

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad  
Nacional del  
Litoral, para la obtención del Grado Académico de:  
Doctora en Química**

**En el campo de:** Desarrollo de materiales

**Título de la Tesis:**

***Desarrollo de nanomateriales para la captura de dióxido de carbono  
mediante reacción - adsorción a alta temperatura***

**Autora:** Lic. Diana Peltzer

**Directora de la Tesis:** Ing. Laura M. Cornaglia

**Codirector de la Tesis:** Dr. John Múnera

**Jurados de tesis:**

Dra. Norma Amadeo

Dr. Karim Sapag

Dr. Sergio De Miguel



## **Prólogo**

Érase una vez una niña, una pequeña muy curiosa, ávida de sensaciones, aventuras y conocimiento. Los árboles eran su refugio, y las praderas sembradas su escondite cuando algo andaba mal. Se fascinaba al contemplar la majestuosidad del oscuro cielo estrellado, aunque, como otros elementos de la naturaleza, sentía una particular e inexplicable atracción hacia la luna. Deseaba ansiosa desenmascarar los secretos escondidos en la naturaleza, pero, por sobre todas las cosas, sentía un gran amor y respeto por todas las criaturas y el entorno que la rodeaba. El “extraño” color del cielo al amanecer, el movimiento de las estrellas, la “luz” que emitían esos bichitos voladores o la germinación de una semilla la maravillaban y le producían curiosidad por partes iguales.

La historia de esa pequeña niña, que bien podría ser parte de un cuento, es mi historia. Nací y pasé los primeros años de mi infancia en el campo, gozando la libertad de poder errar por las tierras sin preocupación alguna (donde la barrera más peligrosa no era más que un simple alambrado), de explorar lugares y contemplar fenómenos naturales, como así también recoger una fruta de un árbol y comerla, de sembrar una semilla en la tierra y ver como poco a poco emergía una planta, de jugar e imaginarme mundos junto a mis hermanos y mis primos, inseparables compañeros de travesuras, y un sinfín de aventuras y desventuras que sólo la vasta tierra campesina pudo brindarme. Un lugar donde además me enseñaron a apreciar y valorar todo lo que, gracias al esfuerzo, el cuidado y el trabajo, el fértil suelo nos podía ofrecer.

Luego de unos años, me mudé a la ciudad; pero el lazo que había creado con la tierra, esa conexión profunda con lo salvaje e indomable, con la naturaleza y su esencia, permanecería. Y sería también, en gran parte, responsable de modelar mi futuro, mis convicciones y mis elecciones de vida.

Me convertí en una defensora de la ecología. Recuerdo, con seis años, participar de una campaña de concientización para no arrojar residuos en la vía pública. Recuerdo haber marchado contra la represa “Salto Grande”. Recuerdo, con diez años, “jugar” a ser rescatista de animales, asistiendo a un perro herido. Y, si bien muchas de las actividades eran promovidas y guiadas por adultos (¡Gracias!), siempre me sentí verdaderamente conmovida e involucrada con cada una de las causas en las que participé.

Un día de vacaciones, con quince años recién cumplidos, leí un artículo sobre biotecnología, una “nueva” y poderosa herramienta que ayudaría, entre otras cosas, a cuidar el planeta. El

artículo versaba particularmente de cómo, utilizando especies vegetales, se podían tratar efluentes y proteger el ecosistema de una laguna. Desde ese día decidí que quería estudiar biotecnología. Y así lo hice. Pero los caminos de la vida son impredecibles y nunca sabré si por casualidad o tal vez causalidad, cambié mi rumbo académico.

Con más dudas que certezas, decidí comenzar el doctorado en química. No sería una empresa fácil, pero era mi oportunidad de aportar a una causa en la cual creía profundamente: mitigar el cambio climático. Ajena al mundo de la química, admito que sentí miedo, pero valía la pena intentarlo.

Hoy, a punto de finalizar esta etapa, estoy muy contenta por haber elegido este camino, y de continuar forjándolo día a día.

Si bien ya no creo en la inocente utopía de poder salvar el planeta, la posibilidad de ayudar y aportar desde mi lugar a vivir en un lugar mejor, más sano y más feliz, me motiva y guía mis pasos.

Somos el resultado de nuestras vivencias, experiencias, y de todo lo que las personas que nos rodean siembran en nosotros. Y yo, desde mi lugar, deseo sembrar el amor y respeto por el planeta, que es más que nuestra casa, es nuestro hogar.

## **Agradecimientos**

A Laura Cornaglia y John Múnera, mis directores de tesis, por todo lo que me han enseñado, por la confianza, el apoyo, la paciencia y por ser mis guías. Particularmente a Laura, por todas las horas invertidas en nuestro trabajo, por escucharme e interesarse en mis ideas, y por toda su experiencia, clave a la hora de resolver problemas o incógnitas de difícil solución. Y a John por estar siempre que necesité ayuda, sea en el escritorio o la mesada, por sus consejos y disposición.

A todo el personal de INCAPE, que de un modo u otro han contribuido a la realización de esta tesis.

A Betina Faroldi, por su ayuda en los comienzos de mis tareas experimentales; por enseñarme y acompañarme durante el ensamblado de nuestro “equipito de captura”.

A Matteo Strumendo, del Departamento de Ingeniería Industrial de la Universidad de Padua, Italia, por haberme recibido y dirigido durante mi estadía de investigación, en la cual realicé gran parte de las mediciones termogravimétricas y el análisis cinético del proceso de captura/desorción. Agradezco particularmente su paciencia, su ayuda e interés para con mi trabajo, su guía y sus enseñanzas, las cuales enriquecieron mi formación. Al programa AMIDILA de Erasmus Mundus, por el financiamiento de dicha estadía.

A Luis Salazar, por ser mi compañero y “soporte técnico” de nuestro sistema de captura. Por todos los momentos, válvulas abiertas y cerradas, controladores encendidos y apagados, y por todas las experiencias compartidas.

A Mariano Daniele, con quien compartí mucho de mis últimas tareas experimentales. Agradezco su ayuda, su gran predisposición y por transmitirme su experiencia en el manejo de un sistema de reacción desconocido para mí. Por su compañía, que hizo mucho más amenas todas esas horas seguidas en el equipo de reacción.

A toda la familia de Fisicoquímica, tanto a los “grandes” como a los “chicos”, porque desde su lugar me han brindado siempre su apoyo y ayuda. Principalmente a los más “pequeños”, con quienes compartimos muchas horas en el laboratorio, por las charlas, risas, favores, y el día a día. Merecen una línea especial los chicos del “Aulita”: Yohana, Luis, Sabrina y Agustina, con quienes hemos formado una bella comunidad.

A todos mis amigos, los de la vida, de la escuela, de la facultad, del trabajo. A mis amigos extranjeros, particularmente a Alberto y Paolo, grandes compañeros de oficina y siempre

dispuestos a ayudarme. A mis compañeros de la residencia en Padua, y a mis compañeros de viaje, con quienes fuimos hermanos durante 6 meses.

Finalmente, a mi familia, no solo por todo su cariño y apoyo, sino también por haberme permitido crecer libre y curiosa, y ser en parte artífices de este logro.

<b>Resumen .....</b>	<b>13</b>
<b>1. Capítulo 1: Introducción</b>	
<b>1.1 Introducción .....</b>	<b>17</b>
1.1.1 <i>Panorama energético mundial.....</i>	17
1.1.2 <i>Matriz energética Argentina y global.....</i>	20
1.1.3 <i>Captura de CO<sub>2</sub> como una opción a corto plazo para disminuir el calentamiento global .....</i>	23
1.1.4 <i>Tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>.....</i>	25
1.1.5 <i>Materiales para la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura .....</i>	28
1.1.5.1 <i>Sorbentes basados en CaO .....</i>	28
1.1.5.2 <i>Sorbentes basados en silicatos y circonatos de metales alcalinos .....</i>	30
1.1.6 <i>Modelado de la cinética de reacción.....</i>	35
1.1.6.1 <i>Modelo de contracción de núcleo.....</i>	36
1.1.6.2 <i>Modelo de la doble capa.....</i>	39
1.1.6.3 <i>Modelo de Avrami Erofeev .....</i>	43
1.1.6.4 <i>Modelo doble exponencial.....</i>	44
1.1.7 <i>Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.....</i>	45
<b>1.2 Otras aplicaciones de los materiales de captura de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>45</b>
<b>1.3 Objetivos .....</b>	<b>47</b>
1.3.1 <i>Objetivo general.....</i>	47
1.3.2 <i>Objetivos específicos.....</i>	48
<b>1.4 Bibliografía .....</b>	<b>49</b>
<b>2. Capítulo 2: Materiales y métodos.....</b>	<b>61</b>
<b>2.1 Resumen.....</b>	<b>61</b>
<b>2.2 Síntesis de materiales.....</b>	<b>61</b>
2.2.1 <i>Reactivos.....</i>	56
2.2.2 <i>Nomenclatura.....</i>	62
2.2.3 <i>Metodología de preparación de los materiales .....</i>	62
2.2.3.1 <i>Síntesis a partir de circonia micrométrica .....</i>	62
2.2.3.2 <i>Síntesis a partir de una suspensión de nanopartículas de circonia.....</i>	63
<b>2.3 Caracterización fisicoquímica: técnicas analíticas .....</b>	<b>63</b>

2.3.1	<i>Difracción de rayos X</i> .....	64
2.3.2	<i>Espectroscopia laser Raman ex-situ y Operando</i> .....	66
2.3.3	<i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i> .....	68
2.3.4	<i>Microscopia electrónica de barrido</i> .....	70
2.3.5	<i>Superficie específica BET</i> .....	70
<b>2.4</b>	<b>Evaluación de las propiedades de captura</b> .....	<b>71</b>
2.4.1	<i>Captura y desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada</i> .....	71
2.4.1.1	<i>Descripción del sistema</i> .....	71
2.4.1.2	<i>Metodología de evaluación de los materiales</i> .....	72
2.4.2	<i>Análisis termogravimétrico</i> .....	74
2.4.2.1	<i>Fundamento de la técnica</i> .....	74
2.4.2.2	<i>Equipamiento</i> .....	75
<b>2.5</b>	<b>Glosario y terminología empleada</b> .....	<b>76</b>
<b>2.5</b>	<b>Bibliografía</b> .....	<b>77</b>
<b>3.</b>	<b>Capítulo 3: Materiales a partir de circonia de tamaño de partícula micrométrico</b> .....	<b>81</b>
<b>3.1</b>	<b>Resumen</b> .....	<b>81</b>
<b>3.2</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>81</b>
<b>3.3</b>	<b>Materiales sintetizados</b> .....	<b>84</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterización fisicoquímica de los materiales</b> .....	<b>84</b>
3.4.1	<i>Difracción de Rayos X de sólidos frescos</i> .....	84
3.4.2	<i>Espectroscopia Raman de materiales frescos</i> .....	87
3.4.3	<i>Análisis de superficie específica BET</i> .....	88
<b>3.5</b>	<b>Evaluación de la eficiencia de captura mediante el sistema TPD</b> .....	<b>88</b>
3.5.1	<i>Capacidad de captura de Li<sub>2,1</sub>Zr y K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr</i> .....	88
3.5.2	<i>Ensayos de estabilidad</i> .....	91
<b>3.6</b>	<b>Estudio de la transformación de fases mediante Espectroscopia laser Raman operando durante un ciclo de captura y desorción</b> .....	<b>93</b>
<b>3.7</b>	<b>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</b> .....	<b>101</b>
<b>3.8</b>	<b>Efecto de la relación Li/Zr sobre las propiedades de captura</b> .....	<b>105</b>
<b>3.9</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>108</b>
<b>3.10</b>	<b>Bibliografía</b> .....	<b>109</b>

<b>4. Capítulo 4: Materiales basados en circonia de tamaño de partícula nanométrico.....</b>	<b>115</b>
4.1 Resumen.....	115
4.2 Introducción.....	115
4.3 Materiales sintetizados.....	117
4.4 Caracterización de los materiales frescos.....	117
4.4.1 Difracción de rayos X.....	117
4.4.2 Espectroscopia laser Raman.....	119
4.5 Evaluación de las propiedades de captura de los sorbentes.....	120
4.5.1 Capacidad de captura y velocidad de reacción de $Li_{1,7}Ny$ y $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ : efecto de la presión parcial de $CO_2$ .....	120
4.5.2 Efecto de la temperatura en las propiedades de captura de $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ .....	124
4.5.3 Efecto de la adición de $H_2O$ en las propiedades estructurales y de captura en $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ .....	127
4.5.4 Estabilidad de $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ durante 30 ciclos de captura/regeneración.....	129
4.6 Estudio de las propiedades de regeneración: Evaluación del efecto de la temperatura en la velocidad de desorción.....	132
4.6.1 Estudio de las propiedades de regeneración: evaluación de la concentración de $CO_2$ en la velocidad de regeneración.....	135
4.7 Caracterización fisicoquímica de los materiales usados. Comparación con sólidos frescos.....	139
4.7.1 Difracción de rayos X de $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ fresco y luego de 30 ciclos de captura/desorción.....	139
4.7.2 Microscopia Electrónica de Barrido de $Li_{1,7}Ny$ y $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ .....	140
4.8 Caracterización de los sólidos durante el proceso de captura.....	144
4.8.1 Espectroscopia Raman operando.....	144
4.8.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	148
4.9 Conclusiones.....	151
4.10 Bibliografía.....	153
<b>5. Capítulo 5: Materiales basados en circonatos mixtos de Li y Na.....</b>	<b>159</b>
5.1 Resumen.....	159
5.2 Introducción.....	159
5.3 Materiales sintetizados.....	161

