



CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ESTUDIO DEL $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ COMO ABSORBENTE DE CO_2 A
ALTA TEMPERATURA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA AMBIENTAL

PRESENTA

LAURA OFELIA GAMBOA HERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS

**DRA. VIRGINIA H. COLLINS MARTINEZ
DR. ALEJANDRO LOPEZ ORTIZ**

CHIHUAHUA, CHIH.

DICIEMBRE 2008

Article I. CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. ATMÓSFERA.....	7
1.2. EFECTO INVERNADERO.....	7
1.3. CAMBIO CLIMATICO	9
1.4. EMISIONES DE LOS GASES DE INVERNADERO	10
1.5. DIOXIDO DE CARBONO	11
1.6. REGULACIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO A NIVEL MUNDIAL	12
1.7. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA	13
1.7.1. ADSORCIÓN	13
1.7.2. MEMBRANAS DE SEPARACIÓN.....	15
1.7.3. PROCESO CRIOGÉNICOS	16
1.7.4. ABSORCIÓN	16
1.7.4.1.ABSORCIÓN FÍSICA.....	16
1.7.4.2.ABSORCIÓN QUIMICA.....	17
1.8. PROCESOS DE CAPTURA DE CO ₂ A ALTAS TEMPERATURAS	17
1.8.1. REFORMACIÓN DE METANO (CH ₄) MEJORADA POR ABSORCIÓN DE CO ₂ ..	18
1.8.2. GASIFICACION INTEGRADA DE CICLO COMBINADO	20
1.9. USOS DEL CO ₂	20
1.9.1. RECUPERACION MEJORADA DEL PETROLEO.....	20
1.9.2. RECUPERACION MEJORADA DEL GAS.....	20
1.9.3. OTRAS APLICACIONES DEL CO ₂ BASADOS EN SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS	21
1.10. ABSORBENTES NATURALES	22
1.11. ABSORBENTES SINTÉTICOS	23
2. ANTECEDENTES	24
3. HIPÓTESIS	26
4. OBJETIVOS	26
4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
5. EXPERIMENTACIÓN	27
5.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO	27
5.1.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL MÉTODO CONVENCIONAL –REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO (RS)-.....	27

5.1.2.	ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL MÉTODO SUSPENSIÓN IMPREGNADA MEDIANTE NITRATOS (SIP).....	28
5.2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	29
5.3.	SÍNTESIS.....	30
5.3.1.	MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE PRECURSORES (RSP)	30
5.3.2.	MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE ZIRCONATOS (RSZ)	31
5.3.3.	MÉTODO DE SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE PRECURSORES (SIP)	32
5.3.4.	MÉTODO DE SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE ZIRCONATOS (SIZ).....	33
6.	CARACTERIZACIÓN	35
6.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	35
6.2.	MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	35
6.3.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	35
7.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
7.1.	MÉTODOS DE SÍNTESIS	37
7.1.1.	FASES CRISTALOGRÁFICAS	37
7.1.2.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	41
7.2.	RELACIÓN MOLAR ÓPTIMA ENTRE LITIO Y SODIO EN LAS MEZCLAS DE ZIRCONATOS	43
7.2.1.	FASES CRISTALOGRÁFICAS	44
7.2.2.	MORFOLOGÍA.....	46
7.2.3.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL MÉTODO SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE PRECURSORES (SIP).....	49
7.3.	ESTUDIO PRELIMINAR DE ESTABILIDAD TÉRMICA POR LA MUESTRA Li/Na-(1/1).....	52
7.3.1.	FASE CRISTALOGRÁFICA	53
8.	CONCLUSIONES.....	55
9.	REFERENCIAS.....	56

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. EFECTO INVERNADERO	7
FIGURA 2. PORCENTAJE DE GASES DE EFECTO INVERNADERO Y SU CONTRIBUCION AL CALENTAMIENTO GLOBAL.	9
FIGURA 3. PROCESO DE ADSORCIÓN	13
FIGURA 4. DIAGRAMA DEL PROCESO TRADICIONAL DE REFORMACIÓN DE METANO (SMR)	17
FIGURA 5. DIAGRAMA DEL PROCESO DE REACCIÓN MEJORADA POR SORCIÓN (SER).	18
FIGURA 6. PROCESO DE RECUPERACIÓN MEJORADA DEL PETROLEO	20
FIGURA 7. ANÁLISIS TERMODINÁMICO. MÉTODO REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO DE LAS MEZCLAS Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3	26
FIGURA 8. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL MÉTODO SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE NITRATOS	27
FIGURA 9. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO RSP	29
FIGURA 10. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO RSZ	30
FIGURA 11. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO SIP	31
FIGURA 12. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO SIZ	32
FIGURA 13a. DRX. Li_2ZrO_3 MÉTODOS DE SÍNTESIS (SI, RS)	34
FIGURA 13b. DRX. Na_2ZrO_3 MÉTODOS DE SÍNTESIS (SI, RS)	34
FIGURA 13c. DRX. MEZCLAS (Li_2ZrO_3 - Na_2ZrO_3) DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS	35
FIGURA 13d. DRX. MEZCLAS Y ZIRCONATOS (Na_2ZrO_3)	35
FIGURA 13e. DRX. MEZCLAS Y ZIRCONATOS (Li_2ZrO_3)	35
FIGURA 14a. DIAGRAMA DE FASES DE LiNO_3 - NaNO_3	38
FIGURA 14b. DIAGRAMA DE FASES DE LiCO_3 - NaCO_3	38
FIGURA 15. EVALUACION DE ABSORCIÓN DE CO_2 DE LOS DISTINTOS METODOS DE SINTESIS LiNaZrO_3	39
FIGURA 16. REGENERACIÓN DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE SINTESIS DE LA MEZCLA LiNaZrO_3	40

FIGURA 17. DRX. MÉTODO DE SÍNTESIS SIP CON DISTINTAS RELACIONES MOLARES	42
FIGURA 18. MORFOLOGÍA DE LA MEZCLA $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ CON DISTINTAS RELACIONES MOLARES	44
FIGURA 19. EVALUACIÓN DE ABSORCIÓN DE CO_2 DE LA MEZCLA LiNaZrO_3 CON DIFERENTES RELACIONES MOLARES Li/Na	47
FIGURA 20. REGENERACIÓN DEL MÉTODO DE SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE PRECURSORES DE LA MEZCLA $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ CON DISTINTAS RELACIONES MOLARES Li/Na	48
FIGURA 21. MULTICICLO DE LA MUESTRA Li/Na-(1/1)	49
FIGURA 22a. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. MEZCLA Li/Na-(1/1) EN UN PRIMER CICLO Y MISMA MEZCLA DESPUES DE UN MULTICICLO DE 5 SESIONES	50

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. PRINCIPALES PROPIEDADES FISICAS DEL CO_2	10
TABLA 2. ACEPTORES NAUTRALES DE CO_2	21
TABLA 3. ACEPTORES SINTETICOS DE CO_2	22
TABLA 4. METODOS DE SINTESIS EVALUADOS	28
TABLA 5. DETERMINACION DEL TAMAÑO DE CRISTAL POR MEDIO DE LA TÉCNICA SCHERRER	37
TABLA 6. DIFERENTES RELACIONES MOLARES Y SU ABREVIACIÓN	41
TABLA 7. TAMAÑO DE CRISTAL (SCHERRER).	43
TABLA 8. MEZCLA Li/Na EN DIFERENTES TIEMPOS Y % DE CONCENTRACIONES	47
TABLA 9. MEZCLA Li/Na EN DIFERENTES TIEMPOS Y % DE CONCENTRACIONES DURANTE LA REGENERACION	48

RESUMEN

El cambio climático en las últimas décadas ha sido en gran parte por el resultado del aumento en concentraciones de gases invernadero. Siendo el dióxido de carbono (CO_2) el de mayor atención debido a sus elevados niveles de concentración en la atmósfera, los cuales deben ser estabilizados de acuerdo al protocolo de Kyoto. Una opción para disminuir las emisiones es la captura de CO_2 a través de absorbentes sólidos a altas temperaturas (400-800°C). Éstos juegan un papel esencial ya que hacen más eficientes los procesos de generación de energía. Estos consisten en mezclas de óxidos basados en sodio (Na_2ZrO_3) y litio (Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4) presentando de manera individual una alta capacidad de absorción y regeneración respectivamente. El presente trabajo busca Sintetizar tanto por el método de síntesis convencional (reacción en estado sólido) como por el método alternativo (suspensión impregnada a partir de nitratos) por dos variantes (precursores y zirconatos), caracterizar y evaluar la mezcla $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ como absorbente de CO_2 a alta temperatura para determinar si es un candidato potencial en la disminución de emisiones de CO_2 . El método alternativo de síntesis consiste en mezclar nitratos y zirconia. Los resultados de la síntesis mostraron que la mezcla suspensión impregnada mediante nitratos a partir de precursores (SIP) es la deseable para variar las relaciones molares de los precursores, los resultados de DRX, MEB y la evaluación como absorbente por TGA exhiben que la muestra Li/Na-(1/1) expresan un balance en su absorción/regeneración.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ATMÓSFERA

La atmósfera es un componente vital del ambiente humano, transmite y altera la energía solar que controla nuestro clima. Consta de varias capas horizontales. Aproximadamente el 95% de la masa de aire en el planeta se encuentra dentro de la troposfera, que se extiende unos 17 km sobre el nivel del mar [Miller, 1994].

Glynn y Hinke [1999] comentan que la atmósfera baja es eléctricamente neutra y contiene pocos iones libres; en su mayoría, se compone de moléculas. En la troposfera, la temperatura disminuye con la altura, pues la fuente principal de calor es la radiación solar que se absorbe en el suelo. En ésta capa se encuentra casi todo el vapor de agua y las nubes.

La mayor parte de sus gases no absorben ni emiten demasiada radiación, con tres excepciones importantes:

1. El vapor de agua (H_2O) absorbe y emite radiación con gran intensidad, entre 5,000 a 7,000 nm y arriba de 17,000 nm.
2. El dióxido de carbono (CO_2) absorbe y emite intensamente cerca de 4,500 nm y arriba de 13,500 nm.
3. El ozono (O_3) absorbe y emite cerca de 9,600 nm.

El fenómeno denominado efecto invernadero ocurre de forma natural; dicho proceso ha sido alterado por influencia de la actividad antropogénica y esto ha dado como consecuencia un cambio climático a nivel global, caracterizado por variaciones en temperatura, nivel del mar, inundaciones y sequías.

1.2. EFECTO INVERNADERO

Es un fenómeno que se desarrolla por el aumento de la temperatura en la biosfera, causado por la atmósfera. El principal recurso del calentamiento de la tierra es la energía solar, la cual es transmitida del sol a la tierra por radiación y convertida a calor en la superficie de la tierra. Para balancear esta entrada de radiación solar, la tierra emite su propia radiación.

Parte de la radiación terrestre es atrapada por los gases de invernadero y devuelta a la tierra. Resultando un calentamiento en la superficie. Sin la presencia de los efectos térmicos de la atmósfera, la temperatura media debida a la radiación solar y al calor interno de la tierra, sería de 18°C. Las propiedades de ciertos gases en la atmósfera elevan la temperatura media global. Como se ilustra en la figura 1 [Jacob 1999].

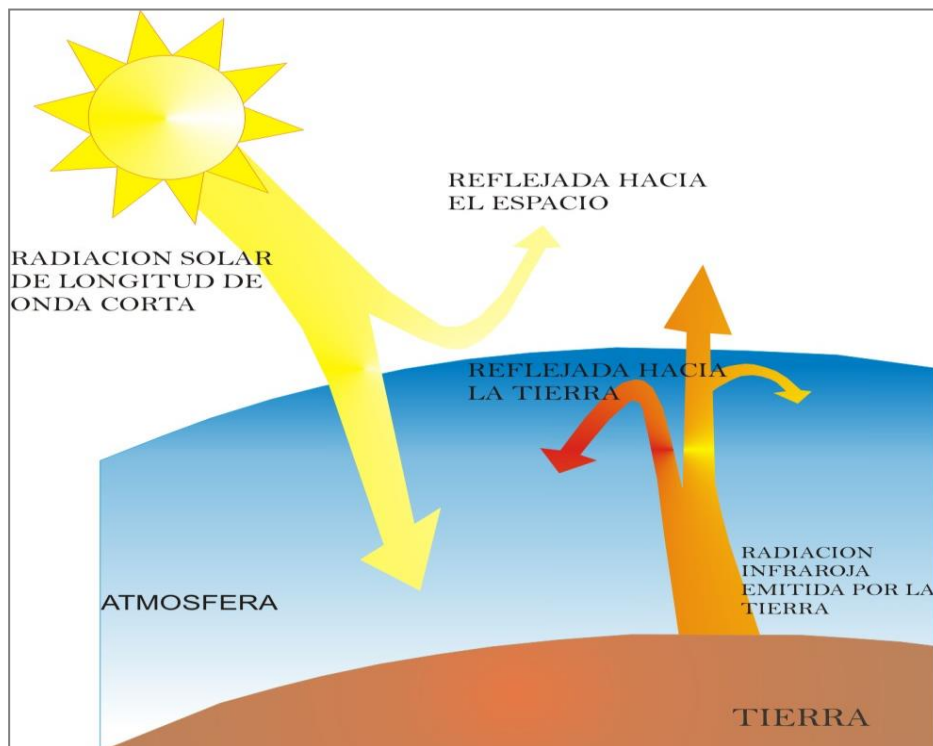


FIGURA 1. EFECTO DE INVERNADERO. Esquema simplificado de flujos de energía entre el espacio, atmósfera de la tierra y la superficie de esta

El rápido y constante incremento de la quema de combustibles fósiles, el aumento de la deforestación, explosión demográfica que se ha triplicado desde la década del siglo XX y la expansión de las áreas cultivadas provocan cambios importantes en la composición de la atmósfera, como es el aumento descontrolado de gases de efecto invernadero (CO_2 , NO_x , Metano, Clorofluorocarburos, Ozono y Vapor de Agua). Trae como consecuencia

cambios particularmente en zonas vulnerables a la desertificación, inundaciones, sequías, temperatura consecuencia de efectos adversos al cambio climático [Jacob, 1999].

1.3. CAMBIO CLIMATICO

La revolución industrial fue decisiva en el crecimiento demográfico y en el cambio de costumbres [Galindo, 2003], ocasionando un aumento en el uso de recursos naturales, acelerando su deterioro; como es la contaminación de agua, aire, desechos residuales al ambiente en diferente presentación y en concentraciones que a menudo son tóxicas o dañinas [Valencia, 2006]. Por lo tanto la actividad humana aparece como una causa significativa de dichos cambios, principalmente como resultado del conflicto entre mantener y utilizar el medio; es decir, desarrollo y explotación de recursos físicos, construcción y urbanización, cambios de uso del suelo y disposición de residuos, a menudo a expensa de la integridad del componente biótico de los recursos ambientales y biológicos [Kiely, 1999].

El efecto atmosférico predominante en la urbanización es la alteración química atmosférica por la liberación de cantidades masivas de CO₂, óxidos de azufre, nitrógeno, polvo, materia particulada y sustancias químicas tóxicas. La combustión de hidrocarburos, en particular los que se utilizan en el sector del transporte, da origen al smog fotoquímico, generado por la interacción de diversos productos secundarios del proceso de combustión y la energía de la radiación solar [Glynn y Heinke, 1999].

El cambio climático a nivel mundial es una consecuencia importante y crítica por el aumento de gases de efecto invernadero. Dicho cambio influye de forma significativa en la química atmosférica, no solo en los cambios de temperatura y precipitación, sino que también en los recursos biológicos, los cuales

dependen de los cambios de temperatura y humedad, cambios en la cobertura vegetal (pudiendo alterar los periodos de sequía), cambios en el índice de transporte de agentes contaminantes a nivel global [Seinfeld y Spyros, 1998].

1.4. EMISIONES DE LOS GASES DE INVERNADERO

La introducción del Protocolo de Kyoto en 1997, representa un importante intento de poner en marcha un sistema internacional efectivo para la reducción de emisiones de los seis gases de efecto invernadero (dióxido de carbono (CO_2), vapor de agua (H_2O), ozono (O_3), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y clorofluorocarbonos (CFCs)) [Mirasgedis y cols, 2002]. En la figura 1 se muestra el porcentaje de cada uno de los gases de efecto invernadero y su contribución al calentamiento global de acuerdo a [Valenzuela, 2002].

