima alcanzada fue de alrededor del 20%. Durante aproximadamente 160 minutos, es adsorbida por el lecho de RN2K por lo que su presencia a la salida del lecho es despreciable. Esta falta de disponibilidad de vapor de agua dificulta la reacción de hidratación (etapa limitante) y, por tanto, no tiene lugar la reacción de carbonatación.

Por consiguiente, se puede concluir que la combinación de unos valores bajos, tanto de concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el gas de alimentación (2% en volumen) como de humedad relativa en el lecho, obstaculizan la reacción de carbonatación en RN2K durante el experimento. Esta conclusión está de acuerdo con Lee et al. [203], que atribuyeron la conversión deficiente de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  a la baja concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  y al equilibrio de absorción y desorción de agua a baja humedad relativa.

Cuando se evaluó el comportamiento de los sorbentes habiendo saturado el lecho previamente con  $\text{H}_2\text{O}$ , se observó que el patrón seguido en el proceso de sorción de  $\text{H}_2\text{O}$  es el mismo que el observado en los experimentos con un lecho fresco totalmente regenerado (véase Figura 5.16).

(a)

(b)



**Figura 5.16** Capacidades de sorción de H<sub>2</sub>O (a) y CO<sub>2</sub> (b) para RN2 y RN2K con el lecho saturado previamente de agua.

Sin embargo, la ausencia de CO<sub>2</sub> durante la etapa de pretratamiento (saturación del lecho con H<sub>2</sub>O) condujo a la mejora de las capacidades de captura de H<sub>2</sub>O en ambos carbones, dada la ausencia de adsorción competitiva. La sorción de H<sub>2</sub>O en RN2K aumentó de manera muy significativa, el lecho tardó alrededor de 1000 minutos en alcanzar la saturación. La adsorción física de agua en RN2K alcanza 1,73 mmol g<sup>-1</sup>. Como el valor teórico de sorción de agua por gramo de RN2K es de 4,44 mmol g<sup>-1</sup> y la capacidad total de sorción de este carbón fue de 7,09 mmol g<sup>-1</sup>, existe un exceso de agua del 13%, gracias al cual el carbonato potásico presente en RN2K se ha convertido en K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) [158], [183], [194].

Por otro lado, estas condiciones favorecieron la sorción química de  $\text{CO}_2$  en la fase  $\text{K}_2\text{CO}_3$  de RN2K y, por tanto, se observó una mejora significativa en la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  respecto al carbón activado sin modificar, RN2. Ésta aumentó rápidamente a  $1,72 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $\sim 17 \text{ min}$ ) y luego se acercó lentamente al valor máximo de  $1,92 \text{ mmol g}^{-1}$ . En los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  mediante absorción con aminas, en los que se usa con frecuencia una solución con, por ejemplo, un 30% en masa de monoetanolamina (MEA) [32]–[34], [204], la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ , expresada como la diferencia entre las cargas de solvente saturado y fresco es de aproximadamente  $1,23 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$  [33], [34]. Por tanto, la captura de RN2K supera en alrededor del 56% la capacidad excepcional atribuida a la absorción química con solventes basados en aminas. Con respecto a otros sorbentes sólidos, Lee et al. [158], [205], [206] alcanzaron una capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , de  $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$  con un sorbente de potasio, KACI30, a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (composición del gas de alimentación: 9% en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1% en volumen de  $\text{CO}_2$ ), mientras que Guo et al. [157] obtuvieron una sorción de  $\text{CO}_2$  de  $1,18 \text{ mmol g}^{-1}$  para KACI15 a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (composición del gas de alimentación: 2% en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1% en volumen de  $\text{CO}_2$ ), otro sorbente de potasio. A pesar de que las condiciones de evaluación de los sorbentes seleccionadas en estos trabajos difieren de las del presente estudio, las capturas de  $\text{CO}_2$  reportadas corroboran el buen rendimiento observado con RN2K.

Sin embargo, la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  del lecho de RN2 pre-saturado en agua se redujo notablemente ( $\sim 24\%$ ) con respecto al experimento partiendo de un lecho fresco.

A pesar de que la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  no ha sido modificada en ninguno de los experimentos (2% en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$  en el gas de alimentación para los experimentos realizado partiendo de un lecho fresco y también de un lecho pre-saturado en agua), la reacción de carbonatación tiene lugar gracias al pretratamiento del lecho con vapor de agua. La humedad relativa en el lecho de RN2K, al inicio de la etapa de sorción de  $\text{CO}_2$ , fue del 20% y este valor se mantuvo constante durante todo el experimento. El pretratamiento con agua permitió alcanzar una humedad relativa suficiente para permitir la hidratación de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Ambientes con una humedad relativa extremadamente alta posibilitan que el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se convierta en  $\text{K}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  durante el proceso de

carbonatación como se muestra en la ecuación (57) [158], [183], [203], [207], [208]. Por lo tanto, el control del pretratamiento con agua es crucial en el comportamiento de RN2K como sorbente de CO<sub>2</sub>: una vez que se forma el carbonato hidratado K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O, la humedad relativa debe ser lo suficientemente alta para evitar la transformación de éste en la fase original, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y proceder con la reacción de carbonatación.

En resumen, la captura de CO<sub>2</sub> en este tipo de sorbentes es un proceso donde coexisten la adsorción y la carbonatación [209]; sus principales etapas son la difusión de CO<sub>2</sub> hacia la superficie e interior los poros, la reacción con los sitios activos y la formación de una capa compacta de producto [157]. Por esta razón y, con objeto de estudiar la cinética de la sorción de CO<sub>2</sub> en RN2K, se aplicó el modelo de núcleo decreciente (SCM, acrónimo del inglés *Shrinking Core Model*) para correlacionar los datos experimentales [210]. Este modelo asume que el sólido carece de porosidad e inicialmente está rodeado por una película de fluido a través de la cual se produce la transferencia de materia entre la partícula sólida y la fase fluida. A medida que la reacción avanza, se va formando una capa de producto (es decir, bicarbonato potásico) alrededor del núcleo sin reaccionar. Se asume que la partícula sólida es esférica y reacciona con el fluido de manera isotérmica. Además, se supone que la concentración del componente del fluido que reacciona permanece constante o en exceso [211].

**Tabla 5.18** Ecuaciones del modelo de núcleo decreciente.

Parámetros	Ecuación
Rendimiento de carbonatación	$\eta = \frac{(q - q_p) \times M_{K_2CO_3}}{\beta \times 1000} \times 100\%$
Velocidad de reacción	$t = A_1 \cdot g(\eta) + A_2 \cdot P(\eta)$
Región controlada por la reacción química superficial	$t = A_1 g(\eta)$ $g(\eta) = 1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}}$ $A_1 = \frac{R}{k_s C_{CO_2}^0 C_{H_2O}^0}$
Región controlada por la difusión interna	$t = A_2 P(\eta)$ $P(\eta) = 1 - 3(1 - \eta)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \eta)$ $A_2 = \frac{C_{K_2CO_3}^0 R^2}{6D_e C_{H_2O}^0}$

En la Tabla 5.18 se muestra la lista de ecuaciones asociadas al SCM cuando éste es aplicado a la sorción de CO<sub>2</sub> en materiales dopados con carbonato potásico, donde  $q$  (mmol g<sup>-1</sup>) es la capacidad total de captura de CO<sub>2</sub>,  $q_p$  (mmol g<sup>-1</sup>) es la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido físicamente en un tiempo dado,  $M_{K_2CO_3}$  es la masa molecular de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (g mol<sup>-1</sup>),  $\beta$  representa la carga de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el sorbente (siendo 1 cuando es puro),  $R$  (cm) es el radio de la partícula,  $k_s$  es la constante de la velocidad de reacción por unidad de interfase de reacción,  $C_{CO_2}^0$  (mmol cm<sup>-3</sup>) y  $C_{H_2O}^0$  (mmol cm<sup>-3</sup>) son las concentraciones iniciales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, respectivamente,  $C_{K_2CO_3}^0$  (mmol cm<sup>-3</sup>) es la concentración inicial de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y  $D_e$  es el coeficiente de difusión de H<sub>2</sub>O en la capa de producto.

La capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> para RN2K cuando se alimenta al lecho una mezcla ternaria (14% de CO<sub>2</sub>, 84% de N<sub>2</sub> y 2% de H<sub>2</sub>O) a 50 °C y presión atmosférica, mientras se mantiene una humedad relativa constante en el lecho del 20%, es de 1,92 mmol g<sup>-1</sup>. Deduciendo la contribución de la adsorción física de CO<sub>2</sub>, estimada a partir del primer ciclo de los experimentos en condiciones secas (capacidad máxima de 0,57 mmol g<sup>-1</sup>) y

considerando la total conversión de  $K_2CO_3$  a  $KHCO_3$ , se puede estimar el rendimiento de carbonatación correspondiente ( $\eta$ ) a RN2K. Se obtuvo un valor de 45,5% al final del experimento (véase Figura 5.17).

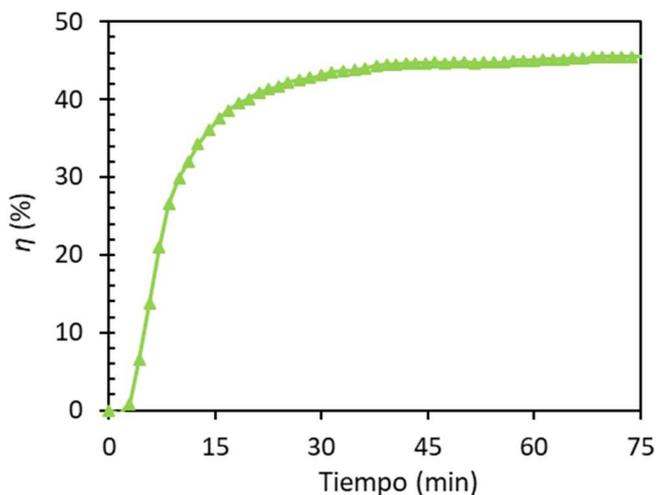


Figura 5.17 Rendimiento de carbonatación de RN2K.

La conversión de carbonatación aumenta rápidamente al inicio del experimento y, en tan sólo 17 minutos, alcanza un valor de 38,9%; después aumenta un 6,6% adicional de manera progresiva, durante los siguientes 51 minutos, hasta alcanzar el valor final. Por tanto, se puede establecer un mecanismo de reacción diferente para cada región: el primero controlado por la reacción química superficial durante los primeros 17 minutos y de ahí en adelante controlado por la difusión interna. Los parámetros cinéticos se pueden estimar a partir de la pendiente y la intersección de los ajustes lineales de ambas regiones a través de las ecuaciones correspondientes presentadas en la Tabla 5.18.

Asumiendo un valor de densidad para el  $K_2CO_3$  de  $2,428 \text{ g cm}^{-3}$  [210], se calcula un valor de  $1,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$  para  $C^0_{K_2CO_3}$ .  $C^0_{CO_2}$  y  $C^0_{H_2O}$  son  $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  y  $9,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ , respectivamente. Los parámetros estimados a partir del ajuste al modelo se presentan en la Tabla 5.19.

**Tabla 5.19** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste al SCM.

Región controlada por la reacción química superficial			Región controlada por la difusión interna		
$1/A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_s$	$r$	$1/A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$D_e$	$r$
$1,16 \times 10^2$	$2,25 \times 10^7$	0,970	$1,93 \times 10^{-4}$	$6,27 \times 10^{-5}$	0,979

El modelo de núcleo decreciente proporciona un buen ajuste de los resultados experimentales, confirmando así la importante contribución de la reacción de carbonatación durante la sorción de  $\text{CO}_2$  en RN2K bajo las condiciones evaluadas: 50 °C, presión atmosférica, mezcla ternaria de gases con un 14% de  $\text{CO}_2$ , 84% de  $\text{N}_2$  y 2%  $\text{H}_2\text{O}$  y lecho inicialmente saturado en agua (HR  $\approx$  20%). Dado que  $1/A_1$  es dos órdenes de magnitud mayor que  $1/A_2$ , estos resultados corroboran que el rendimiento de carbonatación depende principalmente de la reacción química superficial, que es la más rápida [210].

Finalmente, y tras evaluar en profundidad los mecanismos de sorción de  $\text{CO}_2$  de ambos sorbentes se puede concluir que el carbón de partida, RN2, muestra un mejor comportamiento en condiciones secas, mientras que su homólogo impregnado, RN2K, muestra una excelente captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de saturación en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Las capacidades de captura anteriores están expresadas en base másica; sin embargo, es especialmente importante en aplicaciones de captura postcombustión cuantificar las capacidades en base volumétrica, con objeto de estimar la penalización asociada a la implementación de la tecnología. En tal escenario, donde la concentración de  $\text{CO}_2$  es baja (< 15% vol.) pero el volumen de gas de chimenea es muy grande (del orden de los millones de  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ ), la captura de  $\text{CO}_2$  por unidad de volumen ocupado por el sorbente (es decir, la captura volumétrica) debe maximizarse [193]. Las capacidades volumétricas de  $\text{CO}_2$  de los dos carbones activados se han calculado a partir de las capacidades de sorción presentadas anteriormente y la densidad del lecho de sorbente (Tabla 5.20).

**Tabla 5.20** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones RN2 y RN2K cuando se alimenta CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O al lecho

Carbón activado	Experimento	Condiciones iniciales del lecho	Captura volumétrica de CO <sub>2</sub> (mmol cm <sup>-3</sup> )
RN2	Ciclos, promedio 4-8	Fresco-sin regeneración completa en los ciclos	0,14
	No cíclico	Fresco-hasta saturación en H <sub>2</sub> O	0,17
		Pretratamiento en H <sub>2</sub> O	0,13
RN2K	Ciclos, promedio 4-8	Fresco-sin regeneración completa en los ciclos	0,16
	No cíclico	Fresco-hasta saturación en H <sub>2</sub> O	0,19
		Pretratamiento en H <sub>2</sub> O	0,75

Debido a su mayor densidad de empaquetamiento (0,39 g cm<sup>-3</sup>), RN2K muestra un comportamiento muy superior a RN2 para todas las condiciones de humedad evaluadas. Además, bajo las condiciones evaluadas de temperatura y presión parcial de CO<sub>2</sub> (50 °C, ~ 14 kPa) una captura de 0,75 mmol de CO<sub>2</sub> cm<sup>-3</sup> puede considerarse excelente para un sólido sorbente biomásico, particularmente si se compara con otros adsorbentes biomásicos como, por ejemplo, los derivados de serrín de pino (0,30 mmol de CO<sub>2</sub> cm<sup>-3</sup>) [179] y de los residuos de café postconsumo (0,34 mmol de CO<sub>2</sub> cm<sup>-3</sup>) [58] a 50 °C y presiones parciales de CO<sub>2</sub> de ~ 10 y 15 kPa, respectivamente.

### 5.3.6 Conclusiones

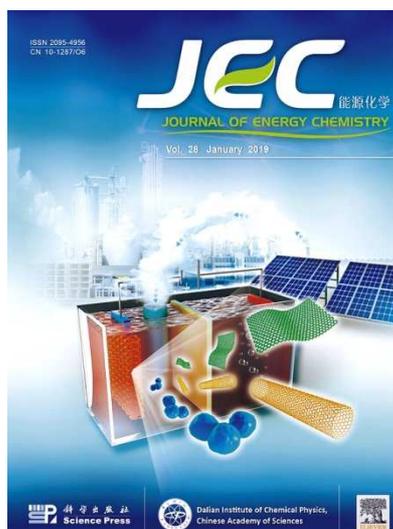
Las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados presentados en este apartado son las siguientes:

- La impregnación de RN2 con carbonato potásico reduce notablemente el volumen de porosidad disponible para la adsorción, causando una ligera disminución en la captura de CO<sub>2</sub> de RN2K debida a la adsorción física. Este fue el caso de los ciclos

secos ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ), los ciclos húmedos ( $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) y el experimento ternario sin saturación previa del lecho.

- Una humedad relativa constante del 20% en el lecho de RN2K promueve la reacción de carbonatación y aumenta la capacidad de sorción de  $\text{CO}_2$  hasta aproximadamente  $2 \text{ mmol g}^{-1}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 14 kPa.
- RN2K muestra un rendimiento excepcional en base volumétrica debido a su mayor densidad de empaquetamiento en el lecho.
- Los modelos Shrinking Core y Avrami representan adecuadamente la cinética de sorción de  $\text{CO}_2$  en RN2K en los dos casos estudiados: existencia de reacción de carbonatación y adsorción física. Sin embargo, la adsorción de  $\text{CO}_2$  en RN2K es más rápida que la carbonatación.





## Publicación 3

**Enhanced capacity to CO<sub>2</sub> sorption in humid conditions with a K-doped biocarbon.**

---

N. Querejeta, F. Rubiera, C. Pevida

*Materials (Basel)*, vol. 9, no. 5, p. 359, May 2016





## Enhanced capacity to CO<sub>2</sub> sorption in humid conditions with a K-doped biocarbon

Nausika Querejeta, Fernando Rubiera, Covadonga Pevida\*

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, c/ Francisco Pimado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 18 July 2018  
Revised 24 September 2018  
Accepted 29 September 2018  
Available online 18 October 2018

Keywords:  
Biocarbon  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
CO<sub>2</sub> sorption  
Humid flue gas

### ABSTRACT

Solid sorbents with enhanced capacity and selectivity towards CO<sub>2</sub> are crucial in the design of an efficient capture process. Among the possible alternatives, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped activated carbons have shown high CO<sub>2</sub> capture capacity and rapid carbonation reaction rate. In this work, a sustainable and low-cost approach is developed with a biomass-based activated carbon or biocarbon as support. The CO<sub>2</sub> capture performance in cyclic sorption-desorption operation and the sorption kinetics have been investigated under different scenarios in a purpose-built fixed-bed set-up. Independent of the H<sub>2</sub>O concentration in the flue gas, a constant relative humidity (~20%) in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped biocarbon bed promoted the carbonation reaction and boosted the CO<sub>2</sub> sorption capacity (192 mmol/g at 50 °C and 14 kPa partial pressure of CO<sub>2</sub>). Carbonation is slower than physical adsorption of CO<sub>2</sub>, but wise process design could tune the operation conditions and balance capture capacity and sorption kinetics.

