

POSGRADO

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 QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIA EN MATERIALES PRESENTA:"

ING. MIGUEL ANGEL ESCOBEDO BRETADO

DIRECTORES DE TESIS

M. EN C. VIRGINIA HIDOLINA COLLINS MARTINEZ

DR. ALEJANDRO LÓPEZ ORTIZ

CHIHUAHUA, CHIH.

MARZO DE 2005

Dedícatoría

A mís Padres

Blanca Esthela Bretado Velásquez

Míguel Ángel Escobedo Híguera

Agradecimientos

A Dios por la oportunidad de vivir

A mis Padres y Hermanos por estar a mi lado apoyándome en cada momento de mi vida

A mi esposa e hija por el amor que me dan para seguir adelante

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) y a todo su personal por su colaboración en las diversas fases del desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros de trabajo Ing. Diana Barraza, Vanesa Guzmán, M. en C. Raúl Sandoval, por las sugerencias para obtener un buen trabajo.

Reconocimientos

A mis asesores de tesis

Dr. Alejandro López Ortiz M. en C. Virginia Hidolina Collins Martínez

Por compartir conmigo sus conocimientos, experiencias y sugerencias las cuales me ayudaron a salir adelante con el desarrollo de la tesis de maestría

Al M. en C. Ernesto Arias Del Campo por las sugerencias y apoyo desinteresado

Al Ing. Daniel Lardizábal por su apoyo en el laboratorio de Análisis Térmico

Índice

1. Introducción7	7
1.1 Regulación de Gases de Efecto Invernadero	3
1.2 Acuerdo Internacional Para la Disminución de Gases de Invernadero	9
1.3 Fuentes Antropógenas de Emisiones de Gases de Invernadero	9
1.4 La Importancia de la Disminución en las Emisiones de CO2	9
1.5 Importancia del Hidrógeno en la Mitigación del Efecto de Invernadero10	С
1.6 Proceso Convencional de Reformación de Vapor del Metano (SMR)11	1
1.7 Tecnologías para la Remoción de Dióxido de Carbono en la Producción de	
H ₂ por Reformación	3
1.8 Proceso de Reformación Mejorado por Sorción de CO ₂ (Sorption Enhanced	
Reforming Process, SER)14	4
1.9 Clasificación de Aceptores de CO ₂ 17	7
1.9.1 Aceptores de Baja Temperatura17	7
1.9.2 Aceptores de Alta Temperatura18	3
1.9.2.1 Naturales (Mineral)18	3
1.9.2.2 Aceptores Sintéticos19	9
1.10 Aceptores Sólidos Sintéticos de CO ₂ 19	9
1.11 Capacidad de Captura de CO2 y Estabilidad Térmica de los Aceptores	
(regenerabilidad)20	С
1.12 Objetivos de la Investigación	3
2. Análisis Termodinámico24	4
2.1 Método de Síntesis Alterno Propuesto24	4
2.2 Cálculos Termodinámicos24	4
3. Procedimiento Experimental y Equipo Empleado	5
3.1 Experimentación26	6
3.1.1 Síntesis	5
3.1.2 Caracterización27	7
4. Discusión de Resultados Experimentales de Síntesis Alterna del Li ₄ SiO ₄ 28	3
4.1 Fases cristalinas	3

4.2 Morfología y Propiedades Texturales	31
4.3 Evaluación de Absorción de CO2 en TGA	35
5. Modelación de Datos Experimentales	37
5.1 Modelos	38
5.1.1 Modelo Homogéneo	38
5.1.2 Modelo de Disminución de Tamaño de Partícula	
5.1.3 Modelo Heterogéneo	39
5.2 Selección del Modelo	40
5.3 Modelo General con Gradientes Interpartículares e Intraparticulares	41
5.4 Procedimiento para la Modelación Cinética	50
6. Experimentación de Modelación Cinética	53
6.1 Metodología	53
6.2 El método de Velocidades Iniciales	54
6.3 Ley de Velocidad y Orden de Reacción	55
6.4 Resultados Experimentales de Cinética de Reacción	57
6.4.1 Efecto del Flujo de Gas	57
6.4.2 Efecto de la Concentración del Gas	57
6.4.3 Orden de Reacción	58
6.4.4 Efecto de la Temperatura	58
7. Resultados de Modelación	60
8. Conclusiones	65
9. Publicaciones generadas de esta investigación	67
10. Bibliografía	68
Apéndice	71

Índice de Tablas

Tabla 1. Aceptores Naturales de CO2	19
Tabla 2 Aceptores Sintéticos de CO ₂	19
Tabla 3. Composición y temperaturas de calcinación de los aceptores de	~~
CO ₂	28
Tabla 4. Diámetro de partícula de los precursores	28
Tabla 5. Fases, porciento de conversión, tamaño de cristal y diámetro	~ .
promedio de partícula, de los aceptores de CO ₂	34
Tabla 6 Condiciones de Operación de las Pruebas de Absorción de CO ₂	54
Tabla 7 Valor de parámetros obtenidos por optimización usando la ecuación	
(5.36)	60
Tabla 8 Constante Intrínseca de Velocidad (k _s)	63

Índice de Figuras

Figura 1. Proceso Convencional de Reformación de Vapor del Metano		
(SMR)	12	
Figura 2. El proceso SER para la Producción de Hidrógeno	15	
Figura 3. Capacidad de captura de CO ₂ y Estabilidad térmica	21	
Figura 4. Estabilidad térmica del absorbente Li ₄ SiO ₄	22	
Figura 5. Equilibrio de Energía libre de Gibbs Síntesis Sólido-Sólido	25	
Figura 6. Equilibrio de Energía libre de Gibbs Síntesis Suspensión Impregnada	26	
Figura 7. Patrón de DRX de los Aceptores calcinados a 900°C	29	
Figura 8. Patrón de DRX de los Aceptores SI2, DI2, SS2 y DI2	30	
Figura 9. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SI a 900°C	32	
Figura 10. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SS a 900°C	32	
Figura 11. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SI a 950°C	33	
Figura 12. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SS a 950°C	34	
Figura 13. TGA de Sorción de los Aceptores DI1, DS1, SI1 y SS1	35	
Figura 14. TGA de Sorción de los Aceptores DI2, DS2, SI2 y SS2	36	
Figura 15. Ciclo de Sorción/Regeneración de las muestras DI1 y SI1	36	
Figura 16. Modelo Cinético de Conversión Progresiva (Levenspiel, 1972)	38	
Figura 17. Modelo Cinético de Disminución de Tamaño de Partícula	~~	
(Levenspiel, 1972)	39	
Figura 18. Modelo Cinético de Núcleo sin Reaccionar (Levenspiel, 1972)	39	
Figura 19. Modelo de grano: a) velocidad controlada por todas las resistencias		
(difusión en poros, cinética y en capa de producto), b) controlada por cinética,		
c) controlada por difusión en poro intergranular (Szekely, 1976)	40	
Figura 20. Representación del radio interior y exterior de la partícula	44	
Figura 21. Procedimiento Para la Experimentación Cinética	51	
Figura 22. Presión Parcial de CO ₂ vs Temperatura5		
Figura 23. Método de Velocidades Iniciales5		
Figura 24. Efecto de la Concentración de CO ₂ a 650°C y 150cm ³	57	
Figura 25. Determinación del orden de reacción	58	

Figura 26. Determinación de la constante de velocidad	59
Figura 27. Energía de Activación Aparente	59
Figura 28. Comparativo del modelo con los datos experimentales	61
Figura 29. Paso determinante de la reacción (RDS)	62
Figura 30. Energía de Activación Intrínseca	63

Resumen

Los aceptores o absorbentes de CO₂ juegan un papel esencial al hacer los procesos de generación de energía más eficientes y menos costosos. Los primeros aceptores que fueron aplicados en este tipo de procesos eran minerales carbonatados de origen natural.

Recientemente, se ha desarrollado una nueva generación de aceptores de CO_2 sintéticos, para aplicaciones a alta temperatura (400-700°C). Estos consisten en mezclas de óxidos basados en litio como Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄.

El Li₄SiO₄ ha probado ser superior en conversión y cinética hacia CO₂. Sin embargo, existe escasa información sobre métodos de síntesis de este material y la cantidad de datos sobre su caracterización es muy limitada. En este trabajo de investigación se presenta: el desarrollo de un método alterno para la síntesis del Li₄SiO₄, datos de su caracterización y su comportamiento como aceptor de CO₂, y un estudio de la cinética del Li₄SiO₄ para la absorción de CO₂ además de su modelación.

El método de síntesis consiste en mezclar los dos precursores en una suspensión sólida, uno siendo incorporado en una solución acuosa (LiNO₃) y el otro esta presente en la fase suspendida (SiO₂). Los resultados indican (XRD, SEM, TGA) un fuerte efecto del tamaño de partícula hacia la formación de la fase deseada Li₄SiO₄. Los datos de captura de CO₂ por TGA obtenidos en este trabajo resultaron en conversiones (98%) y velocidades de reacción más altas que las reportadas recientemente (83%). Además, se lograron temperaturas de síntesis mas bajas (900°C) empleando esta ruta de síntesis que con el método tradicional sólido-sólido (1000°C). Sólo se encontraron ligeros problemas de sinterización.

La cinética de captura de CO_2 por el Li₄SiO₄ fue estudiada en función de la concentración del CO_2 (50, 65, 80%) y de la temperatura (550-650°C). La velocidad de reacción global fue de primer orden y muestra una fuerte dependencia con la temperatura. El valor de la energía de activación aparente se encuentra alrededor de 22 Kcal/mol sugiriendo que la reacción química determina la velocidad de la reacción.

Para la modelación de los datos se empleó el modelo heterogéneo de núcleo decreciente y su solución aproximada, obteniéndose un buen ajuste. La dependencia de los coeficientes de reacción química y de difusión con respecto a la concentración del CO_2 es de primer orden y con respecto a la temperatura es función de Arrhenius. Para un intervalo de temperatura entre 550-650°C el valor de la energía de activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) es aproximadamente igual al de la energía de activación aparente, confirmando que la reacción química es la que domina la velocidad de la reacción global y es el paso determinante que controla la conversión de la partícula.

1. Introducción

Uno de los problemas que en la actualidad han puesto en peligro la estabilidad de la vida en el planeta, surge de la gran cantidad de dióxido de carbono (CO₂), a la atmósfera al quemar combustibles fósiles, generando así un severo efecto invernadero; este fenómeno es un proceso natural provocado por la presencia de gases en la atmósfera que actúan permitiendo el paso de la radiación solar hacia la Tierra pero reteniendo parte de la radiación solar reflejada por la superficie terrestre. Se produce así un efecto similar al de un invernadero que suaviza las temperaturas en la superficie terrestre permitiendo la vida sobre el planeta. La problemática que se plantea en la actualidad es el de la posible existencia de un efecto invernadero intensificado por la emisión de gases de invernadero a la atmósfera provocado por las actividades humanas. En este caso se le define como antropógeno. Los principales gases causantes del efecto invernadero antropógeno son: el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), los clorofluorocarbonos (CFCs) y el óxido nitroso (N₂O). Entre estos gases el principal es el CO₂, al que se le atribuye el 60% del efecto invernadero antropógeno desde la época preindustrial, al metano entre el 15 y el 20%, el 20% restante estaría provocado por otros gases, entre ellos los CFCs y el óxido nitroso.

Existe un gran consenso entre los expertos del clima sobre la existencia de un calentamiento progresivo de la superficie terrestre provocado por el aumento de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero. Desde finales del siglo XIX, la temperatura media global ha aumentado entre 0.3 y 0.6° C, incremento que está muy relacionado con el aumento del nivel del mar entre 10 y 25cm y para el año 2100 se estima un aumento en la temperatura media entre 1° y 3.5° C e incrementos promedio en el nivel del mar entre 15 y 95cm. (IPCC, 2004). Además de los aumentos en el nivel del mar, la intensificación del efecto invernadero podría provocar cambios en el clima, en las temperaturas ambientales y en las precipitaciones, pudiéndose producir en algunas regiones aumentos extremos en las temperaturas, sequías o inundaciones.

Aunque se ha señalado un consenso científico sobre la posibilidad de un cambio climático provocado por el incremento de las concentraciones de gases de invernadero en la atmósfera, a causa de las actividades humanas. Es grande aún la incertidumbre sobre cuál será el grado de calentamiento, cuándo se producirá y cómo afectará a las distintas regiones. Las más afectadas por ese proceso de cambio serían las futuras generaciones. Si el proceso de cambio climático resulta ser lento y no catastrófico podría permitir la progresiva adaptación de la humanidad a los cambios en el clima y en el funcionamiento de los ecosistemas. Sin embargo, también podría producirse un cambio rápido en el clima, como sucedería en el caso de que se alterase la circulación oceánica (Instituto de Recursos Humanos, 1996).

Dado el elevado grado de incertidumbre que presenta la posible evolución del cambio climático podría parecer razonable esperar a que la ciencia permita un

conocimiento más preciso del proceso y sus consecuencias. Sin embargo, si se espera a que la ciencia resuelva las incertidumbres podría ser demasiado tarde para actuar y las consecuencias, en el peor de los casos, serían catastróficas e irreversibles. Adoptar esta actitud supondría trasladar el problema hacia las futuras generaciones y no respondería a una estrategia orientada hacia la resolución del mismo.

Teniendo en cuenta la combinación de incertidumbre e irreversibilidad, lo más adecuado sería adoptar una postura basada en la prevención. El elevado riesgo hace así recomendable empezar a aplicar medidas para reducir las emisiones de gases de invernadero, comenzando por aquellas que supongan menores costos (Pearce, 1991).

1.1 Regulación de Gases de Efecto Invernadero

La cada vez mayor conciencia política y social sobre la naturaleza y dimensión del cambio climático condujo a que, en 1992, se aprobase el Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), tratado que fue ratificado por más de 170 países y entró en vigor en 1994. El último objetivo de la Convención se centraba en "lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropógenas peligrosas en el sistema climático" (Artículo 2). En este convenio, todas las Partes se comprometieron a elaborar y publicar inventarios nacionales de emisiones antropógenas de gases de invernadero y a elaborar programas nacionales en los que se detallaren las medidas que se adoptaran para controlar las emisiones.

En dicho tratado se reconoce que las distintas Partes tienen responsabilidades comunes pero diferenciadas en función de sus diferentes niveles de desarrollo por lo que, aunque existe un compromiso global de controlar las emisiones, tan sólo se establecieron objetivos precisos para las emisiones de los países desarrollados y economías en transición (Protocolo de Kyoto). Ese objetivo era retornar a las emisiones de 1990 en el año 2000, aunque más que como un objetivo de obligatorio cumplimiento pasó a considerarse casi como un valor de referencia dado que no obligaba jurídicamente. Se reconocía así la necesidad de que fueran los países más desarrollados los que adoptaran la iniciativa tanto por su responsabilidad histórica en las emisiones de gases de invernadero como por ser los que disponen de mayores recursos. Además, se establecían mecanismos de cooperación y financiamiento entre los países desarrollados y los países en vías de desarrollo, para que estos últimos pudieran hacer frente a los compromisos adquiridos por el convenio.

1.2 Acuerdo Internacional Para la Disminución de Gases de Invernadero

En la tercera Conferencia de las Partes (COP-3) celebrada en diciembre de 1997, los países del Convenio Marco aprobaron el Protocolo de Kyoto en el cual, por primera vez, los países participantes adoptaron compromisos obligatorios de reducción de emisiones de gases de invernadero. En concreto: la Unión Europea, Suiza y la mayor parte de los países de Europa Central y del Este se comprometieron a reducir sus emisiones antropógenas de seis gases de invernadero en un 8% sobre los niveles de emisiones de 1990; Estados Unidos en un 7%; y Canadá, Hungría, Japón y Polonia en un 6%. Rusia, Nueva Zelanda y Ucrania se comprometen a estabilizar sus emisiones; Noruega a no incrementarlas más de un 1%, Australia no más de un 8% e Islandia en no más de un 10%. El periodo para el que se fija el compromiso va desde el 2008 al 2012.

1.3 Fuentes Antropógenas de Emisiones de Gases de Invernadero

Las principales fuentes antropogenias de emisiones de CO₂ son la quema de combustibles fósiles y la deforestación; para el metano, las actividades humanas que provocan las emisiones son, la fermentación entérica y el cultivo del arroz; en el caso del óxido nitroso son los fertilizantes agrícolas y los cambios en el uso del suelo. En relación con los clorofluorocarbonos y alguno de sus sustitutos debe señalarse que aunque son gases importantes de efecto invernadero, quedan excluidos de los acuerdos internacionales sobre el cambio climático dado que son sustancias que están sometidas ya a control para la protección de la capa de ozono (Protocolo de Montreal).