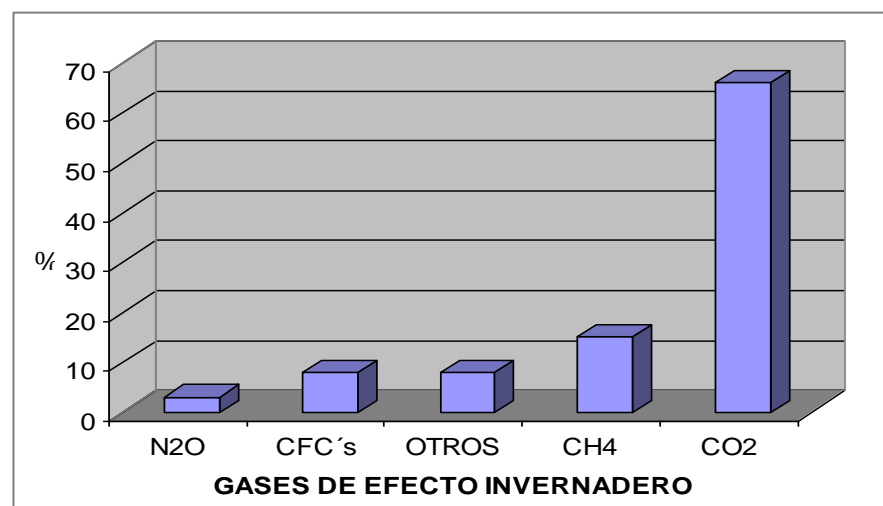


FIGURA 2. PORCENTAJE DE GASES DE EFECTO INVERNADERO Y SU CONTRIBUCION AL CALENTAMIENTO GLOBAL. Otros (Vapor de agua y Ozono).

El cambio más importante en la atmósfera de la tierra comenzó con la revolución Industrial, donde los países desarrollados han acrecentado sus emisiones de gases a la atmósfera debido al aumento en el consumo de combustibles fósiles [Cao, 2003].

1.5. DIOXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono (CO_2) es un componente natural para el medio ambiente. Asume un papel fundamental en los procesos vitales de plantas y animales. Tiene una importancia crítica para el control del clima [Wolfgang, 2008]. A temperatura ambiente es un gas incoloro, inodoro, ligeramente ácido y no es tóxico. Se forma cuando la combustión se hace en presencia de un exceso de oxígeno [Chang, 2003].

El CO_2 no es un contaminante en sentido convencional, es un componente natural de la atmósfera (0,033 por 100). La tabla 1 muestra las propiedades físicas del CO_2 bajo condiciones normales.

TABLA 1. PRINCIPALES PROPIEDADES FISICAS DEL CO_2

Calor de formación 25°C	393.5KJ/mol
Energía de formación libre de Gibbs a 25°C	393.5kJ/mol
Punto de sublimación a 1 atm	78.5°C
Viscosidad a 25°C y 1 atm	0.015 Cp
Temperatura crítica	31.04 °C

La quema de combustibles fósiles emite a la atmósfera cantidades significativas de dióxido de carbono (CO_2). El aumento de los gases de invernadero debido a las actividades antropogénicas influye en gran parte en el cambio del clima. La concentración atmosférica media del CO_2 ha aumentado de una concentración pre-industrial de cerca de 280 partes por millón en el volumen (ppmv) a su valor actual del ~375 ppmv [Fauth y cols, 2005].

El CO_2 proviene de fuentes de emisiones de transporte, residencial y comercial [Wolfgang, 2008]. El incremento de dicho compuesto es el resultado de la quema de combustibles fósiles, producción de cemento y cambio y uso del suelo. Desafortunadamente se carece de registros sistemáticos previos a 1958

y por esta razón no se sabe cuándo se inició el aumento [Seinfeld y Spyros, 1998]. Los combustibles fósiles proporcionan casi el 80% de la energía del mundo, emitiendo a la atmósfera cerca del 75% de CO₂ y la mayor parte de contaminación al aire en el mundo [Glynn y cols, 1999].

El uso del dióxido de carbono (CO₂) como materia prima, ha ido en aumento en las últimas décadas, por ello las fuerzas de la economía de mercado están diseñando esquemas para la captura del CO₂. Su utilización es deseable como un material barato y no tóxico [Creuts y cols, 2000]. Hoy en día, la reducción de emisiones del CO₂ en el aire es uno de los puntos más importantes que se establecieron en el protocolo de Kioto.

Los temas antes mencionados han sido muy controversiales a nivel mundial por sus efectos adversos al medio ambiente, lo que ha ocasionado que se desarrollen regulaciones ambientales para la disminución de concentraciones de gases de efecto invernadero.

1.6.REGULACIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO A NIVEL MUNDIAL

Las regulaciones ambientales para minimizar el cambio climático que afecta a nivel global desde la revolución industrial, ha creado la necesidad de realizar acciones para hacer frente a dicho fenómeno. En 1972 se llevó a cabo la Primer Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano (CNUMAH), en Estocolmo. Tuvo como objetivo el establecer una alianza mundial nueva y equitativa mediante la creación de nuevos niveles de cooperación entre los estados, los sectores claves de las sociedades y las personas.

Dicha Conferencia condujo al establecimiento del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), teniendo como misión dirigir y alentar la participación en el cuidado del medio ambiente, inspirando, informando y dando a las naciones y a los pueblos los medios para mejorar su calidad de vida sin comprometer la de futuras generaciones.

La Convención del Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en Río realizada en 1992, fue convocada a partir de que los estándares de producción y consumo alcanzaron niveles inadmisibles, dejando en riesgo la estabilidad de diversos bienes y servicios ambientales que garantizan la continuidad de las actividades productivas como la propia calidad de vida.

El 11 de diciembre de 1997, se adoptó el Protocolo de Kyoto, donde se establecieron los compromisos específicos aplicables de manera distinta a los 25 países, con el fin de reducir sus emisiones de gases que contribuyen al calentamiento global en aproximadamente un 5% por debajo de los niveles de 1992 para el periodo 2008-2012. El Protocolo entró en vigor para los países firmantes el 15 de febrero de 2005. México es signatario tanto de este instrumento como de la Convención [Protocolo de Kyoto, 1998].

El interés del hombre por disminuir la problemática ambiental ha dado lugar al desarrollo de nuevas tecnologías, que a su vez, de una forma ordenada y equilibrada mejore la eficiencia de sus procesos de trabajo mediante la captura de CO₂.

1.7. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA

La industria energética requiere de tecnologías de separación de CO₂ a través procesos más limpios. La separación del CO₂ de otros contaminantes durante los procesos y la captura de éste, es una buena opción tecnológica para controlar sus emisiones a la atmósfera, mejorar la eficiencia total de la generación de energía [Dijkstra, 2004].

Tecnologías empleadas en la separación del dióxido de carbono de efluentes gaseosos son: absorción química y física, destilación a bajas temperaturas, adsorción, separación por membranas poliméricas y procesos criogénicos.

ADSORCIÓN

La adsorción es relativamente una tecnología nueva con un potencial de separación de CO₂ a altas temperaturas. [Ida y cols, 2003]. Es un proceso por

el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, siendo la formación de una película gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido (Figura 3). El fenómeno de adsorción se lleva a cabo en sistemas físicos, biológicos y químicos. Las operaciones de la adsorción que emplean los sólidos se utilizan extensamente en usos industriales [Tzimas y Peteves, 2003].

La adsorción es relativamente una tecnología nueva con un buen potencial de separación de CO_2 a temperaturas moderadas [Ida, 2003]. Pero no es interesante a gran escala ya que la capacidad y selectividad hacia el CO_2 de estos adsorbentes disponibles es baja [Guzmán, 2006].

El proceso de adsorción es operado en modo batch, donde se requiere de presión o temperatura balanceada para mantener un proceso continuo [Ida y cols, 2004]. Este proceso consiste en dos pasos principales: adsorción y desorción. Si el adsorbente tiene gran afinidad en la remoción de compuestos indeseables en el gas éste tendera a una adsorción eficaz. Por lo contrario, la desorción de impurezas en el gas es más difícil de realizar y es en este segmento donde se consume la más alta energía en la regeneración del adsorbente para reutilizarlo en el siguiente ciclo.

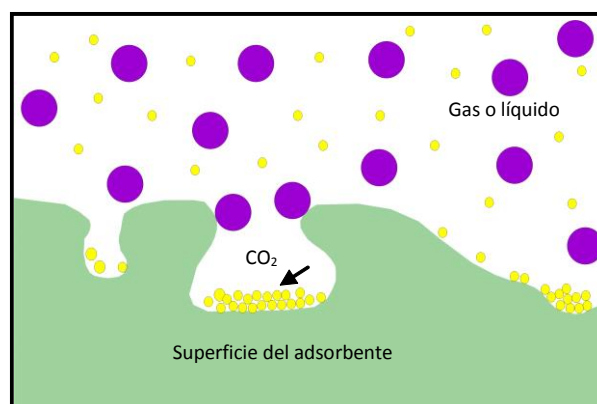


FIGURA 3. PROCESO

DE ADSORCIÓN.

MEMBRANAS DE SEPARACIÓN

Es un sistema de barrera que permite la separación de gases bajo condiciones apropiadas y restringe el transporte de varios productos químicos de una manera selectiva. El transporte de gases a través de la membrana se puede efectuar por la convección o por la difusión de moléculas individuales, inducida por un gradiente del campo eléctrico, concentración, de presión o temperatura. Dicho método empleado en la separación del gas está emergiendo en un camino importante para la captura de CO₂ de una corriente de gases puesto que se propone que este método ofrece ventajas significativas sobre los procesos convencionales de separación. Actualmente no hay usos comerciales para separar el CO₂ de los humos de combustión, las membranas se utilizan en operaciones encaminadas a la recuperación del petróleo (EOR), para reciclar el CO₂ del gas asociado y para eliminar el CO₂ del gas natural [Tzimas y cols, 2003].

Entre las principales ventajas del proceso de membranas son: no requiere proceso de regeneración; los sistemas son compactos y ligeros por lo tanto fácilmente pueden ser posicionados horizontal o verticalmente lo que los hace disponibles para diferentes aplicaciones; tiene un diseño modular haciendo posible la optimización del proceso mediante la operación multi-pasos y tiene bajos requerimientos de mantenimiento porque no existen partes móviles en la unidad de membrana.

Una gran variedad de membranas de origen polimérico se encuentran disponibles para la separación de CO₂ de corrientes gaseosas, principalmente de gas natural. Estas membranas selectivamente separan CO₂ del CH₄. La fuerza impulsora para llevar a cabo la separación es la presión diferencial que existe a través de la membrana. Para proveer la fuerza necesaria para la permeabilidad y el CO₂ sea separado, se requiere que el gas de alimentación

haya sido sometido previamente a una considerable compresión [Barraza, 2005]. Una desventaja de dichas membranas es que no son estables a alta temperatura y ambientes ácidos [Ida y cols, 2004].

PROCESO CRIOGÉNICOS

El CO₂ puede ser separado de otros compuestos gaseosos a través de su enfriamiento y posteriormente una condensación. La aplicación principal de este método es la purificación de corrientes gaseosas que contienen una alta relación de CO₂, siendo igual o mayor al 90%. Actualmente, esta tecnología no ha podido ser aplicada en corrientes más diluidas de CO₂ como ocurre en el caso de una planta típica de generación de energía. Una desventaja es que el proceso requiere una cantidad de energía considerable, además del agua contenida en la corriente gaseosa, la cual se condensa junto con el CO₂, necesitando de un paso de separación posterior [Wong y cols, 2002].

1.8. ABSORCIÓN

La absorción es la retención de uno o varios componentes de una mezcla sobre otra sustancia, ésta se puede realizar en la superficie de separación entre fases. En el transporte de la materia que constituye el absorbato se realiza desde la mezcla fluida a toda la masa de un absorbente donde queda disuelta por absorción física o con el que reacciona para dar lugar a la absorción química [Tzimas y cols, 2003].

ABSORCIÓN FÍSICA

En éste proceso el CO₂ es absorbido por un solvente de acuerdo a la Ley de Henry, lo que significa que la absorción dependiente de la temperatura y presión ocurre a presiones parciales altas de CO₂ y a bajas temperaturas. Los solventes son regenerados por el calentamiento o reducción de presión.

La ventaja de dicho método es relativamente la poca energía; y su desventaja es que el CO₂ necesita estar a una presión parcial alta. Los solventes

empleados son Selexol (dimetileter glicol polietileno) y Rectisol (metanol frío) [Wong y cols, 2002].

ABSORCIÓN QUIMICA

El proceso químico de la absorción para separar el CO_2 de la corriente del gas se realiza a partir de la industria de gases. Los procesos de absorción basados en aminas se han empleado comercialmente para la remoción de impurezas ácidas del gas (CO_2 y H_2S). Las Alkanolaminas remueven el CO_2 de la corriente del gas por la reacción exotérmica de dicho CO_2 .

Diversas aminas tienen diferentes valores de reacción con respecto a los diferentes gases ácidos. Las aminas monoetanol (MEA) han sido tradicionalmente usadas para la absorción del CO_2 y remoción de gases ácidos en general.

En el procesamiento de absorción del gas por aminas, la corriente del gas y la solución líquida de aminas están en contacto por un flujo a contracorriente en la torre de absorción. Convencionalmente, el gas que será absorbido entra a la torre por la parte inferior, fluye hacia la parte superior de la torre donde entra en contacto con el solvente que se está incorporando por la parte superior del sistema. La solución líquida de la amina que contiene el gas absorbido fluye a la unidad de regeneración donde se calienta y los gases ácidos son liberados. Posteriormente el absorbente es llevado al sistema de regeneración donde se libera el CO_2 de la solución líquida de aminas y es comprimido. Dicha solución es recuperada por un condensador y posteriormente la solución de aminas (absorbente) es devuelta a la torre de absorción [Wong y cols, 2002].

1.9. PROCESOS DE CAPTURA DE CO_2 A ALTAS TEMPERATURAS

Los procesos de captura de CO_2 basados en sólidos operan en un modo cíclico alternante (absorción-regeneración). El absorbente es consumido y el CO_2 es capturado durante la fase de reacción de absorción. Este CO_2 es

posteriormente liberado durante la etapa de regeneración de CO₂ con alta pureza, por tanto el uso de aceptores tiene la ventaja de poderse utilizar en diferentes procesos [Barraza, 2005].

Algunos procesos que se ven beneficiados con la separación de CO₂ en la generación de energía son:

REFORMACIÓN DE METANO (CH₄) MEJORADA POR ABSORCIÓN DE CO₂ (SMR)

El 50% del hidrógeno producido en el proceso de reformación de vapor por metano (CH₄), proviene del vapor de agua. Teniendo como subproducto al CO₂. La Figura 4 muestra el proceso de Reformación de Vapor del Metano.

Una modificación del proceso de Reformación de Vapor del Metano (CH₄) es el proceso de Reformación Mejorada por Sorción (Sorption Enhanced Reforming, SER). Este radica en la incorporación de un absorbente sólido en el reformador a fin de remover el CO₂ del gas producido. Modificando el equilibrio de reacción mediante dicho método, se impulsa la reacción de reformación hacia la producción adicional de hidrógeno a temperaturas menores que un reactor convencional SMR.