<b>5.4</b>	<b>Caracterización estructural de materiales frescos.....</b>	<b>161</b>
5.4.1	<i>Difracción de rayos X.....</i>	161
5.4.2	<i>Espectroscopia laser Raman.....</i>	164
5.4.3	<i>Espectroscopia XPS.....</i>	165
<b>5.5</b>	<b>Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en las propiedades de captura.....</b>	<b>168</b>
5.5.1	<i>Evaluación de las propiedades de captura con 0,5 bar de CO<sub>2</sub>.....</i>	168
5.5.2	<i>Evaluación de las propiedades de captura con 0,1 bar de CO<sub>2</sub>.....</i>	171
<b>5.6</b>	<b><i>Evaluación de las propiedades de regeneración.....</i></b>	<b>174</b>
<b>5.7</b>	<b>Evaluación de los materiales en tres ciclos de captura/desorción.....</b>	<b>175</b>
<b>5.8</b>	<b>Efecto de los distintos metales alcalinos en la eficiencia de los sorbentes.....</b>	<b>177</b>
5.8.1	<i>Comparación de las propiedades captura.....</i>	177
5.8.2	<i>Comparación de las propiedades de regeneración.....</i>	179
<b>5.9</b>	<b>Análisis de estabilidad de Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny.....</b>	<b>180</b>
<b>5.10</b>	<b>Espectroscopia laser Raman operando.....</b>	<b>184</b>
<b>5.11</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>188</b>
<b>5.12</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>190</b>
<b>6.</b>	<b>Capítulo 6: Estudio de la cinética de captura/desorción.....</b>	<b>195</b>
<b>6.1</b>	<b>Resumen.....</b>	<b>195</b>
<b>6.2</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>196</b>
<b>6.3</b>	<b>Estudio cinético de la reacción de carbonatación.....</b>	<b>198</b>
6.3.1	<i>Influencia de la concentración de CO<sub>2</sub> en la cinética de captura.....</i>	198
6.3.2	<i>Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. Cálculo de la energía de activación aparente.....</i>	201
<b>6.4</b>	<b>Ajuste de los diferentes modelos a las curvas experimentales.....</b>	<b>203</b>
6.4.1	<i>Modelo de la doble capa y doble exponencial.....</i>	203
6.4.2	<i>Ajuste de las curvas de captura con el modelo de Avrami-Erofeev.....</i>	207
<b>6.5</b>	<b>Dependencia de la velocidad de desorción con la concentración de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>211</b>
<b>6.6</b>	<b>Modelado de la cinética de desorción.....</b>	<b>212</b>
<b>6.7</b>	<b>Consideraciones mecanísticas.....</b>	<b>215</b>
<b>6.8</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>220</b>
<b>6.9</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>222</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusiones generales.....</b>	<b>225</b>

<b>7.1</b>	<b>Materiales sintetizados a partir de circonia de tamaño de partícula micrométrico.....</b>	<b>225</b>
<b>7.2</b>	<b>Materiales basados en circonia de tamaño de partícula nanométrico.....</b>	<b>226</b>
<b>7.3</b>	<b>Estudio de la cinética de reacción.....</b>	<b>227</b>
<b>7.4</b>	<b>Perspectivas futuras.....</b>	<b>227</b>
7.4.1	<i>Estabilización de materiales basados en Li/Na.....</i>	<i>227</i>
7.4.2	<i>Aplicación a reacciones de reformado con vapor.....</i>	<i>227</i>
<b>Anexo 1: Nomenclatura .....</b>		<b>231</b>
<b>Anexo 2: Termodinámica de la reacción de carbonatación.....</b>		<b>234</b>
<b>Anexo 3: Códigos Matlab para el ajuste de los datos experimentales .....</b>		<b>236</b>



## Resumen

El objetivo del presente trabajo de Tesis fue desarrollar materiales basados en circonatos de metales alcalinos, que reaccionen con  $\text{CO}_2$  a alta temperatura a través de la reacción reversible de carbonatación. El fin último detrás del desarrollo de esta clase de sólidos es su aplicación como sorbentes para la captura del  $\text{CO}_2$  producido en reacciones de combustión o para la intensificación de procesos de reformado. Específicamente, se sintetizaron materiales mediante un método sencillo y con condiciones de calcinación más suaves (menores temperaturas) respecto a la síntesis del estado sólido, que es una de las técnicas más usadas de producción de sorbentes para la captura de  $\text{CO}_2$ . Se evaluaron las distintas propiedades de captura de los sorbentes, incluyendo el análisis de la cinética de los procesos de captura y desorción.

Se sintetizaron materiales basados en circonato de litio mediante impregnación húmeda, utilizando dos fuentes diferentes de circonia (micrométrica y nanométrica) y carbonatos y nitratos de Li, Na y K. Se evaluó el efecto del tamaño de partícula de la circonia precursora, observándose mejores propiedades de captura en los sólidos sintetizados a partir de circonia de menor tamaño partícula. Se ensayaron además diferentes cargas de metales alcalinos, corroborándose que un exceso de circonia en la composición de los sorbentes tiene un efecto positivo en las propiedades de captura. Se comprobó además el efecto positivo del agregado de potasio en las propiedades de sorción de los sorbentes, a través de ensayos termogravimétricos, y la medición de sus propiedades de captura en un sistema de desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada (TPD). Mediante distintas técnicas de caracterización estructural, morfológica y superficial (difracción de rayos X y espectroscopia laser Raman, SEM y XPS) se determinó la presencia de las fases circonato, circonia y carbonatos. Además, pudo monitorearse el cambio de las fases presentes en los sólidos y los gases evolucionados durante un ciclo completo de captura/regeneración por espectroscopia laser Raman *operando*, acoplado al instrumento Raman un espectrómetro de masas para el análisis de los gases de reacción.

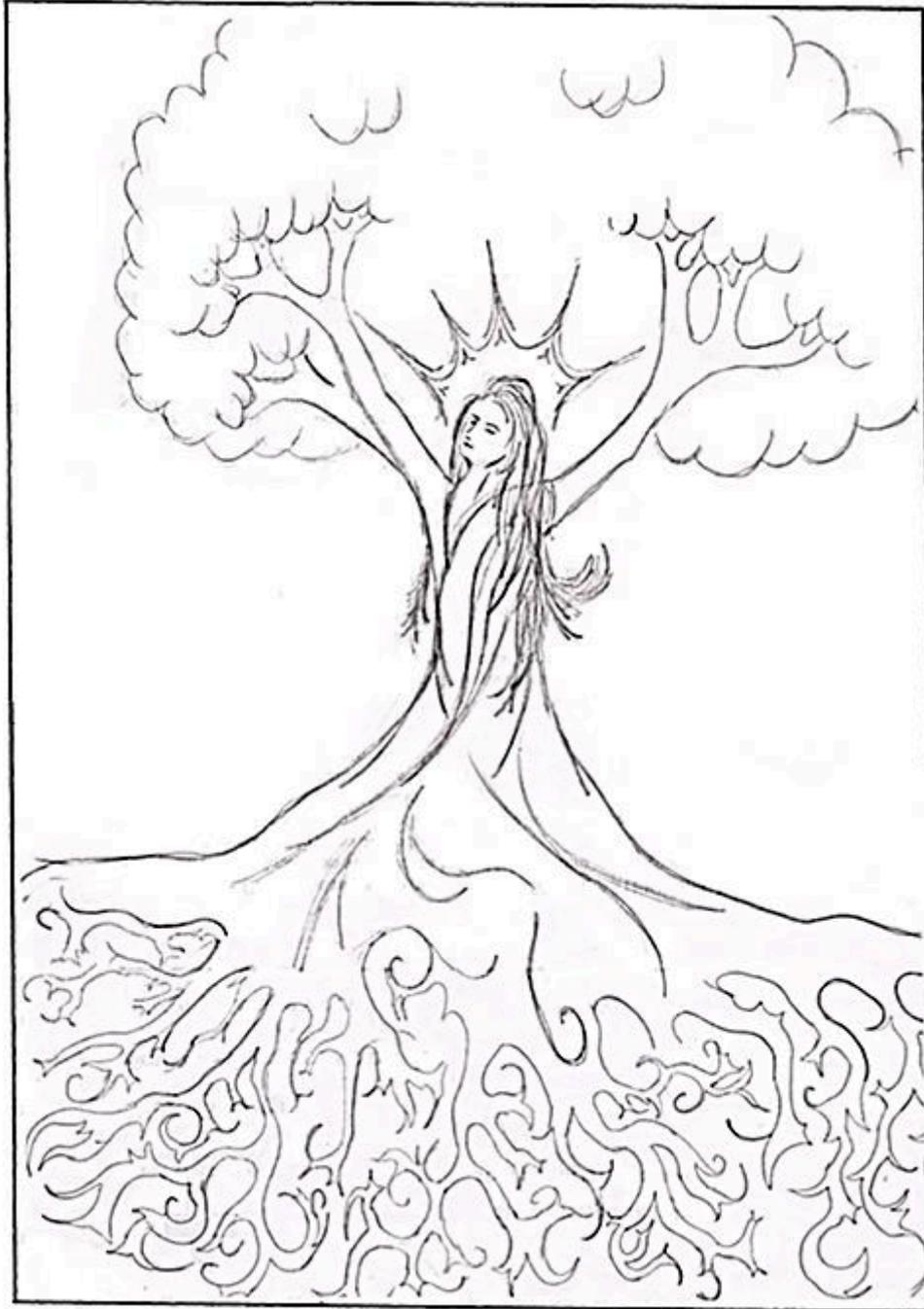
Se sintetizaron también materiales basados en circonatos de Li/Na y Li/Na/K. Mediante el análisis de las curvas obtenidas por ensayos termogravimétricos se observó que la sustitución de Li por Na aumenta la velocidad de captura, aunque en detrimento de sus propiedades de regeneración y estabilidad. Además, el agregado de K ejercería un efecto negativo en la

velocidad de reacción. Dentro del grupo de materiales estudiados, el sólido con relación molar de Li/Na=3,6 presentó las mejores propiedades de captura.

Finalmente, se realizó el estudio y modelado de la cinética de captura y desorción, a partir de las curvas termogravimétricas obtenidas bajo diferentes condiciones de temperatura y presiones parciales de CO<sub>2</sub>. A partir de las curvas de captura de K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny se calcularon los parámetros cinéticos y se modeló su cinética con el modelo de Avrami-Erofeev. Ambas energías de activación calculadas indicarían que el proceso está gobernado químicamente.

Finalmente, se ajustó la cinética de desorción de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny con un modelo de avance de interfase unidireccional, y se observó que este proceso estaría bajo régimen químico o mixto, y que la presencia de potasio en el material disminuye la energía de activación.

# CAPÍTULO 1



**Introducción**



## **1. Capítulo 1: Introducción**

### **1.1. Introducción**

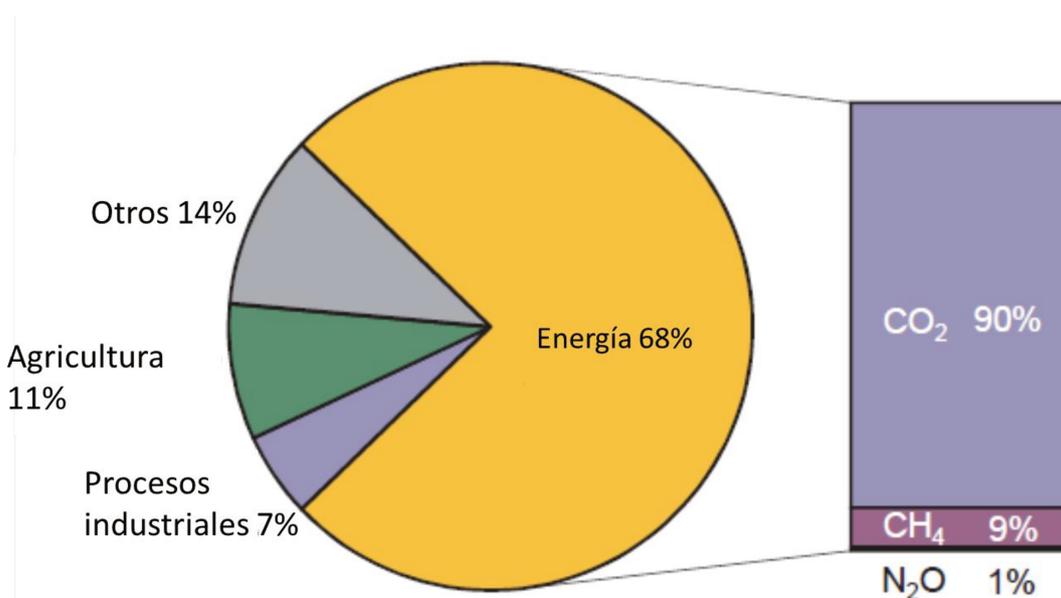
#### *1.1.1. Panorama energético mundial*

Desde comienzos de la humanidad, el nacimiento y evolución de las distintas civilizaciones ha estado estrechamente ligado a la producción y consumo de recursos energéticos. Las civilizaciones más avanzadas fueron capaces de lograr altos niveles de organización y desarrollo gracias al aprovechamiento estratégico de los recursos que estaban a su alcance.

En la actualidad, el crecimiento y desarrollo de las sociedades está cimentado en la producción y administración eficiente de diversas fuentes de energía, por lo que el estudio de nuevas alternativas energéticas, como así también la optimización del uso de recursos dejó de ser una cuestión abordada únicamente por la comunidad científica o agrupaciones ambientalistas, y se presenta ahora como una parte fundamental en la agenda de los estados. La problemática ambiental asociada a la producción y consumo de recursos energéticos constituye también uno de los mayores desafíos planteados hoy en día para este sector. Según se reporta en el “*Fifth Assessment Report*” del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC, según sus siglas en inglés) [1]: la influencia humana en el sistema climático es clara, y deben tomarse medidas urgentes con el fin de reducir el impacto que poseen las actividades humanas sobre el medio ambiente.

El impacto ambiental negativo asociado a la producción de energía está relacionado principalmente con la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) y la liberación de partículas a la atmósfera. Los principales gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y NO<sub>x</sub>,) se encuentran normalmente presentes en la atmósfera, e impiden la libre disipación de la energía térmica producida por la incidencia de los rayos solares sobre la superficie terrestre. Por lo tanto, un exceso en su concentración favorecería el aumento de la temperatura atmosférica, produciendo un desbalance en los sistemas climáticos. Otra grave consecuencia asociada es el derretimiento de los casquetes polares y el aumento del nivel del mar, que provocarían inundaciones en zonas costeras y alterarían el equilibrio de muchos ecosistemas.