1.4 La Importancia de la Disminución en las Emisiones de CO₂

A nivel internacional se ha puesto gran énfasis en las emisiones de CO_2 ya que, como ya señalamos, a este gas se le atribuye el 60% del efecto invernadero intensificado, a lo que hay que añadir la larga permanencia del CO_2 en la atmósfera, de 50 a 200 años, lo que supone que las emisiones de este gas seguirán teniendo efecto incluso aunque dejara de emitirse en algún momento futuro. Además, debido a que la principal fuente de emisiones de CO_2 se debe al uso de combustibles fósiles, principal fuente de energía en la actualidad, es quizá uno de los gases que presenta mayores dificultades para reducir sus emisiones. Como ha señalado la Unión Europea (UE) en diversos documentos en los que presenta sus estrategias de reducción de emisiones, el único camino para reducir las emisiones de CO_2 es modificando las estructuras, procesos, equipamientos y comportamientos que directa o indirectamente usen combustibles fósiles.

De esta forma, si tenemos en cuenta la larga duración de las inversiones en los sectores energía y transportes, una estrategia dirigida a reducir las emisiones de CO₂ exigirá un horizonte temporal amplio (Comisión Europea, 1997-1998).

Con la entrada en vigor del Protocolo de Kioto en febrero de 2005 y debido a la gran cantidad de gases liberados a la atmósfera, perjudiciales para el medio ambiente, las industrias tendrán que implementar nuevas tecnologías y procesos capaces de capturar y remover el CO₂. Ejemplos de estos procesos son la captura de CO₂ durante la gasificación del carbón en la generación de energía eléctrica (Hoffman-Pennline 2000) el proceso de absorción mejorada (SER) para la producción de hidrógeno (Lopez Ortiz-Harrison 2001), el uso de membranas inorgánicas permeables para la separación de CO₂ en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) (Yoshida T. 1994).

1.5 Importancia del Hidrógeno en la Mitigación del Efecto de Invernadero

El Hidrógeno (H₂) es en la actualidad una importante materia prima para la industria química y del petróleo y tiene un futuro significativo en su uso como combustible no contaminante (DOE, 1999). Como combustible, el hidrógeno puede ser usado como medio de calefacción residencial y de transportación. El hidrógeno es el candidato ideal para reemplazar a los combustibles fósiles debido a que puede ser obtenido a través de recursos renovables y por que sólo produce vapor de agua durante su combustión lo cual lo hace "no contaminante".

Un importante campo de investigación ha emergido en los últimos años, especialmente en su uso en nuevas tecnologías como es la de las celdas de combustible o "fuel-cells" para la producción de electricidad. Las celdas de combustible basadas en membranas de intercambio protónico (PEM/Fuel-cells) pueden producir electricidad a bajo costo y alta eficiencia en aplicaciones estacionarias y móviles.

En la actualidad ha habido un incremento significativo en la actividad industrial para el desarrollo de PEM/Fuel-cells en aplicaciones para la industria automotriz. Con un número considerable de proyectos en demostración del uso de estas tecnologías combinadas con el hidrógeno como materia prima, es muy probable que repercutan en la necesidad incrementar la producción de hidrógeno en un futuro no muy lejano.

De acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, 2001) el proceso más importante para la producción de H₂ a escala mundial es a través de la reacción catalítica de reformación de vapor (Steam Reforming) a partir de hidrocarburos ligeros.

El proceso de reformación de vapor catalítico es un proceso que funciona únicamente a partir de hidrocarburos ligeros, los cuales pueden ser vaporizados completamente sin la formación de carbón. La alimentación del proceso utilizada varía desde el metano pasando por la nafta hasta el combustible No 2 (Minet and Desai, 1983). Cincuenta porciento del hidrógeno producido proviene del vapor de agua cuando la alimentación consiste exclusivamente de metano (CH4) y el 64.5 % cuando se usa nafta como alimentación. El proceso de reformación de vapor del metano (SMR, por sus siglas en ingles) es mas comúnmente usado para la producción de hidrógeno y será descrito en detalle en la siguiente sección.

El SMR es en la actualidad el proceso más económico para la producción de hidrógeno debido a que posee la más alta eficiencia térmica y el más bajo capital de inversión (Steinberg et al., 1989, Van Hook, 1980, Rostrup-Nielsen, 1984 y Mintz et al., 2002).

1.6 Proceso Convencional de Reformación de Vapor del Metano (SMR)

El primer paso es el de reformación, donde la alimentación de metano (previamente desulfurizada) es mezclada con vapor sobrecalentado antes de entrar al horno de reacción o reformador. Este reformador es una cámara calentada a fuego directo compuesta de un conjunto de tubos fabricados de aleaciones especiales y empacadas con un catalizador basado en níquel metálico donde la siguiente reacción toma lugar:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$
 (1.1)

El producto principal del reformador el cual opera en un rango de 870-885°C y 15-24 atmósferas, es gas de síntesis (CO e H₂), este producto a alta temperatura debe ser enfriado antes de entrar al siguiente reactor, para esto se utiliza un intercambiador de calor donde además de disminuir la temperatura del gas de síntesis, es usado para precalentar la alimentación de gas natural y sobrecalienta el vapor de agua.

El diagrama de flujo de este proceso se presenta en la Figura 1.

En el reformador se logra una conversión de CH₄ de hasta 95% y típicamente se logra con una relación de vapor a carbono (S/C) en el rango de 3.5-4.5. El gas que sale del reformador tiene una composición aproximada de 76% H₂, 12% CO, 10% CO₂, y 1.3% CH₄ (base seca) (Kirk-Othmer, 1984). El calor necesario para que esta reacción endotérmica se lleve acabo es proporcionado mediante la combustión de gas natural en una relación de combustible a alimentación de 1.3-2.0 (Baade et al., 1993).



Figura 1. Proceso Convencional de Reformación de Vapor del Metano (SMR)

En el siguiente paso, el CO es convertido a CO_2 e H₂ mediante la reacción de intercambio de agua o WGS (water gas shift, por sus siglas en inglés) a alta temperatura HTS, (high temperature shift, por sus siglas en inglés).

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
(1.2)

Esta reacción es conducida sobre un catalizador de óxido de cromo-hierro a 340-455°C en un reactor adiabático de cama fija. Aproximadamente 94% del CO en el gas de síntesis es consumido mediante la reacción de WGS (Kirk-Othmer, 1984). Los gases de producto son enfriados fuera del reactor produciendo vapor de agua y son enviados a un segundo reactor WGS de cama fija pero ahora a baja temperatura LTS (low temperature shift, por sus siglas en inglés), que se encuentra alrededor de 200-215°C para completar la reacción de intercambio de agua sobre un catalizador de cobre-zinc soportado en alúmina. El gas de salida de este último reactor tiene una composición típica de 87.3% H₂, 10.7% CO₂, 0.70% CO y 1.3% CH₄ (base seca).

El principal subproducto proveniente de los reactores de intercambio es CO₂, el cual en la Figura 1 es removido mediante una unidad de absorción la cual usa una solución que contiene una amina apropiada. El flujo, rico en hidrógeno, sale por el domo de la columna de absorción, mientras que la solución acuosa de aminas proveniente del fondo de la columna de absorción es enviada a la columna de

fraccionamiento donde el CO₂ es removido por destilación a una temperatura de alrededor de 100-140°C. La solución de aminas ya regenerada es reciclada a la columna de absorción. El gas de producto proveniente de la columna de absorción tiene una composición aproximada de 98.2% H₂, 0.01% CO₂, 0.3% CO y 1.5% CH₄ (base seca) (Kirk-Othmer, 1984). Los óxidos de carbono remanentes en el gas de producto pueden ser convertidos a metano por medio de una reacción catalítica de metanación sobre un catalizador de níquel metálico soportado en sílica 315°C (no mostrado en la Figura 1). El agua es removida y el producto final de H₂ tiene una concentración típica de 98.2% H₂ y 1.8% CH₄ con solo ppm de CO y CO₂.

1.7 Tecnologías para la Remoción de Dióxido de Carbono en la Producción de H_2 por Reformación

Mientras que la absorción química a partir de aminas es el proceso más comúnmente usado en la industria para la remoción de CO₂, hay un proceso alterno también para este fin. Este proceso esta basado en absorción física acompañada por cambios de presión (PSA, preessure swing absorption, por sus siglas en inglés) y es un proceso que tiene la ventaja de reducir el número de unidades del proceso y la complejidad de operación del mismo mediante el reemplazo de los siguientes pasos en el proceso; reacción de intercambio de vapor de agua a baja temperatura (LTS), remoción de CO₂ y metanación final. Este proceso PSA consiste en una serie de camas fijas rellenas de tamices moleculares o carbón activado donde todos los componentes en la mezcla de gases del producto son preferencialmente absorbidos, menos el hidrógeno. La pureza del H₂ proveniente de una planta de remoción de CO₂ basada en el proceso PSA puede alcanzar valores de 99 % o aún más altos. La regeneración de una de las camas de absorción se realiza mediante la despresurización de esta seguida de una purga con H₂ proveniente de otra cama de absorción en la cual se realiza la despresurización. Aproximadamente 20% del H₂ del producto del reformador es perdido durante esta serie de purgas como resultado de la despresurización a contracorriente de estas camas de absorción (Kirk-Othmer, 1984). El gas de purga el cual contiene H₂ junto con otras impurezas como CH₄ y CO, es usada como combustible en el reformador, de esta manera reduciendo el requerimiento de combustible externo demandado en este reactor. Para compensar por el H₂ perdido en el gas de purga se requiere producir más H₂ en el reformador, el cual incrementa la demanda de alimentación y por consecuencia el tamaño del horno de reformación. Para compensar por esta desventaja generalmente se hace mención de una eficiente recuperación de calor. El efecto neto es que en general el costo de producción de H₂ es frecuentemente menor al de una planta SMR convencional. Sin embargo, cuando se necesita una alta capacidad de producción de hidrógeno, el proceso PSA generalmente requiere trenes paralelos de absorción los cuales incrementan el costo del proceso haciéndolo más caro (Steinberg y Cheng, 1989).

También se puede mencionar otros procesos para la captura y remoción de CO₂, que trabajan en un amplio rango de temperaturas (25-900°C). Entre ellos se pueden mencionar la separación por membranas inorgánicas, separación criogénica, adsorción y absorción física mediante (TSA, temperature swing absorption, por sus siglas en inglés), el cual mediante el cambio de temperatura es posible absorber y regenerar los aceptores. (ESA electric swing absorption, por sus siglas en inglés), y utiliza un pequeño voltaje a través del adsorbente para absorber y regenerar el aceptor.

1.8 Proceso de Reformación Mejorado por Sorción de CO_2 (Sorption Enhanced Reforming Process, SER)

La modificación del proceso convencional de reformación de vapor (SMR) para la producción de hidrógeno mediante la incorporación de un absorbente en el reformador a fin de remover CO_2 del gas de producto, tiene un gran número de ventajas sobre los procesos convencionales. Modificando el equilibrio de reacción mediante este método, se impulsa la reacción de reformación hacia la producción adicional de hidrógeno a temperaturas menores que en un reactor convencional SMR. Aunque todavía en etapa de investigación, el costo de producción de hidrógeno a partir de esta modificación en el proceso se traduce en una disminución de alrededor de 25-30%, principalmente debido a la disminución de los costos de capital y operación. Además, la absorción de CO_2 en la etapa de reformación dal como resultado una corriente de alta pureza de CO_2 en la etapa de regeneración del aceptor teniendo implicaciones interesantes en un mundo que pretende regular las emisiones de dióxido de carbono (DOE, 2001).

El diagrama de flujo del proceso SER para la producción de hidrógeno mediante el uso de un absorbente de CO_2 se presenta en la Figura 2. Esta Figura muestra de forma específica el proceso tal como lo presenta López Ortiz (2000). En esta Figura la etapa de reformación es llevada a cabo en un reactor catalítico de lecho fluidizado el cual también contiene un absorbente sólido de CO_2 .

En esta configuración las reacciones de reformación y de intercambio de vapor de agua (WGS), reacciones (1.1) y (1.2), como la reacción de remoción de CO_2 ocurren de manera simultánea en donde un óxido metálico (MO) capaz de ser convertido en su correspondiente forma carbonatada, reacciona con el CO_2 presente en el reformador.

$$MO + CO_2 = MCO_3 \tag{1.3}$$



 $MO + CO_2 \rightarrow MCO_3$ Reacción de regeneración

Figura 2. El proceso SER para la Producción de Hidrógeno

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 CH₄ de 88% es termodinámicamente posible de tal manera que el gas de producto contenga una concentración de 95% mol H₂ (base seca) o aún mayor en un solo paso del proceso.

Desde el punto de vista térmico, la combinación de las reacciones que ocurren en el reactor de reformación son aproximadamente neutras. El calor desprendido por las reacciones de intercambio de vapor de agua (WGS) y carbonatación son aproximadamente iguales a la energía requerida por la reacción endotérmica de reformación. El gas de producto proveniente del reactor de reformación podría requerir de un procesamiento adicional para incrementar la pureza de hidrógeno y/o reducir las concentraciones de óxidos de carbono a niveles de partes por millón (ppm) como es hecho en el proceso convencional. Estas unidades de procesamiento adicionales serian una unidad PSA para lograr una alta pureza de hidrógeno o un reactor de metanación para reducir las concentraciones de óxidos de carbono. Para llevar a cabo una operación continua, el carbonato metálico (MCO₃) debe ser regenerado continuamente. La regeneración es realizada mediante la reacción opuesta de la reacción (3) en la cual la energía necesaria para llevar a cabo esta descomposición del carbonato metálico al oxido metálico es suministrada por la combustión de metano adicional con aire comprimido en un reactor de cama fluidizada por separado (regenerador) y reciclando el absorbente regenerado de nuevo al reactor de reformación como se muestra en la Figura 2. El regenerador tiene una función análoga a la de la planta de remoción de CO₂ por medio de aminas en el proceso convencional de la Figura 1. El principal gasto de energía en el proceso SER es el requerido por la regeneración del absorbente sólido de CO₂. Sin embargo, menos energía es necesaria en este paso de regeneración que la requerida en el reactor de reformación en el proceso convencional (Figura 1).

Recientemente, López y Harrison (2001) desarrollaron experimentalmente un proceso SER como se describió anteriormente para producir hidrógeno de una pureza de >95% mol (base seca), el cual combina la reformación del metano (SMR) y la absorción sólida del CO₂ en un solo paso. Esto fue posible debido al uso de una mezcla sólida de un catalizador comercial de reformación y un aceptor (absorbente) de CO₂ sólido mas calcio (dolomita calcinada, CaO*MgO) en un reactor de tipo lecho fijo. A través de este concepto no solo fue posible obtener hidrógeno de alta pureza sino también, el secuestro del CO₂ producido en el reactor, mientras que la temperatura de reacción en el reformador fue reducida a 650°C, 200°C más baja que en el proceso SMR actual.

El concepto del proceso SER no es nuevo. El uso de un aceptor sólido de CO₂ para mejorar la producción de hidrógeno usando el proceso SMR fue descrito por primera vez por Williams (1933) en una patente para un proceso en el cual metano y vapor de agua reaccionaban en presencia de una mezcla de cal y un catalizador de reformación para producir hidrógeno. Gorin y Retallick (1963) recibieron una patente por un proceso continuo que consistía en un reactor de lecho fluidizado el cual contenía un catalizador y un aceptor sólido de dióxido de carbono.

Brun-Tsekhovoi et al (1988) propusieron un proceso similar para la producción de hidrógeno catalítica por medio de SMR en presencia de un aceptor sólido de CO₂. El proceso de reformación era llevado a cabo en un reactor de lecho fluidizado formado de un catalizador de reformación y un oxido metálico basado en calcio que fungía como aceptor de CO₂. Los investigadores argumentan que el aceptor sólido de CO₂ (dolomita) podría ser separado del catalizador de reformación mediante la diferencia de velocidades de sedimentación dentro del reactor de cama fluidizada. Una vez separado, el aceptor saturado era entonces enviado a otro reactor de cama fluidizada, donde el CaO era regenerado usando calor proveído mediante la combustión de metano. La dolomita sólida regenerada era entonces reciclada al reactor de reformación. Brun-Tsekhovoi et al, (1988) argumentan que al menos una reducción del consumo de combustible de al menos 20% se lograba por medio de este proceso y que de esta forma se podría evitar el uso de los costosos tubos de aleaciones especiales capaces de resistir la altas temperaturas (850°C) encontradas en los reactores SMR convencionales.