© 2018 Science Press and Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Published by Elsevier B.V. and Science Press. All rights reserved.

### 1. Introduction

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is the dominant greenhouse gas (GHG), accounting for at least 60% of all GHG emissions, and it is an essential component of the global carbon cycle [1]. CO<sub>2</sub> is produced in large quantities as a result of fossil fuel use in power generation and industry. Fossil fuel-fired power plants are the main source of carbon dioxide emissions worldwide, contributing to approximately 40% of total global emissions. Coal-fired power plants alone contribute to approximately 70% of the emissions from fossil fuel-fired power plants [2].

Therefore, it is becoming increasingly urgent to develop efficient carbon capture technologies for controlling the CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuel combustion at point sources like thermal power plants and steam generators. Post-combustion technologies can be retrofitted to existing facilities and, therefore, are convenient to be deployed at large scale in a short time frame. Hence, post-combustion CO<sub>2</sub> capture can offer an interim solution for CO<sub>2</sub> removal from combustion flue gases, until new clean energy generation technologies emerge [3].

Under the low CO<sub>2</sub> partial pressure conditions found, for instance, in post-combustion flue gases the absorption/stripping process, using amine solutions such as monoethanolamine (MEA),

is regarded as the most mature commercialized technology [4]. However, this technology presents several drawbacks that include high energy consumption, toxicity due to losses of the solvent, corrosion of the equipment, etc. Adsorption-based technologies for CO<sub>2</sub> capture entail a viable alternative due to their potential to be more energy efficient than chemical absorption.

In any adsorption-based process, adsorbate molecules are separated selectively from a gas mixture by means of a sorbent wherein the type of bonding involved depends on the pair adsorbate-sorbent. In this regard, CO<sub>2</sub> sorption can take place by means of physisorption, chemisorption, or even a mixture of both.

Flue gas from major CO<sub>2</sub> emitters contains less than 15 vol% CO<sub>2</sub> at temperatures above ambient and at atmospheric pressure. Non-CO<sub>2</sub> fraction composition is highly variable, although atmosphere gases are dominant. Water vapor, particularly, is a nuisance to capture CO<sub>2</sub> given the high concentration in the flue gas. It is therefore fair to say that most research efforts on capture should be directed towards wet streams [1].

To accomplish the design of an efficient adsorption process it is mandatory to develop a proper adsorbent depending on the features of the gas streams to be treated. Designing an adsorbent for CO<sub>2</sub> capture under industrially acceptable standards focuses on the following attributes: (1) high CO<sub>2</sub> uptake, (2) high selectivity to CO<sub>2</sub>, (3) cyclability over at least 1000 cycles, (4) fast kinetics, (5) stability in water vapor and acidic gases, and (6) the adsorbent should be produced at a low cost [1].

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

<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.09.023>

2095–4956/© 2018 Science Press and Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Published by Elsevier B.V. and Science Press. All rights reserved.

**Table 1.** Textural characterization performed from physical adsorption of N<sub>2</sub> at –196 °C and of CO<sub>2</sub> at 0 °C.

Textural parameters		
Total pore volume	V <sub>t</sub>	Amount of N <sub>2</sub> adsorbed at a relative pressure of 0.99
Surface area	BET	Brunauer-Emmett-Teller equation [14]
Micropore volume	W <sub>0</sub>	N <sub>2</sub> isotherms: Dubinin-Radushkevich (DR) equation assuming a density of the adsorbed phase of 0.808 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> and a cross sectional area of 0.162 nm <sup>2</sup> [15]; CO <sub>2</sub> isotherms: Dubinin-Astakhov (DA) equation assuming a density of the adsorbed phase of 1.023 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> and a cross sectional area of 0.187 nm <sup>2</sup> [16]; E <sub>0</sub> , characteristic energy, and n, exponent in the DA equation, only depends on the micropore system.
Micropore surface area	S <sub>04</sub>	Stoeckli-Ballerini equation [17]
Average micropore width	l <sub>0</sub>	Quenched Solid State (QSDF) for N <sub>2</sub> isotherms and Non-local Density (NLDFT) Functional Theory for CO <sub>2</sub> isotherms, assuming slit pore model.
Pore size distribution	PSD	

The capacity of conventional microporous adsorbents to adsorb CO<sub>2</sub> decreases in wet atmospheres and at temperatures higher than 40 °C, which makes their use inefficient [5]. At low pressures and in physisorption based solids, H<sub>2</sub>O competes with CO<sub>2</sub> for the adsorption sites, leading to loss in uptake capacity [1].

Recently, it has been reported that dry regenerable alkali metal-based sorbents can be used to capture CO<sub>2</sub> in flue gas from fossil fuel-fired power plants [6]. In this context, water aids the capture of CO<sub>2</sub> by acting as a solvent and catalyst during bicarbonate formation. Thus, for such sorbents, both physisorption and chemisorption occur onto the surfaces of the sorbent and the alkali, respectively.

Among the various kinds of alkali metal-based sorbents [7–10], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped AC (activated carbon) has shown high CO<sub>2</sub> capture capacity and rapid carbonation reaction rate [11]. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> can capture CO<sub>2</sub> from flue gas at low temperatures (40–80 °C), forming potassium bicarbonate (KHCO<sub>3</sub>) via the carbonation reaction [3]. Thus, it is very important to control the carbonation reaction rate and to tune the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of these sorbents in order to design a suitable dry regenerable sorbent for CO<sub>2</sub> capture [6].

With this regard, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped biomass-based AC is proposed herein as a promising candidate for CO<sub>2</sub> capture at low temperature (50 °C) under humid flue gas conditions. The use of a biomass-based activated carbon or biocarbon as support, scarcely reported in literature, constitutes a novel, sustainable and low-cost approach. To address the potentiality and applicability of the K-doped biocarbon produced, the CO<sub>2</sub> capture behaviors, performances in eight consecutive CO<sub>2</sub> sorption-desorption cycles, and sorption kinetics of both the AC support and the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC in a simulated flue gas atmosphere have been investigated in a purpose-built fixed-bed unit. Further insights have been focused into the effects of water pretreatment and the carbonation reaction pathways of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC for CO<sub>2</sub> capture.

## 2. Experimental

### 2.1. Sorbent preparation

Activated carbon RN2 previously produced in our laboratory departing from olive stones in a single-step CO<sub>2</sub> activation procedure [12] was selected as carbon support. This activated carbon is in granular form with average particle size of ~1–2 mm.

Anhydrous alkali metal carbonate, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, ACS Reagent, ≥ 99.0%) was used as received for carbon impregnation. The dry potassium-based carbon sorbent was prepared through an impregnation method adapted from Guo et al. [13]. The preparation protocol was as follows: 5.0 g of activated carbon (RN2) were added to an aqueous solution containing 2.5 g of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 25 cm<sup>3</sup> of distilled water. It corresponds to an impregnation ratio of 40% that has been identified as optimum [8]. Then, the content was mixed with a magnetic stirrer for 15 h at room temperature. After stirring, the mixture was dried in an air oven at 105 °C during 3.5 h. The dried sample was calcined in a furnace, at a slow heating rate of 5 °C/min up to 300 °C, under N<sub>2</sub> flow (100 cm<sup>3</sup>/min) and

a soaking time of 2 h was set. The resulting sample is named after RN2K, where K stands for the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnation.

### 2.2. Sorbent characterization

#### 2.2.1. Pore structure characteristics

The porous structure of the parent activated carbon (RN2) and the potassium-based carbon (RN2K) was assessed prior to the CO<sub>2</sub> sorption-desorption experiments. The porosity of the activated carbons was fully characterized by means of physical adsorption of N<sub>2</sub> at –196 °C, in a Micromeritics ASAP 2010, and adsorption of CO<sub>2</sub> at 0 °C, in a Micromeritics TriStar 3000. Helium density and apparent density were measured in an Accupyc 1330 at 35 °C and in a Micromeritics Autopore IV 9500 mercury porosimeter at 0.1 MPa, respectively. The samples were outgassed at 100 °C under vacuum overnight prior to all the measurements.

The use of both adsorbates, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, provides complementary information about the porous texture of the samples: the adsorption of CO<sub>2</sub> at 0 °C and up to atmospheric pressure is restricted to pores narrower than 1 nm, whereas N<sub>2</sub> adsorption at –196 °C covers wider pore sizes but presents diffusion limitations in the narrower pores. A summary of the methodology followed in the textural characterization is included in Table 1.

#### 2.2.2. Scanning electron microscopy (SEM)

The success of the impregnation method and the distribution of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> onto the carbon precursor is another important parameter to be assessed. The particle morphology and composition of RN2K was examined by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) in a Quanta FEG 650 equipped with an Ametek-EDAX analyzer (detector: Apollo X). The SEM images were taken at a magnification of 1500 and at 25 kV.

### 2.3. CO<sub>2</sub> sorption behavior of the sorbents

Single CO<sub>2</sub> sorption (breakthrough) and cyclic CO<sub>2</sub> sorption-desorption experiments of the studied solid sorbents were performed in a purpose-built fixed-bed unit thoroughly described elsewhere [18–23].

A simulated flue gas (total flowrate of 140 cm<sup>3</sup>/min) composed of 14% CO<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>, was fed to a bed at 50 °C and atmospheric pressure. Experiments in the presence of a stream of H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> (0.14 g/h) in addition to CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were also conducted in order to assess the role of water vapor in the CO<sub>2</sub> sorption process from flue gas.

The total flowrate (140 cm<sup>3</sup>/min), pressure (130–140 kPa) and adsorption temperature (50 °C) were maintained constant in all fixed-bed experiments. Desorption was carried out at 70 °C and applying a light vacuum of 10 kPa, simulating vacuum-temperature swing adsorption (VTSA) operation in the cyclic experiments.

The characteristics of the beds of the two carbons evaluated are presented in Table 2.

**Table 2.** RN2 and RN2K bed characteristics.

Bed characteristics		RN2	RN2K
Mass of adsorbent	(g)	4.39	5.19
Total porosity	–	0.87	0.81
Helium density	(g/cm <sup>3</sup> )	2.10	2.10
Apparent density	(g/cm <sup>3</sup> )	0.50	0.72
Bed diameter	(cm)	1.30	1.30
Bed height	(cm)	11.90	10.00
Bed density	(g/cm <sup>3</sup> )	0.28	0.39

**2.3.1. Cyclic fixed-bed operation**

CO<sub>2</sub> sorbents should be easy to regenerate and should keep its performance with cycling. Thus to evaluate the performances to separate CO<sub>2</sub> from simulated flue gas streams over multiple cycling, the activated carbons (ACs) were subjected to eight consecutive sorption-regeneration cycles. Each experimental run involved the following steps: preconditioning, sorption and regeneration. A detailed description is presented elsewhere [23].

Humidity contained in the flue gases negatively affects the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of ACs due to their high affinity to moisture; however, the presence of water vapor is essential to form potassium bicarbonate from dry regenerable alkali metal-based sorbents upon reaction with CO<sub>2</sub> [24]. Thus, a different mechanism of interaction with CO<sub>2</sub> is expected for the two activated carbons under evaluation, particularly when assessed in wet conditions. To study the influence of water vapor in CO<sub>2</sub> sorption and evaluate the stability of the performances, RN2 and RN2K were subjected to other eight consecutive sorption-desorption cycles. The experimental runs included the same steps as in the dry cases but during the adsorption step a ternary mixture consisting of 14% CO<sub>2</sub>/84% N<sub>2</sub>/2% H<sub>2</sub>O was fed to the bed [23].

It is important to note that before each experiment the sorbent bed was dried by flowing N<sub>2</sub> (140 cm<sup>3</sup>/min) for 60 min at 150 °C and atmospheric pressure.

**2.3.2. Breakthrough experiment in water vapor pre-saturated bed**

As explained above in Section 2.3.1, the presence of moisture in the flue gas stream leads to a decrease in the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of an activated carbon due to co-adsorption of H<sub>2</sub>O but it is mandatory to the carbonation process of dry regenerable alkali metal-based sorbents. Therefore, to evaluate the effect of H<sub>2</sub>O on CO<sub>2</sub> sorption performance, breakthrough non-cyclic experiments feeding a ternary gas mixture composed of 14% CO<sub>2</sub>/84% N<sub>2</sub>/2% H<sub>2</sub>O were carried out over extended time (several hours) till saturation of the bed with H<sub>2</sub>O.

Since high concentrations of water vapor are beneficial for improving the carbonation reaction activity, a way suggested to reach effective CO<sub>2</sub> sorption performance is to increase the carbonation conversion and reaction kinetics including water pretreatment prior to CO<sub>2</sub> sorption [25,26]. To investigate the effect of this pretreatment, the bed was initially saturated with H<sub>2</sub>O by feeding a gas stream containing 98% N<sub>2</sub> and 2% H<sub>2</sub>O. Afterwards, ternary CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O breakthrough curves (non-cyclic experiments) were obtained similarly to the long experiments with a fresh bed.

**2.4. Theory/calculation**

The design of a sorption process is not fully addressed with equilibrium data; sorption kinetics are also required.

**2.4.1. CO<sub>2</sub> adsorption kinetics**

In physical-based sorption, commonly denoted as adsorption, diffusion of adsorbate molecules into the adsorbent particles is the rate controlling step.

**Table 3.** Adsorption kinetics models.

Kinetic model	Equation	Differential form
Pseudo-first order	$q_t = q_e(1 - e^{-k_f t})$	$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t)$
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-(k_A t)^{n_A}})$	$\frac{dq_t}{dt} = k_A n_A t^{n_A-1}(q_e - q_t)$

**Table 4.** Goodness of fitting of the kinetic models.

	Equation
Sum of squared errors (SSE)	$SSE(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_{t,exp} - q_{t,pred})^2}{N}} \times 100$
Coefficient of determination (R <sup>2</sup> )	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{t,exp} - q_{t,pred})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{t,exp} - \bar{q}_t)^2} \left( \frac{N-1}{N} \right)$

To describe the adsorption process quantitatively and identify the adsorption mechanism, a number of adsorption kinetic models have been developed [27]. Based on a previous work [28], two models will be considered herein to describe the CO<sub>2</sub> adsorption behavior of RN2 and RN2K under the different moisture conditions evaluated: pseudo-first-order [29] and Avrami's fractional [30] models.

Table 3 shows the list of equations associated to these kinetic models, where *t* is the time elapsed from the beginning of the adsorption process, *q<sub>t</sub>* (mmol/g) is the amount adsorbed at a given time, *q<sub>e</sub>* (mmol/g) represents the amount adsorbed at equilibrium, *k<sub>f</sub>* (min<sup>-1</sup>) is the pseudo-first-order rate constant, *k<sub>A</sub>* (min<sup>-1</sup>) is the Avrami's kinetic constant and *n<sub>A</sub>* is the Avrami's exponent.

Furthermore, to measure the discrepancy between the measured data and the predictions from the model, the sum of squared errors (SSE) [25] and the coefficient of determination (R<sup>2</sup>) [27,28] were estimated. Equations are shown in Table 4, where *q<sub>t,exp</sub>* and *q<sub>t,pred</sub>* are the experimentally measured and model-predicted adsorption capacities, respectively, *N* is the number of experimental data points for each sample and *p* is the number of parameters of the model.

**2.4.2. CO<sub>2</sub> sorption kinetics**

CO<sub>2</sub> capture on potassium-based sorbents is more likely to be a chemical-sorption based process, which involves the reaction with CO<sub>2</sub> to form bicarbonate. During this sorption process, adsorption and carbonation co-exist [7]; diffusion of CO<sub>2</sub> to the surface and into the pores, reaction with the active sites and formation of a layer of compact products are the main steps [25]. Thus, with the aim of studying the kinetics of CO<sub>2</sub> sorption on RN2K, the Shrinking Core Model (SCM) was adopted to correlate the experimental data [31]. The basis of the SCM establishes that the solid is non-porous and it is initially surrounded by a fluid film through which mass transfer occurs between the solid particle and the bulk of the fluid. As the reaction proceeds, a layer of product (i.e. potassium bicarbonate) forms around the unreacted core. The solid particle is assumed to be spherical and it reacts with the fluid isothermally. Besides, the concentration of the reacting fluid is supposed to be constant or in excess [32].

Table 5 shows the list of equations associated to the SCM when applied to CO<sub>2</sub> sorption on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped materials, where *q* (mmol/g) is the total amount of CO<sub>2</sub> captured, *q<sub>p</sub>* (mmol/g) is the amount of physically adsorbed CO<sub>2</sub> at a given time, *M<sub>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>* is the molecular mass of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (g/mol), β represents the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> loading in the sorbent (being 1 for pure potassium carbonate), *R* (cm) is the radius of the particle, *k<sub>s</sub>* is the reaction rate constant per unit of reaction interface, *C<sup>0</sup><sub>CO<sub>2</sub></sub>* (mmol/cm<sup>3</sup>) and *C<sup>0</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub>* (mmol/cm<sup>3</sup>) are the initial concentrations of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, respectively, *C<sup>0</sup><sub>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>* (mmol/cm<sup>3</sup>) is the initial concentration of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and *D<sub>e</sub>* is the diffusion coefficient for H<sub>2</sub>O in the product layer. The specific derivation of the expression can be found elsewhere [31].