Se ha establecido que, de todas las actividades humanas, la producción y utilización de energía es la que contribuye en mayor medida a la emisión de gases de efecto invernadero. Otras contribuciones provienen de actividades agrícolas, las cuales generan principalmente  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , y procesos industriales no relacionados a la energía, donde se produce la liberación de compuestos fluorados y  $\text{N}_2\text{O}$ . Dentro del sector energético, el  $\text{CO}_2$  proveniente de la combustión de fuentes fósiles predomina en las emisiones de GEI [2]. Al respecto, en el informe “ $\text{CO}_2$  emissions from fuel combustion. Highlights” realizado por la IEA (International Energy Agency, según sus siglas en inglés) [3] se reportan las contribuciones (porcentuales) de las diferentes actividades humanas a la emisión de GEI, de las cuales el 90% corresponden exclusivamente al  $\text{CO}_2$  (Figura 1). Si bien este gas posee un potencial de efecto invernadero mucho menor que el metano o los óxidos de nitrógeno, es emitido en altas proporciones a la atmósfera, lo que lo posiciona como el principal GEI.



**Figura 1.** Contribución porcentual de distintas actividades antropogénicas al total de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) [3]

Históricamente, se han asociado de manera positiva indicadores tales como el número de habitantes y/o el Producto Bruto Interno (PBI) (relacionados a su vez con el crecimiento económico de un país o región) al consumo energético, y por ende a la emisión de Gases de Efecto Invernadero. De este modo, los países con mayor cantidad de habitantes y mayores PBI han sido generalmente quienes más GEI han emitido a la atmósfera. Afortunadamente, se ha observado en 2014 y 2015 un leve desacoplamiento de la emisión de GEI y el

crecimiento de la economía mundial, de acuerdo con otro informe realizado por la IEA [4]. Según este organismo, las emisiones totales de GEI a nivel global permanecieron estancas en este periodo a pesar de registrarse un aumento de aproximadamente el 3% en la economía mundial. Es la primera vez en los últimos 40 años que un estancamiento o reducción de las emisiones de GEI no están ligadas a una crisis económica [4].

Si bien la eficiencia energética ha experimentado grandes mejoras respecto a décadas pasadas, disminuyéndose considerablemente el uso de recursos por unidad de operación, el consumo de energía crece de manera continua. Este hecho puede adjudicarse al incremento del poder socioeconómico de las naciones, al aumento de la población mundial y a los requerimientos de países en vías de desarrollo, que antes tenían una participación mucho menor en la demanda de energía. La velocidad actual de desacoplamiento entre el crecimiento económico y las emisiones de GEI no es suficiente para alcanzar la meta del escenario 2°C<sup>1</sup>.

La preocupación cada vez mayor en torno a las consecuencias ambientales relacionadas a la producción de energía ha motivado la creación e implementación de nuevas políticas de protección ambiental, propiciando además el trabajo conjunto entre las naciones en pos de la elaboración de nuevas normativas y la creación de un marco legal que regule las emisiones de GEI a la atmósfera. Parte de estos esfuerzos pudieron verse materializados en el acuerdo de París, celebrado en diciembre de 2015 en París y ratificado a partir de la firma de 175 de las 196 partes en abril del 2016. Este acuerdo tiene como principales objetivos limitar el aumento de la temperatura del planeta (tomando como parámetro el escenario 2°C), mejorar la capacidad de adaptación global de todos los países y reducir su vulnerabilidad al cambio climático además de aumentar el flujo de recursos financieros para apoyar la transformación

---

<sup>1</sup>Los 196 participantes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC según sus siglas en inglés) celebrada en Cancún en 2010, reconocieron formalmente la necesidad de tomar medidas urgentes para hallar la manera de detener el incremento de la temperatura media del planeta debajo de los 2°C respecto a la era pre-industrial, para lo cual deben reducirse considerablemente las emisiones de GEI. La decisión tomada en Cancún formalizó el acuerdo político de “la meta 2°C”, realizado un año antes por unos pocos países en el COP15 en Copenhague. En el Acuerdo de Cancún se realizó además una revisión de las metas planteadas a largo plazo para lograr el objetivo último de la UNFCCC (“evitar una interferencia antropogénica peligrosa con el sistema climático”), y si éstas deberían ser reforzadas, incluyendo considerar como meta de temperatura 1.5°C [4] Energy and Climate Change, 2015.

hacia sociedades resilientes y economías bajas en carbono. Dicho acuerdo es de carácter vinculante y compromete a los países a descarbonizar sus economías durante la segunda mitad del siglo. Además, es superador respecto al Protocolo de Kyoto, ya que compromete a todas las naciones a realizar aportes para lograr los objetivos planteados, aglutinándolos con base en el principio de la acción colectiva.

A raíz de este acuerdo muchos países están instaurando nuevas medidas y regulaciones para controlar las emisiones de CO<sub>2</sub>. Se están realizando además inversiones en materia de desarrollo e implementación de tecnologías para la utilización de energías “limpias” (con bajo o nula impronta de carbono) o la captura de CO<sub>2</sub> producido a partir de fuentes fósiles.

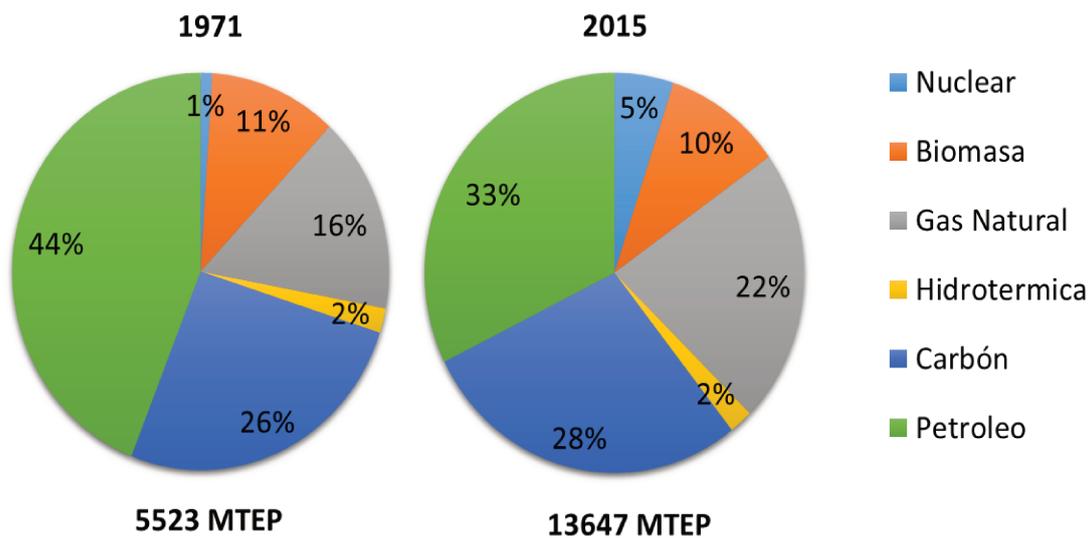
Además de tratar de reducir el consumo de energía y aumentar la eficiencia energética, se está poniendo gran énfasis en ampliar y diversificar la matriz energética a nivel mundial. Se ha planteado también el desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento de los recursos renovables disponibles en cada región, con lo cual se obtienen no solo beneficios medioambientales sino que se disminuye el costo de la producción energética. En este sentido, el informe WEO Special Report: Redrawing the Energy-Climate Map (Perspectivas de la energía en el mundo, informe especial: dibujando un nuevo mapa energía-clima), publicado en junio de 2013 [5], señaló cuatro medidas pragmáticas a considerar: mejorar la eficiencia; limitar la construcción y el uso de las centrales de carbón menos eficientes; minimizar las emisiones de metano derivadas de la exploración-producción de petróleo y gas; y reformar las subvenciones a los combustibles fósiles– que podrían frenar el aumento de emisiones para 2020 sin perjudicar el crecimiento económico.

A pesar del crecimiento constante de la utilización de fuentes de energía renovables, la matriz energética a nivel global continúa dependiendo fuertemente de recursos fósiles, por lo que es necesaria la implementación de estrategias adicionales que contribuyan a corto plazo a la reducción de las emisiones de GEI y la descarbonización de las economías.

### *1.1.2. Matriz energética argentina y global*

De acuerdo con el informe World Energy Balances 2017, presentado por la IEA [6], la matriz energética mundial durante el año 2015 se basó principalmente en petróleo, carbón y gas natural, que aportaron el 33%, 28% y 22% del total de la energía primaria, respectivamente.

Contribuciones menores han provenído de recursos renovables, incluyendo energía hídrica, biocombustibles y biomasa, etc. (Figura 2). Es interesante notar que el total de energía producida es aproximadamente 2,5 veces mayor en 2015 respecto al año 1971, y que la composición de la matriz ha sufrido variaciones producto de diversos factores económicos, sociales, culturales y políticos. Por ejemplo, la contribución del petróleo ha disminuido un 11% aproximadamente respecto a 1971, mientras que el porcentaje de carbón y gas natural han incrementado [6]. Sin embargo, el aporte total por parte de hidrocarburos apenas ha disminuido, pasando de 86% a 83%.



**Figura 2.** Comparación entre la energía total suministrada por tipo de combustible en el mundo en 1971 y 2015 [7]. MTEP: Millones de toneladas equivalentes a petróleo

Desde 1990, la producción de energía a partir de fuentes renovables ha crecido a una tasa anual del 2%, ligeramente mayor que la tasa de crecimiento del suministro total de energía primaria (TPES, según sus siglas en inglés), la cual fue del 1,8%. Se ha observado especialmente un gran crecimiento en la energía fotovoltaica y eólica, con promedios anuales de crecimiento de 45,5% y 24% respectivamente, partiendo de niveles muy bajos en 1990. El biogás se posiciona como la tercera fuente energética renovable con mayor crecimiento, con un promedio de aumento anual de 12,8%, seguido por la energía termosolar (11,4%) y biocombustibles (10,1%) [8]. Sin embargo, a pesar del gran crecimiento observado en la producción de energía a partir de este tipo fuentes, su contribución al total de la matriz energética continúa siendo baja y la producción de energía sigue basándose en recursos fósiles.

Respecto a la situación en nuestro país, podemos decir que la matriz energética argentina en la actualidad está basada mayormente en gas natural (51,3%) y petróleo (34,2%). Muy por debajo se encuentran otras fuentes de energía como la hidroeléctrica, biomasa o carbón (Figura 3). Este último contribuye apenas en un 1,7% al total de los recursos energéticos utilizados en Argentina, a diferencia de países tales como China o India cuyas economías dependen fuertemente de este recurso. La baja utilización de carbón en nuestro país podría estar relacionada a la gran disponibilidad de otro tipo de hidrocarburos (líquidos y gaseosos) junto con la mayor infraestructura existente para su explotación [9].

Como puede observarse en la Figura 3, en 1970 la matriz energética nacional presentaba una fuerte dependencia hacia el petróleo, el cual representaba el 71% del total de las fuentes de energía. Por el contrario, en la actualidad posee una contribución mucho menor, siendo de 34% en 2014. Esta disminución se vio compensada por la mayor utilización de gas natural como fuente primaria de energía, que pasó de contribuir con el 18% a la matriz energética en 1970, al 51% en 2014, convirtiéndose en la principal fuente de energía primaria. La transición al mayor uso de gas natural ha resultado benéfica en términos de emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que este gas presenta la menor intensidad de carbono<sup>2</sup> dentro de los combustibles fósiles. Finalmente, al igual que lo observado a escala global, el suministro de energía primaria en Argentina aumentó aproximadamente 2,5 veces en el periodo comprendido entre 1970-2014.

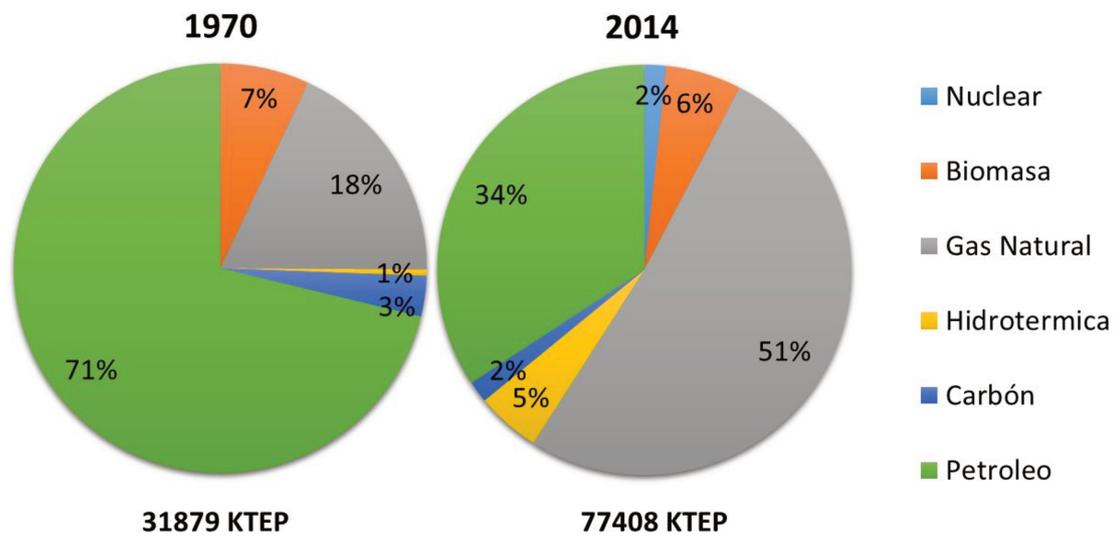
La transición sufrida por la matriz energética nacional entre petróleo y gas natural podría estar fundada en la gran suba del precio internacional del petróleo en 1973, coincidentemente con el aumento de la oferta interna de gas natural. Este proceso se vio acentuado durante la década de 1980, probablemente debido al descubrimiento de nuevos yacimientos, la construcción de gasoductos y el fomento mediante un decreto nacional de uso del gas natural como reemplazo de combustibles líquidos.