Los aceptores sólidos de CO₂ también han sido usados en los procesos de gasificación de carbón para la producción de hidrógeno. Gorin (1980) posee una patente para la producción de hidrógeno usando la gasificación del carbón en la cual un aceptor sintético ($3CaO(SiO_2)x (Al_2O_3)1-x$) fue usado para remover el CO₂ producido en el proceso. El aceptor era regenerado y reciclado al rector de lecho fluidizado. Sin embargo, ningún catalizador fue usado. La dolomita fue usada como aceptor de CO₂ por Mitchell et al. (1980) en una cama fluidizada para la producción de hidrógeno usando la gasificación de carbón. Ellos probaron el CaO en α -Al₂O₃ o MgO. Se observo una muy buena resistencia a la atrición, con estos aceptores sólidos.

La dolomita también fue usada como aceptor de CO₂ regenerativo de gases de descarga producto de combustión por Heesnik et al. (1996) y Lancet y Curran (1980). Los autores propusieron diferentes aceptores sintéticos como por ejemplo $Ca_5(SiO_4)_2$ y dicen que después de 65 ciclos de reacción/regeneración no se detecto perdida de actividad en el aceptor.

Entre las ventajas potenciales del proceso SER sobre el proceso convencional SMR para la producción de hidrógeno se encuentran: simplificación del proceso, reducción en el requerimiento de energía adicional (combustible), eliminación de varios problemas asociados con puntos calientes en los tubos de reformación, mejor control de la temperatura en el reformador, eliminación del catalizador de intercambio de vapor de agua (WGS), el uso de menores tamaños de partículas en el lecho fluidizado que resultarían en un incremento del factor de efectividad del catalizador.

1.9 Clasificación de Aceptores de CO₂

1.9.1 Aceptores de Baja Temperatura

Un aceptor de CO_2 se considera de baja temperatura cuando la sorción y regeneración se encuentran en el rango de temperaturas de 25-400°C, a estas temperaturas se pueden encontrar aceptores líquidos como aminas, estos compuesto también han sido diseñados para trabajar en condiciones aeroespaciales y muestran buen comportamiento en la sorción/regeneración, (Sunita Satyapal, et al., 2001). Los aceptores basados en aminas presentan la regeneración entre 200-300°C, quedando disuelto el CO_2 en agua que posteriormente es removido por destilación fraccionada.

También podemos mencionar que la síntesis de ciertos compuestos químicos se les ha dado uso como aceptores generando productos sólidos (Huang et al., 2001). Como

$$CO_2 + NaCI + NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NaHCO_{3(s)} + NH_4CI$$
(1.4)

$$CO_2 + NaCI + HOCH_2CH_2(CH_3)NH + H_2O \Leftrightarrow$$

$$NaHCO_{3(s)} + HOCH_2CH_2(CH_3)NH.HCI \quad (1.5)$$

Por secado por aspersión se sintetiza el reactivo Na_2CO_3 , este proceso se lleva a cabo a 135°C la carbonatación, y la regeneración entre los 400°C (Horvat et al., 2001).

$$Na_2O \cdot 2SiO_2 + CO_2 \Leftrightarrow Na_2CO_3 + 2SiO_2$$
(1.6)

Este compuesto también ha sido estudiado en la captura de CO_2 (Liang, et al. 2004). En el rango de temperatura 60 - 70°C la absorción y la regeneración entre 120 - 200°C, en reactores de cama fija, las reacciones involucradas son las siguientes

$$Na_{2}CO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_{2}O_{(g)} \Leftrightarrow 2NaHCO_{3(s)}$$
(1.7)

$$Na_2CO_{3(s)} + 0.6CO_{2(g)} + 0.6H_2O_{(g)} \Leftrightarrow 0.4[Na_2CO_{3^*}NaHCO_{3(s)}]$$
 (1.8)

Este concepto es potencialmente aplicable en plantas donde se genera energía a partir de combustibles fósiles.

1.9.2 Aceptores de Alta Temperatura

1.9.2.1 Naturales (Mineral)

En la tabla 1 se enlistan los principales compuestos de fuentes naturales que han sido probados como aceptores de CO₂

Estos aceptores (minerales), son extraídos de yacimientos encontrados en la naturaleza y por medio de procesos físicos se elimina las impurezas que contienen, estos materiales presentan absorción en un rango desde los 400 hasta los 900°C, Tabla 1. (Ah-Hyung et al., 2001).

Óxido de Calcio	$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow CaCO_{3(s)}$		
Dolomita	$CaO^{MgO} + CO2(g) \Leftrightarrow CaCO3 + MgO$		
Huntita	CaO*3MgO +CO2(g) ⇔ CaCO3 + 3MgO		
Oxido de Magnesio	$MgO_{(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow MgCO_{3(s)}$		
Hidróxido de Calcio	$Ca(OH)_2 + CO_2 \Leftrightarrow CaCO_3 + H_2O$		
Hidróxido de Magnesio	$Mg(OH)_2 + CO_2 \Leftrightarrow MgCO_3 + H_2O$		
Wollastonite	$CaSiO_3 + CO_2 \Leftrightarrow CaCO_3 + SiO_2$		
Clinoesntatite (Piroxeno)	$MgSiO_3 + CO_2 \Leftrightarrow MgCO_3 + SiO_2$		

Tabla 1. Aceptores Naturales de CO₂

Forsterite (Olivino)	$1/2Mg_2SiO_4 + CO_2 \Leftrightarrow MgCO_3 + 1/2SiO_2$
Diopside (Piroxeno)	$1/2CaMg(SiO_3) + CO_2 \Leftrightarrow 1/2CaCO_3 + 1/2MgCO_3 + SiO_2$
Grossular (Garnet)	$1/3Ca_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow CaCO_{3} + 1/3Al_{2}O_{3} + SiO_{2}$
Anortithe (Feldespato)	$CaAl_2Si_2O_8 + CO_{2(g)} \Leftrightarrow CaCO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2$
Pyrope (Garnet)	$1/3Mg_3Al_2Si_3O_{12} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow MgCO_3 + 1/3Al_2O_3 + SiO_2$
Talco	$1/3Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + CO_{(g)} \Leftrightarrow MgCO_3 + 4/3SiO_2 + 1/3H_2O$
Tremolite (Amphibole)	$1/7Ca2Mg_5Si_8O_{25}(OH)_2 + CO_{2(g)} \Leftrightarrow$
	2/7CaCO ₃ + 5/7MgCO ₃ + 8/7SiO ₂ + 1/7 H ₂ O
Chrysotile (Serpentine)	$1/3Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + CO_{(g)} \Leftrightarrow MgCO_3 + 2/3SiO_2 + 2/3H_2O$

1.9.2.2 Aceptores Sintéticos

La mayoría de estos materiales están basados en litio, sintéticamente se ha logrado obtener aceptores de alta pureza, mayor capacidad de absorción y se consigue controlar ciertas propiedades físicas. Estos aceptores presentan un amplio rango de temperaturas de absorción/regeneración. En la tabla 2 se presentan algunos aceptores sintéticos que han sido desarrollados.

Tabla 2 Aceptores officences de 002			
Oxido de litio	$Li_2O + CO_{2(g)} \Leftrightarrow Li_2CO_{3(s)}$		
Ortosilicato de litio	$Li_4SiO_{4(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow Li_2CO_{3(s)} + Li_2SiO_{3(s)}$		
Ferroato de litio	$2\text{LiFeO}_2 + \text{CO}_2 + \text{C} \Leftrightarrow 2\text{LiCO} + 2\text{FeO}_2$		
Niquelato de litio	$2\text{LiNiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{C} \Leftrightarrow 2\text{LiCO} + 2\text{NiO}_2$		
Titanato de litio	$Li_2TiO_3 + CO_{2(g)} \Leftrightarrow Li_2CO_{3(s)} + TiO_{2(s)}$		
Zirconato de sodio	$Na_2ZrO_{3(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow Li_2CO_{3(s)} + ZrO_{2(s)}$		
Zirconato de litio	$Li_2ZrO_{3(s)} + CO_{2(q)} \Leftrightarrow Li_2CO_{3(s)} + ZrO_{2(s)}$		

Tabla 2 Aceptores Sintéticos de CO2

En esta tabla se encuentra el Li₂O, el cual tiene una temperatura de regeneración de 1600°C, adicionar un óxido metálico al oxido de litio disminuye la temperatura de regeneración para el zirconato de litio a 810°C, de la misma forma para el ortosilicato de litio 714°C. Recientemente se han encontrado aceptores basados en sodio los cuales presentan gran actividad de remoción hacia CO₂.

1.10 Aceptores Sólidos Sintéticos de CO₂

Recientemente, se han sido desarrollado nuevos aceptores sólidos de CO_2 para aplicaciones a altas temperaturas (400-700°C), entre los cuales se incluyen compuestos como Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄. En los procesos de captura de CO₂ es necesario que los aceptores operen de modo cíclico, de manera que se de la absorción/regeneración con el fin de reciclar el aceptor.

En la absorción el aceptor es consumido, como lo muestra la conversión de reactivos a productos en las ecuaciones (1.9) y (1.10); La regeneración se da de manera inversa en las ecuaciones (1.9) y (1.10); el CO₂ se libera como gas, a medida que el aceptor es regenerado.

$$Li_4SiO_{4(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow Li_2CO_{3(s)} + Li_2SiO_{3(s)}$$
(1.9)

$$MgSiO_{3(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow MgCO_{3(s)} + SiO_{2(s)}$$
(1.10)

Las reacciones se pueden dar por recirculación en reactores de lecho fluidizado que operan en estado estacionario, o usando reactores de lecho fijo con reacción y regeneración, alternando flujos de gas entre los reactores apropiados. Estos aceptores sólidos pueden ser usados en un amplio rango de temperaturas (Sunita et al., 2001).

1.11 Capacidad de Captura de CO₂ y Estabilidad Térmica de los Aceptores (regenerabilidad)

La capacidad de captura de los aceptores se mide en gramos de CO₂ absorbidos por gramo de absorbente, la estabilidad térmica es la propiedad que presentan estos materiales al conservar la capacidad de absorción durante ciclos de trabajo.

En la Figura 3 podemos ver que el CaO presenta una gran capacidad de sorción de 0.8gCO₂/g aceptor, sin embargo después de 45 ciclos de trabajo y debido a la sinterización se tiene una considerable pérdida de esta capacidad, reflejando una pobre estabilidad térmica (Bandi et al, 2002)., El mineral dolomita CaO*MgO presenta también una elevada sorción 0.45gCO₂/g aceptor, y perdidas de absorción en un 40 porciento de esta capacidad por sinterización. La huntita CaO*3MgO presenta mejor estabilidad térmica debido a la relación molar de MgO; esta relación por otro lado disminuye la capacidad de absorción a 0.25gCO₂/g aceptor, al tener menor cantidad de CaO que es el mineral que se carbonata. El ortosilicato de litio el cual presenta una capacidad de 0.36gCO₂/g aceptor, tiene una buena estabilidad térmica (Bandi et al, 2002).



Figura 3. Capacidad de Captura de CO₂ y Estabilidad Térmica

Podemos observar en la Figura 4 la estabilidad térmica del ortosilicato de litio, la cual presenta la absorción de CO_2 , en donde tenemos que después de 50 ciclos de trabajo se mantiene estable el material, (Harrison, 2004).

Los resultados de Kato muestran el comportamiento cíclico sorción/regeneración de Li₄SiO₄, sin deterioro del aceptor durante 50 ciclos con una absorción alrededor de 30% en peso, equivalente al 81.7% del máximo teórico (Kato, 2004).





Essaki Kenji, et al., (2004) presentan resultados de TGA indicando que el Li₂ZrO₃, presenta una absorción alrededor del 15% en peso, a 500°C a una concentración de CO₂ al 20%. Sin embargo, la velocidad de sorción se ve muy disminuida comparada con la del Li₄SiO₄ en las mismas condiciones de operación

$$Li_2ZrO_3 + CO_{2(g)} \Leftrightarrow Li_2CO_{3(s)} + ZrO_{2(s)}$$
(1.11)

López Ortiz, reporta datos experimentales donde el Na₂ZrO₃ puede absorber casi el 100% teórico de absorción de CO₂, a través de la siguiente reacción:

$$Na_{2}ZrO_{3(s)} + CO_{2(g)} \Leftrightarrow Li_{2}CO_{3(s)} + ZrO_{2(s)}$$
(1.12)

Este 100% representa el 23.7% en peso de CO_2 , estos datos presentan una velocidad de absorción mayor comparada con la de Li_4SiO_4 y Li_2ZrO_3 , Sin embargo, la regeneración no es adecuada (López Ortiz, et al., 2004).

1.12 Objetivos de la Investigación

Los datos reportados de ortosilicato de litio como aceptor de CO₂, indican una importante capacidad de absorción, buena estabilidad térmica durante 50 ciclos de absorción/regeneración y una baja temperatura de regeneración a 714°C (Kato et al, 2002), siendo la alta estabilidad térmica y la relativa baja temperatura de regeneración las características de mayor relevancia, ya que en procesos como el SER la reposición de aceptor degradado y en el consumo de energía para la regeneración del absorbente son factores que podrían incrementar de forma significativa los costos de operación.

El ortosilicato de litio comúnmente se ha sintetizado mediante el método sólidosólido, el cual consiste en una mezcla física de los precursores seguida por calcinación a una temperatura específica para obtener los productos deseados (Kato et al., 2002). Sin embargo, casi no se ha reportado información relacionada a su caracterización (difracción de rayos X, tamaño de partícula, morfología, área superficial BET, etc.). Tampoco existen reportes sobre síntesis alternas del ortosilicato de litio como aceptor de CO_2 y no han sido generados datos sobre su cinética de absorción, los cuales son fundamentales para el diseño de reactores en procesos relacionados con la captura de CO_2 .

A partir de las razones arriba mencionadas, se decidió realizar un estudio sistemático del Li₄SiO₄ para el cual se plantearon los siguientes objetivos:

- Mejorar las propiedades de sorción de CO₂ del Li₄SiO₄ y su cinética, para un rango de temperatura de 500-700°C, mediante:
 - Tiempo y temperatura de síntesis menores a los reportados (8 h y 1000°C, Kato et al , 2002)
 - O Estudio del efecto del tamaño de partícula del precursor de SiO₂
 - O El desarrollo de un método alterno de síntesis
- Estudiar y modelar la cinética de sorción de CO₂ del Li₄SiO₄ en un rango de temperatura de 550-650°C y establecer los parámetros cinéticos:
 - O Orden de reacción
 - O Constante de velocidad
 - O Energía de activación aparente
 - O Energía de activación intrínseca
- Establecer el paso determinante de la reacción (Rate Determining Step, RDS)

2. Análisis Termodinámico

2.1 Método de Síntesis Alterno Propuesto

Una de las mayores desventajas del método de síntesis sólido-sólido (SS), es la baja homogeneidad de sus precursores, que para el caso del Li₄SiO₄, da como consecuencia una menor capacidad de absorción de CO₂ debido a la incompleta conversión de los reactantes hacia ortosilicato de litio. Debido a este fenómeno se infiere incrementar la homogeneidad de la mezcla física empleando menores tamaños de partícula de los precursores o empleando un método alterno de mezclado.

Una vía alterna de mezclado consiste en suspender uno de los precursores en agua y simultáneamente adicionar una solución acuosa de una sal del otro precursor y calentar hasta evaporación completa, posteriormente calcinando a la temperatura requerida. A este método de síntesis se le llamo suspensión impregnada (SI).

La síntesis del ortosilicato por el método SI consiste en suspender el SiO₂ en agua, mediante agitación constante y simultáneamente añadir una solución acuosa de LiNO₃, posteriormente llevar hasta evaporación total y calcinar a una temperatura determinada.

2.2 Cálculos Termodinámicos

Para determinar la viabilidad y las condiciones de equilibrio de los métodos de síntesis, tanto del método de suspensión impregnada así como el de sólido-sólido, se realizó un análisis termodinámico, el cual se llevó a cabo por medio del programa HSC Chemistry 5.1 (Roine, 2002). El programa esta basado en la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs del sistema de reacción. Este sistema de reacción virtual (reactor batch hipotético) se realiza especificando la concentración inicial de reactantes y todas las posibles especies químicas como producto de reacción. El programa realiza una serie de cálculos iterativos para encontrar la composición en equilibrio de la mezcla reactante, mediante la minimización de la energía libre de Gibbs de cada reacción posible en el sistema, a una presión y temperatura determinada. Finalmente, el resultado es el equilibrio a un tiempo hipotético igual a infinito.