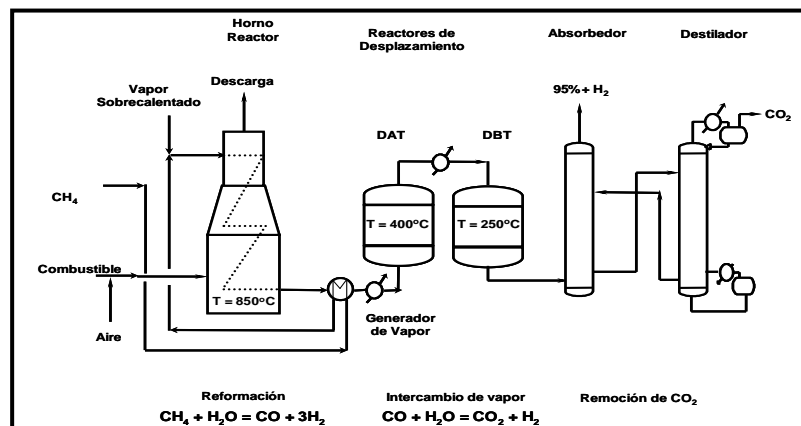


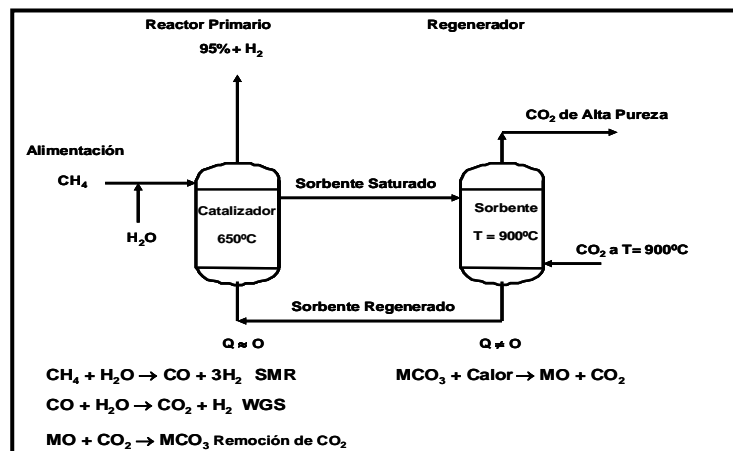
FIGURA 4. DIAGRAMA DEL PROCESO TRADICIONAL DE REFORMACIÓN DE METANO (SMR)

Las reacciones que se producen en el proceso son las siguientes:



En este proceso el metano y vapor de agua son alimentados al reactor de reformación de lecho fluidizado, el cual contiene en su interior ambos, el catalizador y el óxido metálico para la remoción del CO_2 . Usando el absorbente de CO_2 a 650°C , 15 atm y con una relación de alimentación de vapor de agua a metano (S/C) de 4, aproximadamente una conversión de CH_4 de 88% es termodinámicamente posible, de tal manera que el gas de producto contenga una concentración de 95% mol H_2 (base seca) o aún mayor en un solo paso del proceso. La captura de CO_2 en la etapa de regeneración del absorbente da como resultado una corriente de alta pureza de CO_2 [López y Harrison, 2001].

En la Figura 5 se muestra el proceso SER para la producción de hidrógeno mediante el uso de un absorbente de CO_2 .



FIGURA

5.

DIAGRAMA DEL

PROCESO DE REACCIÓN MEJORADA POR SORCIÓN (SER). SMR es Sorption Enhance Reformance y WGS se refiere a Water Gas Shift.

GASIFICACION INTEGRADA DE CICLO COMBINADO

El proceso de gasificación Integrada de Ciclo Combinado gasifica los componentes del carbón en gas de síntesis compuesto por monóxido de carbono e hidrógeno. Sin embargo, empleando una tecnología de captura de CO₂ produce una mejora en el proceso [Llamas y cols, 2005].

Los procesos de captura de CO₂ a alta temperatura aplicados en IGCC se basan en absorbentes secos regenerables; teniendo mejores ventajas a los absorbentes empleados a baja temperatura. En los procesos cíclicos basados en óxido de magnesio, la absorción de CO₂ se realiza a través de la carbonatación del óxido de magnesio en condiciones del proceso IGCC. Posteriormente la regeneración del absorbente es efectuada por descomposición del carbonato, ya sea por disminución de la presión parcial de CO₂ o por incremento de la temperatura y produciendo una corriente concentrada de CO₂ [Harrison, 2004].

1.9. USOS DEL CO₂

RECUPERACION MEJORADA DEL PETROLEO

Es una técnica donde el CO₂ se inyecta en un pozo de extracción de petróleo (Figura 6), mezclándose con el petróleo crudo. Esto permite mantener la presión en el yacimiento y la velocidad de extracción de petróleo. El ingreso extra acumulado a través de la venta del petróleo adicional producido, ayuda a bajar los costos de inyección de CO₂. Una considerable cantidad de CO₂ inyectado permanece almacenado por largos periodos [IEA, 2003].

RECUPERACION MEJORADA DEL GAS

De una manera similar a la EOR, es posible inyectar CO₂ en el interior de campos de gas natural y usarlo para desplazar suministros de gas que se

encuentran más alejados. Si bien esta tecnología aún no está comercialmente disponible, los estudios de modelación y simulación sugieren en un futuro puede ser técnicamente posible [IEA, 2003].

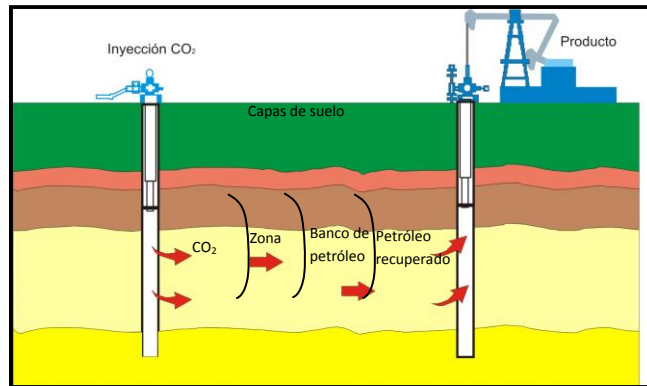


FIGURA 6. PROCESO DE RECUPERACIÓN MEJORADA DEL PETROLEO

OTRAS APLICACIONES DEL CO₂ BASADOS EN SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

- Wolfgang, (2008) menciona otras aplicaciones del CO₂ como son:
- En la industria de transformación y soldadura para hacer presión en los aerosoles y sustituir a los clorofluorocarbonos.
- En la unión de componentes de maquinaria, siendo regularmente el hielo seco el que se utiliza en dicho industria.
- En la química, farmacéutica se usa para producir carbonatos inorgánicos y catalizadores.
- En la regeneración de intercambio de iones durante la destilación parcial del agua potable.
- Para producción de compuestos orgánicos y farmacéuticos como es la aspirina o ácido acetilsalicílico.
- En la tecnología de alimentos, biología y protección ambiental, el CO₂ se emplea en la protección de los alimentos durante su envasado y almacenaje.
- Para producción de bebidas carbonatadas

- Para acelerar el crecimiento de plantas en invernaderos.
- Para neutralizar aguas residuales alcalinas
- Se utiliza para remover el petróleo crudo de las rocas o playas después de algún derrame.
- Prevención de incendios en almacenes o bien para sofocar incendios.

1.10. ABSORBENTES NATURALES

Hoy en día, la disminución del CO₂ del ambiente es uno de los puntos más importantes que se establecieron en el protocolo de Kyoto, por lo que se ha buscado optimizar la captura de dicho gas de efecto invernadero. Existen aceptores sólidos de minerales naturales, los cuales son obtenidos de yacimientos naturales que mediante procesos físicos se elimina las impurezas, estos materiales presentan una absorción en un intervalo de los 400° hasta los 900°C.

En la tabla 2 se mencionan algunos compuestos de origen natural que se han empleado como aceptor de CO₂.

TABLA 2. ACEPTORES NAUTRALES DE CO₂

Óxido de Calcio	$\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \Leftrightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$
Oxido de Magnesio	$\text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \Leftrightarrow \text{MgCO}_{3(s)}$
Clinoestatita	$\text{MgSiO}_3 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$
Hidróxido de Calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Hidróxido de Magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Dolomita	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{CO}_{2(g)} \Leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO}$
Forsterita (Olivino)	$1/2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{MgCO}_3 + 1/2\text{SiO}_2$
Huntita	$\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} + \text{CO}_{2(g)} \Leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 3\text{MgO}$
Anortita (Feldespató)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CO}_{2(g)} \Leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$
Piropa	$1/3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{CO}_{2(g)} \Leftrightarrow \text{MgCO}_3 + 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
Cristolita	$1/3\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{CO}_{(g)} \Leftrightarrow \text{MgCO}_3 + 2/3\text{SiO}_2 + 2/3\text{H}_2\text{O}$

Talco	$1/3\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CO}_{(\text{g})} \Leftrightarrow \text{MgCO}_3 + 4/3\text{SiO}_2 + 1/3\text{H}_2\text{O}$
Tremolita	$1/7\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{25}(\text{OH})_2 + \text{CO}_{2(\text{g})} \Leftrightarrow 2/7\text{CaCO}_3 + 5/7\text{MgCO}_3 + 8/7\text{SiO}_2 + 1/7 \text{H}_2\text{O}$

1.11. ABSORBENTES SINTÉTICOS

Sintéticamente se han logrado obtener aceptores de CO₂ de alta pureza, con mayor capacidad de absorción y con el control de algunas propiedades físicas. Entre las características principales para un buen absorbente de CO₂ se encuentran: alta selectividad al gas, capacidad estable en multiciclos y una adecuada cinética de absorción/regeneración. Estos materiales presentan un amplio rango de temperaturas de absorción/regeneración. En la tabla 3 se presentan algunos absorbentes sintéticos.

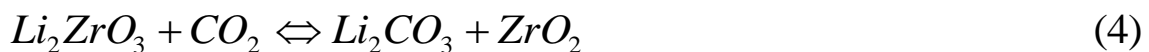
TABLA 3. ACEPTORES SINTETICOS DE CO₂

Oxido de Litio	$\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_{2(\text{g})} \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{s})}$
Titanato de Litio	$\text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_{2(\text{g})} \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{s})} + \text{TiO}_{2(\text{s})}$
Niquelato de Litio	$2\text{LiNiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{C} \Leftrightarrow 2\text{LiCO} + 2\text{NiO}_2$
Ferroato de Litio	$2\text{LiFeO}_2 + \text{CO}_2 + \text{C} \Leftrightarrow 2\text{LiCO} + 2\text{FeO}_2$
Zirconato de Litio	$\text{Li}_2\text{ZrO}_{3(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{s})} + \text{ZrO}_{2(\text{s})}$
Ortosilicato de Litio	$\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{s}) + \text{CO}_{2(\text{g})} \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{s})} + \text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{s})}$
Zirconato de Sodio	$\text{Na}_2\text{ZrO}_{3(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{s})} + \text{ZrO}_{2(\text{s})}$

2. ANTECEDENTES

En la tabla antes mencionada se encuentra el Li_2O , el cual tiene una temperatura de regeneración de 1600°C ; adicionar un óxido metálico al óxido de litio (Li_2O) disminuye la temperatura de regeneración para el Zirconato de litio a 810°C , de la misma forma para el Ortosilicato de litio 714°C [Escobedo, 2005].

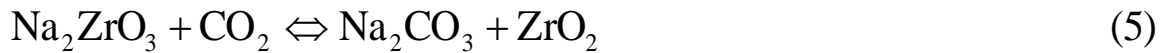
El Li_2ZrO_3 es un material que absorbe CO_2 en un intervalo aproximado de ($400^\circ\text{-}700^\circ\text{C}$) convirtiéndose en Carbonato de litio (Li_2CO_3) y Óxido de Zirconio (ZrO_2). Entre sus características destacan: una cinética de regeneración rápida y un porcentaje teórico de absorción de 28.74 determinada estequiométricamente [Nakagawa y cols, 1998, Jun-ichi 2004]. Es un material con potencial para emplearse como absorbente de CO_2 de corriente gaseosa a alta temperatura. La absorción de CO_2 se lleva a cabo de la siguiente manera:



Una gran desventaja de éste material es su lenta cinética de absorción, requiriendo de aproximadamente 300 min para alcanzar una absorción del 8% en peso [Veliz, 2007].

En estudios recientes de López y cols (2004), han encontrado aceptores basados en Sodio (Na), los cuales presentan gran actividad de absorción de CO_2 , reaccionando en un intervalo de temperatura de entre los 600° y 700°C . Este material (Zirconato de Sodio Na_2ZrO_3) tiene una alta capacidad de absorción de CO_2 alcanzando casi el 100% de la conversión máxima teórica comparada con la conversión del 70% obtenida por el Li_2ZrO_3 .

La absorción de CO_2 del zirconato de sodio se lleva a cabo por la siguiente reacción:



El Na_2ZrO_3 se ha sintetizado por los métodos de reacción en estado sólido y por suspensión impregnada a partir de hidróxidos. Dicho material tiene una alta actividad cinética de absorción por ambos métodos. La eficiencia del Li_2ZrO_3 y el Na_2ZrO_3 puede estar correlacionada por la movilidad del litio y sodio en el soporte, constituida por la cadena de $(\text{ZrO}_3)^{2-}$. La difusión del Sodio o Litio es determinada por la estructura y la morfología de los compuestos [Pfeirffer, 2006].

En investigaciones realizadas por Pannocchia y cols, (2007), Veliz y cols, (2007), López, (2004), Ida y cols, (2003), han sintetizado al Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 de manera individual y por el método de síntesis de reacción en estado sólido, teniendo sus desventajas, para el caso del Li_2ZrO_3 su cinética de absorción es muy lenta, requiere de un tiempo bastante largo para llegar a absorber CO_2 en cantidades aceptables, sin embargo su cinética de regeneración es muy rápida. Por lo contrario el compuesto Na_2ZrO_3 tiene una muy rápida y eficiente cinética de absorción, haciendo una comparación con el material antes mencionado, éste tiene una menor velocidad en su regeneración. Esto conlleva a la realización de la mezcla de ambos materiales para mejorar sus características de absorción y regeneración.

Una de las posibles causas que llevan a dichas desventajas puede ser el método de síntesis por reacción en estado sólido debido a su deficiente homogeneidad en la mezcla. Lo que permite buscar y emplear un método de síntesis alternativo que aumente la homogeneidad de ésta.

Además se tiene la necesidad de contar con materiales con una alta capacidad de captura de CO_2 a temperaturas elevadas, de fácil regeneración y con una

capacidad de absorción estable después de ser expuesto a varios ciclos de absorción-regeneración, el cual permita estimar el periodo de vida del material.

Zirconatos alcalinos tales como los antes mencionados (Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3) han sido descritos como potenciales absorbentes de CO_2 por su capacidad de absorción/regeneración de éste gas y sus propiedades termodinámicas a ciertas temperaturas [Ochoa-Fernandez y cols, 2007].

3. HIPÓTESIS

La mezcla de zirconato de litio y zirconato sodio ($\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$) genera un absorbente de CO_2 que presenta una mayor capacidad de captura de éste y un comportamiento cinético de absorción/regeneración superior, al compararse con respecto a los que exhiben los zirconatos en forma individual.

4. OBJETIVOS

Sintetizar, caracterizar y evaluar la mezcla $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ como absorbente de CO_2 a alta temperatura, para determinar si es un candidato potencial para abatir las emisiones de CO_2 .

4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar la mezcla $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ por los métodos de reacción en estado sólido (sólido-sólido) y suspensión impregnada.
- Determinar el efecto del método de síntesis en la capacidad de absorción de CO_2 de la mezcla.
- Establecer la relación molar óptima de Li/Na en la mezcla $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ utilizando como criterio su desempeño en la absorción de CO_2 y su regeneración.

5. EXPERIMENTACIÓN

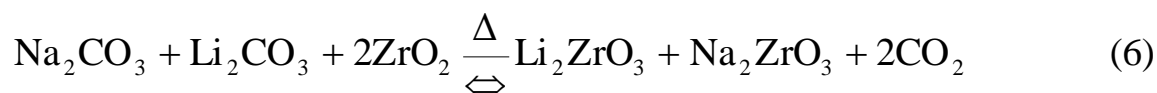
5.2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Para determinar los límites de equilibrio de los métodos de síntesis de reacción en estado sólido y de suspensión impregnada mediante nitratos, se llevó a cabo un análisis termodinámico por medio del programa computacional HSC Chemistry 5.1. En éste se incluye una base de datos termodinámicos con más de 180,000 compuestos. Que se emplean para definir las condiciones de equilibrio de un sistema de reacción mediante la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs (ΔG).

El programa HSC no toma en cuenta la cinética de las reacciones químicas. Sin embargo, permite identificar los rangos de condiciones de reacción de manera apropiada para ser utilizados en estudios experimentales posteriores [Roine, 2002].