A pesar de las modificaciones experimentadas en la matriz energética nacional, el aporte total por parte de hidrocarburos no ha variado, manteniéndose alrededor del 90% durante los últimos 45 años. Además, si bien la contribución de las distintas fuentes renovables ha sido

---

<sup>2</sup> Cantidad de carbono emitido por unidad de energía. Depende de la mezcla de fuentes de combustible que se utilicen y de la eficiencia de las tecnologías para la producción de energía.

dispar durante este periodo, siempre han totalizado aproximadamente el 10% de las fuentes primarias de energía a nivel nacional



**Figura 3.** Comparación entre la energía total suministrada por tipo de combustible en Argentina en 1970 y 2014 [9]. KTEP: mil toneladas equivalentes a petróleo

### 1.1.3. Captura de CO<sub>2</sub> como una opción a corto plazo para disminuir el calentamiento global

Como fue discutido en la sección precedente, tanto a nivel nacional como global todavía existe una dependencia muy fuerte hacia los hidrocarburos como fuentes de energía primaria. A pesar del desarrollo sostenido que están teniendo las tecnologías para el aprovechamiento de recursos renovables, se estima que el uso de combustibles fósiles para la producción de energía no disminuirá en el corto-medio plazo, debido a la gran infraestructura ya existente para su procesamiento y consumo, además de que aún se cuenta con grandes reservas de hidrocarburos y se ha predicho la existencia de reservorios aún no descubiertos.

Si bien la producción de energía a partir de fuentes renovables otorga grandes ventajas a nivel medioambiental y su eficiencia ha mejorado mucho en los últimos años, tiene como principal limitación su intermitencia (fluctuaciones en la disponibilidad del recurso y, por ende, en la producción de energía) y la incapacidad de almacenamiento de la energía producida. Un ejemplo de esta situación ocurre en Alemania, país que está en proceso de transición energética y cuyo objetivo es cubrir, para 2050, el 85% de la demanda de energía

eléctrica a partir de fuentes renovables (principalmente eólica y fotovoltaica). En este país, se utiliza carbón (la fuente de energía más barata pero que más CO<sub>2</sub> emite por unidad de energía generada) para suplir la deficiencia de las fuentes renovables cuando las condiciones climáticas son adversas. Debido a ello, a pesar del esfuerzo por reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, por el momento la intensidad de carbono es solo levemente menor respecto a países que utilizan mayor cantidad de hidrocarburos en la generación de energía. Por lo tanto, aún es necesario realizar grandes avances en el campo de la producción de energías renovables, a fin de lograr “descarbonizar” la economía de las naciones.

Es en este marco, entonces, que se plantea la captura del CO<sub>2</sub> producido a partir de la combustión de hidrocarburos como una de las alternativas con mayor potencial de aplicación a corto plazo. Existen hasta el momento dos estrategias principales para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> proveniente de fuentes estacionarias, dentro de las que se incluyen plantas de energía y determinadas industrias (manufactura de aceros o cemento). Dichas estrategias se denominan: Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS, según sus siglas en inglés) y Captura y Utilización (CCU, según sus siglas en inglés). Ambas están constituidas por tres etapas diferentes: captura de CO<sub>2</sub>, transporte y almacenamiento (CCS) /utilización (CCU). Sin embargo, la estrategia de CCU puede prescindir de la etapa de transporte en el caso de que se articule la captura y utilización de CO<sub>2</sub> dentro de un mismo sistema de reacción o en reacciones acopladas. Las tecnologías utilizadas para la captura son variadas y pueden adaptarse de acuerdo con el tipo de proceso que genera el CO<sub>2</sub>. Se ha estimado que la reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub> se encuentran entre un 65-80% en una planta de carbón que aplica una estrategia de CCS. Sin embargo, esta estrategia enfrenta inconvenientes relacionados a los costos de proceso de captura en sí, como así también al transporte y almacenamiento, a la falta de yacimientos cercanos donde disponer el CO<sub>2</sub>, etc. Según estimaciones, entre el 70% y 80% del costo total del proceso de CCS provendría de la etapa de captura [10], debido a que hasta el momento las tecnologías empleadas para la captura de CO<sub>2</sub> son ineficientes y consumen una gran cantidad de energía.

De modo alternativo, la estrategia de Captura y Utilización plantea el uso del CO<sub>2</sub> como materia prima para la generación de combustibles [11], productos de mayor valor agregado [12, 13], desalinización o recuperación de hidrocarburos (EOR/EGR, según sus siglas en inglés). La conversión de CO<sub>2</sub> en combustibles es considerada la estrategia más prometedora dentro de la utilización de CO<sub>2</sub>, siendo metano, metanol, gas de síntesis y diversos alcanos

algunos de los productos que pueden obtenerse a partir de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, debido a que ésta es una molécula termodinámicamente estable, su utilización requiere grandes cantidades de energía y catalizadores para obtener elevados rendimientos [14]. En el contexto de la producción de combustibles a partir de CO<sub>2</sub>, la hidrogenación y el reformado seco de metano son las dos rutas más importantes y prometedoras [15].

Además de combustibles, puede utilizarse CO<sub>2</sub> para la generación de químicos finos como urea, carbonatos inorgánicos y orgánicos, policarbonatos, poliuretano, ácido acrílico y acrilatos, ácido fórmico, etc. [16]. La urea se posiciona como el compuesto con mayor mercado para la utilización de CO<sub>2</sub>, ya que no solo es ampliamente utilizada como fertilizante, sino que además se usa como materia prima para la producción de distintos polímeros, farmacéuticos, químicos finos y químicos inorgánicos [17, 18].

Por su parte, la mineralización de CO<sub>2</sub> ofrece la conversión estable de CO<sub>2</sub> en sales de carbonato. Sin embargo, es un proceso muy costoso energéticamente y requiere infraestructuras complejas [19]. Para sortear estos inconvenientes tecnológicos y operacionales, se ha planteado el proceso de carbonatación indirecta, mediante la utilización de reactores en serie, reduciendo el gasto energético y los tiempos de reacción [20, 21].

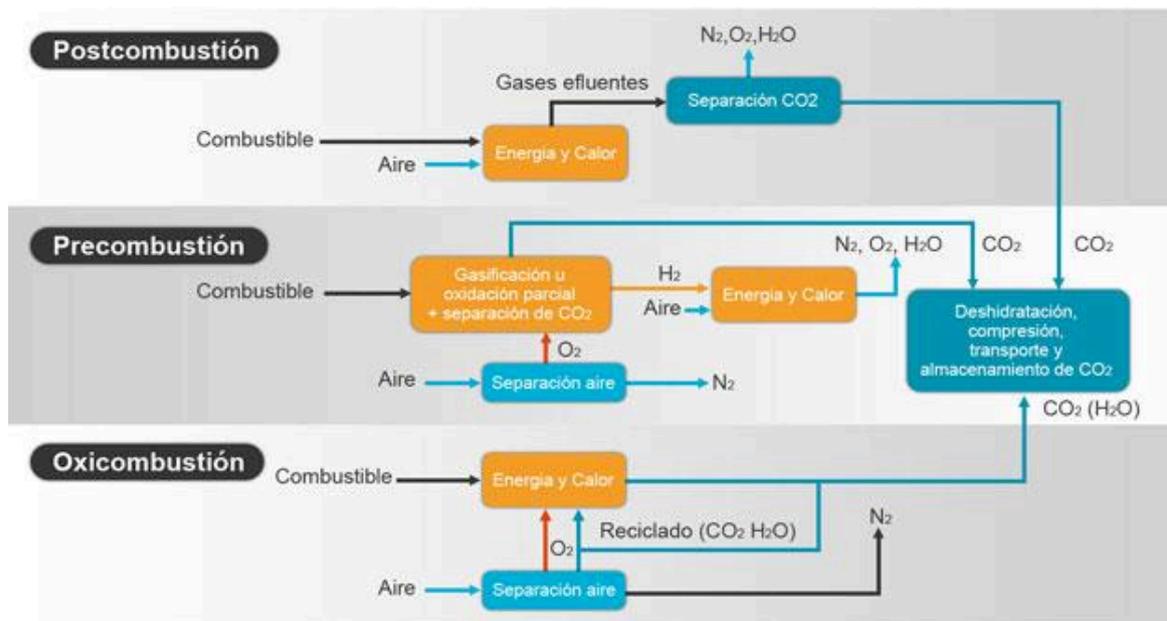
Finalmente, otra de las alternativas prometedoras es la utilización de CO<sub>2</sub> junto a otras sales para la desalinización y remoción de sólidos totales en agua, para transformarla en agua potable [22, 23].

La apuesta por estas estrategias implica entonces el mejoramiento y desarrollo de nuevas tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, más eficientes y que permitan reducir los costos de operación, de modo de facilitar su pronta implementación a escala industrial.

#### *1.1.4. Tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>*

Las estrategias de CCS y CCU incluyen una gama de tecnologías, las cuales involucran diferentes procesos para la captura de CO<sub>2</sub>, separación, transporte, almacenamiento y monitoreo. Un esquema general de las diferentes etapas implicadas en estas estrategias se muestra en la Figura 4.

Hasta el momento existen tres tipos de tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>, denominados pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión. La aplicación de una u otra tecnología dependerá del proceso de combustión empleado. En el proceso de captura pre-combustión, el hidrocarburo (generalmente carbón o gas natural) es tratado antes de la combustión. En primera instancia se produce la gasificación del carbón o el reformado del gas natural para obtener gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO) [24]. La concentración de H<sub>2</sub> puede aumentarse posteriormente a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, según sus siglas en inglés), que mediante la incorporación de agua oxida el CO para producir CO<sub>2</sub> y más H<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> puede ser removido de la corriente de gases luego o durante la reacción de WGS. En este último caso, resultaría en un desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción y, consecuentemente, una mayor producción de H<sub>2</sub>. En este sentido, se están desarrollando distintos materiales para la captura de CO<sub>2</sub> cuyas condiciones de operación sean compatibles con las de la reacción de WGS [25].



**Figura 4.** Esquema de las diferentes etapas utilizadas en las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> [26]

El proceso oxi-combustión utiliza oxígeno de alta pureza en vez de aire durante la combustión, por lo que los gases producidos se limitan a CO<sub>2</sub> y vapor de agua, fácilmente separables [27]. La principal desventaja de esta tecnología son los grandes costos asociados a la producción de oxígeno de alta pureza.

Finalmente, el proceso post-combustión se basa en la remoción del CO<sub>2</sub> luego de la combustión, y posee la ventaja de poder aplicarse y adaptarse a infraestructuras ya montadas, sin necesidad de grandes modificaciones [28]. Este proceso puede llevarse a cabo bajo diferentes condiciones, lo cual otorga versatilidad al diseño de los módulos de captura y admite además la utilización de materiales y tecnologías con rangos de operación diversos.

Entre los procesos más comúnmente empleados en la captura de CO<sub>2</sub> se incluyen: absorción física o química, adsorción y membranas. Sin embargo, todas ellas enfrentan una serie de limitaciones tales como la cantidad de CO<sub>2</sub> que debe ser tratado y problemas de transferencia de masa durante el proceso de captura, que deben ser solucionados a los fines de lograr su aplicación a escala industrial.

De las tecnologías descritas, la captura post-combustión utilizando soluciones derivadas de aminas es hasta el momento la manera más convencional de capturar CO<sub>2</sub> en plantas generadoras de energía. Actualmente, se encuentran en funcionamiento 15 proyectos CCS y 7 están en su etapa final de construcción, todos ellos empleando solventes amínicos para la captura de CO<sub>2</sub>. Se estima que la capacidad total de almacenamiento de CO<sub>2</sub> es de alrededor de 40 Mtpa (Mega toneladas por año) [29].

A pesar de ser la tecnología más madura, este proceso posee varios inconvenientes, entre los que podemos mencionar el alto consumo energético durante la etapa de regeneración, la alta corrosividad de las soluciones amínicas, la necesidad de pretratamiento del flujo de gases, el gran volumen que ocupa la solución y el costo del solvente [28]. En este sentido, se están estudiando nuevas alternativas que permitan superar estas y otras limitaciones, a fin de lograr un proceso efectivo, económico y viable de captura de CO<sub>2</sub>, que pueda ser adaptado de manera fácil y económica. El proceso de captura a partir de sorbentes sólidos (aplicados tanto en las estrategias de pre o post combustión) es una opción prometedora para reemplazar la tecnología existente, aunque deben realizarse muchos avances antes de que estas alternativas sean completamente viables.

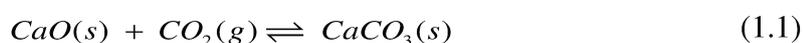
En pos de este objetivo, se está trabajando en el desarrollo de una amplia gama de materiales sólidos para la captura de CO<sub>2</sub>, capaces de operar bajo diferentes condiciones de temperatura y presión y por lo tanto aplicables en diversas estrategias de CCU y CCS. Existe una clasificación general, la cual incluye tres grandes grupos de sorbentes de acuerdo con el

rango de temperatura donde poseen mayor eficiencia de captura. El primer grupo está constituido por sorbentes que capturan CO<sub>2</sub> a baja temperatura (debajo de 200°C) e incluye carbones activados, grafito-grafeno, zeolitas, MOF (Metal Organic Frameworks), aminas soportadas en diferentes sustratos, adsorbentes basados en sílice y polímeros, etc. El segundo grupo corresponde a aquellos materiales cuya actividad de captura es máxima entre 200°C y 400°C (temperaturas medias), entre los que se encuentran sorbentes basados en LDHs (Layered Double Hidroxides) y MgO. Finalmente, el tercer grupo está constituido por compuestos que capturan CO<sub>2</sub> a alta temperatura (>400°C) [30, 31]. Éstos se posicionan como una alternativa prometedora ya que pueden ser operados directamente a la temperatura de salida de los gases de combustión. Dentro de esta clase de materiales, los óxidos de metales alcalino-térreos (MgO, CaO, etc.) y los compuestos de metales alcalinos (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, etc.) son buenos candidatos, debido a que capturan CO<sub>2</sub> entre los 450°C y 650°C, y por encima de esa temperatura pueden liberarlo mediante la reacción reversible de carbonatación [32]. Más precisamente, se ha observado que los circonatos y silicatos de litio poseen una serie de ventajas tales como: alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, temperaturas de regeneración menores en comparación con otros materiales (< 750°C) y gran estabilidad, lo que permite operar durante una gran cantidad de ciclos de captura/desorción de CO<sub>2</sub> sin mayores pérdidas de rendimiento.