Table 5. Shrinking core model equations.

Parameters	Equation
Carbonation conversion of the sorbent	$\eta = \frac{(q - q_0) + M_{CO_2}}{q_{\infty} - q_0} \times 100\%$
Global reaction rate	$t = \frac{R}{k_1 C_{CO_2}^n C_{N_2}^m} (1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{n}}) + \frac{C_{CO_2}^n}{60 C_{N_2}^m} (1 - 3(1 - \eta)^{\frac{1}{3}} + 2(1 - \eta))$
Surface chemical reaction-controlled region	$t = A_1 g(\eta)$
Internal diffusion-controlled region	$g(\eta) = 1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}}$
	$A_1 = \frac{R}{k_1 C_{CO_2}^n C_{N_2}^m}$
	$t = A_2 P(\eta)$
	$P(\eta) = 1 - 3(1 - \eta)^{\frac{1}{3}} + 2(1 - \eta)$
	$A_2 = \frac{C_{CO_2}^n R}{60 C_{N_2}^m}$

3. Results and discussion

3.1. Adsorbents characterization

3.1.1. Pore structure characteristics

The N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196 °C of the carbons are shown in Fig. 1(a). Both activated carbons presented type I adsorption isotherms, according to IUPAC classification, characteristic of microporous materials. As previously explained elsewhere [12], from the open elbow in the low pressure range of the N<sub>2</sub> adsorption isotherm on RN2, it is deduced that this activated carbon possesses both narrow and wider microporosity. Wider micropore size distribution is suitable to impregnate an activated carbon. On the other hand, RN2K shows an isotherm with a slightly sharper elbow than RN2 that suggests narrower pore size distribution (PSD). Moreover, micropore size distribution slightly shifts to smaller micropores after impregnation (see Fig. 1b).

The CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of the samples at 0 °C are represented in Fig. 2(a). Comparison of the volumes adsorbed of both adsorbates, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, gives an indication of the micropore ratio in each sample. Both activated carbons show similar PSD in the narrow microporosity domain (Fig. 2b). Table 6 summarizes the textural parameters estimated from the adsorption isotherm data.

The impregnation of RN2 with potassium carbonate notably reduces the volume of available porosity for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption. Micropore surface areas (S<sub>mi</sub>) estimated from both N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> isotherms decrease 26% and 22%, respectively, while reduction in micropore volumes (W<sub>0</sub>) accounts for 37% and 32%, respectively.

RN2K shows an average narrow micropore size of 0.69 nm, which has been pointed out as very suitable for CO<sub>2</sub> adsorption at post-combustion capture conditions [33–39]. However, even though it has been demonstrated that pore size governs CO<sub>2</sub> adsorption at low pressures [33–37], the reduction of the narrow micropore volume (W<sub>0<CO2</sub>) certainly penalizes the adsorption of CO<sub>2</sub> on RN2K.

Therefore, it can be inferred that impregnation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tends to block the porosity of the parent carbon to some extent, reducing notably the capacity to adsorb N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. This blockage largely occurs on the wider micropores (see Fig. 1b) and it has been attributed by Hayashi et al. [8] to the hydrophobicity of the carbon surface that repels droplets of aqueous potassium carbonate that move toward the wider end of the pore space.

3.1.2. Scanning electron microscopy (SEM)

To gather more insights into the characteristics of RN2K it was analyzed by SEM/EDX to assess the effect of impregnation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Fig. 3 shows the morphology of RN2K characterized by small white aggregates with average sizes of less than 10 μm that are homogeneously dispersed in the carbon structure. These white aggregates correspond to K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as confirmed by EDX analysis (inset in Fig. 3). EDX shows high intensity potassium peak in carbon RN2K but also indicates the presence of lower intensities of C and O in the sorbent.

3.2. CO<sub>2</sub> sorption performance of the RN2 ACs

3.2.1. Cyclic fixed-bed operation

Stability of a CO<sub>2</sub> sorbent in long-term cyclic operation is crucial. Thus to evaluate the performances of RN2 and RN2K in multiple cycle operation, different scenarios were considered: separation of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O gas streams. The CO<sub>2</sub> sorption capacities of RN2 and RN2K during 8 consecutive cycles of sorption-regeneration were compared. The sorbents were allowed to reach CO<sub>2</sub> saturation (maximum sorption capacity) during the sorption step and they were practically fully regenerated during the desorption step. Under humid conditions, H<sub>2</sub>O sorption was also evaluated.

A mass balance was applied to the bed in each sorption-desorption cycle to calculate the specific amount of CO<sub>2</sub> retained

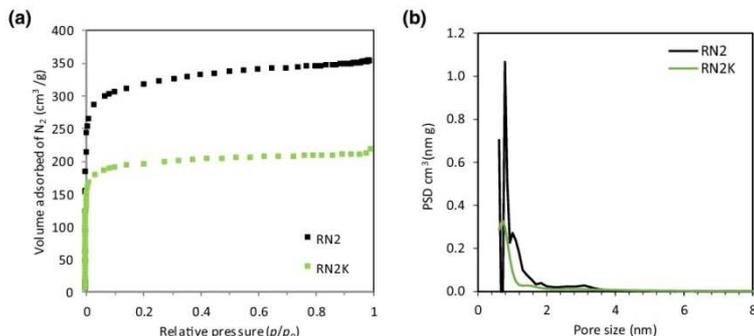


Fig. 1. (a) N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196 °C and (b) N<sub>2</sub> adsorption QSDFT PSD of RN2 ACs.

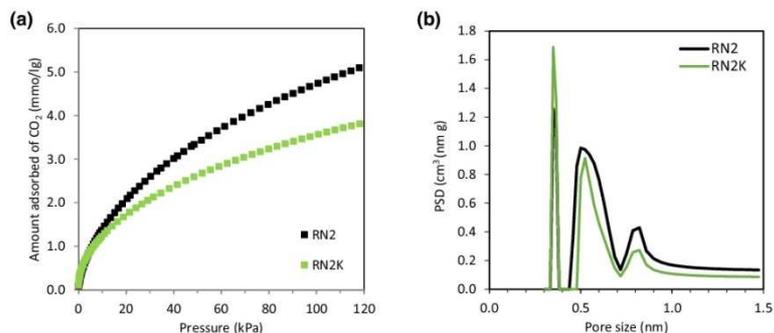


Fig. 2. (a) CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C and (b) CO<sub>2</sub> adsorption NLDFT PSD of RN2 ACS.

Table 6. Textural parameters of the RN2 ACS as estimated from the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms.

Sample	N <sub>2</sub> adsorption (−196 °C)					CO <sub>2</sub> adsorption (0 °C)					
	V <sub>p</sub> <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup>	W <sub>0</sub> <sup>a</sup>	E <sub>0</sub> <sup>c</sup>	L <sub>0</sub> <sup>d</sup>	S <sub>tot</sub> <sup>b</sup>	n	W <sub>0</sub> <sup>a</sup>	E <sub>0</sub> <sup>c</sup>	L <sub>0</sub> <sup>d</sup>	S <sub>tot</sub> <sup>b</sup>
RN2	0.53	1248	0.48	21.3	1.09	888	1.7	0.44	24.9	0.80	1112
RN2K	0.34	768	0.30	23.1	0.92	657	1.6	0.30	27.0	0.69	868

<sup>a</sup> V, W in cm<sup>3</sup>/g.  
<sup>b</sup> S in m<sup>2</sup>/g.  
<sup>c</sup> E<sub>0</sub> in kJ/mol.  
<sup>d</sup> L<sub>0</sub> in nm.

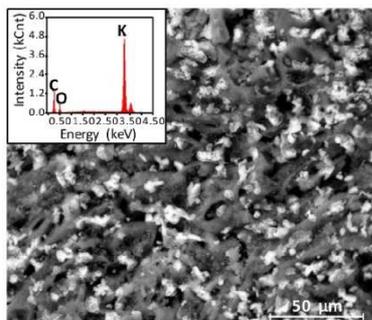


Fig. 3. SEM image of the impregnated carbon RN2K.

in the bed and the holdup of the gas phase was discounted applying correction factors. Detailed information about the calculation procedure can be found in Ref. [19]. H<sub>2</sub>O sorption is significantly slower than CO<sub>2</sub>; however, a similar calculation procedure was followed to estimate the total amount of H<sub>2</sub>O uptake at the time when the bed reached saturation in CO<sub>2</sub>.

Fig. 4 plots the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption capacities of RN2 for the eight consecutive cycles during the binary (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and ternary (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) experiments.

Table 7. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O sorption capacities (average 4–8 cycles).

Sample	Feed gas	CO <sub>2</sub> sorption capacity (mmol/g)	H <sub>2</sub> O sorption capacity (mmol/g)
RN2	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.63	–
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.52	0.53
RN2K	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.50	–
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.41	0.53

As can be seen from Fig. 4(a), the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of RN2 is maintained over the eight consecutive cycles (0.65 mmol/g in cycle 1 and 0.62 mmol/g in cycle 8), indicating that the sorbent keeps considerable long-term working stability and cyclability. The same trend is observed for H<sub>2</sub>O adsorption (Fig. 4b) with the exception of the first cycle. It has to be borne in mind that the bed is fully regenerated at the beginning of the first cycle and H<sub>2</sub>O adsorption and desorption are significantly slower. This implies that H<sub>2</sub>O is not fully removed from the bed at the beginning of each intermediate cycle. Thus, for comparative purposes among the different experiments, the capture capacity was evaluated hereafter as an average of the sorption performance over the last five cycles (cycles 4–8) in which concentrations of both CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O can be considered stable [23]. Results are shown in Table 7 for samples RN2 and RN2K.

Despite the doping with potassium carbonate, sample RN2K exhibits a much lower CO<sub>2</sub> uptake (reduction of 21% on average for the experiments under dry and wet conditions) when compared to RN2. This could be expected for the experiments in dry conditions, where the textural properties of the carbon play a significant role, due to prevalence of physical adsorption, and the impregnated sample needs to offset the substantial reduction in micropore

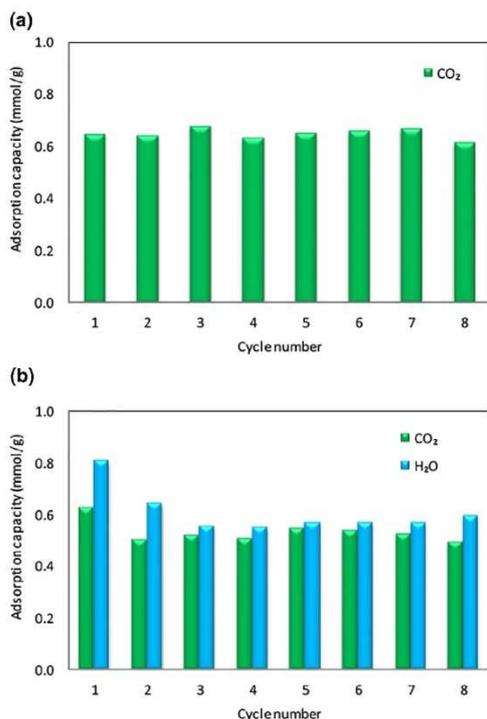


Fig. 4. Adsorption capacities of RN2 in multiple cycles: (a) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and (b) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O experiments.

volume. However, the sorption capacities from the ternary experiments (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) revealed that the presence of moisture penalized the CO<sub>2</sub> uptakes of both carbons similarly. This phenomenon could be a result of the combination of the following two factors: the different kinetics of sorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O and, most importantly, the absence of carbonation reaction due to a low H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> ratio (1:6) [6] or to insufficient relative humidity during the cycles [11,38]. For this reason, further experiments were conducted in the presence of water vapor to gain more insights into the role of water vapor on CO<sub>2</sub> sorption on RN2K.

3.2.2. Breakthrough experiments in humid conditions

To assess the effect of H<sub>2</sub>O concentration on carbonation, breakthrough experiments were carried out over extended time (several hours) feeding a ternary mixture composed of 14% CO<sub>2</sub>, 84% N<sub>2</sub> and 2% H<sub>2</sub>O to the bed at 50 °C and atmospheric pressure. These non-cyclic experiments departed from a fully regenerated sorbent and reached saturation of the bed with H<sub>2</sub>O.

As can be seen in Fig. 5(a), the H<sub>2</sub>O profiles took longer times to break through the bed: 60 and 148 min for RN2 and RN2K, respec-

Table 8. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O sorption capacities in humid breakthrough experiment.

Sample	CO <sub>2</sub> sorption capacity (mmol/g)	H <sub>2</sub> O sorption capacity (mmol/g)
RN2	0.62	1.92
RN2K	0.49	4.09

tively. This difference in adsorption time is translated into larger H<sub>2</sub>O sorption capacities for the potassium carbonate based sorbent RN2K (113% greater capacity than RN2, see Table 8).

Despite the sharp increase in H<sub>2</sub>O uptake, CO<sub>2</sub> broke through the bed in the first minutes of the experiment (~ 2 min), as can be observed in Fig. 5(b), and the CO<sub>2</sub> sorption capacities remained unaltered for both carbons, showing the same value as that previously reported for cycle 1 of the multiple cycle experiments with a ternary gas mixture (Table 8).

This result corroborates the performance of the parent carbon RN2 in multiple cycling, where only physical adsorption of CO<sub>2</sub> was observed. However, a different pattern would have been

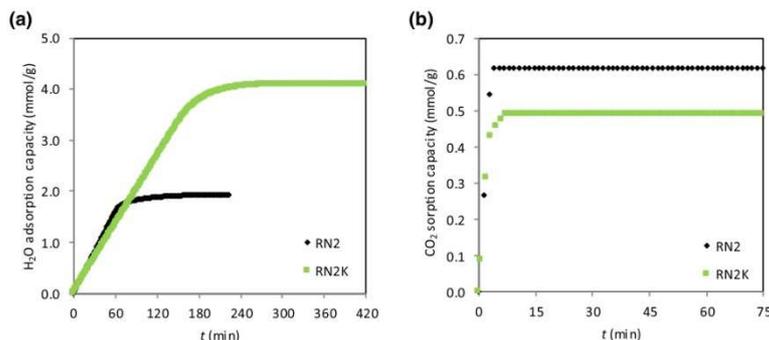
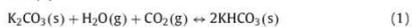


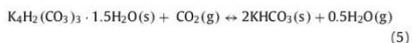
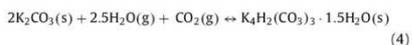
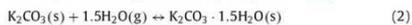
Fig. 5. H<sub>2</sub>O (a) and CO<sub>2</sub> (b) sorption capacities for RN2 and RN2K during breakthrough experiments.

expected for the potassium carbonate based sorbent, RN2K, given that the bed was allowed to reach saturation in H<sub>2</sub>O.

Chemical sorption of CO<sub>2</sub> on potassium carbonate based solid sorbents rely on the carbonate as the active phase to form potassium bicarbonate (KHCO<sub>3</sub>) through the following carbonation reaction (1):



However, CO<sub>2</sub> sorption does not take place straightaway via reaction 1, the following reaction steps may coexist [39]:



Jayakumar et al. [3] have confirmed that the carbonation and hydration reactions of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Eqs. (1) and (2), respectively) occur as competing reversible and parallel reactions in a simulated flue gas atmosphere, whilst reaction (3) does not occur or is negligible. In reaction (4), K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) is an additive combination or a partial dissolution of 2KHCO<sub>3</sub>(s) in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) that requires both H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to form.

On the other hand, it has been previously reported that the CO<sub>2</sub> concentration has much lesser effect on the carbonation reaction paths than the H<sub>2</sub>O concentration [6,11,40]. Zhao et al. reported that the carbonation rate for K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) is higher than that of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) and so the hydration reaction is considered as the rate-controlling step for the CO<sub>2</sub> sorption process [11,41]. Moreover, the relative humidity in the bed plays a very important role. It needs to reach a sufficient level to prevent the reversal transformation of the active species to the original phase, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [11,26].

Taking into consideration the aforementioned, the theoretical water uptake as per 1g of RN2K calculated from Eq. (1) is 4.44 mmol/g. The experimental water uptake calculated

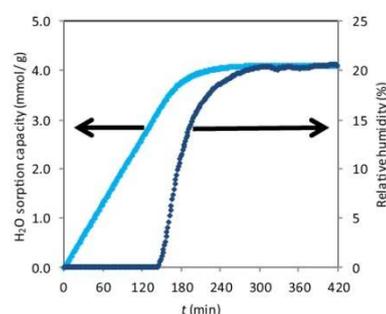


Fig. 6. Relative humidity and H<sub>2</sub>O sorption capacity profiles on RN2K.

from the breakthrough experiments reached 4.09 mmol/g where 1.59 mmol/g might correspond to physical adsorption of water on RN2K. The latter value is calculated departing from the uptake of the parent carbon RN2 (see Table 8) and subtracting the water vapor adsorption difference between RN2 and RN2K (~ 17%) as estimated from the first cycle of the wet cyclic experiments. Hence around 2.50 mmol/g of H<sub>2</sub>O represent the amount of water available to convert K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> into the intermediate K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s). This value only accounts for half (56%) of the theoretical value and, consequently, it may be insufficient to allow K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) formation (Eq. (4)).