La Figura 5 presenta el análisis termodinámico del método sólido-sólido (SS) a partir de Li_2CO_3 y SiO₂ como precursores, en donde todas las especies posibles de Li, C, O y Si de 50 combinaciones de compuestos encontrados en la base de datos fueron incluidos para los cálculos. La mezcla reaccionante consistió de 2 kmol de Li_2CO_3 y de 1 kmol de SiO₂ (estequiométrica). Del análisis de este sistema se deduce que el mecanismo de formación de la fase Li_4SiO_4 por este

método esta dado por la siguiente reacción directa acompañada de generación de CO₂:

$$2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \Leftrightarrow \text{Li}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 \tag{2.1}$$

En esta misma Figura se observa que aproximadamente a 400°C inicia la formación de la fase ortosilicato de litio y a partir de los 800°C se considera que es estable la fase sólida Li_4SiO_4 .



Figura 5. Equilibrio de Energía libre de Gibbs Síntesis Sólido-Sólido

La Figura 6 presenta el análisis termodinámico del método SI a partir de LiNO₃ y SiO₂, como precursores en donde todas las especies posibles de Li, N, O y Si de 57 combinaciones de compuestos encontrados en la base de datos fueron incluidos para los cálculos. La mezcla reaccionante consistió de 4kmol LiNO₃ y de 1 kmol de SiO₂, En esta Figura se pueden observar una serie de fases intermedias del silicato de litio, disilicato de litio ($Li_2Si_2O_5$) y metasilicato de litio (Li_2SiO_3), antes de formar la fase estable Li_4SiO_4 . Es de notar que por esta técnica de síntesis la fase sólida ortosilicato de litio, se considera estable aproximadamente a los 400°C.

La comparación de los análisis termodinámicos de ambos métodos de síntesis nos permite inferir que es probable que por el método de síntesis SI se pueden lograr obtener la fase Li₄SiO₄ a menores temperaturas.



Figura 6. Equilibrio de Energía libre de Gibbs Síntesis Suspensión-Impregnada.

3. Procedimiento Experimental y Equipo Empleado

3.1 Experimentación

3.1.1 Síntesis

Con fines de comparar el efecto del método de síntesis, el ortosilicato de litio se sintetizó por ambas técnicas, sólido-sólido y suspensión impregnada.

Los aceptores sintetizados por el método sólido-sólido fueron preparados a partir de precursores grado reactivo: Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, dp = 19 µm) y dos fuentes de SiO₂ (Degussa (D), dp = 12 nm y Spectrum Chemical Mfg. Corp (S), dp = 9 µm) en una relación molar de $Li_2CO_3/SiO_2 = 2:1$. La nomenclatura de las muestras se designó como sigue: la primer letra fue usada para indicar el nombre del precursor (D = Degussa, S = Spectrum), la segunda letra se refiere al método de síntesis utilizado (S = sólido-sólido, I = suspensión impregnada), finalmente un número fue introducido para designar la temperatura de calcinación empleada (1 = 900°C, 2 = 950°C). Las muestras fueron calcinadas a 900°C y 950°C en un horno Thermolyne F-62730 por 4 horas bajo atmósfera de aire. Estas temperaturas de calcinación fueron seleccionadas con el fin de asegurar la estabilidad térmica de los aceptores, incrementar la cinética de formación del Li_4SiO_4 (algunas pruebas preliminares presentaron cinética de reacción de síntesis muy lenta a 800°C) y

aplicar menor temperatura de síntesis a la reportada previamente en la literatura (1200°C) (Kato et al 2002).

Los aceptores preparados por suspensión impregnada se sintetizaron a partir de una solución acuosa de LiNO₃, obtenida por reacción entre Li₂CO₃ (Sigma Aldrich) y HNO₃ al 65.5% (J.T. Baker), y la suspensión de SiO₂ (Degussa y Spectrum Chemical Mfg. Corp.) en una relación molar de LiNO₃/SiO₂ = 4:1. Las muestras fueron secadas y posteriormente calcinadas a 900°C y 950°C, en un horno Thermolyne F-62730 por 4 horas bajo atmósfera de aire.

La tabla 3 muestra las condiciones y parámetros para obtener los aceptores de CO₂, donde también se presenta la identificación de las muestras, en la tabla 4 se muestran las características del tamaño de partícula de los precursores sólidos.

3.1.2 Caracterización

La fase cristalográfica de los materiales obtenidos fue determinada por difracción de rayos X (DRX) mediante un difractómetro Phillips XPERTMPD con Cu (K α). El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachorome Inc. La morfología se estudió por difracción de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5800LV), Para determinar el diámetro promedio de partícula se utilizó la técnica de dispersión cuasielástica de luz en un equipo marca Malvern Instruments modelo Masterziser 2000.

Muestra	Precursores	* Relación	T Calc.
		Molar	°C
DS1	Li ₂ CO ₃ :SiO ₂	2:1	900
SS1	Li2CO3:SiO2	2:1	900
DI1	LiNO3:SiO2	4:1	900
SI1	LiNO3:SiO2	4:1	900
DS2	Li ₂ CO ₃ :SiO ₂	2:1	950
SS2	Li ₂ CO ₃ :SiO ₂	2:1	950
DI2	LiNO3:SiO2	4:1	950
SI2	LiNO3:SiO2	4:1	950

Tabla 3. Composición y temperaturas de calcinación de los aceptores de CO₂.

Tabla 4. Diáme	etro	o d	е	
partícula de los pre	ec	urs	sore	es
D				

Precursor	dp (µm)
Li ₂ CO ₃	19
SiO ₂ Deggusa	0.012
SiO ₂ Spectrum	9

* Li₂CO₃/SiO₂ LiNO₃/SiO₂

 $DS = Solido-Solido precursor SiO_2 Deggusa$

SS = Sólido-Sólido precursor SiO₂ Spectrum

 $DI = Suspensión Impregnada precursor SiO_2 Deggusa$

SI = Suspensión Impregnada precursor SiO₂ Spectrum

1 y 2 son las temperaturas de calcinación 900 y 950°C respectivamente

La actividad como aceptor de CO₂ fue evaluada por termogravimetría (TGA por sus siglas en inglés) en una microbalanza analítica TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer. El análisis termogravimétrico es una técnica en la que se monitorea la masa de una sustancia en función del tiempo o la temperatura, cuando ésta se somete a un tratamiento térmico programado. Se denomina termo grama o curva de TGA a la representación gráfica del peso o porcentaje de peso de la muestra con respecto a la temperatura o el tiempo. El cambio de peso de la muestra es debido a la formación o destrucción de uniones físicas o químicas durante el incremento de temperatura. Estos cambios de masa se producen cuando en la transformación se genera productos volátiles o la muestra reacciona con la atmósfera del horno. De una curva de TGA se puede determinar la temperatura a las que estas transformaciones tienen lugar y estudiar la cinética de transformación.

Las condiciones experimentales para la evaluación de la capacidad de absorción de CO_2 de los materiales sintetizados por TGA fueron: 700°C para la absorción, que es la conversión de reactivos a productos en las ecuaciones 1.9 y 1.10, en una atmósfera de 80% CO_2 /Ar con un flujo de 150 cm³/min. La regeneración se presenta de manera inversa en las ecuaciones 1.9 y 1.10, esta se llevo a cabo a 850°C bajo un flujo de aire de 100 cm³/min.

4. Discusión de Resultados Experimentales de Síntesis Alterna del Li₄SiO₄

4.1 Fases cristalinas

La Figura 7 muestra el patrón de difracción de los aceptores de CO_2 sintetizados a 900°C en los cuales se observa el efecto del método de síntesis, así como el tamaño de partícula de los precursores de SiO₂. Las muestras DI1, DS1 y SS1 presentan únicamente la fase activa de Li₄SiO₄ y solo SI1 reveló fases intermedias de formación de silicato de litio. Estas fases fueron en orden de intensidad: orto-silicato de litio (Li₄SiO₄), meta-silicato de litio (Li₂SiO₃) y disilicato de litio (Li₂Si₂O₅).



Figura 7. Patrón de DRX de los Aceptores Calcinados a 900°C

En la Figura 8 se encuentran los patrones de difracción de las muestras calcinadas a 950°C, aquí nuevamente se encuentran las fases intermedias, meta-silicato de litio (Li_2SiO_3) y di-silicato de litio ($Li_2Si_2O_5$) en SI2, las muestras DS2, SS2 y DI2 solo presentan ortosilicato de litio.

La presencia de solo la fase de Li₄SiO₄ en las muestras DS1, DS2, SS1 y SS2 es debido a que el mecanismo de formación de la fase Li₄SiO₄ por el método (SS) es por reacción directa acompañada de generación de CO₂, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \Leftrightarrow \text{Li}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2_{(g)} \tag{4.1}$$



Sin embargo, el mecanismo de formación a partir de los precursores LiNO₃ y SiO₂ presenta una red compleja de reacciones paralelas y consecutivas en

donde todas las fases de silicato de litio se forman a través de las reacciones 4.2, 4.3 4.4 y 4.5, las cuales fueron determinadas mediante el análisis termodinámico del sistema de reacción realizado previamente empleando el programa HSC Chemistry versión 5.1 (Roine, 2002).

$$2\text{LiNO}_3 + 2\text{SiO}_2 \quad \Leftrightarrow \quad \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{N}_{2(g)} + 2.5\text{O}_{2(g)} \tag{4.2}$$

$$2\text{LiNO}_3 + \text{SiO}_2 \qquad \Leftrightarrow \quad \text{Li}_2\text{SiO}_3 \quad + \text{N}_{2(g)} \quad + 2.5\text{O}_{2(g)} \tag{4.3}$$

 $2\text{LiNO}_3 + \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \iff 2\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{N}_{2(a)} + 2.5\text{O}_{2(a)}$ (4.4)

 $2\text{LiNO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3 \quad \Leftrightarrow \quad \text{Li}_4\text{SiO}_4 \quad + \quad \text{N}_{2(q)} \quad + \quad 2.5\text{O}_{2(q)}$ (4.5)

De la Figura 6 es claro determinar que los productos gaseosos del sistema son O₂ y N₂ los cuales coinciden con las reacciones de formación (4.2 a 4.5). A la temperatura de 145°C encontramos una pequeña cantidad de Li₂Si₂O₅ y Li₂SiO₃ fases que son formadas por las reacciones (4.2) y (4.3) dando un producto sólido. Sin embargo, un incremento en la temperatura a 155°C hace que el Li₂Si₂O₅ sea combinado con LiNO₃ presente en el sistema para formar más Li₂SiO₃ a través de la reacción (4.4). Finalmente, a mayores temperaturas

(265°C) a través de la reacción (4.5) el Li_2SiO_3 reacciona con $LiNO_3$, aún presente en el sistema, para formar la fase sólida estable Li_4SiO_4 .

Estos cálculos termodinámicos indican que por arriba de la temperatura de (400°C) solo se encuentra la fase sólida ya estable Li₄SiO₄ la cual coincide con los resultados de DRX de las muestras DI1 y DI2.

Sin embargo, los resultados del patrón de difracción de las muestras SI1 y SI2 presentan las fases: orto-silicato de litio Li_4SiO_4 , meta-silicato de litio Li_2SiO_3 y disilicato de litio $Li_2Si_2O_5$. Este comportamiento puede ser explicado por la reducida difusividad del N₂ y O₂ al exterior de la partícula que existe durante la síntesis de esas muestras debido al tamaño de partícula del precursor SiO₂ (Spectrum Chemical Mfg. Corp) comparado con el otro precursor estudiado SiO₂ (Degussa).

La limitada difusión de los gases derivados de la descomposición del nitrato de litio (N₂ y O₂), se presume que es generada por la combinación de dos factores: la presencia de partículas con mayor tamaño por sinterización inicial y la naturaleza no porosa del sólido sintetizado, causando la retención de esos gases al interior de la partícula. Por lo tanto, este fenómeno puede producir una reducción en la cinética de descomposición durante la calcinación, la cual se refleja en la formación incompleta del Li₄SiO₄ y la presencia de Li₂Si₂O₅ y Li₂SiO₃ como indican los resultados de DRX.

4.2 Morfología y Propiedades Texturales

En la Figura 9 se presentan las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de las muestras sintetizadas por la técnica SI calcinadas a 900°C (DI1 y SI1) empleando los precursores SiO₂ Deggusa y SiO₂ Spectrum. El análisis de estas imágenes indica que mientras la muestra SI1 presenta evidencia de sinterización sin un gran crecimiento del tamaño de partícula, la muestra DI1 se comporta de manera inversa, mayor crecimiento de partícula pero sin indicios de sinterización. Esta conducta probablemente está relacionada con las diferencias en el tamaño de partícula del precursor SiO₂.

La Figura 10 presenta las imágenes SEM de los aceptores sintetizados por el método SS, calcinados a 900°C y sintetizadas con diferente precursor SiO₂, donde el comportamiento descrito anteriormente se presenta nuevamente en estos absorbentes.



Figura 9. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SI a 900°C

Las imágenes SEM de las muestras sintetizadas por el método SI calcinadas a 950°C (DI2 y SI2) se presentan en la Figura 11, donde se observa mayor crecimiento del tamaño de partícula en DI2 con respecto a SI2. Sin embargo, el grado de sinterización que presentan ambos aceptores es muy semejante. Esta conducta al igual que en los casos anteriores, puede ser atribuida a la diferencia considerable en el tamaño de partícula entre los precursores SiO₂.



Figura 10. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SS a 900°C La morfología de los aceptores sintetizados por la técnica sólido-sólido calcinados a 950°C DS2 y SS2, se puede observar en la Figura 12, donde la
muestra DS2 tiene el mayor crecimiento de tamaño de partícula, pero el aceptor SS2 presenta una sinterización más notable respecto al DS2. En este caso, si bien la tendencia del comportamiento se mantiene, por las mismas razones expuestas anteriormente, hay que hacer notar que el crecimiento de la partícula que presentó el aceptor DS2, fue extensamente mayor a lo esperado. Este drástico crecimiento puede ser atribuido al tamaño de partícula del SiO₂ Degussa y al incremento de temperatura de calcinación.



Figura 11. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SI a 950°C

Es importante señalar que el precursor SiO₂ Spectrum provoca que el Li₄SiO₄ sintetizado presente un mayor grado de sinterización, independientemente del método de síntesis utilizado y de la temperatura de calcinación aplicada. Sin embargo, el precursor SiO₂ Degussa promueve un mayor crecimiento del tamaño de partícula del Li₄SiO₄ en función a la temperatura de calcinación pero independiente del método de síntesis utilizado.

En la tabla 4 se aprecia que las muestras DS1 y DI1 presentan tamaño de cristal mayor que el promedio de las otras muestras, el cual fue determinado usando el método de Sherrer. Esto es debido al tamaño del precursor, Deggusa. El Li₄SiO₄ ha sido comúnmente sintetizado usando el tradicional método (SS) (Kato et al., 2002 y López Ortiz et al., 2004). A altas temperaturas, el método sólido-sólido conlleva a un número de problemas incluyendo contaminación, volatilización, falta de control en la micro-estructura y composición.



Figura 12. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por SS a 950°C

Los métodos alternos ofrecen una oportunidad no solo de síntesis de materiales a baja temperatura sino que también la posibilidad de controlar morfología y micro estructura como en el presente trabajo.

Muestra	Fases DRX	% Conversión	d cristal	dp
			nm Sherrer	μm
DS1	Li ₄ SiO ₄	93.4	85.3	122
SS1	Li ₄ SiO ₄	93.0	63.9	8
DI1	Li ₄ SiO ₄	99.5	68.2	15
SI1	Li ₄ SiO ₄ /Li ₂ SiO ₃ /Li ₂ Si ₂ O ₅	39.1	60.3	9
DS2	Li ₄ SiO ₄	88.4	95.9	158
SS2	Li ₄ SiO ₄	94.2	63.9	11
DI2	Li ₄ SiO ₄	94.7	63.8	98
SI2	Li ₄ SiO ₄ /Li ₂ SiO ₃ /Li ₂ Si ₂ O ₅	39.6	63.8	25

Tabla 5. Fases, porciento de conversión, tamaño de cristal y diámetro promedio de partícula, de los aceptores de CO₂

El área superficial BET evaluada de todas las muestras fue menor a $1m^2/g$. Esta área superficial era de esperarse, ya que el significativo crecimiento del tamaño de partícula de las muestras sintetizadas a partir de SiO₂ Degussa y el considerable grado de sinterización de los aceptores preparados utilizando el SiO₂ Spectrum contribuyen a la importante disminución del área superficial específica disponible.

4.3 Evaluación de Absorción de CO₂ en TGA

Se muestran en la Figura 13 las respuestas de TGA, a una concentración de 80% CO_2/Ar , de los aceptores sintetizados a 900°C en donde se puede ver las conversiones con respecto al porcentaje teórico y el reportado recientemente (Kato et al. 2002) En la Figura 14 se presentan la sorción de CO_2 de los aceptores sintetizados a 950°C y a una concentración CO_2/Ar al 80% de CO_2 , en donde se puede comparar con la sorción teórica y la reportada por Kato, et al., 2002.