### *1.1.5. Materiales para la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura*

#### *1.1.5.1. Sorbentes basados en CaO*

Como se ha mencionado previamente, los materiales sólidos para la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura constituyen una opción interesante dentro de las estrategias de CCS o CCU. Sin embargo, se necesitan aún grandes avances en el área para que estos sorbentes puedan emplearse en procesos de captura de CO<sub>2</sub> a nivel industrial. Hasta el momento, se han llevado a cabo solo algunas pruebas a escala piloto y un largo camino debe ser recorrido aún si se desea desarrollar y aplicar esta tecnología a mayores escalas. Uno de los primeros materiales propuestos para la captura de CO<sub>2</sub> ha sido el CaO, el cual puede capturar CO<sub>2</sub> mediante la reacción reversible de carbonatación



El CaO posee dos características principales que motivan su utilización como sorbente para captura de CO<sub>2</sub>: su alta capacidad teórica de captura (0.78 g CO<sub>2</sub> g CaO<sup>-1</sup>) y su elevada cinética de reacción. Sin embargo, no es un compuesto estable, y su capacidad decae marcadamente luego de unos pocos ciclos de captura/desorción debido al sinterizado del material [33]. Esta pérdida en la actividad está asociada a un incremento del tamaño de grano y a la formación de una capa de CaCO<sub>3</sub> en la superficie del sorbente, que inhibe la difusión de CO<sub>2</sub> y por ende la captura. Una manera de mejorar tanto sus propiedades de captura como su estabilidad es mediante la utilización de diferentes técnicas de síntesis o la incorporación de CaO dentro de soportes estructurados y otros compuestos que impidan o disminuyan el sinterizado. Algunas de las metodologías utilizadas con el fin de obtener materiales con menor tamaño de partícula y mayores superficies específicas incluyen reacciones de precipitación, generación de esferas huecas, reacciones interfaciales, distintos procesos hidrotérmicos, procesos solvotérmicos, etc. [34]. Por ejemplo, la utilización de diferentes precursores durante una síntesis por coprecipitación puede producir sorbentes con diferentes propiedades. Karami et al. [35] prepararon muestras de CaO a partir de CaCl<sub>2</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> respectivamente, y concluyeron que a partir del primer precursor se obtienen mejores resultados. Otro método ampliamente explorado es la técnica de sol-gel, mediante la cual han sido obtenidas diversas muestras con características morfológicas particulares y altas superficies específicas [36-38].

Dentro de los soportes utilizados para aumentar la estabilidad pueden mencionarse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39-43], MgO [33, 44], TiO<sub>2</sub> [45], KMnO<sub>4</sub> [46], SiO<sub>2</sub> [47], Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> [48], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49], CaZrO<sub>3</sub> [50], etc. Si bien los óxidos mixtos de CaO son mucho más estables, el rango de temperaturas a las que se producen las reacciones de captura/desorción de CO<sub>2</sub> son considerablemente más elevadas (850°C-950°C) aumentando el consumo de energía y por ende los costos de operación.

#### *1.1.5.2. Sorbentes basados en silicatos y circonatos de metales alcalinos*

Los circonatos y silicatos de metales alcalinos (Li, Na, K) constituyen otro interesante grupo de materiales que resultan adecuados para la reacción de captura/desorción de CO<sub>2</sub> a alta temperatura. Si bien la cinética y capacidad de captura de estos materiales es menor respecto al CaO, presentan una serie de ventajas entre las que se destacan su gran estabilidad y la posibilidad de operación a menores temperaturas. Particularmente, los circonatos y silicatos

de litio han sido los más explorados. Ambos poseen una buena capacidad teórica de captura (0,287 y 0,367 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>, respectivamente) y han sido estudiados bajo diversas condiciones de reacción.

Hasta el momento, se han reportado en la bibliografía una gran variedad de silicatos de litio con mayor o menor eficiencia para la captura de CO<sub>2</sub>, sintetizados por medio de diferentes técnicas y con concentraciones de litio, silicio y oxígeno variables; en algunos casos se han agregado además otros metales a la composición base del sorbente, con el fin de mejorar las propiedades de captura. Algunos ejemplos de materiales basados en silicio y litio que pueden citarse son: Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> [51], Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4+x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>, Li<sub>4-x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>, [52], Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> [53], Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [54], etc. De todos ellos, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es el más estudiado.

Se ha demostrado experimentalmente que una disminución en el tamaño de partícula del sorbente mejora sus propiedades como aceptor de CO<sub>2</sub>, por lo que diversas vías de síntesis y modificaciones microestructurales han sido ensayadas con el fin de lograr compuestos de menor tamaño de partícula y mayor eficiencia de captura. Entre los métodos utilizados en la generación de silicatos de litio se destacan reacciones de estado sólido [55, 56], sol-gel [45, 57], impregnación húmeda [58], método de precipitación [59], etc. Además, se han utilizado diversas fuentes de sílice precursoras, tales como sílice amorfa [60], cuarzo [61], cenizas [62], cáscaras de arroz [63] o diatomitas [59].

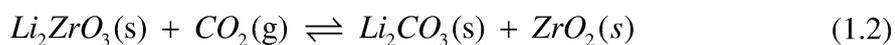
La Termodinámica de la reacción entre Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> establece que tanto la captura como la desorción pueden efectuarse dentro de un rango relativamente amplio de temperaturas y presiones parciales de CO<sub>2</sub> [55], por lo que no existe un consenso acerca de las condiciones en las que debe efectuarse cada etapa y las condiciones óptimas para cada tipo de material, el proceso donde se pretende capturar CO<sub>2</sub>, etc.

Distintos estudios señalan además que la incorporación de dopantes favorecería la cinética de captura tanto de silicatos como de circonatos de litio. Por ejemplo, Seggiani et al. [64] modificaron Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> con diferentes carbonatos alcalinos (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y mezclas eutécticas binarias y terciarias de dichos carbonatos, observando que todos los promotores mejoraron la velocidad de captura y la capacidad de sorción. Sin embargo, la adición de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> produjo a su vez el sinterizado del material luego de algunos ciclos de

captura/desorción, por lo que el dopaje con  $K_2CO_3$  resultó ser el más apropiado para ese tipo de materiales.

Adicionalmente, se ha observado que el agregado de vapor de agua incrementa la velocidad de absorción de  $CO_2$  en muestras de  $Li_4SiO_4$  [65, 66], lo que supone una gran ventaja en sistemas donde el vapor de agua está presente en los gases de reacción. Sin embargo, la adición de vapor puede actuar en detrimento de la estabilidad, observándose una progresiva disminución de la eficiencia de captura [66].

Al igual que los silicatos de litio, los circonatos de litio pueden capturar  $CO_2$  a través de la reacción reversible de carbonatación:



Esta reacción puede producirse en un amplio rango de temperaturas y presiones [67] otorgándole a estos materiales una gran versatilidad y haciéndolos apropiados para su aplicación en captura de  $CO_2$  bajo condiciones de operación diversas.

Los circonatos de litio no solo poseen una buena capacidad teórica de captura ( $0,287 \text{ gCO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ ) sino que además son materiales robustos resistentes al sinterizado en las condiciones de captura/regeneración, y resultan estables a través de varios ciclos de captura/desorción [68]. Esta resistencia al sinterizado podría atribuirse en parte al aumento relativamente pequeño de volumen (34%) que experimentan durante el proceso de carbonatación [68]. Sin embargo, esta clase de circonatos posee una velocidad de reacción muy lenta. Se ha reportado que el  $Li_2ZrO_3$  puro puede capturar alrededor del 38% de su capacidad teórica luego de 25 horas a  $500^\circ\text{C}$  en una corriente de 100% de  $CO_2$  [69]. Es de vital importancia, por lo tanto, obtener materiales con propiedades cinéticas mejoradas, que puedan ser aplicados en sistemas reales de operación.

Una de las estrategias más usuales para la generación de circonatos de litio es el método del estado sólido, a partir del cual se obtiene  $Li_2ZrO_3$  en fase monoclinica [32, 63, 70-73]. Sin embargo, debido a que las temperaturas empleadas en este tipo de síntesis oscilan los  $850^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ , se requiere un alto consumo energético y el tamaño de partícula es difícil controlar, aunque generalmente los polvos obtenidos presentan tamaños de grano (partícula)

micrométrico [70-72, 74]. A fin de sortear los inconvenientes antes mencionados, se han estudiado métodos de síntesis alternativos, a partir de los cuales lograron obtenerse sorbentes con mejores propiedades de captura. Por ejemplo, mediante un método de química suave pudieron sintetizarse circonatos de litio de fase tetragonal y menor tamaño de partícula, con propiedades de sorción mejoradas [75, 76]. Para estos sorbentes, el aumento de la velocidad de reacción fue atribuido tanto a la disminución del tamaño de partícula como a la obtención de la fase tetragonal del circonato, cuya estructura favorece la movilidad de los iones oxígeno. Por su parte, Illuta et al. [77] sintetizaron materiales a partir de un método asistido por surfactantes y ultrasonido, obteniendo materiales nanoporosos con buenas propiedades de captura y estabilidad. En este caso, la utilización de ultrasonido durante la etapa de síntesis derivó en materiales con menor tamaño de cristalita y mejores características de sorción.

Si bien a partir de estos métodos alternativos se han obtenido materiales con buena eficiencia de captura y estabilidad, dichos procesos de síntesis resultan costosos y complicados, lo cual es una gran desventaja en términos económicos respecto a materiales basados en óxido de calcio (calcita y dolomita), y limitaría su aplicación a mayores escalas. Debido a ello, deben diseñarse nuevos métodos de síntesis económicos y poco complejos, a fin de obtener materiales que ofrezcan mejores prestaciones y puedan competir con los sorbentes basados en CaO.

Otra de las alternativas para mejorar las propiedades de captura en este tipo de materiales, particularmente la cinética de reacción, es el dopaje con otros metales alcalinos. Al respecto, varios autores han reportado la síntesis de circonatos de litio dopados con distintas concentraciones de potasio, observándose siempre una mejora en la velocidad de captura [51, 67, 71, 78, 79]. Por ejemplo, utilizando la ruta del citrato Xiao et al. [79] lograron sintetizar circonatos de litio dopados con potasio, los cuales mostraron una gran mejora en la cinética de reacción, alcanzando el 90% de su capacidad teórica de captura en solo 15 minutos a 550°C y una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0,25 bar. Sin embargo, el método de síntesis utilizado es difícil de reproducir, y la estabilidad de los sorbentes fue evaluada solo por 5 ciclos. Por su parte, Ochoa et al. [78] determinaron que para los materiales sintetizados por el método de química suave, si bien el agregado de potasio posee un efecto benéfico en la cinética de captura, éste actúa en detrimento de su estabilidad, por lo que la relación Li/K es crítica en la obtención de materiales con buenas propiedades de captura sin comprometer su estabilidad.

Además de la metodología de síntesis, varios autores se han centrado en la investigación de las propiedades de los sorbentes basados en circonatos de litio (dopados o no con potasio), particularmente en el análisis de la velocidad de reacción de captura de CO<sub>2</sub> y su estabilidad [63, 67, 70-72, 75, 78-81]. Más específicamente, se ha estudiado la dependencia de la reacción de carbonatación con la temperatura, la presión parcial de CO<sub>2</sub>, el tamaño de partícula y la composición de los sorbentes [67, 71, 72, 75, 78, 79, 81]. La estabilidad de los sorbentes ha sido generalmente testada por un número limitado de ciclos [67, 72, 78, 79]. En este sentido Ochoa-Fernandez et al. [75] estudiaron la eficiencia de un sorbente basado en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, sintetizado a partir de un método de química suave, durante 100 ciclos de captura/desorción, el cual mantuvo más del 90% de su capacidad inicial luego del último ciclo. Los autores hipotetizaron además cambios estructurales en el material basándose solamente en las diferencias observadas en las curvas de captura a lo largo de la prueba de estabilidad. Por su parte, Wang et al. [63] analizaron también la estabilidad de un circonato de litio dopado con potasio, sintetizado a partir del método de estado sólido, observando en este caso una leve pérdida en la eficiencia de captura del sorbente luego de 20 ciclos.

Si bien se han reportado diversos estudios sobre la velocidad de la reacción de carbonatación durante la captura, son pocas las contribuciones en la literatura respecto a la desorción de CO<sub>2</sub> (etapa de regeneración), aun cuando ésta puede ser crítica para la viabilidad del proceso de captura/desorción. Hasta el momento, sólo se han reportado dos trabajos que incluyen el estudio de la etapa de regeneración [66, 67, 75]. Iwan et al. [67] analizan los cambios de pendiente en las curvas de desorción a 750°C, relacionando las diferentes velocidades observadas al control químico de la reacción o a las limitaciones difusivas inherentes a las reacciones sólido-gas. Por otra parte, Ochoa et al. centran su estudio en la dependencia de la velocidad de desorción de CO<sub>2</sub> con la temperatura, incluyendo además vapor de agua en los gases de reacción [66, 75]. En ambos casos se observó un efecto positivo en la velocidad de regeneración al aumentar la temperatura, y el agregado de vapor de agua promovió la regeneración de los materiales aunque, al igual que para sorbentes basados en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, perjudicó su estabilidad [66]. De todos modos, es necesario un análisis más detallado del proceso de regeneración, que contemple condiciones más realísticas, e incluya por ejemplo distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la corriente de gases.

Otro grupo de materiales para la captura de CO<sub>2</sub> que ha llamado la atención de varios autores son los circonatos de sodio y circonatos mixtos de litio-sodio. Lopez-Ortiz et al. [82]

reportaron por primera vez el uso de materiales basados en circonatos de sodio para su aplicación en la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura. La comparación presentada con otros sorbentes para la captura de CO<sub>2</sub> muestra que los sólidos basados en Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> poseen mejores propiedades cinéticas de captura respecto a circonatos y silicatos de litio. Sin embargo, presentan la desventaja de requerir mayores temperaturas para su regeneración. Sánchez-Camacho et al. [83] evaluaron la influencia del agregado de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en materiales basados en Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, observando un efecto positivo en las propiedades de captura a 400°C, pero que torna a los sorbentes poco estables, disminuyendo progresivamente su capacidad de captura a lo largo de los ciclos de captura/desorción, debido a la segregación del potasio. Sin embargo, no se ha estudiado hasta el momento el efecto del dopaje con K en las propiedades de regeneración para esta clase de materiales.