During the breakthrough non-cyclic experiment, the relative humidity does not remain constant. It increases up to saturation of the bed in H<sub>2</sub>O and so does the water uptake. The maximum relative humidity achieved in the gas phase was around 20%. For approximately 160 min, the relative humidity in the gas exiting the RN2K bed is negligible due to H<sub>2</sub>O being mainly adsorbed on the bed (See Fig. 6). The unavailability of water vapor hinders the hydration reaction, which is the rate limiting step, and so the carbonation process does not take place.

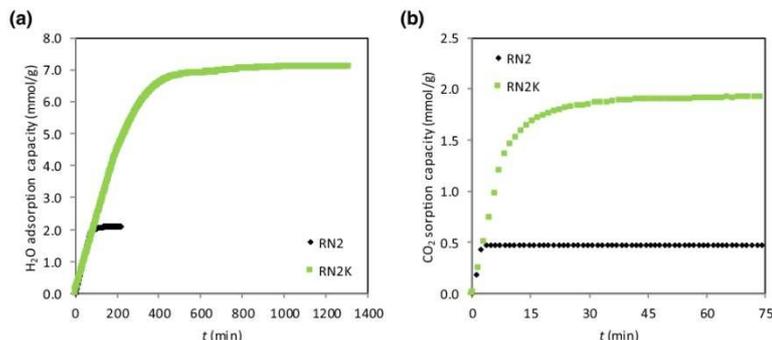


Fig. 7. H<sub>2</sub>O (a) and CO<sub>2</sub> (b) sorption capacities for RN2 and RN2K with water vapor pre-saturation of the bed.

Thus, we can conclude that due to the low values of H<sub>2</sub>O concentration in the feed gas (2 vol%) and the low relative humidity in the bed during the experiment, the carbonation reaction in the RN2K bed was hindered during the breakthrough experiments. This conclusion is in agreement with Lee et al. [24], that attributed the deficient conversion of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> into K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) to the low H<sub>2</sub>O concentration and to the equilibrium of absorption and desorption of water at low relative humidity.

### 3.2.3. Effect of water vapor pre-saturation of the bed on CO<sub>2</sub> sorption

As explained in the previous section, carbonation of potassium carbonate based sorbents proceeds through two main steps: firstly hydration reaction occurs to form K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) (rate-controlling) and/or K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O(s) under moist conditions and, secondly, the intermediates react with CO<sub>2</sub> to form KHCO<sub>3</sub>. Hence, to investigate the effect of water pretreatment on the CO<sub>2</sub> sorption performances of both activated carbons, ternary CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O breakthrough non-cyclic experiments were conducted departing from beds initially saturated with H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>. The H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> sorption capacity profiles are plotted in Fig. 7(a, b).

H<sub>2</sub>O sorption process follows the same pattern observed in the experiments with a fully regenerated fresh bed (see Fig. 5). However, it is apparent that the H<sub>2</sub>O uptakes are enhanced for the two carbons due to the absence of CO<sub>2</sub> during the saturation stage that thereby avoids competitive adsorption. It can be noted that the H<sub>2</sub>O capture capacity for RN2K has increased very significantly given that the bed took around 1000 min to reach saturation. On the other hand, the trend in CO<sub>2</sub> sorption reversed with respect to the fresh bed breakthrough experiments: the adsorption capacity of RN2 is reduced due to co-adsorption of H<sub>2</sub>O but in the case of RN2K, conditions seem to favor chemical sorption of CO<sub>2</sub> and a significant enhancement in the CO<sub>2</sub> uptake is observed. Thus, under these conditions of saturation in water, RN2K outperforms RN2.

Physical adsorption of water (calculated as explained in Section 3.2.2) on RN2K accounts for 1.73 mmol/g. As the theoretical value for water absorption as per 1 g of RN2K is 4.44 mmol/g and the total sorption capacity of the potassium based carbon is 7.09 mmol/g (see Table 9), there is a 13% excess water. Thus, it can be deduced that the potassium carbonate present in RN2K has been converted to K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O [11,26,39].

The CO<sub>2</sub> adsorption capacity of RN2 has reduced in a 24% with regards to the experiment without pretreatment (Section 3.2.2).

Table 9. H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> sorption capacities in saturated beds.

Sample	CO <sub>2</sub> sorption capacity (mmol/g)	H <sub>2</sub> O sorption capacity (mmol/g)
RN2	0.47	2.09
RN2K	1.92	7.09

The CO<sub>2</sub> capture capacity of RN2K rapidly increased to 1.72 mmol/g (~17 min) and then slowly approached the maximum value of 1.92 mmol/g. This means that the vast majority of the sorption capacity of RN2K at these conditions relies on chemisorption in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> phase. In amine scrubbing processes where a solution with 30 wt% monoethanolamine (MEA) is frequently used [42–45], CO<sub>2</sub> absorption capacity expressed as the difference between rich and lean solvent loadings is of about 1.23 mmol CO<sub>2</sub>/g solution [42,43]. Thus, the uptake capacity of RN2K surpasses in around 56% the outstanding capacity attributed to chemical absorption in amine-based solvents. Regarding other K-based sorbents, Lee et al. [26,46,47] attained a CO<sub>2</sub> capture capacity of 1.95 mmol/g for sorbent KACI30 at 60 °C (feed gas composition: 9 vol% H<sub>2</sub>O, 1 vol% CO<sub>2</sub>) whilst Guo et al. [25] obtained a CO<sub>2</sub> uptake of 1.18 mmol/g for KACI15 at 20 °C (feed gas composition: 2 vol% H<sub>2</sub>O, 1 vol% CO<sub>2</sub>). Even though the testing conditions selected in these works differ from those in this study, the reported CO<sub>2</sub> uptakes corroborate the great performance of RN2K.

Despite that the H<sub>2</sub>O concentration is not changed in the two sets of breakthrough experiments (2 vol% H<sub>2</sub>O in the feed gas for both the fresh and the pre-saturated bed experiments), the reason for the existence of carbonation is that water vapor pretreatment increases the relative humidity in the bed of RN2K up to 20% and this value remains constant from the beginning of the experiment whilst CO<sub>2</sub> sorption is taking place. With water vapor pretreatment, the relative humidity in the bed is enough to allow hydration of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O. In environments of extremely high relative humidity K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> will be more likely to be converted into K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O during the carbonation process as shown in Eq. (4) [11,24,26,48,49]. Thus, controlling water pretreatment is crucial in the performance of RN2K as CO<sub>2</sub> sorbent: once K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O is formed, the relative humidity needs to be high enough to prevent the transformation back from K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O to the original phase, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and to proceed with the carbonation reaction.

**Table 10.** CO<sub>2</sub> volumetric capacities of the support RN2 and the impregnated sample RN2K when feeding CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O to the bed.

Sample	Experiment	Bed initial conditions	CO <sub>2</sub> volumetric capacity(mmol/cm <sup>3</sup> )
RN2	Multicycle, average 4–8	Fresh bed-not fully regenerated in cycling	0.14
	Breakthrough experiment	Fresh bed-H <sub>2</sub> O saturation Water pretreatment	0.17 0.13
RN2K	Multicycle, average 4–8	Fresh bed-not fully regenerated in cycling	0.16
	Breakthrough experiment	Fresh bed-H <sub>2</sub> O saturation Water pretreatment	0.19 0.75

**Table 11.** Kinetic parameters of pseudo-first and Avrami models under the different adsorption conditions.

Sample	Experiment	Pseudo-first-order			Avrami			
		<i>k<sub>f</sub></i> (min <sup>-1</sup> )	SSE (%)	R <sup>2</sup>	<i>k<sub>a</sub></i> (min <sup>-1</sup> )	<i>n<sub>A</sub></i>	SSE (%)	R <sup>2</sup>
RN2	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.58	2.40	0.978	0.53	1.61	0.96	0.996
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.61	2.60	0.974	0.55	1.77	1.28	0.993
RN2K	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.57	1.69	0.983	0.53	1.62	0.18	1.000
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.52	0.96	0.994	0.51	1.20	0.68	0.997

3.3. Volumetric CO<sub>2</sub> uptake capacity

The foregoing discussion evidences that the potassium carbonate based carbon RN2K shows an outstanding CO<sub>2</sub> performance under conditions of saturation in H<sub>2</sub>O; meanwhile RN2 shows better behavior in dry conditions. CO<sub>2</sub> uptakes were reported in mass basis but it is nevertheless important to address them in volume basis, especially for post-combustion capture applications wherein reduction of the carbon footprint is a major challenge. In such scenario, the CO<sub>2</sub> uptake per given space (volume) occupied by the adsorbent (i.e., volumetric uptake) must be maximized [38]. CO<sub>2</sub> volumetric capacities of both activated carbons have been calculated departing from the uptake capacities presented previously and the bed densities shown in Table 2.

The volumetric uptakes reported in Table 10 clearly indicate that RN2K outperforms RN2 under all the humid conditions evaluated. This is mainly ascribed to its higher packing density (0.39 g/cm<sup>3</sup>). Moreover, an uptake of 0.75 mmol CO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> can be considered outstanding for a solid sorbent at 50 °C and a CO<sub>2</sub> partial pressure of ~14 kPa. Previous results reported for other adsorbents derived from pine sawdust (0.30 mmol CO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>) [50] and spent coffee grounds (0.34 mmol CO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>) [51] at 50 °C and CO<sub>2</sub> partial pressures of ~10 and 15 kPa, respectively, corroborate this statement.

3.4. CO<sub>2</sub> adsorption kinetics

To gain more insights on how the presence of water vapor can modify the kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on RN2 and RN2K, cycle 1 of the binary and ternary multicycle experiments have been assessed. Two kinetic models were considered: pseudo-first-order and Avrami's fractional models.

Fig. 8 shows the *q<sub>t</sub>* vs. *t* plots for RN2 and RN2K under dry and wet conditions together with the predictions from pseudo-first-order and Avrami's models (Table 3). Both carbons show two-stage adsorption that corresponds to mass transfer resistances to adsorption [52,53] and to proper surface adsorption that generally is very rapid [53–56].

The values of the kinetic parameters calculated for each model and the corresponding correlation coefficients (*R*<sup>2</sup>) and associated sum of squared errors (SSE (%)) are listed in Table 11.

The pseudo-first-order model has certain limitations in fitting the CO<sub>2</sub> adsorption data on RN2 and RN2K, whilst Avrami's fractional order model suitably fits the experimental data from both binary and ternary experiments, and presents the lowest values of SSE (maximum of 1.28%) and values of *R*<sup>2</sup> close to unity. There-

fore, compared with the pseudo-first-order kinetic model, Avrami's equation seems the most accurate approach for describing CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on the carbon adsorbents studied. This is in agreement with previous studies on the kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on biomass based carbons [28]. In the presence of moisture, Avrami's exponent (*n<sub>A</sub>*) for the support RN2 is higher due to longer contact time of the adsorbate with the adsorbent whilst under the same conditions this time is reduced for RN2K due to the existence of the hydration reaction represented in Eq. (2) [28,57–61]. This is consistent with values of the kinetic rate constants (*k<sub>a</sub>*) that evidence the different adsorption rates as a function of the contact time [30].

The excellent quality of the fit of the Avrami's model to the experimental data at low and high surface coverage is most likely associated with its ability to account for complex reaction pathways [30,57,59]. Moreover, regarding the impregnated carbon RN2K, Serna-Guerrero and Sayari [57] also concluded that the best kinetic model for describing the CO<sub>2</sub> capture performance on amine-functionalized mesoporous silica was Avrami's equation.

3.5. CO<sub>2</sub> sorption kinetics: carbonation reaction

Since exponent (*n<sub>A</sub>*) is a fractionary number and its result is attributed to multiple kinetic order of the adsorption procedure [58], and the kinetic rate constant (*k<sub>a</sub>*) encompasses both chemical and physical adsorption [57], the Avrami model is unable to explain thoroughly which sorption type is occurring and so does not account for the carbonation reaction mechanism. SCM is a dedicated model for heterogeneous reaction on solid particles and might better explain the carbonation reaction on the potassium carbonate based carbon sorbent.

In Section 3.2.3 it was concluded that RN2K is an excellent CO<sub>2</sub> sorbent when feeding a gas stream composed of 14% CO<sub>2</sub>, 84% N<sub>2</sub> and 2% H<sub>2</sub>O at 50 °C and atmospheric pressure while maintaining constant relative humidity (20%) in the bed. The CO<sub>2</sub> sorption capacity for RN2K at these conditions was 1.92 mmol/g (mass basis). Deducting the contribution from physical adsorption as estimated from the first cycle of the multicycle experiments under dry conditions (maximum capacity of 0.57 mmol/g) and considering complete conversion of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to KHCO<sub>3</sub>, the corresponding carbonation conversion (*η*) of RN2K could be estimated. A value of 45.5% was obtained at the end of the experiment (see Fig. 9).

The carbonation conversion increases up to 38.9% with a high reaction rate (in 17 min from the start of the experiment) and then increases an additional 6.6% at a much slower pace (over the

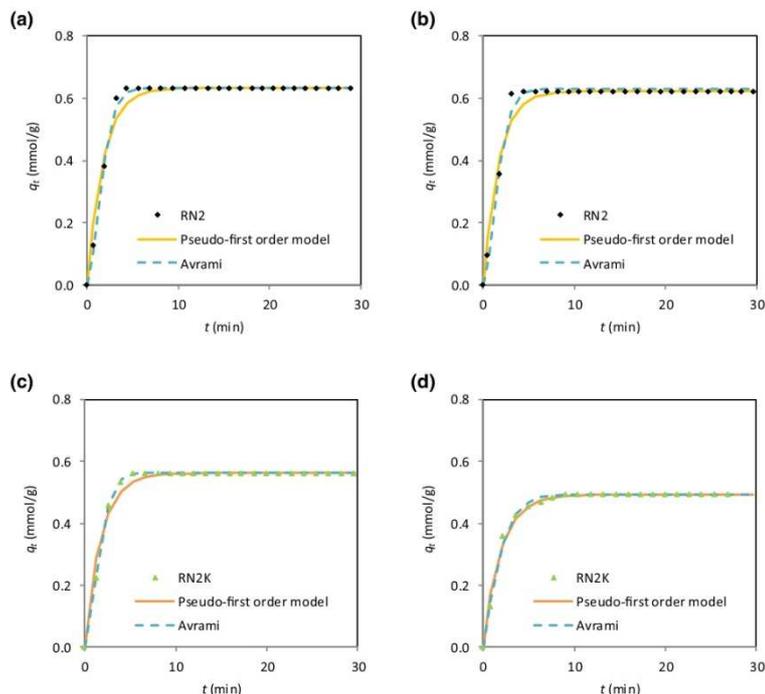


Fig. 8. Experimental and predicted  $q_t$  vs.  $t$  plots for RN2 and RN2K: binary experiments (a) and (c); ternary experiments (b) and (d).

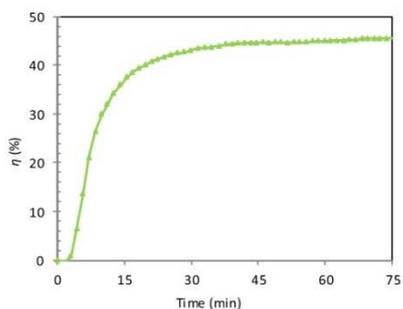


Fig. 9. Carbonation conversion of RN2K.

Table 12. Kinetic parameters obtained from shrinking core model.

Surface chemical reaction-controlled region			Internal diffusion-controlled region		
$1/A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_s$	$r$	$1/A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$D_s$	$r$
$1.16 \times 10^{-2}$	$2.25 \times 10^7$	0.970	$1.93 \times 10^{-4}$	$6.27 \times 10^{-5}$	0.979

following 51 min). Hence, a different mechanism of reaction can be anticipated for each region: surface chemical reaction control during the first 17 min and internal diffusion control for the remaining duration of the experiment. Fig. 10 plots the carbonation conversion functions and the corresponding fittings to the SCM. Data were fitted independently for the two regions.

Kinetic parameters can be estimated from the slope and the intercept of the linear fittings in both regions (see Table 5). Assuming a density of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  of  $2.428 \text{ g/cm}^3$  [31], a value of  $1.76 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$  is calculated for  $C_{\text{K}_2\text{CO}_3}^0$ ,  $C_{\text{CO}_2}^0$  and  $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$  are  $5.3 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  and  $9.4 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ , respectively. The estimated parameters are listed in Table 12.

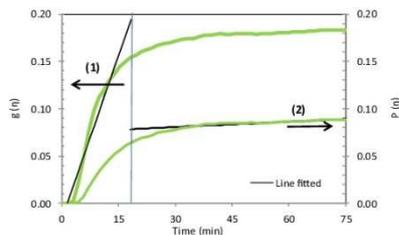


Fig. 10. Carbonation conversion of RN2K fitted to shrinking core model: (1) surface chemical reaction-controlled and (2) internal diffusion-controlled regions.

The shrinking core model provides a good fitting of the experimental results, thus confirming the important contribution of carbonation reaction to CO<sub>2</sub> sorption on RN2K under the conditions evaluated: 50 °C, atmospheric pressure, feed gas composition of 14% CO<sub>2</sub>, 84% N<sub>2</sub> and 2% H<sub>2</sub>O and bed initially saturated in water (RH ≈ 20%). Since 1/A<sub>1</sub> is two order of magnitude greater than 1/A<sub>2</sub>, these results corroborate that the carbonation conversion is mainly dependent on the first stage, the surface chemical reaction, which is the fastest [31].