Figura 13. TGA de Sorción de los Aceptores DI1, DS1, SI1 y SS1

En la tabla 5 se presenta también, los resultados de los aceptores de CO_2 en cuanto a conversión en base a los resultados de TGA. Estos resultados indican que los aceptores con mayores conversiones son las muestras DI1 y DI2, en las que esta sólo la fase activa Li₄SiO₄ y baja sinterización, estos dos últimos son los principales factores que afectan la sorción de esos materiales.

La Figura 15 muestra un análisis en TGA de un ciclo completo de absorción/regeneración, de las muestras DI1 y SI1 a una concentración CO₂/Ar de 80%, las cuales presentan alta y baja conversión respectivamente; esto es atribuido al tamaño de partícula de los precursores empleados Deggusa y Spectrum respectivamente.



Figura 14. TGA de Sorción de los Aceptores DI2, DS2, SI2 y SS2

Adicionalmente la absorción por DI1 y SI1 puede ser comparada con el valor de sorción teórico de Li_4SiO_4 (36.7% peso) y la recientemente reportada por Kato, et al., 2002. Para el caso de DI1 es mejor.





5. Modelación de Datos Experimentales

En este capitulo se presenta la descripción de los modelos matemáticos frecuentemente utilizados en los sistemas de reacción sólido-gas, los cuales son aplicables a la absorción y regeneración de absorbentes de CO₂.

Estos modelos describen diferentes mecanismos de las reacciones sólido-gas, de tal forma que se puede modelar una gran cantidad de absorbentes. Para estos modelos en general se consideran los efectos cinéticos, difusivos y de transferencia de masa, así como aspectos estructurales en la partícula del sólido.

Las reacciones sólido-gas en general se pueden expresar de acuerdo a la siguiente reacción:

$$aA_{(g)} + bB_{(s)} \Leftrightarrow cC_{(g)} + dD_{(s)}$$
(5.1)

En donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos. En la ecuación 5.1, A se refiere al reactante gaseoso y B al aceptor sólido, C y D representan los productos sólidos.

Una de las restricciones mas importantes de los modelos que a continuación se presentan es que tanto la reacción de absorción como la de regeneración son de primer orden con respecto al reactante gaseoso.

Para entender el proceso que toma lugar en toda reacción sólido gas, a continuación se presentan los pasos en que toman lugar en este (Levenspiel, 1972):

- 1. Transferencia del gas reactante desde el seno del gas hasta la superficie del sólido
- 2. Difusión a través de poros del sólido
- 3. Difusión a través de la capa de sólido reaccionado que rodea al reactante sólido sin reaccionar
- 4. Reacción superficial sólido gas
- 5. Difusión del producto gaseoso a través de la capa de sólido reaccionado
- 6. Difusión a través de los poros, hacia la superficie externa de la partícula
- 7. Transferencia de masa desde la superficie del sólido al seno del gas

Hay varias posibilidades para modelar matemáticamente toda esta serie de pasos como se vera a continuación.

5.1 Modelos

5.1.1 Modelo Homogéneo

Este modelo considera la difusividad efectiva del gas mucho menor que la difusividad efectiva de la partícula sólida, por lo que el gas difunde sin resistencia a través de toda la partícula de forma homogénea de tal manera que el sólido se convierte o reacciona progresivamente conforme transcurre el tiempo hasta la conversión total (Figura 16).



Modelo Homogéneo [Levenspiel, 1972]

Figura 16. Modelo Cinético de Conversión Progresiva [Levenspiel, 1972]

5.1.2 Modelo de Disminución de Tamaño de Partícula

En reacciones como en la combustión de carbón, un modelo que resulta adecuado para describir este fenómeno es el de disminución de tamaño de partícula, en este proceso conforme reacciona la partícula, los productos de reacción se desprenden en forma de gas provocando una perdida de materia por volatilización hasta que la partícula prácticamente desaparece. En este fenómeno no se tiene difusión hacia el interior de la partícula, sino que únicamente se tiene una reacción en la superficie exterior y de forma inmediata se liberan los productos de reacción (Figura 17).





5.1.3 Modelo Heterogéneo



Figura 18. Modelo Cinético de Núcleo sin Reaccionar [Levenspiel, 1972]

Los modelos heterogéneos de núcleo decreciente Figura 18, y de grano Figura 19, son los utilizados comúnmente (Levenspiel, 1972) para describir reacciones sólido gas en las que se tiene una fase distinguible sólida entre los productos de reacción y de reactante. Se les denominan heterogéneos debido a que existen regiones al interior del sólido en las que la concentración del gas reactante cambia de forma significativa al interior de la partícula. También, estos modelos se pueden denominar estructurales, ya que toman en cuenta la evolución de la estructura del sólido, considerada como partícula o grano Figura 19, (Szekely, 1976).

Los pasos que involucra el modelo de núcleo decreciente, a través de una reacción sólido-gas ocurren de manera consecutiva como se describe en la Figura 18. Primeramente ocurre la difusión del gas a través de la película gaseosa que rodea a la partícula. Enseguida el gas se difunde a través de la capa formada por los productos de reacción. Una vez que el gas se ha difundido hasta el núcleo de reacción, se inicia la reacción superficial sólido-gas. Como paso siguiente, los productos de reacción a continuación se difunden desde el interior hasta la superficie exterior de la partícula, y finalmente los productos gaseosos de la reacción se difunden a través de la partícula incorporándose al seno del gas reactante.

Por otra parte en el modelo heterogéneo de grano, representado en la figura 19, se tiene además de las etapas anteriormente mencionadas, resistencias tanto interpartícular como intrapartícular, proporcionando información que ayuda a relacionar los diversos problemas difusionales con propiedades especificas del sólido como por ejemplo la porosidad y tamaño de partícula, entre otras.



Figura 19. Modelo de grano: a) velocidad controlada por todas las resistencias (difusión en poros, cinética y en capa de producto), b) controlada por cinética, c) controlada por difusión en poro intergranular (Szekely, 1976).

5.2 Selección del Modelo

Una condición indispensable de un modelo cinético de avance de reacción sólido gas es que debe adecuadamente predecir los fenómenos que ocurren en la conversión progresiva de los sólidos a describir. Si los datos experimentales no son satisfactoriamente descritos por el modelo elegido, entonces el modelo seleccionado no representa adecuadamente a la reacción sólido gas.

El requerimiento de un buen modelo, es que éste proporcione una representación adecuada de la realidad, y que pueda ser tratado sin demasiadas expresiones matemáticas complejas (Levenspiel 1972).

Para la reacción sólido-gas que se presenta en esta investigación, captura de CO_2 por el Li₄SiO₄, es probable el considerar ciertas restricciones como: partículas homogéneas, cinética de primer orden respecto al gas y una forma

esférica de las partículas. Por otro lado también se pueden considerar ciertas observaciones detectadas durante la evaluación experimental de la reacción estudiada como: evidentes problemas difusionales observados en los termográmas de absorción de CO₂ (TGA), ausencia de formación de granos o pellets en el material y formación de productos sólidos de reacción. Todas estas consideraciones nos llevan a proponer el modelo de núcleo decreciente, como modelo seleccionado para estudiar los fenómenos que ocurren en la reacción sólido-gas de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄.

5.3 Modelo General con Gradientes Interpartículares e Intraparticulares

La solución para el modelo de núcleo decreciente es una solución aproximada del modelo general de gradientes interpartículares e Intraparticulares, ya que se imponen restricciones considerables como se describe a continuación al obtener la solución particular que permite conocer el perfil de concentración en la partícula conforme transcurre el tiempo.

Los pasos que se han considerado en la etapa de absorción, siguiendo la nomenclatura de la ecuación (5.1) son los siguientes:

1 Difusión de gas (A) a través de la película en la superficie de la partícula

2 Penetración y difusión de gas (A) a través del producto de reacción

3 Reacción del gas (A) con el sólido en la superficie del núcleo de reacción

Cuando la partícula esta en un estado isotérmico, únicamente hay balance de materia, el balance diferencial del reactivo gaseoso (A), mas un término de acumulación para el proceso transitorio lo tenemos en la ecuación 5.2

$$\partial \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon C_{AS}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{eA} r^2 \frac{\partial C_{AS}}{\partial r} \right) - r_A \rho_s \tag{5.2}$$

Donde:

C_{As} = Concentración de A en el sólido

 ϵ = Porosidad

D_{eA} = Difusividad efectiva del gas

ρ = Densidad del sólido

r_A = Cinética de reacción del gas

r = radio de la partícula (considerada como esférica)

La ecuación de continuidad para el componente de reacción de la fase sólida se presenta en la ecuación 5.3

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = r_S \rho_S \tag{5.3}$$

Donde:

 $r_s = aK_sC'_{As}C_{so}$

C_s = Concentración del sólido

C_{so} = Concentración inicial del sólido

A= número de moles de la fase gaseosa

 k_s = Constante de velocidad en la superficie de reacción, que es relacionada con el volumen de la partícula por k o kp_s

Las restricciones que se consideran para obtener la solución aproximada del modelo de núcleo decreciente son las siguientes:

ε = Porosidad constante

D_{eA} = Difusividad efectiva de gas en el sólido constante

 $r_A = k_g C_A$ Cinética de primer orden respecto al reactivo gaseoso

kg = Constante de velocidad en el gas

Asumiendo que la concentración de gas no varía con el tiempo, es decir que permanezca en estado pseudo-estacionario, la ecuación 5.2 puede ser simplificada a:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_A r^2 \frac{\partial C_{As}}{\partial r} \right) = 0$$
(5.4)

En estado Pseudo estacionario

$$\varepsilon_{s} \left(\frac{\partial C_{As}}{\partial t} \right) = 0 \tag{5.5}$$

Esta condición siempre es satisfecha para reacciones sólido-gas, pero no necesariamente para reacciones sólido-líquido.

El modelo general describe dos etapas para que la conversión de la partícula sea total

La 1^a etapa considera la reacción química hasta que la concentración de material sólido disponible es cero ($C_s = 0$), en la superficie de la partícula.

En la 2^a etapa se involucra únicamente la difusión de gas a través de la región del producto de reacción (capa de ceniza), hasta el frente de reacción.

En el caso de la solución para el modelo homogéneo puede ser obtenida a partir del modelo general, ya que este involucra únicamente una reacción química, como se explico anteriormente, este modelo no considera resistencia difusional al gas llevando así a una simplificación del problema. Sin embargo esta simplificación es poco útil en aquellos casos en los que es necesario obtener información acerca de fenómenos difusionales.

En el modelo de núcleo decreciente (heterogéneo) debido a que la difusividad efectiva del gas es mucho menor que la difusividad efectiva del sólido ($D_{eA} \ll D'_{eA}$), la velocidad de reacción es mucho mayor que la difusión de gas hacia el interior de la partícula.

Esto provoca que el sólido oponga una elevada resistencia difusional, formándose así una frontera por lo que la reacción está confinada a una región estrecha entre la superficie del núcleo de reacción y los productos sólidos de reacción, haciendo una analogía de cierta manera a comparar con lo que sucede al estar quemando un cigarro donde el fuego consume el tabaco y se observa la frontera entre ambas fases.

Con las restricciones impuestas al modelo, el balance de materia para la fase gaseosa esta dada por la ecuación (5.4) y para la fase sólida por la ecuación (5.3)

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{eA} r^2 \frac{\partial C_{As}}{\partial r} \right) = 0$$
(5.4)

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = r_s \rho_s \tag{5.3}$$

Las condiciones iniciales para la resolución del modelo son las siguientes:

t = 0

$$C_{AS} = C_{ASO}$$

(5.6)

$$C_{S} = C_{SO} \tag{5.7}$$

las condiciones en la frontera están dadas por:

$$D_A \left(\frac{\partial C_{As}}{\partial r}\right)_{r.=R.} = k_g \left(C_A - C_{As}^s\right)$$
(5.8)

$$D'_{A}\left(\frac{\partial C_{As}}{\partial r}\right)_{r} = r_{c} = ak_{s}C'_{As}C_{so}$$
(5.9)

En donde el apostrofe (') denota la condición en el producto de reacción (ceniza)

Ishida y Wen (1968) resolvieron la ecuación (5.4) para las condiciones propuestas (Froment-Bischoff, 1990), de tal manera que:

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} = 0 \tag{5.10}$$

$$D'_{A} \frac{\partial C'_{As}}{\partial r} = D_{A} \frac{\partial C_{As}}{\partial r}$$
(5.11)

Para reacciones que obedecen cinéticas de orden cero, primer orden y pseudo primer orden respecto a la fase gaseosa, el perfil de concentración en la superficie de la partícula se obtiene a partir de la siguiente ecuación:



Figura 20. Representación del radio interior y exterior de la partícula

$$\frac{C_{AS}^{s}}{C_{A}} = \frac{1}{\theta_{e}} \frac{Sinh(\Phi\xi)}{\xi Sinh(\Phi)}$$
(5.12)

Donde

$$\Phi = R \left(\frac{k \rho_s C_{so}^{1/2}}{DA} \right)^{1/2}$$
(5.13)

$$\theta_e = 1 + \left(\frac{D_A}{k_g R}\right) (\Phi Coth \Phi - 1)$$
(5.14)

La ecuación para encontrar el perfil de concentración en la superficie exterior de la partícula, puede simplificarse ya que:

$$r = R \tag{5.15}$$

$$\xi = \frac{r}{R} \tag{5.16}$$

$$\boldsymbol{\xi} = 1 \tag{5.17}$$

Quedando de la siguiente manera:

$$\frac{C_{As}^s}{C_A} = \frac{1}{\theta_e} \tag{5.18}$$

Diferenciando con respecto a r, cuando r = R y multiplicando por D_A se obtiene la siguiente expresión

$$D_A \frac{\partial C_{As}}{\partial r} |_R = \frac{D_A C_{As}^s}{R} (\Phi Coth \Phi - 1)$$
(5.19)

Sustituyendo esta derivada en la condición de frontera ecuación (5.9), que describe como avanza la difusión de gas conforme se da la reacción química en la superficie del núcleo de reacción

$$D'_{A} \frac{\partial C'_{As}}{\partial r} = ak_{s} C'_{As} C_{so}$$
(5.20)

Considerando valores grandes de Φ ya que $\Phi Coth\Phi - 1 = 1$ la siguiente ecuación se reduce a $\Phi Coth\Phi - 1 = \Phi$ y despejando k_s obtenemos

$$k_{s} = \left(\frac{D_{A}k\rho_{s}}{a^{2}C_{so}}\right)^{1/2}$$
(5.21)

Integrando dos veces la ecuación de continuidad para la fase gaseosa y aplicando las condiciones de frontera, se puede encontrar el perfil de concentración de gas en el interior el sólido:

$$C'_{As} = (C'_{As})_{r=r_c} + B\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_c}\right)$$
 (5.22)

Donde B es la constante de integración en el frente de reacción ($r = r_c$), y de acuerdo a la condición de frontera (5.9) tenemos:

$$D'_{A}\left(\frac{\partial C_{As}}{\partial r}\right)_{r_{.}} = r_{C} = ak_{s}C'_{As}C_{so}$$
(5.9)

$$\frac{C'_{AS}}{CA} = \frac{\left(1 + \frac{D'_A}{k_s C_{so} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_c}}{\left(1 + \frac{D'_A}{ak_s C_{so} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D'_A}{k_g R}\right) \frac{1}{R}}$$
(5.23)

La concentración de A en el frente de reacción es obtenida para $r = r_c$ de la ecuación anterior:

El tiempo requerido para que el frente de reacción se mueva de la superficie a una distancia r_c del centro de la partícula es obtenida combinando la ecuación de continuidad para el componente reactante sólido, con la condición de la igualdad de flujos en ambos lados de la frontera de la reacción

$$D'_{A} \frac{\partial C'_{As}}{\partial r} = D_{A} \frac{\partial C_{As}}{\partial r}$$
 (5.11)

Tenemos

$$ar_{s} = D'_{A} \left(\frac{\partial C'_{As}}{\partial r} \right)_{r} = r_{c}$$
(5.24)

La transición del cambio de la velocidad basada en la superficie al cambio de la concentración basada en el volumen, requiere una ligera adaptación:

$$-a\frac{d\left(\frac{C_{so}4\pi r_{c}^{3}}{3}\right)}{dt} = \left(4\pi r_{c}^{2}\right)D'_{A}\left[\frac{\partial C'_{As}}{\partial r}\right]_{r=r_{c}}$$
(5.25)