Por otra parte, se han reportado una serie de trabajos basados en la evaluación de las características estructurales y propiedades de sorción de CO<sub>2</sub> de distintas mezclas binarias de circonatos Li-Na [84-87]. Pfeiffer et al. [84], realizaron un estudio de la estructura y estabilidad térmica en materiales de composición Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>, (0 < x < 2). Por su parte, Gamboa-Hernandez et al. [86] ensayaron las propiedades estructurales y de sorción de CO<sub>2</sub> de una serie de materiales basados en mezclas de circonatos de litio y sodio. De acuerdo con los resultados obtenidos, el aumento en la concentración de Na aumenta la velocidad de captura de CO<sub>2</sub>, pero disminuye la cinética de desorción. Además, en las curvas de regeneración se observó un segmento de muy baja desorción, atribuido al cambio de régimen de desorción de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, o Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>. Aún debe realizarse un estudio detallado del proceso de regeneración en este tipo de materiales, a fin de elucidar el mecanismo en el que subyacen las diferencias observadas en las propiedades de desorción.

#### *1.1.6. Modelado de la cinética de reacción*

La correlación entre los datos experimentales obtenidos de una reacción química y los modelos basados en un determinado mecanismo pueden ser útiles para lograr un mejor entendimiento de los procesos y transiciones que tienen lugar durante dicha reacción. Además, el conocimiento profundo de un sistema de reacción y el mecanismo por el cual se lleva a cabo constituye una herramienta valiosa para predecir su comportamiento bajo condiciones de reacción diferentes. Particularmente, la obtención de modelos y mecanismos adecuados para la reacción de captura/desorción de CO<sub>2</sub> junto con el análisis de la

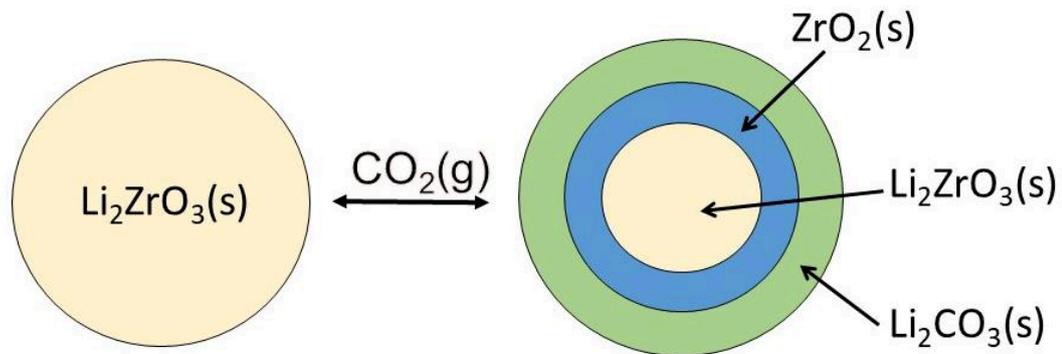
termodinámica de reacción, brindaría información acerca de las diferentes condiciones de temperatura, presión y concentraciones de  $\text{CO}_2$  en las cuales podrían llevarse a cabo las reacciones de captura y regeneración. Debido a que la reacción entre  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$  es una de las reacciones de carbonatación más comunes, ésta ha sido ampliamente estudiada y se han propuesto muchos modelos para describirla. Dichos modelos pueden clasificarse en varios tipos: modelo aparente [88, 89], modelo de contracción de núcleo [90, 91], modelo de poros aleatorios (random pore model, RPM) [92-95], modelo de grano (grain model, GM) [96-99], mecanismo de reacción de iones [100] y modelo de la ecuación de velocidad teórica (Rate equation theory, RET) [101]. De todos ellos, el modelo de poro aleatorio y el modelo de grano han sido los más utilizados.

Algunos de estos modelos se han utilizado además para ajustar la cinética de carbonatación en cerámicos alcalinos. Por ejemplo, Lopez-Ortiz et al. [102] y Amorim et al. [103] utilizaron el modelo de contracción de núcleo (Shrinking core model, SCM) para caracterizar cinética de captura/desorción de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Para estos materiales se han propuesto además modelos basados en el mecanismo de Avrami-Erofeev [104] o el modelo doble exponencial [57].

A diferencia de materiales basados en  $\text{CaO}$  o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , la literatura disponible sobre el modelado en materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es escasa. Uno de los modelos más aceptados es el propuesto por Xiong et al. [71], el cual está basado en el mecanismo de la doble capa [74]. Este mecanismo (Figura 5) predice la formación de una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y una capa intermedia de  $\text{ZrO}_2$  (ambos productos de la reacción de carbonatación). El núcleo de cada partícula estaría formado por  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  que aún no ha reaccionado. Según este mecanismo, la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sólido ejercería el control de la velocidad de reacción. Se ha observado, sin embargo, que el agregado de K como metal dopante resulta en el aumento de la cinética de la reacción de carbonatación. La presencia de carbonatos fundidos en condiciones de reacción disminuiría las limitaciones difusivas del  $\text{CO}_2$  sobre la capa de carbonatos.

A diferencia de lo que ocurre para  $\text{CaO}$  o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , no se han planteado ni utilizado hasta el momento modelos matemáticos, basados en un mecanismo específico, para representar la cinética de desorción de  $\text{CO}_2$  y calcular parámetros cinéticos en materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Se hace evidente entonces la necesidad de hallar un modelo, basado en un mecanismo, que pueda ajustar de manera precisa el comportamiento de sorbentes basados

en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tanto durante la etapa de captura como de regeneración, y permita además explicar y caracterizar los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar durante la reacción reversible de carbonatación.



**Figura 5:** Esquema del mecanismo propuesto para reacción gas-sólido entre  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{CO}_2$ .  
Adaptado de: *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 4378 [71]

A continuación, se realiza una breve reseña de los modelos que serán utilizados en esta tesis para el análisis del proceso de sorción de  $\text{CO}_2$ .

#### 1.1.6.1. Modelo de contracción de núcleo

Uno de los modelos más utilizados para ajustar el comportamiento de las reacciones gas-sólido es el modelo de contracción de núcleo, que describe físicamente la reacción entre un gas y un sólido cuyos productos de reacción pueden ser tanto sólidos como gaseosos. La solución de este modelo puede calcularse de manera numérica [105], aunque también se han obtenido buenas soluciones aproximadas del modelo para el ajuste de curvas termogravimétricas [106], reduciéndose la cantidad de datos a manipular y la complejidad de cálculo. El mecanismo propuesto asume granos o partículas esféricas uniformes no porosas. La reacción ocurre inicialmente en la superficie de las partículas, aunque posteriormente la zona de reacción se desplaza hacia el interior, dejando una capa de productos en el exterior de los granos. El radio total de cada partícula permanece constante, aunque el radio del núcleo de reactivos y la capa de productos varían con el tiempo de acuerdo con grado de conversión. La solución aproximada de este modelo tiene en cuenta tres tipos de resistencias que pueden ocurrir de manera simultánea en una partícula durante el transcurso de la reacción [105]: difusión de  $\text{CO}_2$  en la capa de gas que rodea la partícula,

difusión de CO<sub>2</sub> a través de la capa de producto formada alrededor del núcleo de reactivos y la reacción química en la superficie del núcleo sin reaccionar. De este modo, el tiempo requerido para alcanzar una determinada conversión ( $t_{total}$ ) puede estimarse a partir de la suma de las contribuciones asociadas a cada tipo de resistencia, utilizando una expresión con la forma:

$$t_{total} = \frac{1}{S_m} X + \frac{1}{S_g} \left[ 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] + \frac{1}{S_r} \left[ 1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad (1.3)$$

donde  $S_r$  representa la resistencia a la reacción química,  $S_g$  la resistencia dentro de la capa de productos de reacción y  $S_m$  es la resistencia de masa externa, las cuales dependen de la conversión fraccional ( $X$ ), y controlan en conjunto la reacción en la partícula. La conversión fraccional  $X$  puede expresarse como:

$$X = \frac{1 - \left( \frac{m_t}{m_i} \right)}{1 - \left( \frac{m_f}{m_i} \right)} \quad (1.4)$$

donde  $m_t$  es la masa a tiempo  $t$ ,  $m_i$  es la masa inicial de sorbente y  $m_f$  es la masa al final de la reacción. Por su parte, cada uno de los coeficientes de la ecuación (1.3) está constituido por distintos parámetros:

$$S_m = \frac{3C_A k_g}{aRC_{SO}} = \frac{bkm_A C_{A_0}}{\tau(1-\varepsilon)\rho_s} \quad (1.5)$$

$$S_g = \frac{6D'_A C_A}{aR^2 C_{SO}} = \frac{6bD_g C_{A_0}}{r_g^2 \rho_s} \quad (1.6)$$

$$S_r = \frac{k_s C_A C_{SO}}{R} = \frac{bkC_{A_0}}{r_g \rho_s} \quad (1.7)$$

La denominación de cada uno de los parámetros involucrados en los distintos términos de resistencia se detalla en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros del modelo de contracción de núcleo

Parámetro	Descripción
$k_{m_a}$	Coefficiente de transferencia de masa volumétrica entre el gas y la superficie exterior del sólido ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
$b$	Coefficiente estequiométrico: moles de reactante sólido por moles de reactante gaseoso
$s$	Espesor de la partícula (cm)
$C_{A0}$	Concentración de gas reactante ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
$\varepsilon$	Fracción vacía de la partícula reactante sólida
$\rho_s$	Densidad molar del sólido ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
$k_g$	Constante de velocidad de reacción para las especies gaseosas ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
$a$	Número de moles de gas (A) que reaccionan con un mol de sólido (S)
$R_0$	Diámetro promedio de la partícula sólida (cm)
$C_{S0}$	Concentración de las partículas sólidas (mol)
$D'_A$	Coefficiente de difusión efectiva del gas ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$D_g$	Coefficiente de difusión en la capa de productos ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$r$	Radio transiente en la partícula (cm)
$k_s$	Constante de velocidad de reacción para el sólido ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

A partir del ajuste de las curvas experimentales con el modelo, se obtiene una solución aproximada de la ecuación y a partir de ella los valores de cada uno de los términos de resistencia  $S_g$ ,  $S_m$  y  $S_r$ .

### 1.1.6.2. Modelo de la doble capa

Uno de los únicos dos modelos utilizados hasta el momento para la representación de la cinética de captura/desorción en materiales basados en circonatos de litio es el modelo de la doble capa [71], basado en el mecanismo homónimo [107]. Este mecanismo es una simplificación del SCM, ya que considera como único término de resistencia la difusión a través de la capa de productos (circonia, en este caso en particular).

Del mismo modo que el SCM, este mecanismo asume partículas esféricas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , y la generación de capas concéntricas de los productos de reacción ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ ) sobre el núcleo de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Si el material contiene potasio (tal es el caso del sólido analizado en esta sección), durante el proceso de captura las moléculas de  $\text{CO}_2$  reaccionarán para formar una capa superficial de carbonatos fundidos de litio y potasio, más una capa intermedia de circonia, las cuales cubren el núcleo de circonato de litio que aún no ha reaccionado. Luego de la formación de las capas de carbonatos y  $\text{ZrO}_2$ , la reacción continúa con el transporte de  $\text{CO}_2$  a través de la capa de carbonatos y la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  a través de la capa de  $\text{ZrO}_2$ . Para este tipo de materiales, debido a la formación de carbonatos fundidos, se asume que la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la capa de carbonatos posee una velocidad mayor que la difusión de las especies  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  sobre la capa de circonia. A su vez, debido a que el  $\text{Li}^+$  posee un tamaño menor que el  $\text{O}^{2-}$ , la difusión de este último a través de la capa de circonia sería la etapa limitante de la velocidad de reacción.

En base a este mecanismo físico, puede utilizarse un modelo matemático sencillo para describir numéricamente la cinética de sorción de  $\text{CO}_2$ . El modelo se basa en la difusión de  $\text{O}^{2-}$  a través de la capa de circonia, y posee las siguientes condiciones de contorno:

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = D_o \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_o}{\partial r} \right) \quad (1.8)$$

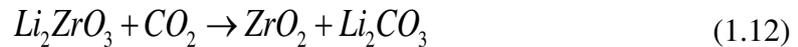
$$C_o = C_{o0} \text{ y } L = R_0 \text{ a } t = 0 \quad (1.9)$$

$$C_o = C_{o1} \text{ a } r = R_0 \text{ para } t > 0 \quad (1.10)$$

$$C_o = C_{o0} \text{ a } r = L(t) \quad (1.11)$$

Donde  $C_o$  y  $D_o$  representan la concentración y la difusividad del ion  $O^{2-}$  en la capa de circonia, respectivamente.  $R_0$  es el radio inicial de las partículas de circonato y  $L(t)$  es el radio instantáneo del circonato que aún no ha reaccionado.  $C_{o0}$  y  $C_{o1}$  son las concentraciones de  $O^{2-}$  en la capa de circonia en el extremo lindante a las capas de  $Li_2ZrO_3$  y  $Li_2CO_3$ , respectivamente.