5.2.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL MÉTODO CONVENCIONAL-REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO (RS)-

En la Figura 7 se muestra una gráfica de Kmol en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), resultado del análisis termodinámico ejecutado en el programa HSC para el método de reacción en estado sólido partiendo de los reactantes Na_2CO_3 , Li_2CO_3 y ZrO_2 . Se observa que la reacción para formar las mezclas de Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 se da cerca de los 800°C . La mezcla estequiométrica de reacción fue establecida por 1 kmol de Na_2CO_3 , 1 kmol de Li_2CO_3 y 2 kmol de ZrO_2 . La formación de las fases antes mencionadas se encuentra mediante la siguiente reacción:



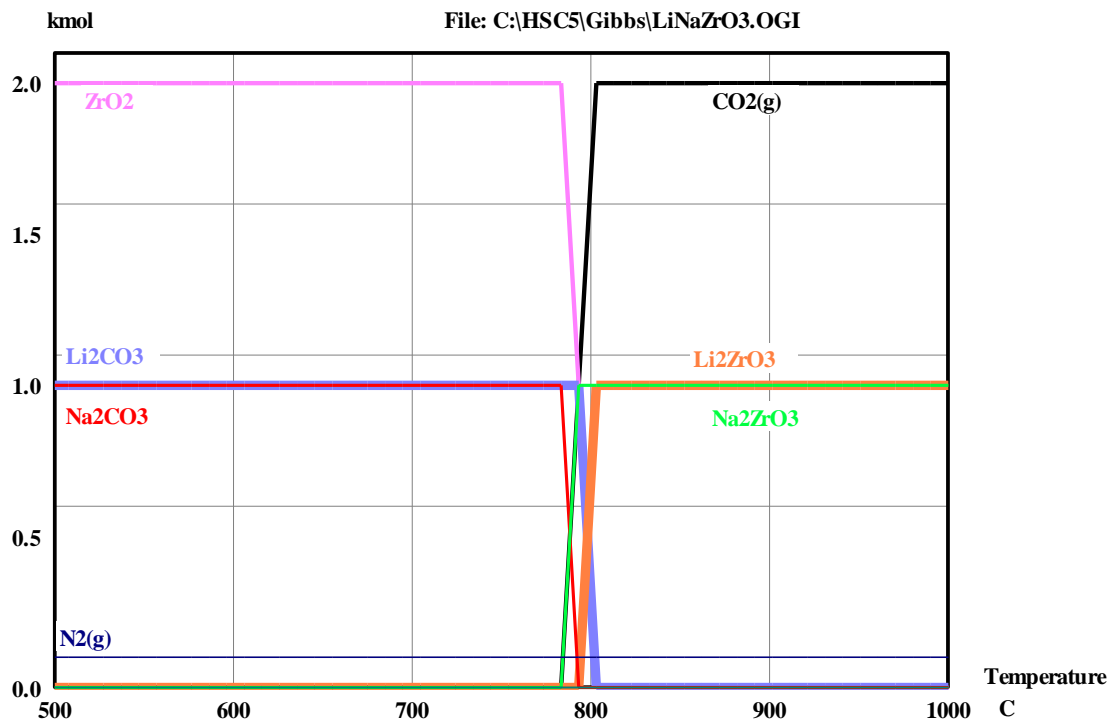


FIGURA 7. ANÁLISIS TERMODINÁMICO. Método convencional reacción en estado sólido para formar las mezclas de Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 partir de los compuestos Li_2CO_3 y Na_2CO_3

5.2.2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL MÉTODO-SUSPENSIÓN IMPREGNADA MEDIANTE NITRATOS (SIP)-

Para aumentar el contacto entre los precursores y mejorar la homogeneidad del mezclado en los materiales precursores de la mezcla se propone un método de síntesis alternativo el cual consiste en suspender en agua uno de los precursores en forma de óxido y agregar la solución acuosa del nitrato del otro precursor. La suspensión formada por ambos precursores se seca y es llevada a calcinación para obtener el absorbente. Más adelante se detalla el

En la Figura 8 se observa nuevamente una gráfica de Kmol en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para el método de síntesis propuesto, empleando como precursores el ZrO_2 , NaNO_3 y LiNO_3 . Se observa que la formación de las mezclas se da a menor temperatura que en el método de síntesis ya

mencionado, pudiendo ayudar a mejorar la homogeneidad de la mezcla. La reacción para la formación de las fases Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 es la siguiente:

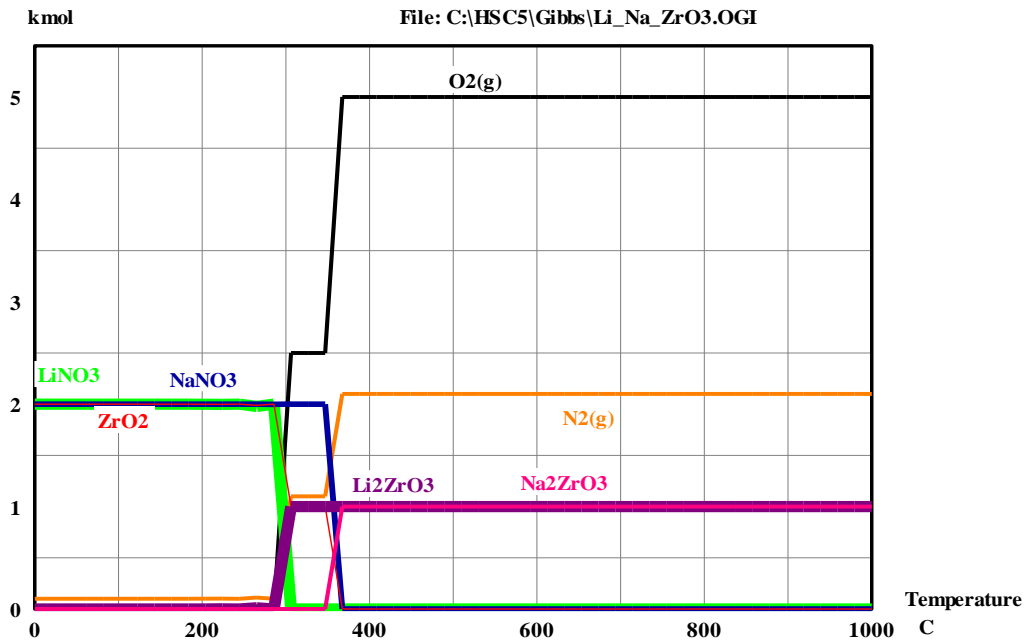
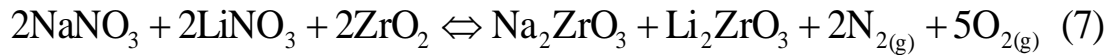


FIGURA 8. ANALISIS TERMODINAMICO DEL METODO SUSPENSION IMPREGNADA A PARTIR DE NITRATOS

Para éste método de síntesis se observa en primera instancia la formación de fase Li_2ZrO_3 a una temperatura aproximada de 280°C y posteriormente la formación del Na_2ZrO_3 . Por medio de dicho método de síntesis se pueden obtener ambas fases a temperaturas inferiores al método de síntesis por reacción en estado sólido (SZ).

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han mencionado varios compuestos de materiales absorbentes de CO_2 y en base a los beneficios que se pueden obtener, se seleccionó Li_2ZrO_3 y

Na₂ZrO₃ para efectos de la presente investigación, donde se realizaron varias pruebas por diferentes métodos de síntesis.

En la tabla 4 se muestra la relación de métodos realizados para la síntesis de la mezcla de dichos materiales y sus abreviaciones.

TABLA 4. METODOS DE SINTESIS EVALUADOS

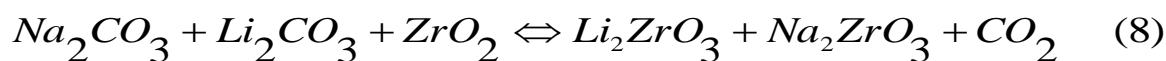
Muestra	Método de síntesis
SZ	Reacción en estado sólido a partir de zirconatos.
SP	Reacción en estado sólido a partir de precursores.
SIZ	Suspensión impregnada a partir de zirconatos
SIP	Suspensión impregnada a partir de precursores

Para efectuar la comparación de absorción de CO₂ por el LiNaZrO₃ se sintetizó por reacción en estado sólido y suspensión impregnada mediante nitratos

5.4. SÍNTESIS

5.4.1. MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE PRECURSORES (RSP)

El LiNaZrO₃ se preparó a partir de los precursores Na₂CO₃, en polvo con una pureza de 99.0% (J.T Baker), Li₂CO₃ en polvo (99.4% de Sigma) y ZrO₂ (99.0% de pureza Spectrum). Se hizo una mezcla física con relación molar de 1 kmol de Na₂CO₃, 1 kmol Li₂CO₃ y 2 kmol de ZrO₂ en un mortero de ágata mezclando por un período de 20 minutos. Finalmente se calcinó a 900°C en un horno Lindberg/blue por 4 horas en atmósfera de aire. En la figura 9 se hace una representación con un diagrama sobre el método de síntesis.



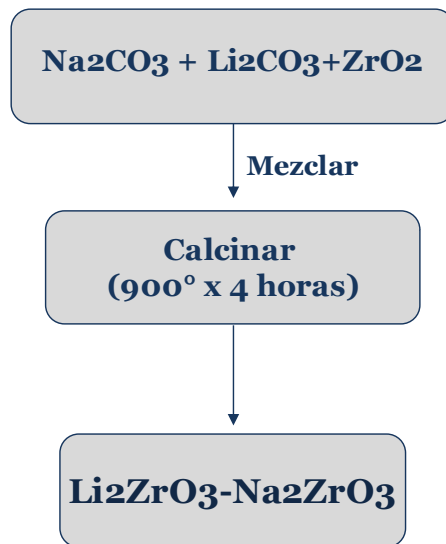


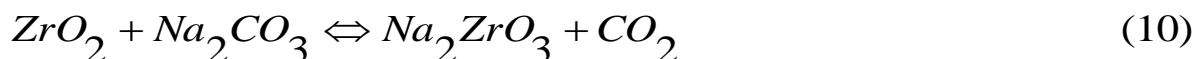
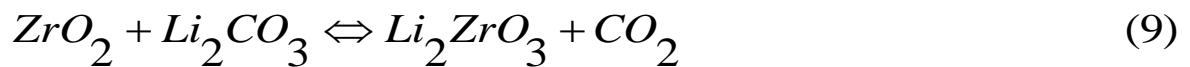
FIGURA 9. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO RSP

(a)

5.4.2. MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE ZIRCONATOS (RSZ)

El LiNaZrO_3 se preparó a partir de los precursores Na_2CO_3 en polvo con una pureza de 99.0% (J.T Baker), Li_2CO_3 en polvo (99.4% Sigma) y ZrO_2 (99.0% de Spectrum). Se hizo una mezcla física con relación molar de 1 kmol de Na_2CO_3 y ZrO_2 en un mortero de ágata mezclando durante 20 min. Finalmente se llevó a calcinar a 900°C en un horno Lindberg/blue por 4 horas en atmósfera de aire. El mismo procedimiento y relación molar fue aplicado para la mezcla física del Li_2CO_3 y ZrO_2 . Una vez obtenido dichos materiales se preparó nuevamente una mezcla física de ambos compuestos (Li_2ZrO_3 y el Na_2ZrO_3) durante 20 minutos y luego se calcinaron a 900°C por 4 horas.

El Li_2ZrO_3 y el Na_2ZrO_3 se obtuvieron a partir de:



Una vez obtenidos los productos se llevó a cabo:

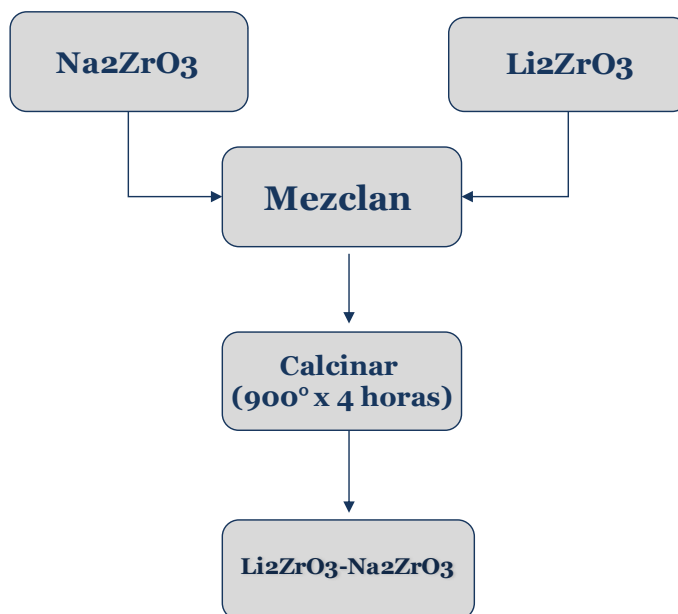
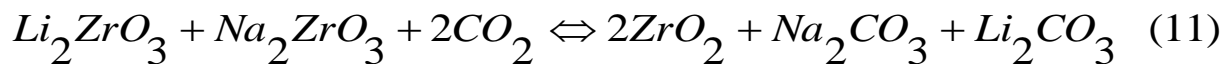
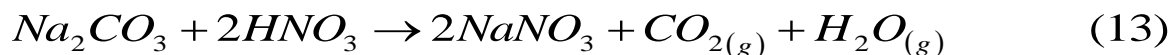
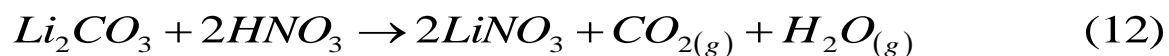


FIGURA 10. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO RSZ

5.4.3. MÉTODO DE SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE PRECURSORES (SIP)

Los compuestos usados (Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3) fueron preparados siguiendo el método de suspensión impregnada mediante nitratos anteriormente descritos utilizando materiales grado reactivo.

El nitrato de sodio y nitrato de litio se obtuvieron mediante las reacciones:



Se agregó paulatinamente el HNO_3 al Na_2CO_3 y Li_2CO_3 respectivamente. Una vez obtenidos ambos nitratos, se añadieron al ZrO_2 suspendido en agua con agitación constante. Se agregó calor para su secado y posteriormente se llevó a calcinar a 900°C durante cuatro horas en un horno Lindberg/blue. Obteniendo la reacción:

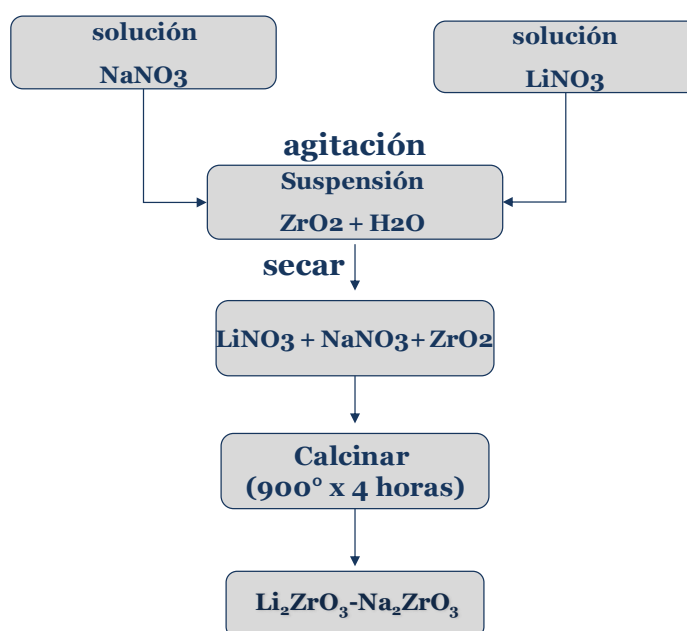
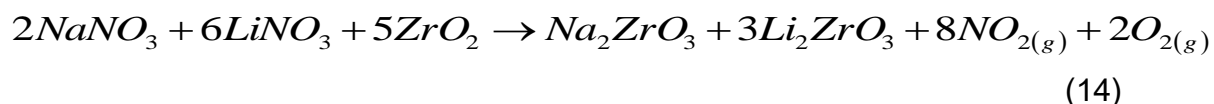
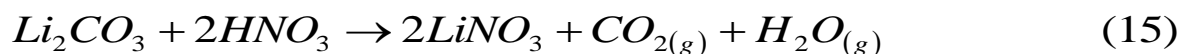


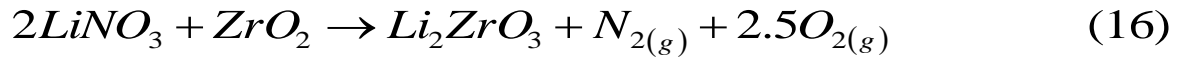
FIGURA 11. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO SIP

5.4.4. MÉTODO DE SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE ZIRCONATOS (SIZ)

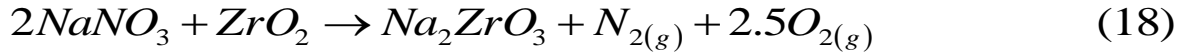
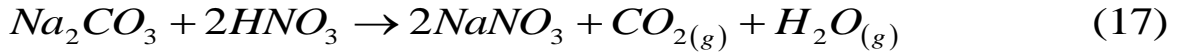
Para obtener la mezcla de Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 a partir de éste método, se realizaron dos etapas obteniendo las siguientes reacciones:



Para el Li_2ZrO_3



Para el Na_2ZrO_3



Una vez obtenidos el Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 se realizó una mezcla física de dichos materiales durante 20 minutos en un mortero de ágata y finalmente se llevó a calcinar a 900°C por cuatro horas.