Y con $\frac{\partial \dot{C}A_s}{\partial r}$ de la siguiente ecuación

$$\frac{C'_{AS}}{CA} = \frac{\left(1 + \frac{D'_A}{k_s C_{so} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_c}}{\left(1 + \frac{D'_A}{a k_s C_{so} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D'_A}{k_g R}\right) \frac{1}{R}}$$
(5.26)

Reacomodando la ecuación la cual puede ser expresada de la siguiente forma:

$$aC_{so}\frac{dr_{c}}{dt_{.}} = -\frac{D'_{A}C_{A}\frac{1}{r_{c}^{2}}}{\left(1 + \frac{D'_{A}}{ak_{s}C_{so}r_{c}}\right)\frac{1}{r_{c}} - \left(1 - \frac{D'_{A}}{k_{g}R}\right)\frac{1}{R}}$$
(5.27)

Por lo tanto

$$dt_{.} = -\frac{\left(aC_{S0}\right)\left(\left(1 + \frac{D'_{A}}{ak_{s}C_{so}r_{c}}\right)\frac{1}{r_{c}} - \left(1 - \frac{D'_{A}}{k_{g}R}\right)\frac{1}{R}\right)dr_{c}}{D'_{A}C_{A}\frac{1}{r_{c}^{2}}}$$
(5.28)

Integrando esta ecuación para un tiempo t, y de manera general para una conversión de partícula a un r determinado

$$\int_{0}^{t} dt = \int_{R}^{r} -\frac{\left(aC_{S0}\right)\left(\left(1 + \frac{D'_{A}}{ak_{s}C_{so}r_{c}}\right)\frac{1}{r_{c}} - \left(1 - \frac{D'_{A}}{k_{g}R}\right)\frac{1}{R}\right)dr_{c}}{D'_{A}C_{A}\frac{1}{r_{c}^{2}}}$$
(5.29)

Finalmente tenemos

$$t_{.} = \frac{aRC_{so}}{C_A} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{k_g} - \frac{R}{D'_A} \right) \left(1 - \frac{r_c^3}{R^3} \right) + \frac{R}{2D'_A} \left(1 - \frac{r_c^2}{R^2} \right) + \frac{1}{ak_s C_{so}} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \right]$$
(5.30)

De aquí que, el tiempo requerido para completar la conversión total de la partícula se encuentra cuando $r_c = 0$, de tal manera que la ecuación anterior puede ser simplificada:

$$t^{*} = \frac{aRC_{so}}{C_{A}} \left(\frac{1}{3k_{g}} + \frac{R}{6D_{A}^{'}} + \frac{1}{ak_{s}C_{so}} \right)$$
(5.31)

Los tres términos dentro del paréntesis, representan las tres resistencias involucradas en el proceso.

Cuando la velocidad es controlada únicamente por la transferencia de masa a través de la película externa, tanto la resistencia que presenta la reacción química como la de difusión, no son significativas, y solo un término es dominante en el proceso

$$t_{.} = \frac{aRC_{SO}}{3C_{A}k_{g}}X$$
(5.32)

Donde X es la conversión definida como

$$X_{.} = \frac{1 - \left(\frac{M}{M_{0}}\right)_{t}}{1 - \left(\frac{M}{M_{0}}\right)_{f}}$$
(5.33)

Cuando la difusión a través del producto de reacción controla la velocidad de conversión de partícula a producto, los términos correspondientes a las resistencias de transferencia de masa así como la de reacción química se pueden despreciar y solamente tenemos el siguiente término

$$t_{.} = \frac{aR^{2}C_{SO}}{6D_{A}C_{A}} \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right]$$
(5.34)

De la misma manera para el caso en que la resistencia por reacción química controla la conversión se tiene únicamente el término

$$t_{.} = \frac{R}{k_{s} C_{A} C_{so}} \left[1 - (1 - X)^{1/3} \right]$$
(5.35)

Por lo tanto, el tiempo total para que la partícula se convierta completamente, esta dado por la suma de cada una de las resistencias individuales

$$t_{total} = t_{pelicula-superficial} + t_{producto-de-reacción} + t_{reacción-del-núcleo}$$

$$t_{total} = \frac{1}{S_m} X + \frac{1}{S_g} \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] + \frac{1}{S_r} \left[1 - (1 - X)^{1/3} \right]$$
(5.36)

Donde los coeficientes S_m, S_g y S_r están dados por

$$S_m = \frac{3C_A k_g}{aRC_{SO}} = \frac{bkm_A C_{A_0}}{\tau(1-\varepsilon)\rho_S}$$
(5.37)

$$S_g = \frac{6D'_A C_A}{aR^2 C_{SO}} = \frac{6bD_g C_{A_0}}{r_g^2 \rho_S}$$
(5.38)

$$S_r = \frac{k_s C_A C_{so}}{R_{\cdot}} = \frac{bk C A_0}{r_g \rho_S}$$
(5.39)

Los parámetros usados para analizar la cinética, pueden ser determinados experimentalmente o estimados por técnicas descritas en la literatura (Maron-Pruton y Levenspiel 1990). Estos valores son usados en el procedimiento del ajuste de la ecuación resultante del modelo a los datos experimentales.

De la ecuación (1.9) el coeficiente estequiométrico b puede ser calculado de la absorción de CO_2 por el Li₄SiO₄, el cual esta expresado como:

$$1Li_4SiO_4 + 1CO_2 = 1Li_2CO_3 + 1Li_2SiO_3$$
 (1.9)

Por lo tanto, b toma el valor de 1.

La densidad del Li₄SiO₄ se calculó mediante un picnómetro, utilizando el principio de Arquímedes

$$\rho = \frac{g \, de \, muestra}{V_T - \left(\frac{(peso \, picn \acute{o}metro + muestra + volumen) - g \, de \, muestra}{\rho \, del \, agua}\right)}$$
(5.40)

Donde V_T es el volumen del agua mas los gramos de muestra.

La concentración de gas en el bulk (C_{Ao}), fue calculado por la ley del gas ideal como

$$C_{A_0} = \frac{C_A P_.}{1000 RT_.}$$
(5.41)

Donde C_A = Concentración del reactivo gas mol/cm³, P es la presión total en atmósferas, T es la temperatura absoluta y *R*, es la constante de los gases ideales (*R* = 0.082 lt-atm/mol-K). La conversión fraccional fue calculada con la siguiente expresión

$$X_{.} = \frac{1 - \left(\frac{M}{M_{0}}\right)_{t}}{1 - \left(\frac{M}{M_{0}}\right)_{f}}$$
(5.33)

Donde X y (M/M_0) son la conversión y masa (adimensional) a un tiempo t, respectivamente, y $(M/M_0)_f$ es la masa final (adimensional).

Los parámetros adicionales usados en el modelado experimental, se describen en los siguientes capítulos. Esos parámetros son: Constante de velocidad intrínseca k_s, y constante de velocidad para la fase gas k_g.

- C_A = Concentración del reactivo gas, mol/cm³.
- C_{Ao} = Concentración inicial de gas mol/cm³.
- $D'_{A} = D_{g} = Coeficiente de difusión del gas cm²/seg.$
- C_{So} = Concentración inicial del sólido, mol.
- k = Constante de velocidad por unidad de superficie seg⁻¹.
- k_g = Constante de velocidad para la fase gas, seg⁻¹.
- k_s = Constante de velocidad intrínseca por unidad de volumen, seg⁻¹.
- ρ_{s} = Densidad molar del sólido mol/cm³
- R = Diámetro de la partícula cm.
- r = Radio de una partícula individual cm.
- τ = Espesor de la partícula cm.
- ϵ = Porosidad
- X = Conversión fraccional del reactivo sólido, adimensional.
- b = Coeficiente estequiométrico para la ecuación H.

5.4 Procedimiento para la Modelación Cinética

La modelación cinética se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la Figura 21. La primera etapa corresponde a la parte experimental correspondiente a la absorción de CO₂ por el aceptor y evaluada en TGA bajo las condiciones previamente determinadas de acuerdo al análisis termodinámico del sistema de reacción descrito en el capítulo 2.



Figura 21. Procedimiento Para la Experimentación Cinética

A partir de los termogramas obtenidos y empleando el método de velocidades iniciales, el cual permite conocer la velocidad de reacción, se puede determinar directamente la ecuación cinética de velocidad, la cual se manipula algebraicamente y a partir de la concentración y velocidad de reacción, se obtiene gráficamente el orden de reacción \mathbf{n} , finalmente con este dato utilizado

en la ecuación cinética, se encuentra de forma gráfica la constante de velocidad k.

Una vez conocida la constante de velocidad, de la ecuación de Arrhenius se obtiene la energía de activación aparente **Eaa** y el factor de frecuencia **A**. En este capitulo esta **A**, es diferente a la empleada en la resolución del modelo de disminución de núcleo de reacción.

Si el valor obtenido de **Eaa** es menor a 20 kcal/mol, el cual corresponde a una energía de activación típica en una reacción química, existen fuertes problemas difusionales por transferencia de masa, por lo que es necesario modificar el sistema de reacción para disminuir estos problemas.

Si este valor es mayor o igual a 20 kcal/mol, puede ser que la conversión de la partícula se deba únicamente a la reacción química, pero no se sabe con certeza si esta corresponde a la energía de reacción intrínseca, ya que pueden existir problemas difusionales los cuales estén enmascarados o aparentados en ese valor de energía, lo que originaria un resultado falso.

El paso que nos permite desenmascarar tales problemas, se puede obtener modelando matemáticamente la reacción sólido-gas.

El siguiente paso consiste en el ajuste de los datos de los termográmas experimentales a la ecuación obtenida de la solución del modelo de núcleo decreciente, de tal manera que nos permita obtener los valores de cada una de las resistencias involucradas en la reacción sólido-gas.

A partir de estos valores es posible conocer el paso determinante de la reacción (**RDS**), ya que estos nos permiten conocer qué resistencia es la que domina la conversión de la partícula, y obtener así los parámetros cinéticos como constante de velocidad de reacción en el sólido \mathbf{k}_s , y el coeficiente difusional en el sólido **Dg.** A partir del valor de \mathbf{k}_s , y de la ecuación de Arrhenius es posible encontrar la energía de activación intrínseca **Eai**, la cual se refiere a la energía de reacción en el súlido **X**.

Si el valor de energía de activación intrínseca es mayor que el de la energía de activación aparente, **Eai > Eaa** esto nos indica que se tienen problemas difusionales fuertes por lo que se deben modificar las propiedades físicas del material para disminuir dichas limitaciones.

Cuando el valor de **Eaa > Eai**, el modelo propuesto no representa satisfactoriamente el fenómeno que esta ocurriendo. Así que puede ser que empleando un modelo con un mayor grado jerárquico, sea posible obtener datos que nos permitan entender adecuadamente el sistema de reacción.

Si tanto los valores obtenidos de **Eaa** como el de **Eai** son aproximadamente iguales, el proceso estará dominado en su mayoría por la reacción química, de manera que las resistencias por transferencia de masa y difusional, no son significativas en el proceso.

6. Experimentación de Modelación Cinética

6.1 Metodología

A partir de datos obtenidos por análisis termodinámico del sistema de reacción, y con ayuda de una gráfica de presión parcial de CO₂ contra temperatura obtenida por medio del programa HSC Chemistry 5.1 (Figura 22), fue posible determinar el rango de temperatura y concentración en el cual se evaluó la cinética de absorción de CO₂.



Figura 22. Presión Parcial de CO₂ vs Temperatura

Los parámetros que se utilizaron para efectuar las pruebas de absorción en TGA se encuentran descritos en la tabla 6.

Los gases empleados en la evaluación de sorción de CO₂ del Li₄SiO₄ por termogravimetría (TGA) fueron de gases comprimidos de alta pureza los cuales se obtuvieron de cilindros comerciales.

El Li₄SiO₄ empleado como absorbente, fue sintetizado por el método suspensión impregnada en laboratorios de CIMAV. Aproximadamente 20 mg de muestra se depositó en el porta muestras del reactor, inmediatamente se introduce gas

inerte (Ar) y se cierra el reactor, este a su vez es calentado de 25°C a la temperatura de reacción con una rampa de calentamiento a una velocidad de 15°C/min. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, el gas reactivo se introduce con un flujo de 150cm³/min. Finalmente, 60 minutos después, los gases se retiran y el reactor es enfriado.

Identificación	°C	Concentración (%) CO ₂ /Ar
A50	550	50
A65	550	50
A80	550	50
B50	600	65
B65	600	65
B80	600	65
C50	650	80
C65	650	80
C80	650	80

Tabla 6 Condiciones de Operación de las Pruebas de Absorción de CO2

6.2 El método de Velocidades Iniciales

Los datos provenientes de un termograma de M/M_0 contra el tiempo de reacción, son razonablemente lineales para un periodo de tiempo después del inicio de la reacción. En este periodo de tiempo en donde el perfil de cambio de M/M_0 vs t es lineal la pendiente de esta línea recta es proporcional a la velocidad inicial de reacción, la cual fue evaluada para cada prueba de absorción de CO₂ descritas en la Tabla 6.

Cualquier análisis que requiera de la pendiente para obtener resultados es susceptible de error. Sin embargo, los datos obtenidos son suficientemente exactos para permitir conclusiones razonables de los gráficos Figura 23.



Figura 23. Método de Velocidades Iniciales

La velocidad inicial fue evaluada en la porción de la línea recta de M/M₀ contra t usando la siguiente expresión

 $-r_A = \text{pendiente} = \Delta(M/M_0)/\Delta t$

Donde:

 r_A = Velocidad de reacción (s⁻¹)

M₀ = Masa inicial de la muestra al comienzo de la reacción (mg)

M = Masa de la muestra (mg), después del inicio de la reacción

M/M₀ = Relación del cambio de masa (adimensional)

t = Tiempo de reacción

6.3 Ley de Velocidad y Orden de Reacción

La velocidad de una reacción química depende de la cantidad disponible de reactivos, o más exactamente, de su concentración. Así, para una reacción del tipo:

$$R_1 + R_2 = \text{productos} \tag{6.1}$$

La ecuación que relaciona la velocidad del proceso con la concentración de los reactivos se puede obtener experimentalmente, y se escribe en forma genérica como:

$$r_{A} = k [R_{1}]^{n1} [R_{2}]^{n2}$$
(6.2)

Donde k es una constante y n_1 y n_2 son los coeficientes numéricos. Esta ecuación constituye la llamada ley de velocidad.

El exponente n_1 recibe el nombre de orden de la reacción respecto del reactivo R_1 y el exponente n_2 respecto del reactivo R_2 . El orden total viene dado por la suma de ambos $(n_1 + n_2)$.

Los órdenes n_1 y n_2 no coinciden necesariamente con los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada y su determinación se efectúa de forma experimental. Para ello se estudia cómo varía la velocidad de la reacción con la concentración del reactivo considerada, y a partir de los datos obtenidos se construye la gráfica correspondiente, y se determina su ecuación empírica; esta ecuación será del tipo:

$$\mathbf{r}_{\mathsf{A}} = \mathbf{k}[\mathsf{R}]^{\mathsf{n}} \tag{6.3}$$

Siendo n el orden parcial de la reacción respecto del reactivo R. La constante de proporcionalidad k se denomina constante de velocidad y su dependencia con la temperatura sigue la ley de Arrhenius, la cual esta dada por la siguiente expresión:

$$k = Ae^{(-Ea/RT)}$$
(6.4)

Donde A es el factor de frecuencia, Ea es la energía de activación de la reacción, *R* la constante de los gases y T la temperatura absoluta en grados kelvin. Esta expresión se ajusta bien a los resultados experimentales en un amplio rango de temperaturas y se considera como una primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética (Maron-Pruton, 1992).

De la expresión anterior podemos ver que a temperatura constante cuanto mayor es la Ea, más pequeña será la constante de velocidad y por lo tanto más lenta será la velocidad de reacción. Por el contrario velocidades de reacción rápidas tendrán una Ea pequeña.

6.4 Resultados Experimentales de Cinética de Reacción

6.4.1 Efecto del Flujo de Gas

La velocidad de flujo volumétrico fue variada de 100 a 200 cm³/min a fin de determinar el efecto del cambio de velocidad de flujo volumétrico con respecto a la velocidad de reacción. Esto fue realizado con objetivo de disminuir al máximo las limitaciones de transferencia de masa externa. Se dice que en la región de flujo volumétrico donde la variación de la velocidad de reacción es despreciable se puede considerar que el sistema se encuentra libre de limitaciones cinéticas por transferencia de masa externa (Fromment y Bischoff, 1990).