4. Conclusions

Potassium based solid sorbent RN2K was prepared by impregnation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (40%) on activated carbon RN2, a microporous based biomass carbon produced in our laboratory. Impregnation of RN2 with potassium carbonate notably reduced the volume of available porosity for adsorption. The reduction of both the narrow pore size and the narrow micropore volume in RN2K caused a slight decrease in CO<sub>2</sub> uptake when physical adsorption was the single process involved. This was the case for the dry experiments feeding CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and for the wet experiments feeding CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O to a fresh bed of adsorbent. However, it was demonstrated that, independently of the H<sub>2</sub>O concentration in the feed gas, a constant relative humidity of 20% in the RN2K bed promoted the carbonation reaction and boosted the CO<sub>2</sub> sorption capacity up to approximately 2 mmol/g at 50 °C and 14 kPa partial pressure of CO<sub>2</sub>. In addition, RN2K showed outstanding performance on a volumetric basis due to its higher packing density.

The kinetics of CO<sub>2</sub> sorption on RN2K where studied from two approaches: one focused on physical adsorption and the other one on the carbonation reaction. Avrami's and Shrinking Core models suitably fitted the experimental data in each of the two cases. CO<sub>2</sub> adsorption on RN2K is however faster than carbonation.

RN2K showed stable performance upon cycling in a fixed-bed set-up and enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity under the evaluated conditions. However, there is a trade-off between capture capacity and sorption kinetics for the potassium carbonate based carbon sorbent: carbonation leads to high capacity at the expense of slower kinetics whereas physical adsorption proceeds faster but reaches significantly lower uptakes. This opens the path for the tailoring of this material according to the process configuration design (rapid or slow cycling) and to the targets in CO<sub>2</sub> capture (CO<sub>2</sub> recovery and purity). Cycles with longer adsorption step will allow RN2K to go through carbonation reaction and so attain higher CO<sub>2</sub> uptakes; however, regeneration over extended time will lead to higher CO<sub>2</sub> recovery but lower purity.

Acknowledgments

N.Q. acknowledges a fellowship from the Gobierno del Principado de Asturias (Programa Severo Ochoa).

References

- [1] H.A. Patel, J. Byun, C.T. Yavuz, *ChemSusChem* 10 (2017) 1303–1317.
- [2] J.B. Lee, T.H. Eom, B.S. Oh, J.I. Baek, J. Ryu, W.S. Jeon, Y.H. Wi, C.K. Ryu, *Energy Proc.* 4 (2011) 1494–1499.
- [3] A. Jayakumar, A. Gomez, N. Mahitpey, *Appl Energy* 179 (2016) 531–543.
- [4] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1609–1624.
- [5] A.G. Okunev, V.E. Sharonov, A.V. Gubar, I.G. Danilova, E.A. Paukhtis, E.M. Moroz, T.A. Kriger, V.V. Malakhov, Y.I. Aristov, *Russ. Chem. Bull.* 52 (2003) 359–363.
- [6] C. Zhao, C. Zhao, X. Chen, E.J. Anthony, X. Jiang, L. Duan, Y. Wu, W. Dong, *Prog. Energy Combust.* 39 (2013) 515–534.
- [7] J.V. Veselovskaya, V.S. Dereschkov, T.Y. Kardash, O.A. Stonkus, T.A. Trubitsina, A.G. Okunev, *Int. J. Greenh. Gas Control* 17 (2013) 332–340.
- [8] H. Hayashi, J. Taniuchi, N. Furuyashiki, S. Sugiyama, S. Hirano, N. Shigemoto, T. Nonaka, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 185–191.
- [9] Y. Guo, C. Li, S. Lu, C. Zhao, *Energy Fuels* 29 (2015) 8151–8156.
- [10] C. Qin, J. Yin, J. Ran, L. Zhang, B. Feng, *Appl Energy* 136 (2014) 280–288.
- [11] C. Zhao, Y. Guo, C. Li, S. Lu, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 524–530.
- [12] N. Querejeta, M. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida, *Materials (Basel)* 9 (2016) 359.
- [13] Y. Guo, C. Zhao, C. Li, *Chem. Eng. Technol.* 38 (2015) 891–899.
- [14] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [15] F. Stoeckli, *Russ. Chem. Bull.* 50 (2018) 2265–2272.
- [16] H.F. Stoeckli, *Carbon* 19 (1981) 325–326.
- [17] F. Stoeckli, I. Balietini, *Fuel* 70 (1991) 557–559.
- [18] M.V. Gil, N. Álvarez-Gutiérrez, M. Martínez, F. Rubiera, C. Pevida, A. Morán, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 148–158.
- [19] M.G. Plaza, I. Durán, N. Querejeta, F. Rubiera, C. Pevida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3097–3112.
- [20] M.G. Plaza, I. Durán, N. Querejeta, F. Rubiera, C. Pevida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6854–6865.
- [21] N. Álvarez-Gutiérrez, S. García, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, *Energy Fuels* 30 (2016) 5005–5015.
- [22] N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 361–369.
- [23] I. Durán, F. Rubiera, C. Pevida, *Energies* 10 (2017) 827.
- [24] S.C. Lee, B.Y. Choi, C.K. Ryu, Y.S. Ahn, T.J. Lee, J.C. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* 23 (2006) 374–379.
- [25] Y. Guo, C. Zhao, C. Li, Y. Wu, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 596–604.
- [26] S.C. Lee, H.J. Cha, B.Y. Choi, S.Y. Jung, C.Y. Ryu, J.J. Park, J.-I. Baek, C.K. Ryu, J.C. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 480–486.
- [27] L. Stevens, K. Williams, W.Y. Han, T. Drage, C. Snape, J. Wood, *J. Wang. Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 699–708.
- [28] N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 249–257.
- [29] S. Lagergren, *Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [30] E.C.N. Lopes, F.S.C. dos Anjos, E.F.S. Vieira, A.R. Gestari, *J. Colloid Interf. Sci.* 263 (2003) 542–547.
- [31] C. Zhao, X. Chen, C. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14361–14366.
- [32] P.K. Ghor, C.Q. Jia, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1979–1987.
- [33] N. Querejeta, M.V. Gil, C. Pevida, T.A. Centeno, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 26 (2018) 1–7.
- [34] H. Wei, S. Deng, B. Hu, Z. Chen, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *ChemSusChem* 5 (2012) 2354–2360.
- [35] Z. Zhang, J. Zhou, W. Xing, Q. Xue, Z. Yan, S. Zhao, S.Z. Qiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2523.
- [36] J. Serafin, U. Narkiewicz, A.W. Morawski, R.J. Wróbel, B. Michałkiewicz, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 18 (2017) 73–79.
- [37] J.P. Marco-Lazar, M. Kunowsky, F. Suárez-García, A. Linares-Solano, *Carbon* 72 (2014) 125–134.
- [38] B. Adeniran, E. Masika, R. Mokaya, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 14696.
- [39] H. Luo, H. Chioyama, S. Thürmer, T. Ohba, H. Kanoh, *Energy Fuels* 29 (2015) 4472–4478.
- [40] C. Zhao, X. Chen, C. Zhao, *Energy Fuels* 26 (2012) 1401–1405.
- [41] C. Zhao, X. Chen, C. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 12212–12216.
- [42] S. Freguía, G.T. Rochelle, *AIChE J.* 49 (2003) 1676–1686.
- [43] T. Neveux, Y. Le Moullec, J.P. Corriou, E. Favre, *Chem. Eng. Trans.* 35 (2013) 337–342.
- [44] G. Puxty, R. Rowland, A. Allport, Q. Yang, M. Bown, R. Burns, M. Maeder, M. Atalla, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6427–6433.
- [45] L. Dubois, D. Thomas, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 513–524.
- [46] S.C. Lee, J.C. Kim, *Catal. Surv. Asia* 11 (2007) 171–185.
- [47] S.C. Lee, B.Y. Choi, T.J. Lee, C.K. Ryu, Y.S. Ahn, *J. Kim. Catal. Today* 111 (2006) 385–390.
- [48] Y. Guo, C. Li, S. Lu, C. Zhao, *Chem. Eng. J.* 301 (2016) 325–333.
- [49] Y. Guo, C. Li, S. Lu, C. Zhao, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 516–526.
- [50] I. Durán, F. Rubiera, C. Pevida, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 25 (2018) 454–464.
- [51] M.G. Plaza, A.S. González, C. Pevida, F. Rubiera, *Fuel* 140 (2015) 633–648.
- [52] D.D. Do, H.D. Do, *Sep. Purif. Technol.* 20 (2000) 49–65.

- [53] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y.-D. Ding, L. Chen, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 175–183.
- [54] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 235–244.
- [55] L. Ai, M. Li, L. Li, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3475–3483.
- [56] M.H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 354–362.
- [57] R. Serna-Guerrero, A. Sayari, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 182–190.
- [58] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, J.C.P. Vaghetti, N.M. Simon, T. Calvete, R.C. Veses, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1213–1222.
- [59] A.R. Cestari, E.F.S.S. Vieira, G.S. Vieira, L.E. Almeida, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 133–141.
- [60] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, J.D.S. Matos, D.S.C. Dos Anjos, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 288–295.
- [61] E.W. de Menezes, E.C. Lima, B. Royer, F.E. de Souza, B.D. dos Santos, J.R. Gregório, T.M.H. Costa, Y. Gushikem, E.V. Benvenutti, *J. Colloid Interface Sci.* 378 (2012) 10–20.

## Capítulo 6

### Conclusiones generales

---



## 6 Conclusiones generales

La presente memoria, junto con los artículos presentados en ella, muestran los resultados derivados del estudio del efecto del vapor de agua en la captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión mediante sólidos sorbentes a baja temperatura. El estudio se centró en la preparación de adsorbentes biomásicos selectivos para la separación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , la optimización de los adsorbentes para su aplicación en corrientes gaseosas representativas de un gas de chimenea y, finalmente, en maximizar su capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de postcombustión húmedas. Las principales conclusiones derivadas del trabajo presentado en esta memoria de Tesis doctoral se presentan a continuación:

*En relación a la preparación de adsorbentes biomásicos selectivos para la separación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ :*

- Se han evaluado diferentes post-tratamientos de carbones activados biomásicos actuando sobre la química superficial y/o la textura porosa y evaluando su efecto en la adsorción de vapor de agua.
- Existe un compromiso entre la reducción de la adsorción de vapor de agua y la mejora de la captura de  $\text{CO}_2$  a presiones relevantes para la captura postcombustión.
- El lavado ácido de los carbones biomásicos se perfila como potencial alternativa de post-tratamiento: la captura de  $\text{CO}_2$  a 15 kPa se reduce ligeramente con respecto al carbón de partida pero la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  a presiones cercanas a la saturación disminuye notablemente.
- El modelo Do-Junpirom-Do (DJD) es el más adecuado para describir la adsorción de vapor de agua a 30 °C en todo el intervalo de presiones evaluado (0-4 kPa).

*En relación a la optimización de la preparación de adsorbentes biomásicos para su aplicación en procesos de captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión:*

- La producción de carbones activados a partir de residuos de café postconsumo mediante carbonización hidrotermal y posterior activación con  $\text{CO}_2$  es una ruta prometedora y eficiente.

- Se reduce, al menos a la mitad, el tiempo requerido para producir un buen adsorbente de CO<sub>2</sub> (en comparación con el procedimiento desarrollado en la patente ES2526259).

*En relación a la maximización de la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión húmedas:*

- El carbón RN2K, preparado mediante impregnación con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de un carbón activado biomásico, mostró un comportamiento estable durante los ciclos en lecho fijo y una capacidad de captura de CO<sub>2</sub> significativa (2 mmol g<sup>-1</sup> a 50 °C, 14 kPa de CO<sub>2</sub> y RH ≈ 20%).
- Existe un compromiso entre la capacidad de captura y la cinética de sorción para el sorbente RN2K: la carbonatación conduce a una capacidad elevada a expensas de una cinética más lenta, mientras que la adsorción física avanza más rápido pero alcanza capturas significativamente menores.
- Bajo estas premisas se puede diseñar el material para adaptarse a la configuración del proceso de sorción (ciclos rápidos o lentos) y los objetivos de captura de CO<sub>2</sub> (recuperación y pureza de CO<sub>2</sub>).

---

## General conclusions

The present PhD dissertation, together with the as-related published papers, shows the results derived from the study of the effect of water vapour on postcombustion CO<sub>2</sub> capture by means of low temperature solid sorbents. The study focused on the preparation of selective biomass-based adsorbents for the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O separation, the optimisation of the adsorbents for their application in gas streams representative of a flue gas and, finally, to maximise their capacity to capture CO<sub>2</sub> in humid flue gas conditions. The main conclusions derived from the work presented in this dissertation are presented below:

*With regards to the preparation of selective biomass-based adsorbents to the separation CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O:*

- Different post-treatments have been evaluated by acting on the surface chemistry and/or the porous texture and evaluating their effect on the adsorption of water vapour.
- There is a trade-off between the reduction of the water uptake and the enhancement of the CO<sub>2</sub> adsorption capacity at pressures relevant to postcombustion capture.
- Acid washing of biomass based carbons is pointed out as potential post-treatment alternative: the CO<sub>2</sub> uptake at 15 kPa is slightly reduced with respect to the parent carbon but H<sub>2</sub>O adsorption at pressures close to saturation decreases markedly.
- The Do-Junpirom-Do (DJD) model is the most suitable to describe the adsorption of water vapour at 30 °C throughout the range of pressures evaluated (0-4 kPa).

*With regards to the optimization of the preparation of biomass-based adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture:*

- The production of activated carbons from coffee wastes by means of hydrothermal carbonisation and subsequent activation with CO<sub>2</sub> is a promising and efficient route.
- The time required to produce a good CO<sub>2</sub> adsorbent is reduced by at least half (compared to the procedure developed in the patent ES2526259).

*With regards to maximise the CO<sub>2</sub> capture capacity under humid flue gas conditions:*

- Carbon RN2K, prepared by impregnation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> of a biomass-based activated carbon, showed a stable performance upon cycling in a fixed-bed and a significant CO<sub>2</sub> capture capacity (2 mmol g<sup>-1</sup> at 50 °C, 14 kPa of CO<sub>2</sub> and RH ≈ 20%).
- There is a compromise between capture the capacity and the sorption kinetics for RN2K: carbonation leads to a high capacity at the expense of slower kinetics whereas physical adsorption progresses faster but achieves significantly lower uptakes.
- Under these premises, the material can be tailored to fit the process configuration design (fast or slow cycling) and to meet the targets in CO<sub>2</sub> capture (CO<sub>2</sub> recovery and purity). Prolonged period of time will lead to a higher CO<sub>2</sub> recovery of lower purity.

**Anexo**

---



A continuación se detallan las publicaciones adicionales generadas como resultado del trabajo llevado a cabo en paralelo al desarrollo de la Tesis Doctoral, así como las aportaciones realizadas en congresos de ámbito internacional.

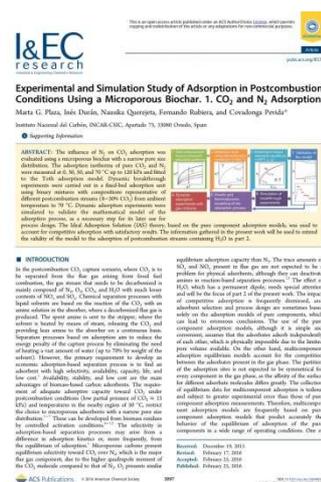
#### Publicaciones adicionales

- Plaza, M. G.; Durán, I.; Querejeta, N.; Rubiera, F.; Pevida, C. Experimental and Simulation Study of Adsorption in Postcombustion Conditions Using a Microporous Biochar. 1.CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 3097–3112, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04856.
- Plaza, M. G.; Durán, I.; Querejeta, N.; Rubiera, F.; Pevida, C. Experimental and Simulation Study of Adsorption in Postcombustion conditions using a microporous biochar (II): H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 6854–6865, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01720.
- Querejeta, N.; Plaza, M. G.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Avery, T.; Tennisson, S. R. Carbon Monoliths in Adsorption-based Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2341–2352, DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1366.
- Moussa, M.; Bader, N.; Querejeta, N.; Durán, I.; Pevida, C.; Ouederni, A. Toward sustainable hydrogen storage and carbon dioxide capture in post-combustion conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5*, 1628–1637, DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.003.
- Moussa, M.; Bader, N.; Querejeta, N.; Durán, I.; Pevida, C.; Ouederni, A. CO<sub>2</sub> Adsorption on Activated Carbon Based Olive Stone: A Comparison of Langmuir and Freundlich Models. In: Springer, Cham, **2018**; pp. 1099–1100.
- Querejeta, N.; Gil, M. V.; Pevida, C.; Centeno, T. A. Standing out the key role of ultramicroporosity to tailor biomass-derived carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2018**, *26*, 1–7, DOI: 10.1016/j.jcou.2018.04.016.

- Guardia, L.; Suárez, L.; Querejeta, N.; Pevida, C.; Centeno, T. A. Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *193*, 614–624, DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.05.085.
- Abdeljaoued, A.; Querejeta, N.; Durán, I.; Álvarez-Gutiérrez, N.; Pevida, C.; Chahbani, M. H. Preparation and evaluation of a coconut shell-based activated carbon for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Energies* **2018**, *11*, 1748, DOI: 10.3390/en11071748.
- Querejeta, N.; García, S.; Álvarez-Gutiérrez, N.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Measuring heat capacity of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture.