Se obtuvo la siguiente reacción:

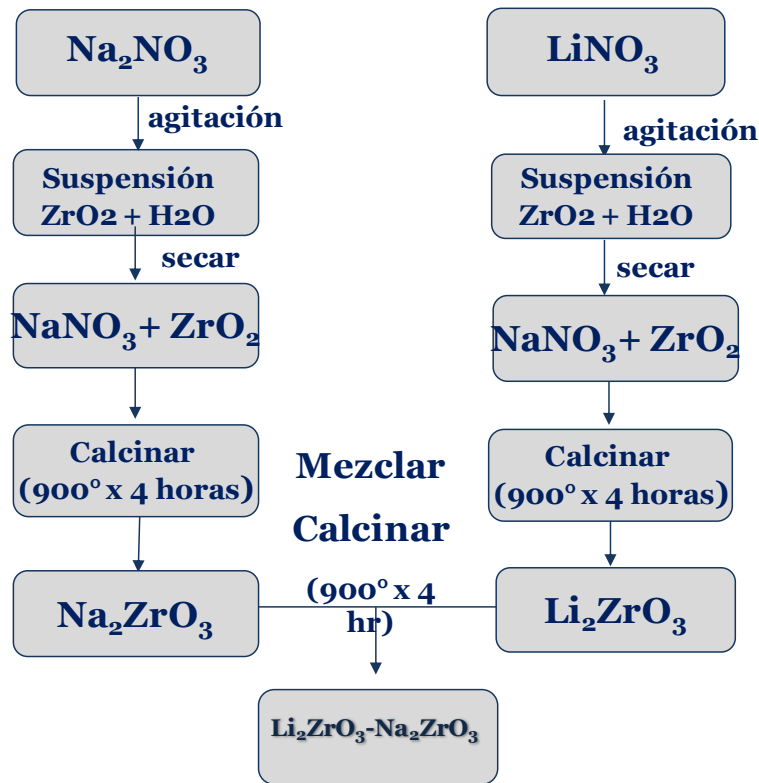
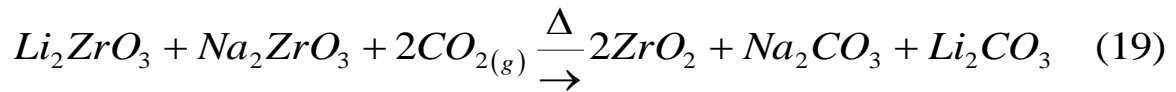


FIGURA 12. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO SIZ.

De acuerdo a los análisis realizados en Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis termogravimétrico (TGA) se determinó que el mejor método para nuestros objetivos fue el método de reacción Suspensión-impregnada a partir de precursores (SIP) por su mayor capacidad de absorción de CO₂.

Durante la siguiente fase de estudio del presente trabajo se emplearon diferentes relaciones molares como son: Li/Na-(1.5/1), Li/Na-(1/1.5), Li/Na-(1/9) y Li/Na-(9/1).

6. CARACTERIZACIÓN

Los absorbentes obtenidos por el método de síntesis ya mencionado se caracterizaron por las siguientes técnicas: Difracción de rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Las fases cristalográficas de las muestras obtenidas fueron determinadas por un difractómetro Phillips X PERT MPD con CuK α . Las condiciones de análisis fueron las siguientes: ángulo de difracción de 2 θ , ángulo inicial= 15°, ángulo final 80°, el tiempo por paso \approx .1°.

6.2. MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La morfología y el análisis elemental de las mezclas sintetizadas se obtuvieron mediante la microscopía electrónica de barrido con un equipo JEOL JSM-5800LV. Dicha técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales, que captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

6.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La actividad como aceptor de CO₂ fue evaluada por medio del análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) en una micro-balanza analítica TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer a la temperatura de 600°C para su absorción bajo una atmosfera de CO₂ con un 80% y 20% Ar en volumen y la regeneración a una temperatura de 850°C en aire. Ambos procesos absorción/regeneración se llevaron a cabo bajo un flujo de 100 cm³/min de aire.

La gráfica de un TGA se conoce como termograma y proporciona información de la cinética de transformación del compuesto.

La temperatura característica a la que un cambio térmico ocurre en una muestra depende de algunos factores como son:

- 1) Composición de la muestra y la atmósfera expuesta.
- 2) Factores cinéticos relacionados a condiciones experimentales empleadas en análisis térmico, donde se incluye velocidad de flujo de reactivos gaseosos y el programa de temperatura usado.

Otros factores relacionados pueden ser: tamaño de partícula, cristalinidad y presencia de impurezas.

El trabajo de investigación se concentró en la absorción de CO₂ y regeneración de la mezcla; los materiales desarrollados, se evaluaron por este análisis considerado como la prueba más importante de la caracterización.

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Para seleccionar el método de síntesis más adecuado y obtener mezclas de zirconatos en función a su capacidad y cinética de absorción, se utilizó en un inicio la relación molar de 1 a 1 entre Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 . Establecido el método, se determinó la relación molar óptima entre las mezclas aplicando como criterio el comportamiento en un ciclo absorción/regeneración.

7.1.1. FASES CRISTALOGRÁFICAS

En las Figuras 13a-13b se presentan los patrones de difracción de rayos X de los zirconatos puros Li_2ZrO_3 - Na_2ZrO_3 obtenidas por ambos métodos de síntesis, donde se indican las fases de Li_2ZrO_3 , Na_2ZrO_3 y ZrO_2 , sin embargo éste último se observa en las dos fases y en el método de Reacción Sólido, atribuido a su no buena homogeneidad durante la síntesis.

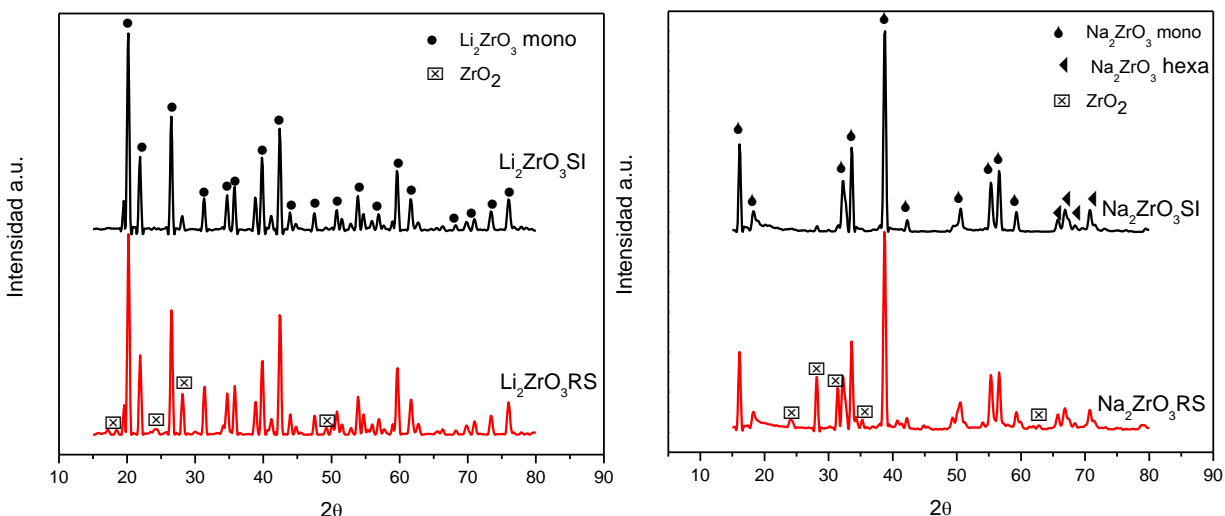


FIGURA 13a. DRX. Li_2ZrO_3 métodos de síntesis (Si, RS). **FIGURA 13b.** DRX. Na_2ZrO_3 Métodos de síntesis (Si, RS)

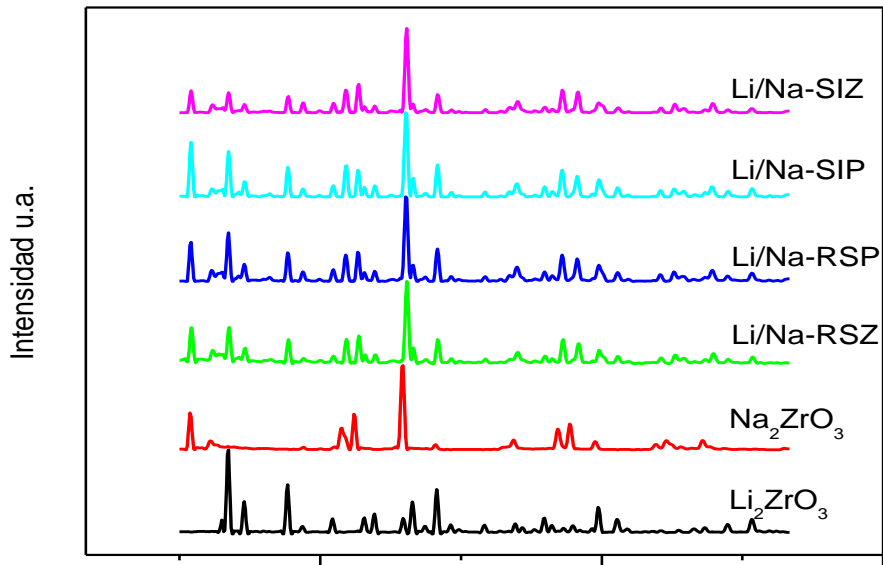


FIGURA 13c. DRX. Mezclas (Li_2ZrO_3 - Na_2ZrO_3) de los métodos de síntesis.

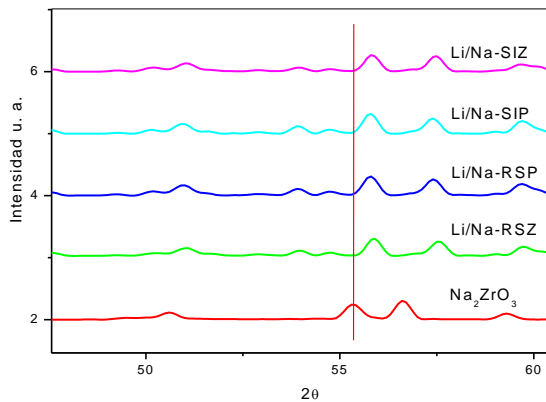


FIGURA 13d. DRX. Mezclas y zirconatos (Na_2ZrO_3)

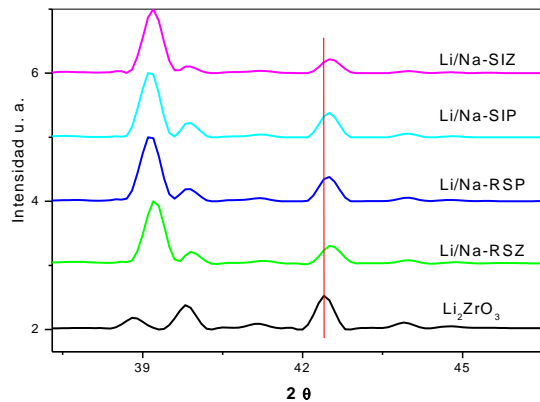


FIGURA13e. DRX. Mezclas y zirconatos (Li_2ZrO_3)

Se puede observar que la señal característica tanto del Li_2ZrO_3 como Na_2ZrO_3 no se traslapan, por lo que cada estructura cristalina es completamente identificable. Sin embargo, en la Figura 13d, al comparar las señales que presenta el Na_2ZrO_3 puro con aquellas que exhiben las mezclas, se observa un pequeño desplazamiento hacia valores mayores de 2θ , coincidiendo con lo reportado por Pfeiffer y cols, (2007). Este desplazamiento puede ser atribuido a la sustitución de algunos átomos de Na por átomos de Li en la estructura del

zirconato de sodio. Las señales de la fase del Li_2ZrO_3 registran un mínimo de desplazamiento Figura 13e.

La tabla 5 presenta la relación de tamaños de cristal obtenidos por la ecuación de Scherrer, (técnica empleada para estimar el tamaño de cristal a partir de DRX) de las mezclas Li_2ZrO_3 - Na_2ZrO_3 preparadas por los distintos métodos de síntesis, así mismo se presentan los valores de los compuestos puros obtenidos por ambos métodos de síntesis.

TABLA 5. DETERMINACION DEL TAMAÑO DE CRISTAL POR MEDIO DE LA TÉCNICA SCHERRER

NOMBRE	TAMAÑO DE CRISTAL (SCHERRER) nm	
	Li_2ZrO_3	Na_2ZrO_3
Li_2ZrO_3 S	21.63	-
Li_2ZrO_3 SI	22.01	-
Na_2ZrO_3 S	-	18.64
Na_2ZrO_3 SI	-	18.97
SZ	37.74	31.46
SP	42.01	30.04
SIZ	39.36	33.28
SIP	39.41	31.31

El tamaño promedio de cristal para el Li_2ZrO_3 puro es de 22 nm, mientras que para Na_2ZrO_3 es de 19 nm. Sin embargo el tamaño promedio del cristal para la fase de Li_2ZrO_3 en las diferentes mezclas fue aproximadamente 39.6 nm y para la fase de Na_2ZrO_3 alrededor de 31.5 nm, donde se puede considerar que el valor no cambia al modificar el método de preparación. Por lo tanto, al comparar los valores de los tamaños de cristal cuando los zirconatos se

preparan en forma individual a cuando están en la mezcla, claramente se ve un incremento del 70 y 80% (Na_2ZrO_3 , Li_2ZrO_3 respectivamente) con respecto a los zirconatos puros.

Este comportamiento puede ser explicado por la formación de un eutéctico durante la síntesis de las mezclas a partir de precursores, en ambos métodos y doble calcinación cuando se obtienen las mezclas partiendo de zirconatos. Los métodos de síntesis que utilizan carbonatos y nitratos como precursores del álcali presentan eutécticos en base nitratos y carbonatos respectivamente (Fig 14a y 14b) en la etapa de calcinación (FactSage 5.3). La formación de una fase líquida y su recrystalización puede generar este incremento en el tamaño del cristal, mientras que para las mezclas obtenidas por el método de síntesis a partir de zirconatos (Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3), se realiza una doble calcinación al momento de mezclar ambos compuestos, promoviendo el mencionado incremento en el tamaño de cristal.