Con este fin, se realizaron pruebas usando concentraciones de 40, 60 y 80% CO₂ a 600°C. A partir de los datos generados (no presentados en el texto) se determinó que la velocidad de reacción fue casi la misma a la velocidad de flujo para el rango de 100 a 200cm³/min. Específicamente, para flujos mayores o iguales a 150cm³/min la velocidad inicial de reacción no presenta cambios significativos y debido a esto, se eligió este flujo para el análisis cinético.

6.4.2 Efecto de la Concentración del Gas

La Figura 24 muestra el efecto de la concentración de CO_2 (50, 65 y 80% CO_2), a 650°C, y un flujo de 150cm³, pruebas C50, C65 y C80. A partir de los datos experimentales se encontró que la concentración de CO_2 ejerce un fuerte efecto en la velocidad de absorción, ya que ésta se incrementó significativamente para cada concentración de gas de acuerdo a los cambios de concentración efectuados de acuerdo.



Figura 24. Efecto de la Concentración de CO₂ a 650°C y 150cm³

6.4.3 Orden de Reacción

La Figura 25 muestra una gráfica de logaritmo de la velocidad inicial contra el logaritmo de la concentración de CO_2 . La pendiente de la regresión lineal es igual al orden de reacción con respecto al CO_2 (550, 600 y 650°C).

El rango en el que se encuentran los valores correspondientes al orden de reacción, varían de 1.09 a 550°C, 1.11 a 600°C a 1.12 a 650°C, con un promedio de 1.1 para las tres temperaturas. Del análisis de la Figura 25, el valor promedio del orden de reacción es de 1.1. La determinación de coeficientes de las regresiones lineales para cada temperatura, fueron muy cercanos a uno, confirmando una cinética global de primer orden con respecto al gas. La desviación de 0.1 en el orden de reacción encontrada puede deberse a la variación intrínseca experimental del sistema de reacción, particularmente a valores pequeños de concentración de CO_2 y a variaciones de flujo volumétrico de los rotámetros empleados.



Figura 25. Determinación del Orden de Reacción

6.4.4 Efecto de la Temperatura

La velocidad de reacción como función de la temperatura, presenta un importante efecto para el rango de 550 a 650°C. Este puede observrse en la Figura 26 donde la velocidad de reacción se grafica contra las concentraciones 50, 65 y 80% V de CO_2 .

Con n = 1 para cada isoterma, de la ecuación cinética se obtiene la constante de velocidad **k**, la cual es el valor de la pendiente de cada isoterma al graficar concentración **C** contra velocidad de reacción $-\mathbf{r}_{A}$.

A partir de la pendiente resultante para los datos experimentales, correspondientes a las temperaturas 550, 600 y 650°C, para las tres concentraciones los valores de la constante de velocidad fueron 8.6×10^{-5} , 1.8×10^{-4} y 3.38×10^{-4} s⁻¹, respectivamente Figura 26.

La ecuación de Arrhenius se obtiene graficando 1/T contra ln k como se muestra en la Figura 27. La pendiente resultante de la línea recta de esta grafica es igual a la energía de activación aparente o global de la reacción de absorción de CO_2 para el Li₄SiO₄, la cual fue de 22.5 kcal/mol. Esta energía de activación pertenece a la energía necesaria para la formación o destrucción de enlaces químicos, de manera que es posible que la reacción química este controlando el proceso de absorción ya que este valor es mayor a 20 kcal/mol (Fromment y Bischoff, 1990).



Figura 26. Determinación de la Constante de Velocidad



Figura 27. Energía de Activación Aparente

De la pendiente de la grafica de Arrhenius, la ecuación de velocidad, basada en las velocidades iniciales para la absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ puede ser escrita como

$$r_{\rm CO2} = 86.4 e^{(-22.5/RT)} C_{\rm CO2}$$
(6.5)

Donde r_{CO2} tiene unidades (s⁻¹), T es la temperatura absoluta, *R* es la constante de los gases (1.987 cal/g*mol*K), y C_{CO2} es la concentración de CO₂ en fracción molar del gas.

7. Resultados de Modelación

En el capitulo 5 se presentó el desarrollo matemático del modelo de núcleo decreciente y los parámetros involucrados necesarios que se usaran para ajustar los resultados experimentales. El presente capitulo detalla los resultados del ajuste del modelo a estos datos experimentales.

Mediante la sustitución de los valores b = 1 (coeficiente estequiométrico de la reacción), $\rho_s = 3.5$ gmol/cm³ (densidad del Li₄SiO₄) y r = 0.007cm (radio promedio del tamaño de partícula equivalente del Li₄SiO₄) en la ecuación (5.36), en donde el tiempo esta expresado en minutos y en el capitulo 5 se expresó de la siguiente manera:

$$t_{total} = \frac{1}{S_m} X + \frac{1}{S_g} \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] + \frac{1}{S_r} \left[1 - (1 - X)^{1/3} \right]$$
(5.36)

Esta ecuación (5.36) fue ajustada a cada uno de los datos experimentales de conversión, X, contra el tiempo de reacción, t, usando la sección de optimización del programa Origin versión 3 (1993). Este software minimiza la diferencia entre valores experimentales de tiempo t, a una conversión dada y calcula el valor de t, por ajuste de los valores de S_r, S_g y S_m.

Los resultados de los ajustes a la ecuación (5.36) se presentan en la tabla 7 donde se muestran los ajustes y el error correspondiente obtenido. Por ejemplo, el valor de S_r en la prueba A80, es 0.24526 ± 0.003 con una desviación estándar igual a 0.01657. Para las otras pruebas los mejores valores son presentados de la misma forma.

	Sr		Sg		S _m		
Prueba	Mejor	± Err	Mejor	± Err	Mejor	± Err	Chi^2
	ajuste	estandar	ajuste	estandar	ajuste	estandar	
A50	0.0295	0.00014	0.07512	0.00236	4.93455	11.77577	0.02061
A65	0.12493	0.00053	0.27698	0.00429	8.00011	94.67745	0.00098
A80	0.24526	0.003	0.54929	0.01499	11.20485	13.28741	0.01657
B50	0.03062	0.00119	0.0826	0.00093	17.11346	226.46353	0.01915
B65	0.09447	0.0004	0.30129	0.21769	13.25917	606.76174	0.0032
B80	0.29425	0.3118	0.70007	0.00142	11.10422	29.58035	0.00415
C50	0.04328	0.00013	0.09142	0.0035	18.32155	7.17846	0.00086
C65	0.13553	0.04653	0.38589	0.00287	2107645	1365.93975	0.00688
C80	0.46958	0.26809	0.80297	0.06107	15.82683	123.40753	0.00017

Tabla 7 Valor de parámetros obtenidos por optimización usando laecuación (5.36)

Los parámetros con errores relativamente pequeños, indican que las resistencias por difusión y reacción química, juegan un rol muy importante en la determinación de la cinética. Para los parámetros con error relativamente grande, implica que los valores pueden variar en un amplio rango sin algún cambio significativo al final del ajuste, en otras palabras, esos parámetros no contribuyen significativamente a la resistencia total.

También de la Tabla 7 es evidente que la resistencia por transferencia de masa es mínima, de manera que se puede excluir de la ecuación (5.36). Por ejemplo, para la muestra A50, se tomaron los mejores valores de forma que la ecuación resultante puede ser expresada como

$$t = \frac{1}{6.9X10^{10}C_A e^{(-26954/RT)}} \left(1 - (1 - X)^{1/3}\right) + \frac{1}{4.6X10^{10}C_A e^{(-24724/RT)}} \left(1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)\right)$$
(6.6)

En donde la concentración C_A esta dada por la ley del gas ideal para cada prueba en unidades de mol/cm³.

La Figura 28 muestra una comparación entre la curva de conversión contra el tiempo experimental y la predicción del modelo para la prueba A50, utilizando la ecuación (6.6).



Figura 28. Comparativo del Modelo con los Datos Experimentales

En la Figura 28 se puede observar que el grado de predicción es bastante alto entre los valores experimentales y el modelo obtenido, lo cual confirma que el modelo seleccionado (núcleo decreciente) representa de forma adecuada a los fenómenos que toman lugar en la sorción de CO₂ por el Li₄SiO₄.

La Figura 29 presenta la contribución de las resistencias mas importantes, de acuerdo a los resultados obtenidos por el modelo empleado, donde la resistencia tanto de la reacción química, A(X), como de difusión intraparticular, B(X), como función de la conversión del reactivo sólido. En esta grafica las resistencias por la reacción química A(X) y difusión en la partícula B(X), están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$A(X) = \frac{\left(1 - \left(1 - X\right)^{1/3}\right)}{S_R t_{.}}$$
(6.7)

$$B(X) = \frac{\left(2(1-X)+1-3(1-X)^{2/3}\right)}{S_g t_{.}}$$
(6.8)



Figura 29. Paso Determinante de la Reacción (RDS)

Los resultados de la Figura 29 muestran que la resistencia por reacción química es la más importante en la determinación de la velocidad de reacción. La reacción química contribuye significativamente con un 80% de la resistencia total y únicamente al final de la conversión, la resistencia por difusión contribuye con un 20%. Por lo tanto se puede concluir que el paso determinante de la reacción es la resistencia a la reacción química.

Tabla o constante intrinseca de velocidad (Ks)						
Constante	Concentración	Temperatura (°C)				
de velocidad						
Intrínseca	(%)	550	600	650		
Ks	50	0.086123734	0.100955764	0.150867815		
	65	0.280559011	0.239594307	0.363413816		
	80	0.447514978	0.606348658	1.02305494		
Ln k _s	50	-2.451970252	-2.293072841	-1.891351225		
	65	-1.270971199	-1.428808172	-1.012213106		
	80	-0.804045272	-0.500300115	0.02279319		

Tabla 8 Constante Intrínseca de Velocidad (ks)

Finalmente, La Figura 30 presenta la grafica de Arrhenius, generada con los valores de las constantes de velocidad intrínseca tomados de la Tabla 8, La energía de activación de 26.9 kcal/mol es aproximadamente igual a la energía de activación aparente Figura 27. Ambas energías están asociadas con la energía

necesaria para promover una reacción química, lo cual sugiere que la conversión es controlada por la reacción química.



Figura 30. Energía de Activación Intrínseca

8. Conclusiones

- En el presente trabajo se ha logrado sintetizar satisfactoriamente mediante un método alterno, suspensión impregnada (SI), el Li₄SiO₄ como aceptor de CO₂.
- Los precursores y el tamaño de partícula utilizados en el método (SI) son un factor determinante en la obtención de la fase Li₄SiO₄.
- A partir de la síntesis por suspensión impregnada se logro disminuir el tiempo (4 h) y temperaturas de síntesis (900°C), en comparación con el método sólido-sólido, reportado previamente en la literatura que es 8 h y 1000-1200°C respectivamente.
- El tamaño de partícula de la sílice es la clave para disminuir la temperatura de síntesis así como para evitar problemas de difusión que se ven reflejados en la disminución de la actividad como aceptor de CO₂.
- Las conversiones de sorción de CO₂ alcanzadas por el Li₄SiO₄ preparado por el método de suspensión impregnada son mayores (99.5%) que las obtenidas por el material sintetizado por el método sólido-sólido (93%) y que las reportadas recientemente (81.7%) Kato et al (2002).
- Mediante el análisis termodinámico se verifico el mecanismo de síntesis del aceptor de CO₂ sintetizado por SI evidenciando las reacciones paralelas y consecutivas para la formación de Li₄SiO₄ estable.
- Las diferentes fases del silicato de litio presentes en la muestra SI1 son probablemente consecuencia de limitaciones difusionales del gas producto en el interior de las partículas durante la síntesis.
- La baja conversión que presenta la muestra SI1 (38.9%) se asocia a la presencia de otras fases diferentes al Li₄SiO₄ como son Li₂Si₂O₅ y Li₂SiO₃.
- Las velocidades iniciales estimadas de los termográmas de sorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ fueron consistentes con la dependencia de primer orden respecto a la concentración de CO₂.
- La energía de activación aparente de la reacción sólido-gas fue de 22.5 Kcal/mol, lo cual sugiere que la resistencia por la reacción superficial es la determinante en la velocidad de reacción global.
- La solución aproximada del modelo de núcleo decreciente describe satisfactoriamente el comportamiento de sorción de CO₂ por el Li₄SiO₄.

- Del ajuste del modelo se encuentra que la resistencia por transferencia de masa a través de la capa de frontera es despreciable.
- La dependencia de Sr y Sg con respecto a la concentración del CO₂ es de primer orden y con respecto a la temperatura es función de Arrhenius.
- El valor de la Energía de Activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) es aproximadamente igual al de la energía de activación aparente lo que confirma que la reacción química es la que determina la velocidad de la reacción global en un rango de temperatura de 550-650°C.
- El paso determinante que controla la conversión de la partícula es la reacción superficial, con un de resistencia máxima del 80% hacia al final de la reacción con solo un 20% de contribución de la resistencia difusional intraparticular.

9. Publicaciones generadas de esta investigación

- Presentación en forma de cartel en Congreso Internacional: M. Escobedo, V. Guzmán, H. Esparza, A. Reyes, D. Lardizábal, V. Collins, A. López. "Nuevo Método de Síntesis del Li₄SiO₄ como Aceptor-Catalítico de CO₂", XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre 2004, Mérida, Yuc., México, p 238.
- Artículo en extenso en memorias de Congreso Internacional: M. Escobedo, V. Guzmán, H. Esparza, A. Reyes, D. Lardizábal, V. Collins, A. López. "Nuevo Método de Síntesis del Li₄SiO₄ como Aceptor-Catalítico de CO₂", XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre 2004, Mérida, Yuc., México. pp 3634-3636.
- Artículo para publicación en revista de impacto internacional: Escobedo Bretado M., Guzmán Velderrain V., Lardizábal Gutiérrez D., Collins-Martínez V., López Ortiz A. A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent, Catalysis Today, en revisión, 2004.

Nota: Resumen de las publicaciones en apéndice.

10. Bibliografía

A. Horvat et al., 2001, Carbonation of Sodium Disilicate During Spraydrying, Chem. Biochem. Eng. Q. 15 (4) 149–152

Ah-Hyung A. et al., 2001, Carbonation of Mg- and Ca-Bearing Minerals Kinetic and Mechanistic Studies., Ind. Eng. Chem., OH 43210.

Anders Lyngfelt and Chalmers. 2001, An Introduction to CO₂ Capture and Storage, disponible en <u>http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/symp2001.html</u>

B. Fultz and J. M. Howe, 2001, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of materials, 2^a Edición, Springer.

Bandi et al, 2002, Symp. Gas Cleaning at High Temp.

Chang C. C, et al., 2001, Chemical Synthesis and characterization of lithium orthosilicate (Li₄SiO₄), Mat. Des. 22, 617-623.

Comisión Europea, 1997, "the eu approach for Kyoto". Doc. COM (97)481

Comisión Europea, 1998. "El cambio climático. Hacia una estrategia post-Kyoto". Doc. COM (98) 353

Deuk Ki Lee and II Hyun Baek., 2003, A Gas-Solid Reaction Kinetic Model for the Carbonation of Calcium Oxide by CO₂, Hwahak Konghak, 41, No. 6, 689-693.

Douglas P. Harrison., 2004, The Role of Solids in CO₂ Capture: A Mini Review, Dep. Eng. Chem., 70803.

Essaki Kenji, et al., 2004, CO₂ absortion by Lithium Silicate at Room Temperature, Journal of Chemical Enginering of Japan, vol,37, No 6, pp 772-777

Froment, G. F. And Bischoff, K. B., 1990, Chemical Reaction Analisys and Design, 2nd edn. John Wiley & Sons, New York.

H. P. Huang et al., 2001, Dual Alkali Approaches for the Capture and Separation of CO₂, Energy & Fuels, 15, 263-268.

Hoffman, J. S., Pennline W. H., 2000, Study of Regenerable Sorbents for CO₂ Capture, Proc.17th An. Inter. Pitts. Coal Conference, Paper No 12-1, September.

http://www.ipcc.ch/ Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)

A. Roine HSC Chemistry®, Version 5.1, 2002, "Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database"
Instituto de Recursos Humanos, 1996, "World resources. La guía global del medio ambiente". Ecoespaña, Madrid.

J u n - I c h i I d a., 2003, Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate., Environ. Sci. Technol., 37, 1999-2004

Kato, M., 2004, CO₂ separation techniques using lithium containing oxide, 6 Workshop of the International Test Network for CO₂ Apture, Trondheim.

Klaus S. Lackner et al., 1996, Carbon Dioxide Disposal in Solid Form, 21st International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, Florida LA-UR-96-598.