De acuerdo con la reacción de carbonatación:



El balance de masas obtenido es:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D_o}{\rho} \times \frac{\partial C_o}{\partial r} \text{ a } r = L(t) \quad (1.13)$$

Donde  $\rho$  representa la densidad molar de la circonia. Asumiendo estado cuasi-estacionario puede obtenerse una solución analítica del incremento de masa en función del tiempo:

$$\frac{\Delta w}{w_0} = \frac{44\rho}{\rho_0} (1 - y^3) \quad (1.14)$$

Donde  $\rho_0$  es la densidad de masa de  $Li_2ZrO_3$  y  $y=L/R_0$  está relacionado con el tiempo mediante la siguiente ecuación:

$$y^3 - 1,5y^2 + 3\alpha t + 0,5 = 0 \quad (1.15)$$

la cual puede correlacionarse a su vez con la diferencia de concentración del ion  $O^{2-}$  y su difusividad ( $D_o$ ) a través de la expresión:

$$\alpha = -\frac{D_o(C_{o0} - C_{o1})}{\rho R_0^2} \quad (1.16)$$

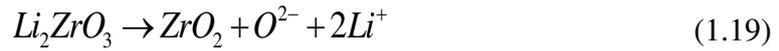
A partir del parámetro  $\alpha$  puede obtenerse la difusividad del oxígeno en la capa de circonia. En la interfase entre las capas de circonia y carbonatos, la reacción es:



Cuya constante de equilibrio es:

$$K_{e1} = \frac{1}{C_{O1} C_{Li1}^2 P_{CO_2} H} \quad (1.18)$$

Donde H es la constante de Henry para el equilibrio de la sorción física de CO<sub>2</sub> en la superficie de la partícula. En la interfase entre Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>, la reacción es



Con una constante de equilibrio:

$$K_{e2} = C_{O0} C_{Li0}^2 \quad (1.20)$$

A partir de (1.18) y (1.20), puede obtenerse

$$C_{O0} - C_{O1} = \frac{1}{C_{Li0}^2} K_{e2} - \frac{1}{C_{Li1}^2} \frac{1}{K_{e1}} \frac{1}{P_{CO_2} H} \quad (1.21)$$

Debido a que la velocidad de difusión de Li<sup>+</sup> es mayor, puede asumirse que C<sub>Li0</sub>=C<sub>Li1</sub>. Adicionalmente, la constante de equilibrio para la reacción (1.12) está relacionada con las constantes de equilibrio o la presión parcial de CO<sub>2</sub> de las semi-reacciones (1.17) y (1.19) mediante

$$K_e = \frac{1}{P_{CO_2(eq)} H} = K_{e1} \times K_{e2} \quad (1.22)$$

Usando las dos relaciones anteriores, la ecuación (1.21) puede desarrollarse:

$$C_{O_0} - C_{O_1} = \frac{1}{C_{Li}^2} \frac{1}{K_{el}} \left( \frac{1}{P_{CO_2(eq)}} - \frac{1}{P_{CO_2}} \right) \frac{1}{H} \quad (1.23)$$

A partir de la ecuación (1.18),  $C_{O_1(1 \text{ atm})} = 1/(C_{Li}^2 K_{el} H)$ , que es la concentración del ion oxígeno en circonia a  $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ . Insertando (1.23) en (1.16) considerando  $C_{O_1(1 \text{ atm})} = 1/[C_{Li}^2 K_{el} H]$  y la ecuación de Nernst-Einstein, se obtiene:

$$\alpha = -\frac{RT}{4F^2} \sigma^2 \frac{\left( \frac{1}{P_{CO_2(eq)}} - \frac{1}{P_{CO_2}} \right)}{\rho R_0^2} \quad (1.24)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad del ion oxígeno en circonia, en presencia del ion litio a  $pCO_2=1 \text{ atm}$  y  $F$  y  $R$  son las constantes de Faraday y de los gases, respectivamente.

Utilizando la ecuación (1.24) puede calcularse la conductividad del ion oxígeno en  $ZrO_2$  a partir de la regresión de los datos experimentales con el modelo propuesto la cual, en última instancia, brindará información acerca de la velocidad de difusión de este ion sobre la capa de circonia.

### 1.1.6.3. Modelo de Avrami -Erofeev

El modelo de Avrami-Erofeev, ampliamente utilizado para el estudio de diversas clases de reacciones, ha sido también propuesto para el ajuste de las curvas de captura/desorción en materiales que capturan  $CO_2$  a alta temperatura. Específicamente, se ha modelado la cinética de reacción en sorbentes basados en  $Li_4SiO_4$  y  $Na_2ZrO_3$  [30, 108].

Este modelo está asociado al mecanismo de reacción de formación y crecimiento de productos cristalinos, y ha sido empleado para reactivos con estructuras altamente cristalinas [109, 110].

El modelo está basado en el modelo típico de reacciones gas-sólido:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{AE} F(\alpha) \quad (1.25)$$

donde

$$F(\alpha) = n(1-\alpha)[-1(1-\alpha)]^{(n-1)/n} \quad (1.26)$$

siendo  $\alpha$  la conversión de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , definida como  $W/W_{\max}$ , donde  $W$  es la ganancia de masa por masa de sorbente mientras que  $W_{\max}$  es la máxima capacidad de captura a la que puede arribar el material;  $k_{AE}$  es la constante cinética,  $n$  es el parámetro cinético y  $t$  es el tiempo. A partir de (1.25) y (1.26) puede obtenerse

$$\alpha = 1 - e(-k_{AE} t^n) \quad (1.27)$$

Donde  $k=K^n$ . Aplicando el logaritmo natural de la ecuación (1.27) dos veces, resulta

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k_{AE} + n \ln(t) \quad (1.28)$$

que es la ecuación de una línea recta con pendiente  $n$ , cuyas coordenadas son  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  vs.  $\ln(t)$ .

El exponente  $n$  está compuesto por dos términos:  $n=\beta+\lambda$ , donde  $\beta$  es el número de pasos involucrados en la nucleación (generalmente  $\beta$  es igual a 1 o 0, correspondiendo este último a la velocidad de nucleación constante) y  $\lambda$  es el número de dimensiones en las cuales crecen los núcleos ( $\lambda=3$  para esferas o semiesferas, 2 para discos o cilindros y 1 para crecimiento unidireccional) [111]. El factor  $n$  puede relacionarse además a distintos fenómenos físicos o químicos, los cuales a su vez están asociados al mecanismo propuesto para la reacción química analizada. Por ejemplo, para la reacción de adsorción de la enzima lipasa,  $n$  está relacionado con el mecanismo de adsorción, y presenta una clara dependencia con la temperatura [112]. Para el caso particular de la reacción gas-sólido de formación de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

a partir  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (decarbonatación), se ha asociado la magnitud de  $n$  con la velocidad de reacción. Cuando  $n \geq 1$  la velocidad de reacción es controlada por la velocidad de formación y crecimiento de los productos cristalinos de reacción. Si  $n$  es aproximadamente 0,5, la reacción procede bajo control difusivo [113].

#### 1.1.6.4. Modelo doble exponencial

El modelo doble exponencial es uno de los más utilizados para el ajuste de las curvas de captura de  $\text{CO}_2$  en materiales cerámicos alcalinos [80, 114, 115]. Además, es el único modelo, a excepción del modelo de la doble capa, que ha sido utilizado para la representación de la cinética de captura en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Según este modelo, durante la etapa de captura tienen lugar dos procesos diferentes: en primera instancia se produce la quimisorción de  $\text{CO}_2$  (1) directamente en la superficie del material, seguido del proceso de difusión de litio desde el seno del material hacia la superficie (atravesando la capa de carbonato), para producir más  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2), que ocurre una vez que la capa externa de carbonatos se ha formado completamente [80, 114, 115].

La ecuación utilizada para la representación de estos procesos incluye dos términos exponenciales y una constante:

$$y = Ae^{-k_1t} + Be^{-k_2t} + C \quad (1.29)$$

En este caso,  $y$  representa el porcentaje en peso de  $\text{CO}_2$  quimisorbido,  $t$  es el tiempo,  $k_1$  es la constante cinética asociada al proceso de quimisorción sobre las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $k_2$  es la constante cinética para el proceso de quimisorción controlado por la difusión. Adicionalmente, los factores pre-exponenciales  $A$  y  $B$  indican los intervalos en los cuales predomina cada proceso y  $C$  indica la intercepción con el eje  $y$ .

#### 1.1.7. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura

Una vez obtenidos los valores de  $k_x$ , donde  $x$  puede ser  $AE$  (Avrami-Erofeev), 1 o 2 (modelo de la doble capa), mediante la ecuación de Arrhenius se puede evaluar su dependencia con la temperatura. La expresión tiene la forma:

$$k_x = A_0 e^{\left[ -\frac{E_a}{RT} \right]} \quad (1.30)$$

donde  $A_0$  es el factor pre exponencial,  $E_a$  es la energía de activación del proceso,  $T$  la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso (en K) y  $R$  es la constante universal de los gases ( $8,31 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). A partir de la expresión de Arrhenius linealizada puede obtenerse la energía de activación del proceso.

## 1.2. Otras aplicaciones de los materiales de captura de CO<sub>2</sub>

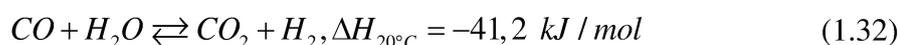
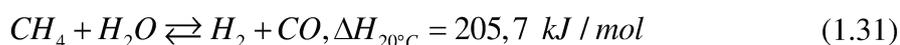
La producción de energía a partir de hidrógeno es otra de las alternativas que han surgido con el fin de hacer frente al crecimiento de la demanda energética. Históricamente, la utilización de H<sub>2</sub> ha estado ligada a la producción de diferentes precursores para la industria química y petroquímica. A modo de ejemplo, en el año 2013 fueron consumidos 7.2 exajoules (EJ) con diversos fines industriales [116]. Sin embargo, debido a propiedades como su elevado poder calorífico ( $122 \text{ kJ g}^{-1}$ ), que resulta incluso mayor que el de algunos hidrocarburos, y a que brinda la posibilidad de generar energía sin producir CO<sub>2</sub>, el H<sub>2</sub> se ha convertido además en un potencial y prometedor reemplazo para las fuentes fósiles. Consecuentemente, se están realizando grandes esfuerzos a fin de lograr un aprovechamiento eficiente del H<sub>2</sub> como recurso energético. Hasta el momento, las celdas de combustible, las turbinas de combustión térmica y la electrolisis del agua son las tres tecnologías para la utilización de H<sub>2</sub> que han experimentado un mayor desarrollo, y en las cuales se continúa avanzando. De todos modos, estas tecnologías son todavía inmaduras y necesitan alcanzar mayores valores de eficiencia para que la utilización de hidrógeno como vector energético sea una opción económica y ecológicamente viable. Es de suma importancia además realizar avances en áreas tales como la generación de H<sub>2</sub>, su almacenamiento y transporte.

Debe tenerse en cuenta que, si bien el H<sub>2</sub> como fuente de energía no genera CO<sub>2</sub>, la producción de H<sub>2</sub>, por el contrario, posee una determinada huella de carbono. Como consecuencia, el impacto ambiental asociado a estas tecnologías dependerá del método utilizado para su producción y la cantidad de CO<sub>2</sub> que sea liberado. El H<sub>2</sub> puede producirse a partir de distintas fuentes (hidrocarburos, biomasa, electricidad, etc.) dependiendo de la

disponibilidad regional. Actualmente, alrededor del 48% del total de H<sub>2</sub> es producido a partir de reformado de metano con vapor (SMR, según sus siglas en inglés), el 30% proviene de una fracción del petróleo durante el proceso de refinado, 18% es producido a partir de carbón y el 4% restante se genera por electrólisis [117], cuyas contribuciones contabilizaron, en el año 2013, un total de aproximadamente 500 megatoneladas (Mt) de CO<sub>2</sub> [116].

A largo plazo, se propone generar H<sub>2</sub> a partir de electrólisis de H<sub>2</sub>O, utilizando electricidad proveniente de fuentes renovables. Mientras tanto, la producción de H<sub>2</sub> a partir de hidrocarburos acoplando la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS) podría ofrecer en el corto plazo una solución con menor impacto ambiental [118].

Actualmente el reformado de metano con vapor es la estrategia más utilizada para generar hidrógeno, debido no solo a la madurez de las tecnologías empleadas en su producción sino al bajo costo del metano en comparación con otras fuentes fósiles. El proceso está compuesto por las reacciones de reformado (1.31) y desplazamiento de gas de agua (1.32):



Debido a que la reacción de reformado es altamente endotérmica, el proceso requiere altas temperaturas (800-900°C) y presiones (20-30 atm), consumiendo grandes cantidades de energía y necesita realizarse en varias etapas. Además, debe utilizarse otro reactor para convertir el CO en CO<sub>2</sub>, el cual es luego separado de la corriente de H<sub>2</sub> mediante el “scrubbing” con aminas o la adsorción por cambio de presión (PSA, según sus siglas en inglés) [119]. A pesar de ser una tecnología madura, el reformado con vapor es aún muy costoso energéticamente y emite grandes cantidades de CO<sub>2</sub>. Se estima que se producen alrededor de 7 Kg de CO<sub>2</sub> por cada Kg de H<sub>2</sub> generado mediante SMR [120]. Además, la utilización de temperaturas elevadas favorece el sinterizado y desactivación de los catalizadores. Una de las opciones para mejorar el proceso de reformado es acoplar al sistema la reacción de captura de CO<sub>2</sub> [121-123]. Esta configuración ofrece ventajas tales como: desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción hacia la producción de H<sub>2</sub> (por el principio de Le Chatelier), decrecimiento de la temperatura de reacción y remoción del CO<sub>2</sub> de la corriente de H<sub>2</sub> producido, los cuales permiten reducir los costos de inversión

y operación. Por lo tanto, los desafíos que enfrenta esta nueva tecnología consisten en la selección de catalizadores y sorbentes apropiados, que sean efectivos, compatibles entre sí y además estables en las condiciones de operación. De este modo, se reduciría la huella de carbono no solo mediante la captura del CO<sub>2</sub> sino también gracias al aumento de la eficiencia energética del proceso de reformado.

### **1.3. Objetivos**

#### *1.3.1. Objetivo general*

Debido al constante incremento en la producción de energía que, a pesar de los esfuerzos realizados por diferentes sectores en pos de diversificar la matriz energética, sigue basándose en la utilización de fuentes fósiles, es necesaria la aplicación de distintas estrategias de captura y almacenamiento o utilización de CO<sub>2</sub>. Para que estas estrategias sean realmente viables, deben diseñarse tecnologías eficientes para su captura. Entre las distintas tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, la opción de captura a alta temperatura resulta atractiva ya que puede implementarse en procesos pre y post combustión en plantas generadoras de energía. Adicionalmente, sorbentes desarrollados para captura a alta temperatura resultarían aplicables en otros procesos, como por ejemplo en la intensificación de reacciones de reformado para la producción de hidrógeno. Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura requieren, entonces, el desarrollo de sorbentes que sean capaces de carbonatarse (producir la reacción de carbonatación) de modo eficiente. Teniendo en cuenta lo antes mencionado, el objetivo general de la presente tesis doctoral es desarrollar materiales adecuados para la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura, que puedan ser aplicados como sorbentes en procesos post y pre combustión en plantas generadoras de energía, como así también ser acoplados a las reacciones de reformado con vapor para la producción de H<sub>2</sub>. Los sólidos deberán poseer buenas capacidades y velocidades tanto de captura como de regeneración, y deberán además ser estables en ciclos consecutivos de captura/desorción.