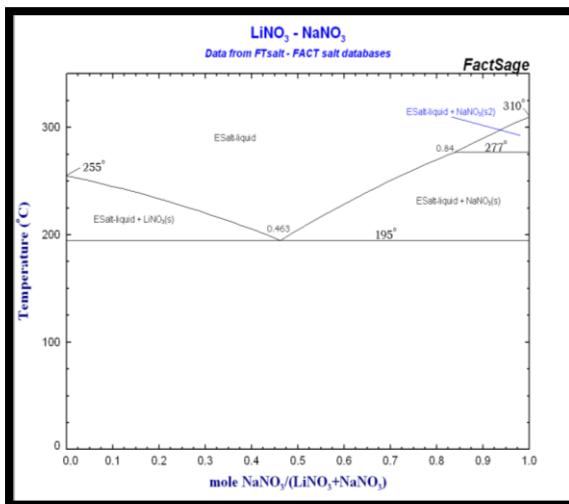


FIGURA 14a. DIAGRAMA DE FASES DE LiNO_3 - NaNO_3

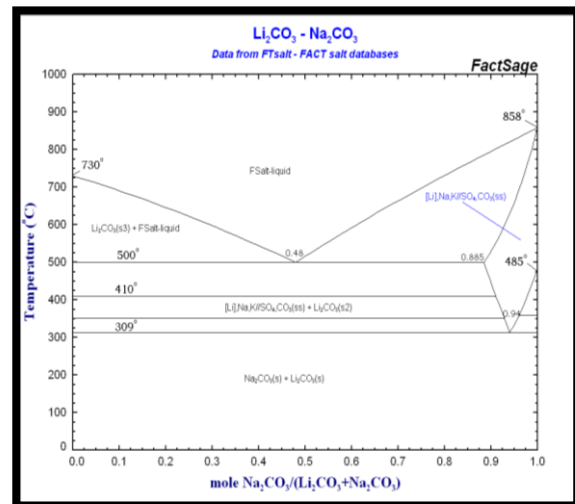


FIGURA 14b. DIAGRAMA DE FASES DE Li_2CO_3 - Na_2CO_3

La ecuación de Scherrer es:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}}$$

Donde:

t = Tamaño de cristal

0.9 = Constante de Scherrer

β = El ancho a la altura media de la señal característica.

λ = Longitud de onda del rayos X (0.15406 nm o 1.5 Å).

θ = La posición del pico característico

7.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS.

La Figura 15 muestra el análisis termogravimétrico para la evaluación de las mezclas de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$, preparadas por los distintos métodos de síntesis. En ésta figura se muestra el % de incremento en peso con respecto al tiempo de reacción del material en cuestión. La línea color púrpura representa la capacidad de captura de CO_2 teórica. En esta figura se puede observar que todos los materiales presentan una cinética absorción muy semejante; sin embargo, la mezcla sintetizada por el método de suspensión impregnada a partir de precursores (SIP) presenta una mayor capacidad de absorción de alrededor de 2%, llegando a absorber 23% de CO_2 en 23 min y continuando con una tendencia positiva. Este comportamiento se puede atribuir al método de síntesis empleado para preparar la mezcla $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ que permite una mejor homogeneidad del material mejorando su capacidad absorción.

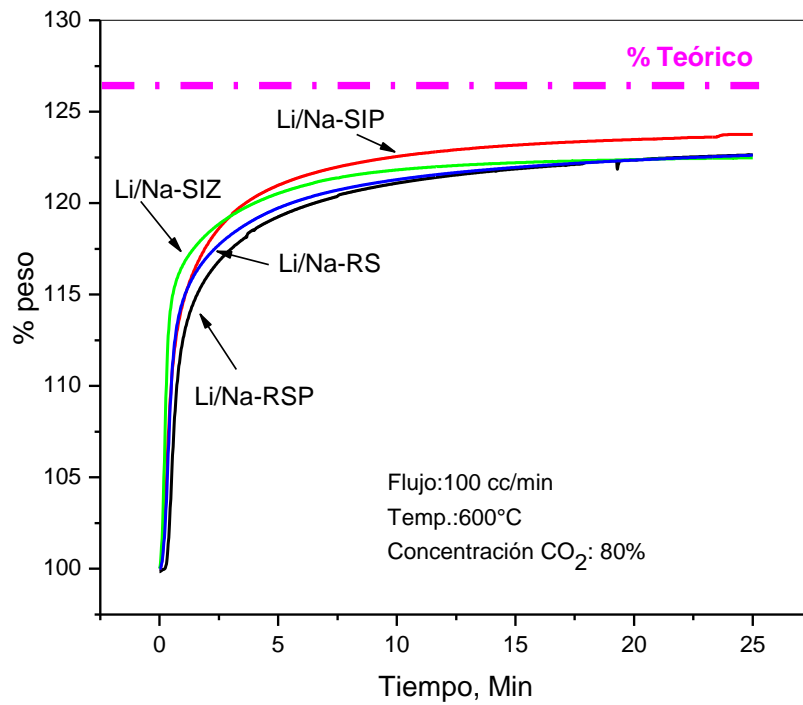


FIGURA 15. EVALUACION DE ABSORCIÓN DE CO₂ DE LOS DISTINTOS METODOS DE SINTESIS LiNaZrO₃

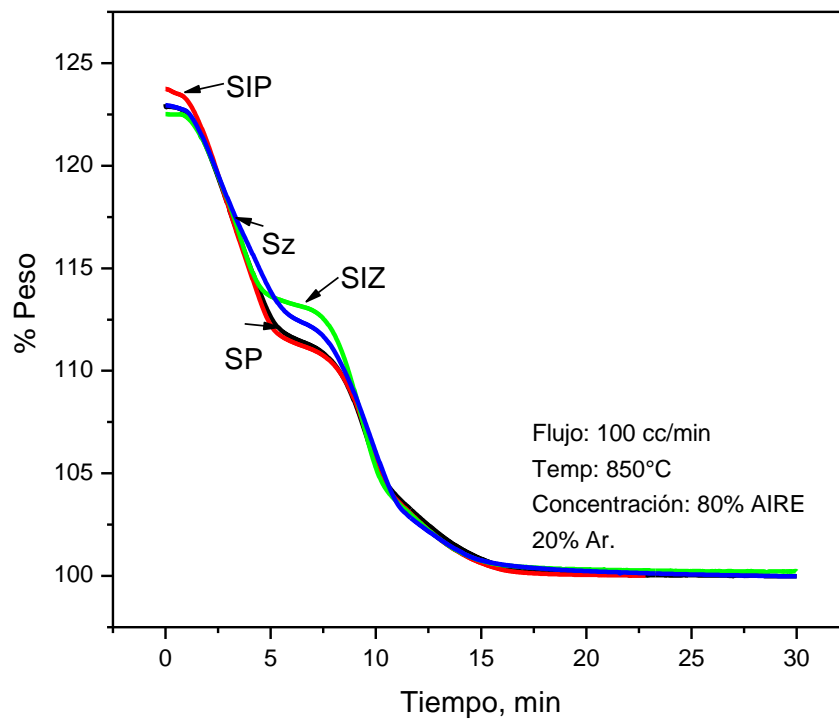


FIGURA 16. REGENERACIÓN DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE SINTESIS DE LA MEZCLA LiNaZrO₃

7.2. RELACIÓN MOLAR ÓPTIMA ENTRE LITIO Y SODIO EN LAS MEZCLAS DE ZIRCONATOS

En la Figura 16 se muestra el termograma de la relación cambio de peso (%) con respecto al tiempo (min) de regeneración por las diferentes mezclas Na_2ZrO_3 - Li_2ZrO_3 preparadas por los distintos métodos de síntesis. Como se puede apreciar todos los materiales presentan una tendencia similar tanto en su capacidad como en su cinética de regeneración.

7.3. LITIO Y SODIO EN LAS MEZCLAS DE ZIRCONATOS

En base a los resultados presentados anteriormente (TGA, DRX, Scherrer), la mezcla de zirconatos que presenta un 2% más de capacidad de absorción es la obtenida por suspensión impregnada a partir de precursores (SIP). Para establecer la relación molar óptima de Li/Na en la mezcla de zirconatos se seleccionaron varias relaciones molares de Li/Na (1/1, 1/1.5, 1.5/1, 1/9 y 9/1) considerando como la mezcla óptima la que presenta el mejor balance de entre las capacidades de absorción/regeneración y cinética. La tabla 6 muestra la nomenclatura utilizada para las diferentes relaciones molares preparadas.

TABLA 6. DIFERENTES RELACIONES MOLARES Y SU ABREVIACIÓN

MUESTRA	MEZCLA
Li/Na-(1/1)	Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 con una relación molar de 1 a 1
Li/Na-(1/1.5)	Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 con una relación molar de 1 a 1.5
Li/Na-(1.5/1)	Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 con una relación molar de 1.5 a 1
Li/Na-(1/9)	Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 con una relación molar de 1 a 9
Li/Na-(9/1)	Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 con una relación molar de 9 a 1

7.3.1. FASES CRISTALOGRÁFICAS

Los patrones de difracción de rayos X de las mezclas de zirconatos con diferentes relaciones molares se presentan en la Figura 17. Debido al método de síntesis empleado el cual genera materiales con mínimos problemas de segregación por su alta homogeneidad en la mezcla de precursores, en esta figura se puede apreciar que únicamente las fases deseadas de Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 están presentes. Los patrones de difracción de Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 fueron incluidos con propósitos de comparación de compuestos simples a mezclas de compuestos.

La Figura 17, muestra que Li/Na-(1/9) solo exhibe el patrón de la fase cristalográfica del Na_2ZrO_3 , presentando un pequeño desplazamiento en el patrón de difracción hacia valores más grandes de $2-\theta$ con respecto a los picos característicos de esta fase. Mientras que en la muestra Li/Na-(9/1) que se aprecia los patrones de difracción de las fases Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 , presentando último desplazamiento con respecto al difractograma característico, pero en menor magnitud. Resultado de la sustitución de algunos átomos de Na por Li en la muestra Li/Na-(1/9) y átomos de Li por Na en la muestra Li/Na-(9/1), respectivamente [Kato y cols, 2001]. Finalmente, las muestras Li/Na-(1/1.5), Li/Na-(1/1) y Li/Na-(1.5/1) presentan ambas estructuras cristalinas de Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 . Los patrones de difracción de estas mezclas revelan el mismo desplazamiento dado que también se presenta la sustitución de los átomos como se explicó anteriormente para las muestras Li/Na-(1/9) y Li/Na-(9/1). Estos resultados de DRX coinciden con los resultados reportados por [Pfeiffer y cols, 2006].

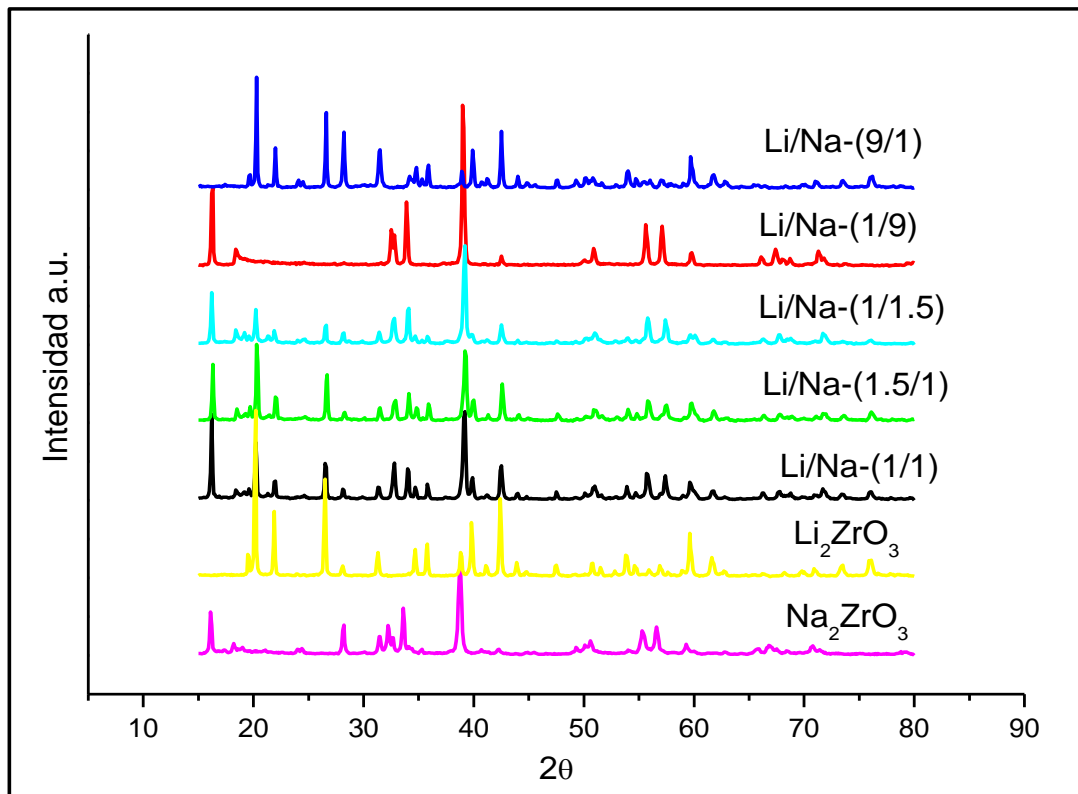


FIGURA 17. DIFRACCION DE RAYOS X. Método de Síntesis Suspensión Impregnada a partir de Precursores (SIP) con diferentes cantidades de relación molar Li/Na

La tabla 7 presenta la relación de tamaños de cristal obtenidos por la ecuación de Scherrer, de las mezclas $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ preparada con diferentes relaciones molares. El promedio de los tamaños de cristal en las distintas relaciones molares de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ son 41.38 nm y 32 nm respectivamente. Sin embargo, al comparar éstos valores de tamaño de cristal con los compuestos puros, se observa un incremento promedio del 80% y 69 % para cada compuesto respectivamente. Este comportamiento ya fue explicado en la sección 6.1.1

TABLA 7. TAMAÑO DE CRISTAL (SCHERRER).

NOMBRE	TAMAÑO DE CRISTAL (SCHERRER) nm	
	Li ₂ ZrO ₃	Na ₂ ZrO ₃
Li ₂ ZrO ₃	22.02	--
Na ₂ ZrO ₃	--	18.97
Li/Na 1/1	39.41	31.31
Li/Na 1/1.5	41.24	31.96
Li/Na 1.5/1	39.14	29.83
Li/Na 1/ 9	-	34.86
Li/Na 9/1	45.75	--

7.3.2. MORFOLOGÍA

La Figura 18 presenta las imágenes de micrografías electrónicas de barrido (MEB) de las mezclas Na₂ZrO₃ – Li₂ZrO₃ con aumento de 1000X. La morfología de estas muestras exhibe partículas esferoides integrando diferentes tamaños de aglomerados. Mostrando un tamaño de partícula promedio para las mezclas con distintas relaciones molares de .5 a 2 μm, mientras que para el promedio de aglomerados son de 7 a 12 μm.

Estas imágenes de las mezclas de Na₂ZrO₃ – Li₂ZrO₃ sintetizadas por el método de suspensión impregnada a partir de precursores (SIP) y calcinadas a una temperatura de 900°C, muestran una homogeneidad en todas las micrografías y una variación de tamaño de partícula relativamente uniforme.