#### Presentaciones a Congresos

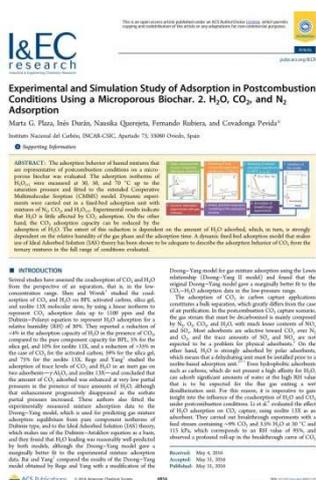
- Keynote: Potential of low-temperature carbon-based solid sorbents in CO<sub>2</sub> separations. Carbon Conference, Pennsylvania (USA), del 10 al 15 de Julio de 2016.
- Póster: Carbon monoliths in adsorption-based post-combustion CO<sub>2</sub> capture. 13th Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT13), Lausanne (Suiza), del 14 al 18 de Noviembre de 2016.
- Oral: Measuring heat capacity of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. Carbon Conference, Madrid, del 1 al 6 de Julio de 2018.



## Experimental and Simulation Study of Adsorption in Postcombustion Conditions Using a Microporous Biochar. 1. CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption.

M. G. Plaza, I. Durán, N. Querejeta, F. Rubiera, C. Pevida  
*Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55, 3097–3112

**ABSTRACT:** The influence of N<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> adsorption was evaluated using a microporous biochar with a narrow pore size distribution. The adsorption isotherms of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were measured at 0, 30, 50, and 70 °C up to 120 kPa and fitted to the Toth adsorption model. Dynamic breakthrough experiments were carried out in a fixed-bed adsorption unit using binary mixtures with compositions representative of different postcombustion streams (8–30% CO<sub>2</sub>) from ambient temperature to 70 °C. Dynamic adsorption experiments were simulated to validate the mathematical model of the adsorption process, as a necessary step for its later use for process design. The Ideal Adsorption Solution (IAS) theory, based on the pure component adsorption models, was used to account for competitive adsorption with satisfactory results. The information gathered in the present work will be used to extend the validity of the model to the adsorption of postcombustion streams containing H<sub>2</sub>O in part 2.



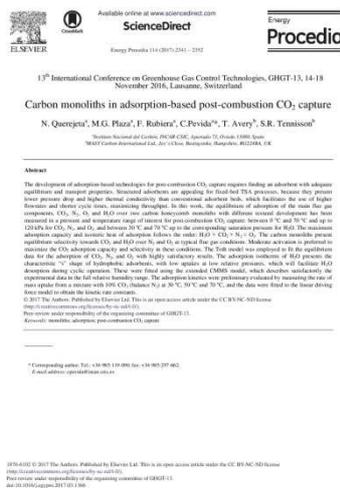
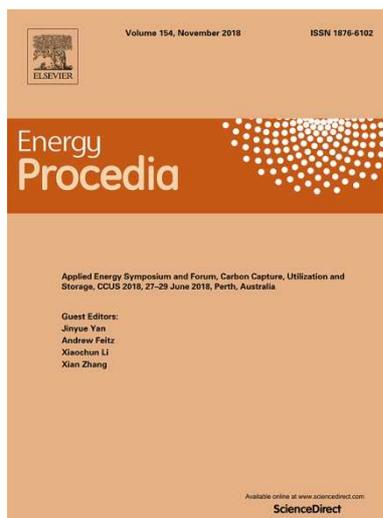
## Experimental and Simulation Study of Adsorption in Postcombustion conditions using a microporous biochar (II): H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption.

M. G. Plaza, I. Durán, N. Querejeta, F. Rubiera, C. Pevida

*Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55, 6854–6865

**ABSTRACT:** The adsorption behavior of humid mixtures that are representative of postcombustion conditions on a microporous biochar was evaluated. The adsorption isotherms of H<sub>2</sub>O(v) were measured at 30, 50, and 70 °C up to the saturation pressure and fitted to the extended Cooperative Multimolecular Sorption (CMMS) model. Dynamic experiments were carried out in a fixed-bed adsorption unit with mixtures of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O(v). Experimental results indicate that H<sub>2</sub>O is little affected by CO<sub>2</sub> adsorption. On the other hand, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity can be reduced by the adsorption of H<sub>2</sub>O. The extent of this reduction is dependent on the amount of H<sub>2</sub>O adsorbed, which, in turn, is strongly dependent on the relative humidity of the gas phase and the adsorption time. A dynamic fixed-bed adsorption model that makes use of Ideal Adsorbed Solution (IAS) theory has been shown to be adequate to describe the adsorption behavior of CO<sub>2</sub> from the ternary mixtures in the full range of conditions evaluated.





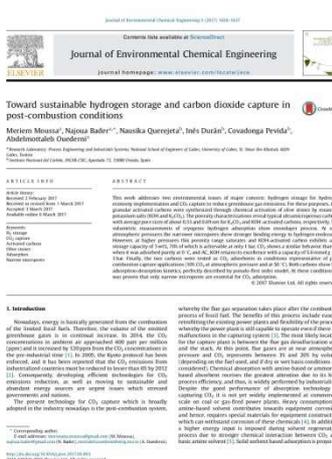
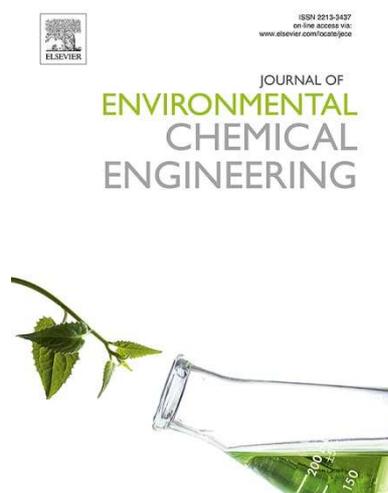
## Carbon Monoliths in Adsorption-based Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture.

N. Querejeta, M. G. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida, T. Avery, S. R. Tennison

*Energy Procedia* 2017, 114, 2341–2352

**ABSTRACT:** The development of adsorption-based technologies for post-combustion CO<sub>2</sub> capture requires finding an adsorbent with adequate equilibrium and transport properties. Structured adsorbents are appealing for fixed-bed TSA processes, because they present lower pressure drop and higher thermal conductivity than conventional adsorbent beds, which facilitates the use of higher flowrates and shorter cycle times, maximizing throughput. In this work, the equilibrium of adsorption of the main flue gas components, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over two carbon honeycomb monoliths with different textural development has been measured in a pressure and temperature range of interest for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: between 0 °C and 70 °C and up to 120 kPa for CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>, and between 30 °C and 70 °C up to the corresponding saturation pressure for H<sub>2</sub>O. The maximum adsorption capacity and isosteric heat of adsorption follows the order: H<sub>2</sub>O > CO<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> ≈ O<sub>2</sub>. The carbon monoliths present equilibrium selectivity towards CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at typical flue gas conditions. Moderate

activation is preferred to maximize the CO<sub>2</sub> adsorption capacity and selectivity in these conditions. The Toth model was employed to fit the equilibrium data for the adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> with highly satisfactory results. The adsorption isotherms of H<sub>2</sub>O presents the characteristic “s” shape of hydrophobic adsorbents, with low uptakes at low relative pressures, which will facilitate H<sub>2</sub>O desorption during cyclic operation. These were fitted using the extended CMMS model, which describes satisfactorily the experimental data in the full relative humidity range. The adsorption kinetics were preliminary evaluated by measuring the rate of mass uptake from a mixture with 10% CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) at 30 °C, 50 °C and 70 °C, and the data were fitted to the linear driving force model to obtain the kinetic rate constants.

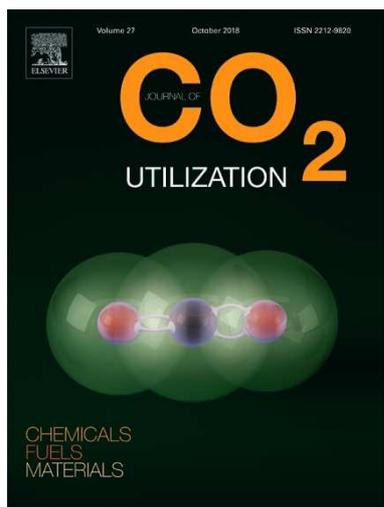


## Toward sustainable hydrogen storage and carbon dioxide capture in post-combustion conditions.

M. Moussa, N. Bader, N. Querejeta, I. Durán, C. Pevida, A. Ouederni  
*Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017, 5, 1628–1637

**ABSTRACT:** This work addresses two environmental issues of major concern: hydrogen storage for hydrogen economy implementation and CO<sub>2</sub> capture to reduce greenhouse gas emissions. For these purposes, two granular activated carbons were synthesized through chemical activation of olive stones by means of potassium salts (KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). The porosity characterizations reveal typical ultramicroporous carbons with average pore sizes of about 0,53 and 0,69 nm for K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KOH-activated carbons, respectively. The volumetric measurements of cryogenic hydrogen adsorption show monolayer process. At sub-atmospheric pressures the narrower micropores show stronger binding energy to hydrogen molecules. However, at higher pressures this porosity range saturates and KOH-activated carbon exhibits a H<sub>2</sub> storage capacity of 3 wt%, 70% of which is achievable at only 1 bar. CO<sub>2</sub> shows a similar behavior than H<sub>2</sub> when it was adsorbed purely at 0 °C, and AC\_KOH retains its excellence with a capacity of 5,6 mmol g<sup>-1</sup> at 1 bar. Finally, the two carbons were tested as CO<sub>2</sub> adsorbents in conditions representative of

post combustion capture applications (10% CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure and at 50 °C). Both carbons show fast adsorption-desorption kinetics, perfectly described by pseudo-first order model. At these conditions, it was proven that only narrow micropores are essential for CO<sub>2</sub> adsorption.



**Standing out the key role of ultramicroporosity to tailor biomass-derived carbons for CO<sub>2</sub> capture.**

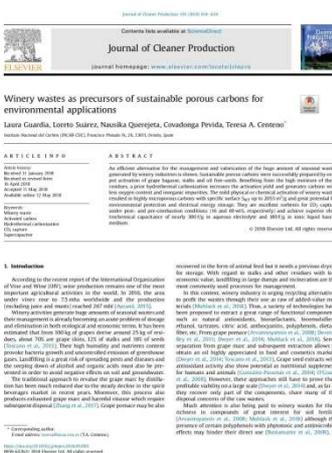
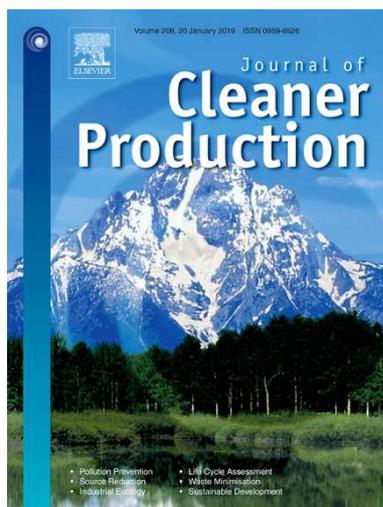
N. Querejeta, M. V. Gil, C. Pevida, T. A. Centeno  
*Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2018, 26, 1–7

**ABSTRACT:** The successful tailoring of the ultramicroporosity remarkably increases the CO<sub>2</sub> uptake capacity of low cost-carbons derived by a simple one-pot physical activation of olive stones, coffee grounds, almond shells and grape seeds. A porous network dominated by ~40–46% of ultramicropores below 0,5 nm and no significant presence of pores above 0,7 nm boosts the CO<sub>2</sub> uptake at 1 bar and 298 K around 40% compared to materials with similar micropore volume. A slight ultramicropore widening causes the drop to a standard pattern that depends mainly on the micropore volume.

The detailed analysis of the CO<sub>2</sub> isotherms within the Dubinin’s theory provides simple clues for the optimization of carbons for CO<sub>2</sub> capture at ambient temperature and atmospheric pressure. Thus, a general pattern of around 7,2 mmol of CO<sub>2</sub> captured per cm<sup>3</sup> of ultramicropores is found for a variety of activated carbons and carbide derived-carbons with characteristic energy E<sub>0</sub> of 29–22 kJ/mol. This feature is typical of materials with average

micropore sizes from 0,65 to 1 nm. An enhancement of up to 10 mmol CO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> is achieved by carbons with E<sub>o</sub> ranging between 30 and 32 kJ/mol which correlates with an extremely homogeneous porosity with average dimensions around 0,5 nm.

The excellent fit of the present carbons into general patterns exclusively based on the textural features reveals no significant influence of their surface functionalities on the CO<sub>2</sub> adsorption performance.

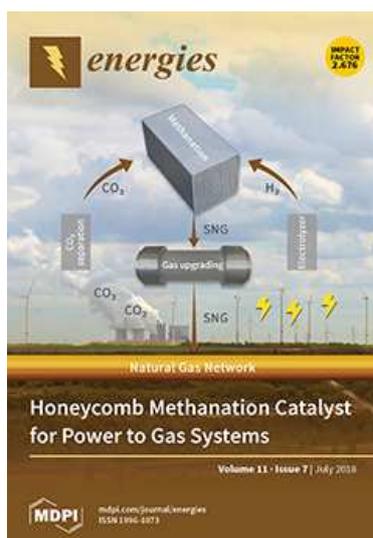


**Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications.**

L, Guardía, L. Suárez, N. Querejeta, C. Pevida, T. A. Centeno

*Journal of Cleaner Production* 2018, 193, 614–624

**ABSTRACT:** An efficient alternative for the management and valorization of the huge amount of seasonal wastes generated by winery industries is shown. Sustainable porous carbons were successfully prepared by one-pot activation of grape bagasse, stalks and oil free-seeds. Benefiting from the high moisture of these residues, a prior hydrothermal carbonization increases the activation yield and generates carbons with less oxygen content and inorganic impurities. The mild physical or chemical activation of winery wastes resulted in highly microporous carbons with specific surface SBET up to 2053 m<sup>2</sup>/g and great potential for environmental protection and electrical energy storage. They are excellent sorbents for CO<sub>2</sub> capture under post- and pre-combustion conditions (16 and 69 wt%, respectively) and achieve superior electrochemical capacitance of nearly 300 F/g in aqueous electrolyte and 180 F/g in ionic liquid based-medium.



## Preparation and evaluation of a coconut shell-based activated carbon for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation.

A. Abdeljaoued, N. Querejeta, I. Durán, N. Álvarez-Gutiérrez, C. Pevida, M. H. Chahbani  
*Energies* 2018, 11, 1748

**ABSTRACT:** Biomass is a widely distributed and renewable source of carbon. The main objective of this work is to produce an activated carbon from coconut shells with suitable characteristics to separate CO<sub>2</sub> from biogas. The textural characterization of the adsorbent has been determined. Pure component adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at 30, 50 and 70 °C have been measured. The results reveal that the activated carbon had high CO<sub>2</sub> adsorption capacity. Equilibrium of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption on the produced activated carbon reached 8,36 mmol/g and 4,63 mmol/g, respectively, at 30 °C and 10 bars. Moreover, the performance of the produced activated carbon, as a potential adsorbent for CO<sub>2</sub> capture from a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture, has been evaluated under dynamic conditions in a dedicated fixed-bed setup. The CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption capacities of the produced activated carbon are estimated to be 1,86 and 0,52 mol/kg, respectively, at 30 °C and 1 bar.

## Referencias bibliográficas

---





## Referencias bibliográficas

---

- [1] "InCites." [Online]. Available: <http://jcr.incites.thomsonreuters.com/JCRJournalHomeAction.action#>. [Accessed: 09-Nov-2018].
- [2] Anónimo, "Emisiones de gases contaminantes." [Online]. Available: [http://canaltic.com/blog/html/exe/energias/emisiones\\_de\\_gases\\_contaminantes.html](http://canaltic.com/blog/html/exe/energias/emisiones_de_gases_contaminantes.html). [Accessed: 06-Oct-2018].
- [3] U.S. EPA, "Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks (1990-2016)," 2018.
- [4] I. E. A. IEA, "CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion 2017 - Highlights," 2017.
- [5] IPCC, "Mitigation of climate change: Contribution of working group III to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," *Intergovernmental Panel on Climate Change*, p. 851, 2007.
- [6] S. J. Davis, K. Caldeira, and H. D. Matthews, "Future CO<sub>2</sub> Emissions and Climate Change from Existing Energy Infrastructure," *Science*, vol. 329, no. 5997, pp. 1330–1333, Sep. 2010.
- [7] UU.NN., "Aprobación del Acuerdo de París," *Convención Marco sobre el Cambio Climático - Noviembre de 2015, COP 21*, vol. 70371, pp. 1–40, 2005.
- [8] "Another climate milestone on Mauna Loa," *NOAA research news*, 2018. [Online]. Available: <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2362/Another-climate-milestone-falls-at-NOAA's-Mauna-Loa-observatory>. [Accessed: 26-Sep-2018].
- [9] Publications Office EU, "Climate Action - The EU Emissions Trading System," *European Commission webpage*, 2013. [Online]. Available:

- [http://ec.europa.eu/clima/publications/docs/factsheet\\_ets\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/clima/publications/docs/factsheet_ets_en.pdf). [Accessed: 07-Nov-2018].
- [10] Naciones Unidas, "Protocolo de kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático," 1998.
- [11] M. A. Comisión Europea. Energía, Cambio Climático, "Paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020 | Acción por el Clima," 2007. [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020\\_es#tab-0-0](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_es#tab-0-0). [Accessed: 07-Nov-2018].
- [12] D. E. L. A. U. Europea, "Acción por el clima," *Europa.Eu*, no. m, pp. 1–16, 2014.
- [13] European commission, "Roadmap for moving to a low-carbon economy in 2050," 2011.
- [14] ERI, LBNL, and RMI, "Reinventing Fire: China. A roadmap for China's revolution in energy consumption and production to 2050," 2016.
- [15] E. Lèbre La Rovere, C. Gesteira, C. Grottera, and W. Wills, "Pathways to deep decarbonization in Brazil BR 2015 Report," 2015.
- [16] I. Japan, "Pathways to deep decarbonization in Japan JP 2015 Report," 2015.
- [17] K. Altieri, H. Trollip, T. Caetano, A. Hughes, B. Merven, and H. Winkler, "Pathways to deep decarbonization in South Africa ZA 2015 Report," 2014.
- [18] M. Á. Muñoz Rodríguez and A. Erias Rodríguez, "Los resultados de la Cumbre Climática de Marrakech: antecedentes y perspectivas," 2017.
- [19] W. House, "United States Mid-Century Strategy for Deep Decarbonization," 2016.
- [20] Government of Mexico, "Mexico's Climate Change Mid-Century Strategy," 2016.