Koji Kuramoto et al., 2003 Deactivation of Ca-Based Sorbents by Coal-Derived Minerals during Multicycle CO₂ Sorption under Elevated Pressure and Temperature Ind. Eng. Chem. 42, 3566-3570.

Levenspiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York.

Lin, J. et al., Carbon Dioxide Sorption on Lithium Zirconate: Mechanism, Model and Sorbent Improvement, <u>http://www.webdailylife./foa8_abstract/150.pdf</u>

Lopez Ortiz, et .at., 2000, On the Analysis of Noncatalytic Gas-Solid Kinetics Data Having Weak Temperature Dependence, Chem. Eng. Coom., Vol. 177, pp 65-85.

López Ortiz, et al., 2004, Novel Carbon Dioxide Solid Aceptors Using Sodium Containing Oxides, Sci. Technol.

Lopez-Ortiz, A., and Harrison, D. P., 2001, "Hydrogen Production Using Sorption Enhanced Reaction," Industrial and Engineering Chemistry Research. 40 (23), 5102 -5109.

M. Kato, et al., 2002, Carbon dioxide absortion by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations, Sci. Lett. 21, 485–487.

Maron H. Samuel y Carl F. Pruton., 1992, Fundamentos de Fisicoquímica, ed. Limusa, D.F. Mexico, pp. 555-842.

Murlidhar Gupta et al., 2003, CO₂ Capture Technologies and Opportunities in Canada, 1 Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, 3-36.

Pearce D., 1991. "Blueprint 2. Greening the World Economy". Earthscan Publications Limited, London.

Pradeep Prasad et al., 2002, Novel Circulating Fluidized-Bed Membrane Reformer for the Efficient Production of Ultraclean Fuels from Hydrocarbons Ind. Eng. Chem., 41, 6518-6527.

Protocolo de Kyoto

Protocolo de Montreal

Sunita Satyapal, et al., 2001, Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications Energy & Fuels, 15, 250-255.

Szekely, J., et al., 1976, Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York.

Tobias Mattisson and Anders Lyngfelt., 2001 Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂., Göteborg, S-412 96.

United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), FCCC/SBSTA/2003/14.

Y. Liang, et al. 2004, Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-Based Sorbents. Energy & Fuels, 18, 569-575.

Yoshida T., Ishikawajima-Harima, 1994, Development of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Power Generation Technology, Engineering Rev. (27) Oct., 125-134

Zou Yong y Alirio., 2002., Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide, Energy Conversion and Management 43, 1865–1876.

Apéndice

9

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Nuevo Método de Síntesis del Li₄SiO₄ como Aceptor-Catalítico de CO₂

M. Escobedo, V. Guzmán, H. Esparza, A. Reyes, D. Lardizábal, V. Collins, A. López*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Miguel de Cervantes #120, Chihuahua, Chih. CP 31109, México <u>* alejandro.lopez@cimav.edu.mx</u>

Resumen

Los aceptores catalíticos (AC) de CO₂ juegan un rol esencial al hacer los procesos de generación de energía mas eficientes y menos costosos. Recientemente, una nueva generación de AC a alta temperatura (400-700°C) han sido desarrollados. Estos consisten en mezclas de óxidos basados en litio como Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄. El Li₄SiO₄ ha probado ser superior en conversión y cinética hacia CO₂. Sin embargo, existe escasa información sobre métodos de síntesis de estos materiales. Un método alterno para la síntesis del Li₄SiO₄ ha sido desarrollado en el presente trabajo. Este método consiste en mezclar los dos precursores en una suspensión sólida, uno siendo incorporado en una solución acuosa (LiNO₃) y el otro esta presente en la fase suspendida (SiO₂). Los resultados indican (XRD, SEM, TGA) un fuerte efecto del tamaño de partícula hacia la formación de la fase deseada Li₄SiO₄. Las conversiones de captura de CO₂ por TGA reportadas en este trabajo resultaron en conversiones (98%) y velocidades de reacción mas altas que las reportadas recientemente (83%). Además, se obtuvieron temperaturas de síntesis mas bajas (900°C) usando esta síntesis que con el método tradicional sólido-sólido (1000°C). Solo ligeros problemas de sinterización fueron encontrados.

Palabras Clave: Captura de CO2, Síntesis Alterna, Li4SiO4

Abstract

In the energy and environmental fields, CO₂-high temperature acceptors have become to play an essential role in making several related processes environmentally friendly, and cost and energy efficient. Recently, a new generation of high temperature CO₂ acceptors (400-700°C) have been developed. These consist of mixtures of oxides based on Li such as Li₂ZrO₃ and Li₄SiO₄. Between these, Li₄SiO₄ has proven to present higher rate and conversion towards CO₂. However, very little information has been generated on alternate methods of synthesis of these materials. An alternate method for the synthesis of a CO₂ capture catalytic acceptor, Li₄SiO₄, has been developed. This method consist in mixing two precursors in a solid suspension, one being incorporated in an aqueous solution (LiNO₃) and the other is in the suspended phase (SiO₂). Results (XRD, SEM, TGA) indicate an strong effect on the particle size towards the formation of desired phase Li₄SiO₄. TGA-CO₂ sorption conversions reported in this work resulted in higher conversion (98%) and reaction rate than reported up to date (83%). Furthermore, lower synthesis temperatures (900°C) are achieved through this alternate synthesis than the actual method of synthesis through solid solution (1000°C). Only slight sintering problems were encountered.

Keywords: CO2 Capture, Alternate Synthesis, Li4SiO4



Nuevo Método de Síntesis del Li₄SiO₄ como Aceptor-Catalítico de CO₂

M. Escobedo, V. Guzmán, H. Esparza, A. Reyes, D. Lardizábal, V. Collins, A. López*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Miguel de Cervantes #120, Chihuahua, Chih. CP 31109, México * alejandro.lopez@cimav.edu.mx

Resumen

Los aceptores catalíticos (AC) de CO₂ juegan un rol esencial al hacer los procesos de generación de energía mas eficientes y menos costosos. Recientemente, una nueva generación de AC a alta temperatura (400-700°C) han sido desarrollados. Estos consisten en mezclas de óxidos basados en litio como Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄. El Li₄SiO₄ ha probado ser superior en conversión y cinética hacia CO₂. Sin embargo, existe escasa información sobre métodos de síntesis de estos materiales. Un método alterno para la síntesis del Li₄SiO₄ ha sido desarrollado en el presente trabajo. Este método consiste en mezclar los dos precursores en una suspensión sólida, uno siendo incorporado en una solución acuosa (LiNO₃) y el otro esta presente en la fase suspendida (SiO₂). Los resultados indican (XRD, SEM, TGA) un fuerte efecto del tamaño de partícula hacia la formación de la fase deseada Li₄SiO₄. Las conversiones de captura de CO₂ por TGA reportadas en este trabajo resultaron en conversiones (98%) y velocidades de reacción mas altas que las reportadas recientemente (83%). Además, se obtuvieron temperaturas de síntesis mas bajas (900°C) usando esta síntesis que con el método tradicional sólido-sólido (1000°C). Solo ligeros problemas de sinterización fueron encontrados.

Palabras Clave: Captura de CO2, Síntesis Alterna, Li4SiO4

Abstract

In the energy and environmental fields, CO₂-high temperature acceptors have become to play an essential role in making several related processes environmentally friendly, and cost and energy efficient. Recently, a new generation of high temperature CO₂ acceptors (400-700°C) have been developed. These consist of mixtures of oxides based on Li such as Li₂ZrO₃ and Li₄SiO₄. Between these, Li₄SiO₄ has proven to present higher rate and conversion towards CO₂. However, very little information has been generated on alternate methods of synthesis of these materials. An alternate method for the synthesis of a CO₂ capture catalytic acceptor, Li₄SiO₄, has been developed. This method consist in mixing two precursors in a solid suspension, one being incorporated in an aqueous solution (LiNO₃) and the other is in the suspended phase (SiO₂). Results (XRD, SEM, TGA) indicate an strong effect on the particle size towards the formation of desired phase Li₄SiO₄. TGA-CO₂ sorption conversions reported in this work resulted in higher conversion (98%) and reaction rate than reported up to date (83%). Furthermore, lower synthesis temperatures (900°C) are achieved through this alternate synthesis than the actual method of synthesis through solid solution (1000°C). Only slight sintering problems were encountered.

Keywords: CO2 Capture, Alternate Synthesis, Li4SiO4

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Introducción

La economía mundial esta basada en el uso de combustibles fósiles para producir energía en forma barata. Sin embargo, una consecuencia de su uso es la emisión de importantes cantidades de CO2 a la atmósfera generando calentamiento global. En un futuro cercano, las industrias tendrán que regular sus emisiones de CO2 y requerirán de nuevas tecnologías capaces de remover el CO₂ a altas temperaturas. Ejemplos de estos procesos es la captura de CO2 durante la gasificación del carbón en la generación de energía eléctrica [1], el proceso de absorción mejorada (SER) para la producción de hidrógeno [2] y en membranas inorgánicas permeables para la separación de CO₂ en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) [3]. Recientemente, han sido desarrollados nuevos AC de CO2 para aplicaciones a altas temperaturas (400-700° C), entre los cuales se incluyen compuestos como Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄. El Li4SiO4 como AC de CO2 ha sido sintetizado tradicionalmente mediante mezclas físicas de sus precursores (síntesis sólido-sólido) [5]. Sin embargo, escasa o nula información ha sido publicada sobre métodos de síntesis alternos y de importantes efectos de factores como: tamaño de partícula, morfología y temperatura de síntesis sobre su reactividad hacia CO2. En este estudio se compara y reporta el efecto del método de síntesis sobre las propiedades físicas y texturales del Li4SiO4 así como su efecto en su desempeño como aceptor-catalítico de CO2.

Experimentación

Síntesis

En esta investigación se sintetizó el Li₄SiO₄ por la técnica sólido-sólido (SS) descrita en López Ortiz et al [4] y Kato et al [5] y por el método de suspensión impregnada (SI). Este método de síntesis (SI), consiste en suspender uno de los percusores sólidos en un medio líquido (agua) y simultáneamente agregar una solución acuosa de la sal del otro precursor manteniendo agitación constante que posteriormente se lleva a evaporación completa. Finalmente, esta mezcla se calcina a una temperatura de síntesis determinada. Los AC sintetizados por el método SS fueron preparados a partir precursores grado reactivo: Li₂CO₃ (Sigma Aldrich, dp = 19 μ m) y dos fuentes de SiO₂ (Degussa, dp = 12 nm y Spectrum Chemical Mfg. Corp, dp = 3 μ m) en una relación molar de Li/Si = 2. Estas fueron calcinadas a 900 (DS1, SS1) y 950°C (DS2, SS2) en un horno Thermolyne F-6000 por 4 h. Los AC obtenidos por SI se sintetizaron a partir de una solución acuosa de LiNO₃, obtenida por reacción entre Li₂CO₃ (Sigma Aldrich) y HNO₃ al 65.5% (J.T. Baker), y la suspensión de SiO₂ (Degussa y Spectrum Chemical Mfg. Corp.) en una relación molar de Li/Si = 2. Las muestras fueron secadas y posteriormente calcinadas a 900 (DI1, SI1) y 950°C (DI2, SI2) en un horno Thermolyne F-6000 por 4 horas bajo atmósfera de aire.

Caracterización

La fase cristalográfica de los materiales obtenidos fue caracterizada por difracción de rayos X (XRD) mediante un difractómetro Phillips XPERTMPD con CuKa. El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachorome Inc. La morfología se estudió por microscopia electrónica de barrido (JEOL JSM-5800LV). La actividad como aceptor-catalítico fue evaluada por termogravimetría (TGA) en una microbalanza analítica TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer.

XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México

Resultados y Discusión

El área superficial BET estimada de las muestras es menor a 1m²/g.. Los XRD de los AC preparados por la técnica SS presentan la fase cristalina Li4SiO4. Los AC obtenidos a través del método de SI en el caso del precursor de SiO2 Aerosil (Degussa), presentaron la misma fase cristalina que por el método SS. Sin embargo, las muestras preparadas a partir de SiO₂ (Spectrum) revelaron fases intermedias de formación de silicato de litio. Estas fases fueron en orden de intensidad: Li4SiO4, Li2SiO3 y Li2Si2O5. El mecanismo de formación de la fase Li4SiO4 por el método SS a partir de los precursores de Li2CO3 y SiO2 es por reacción directa acompañada de generación de CO2. Sin embargo, el mecanismo de formación a partir de los precursores LiNO₃ y SiO₂ presentan una red compleja de reacciones paralelas y consecutivas, en las que la presencia de N2 en cantidades estequiométricas proveídas por el aire ambiental durante la calcinación de estas, son imprescindibles para la formación de Li4SiO4. Cantidades no estequiométricas de N2 presentes al interior de las partículas da como resultado la distribución de fases como se observa en Tabla 1 para las muestras SI1 y SI2. Esto es debido a problemas difusionales de N2 al interior de las partículas. Las micrografías de SEM muestran diferentes grados de crecimiento de partícula y de sinterización como se muestran en la Tabla 1. Las pruebas de reacción bajo atmósfera de CO2 (80% CO2/N2) indican que los AC con mayor conversión son los sintetizados por SI a partir del precursor SiO₂ Aerosil (DI1 y DI2), ya que presentan la fase activa (Li4SiO4) y menor grado sinterización, variables determinantes en la actividad de estos materiales.

Tabla 1 Resultados de XRD, SEM y TGA de los AC de CO2

Muestra	DS1	SS1	DI1	SI1	DS2	SS2	DI2	SI2
Fases XRD	OS	OS	OS	OS/MS/DS	OS	OS	OS	OS/MS/DS
SEM	CCP	ES	CP	CP/ES	CP/ES	S	CP/ES	CS
Х	94.9	94.6	98.4	39.8	89.9	95.3	96.3	40.3

X = % Conversión, OS = Li₄SiO₄, MS = Li₂SiO₃, DS = Li₂Si₂O₅, CP = Crecimiento de partícula, CCP = Considerable Crecimiento de partícula, ES = Evidencia de sinterización, S = Sinterización, CS = Considerable Sinterización

Conclusiones

En este trabajo se ha logrado sintetizar mediante un método alterno (suspensión impregnada) con éxito el AC de CO₂ Li₄SiO₄ a menores temperaturas de síntesis (900°C) que las reportadas en la literatura (1000°C) [4]. También se obtuvieron mejores conversiones (98.4%) que las reportadas recientemente (83%) [4]. El tamaño de partícula es un factor determinante en la síntesis alterna propuesta para obtener la fase activa deseada (Li₄SiO₄), así como la temperatura de síntesis para evitar problemas de sinterización que dan como consecuencia una disminución en la actividad como AC.

Referencias

- [1] Hoffman, J. S., Pennline, W. H., Proc.17th An. Inter. Pitts. Coal Conference, Penn., September 2000.
- [2] Lopez-Ortiz, A.; Harrison, D. P., Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40 (23), 5102.
- [3] Yoshida T., Ishikawajima-Harima Engineering Rev. 1994, 27 (4), 125.
- [4] López Ortiz A., Pérez Rivera N. G., Reyes Rojas A., Lardizábal Gutiérrez D., aceptado en Sep. Sci. Technol., 2004.
- [5] M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa., J. Mater. Sci. Lett. 21, 2002, 485–487

A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent

Escobedo Bretado M., Guzmán Velderrain V., Lardizábal Gutiérrez D., Collins-Martínez V., López Ortiz A.*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., División de Física y Química de Materiales, Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México 31109.

* alejandro.lopez@cimav.edu.mx

Abstract

In the energy and environmental fields, CO₂-high temperature catalyst/sorbents have become to play an essential role in making several related processes environmentally friendly and cost and energy efficient. Recently, a new generation of high temperature CO₂ acceptors (400-700°C) have been developed. These consist of mixtures of oxides based on Li such as Li₂ZrO₃ and Li₄SiO₄. Between these, Li₄SiO₄ has proven to present higher rate and conversion towards CO₂. However, very little information has been generated on alternate methods of synthesis of these materials. An alternate method for the synthesis of a CO₂ capture catalytic/sorbent, Li₄SiO₄, has been developed. This method consist in mixing two precursors in a solid suspension, one being incorporated in an aqueous solution (LiNO₃) and the other in a suspended phase (SiO₂). Thermodynamic analysis and results (XRD, SEM, and TGA) indicate a strong effect on the particle size towards the formation of desired phase Li₄SiO₄. TGA-CO₂ sorption conversions reported in this work resulted in higher conversion (98%) and reaction rate than reported up to date (83%). Furthermore, lower synthesis temperatures (900°C) are achieved through this alternate synthesis than the actual method of solid solution (1000°C). Only slight sintering problems were encountered.

Keywords: CO2 Capture, Alternate Synthesis, Li4SiO4