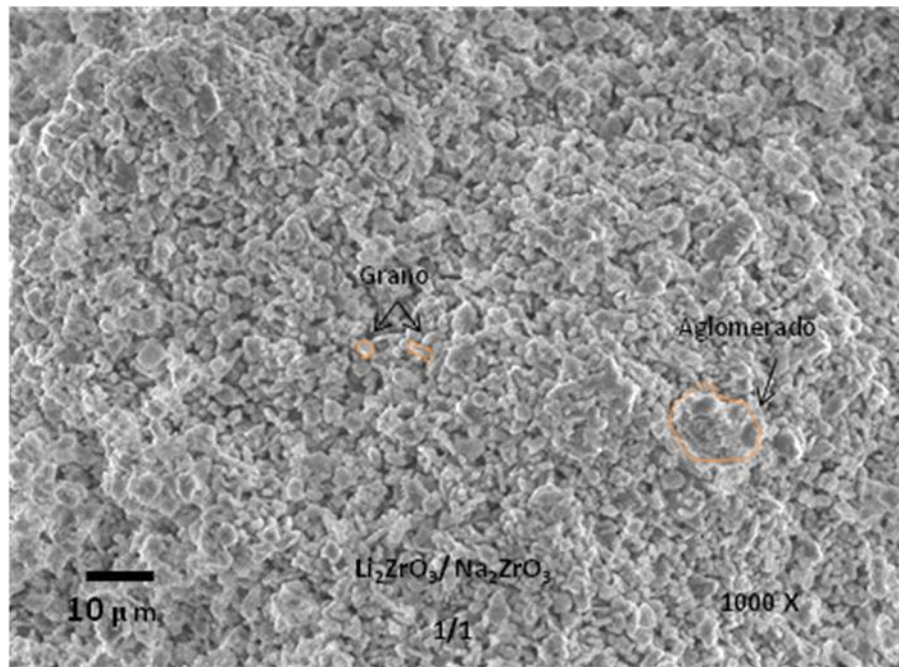


FIGURA 18a. MEZCLA DE LiNaZrO_3 1/1. Distribución general del material, observándose en su mayoría granos de las partículas

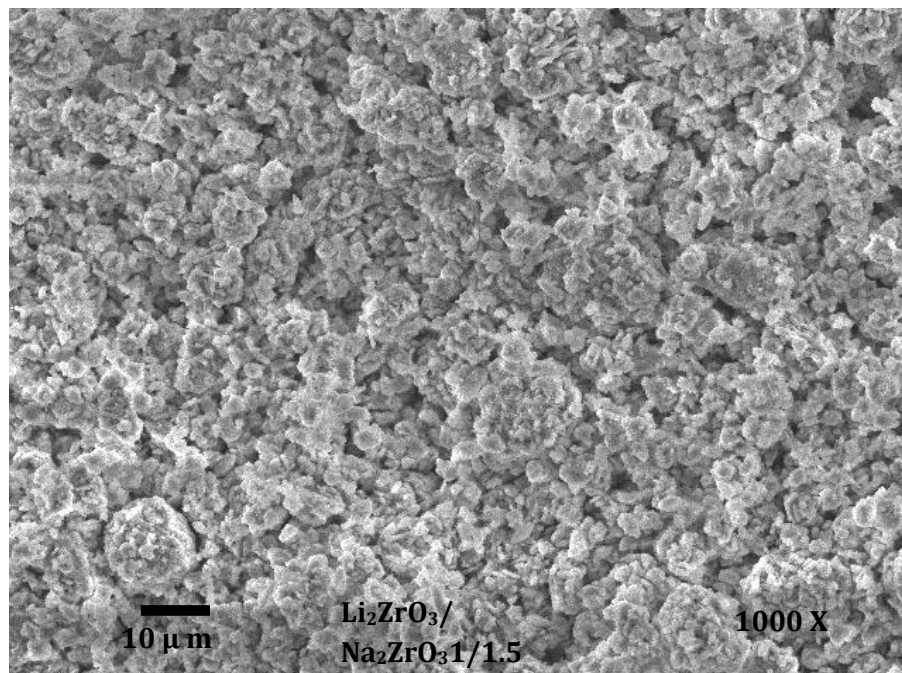


FIGURA 18 b. MEZCLA DE LiNaZrO_3 1/1.5 Se presenta en una mayoría aglomerados de las partículas

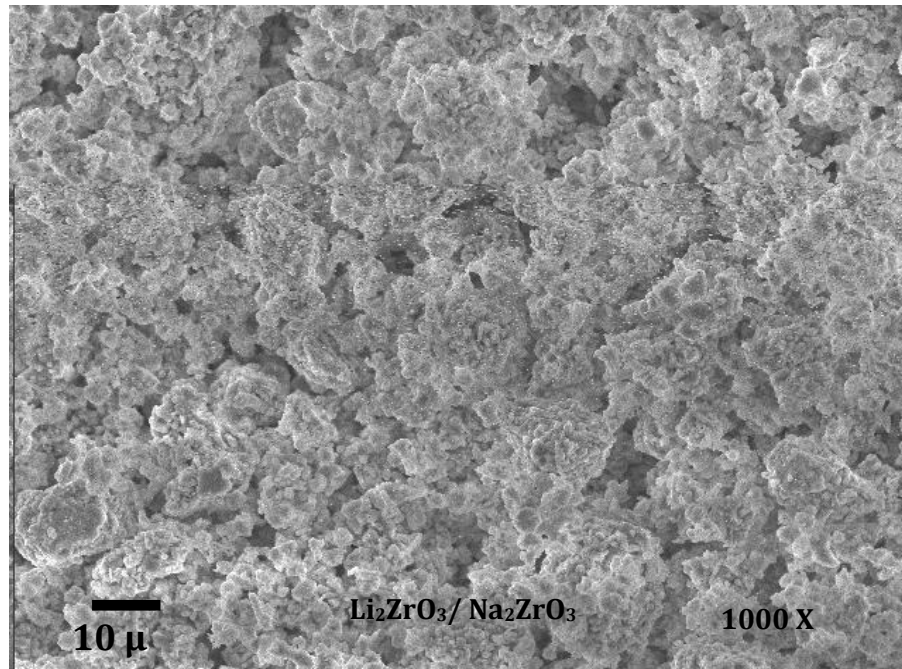


FIGURA 18 c. MEZCLA DE LiNaZrO_3 1.5/1. Se presenta una mayor sinterización del material y aglomerados

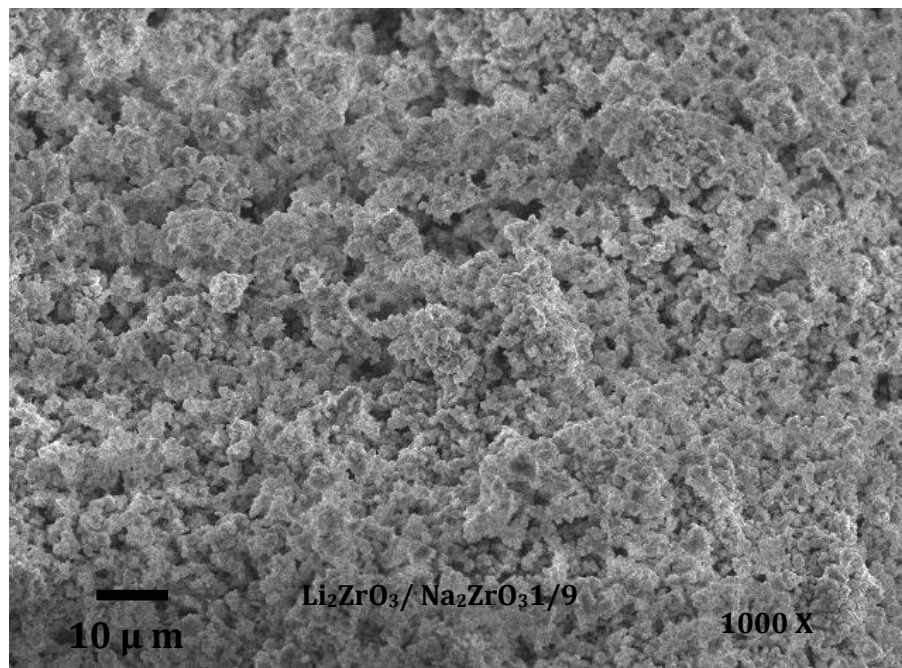


FIGURA 18 d. MEZCLA DE LiNaZrO_3 1/9. Se observa mayor dispersión del material, donde se presentan más cantidad de granos

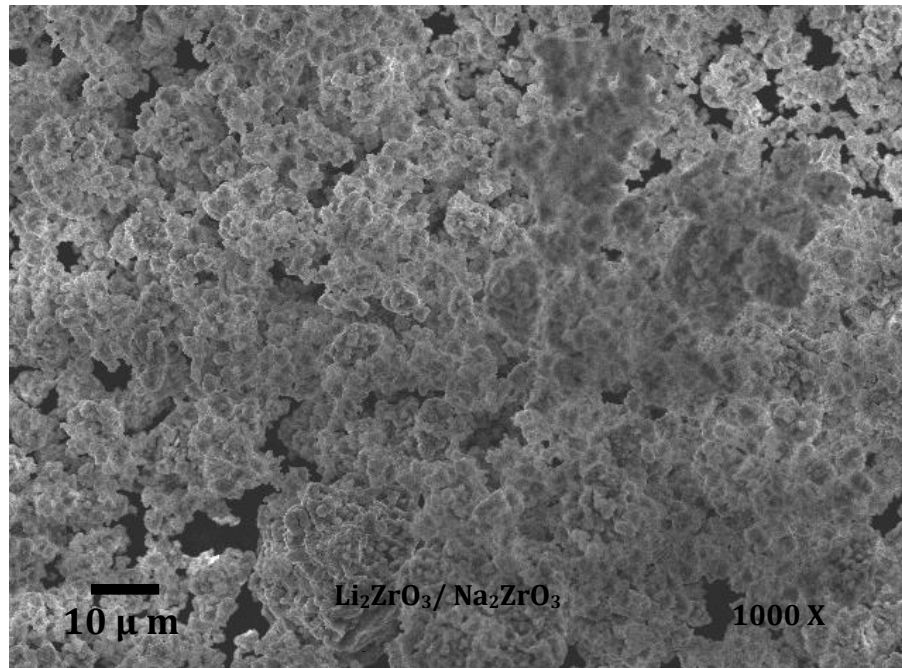


FIGURA 18 e. MEZCLA DE LiNaZrO_3 9/1. Se observan en su mayoría aglomerados de tamaño grande.

7.3.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL MÉTODO SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE PRECURSORES (SIP).

La Figura 19 presenta un termograma donde se relaciona porcentaje peso (%) en función del tiempo para las mezclas de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ con las distintas relaciones molares preparadas: Li/Na-(1/1) , Li/Na-(1/1.5) , Li/Na-(1.5/1) , Li/Na-(1/9) y Li/Na-(9/1) . Así mismo, se puede observar que todos los materiales presentan una cinética de absorción semejante a excepción de la mezcla Li/Na-(9/1) ; la cual, su capacidad de absorción es de 12% en 18 min. Sin embargo la mezcla que presenta una mayor capacidad de absorción de CO_2 en el mismo minuto es Li/Na-(1/1) con aproximadamente 23% en 20 minutos, mostrando una tendencia a continuar absorbiendo CO_2 . Se observa que los resultados reportados en este trabajo de investigación presentan una mayor capacidad de absorción en menor tiempo con referencia a los obtenidos por

Pfeiffer y cols, 2007. La muestra Li/Na-(1/9) cuenta con la mejor cinética de absorción, sin embargo la tendencia a continuar absorbiendo es más lenta.

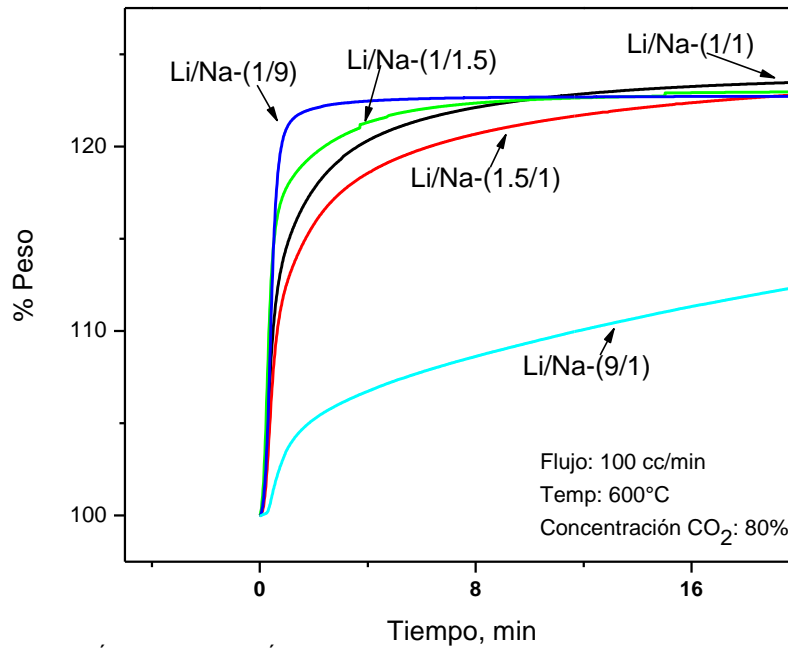


FIGURA 19. EVALUACIÓN DE ABSORCIÓN DE CO₂ DE LA MEZCLA LiNaZrO₃ CON DIFERENTES RELACIONES MOLARES Li/Na

La tabla 8 presenta el porcentaje de conversión para las muestras estudiadas en tres tiempos característicos, 1, 5 y 20 minutos; donde Li/Na-(1/9) presenta mayor porcentaje conversión de CO₂ en el minuto 20, siendo atribuido a la mayor cinética del Na₂ZrO₃ con respecto a las otras muestras.

TABLA 8. MEZCLA Li/Na EN DIFERENTES TIEMPOS Y % DE CONCENTRACIONES

MUESTRA	% CONVERSIÓN EN LA ABSORCIÓN		
	1 MINUTO	5 MINUTOS	20 MINUTOS
Li/Na-(1/1)	56.11	80.59	90.20
Li/Na-(1.5/1)	46.04	70.66	83.56
Li/Na-(1/1.5)	77.79	89.22	92.57
Li/Na-(1/9)	86.92	93.25	93.97
Li/Na-(9/1)	9.18	25.45	43.85

La Figura 20. Muestra un análisis termogravimétrico donde se presenta la gráfica de regeneración de las mezclas $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ con distintas relaciones molares. En un inicio se presenta la regeneración del Li/Na-(1/9) , donde se indica que a mayor sodio en la mezcla; en base a los difractogramas de las distintas relaciones molares antes mencionados, se obtiene únicamente la fase del Na_2ZrO_3 , lo que indica la sustitución del Li en dicho compuesto, atribuyendo a la meseta, la formación de NaLiZrO_3 , seguido del compuesto Na_2ZrO_3 . Sin embargo, a medida que se cuenta con más litio, la cinética de regeneración se incrementa, demostrando la formación inicial del Li_2ZrO_3 , prosiguiendo la con la formación de los compuestos similares a la muestra Li/Na-(1/9) .

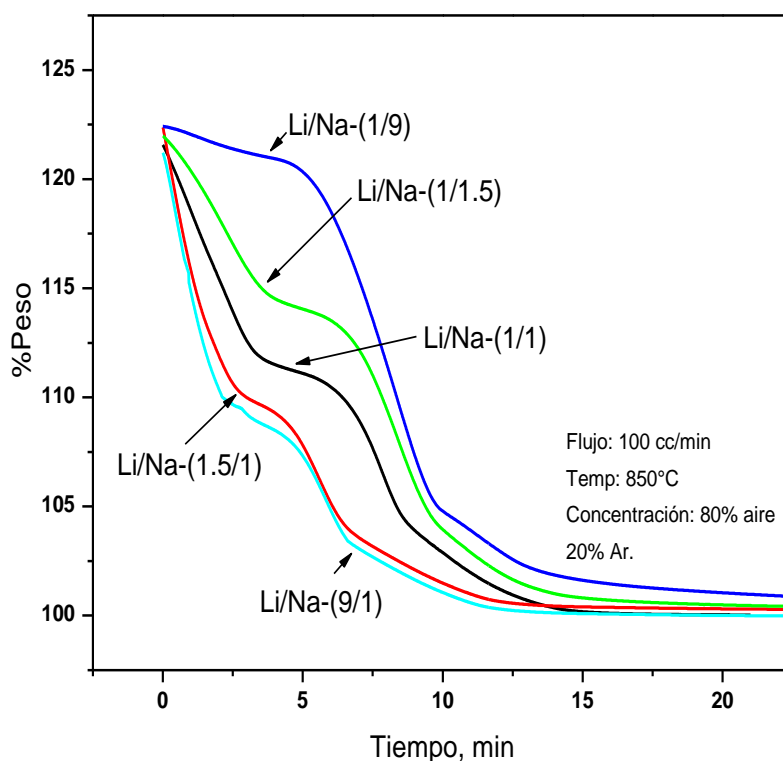


FIGURA 20. REGENERACIÓN DEL MÉTODO DE SUSPENSIÓN IMPREGNADA A PARTIR DE PRECURSORES DE LA MEZCLA $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ CON DISTINTAS RELACIONES MOLARES Li/Na

TABLA 9. MEZCLA Li/Na EN DIFERENTES TIEMPOS Y % DE CONCENTRACIONES DURANTE LA REGENERACION.

MUESTRA	% CONVERSION EN LA REGENERACIÓN		
	1 MINUTO	5 MINUTOS	20 MINUTOS
Li/Na-(1/1)	86.69	45.19	0.18
Li/Na-(1.5/1)	71.78	32.48	1.16
Li/Na-(1/1.5)	90.52	60.37	2.21
Li/Na-(1/9)	93.01	88.22	5.16
Li/Na-(9/1)	78.78	32.86	5.44

7.4. ESTUDIO PRELIMINAR DE ESTABILIDAD TÉRMICA POR LA MUESTRA Li/Na-(1/1)

De acuerdo a resultados obtenidos en las figuras 15 y 16 donde se muestran los termogramas de absorción/regeneración, se concluye que la mezcla Li/Na-(1/1) presenta un balance en ambos procesos (absorción y regeneración).