- 
- [21] Deep Decarbonisation Pathways Project, "Pathways to deep decarbonization in Australia AU 2015 Report," 2015.
- [22] P. Shuklaa, S. Dharc, M. Pathakb, D. Mahadeviab, and A. Garg, "Pathways to deep decarbonization in India IN 2015 Report," 2015.
- [23] IPCC, "Chapter 2 : Mitigation pathways compatible with 1.5 °C in the context of sustainable development Date of Draft : 4 June 2018 Notes : TSU compiled version."
- [24] IPCC, "Chapter 4: Strengthening and Implementing the Global Response," 2018.
- [25] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, and J. R. Long, "Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 2, pp. 724–781, 2012.
- [26] K. Goto, K. Yogo, and T. Higashii, "A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO<sub>2</sub> capture," *Applied Energy*, vol. 111, pp. 710–720, Nov. 2013.
- [27] A. E. Creamer and B. Gao, "Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture: A Critical Review," *Environmental Science & Technology*, vol. 50, no. 14, pp. 7276–7289, Jul. 2016.
- [28] O. Dr. Bolland, "IPCC 2005 -Carbon dioxide capture," 2005.
- [29] A. Stangeland, "A Model for the CO<sub>2</sub> Capture Potential," 2006.
- [30] N. A. Rashidi and S. Yusup, "An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 13, pp. 1–16, Mar. 2016.
- [31] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, and C. Ramshaw, "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review,"

- Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, no. 9, pp. 1609–1624, Sep. 2011.
- [32] G. Puxty, R. Rowland, A. Allport, Q. Yang, M. Bown, R. Burns, M. Maeder, and M. Attalla, “Carbon dioxide postcombustion capture: A novel screening study of the carbon dioxide absorption performance of 76 amines,” *Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 16, pp. 6427–6433, Aug. 2009.
- [33] T. Neveux, Y. Le Moullec, J. P. Corriou, and E. Favre, “Energy performance of CO<sub>2</sub> capture processes: Interaction between process design and solvent,” *Chemical Engineering Transactions*, vol. 35, pp. 337–342, 2013.
- [34] S. Freguia and G. T. Rochelle, “Modeling of CO<sub>2</sub> capture by aqueous monoethanolamine,” *AIChE Journal*, vol. 49, no. 7, pp. 1676–1686, Jul. 2003.
- [35] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J. M. Amann, and C. Bouallou, “Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, no. 1, pp. 53–62, Jan. 2010.
- [36] J. R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H. K. Jeong, P. B. Balbuena, and H. C. Zhou, “Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, no. 15–16, pp. 1791–1823, Aug. 2011.
- [37] “Home - CO<sub>2</sub>CRC.” [Online]. Available: <http://www.co2crc.com.au/>. [Accessed: 10-Oct-2018].
- [38] C. A. Grande, R. P. L. Ribeiro, E. L. G. Oliveira, and A. E. Rodrigues, “Electric swing adsorption as emerging CO<sub>2</sub> capture technique,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1219–1225, 2009.
- [39] C. A. Grande and A. E. Rodrigues, “Electric Swing Adsorption for CO<sub>2</sub> removal from flue gases,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 2,

- pp. 194–202, Apr. 2008.
- [40] A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, “Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 4, pp. 1438–1463, Feb. 2012.
- [41] H. A. Patel, J. Byun, and C. T. Yavuz, “Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1303–1317, 2017.
- [42] A. Sayari, Y. Belmabkhout, and R. Serna-Guerrero, “Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 760–774, Jul. 2011.
- [43] S. Choi, J. H. Drese, and C. W. Jones, “Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 9, pp. 796–854, Jan. 2009.
- [44] B. P. Spigarelli and S. K. Kawatra, “Opportunities and challenges in carbon dioxide capture,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 1, pp. 69–87, Jun. 2013.
- [45] M. Ishibashi, H. Ota, N. Akutsu, S. Umeda, M. Tajika, J. Izumi, A. Yasutake, T. Kabata, and Y. Kageyama, “Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method,” *Energy Conversion and Management*, vol. 37, no. 6–8, pp. 929–933, Jun. 1996.
- [46] V. Mulgundmath and F. H. Tezel, “Optimisation of carbon dioxide recovery from flue gas in a TPSA system,” *Adsorption*, vol. 16, no. 6, pp. 587–598, Dec. 2010.
- [47] Jérôme Merel, \* and Marc Clausse, and F. Meunier, “Experimental Investigation on CO<sub>2</sub> Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites,” 2007.
- [48] Y. Wang and M. D. LeVan, “Adsorption Equilibrium of Binary Mixtures of

- Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3189–3195, Sep. 2010.
- [49] H. Zhao, X. Luo, H. Zhang, N. Sun, W. Wei, and Y. Sun, "Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: a review," *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 11–36, Feb. 2018.
- [50] R. Ben-Mansour, M. A. Habib, O. E. Bamidele, M. Basha, N. A. A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui, and M. Ali, "Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review," *Applied Energy*, vol. 161, pp. 225–255, Jan. 2016.
- [51] P. Davini, "Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash," *Carbon*, vol. 40, no. 11, pp. 1973–1979, Sep. 2002.
- [52] M. G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J. J. Pis, and C. Pevida, "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, no. 1–2, pp. 41–47, Sep. 2010.
- [53] Observatorio Tecnológico de la Energía, "Mapa Tecnológico: Calor y Frío Renovables Observatorio Tecnológico de la Energía ÁREA TECNOLÓGICA: ENERGÍA SOLAR TÉRMICA," 2012.
- [54] A. S. González, M. G. Plaza, F. Rubiera, and C. Pevida, "Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture," *Chemical Engineering Journal*, vol. 230, pp. 456–465, Aug. 2013.
- [55] N. Querejeta, M. Plaza, F. Rubiera, and C. Pevida, "Water Vapor Adsorption on Biomass Based Carbons under Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Conditions: Effect of Post-Treatment," *Materials*, vol. 9, no. 5, p. 359, May 2016.
- [56] M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture

- applications," *Applied Energy*, vol. 99, pp. 272–279, Nov. 2012.
- [57] A. S. González, M. G. Plaza, J. J. Pis, F. Rubiera, and C. Pevida, "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture adsorbents from spent coffee grounds," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 134–141, 2013.
- [58] M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, and F. Rubiera, "Green coffee based CO<sub>2</sub> adsorbent with high performance in postcombustion conditions," *Fuel*, vol. 140, pp. 633–648, Jan. 2015.
- [59] M. G. Plaza, C. Pevida, C. F. Martín, J. Feroso, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Developing almond shell-derived activated carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents," *Separation and Purification Technology*, vol. 71, no. 1, pp. 102–106, Jan. 2010.
- [60] M. G. Plaza, A. S. González, J. J. Pis, F. Rubiera, and C. Pevida, "Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO<sub>2</sub> capture," *Applied Energy*, vol. 114, pp. 551–562, Feb. 2014.
- [61] S. M. Benson and T. Surles, "Carbon dioxide capture and storage: An overview with emphasis on capture and storage in deep geological formations," *Proceedings of the IEEE*, vol. 94, no. 10, pp. 1795–1804, Oct. 2006.
- [62] P. Linga, R. Kumar, and P. Englezos, "The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, no. 3, pp. 625–629, Nov. 2007.
- [63] P. Styring, D. Jansen, H. de Coninck, H. Reith, and K. Armstrong, "Carbon Capture and Utilisation in the green economy," 2011.
- [64] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernández, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao, and P. S. Fennell, "Carbon capture and storage update," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 130–189,

Dec. 2014.

- [65] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Carbon Capture and Utilization Update," *Energy Technology*, vol. 5, no. 6, pp. 834–849, Jun. 2017.
- [66] P. del Gas, <sup>a</sup> planta, and E. F. Autor Lourdes Vega, *Fundación Gas Natural Depósito legal: Impreso en España*. 2010.
- [67] M. A. Álvarez Merino, F. Carrasco Marín, and F. J. Maldonado Hódar, *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón*. 2014.
- [68] J. Miguel, M. Martínez, and U. De Alicante, "ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES."
- [69] L. Fernández Velasco and Leticia, "Estudio de la degradación de fenol sobre materiales carbonosos," 2010.
- [70] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 1982.
- [71] R. F. Cracknell, P. Gordon, and K. E. Gubbins, "Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 2, pp. 494–499, Jan. 1993.
- [72] B. Acevedo Muñoz and Beatriz, "Eliminación de tintes mediante adsorbentes preparados a partir de residuos de neumáticos fuera de uso," 2015.
- [73] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, no. 9, pp. 1379–1389, Jan. 1999.
- [74] U. Zielke, K. J. Hüttinger, and W. P. Hoffman, "Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry," *Carbon*, vol. 34, no. 8, pp. 983–998, Jan. 1996.
- [75] G. S. Szymański, Z. Karpiński, S. Biniak, and A. Świątkowski, "The effect of the

- gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon," *Carbon*, vol. 40, no. 14, pp. 2627–2639, 2002.
- [76] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão, "Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 12, pp. 4110–4115, Jun. 2007.
- [77] M. T. González, F. Rodríguez-Reinoso, A. N. García, and A. Marcilla, "CO<sub>2</sub> activation of olive stones carbonized under different experimental conditions," *Carbon*, vol. 35, no. 1, pp. 159–162, Jan. 1997.
- [78] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, and J. J. Rodríguez, "Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin," *Energy & Fuels*, vol. 7, no. 1, pp. 133–138, Jan. 1993.
- [79] J. C. de Sousa, N. C. Pereira, M. L. M. de Carvalho e Silva, and R. Ferro, "Produção e caracterização de carvões ativados com vapor de água, originados de pellets de bagaço e melão de cana-de-açúcar," *Acta Scientiarum - Technology*, vol. 34, no. 1, pp. 13–20, Jan. 2012.
- [80] A. C. Lua and J. Guo, "Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO<sub>2</sub> activation for gaseous pollutant removal," *Carbon*, vol. 38, no. 7, pp. 1089–1097, Jan. 2000.
- [81] K. Yang, J. Peng, H. Xia, L. Zhang, C. Srinivasakannan, and S. Guo, "Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 41, no. 3, pp. 367–372, May 2010.
- [82] F. Rodríguez-Reinoso, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, I. Pérez-Lledó, and C. Prado-Burguete, "A comparison of the porous texture of two CO<sub>2</sub> activated botanic materials," *Carbon*, vol. 23, no. 1, pp. 19–24, Jan. 1985.

- [83] E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, and G. McKay, "Production of active carbons from waste tyres - A review," *Carbon*, vol. 42, no. 14, pp. 2789–2805, 2004.
- [84] A. Jain, R. Balasubramanian, and M. P. Srinivasan, "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 789–805, Jan. 2016.
- [85] M. Mäkelä, V. Benavente, and A. Fullana, "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties," *Applied Energy*, vol. 155, pp. 576–584, 2015.
- [86] H. S. Kambo and A. Dutta, "A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 359–378, May 2015.
- [87] S. Román, J. M. Valente Nabais, B. Ledesma, J. F. González, C. Laginhas, and M. M. Titirici, "Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 165, pp. 127–133, Jan. 2013.
- [88] V. Benavente, E. Calabuig, and A. Fullana, "Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 113, pp. 89–98, 2015.
- [89] M. Hitzl, A. Corma, F. Pomares, and M. Renz, "The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass," *Catalysis Today*, vol. 257, pp. 154–159, 2015.
- [90] P. Zhao, Y. Shen, S. Ge, Z. Chen, and K. Yoshikawa, "Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment," *Applied Energy*, vol. 131, pp. 345–367, 2014.
- [91] D. Kim, K. Lee, and K. Y. Park, "Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery," *Fuel*, vol. 130,

- pp. 120–125, 2014.
- [92] M. T. Reza, J. G. Lynam, V. R. Vasquez, and C. J. Coronella, “Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood,” *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 225–234, Jul. 2012.
- [93] E. Sabio, A. Álvarez-Murillo, S. Román, and B. Ledesma, “Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables.,” *Waste management*, vol. 47, no. Pt A, pp. 122–32, Jan. 2016.
- [94] M.-M. Titirici and P. Kruse, A., Baris, D., Troger, N., Wieczorek, *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*. Oxford, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [95] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, and N. Hedin, “Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub>,” *Applied Energy*, vol. 112, pp. 526–532, Dec. 2013.
- [96] C. Laginhas, J. M. V. Nabais, and M. M. Titirici, “Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 226, pp. 125–132, May 2016.
- [97] M. E. Fernandez, B. Ledesma, S. Román, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, “Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants,” *Bioresource Technology*, vol. 183, pp. 221–228, 2015.
- [98] J. Rizhikovs, J. Zandersons, B. Spince, G. Dobele, and E. Jakab, “Preparation of granular activated carbon from hydrothermally treated and pelletized deciduous wood,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 93, pp. 68–76, Jan. 2012.

- [99] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," 1985.
- [100] R. H. López, *Adsorción en Sólidos Mesoporosos*. 2004.
- [101] D. M. (Douglas M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, 1984.
- [102] A. Tóth and K. László, *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier, 2012.
- [103] D. Mowla, D. D. Do, and K. Kaneko, "Adsorption of water vapor on activated carbon: A brief overview," *Chemistry And Physics of Carbon*, vol. 28, pp. 229–262, 2003.
- [104] J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, and B. Rand, "Mechanism of Adsorption of Water in Carbon Micropores As Revealed by a Study of Activated Carbon Fibers," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 12, pp. 3209–3216, Mar. 2002.
- [105] I. Salame and T. Bandoz, "Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 210, no. 2, pp. 367–374, Feb. 1999.
- [106] F. Carrasco-Marín, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, and C. Moreno-Castilla, "Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, no. 12, pp. 2211–2215, Jan. 1997.
- [107] M. . Dubinin and V. . Serpinsky, "Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents," *Carbon*, vol. 19, no. 5, pp. 402–403, Jan. 1981.
- [108] T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, and D. D. Do, "A new adsorption–

- desorption model for water adsorption in porous carbons," *Carbon*, vol. 49, no. 2, pp. 416–424, Feb. 2011.
- [109] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Jan. 2015.
- [110] J. M. Martín Martínez, "Generalidades Sobre Adsorción Física de Gases y Vapores en Carbones," 1990.
- [111] J. K. Brennan, T. J. Bandoz, K. T. Thomson, and K. E. Gubbins, "Water in porous carbons," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187–188, pp. 539–568, Aug. 2001.
- [112] M. Nakamura, T. Ohba, P. Branton, H. Kanoh, and K. Kaneko, "Equilibration-time and pore-width dependent hysteresis of water adsorption isotherm on hydrophobic microporous carbons," *Carbon*, vol. 48, no. 1, pp. 305–308, Jan. 2010.
- [113] J. W. Patrick, *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. Halsted Press, 1995.
- [114] T. A. Centeno and F. Stoeckli, "The assessment of surface areas in porous carbons by two model-independent techniques, the DR equation and DFT," *Carbon*, vol. 48, no. 9, pp. 2478–2486, Aug. 2010.
- [115] F. Stoeckli and T. A. Centeno, "On the determination of surface areas in activated carbons."
- [116] F. Rouquerol, J. (Jean) Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications*. Academic Press, 1999.

- [117] J. P. Olivier, "Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data," *Carbon*, vol. 36, no. 10, pp. 1469–1472, Oct. 1998.
- [118] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, and M. Thommes, "Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons," *Carbon*, vol. 47, no. 7, pp. 1617–1628, Jun. 2009.
- [119] F. Stoeckli, "Recent developments in Dubinin's theory," *Carbon*, vol. 36, no. 4, pp. 363–368, 1998.
- [120] D. D. Do and H. D. Do, "A model for water adsorption in activated carbon," *Carbon*, vol. 38, no. 5, pp. 767–773, Jan. 2000.
- [121] D. D. Do, S. Junpirom, and H. D. Do, "A new adsorption–desorption model for water adsorption in activated carbon," *Carbon*, vol. 47, no. 6, pp. 1466–1473, May 2009.
- [122] I. Langmuir, "The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption," *Physical Review*, vol. 8, no. 2, pp. 149–176, Aug. 1916.
- [123] R. Sips, "On the structure of a catalyst surface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 16, no. 5, pp. 490–495, May 1948.
- [124] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, vol. 2. Imperial College Press, 1998.
- [125] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley-Interscience, 2003.
- [126] A. L. Myers and J. M. Prausnitz, "Thermodynamics of mixed-gas adsorption," *AIChE Journal*, vol. 11, no. 1, pp. 121–127, Jan. 1965.
- [127] D. M. (Douglas M. Ruthven, S. Farooq, and K. S. Knaebel, *Pressure swing*

- adsorption*. VCH Publishers, 1994.
- [128] P. F. Lito, A. S. Santiago, S. P. Cardoso, B. R. Figueiredo, and C. M. Silva, "New expressions for single and binary permeation through zeolite membranes for different isotherm models," *Journal of Membrane Science*, vol. 367, no. 1–2, pp. 21–32, Feb. 2011.
- [129] Y. S. Bae and C. H. Lee, "Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure," *Carbon*, vol. 43, no. 1, pp. 95–107, Jan. 2005.
- [130] B. H. Hameed, I. A. W. Tan, and A. L. Ahmad, "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon," *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, no. 2, pp. 235–244, 2008.
- [131] L. Ai, M. Li, and L. Li, "Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, no. 8, pp. 3475–3483, Aug. 2011.
- [132] M. H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, and L. R. Miranda, "Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood sawdust," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 292, no. 2, pp. 354–362, Dec. 2005.
- [133] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y.-D. Ding, and L. Chen, "An investigation of CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on porous magnesium oxide," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 175–183, Jan. 2016.
- [134] S. Lagergren, "'Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens,'" *Handlingar*, vol. 24, no. 4, pp. 1–39, 1898.
- [135] R. Serna-Guerrero and A. Sayari, "Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-

- functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 161, no. 1–2, pp. 182–190, Jul. 2010.
- [136] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. D. S. Matos, and D. S. C. Dos Anjos, “Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 285, no. 1, pp. 288–295, May 2005.
- [137] E. W. de Menezes, E. C. Lima, B. Royer, F. E. de Souza, B. D. dos Santos, J. R. Gregório, T. M. H. Costa, Y. Gushikem, and E. V. Benvenuto, “Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 378, no. 1, pp. 10–20, Jul. 2012.
- [138] J. B. Benedict and P. Coppens, “Kinetics of the Single-Crystal to Single-Crystal Two-Photon Photodimerization of  $\alpha$ -*trans*-Cinnamic Acid to  $\alpha$ -Truxillic Acid,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 13, pp. 3116–3120, Apr. 2009.
- [139] M. Avrami, “Kinetics of phase change. I: General theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, Dec. 1939.
- [140] W. McCabe, J. Smith, and P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering*. McGraw-Hill, 1967.
- [141] “Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption,” Feb. 1958.
- [142] N. Álvarez Gutiérrez and Noelia, “Procesos de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub> en corrientes de biogás,” 2016.
- [143] L. Wang, Z. Liu, P. Li, J. Yu, and A. E. Rodrigues, “Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, pp. 151–161, Jul. 2012.

- [144] S. E. Zanco, L. Joss, M. Hefti, M. Gazzani, and M. Mazzotti, "Addressing the Criticalities for the Deployment of Adsorption-based CO<sub>2</sub> Capture Processes," *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 2497–2505, Jul. 2017.
- [145] M. G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Feroso, M. D. Casal, C. F. Martín, F. Rubiera, and J. J. Pis, "Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture," *Fuel*, vol. 88, no. 12, pp. 2442–2447, Dec. 2009.
- [146] R. H. Myers, D. C. Montgomery, and C. M. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. John Wiley & Sons, 2011.
- [147] P. Samaras, E. Diamadopoulos, and G. P. Sakellariopoulos, "The effect of demineralization on lignite activation," *Carbon*, vol. 29, no. 8, pp. 1181–1190, Jan. 1991.
- [148] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, and A. W. Scaroni, "Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> 'molecular basket' adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 62, no. 1–2, pp. 29–45, Aug. 2003.
- [149] Y. Guo, C. Zhao, and C. Li, "CO<sub>2</sub> Adsorption Kinetics of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> /Activated Carbon for Low-Concentration CO<sub>2</sub> Removal from Confined Spaces," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 38, no. 5, pp. 891–899, May 2015.
- [150] H. Hayashi, J. Taniuchi, N. Furuyashiki, S. Sugiyama, S. Hirano, N. Shigemoto, and T. Nonaka, "Efficient Recovery of Carbon Dioxide from Flue Gases of Coal-Fired Power Plants by Cyclic Fixed-Bed Operations over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -on-Carbon," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 1, pp. 185–191, Jan. 1998.
- [151] M. Ottaway, "Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes," *Fuel*, vol. 61, no. 8, pp. 713–716, Aug. 1982.

- [152] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [153] F. Stoeckli, "Dubinin's theory and its contribution to adsorption science," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 50, no. 12, pp. 2265–2272.
- [154] F. Stoeckli and L. Ballerini, "Evolution of microporosity during activation of carbon," *Fuel*, vol. 70, no. 4, pp. 557–559, Apr. 1991.
- [155] H. F. Stoeckli, "On the theoretical foundation of the Dubinin-Astakhov equation," *Carbon*, vol. 19, no. 4, pp. 325–326, Jan. 1981.
- [156] M. G. Plaza, I. Durán, F. Rubiera, and C. Pevida, "CO<sub>2</sub> adsorbent pellets produced from pine sawdust: Effect of coal tar pitch addition," *Applied Energy*, vol. 144, pp. 182–192, 2015.
- [157] Y. Guo, C. Zhao, C. Li, and Y. Wu, "CO<sub>2</sub> sorption and reaction kinetic performance of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC in low temperature and CO<sub>2</sub> concentration," *Chemical Engineering Journal*, vol. 260, pp. 596–604, 2015.
- [158] S. C. Lee, H. J. Chae, B. Y. Choi, S. Y. Jung, C. Y. Ryu, J. J. Park, J.-I. Baek, C. K. Ryu, and J. C. Kim, "The effect of relative humidity on CO<sub>2</sub> capture capacity of potassium-based sorbents," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, no. 2, pp. 480–486, Feb. 2011.
- [159] N. Konduru, P. Lindner, and N. M. Assaf-Anid, "Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X," *AIChE Journal*, vol. 53, no. 12, pp. 3137–3143, Dec. 2007.
- [160] J. M. Becnel, C. E. Holland, J. McIntyre, M. A. Matthews, and J. A. Ritter, "Proceedings of the 2002 American Society for Engineering Education Annual Conference & Exposition," 2002.

- 
- [161] G. Li, P. Xiao, P. A. Webley, J. Zhang, and R. Singh, "Competition of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O in adsorption based CO<sub>2</sub> capture," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1123–1130, Feb. 2009.
- [162] M. G. Plaza, A. S. González, F. Rubiera, and C. Pevida, "Water vapour adsorption by a coffee-based microporous carbon: Effect on CO<sub>2</sub> capture," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 90, no. 9, pp. 1592–1600, 30-Sep-2015.
- [163] F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad, and R. Radzi, "The effects of acid leaching on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*)-shell based activated carbon," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, no. 6, pp. 1028–1038, Jun. 2013.
- [164] F. Cosnier, A. Celzard, G. Furdin, D. Bégin, J. F. Maréché, and O. Barrès, "Hydrophobisation of active carbon surface and effect on the adsorption of water," *Carbon*, vol. 43, no. 12, pp. 2554–2563, Oct. 2005.
- [165] C. Moreno-castilla, F. Carrasco-marín, F. J. Maldonado-hódar, and J. Rivera-utrilla, "Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content," *Carbon*, vol. 36, no. 1–2, pp. 145–151, Jan. 1998.
- [166] M.-L. Sham and J.-K. Kim, "Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments," *Carbon*, vol. 44, no. 4, pp. 768–777, Apr. 2006.
- [167] M. G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, and J. J. Pis, "CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons," *Fuel*, vol. 86, no. 14 SPEC. ISS., pp. 2204–2212, Sep. 2007.
- [168] M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, and F. Rubiera, "Influence of Water Vapor on CO<sub>2</sub> Adsorption Using a Biomass-Based Carbon," *Industrial &*

- Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 40, pp. 15488–15499, Oct. 2014.
- [169] R. Veneman, W. Zhao, Z. Li, N. Cai, and D. W. F. Brilman, “Adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on supported amine sorbents,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 2336–2345, 2014.
- [170] M. W. Hahn, M. Steib, A. Jentys, and J. A. Lercher, “Mechanism and Kinetics of CO<sub>2</sub> Adsorption on Surface Bonded Amines,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 8, pp. 4126–4135, Feb. 2015.
- [171] H. F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, and D. Morel, “The adsorption of water by active carbons, in relation to the enthalpy of immersion,” *Carbon*, vol. 21, no. 6, pp. 589–591, Jan. 1983.
- [172] K. Mochidzuki, N. Sato, and A. Sakoda, “Production and Characterization of Carbonaceous Adsorbents from Biomass Wastes by Aqueous Phase Carbonization,” *Adsorption*, vol. 11, no. S1, pp. 669–673, Jul. 2005.
- [173] E. Sermiyagina, J. Saari, J. Kaikko, and E. Vakkilainen, “Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 113, pp. 551–556, May 2015.
- [174] S. K. Hoekman, A. Broch, and C. Robbins, “Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1802–1810, 2011.
- [175] C. Falco, J. P. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, M. M. Titirici, and D. Lozano-Castelló, “Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature,” *Carbon*, vol. 62, pp. 346–355, Oct. 2013.
- [176] K. Wiedner, C. Naisse, C. Rumpel, A. Pozzi, P. Wiczorek, and B. Glaser, “Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock?,” *Organic*

- Geochemistry*, vol. 54, pp. 91–100, Jan. 2013.
- [177] A. Álvarez-Murillo, S. Román, B. Ledesma, and E. Sabio, “Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 113, pp. 307–314, May 2015.
- [178] D. Basso, F. Patuzzi, D. Castello, M. Baratieri, E. C. Rada, E. Weiss-Hortala, and L. Fiori, “Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization,” *Waste Management*, vol. 47, pp. 114–121, Jan. 2016.
- [179] I. Durán, F. Rubiera, and C. Pevida, “Microalgae: Potential precursors of CO<sub>2</sub> adsorbents,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 26, pp. 454–464, Jul. 2018.
- [180] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, and N. Hedin, “Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub>,” *Applied Energy*, vol. 112, pp. 526–532, Dec. 2013.
- [181] A. Funke and F. Ziegler, “Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 4, no. 2, pp. 160–177, Mar. 2010.
- [182] C. Zhao, C. Zhao, X. Chen, E. J. Anthony, X. Jiang, L. Duan, Y. Wu, and W. Dong, “Capturing CO<sub>2</sub> in flue gas from fossil fuel-fired power plants using dry regenerable alkali metal-based sorbent,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, no. 6, pp. 515–534, Dec. 2013.
- [183] C. Zhao, Y. Guo, C. Li, and S. Lu, “Carbonation behavior of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC in low reaction temperature and CO<sub>2</sub> concentration,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 254, pp. 524–530, Oct. 2014.
- [184] A. Jayakumar, A. Gomez, and N. Mahinpey, “Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Discovering the carbonation reaction mechanism,” *Applied Energy*, vol. 179, pp. 531–543, 2016.

- [185] N. Querejeta, M. V. Gil, C. Pevida, and T. A. Centeno, "Standing out the key role of ultramicroporosity to tailor biomass-derived carbons for CO<sub>2</sub> capture," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 26, pp. 1–7, 2018.
- [186] H. Wei, S. Deng, B. Hu, Z. Chen, B. Wang, J. Huang, and G. Yu, "Granular Bamboo-Derived Activated Carbon for High CO<sub>2</sub> Adsorption: The Dominant Role of Narrow Micropores," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 12, pp. 2354–2360, Dec. 2012.
- [187] Z. Zhang, J. Zhou, W. Xing, Q. Xue, Z. Yan, S. Zhuo, and S. Z. Qiao, "Critical role of small micropores in high CO<sub>2</sub> uptake," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 7, p. 2523, Jan. 2013.
- [188] J. Serafin, U. Narkiewicz, A. W. Morawski, R. J. Wróbel, and B. Michalkiewicz, "Highly microporous activated carbons from biomass for CO<sub>2</sub> capture and effective micropores at different conditions," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 18, pp. 73–79, Mar. 2017.
- [189] S. Deng, H. Wei, T. Chen, B. Wang, J. Huang, and G. Yu, "Superior CO<sub>2</sub> adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures," *Chemical Engineering Journal*, vol. 253, pp. 46–54, Oct. 2014.
- [190] C. F. Martín, M. G. Plaza, J. J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, and T. A. Centeno, "On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons," *Separation and Purification Technology*, vol. 74, no. 2, pp. 225–229, Aug. 2010.
- [191] J. P. Marco-Lozar, M. Kunowsky, F. Suárez-García, and A. Linares-Solano, "Sorbent design for CO<sub>2</sub> capture under different flue gas conditions," *Carbon*, vol. 72, pp. 125–134, Jun. 2014.
- [192] I. Durán, F. Rubiera, and C. Pevida, "Separation of CO<sub>2</sub> in a Solid Waste Management Incineration Facility Using Activated Carbon Derived from Pine

- Sawdust,” *Energies*, vol. 10, no. 6, p. 827, Jun. 2017.
- [193] B. Adeniran, E. Masika, and R. Mokaya, “A family of microporous carbons prepared via a simple metal salt carbonization route with high selectivity for exceptional gravimetric and volumetric post-combustion CO<sub>2</sub> capture,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 35, p. 14696, Jul. 2014.
- [194] H. Luo, H. Chioyama, S. Thürmer, T. Ohba, and H. Kanoh, “Kinetics and Structural Changes in CO<sub>2</sub> Capture of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> under a Moist Condition,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 7, pp. 4472–4478, Jul. 2015.
- [195] C. Zhao, X. Chen, and C. Zhao, “Carbonation behavior of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with different microstructure used as an active component of dry sorbents for CO<sub>2</sub> capture,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 23, pp. 12212–12216, Dec. 2010.
- [196] C. Zhao, X. Chen, and C. Zhao, “K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Capturing CO<sub>2</sub> in Flue Gas from Power Plants. Part 1: Carbonation Behaviors of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 2, pp. 1401–1405, Feb. 2012.
- [197] L. Stevens, K. Williams, W. Y. Han, T. Drage, C. Snape, J. Wood, and J. Wang, “Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 215–216, pp. 699–708, Jan. 2013.
- [198] N. Álvarez-Gutiérrez, M. V. Gil, F. Rubiera, and C. Pevida, “Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on cherry stone-based carbons in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, pp. 249–257, Jan. 2017.
- [199] D. D. Do and H. D. Do, “Non-isothermal effects on adsorption kinetics of hydrocarbon mixtures in activated carbon,” *Separation and Purification Technology*, vol. 20, no. 1, pp. 49–65, Aug. 2000.
- [200] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, J. C. P. Vaghetti, N. M. Simon, T. Calvete,

- and R. C. Veses, "Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1213–1222, May 2009.
- [201] A. R. Cestari, E. F. S. S. Vieira, G. S. Vieira, and L. E. Almeida, "The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica—A kinetic study," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138, no. 1, pp. 133–141, Nov. 2006.
- [202] E. C. N. Lopes, F. S. C. dos Anjos, E. F. S. Vieira, and A. R. Cestari, "An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 263, no. 2, pp. 542–547, Jul. 2003.
- [203] S. C. Lee, B. Y. Choi, C. K. Ryu, Y. S. Ahn, T. J. Lee, and J. C. Kim, "The effect of water on the activation and the CO<sub>2</sub> capture capacities of alkali metal-based sorbents," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, no. 3, pp. 374–379, May 2006.
- [204] L. Dubois and D. Thomas, "Screening of Aqueous Amine-Based Solvents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture by Chemical Absorption," *Chemical Engineering and Technology*, vol. 35, no. 3, pp. 513–524, Mar. 2012.
- [205] S. C. Lee and J. C. Kim, "Dry Potassium-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 11, no. 4, pp. 171–185, Dec. 2007.
- [206] S. C. Lee, B. Y. Choi, T. J. Lee, C. K. Ryu, Y. S. Ahn, and J. C. Kim, "CO<sub>2</sub> absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents," *Catalysis Today*, vol. 111, no. 3–4, pp. 385–390, Feb. 2006.
- [207] Y. Guo, C. Li, S. Lu, and C. Zhao, "Understanding the deactivation of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC for low-concentration CO<sub>2</sub> removal in the presence of trace SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>,"

- 
- Chemical Engineering Journal*, vol. 301, pp. 325–333, 2016.
- [208] Y. Guo, C. Li, S. Lu, and C. Zhao, “Efficacious means for inhibiting the deactivation of  $K_2CO_3/AC$  for low-concentration  $CO_2$  removal in the presence of  $SO_2$  and  $NO_2$ ,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 516–526, 2017.
- [209] J. V. Veselovskaya, V. S. Derevschikov, T. Y. Kardash, O. A. Stonkus, T. A. Trubitsina, and A. G. Okunev, “Direct  $CO_2$  capture from ambient air using  $K_2CO_3/Al_2O_3$  composite sorbent,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 17, pp. 332–340, Sep. 2013.
- [210] C. Zhao, X. Chen, and C. Zhao, “Carbonation behavior and the reaction kinetic of a new dry potassium-based sorbent for  $CO_2$  capture,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 44, pp. 14361–14366, Nov. 2012.
- [211] P. K. Gbor and C. Q. Jia, “Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model,” *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 10, pp. 1979–1987, May 2004.