Una vez seleccionada la relación molar óptima [Li/Na-(1/1)] para el balance entre absorción/regeneración de la mezcla $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$, se realizó un análisis termogravimétrico con similares condiciones en los TGA previos, este se basó en un mult ciclo de absorción-regeneración, figura 21. Con el propósito de realizar un análisis preliminar y ahondar en su estabilidad térmica. Donde después de cinco mult ciclos el material presenta una cinética y regeneración estable, mínima disminución en su capacidad de absorción.

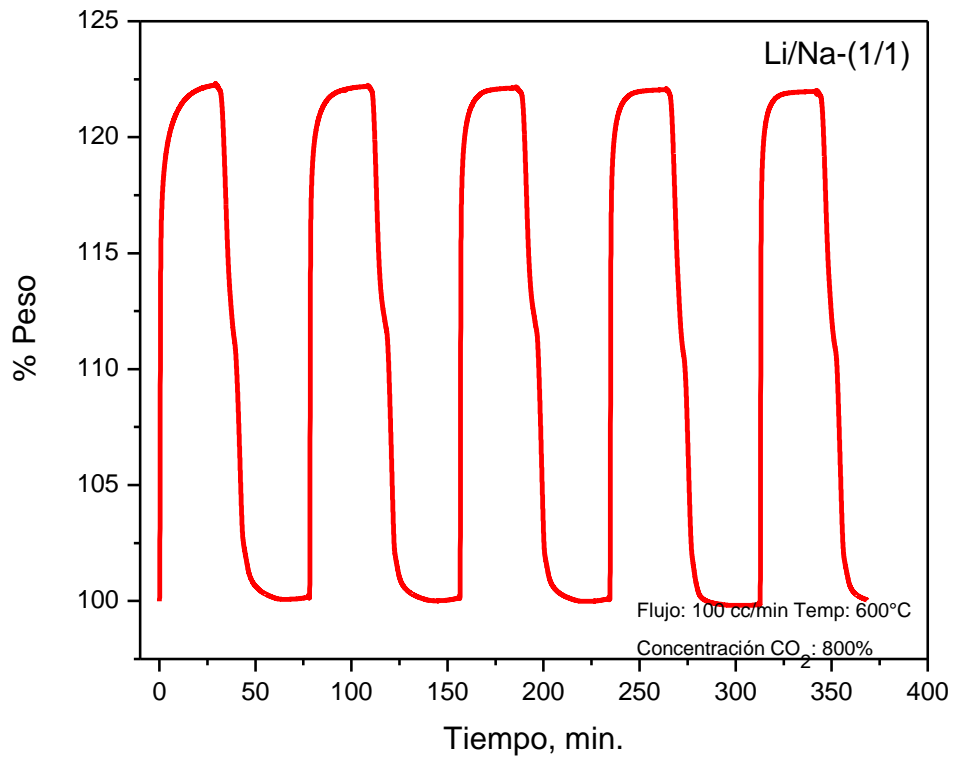


FIGURA 21. MULTICICLO DE LA MUESTRA Li/Na-(1/1).

7.4.1. FASE CRISTALOGRÁFICA

La Figura 22a presenta los patrones de difracción de la muestra que fue expuesta a multicitado M-Na₂ZrO₃ y la mezcla fresca, identificando en la muestra Li/Na-(1/1) fresca ambas fases Li₂ZrO₃ y Na₂ZrO₃. El difractograma del multicitado solo presenta la fase del Na₂ZrO₃ y ZrO₂. En la figura 18b se ve el nuevamente el desplazamiento de la señal del Na₂ZrO₃, asignado a que el Li continua solubilizándose en dicho compuesto.

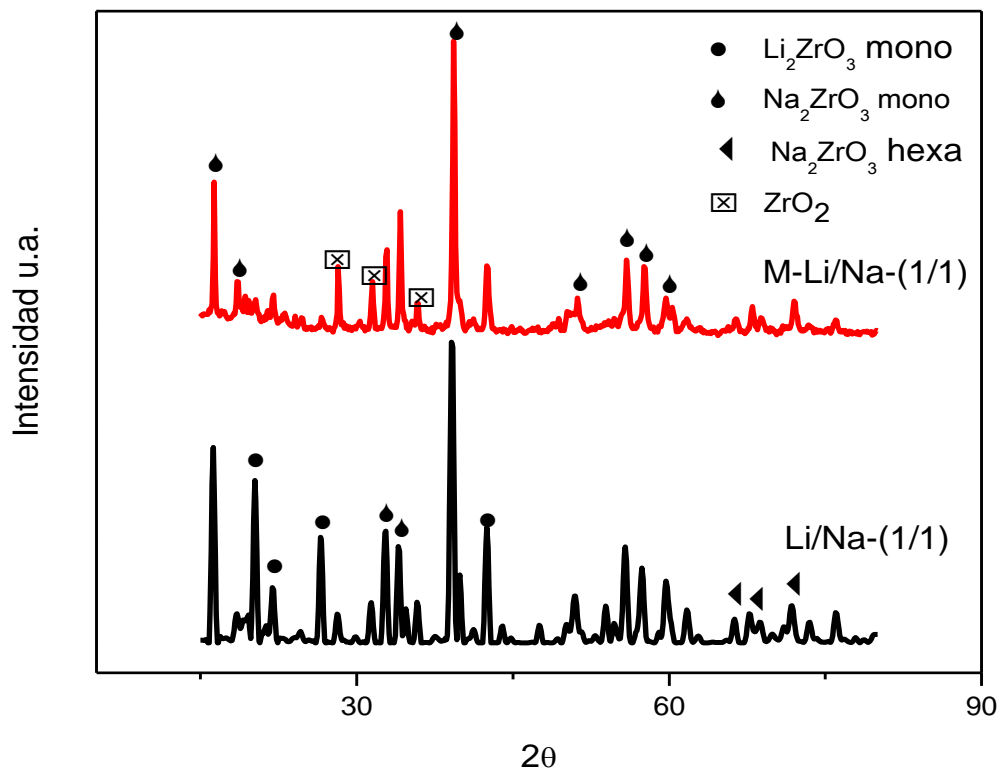


FIGURA 22a. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. MEZCLA Li/Na-(1/1) EN UN PRIMER CICLO Y MISMA MEZCLA DESPUES DE UN MULTICICLO DE 5 SESIONES.

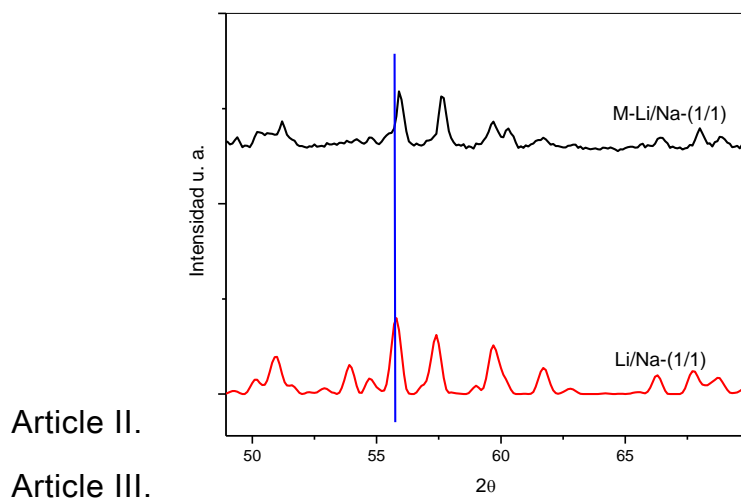


FIGURA 22b. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. MEZCLA Li/Na-(1/1) EN UN PRIMER CICLO Y DESPUES DE 5 CICLOS.

8. CONCLUSIONES

- Las mezclas de Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 fueron sintetizadas satisfactoriamente tanto por el método de reacción en estado sólido como por suspensión impregnada.
- Estas mezclas dan lugar a generar soluciones sólidas para cada una de las estructuras cristalinas: la sustitución de Na en Li_2ZrO_3 (LiNaZrO_3) y de Li en Na_2ZrO_3 (NaLiZrO_3).
- La cinética de las reacciones de absorción y de regeneración no presenta cambios significativos para las muestras sintetizadas por los diferentes métodos.
- La muestra que presentó mayor capacidad de absorción fue la sintetizada por el método de suspensión impregnada a partir de precursores (sip).
- La morfología de todas las muestras con diferentes relaciones molares de litio y sodio exhibe partículas esferoides con un tamaño entre 0.5 a 2.0 μm y formación de aglomerados en un rango de 7 a 12 μm .
- La cinética de absorción que presentaron las muestras con distintas relaciones molares de Li/Na se incrementa a la par con el aumento en el contenido de sodio de estas, siendo el siguiente: $\text{LiNa-1/9} > \text{LiNa-1/1.5} > \text{LiNa-1/1} > \text{LiNa-1.5/1} > \text{LiNa-9/1}$. En forma contrario, la cinética de regeneración disminuye conforme el contenido de sodio se incrementa.
- Durante la regeneración se presenta una etapa que exhibe una cinética más lenta, la cual se atribuye a la formación de la fase NaLiZrO_3 (Na_2ZrO_3 sustituido con Li).
- La muestra Li/Na (1-1) es la que presenta un balance razonable entre la capacidad de absorción y las cinéticas de absorción y regeneración, además de mostrar en forma preliminar, una buena estabilidad térmica.
- Concluyendo, se puede considerar a este material (Li/Na 1-1) como un buen candidato para utilizarse en procesos que generan CO_2 a alta temperatura y así disminuir las emisiones de este.

9. REFERENCIAS

- Abbasian Javad, (2004), "Development of Highly Durable and Reactive Regenerable Magnesium-Based Sorbents for CO₂ Separation in Coal Gasification Process, Department of Chemical and Environmental Engineering, Chicago
- Ah-Hyung A. et al., 2001, Carbonation of Mg- and Ca-Bearing Minerals Kinetic and Mechanistic Studies., Ind. Eng. Chem.
- Barraza D. Título tesis. Centro de Investigaciones de Materiales Avanzados. 2005. Chihuahua, México.
- Cao Xia. 2003. Climate change and energy development: implications for developing countries. Shanxi Financial and Economic University, Taiyuan, Shanxi. Pg. 61-67.
- Chang Raymond, College Williams. 2003. La química de la Atmosfera. Química. McGraw-Hill. México. 713, 726 y 850
- Creutz, C. and Fujita, E., 2000, "Carbon Dioxide as a Feedstock", Carbon Management: Implications for R&D in the Chemical Sciences and Technology: A Workshop Report.
- Dijkstra J.W., Jansen D. 2004. Novel concepts for CO₂ capture. Energy. 1249-1257
- DOE-U.S. (1999), Department of Energy "A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program Rationale, Structure, and Technology Roadmaps" Office of Power Delivery Office of Power Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy.
- Douglas H. 2004, " The Role of Solids in CO₂ Capture: a Mini Review, Department of Chemical Engineering, Louisiana State University, 70803.
- Escobedo Bretado M. Nuevo Método de síntesis, estudio cinético y modelación de la absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ para el proceso SER en la producción de H₂. Tesis de maestría. Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV). Chihuahua, 2005.
- FactSage 5.3, Ecole Polytechnique, Montreal, Canada. <http://factsage.com>

- Fauth D., Frommell E., Hoffman J., Reasbeck R., Pennline H. 2005. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*. 86 1503-1521
- Galindo G. José. 2003. *Tecnología, Desigualda, Desarrollo Sostenible y Crecimiento Demográfico*. Universidad de Malaga, España.
- Glynn J. Henry. Heinke Gary W. 1999. *Ciencias de la Atmósfera. Ingeniería Ambiental*. Prentice Hall. México. Pp. 40, 120,121, 216,217, 219 y 224.
- Guzman-Velderrain V. Efecto de la temperatura y de exceso Na en el desempeño del Zirconato de Sodio (Na₂ZrO₃) como sorbente de CO₂. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Chihuahua. Chihuahua. 2006.
- Heinz-Wolfgang Häring. 2008. *Industrial Gases Processing*. Wiley-VCh.
- Ida J Xiong R., Lin Y.S. 2003. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chemical Engineering Science*. 58 4377-4385
- Ida J., Lin Y., Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate. 2003. *Environmental Science Technology*.
- Jacob D. 1999. *The Green House Effect. Introduction to atmospheric Chemistry*. Princenton Univrsity Press. Princenton, New Jersey. E.U. Pp. 115
- Jun-ichi Ida, Rentian Xiong, Lin Y. S. 2004. Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate. *Separation and Purification Technology* 41-51.
- Kato, M.; Yoshikawa, S.; Essaki, K.; Nakagawa, K. "Novel CO₂ Absorbents Using Lithium-containing Oxides". In Toshiba Corporation. INTERMAC, 2001, Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers' Association, Joint Technical Conference, Paper ID: SE-3 (1021).
- Kiely G. 1999. *Contaminacion Atmosférica. Ingeniería Ambiental*. Mc. Graw Hill. España. Pp. 63, 64, 454-457, 484 y 485.

- Llamas R. Reyna, Mendoza A. Miramontes F. (2005), "La Gasificación como Alternativa al Gas Natural en las Plantas de Ciclo Combinado", *Transferencia-Revista digital de Posgrado, Investigación y Extensión del Campus Monterrey, Tecnológico de Monterrey-*, Año 18, Número 69, Enero 2005.
- Lopez and Harrison D.P. 2001. "Hydrogen Production Using Sorption Enhanced Reaction", *Industrial and Engineering Chemistry Research*.40 (23), 5102-5109.
- Lopez Ortiz, Perez Rivera N. G., Reyes Rojas A., Lardizabal D. (2004) "Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors using Sodium containing Oxides". *Separation Science and Technology*, 2004. 39(15): p. 3559-3572.
- Miller G. Jr. 1994. *Los Ecosistemas: Cambio del Clima, Agotamiento del Ozono y la Guerra Nuclear*. Ecología y Medio Ambiente. Grupo Editorial Iberoamericana S.A. de C.V. México. Pp. 128, 311, 312.
- Mirasgedis S., Safafidis Y., Georgopoulou E., Lalas D.P. 2002. The role of renewable energy sources within the framework of the Kyoto Protocol: the case of Greece.. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pg. 249-272. National Observatory of Athens, Lofos Nimfon, Thission. Greece.
- Nakagawa K. and Ohashi T. (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145,1344.
- Ochoa-Fernández Esther, Tiejun Zhao, Magnus Ronning y De Chen. (2007) "Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃", *Chem. Mater.*, 19, 3294-3301.
- Pannocchia G., Puccini M., Seggiani M., Vitolo S. 2007. Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO₂ Using Lithium Zirconate Based Sorbents. *Industrial Engineering Chemistry*. . Pg. 6696-6706.
- Pfeiffer Heriberto, Lima Enrique and Bosch Pedro. 2006. Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2): A Hierarchical Architecture.

- Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático. 1998. Naciones Unidas.
- Protocolo de Montreal, 2000. Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- Roine, A., 2002. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Outokumpu HSC Chemistry for Windows.
- Seinfeld John H.. Pandis Spyros N. 1998. The Atmosphere. Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. USA. Pp 86, 1093
- Tecnología, Desigualdad, Desarrollo Sostenible y Crecimiento Demográfico. 2003. José Galindo Gómez. Málaga España.
- The Chemical Sciences Roundtable, The National Academies Press, Washington, D.C.
- Tzimas E., Peteves S. 2003. Controlling Carbon Emissions: The option of carbon sequestration. Institute for energy Petten, The Netherlands.
- U.S Department of Energy-DOE (2001) Hydrogen Program. <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/program.html>
- Valencia-Alarcón C. Medio Ambiente y participación comunitaria. Universidad de Caldas. 2006. Revista científica Lunazul.
- Valenzuela D. 2002. El Fenómeno del Calentamiento Global. Promoción del Mecanismo de Desarrollo Limpio.
- Veliz-Enriquez M., González G., Pfeiffer H. Synthesis and CO₂ capture evaluation of Li_{2-x}K_xZrO₃ solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase. Journal of Solid State Chemistry. 2007. Pg. 2485-2492.
- Wong Sam and Biletti Rob. 2002. Carbon Dioxide Separation Technologies. Carbon & Energy Management. Edmonton, Alberta Canada.