#### *1.3.2. Objetivos específicos*

(i). Desarrollar materiales basados en circonatos de litio para la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura mediante impregnación húmeda, utilizando diferentes precursores. Estudiar el efecto del tamaño de partícula de la circonia de partida, la carga de metales alcalinos, las

condiciones de calcinación y del dopaje con potasio en las propiedades estructurales, morfológicas y de captura de los sorbentes.

(ii). Desarrollar materiales basados en circonatos mixtos de litio y sodio, dopados y no dopados con potasio. Estudiar el efecto de la sustitución parcial de Li por Na y del dopaje con potasio en las propiedades de captura y desorción de CO<sub>2</sub>; particularmente, en la velocidad de captura y de regeneración, como así también en la estabilidad de los materiales.

(iii). Investigar las propiedades estructurales, morfológicas y superficiales de los sólidos a partir de espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, difracción de rayos X, microscopia de barrido electrónico y determinación de superficie específica BET, con el fin de relacionarlas con sus propiedades de captura/regeneración.

(iv). Estudiar la reactividad de las especies presentes durante el proceso de captura/regeneración mediante el empleo de espectroscopia laser Raman *operando* y correlacionarlas con los mecanismos de reacción propuestos.

(v). Realizar un estudio exhaustivo de las etapas de captura y regeneración, obteniendo las curvas de variación de masa en función del tiempo bajo diferentes condiciones de temperatura y presión de CO<sub>2</sub>. Aplicar un modelo que represente de manera precisa el comportamiento cinético de los materiales.

#### **1.4. Bibliografía**

[1] Climate Change. The physical Science Basis, Interguvernmental Panel on Climate Change, 2013.

[2] Key World Statistics International Energy Agency, 2015.

- [3] CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. Highlights, International Energy Agency, 2016.
- [4] Energy and Climate Change, 2015.
- [5] World Energy Outlook, International Energy Agency, 2013.
- [6] World energy balances: an overview, 2017.
- [7] Key Trends in CO<sub>2</sub> Emissions: Excerpt From CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion, 2015.
- [8] Renewables information: Overview, 2017.
- [9] V. Bravo, Fundación Bariloche 2015.
- [10] E. Blomen, C. Hendriks, F. Neele, Capture technologies: improvements and promising developments, *Energy Procedia*, 1 (2009) 1505-1512.
- [11] Z. Jiang, T. Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, Turning carbon dioxide into fuel, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368 (2010) 3343-3364.
- [12] Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, WILEY-VCH2010.
- [13] M.S. Martin M. Halmann, Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology, 1998.
- [14] B. Hu, C. Guild, S.L. Suib, Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 1 (2013) 18-27.
- [15] Overview of Greenhouse Gases, United States Environmental Protection Agency, 2017.
- [16] M.E. Boot-Handford, J.C. Abanades, E.J. Anthony, M.J. Blunt, S. Brandani, N.M. Dowell, J.R. Fernandez, M.-C. Ferrari, R. Gross, J.P. Hallett, R.S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R.T.J. Porter, M. Pourkashanian, G.T. Rochelle, N. Shah, J.G. Yao, P.S. Fennell, Carbon capture and storage update, *Energy and environmental science*, 7 (2014) 130-190.
- [17] N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C.S. Adjiman, C.K. Williams, N. Shahb, P. Fennell, An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies, *Energy and environmental science*, 3 (2010) 1645-1669.
- [18] A.T. Bell, T.J. Marks, Carbon Management: Implications for R & D in the Chemical Sciences and Technology (A Workshop Report to the Chemical Sciences Roundtable), National Academies Press, 2001.
- [20] K. Armstrong, D.J. P. Styring, H.R.H.d. Coninck, Carbon Capture and Utilisation in the Green Economy: Using CO<sub>2</sub> to Manufacture Fuel, Chemicals and Materials, Centre for Low Carbon Futures, 2011.

- [21] S.-Y. Pan, A. Chiang, E.-E. Chang, H.K. Y.-P. Lin, P.-C. Chiang, CO<sub>2</sub> capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: a review on its principles and applications, aerosol air quality research, 12 (2012) 770-791.
- [22] A. Sanna, M. Uibu, G. Caramanna, R. Kuusikb, M.M. Maroto-Valer, A review of mineral carbonation technologies to sequester CO<sub>2</sub>, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 8049-8080
- [23] D.L. Bijl, P.W. Bogaart, T. Kram, B.J.d. Vries, D.P.v. Vuuren, Long-term water demand for electricity, industry and households, Environmental Science & Policy, 55 (2016) 75-86.
- [24] J.L. McCutcheon, R.L. McGinnis, M. Elimelech, "The Ammonia –Carbon Dioxide Forward Osmosis Desalination Process", Water Conditioning Purification, 2006.
- [25] S.M. Kim, J.D. Lee, H.J. Lee, E.K. Lee, Y. Kim, Gas hydrate formation method to capture the carbon dioxide for pre-combustion process in IGCC plant, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 1115-1121.
- [26] E.R. van Selow, P.D. Cobden, R.W. van den Brink, J.R. Hufton, A. Wright, Performance of sorption-enhanced water-gas shift as a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture technology, Energy Procedia, 1 (2009) 689-696.
- [27] J. Hong, G. Chaudhry, J.G. Brisson, R. Field, M. Gazzino, A.F. Ghoniem, Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor, Energy, 34 (2009) 1332-1340.
- [28] Z.H. Lee, K.T. Lee, S. Bhatia, A.R. Mohamed, Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 2599-2609.
- [29] Tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>, Plataforma tecnológica española del CO<sub>2</sub> (PTECO<sub>2</sub>), 2017.
- [30] Projects database, Global CCS Institute, <https://www.globalccsinstitute.com/>, 2017.
- [31] S.D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A.G. Russell, Q. Wei, M. Fan, Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture, RSC Advances, 3 (2013) 22739.
- [32] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare, Z. Zhong, Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends, Energy Environ. Sci., 7 (2014) 3478-3518.
- [33] K. Nakagawa, T. Ohashi, A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases, Journal of Electrochemical Society, 145 (1998) 1344-1346.

- [34] W. LIU, B. FENG, Y. WU, G. WANG, J. BARRY, J.C.D.D. COSTA, Synthesis of Sintering-Resistant Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture, *Environmental Science Technology*, 44 (2010) 3093-3097.
- [35] M. Olivares-Marín, E.M. Cuerda-Correa, A. Nieto-Sánchez, S. García, C. Pevida, S. Román, Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO<sub>3</sub> precursors on the CO<sub>2</sub> capture performance of CaO-derived sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 217 (2013) 71-81.
- [36] D. Karami, N. Mahinpey, Highly Active CaO-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture Using the Precipitation Method: Preparation and Characterization of the Sorbent Powder, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 4567–4572.
- [37] E.T. Santos, C. Alfonsína, A.J.S. Chambel, A. Fernandes, A.P.S. Diasb, C.I.C. Pinheiroa, M.F. Ribeiro, Investigation of a stable synthetic sol–gel CaO sorbent for CO<sub>2</sub> capture, *Fuel*, Short Article (2011).
- [38] P. Xu, M. Xi, Z. Cheng, Z. Zhou, CO<sub>2</sub> Capture Performance of CaO-Based Sorbents Prepared by a Sol–Gel Method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 12161–12169.
- [39] C. Luo, Y. Zheng, C. Zheng, J. Yin, C. Qin, B. Feng, Manufacture of calcium-based sorbents for high temperature cyclic CO<sub>2</sub> capture via a sol–gel process, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12 (2013) 193-199.
- [40] Z.s. Li, N.S. Cai, Y.Y. Huang, H.J. Han, Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent, *Energy Fuels* 19 (2005) 1447–1452
- [41] B. Feng, W. Liu, H. X. Li, An Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO<sub>2</sub> capture, *Energy Fuels*, 20 (2006) 2417-2420.
- [42] V. Manovic, E.J. Anthony, CO<sub>2</sub> Carrying Behavior of Calcium Aluminate Pellets under High-Temperature/High-CO<sub>2</sub> Concentration Calcination Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 6916–6922.
- [43] A.M. Kierzkowska, L.V. Poulikakos, M. Broda, C.R. Müller, Synthesis of calcium-based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized sorbents for CO<sub>2</sub> capture using a o-precipitation technique, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 15 (2013) 48-54.
- [44] C.T. Yu, W.C. Chen, Hydrothermal preparation of calcium–aluminum carbonate sorbent, *Fuel* 122 (2014) 179–185.
- [45] L. Li, D.L. King, Z. Nie, C. Howard, Magnesia-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High Temperature CO<sub>2</sub> Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10604–10613.

- [46] S.F. Wu, Y.Q. Zhu, Behavior of CaTiO<sub>3</sub>/Nano-CaO as a CO<sub>2</sub> Reactive Adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 2701–2706.
- [47] Y.J. Li, C.S. Zhao, H.C. Chen, L.B. Duan, X.P. Chen, Cyclic CO<sub>2</sub> capture behavior of KMnO<sub>4</sub>-doped CaO-based sorbent, *Fuel*, 89 (2010) 642-649.
- [48] C.H. Huang, K.P. Chang, C.T. Yu, P.C. Chiang, C.F. Wang, Development of high-temperature CO<sub>2</sub> sorbents made of CaO-based mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 129-135.
- [49] K.B. Yi, C.H. Ko, J.-H. Park, J.-N. Kim, Improvement of the Cyclic Stability of high temperature CO<sub>2</sub> absorbent by the addition of oxygen vacancy possessing material, *Catalysis Today*, 146 (2009) 241-247.
- [50] C. Luo, Y. Zheng, N. Ding, Q. Wu, G. Bian, C. Zheng, Development and Performance of CaO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbents during Calcium Looping Cycles for CO<sub>2</sub> Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 11778–11784.
- [51] M. Zhao, M. Bilton, A.P. Brown, A.M. Cunliffe, E. Dvinirov, V. Dupont, T.P. Comyn, S.J. Milne, Durability of CaO-CaZrO<sub>3</sub> Sorbents for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture Prepared by a Wet Chemical Method, *Energy Fuels*, 28 (2014) 1275–1283.
- [52] M.Y. Veliz-Enriquez, G. Gonzalez, H. Pfeiffer, Synthesis and CO<sub>2</sub> capture evaluation of Li<sub>2</sub>-xKxZrO<sub>3</sub> solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 2485-2492.
- [53] V.L. Mejía-Trejo, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, Textural, Structural, and CO<sub>2</sub> Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li<sub>4</sub>-xNaxSiO<sub>4</sub>) *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 7171-7176.
- [54] F. Durán-Muñoz, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, Analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>): A new option for high-temperature CO<sub>2</sub> capture, *Journal of Materials Chemistry*, 1 (2013) 3919-3925.
- [55] Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, I.C. Romero-Ibarra, D.C. Sorescu, D.R. Luebke, J.W. Halley, CO<sub>2</sub> capture properties of lithium silicates with different ratios of Li<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>: an ab initio thermodynamic and experimental approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 13538-13558.
- [56] M. Kato, K. Nakagawa, Y.M. K. Essaki, T. Sh, R. Kogo, Y. Hagiwara, Novel CO<sub>2</sub> absorbents using lithium containing oxide, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2 (2005) 467-475.

- [57] A. Lopez-Ortiz, N.G.P. Rivera, R.A. Rojas, D. Gutierrez, Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides, *Separation Science and Technology* 39 (2010) 3559-3572.
- [58] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 2407-2412.
- [59] M.E. Bretado, V.G. Velderrain, D.L. Gutierrez, V. Collins-Martinez, A.L. Ortiz, A new synthesis route to Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> as CO<sub>2</sub> catalytic/sorbent, *Catalysis Today*, 107 (2005) 863-867.
- [60] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, Y. Wang, J. Peng, Novel. Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Based Sorbents from Diatomite for High Temperature CO<sub>2</sub>, *Journal of Ceramics International*, 39 (2013) 5437-5441.
- [61] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: study of the used silica and doping method effects, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(2011) 741-748.
- [62] H. Xu, W. Cheng, X. Jin, G. Wang, H. Lu, H. Wang, D. Chen, B. Fan, T. Hou, R. Zhang, Effect of the Particle Size of Quartz Powder on the Synthesis and CO<sub>2</sub> Absorption Properties of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> at High Temperature., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 1886-1891.
- [63] M. Olivares-Marín, M. Castro-Díaz, T.C. Drage, M. Mercedes Maroto-Valer, Use of small-amplitude oscillatory shear rheometry to study the flow properties of pure and potassium-doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents during the sorption of CO<sub>2</sub> at high temperatures, *Separation and Purification Technology*, 73 (2010) 415-420.
- [64] C. Wang, B. Dou, Y. Song, H. Chen, Y. Xu, B. Xie, High Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Based Sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 12744-12752.
- [65] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, Alkali promoted lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture at high temperature and low concentration, *international Journal of Greenhouse Gas Control*, 17 (2013) 25-31.
- [66] R. Quinn, R.J. Kitzhoffer, J.R. Hufton, T.C. Golden, A High Temperature Lithium Orthosilicate-Based Solid Absorbent for Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 9320-9327.
- [67] E. Ochoa-Fernández, T. Zhao, M. Rønning, D. Chen, Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO<sub>2</sub> Acceptors, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING*, 135 (2009) 397-403.

- [68] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, High temperature sequestration of CO<sub>2</sub> using lithium zirconates, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 249-258.
- [69] E. Ochoa-Fernández, H.K. Rusten, B.H.A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation, *Catalysis Today*, 106 (2005).
- [70] D.J. Fauth, J.S. Hoffman, R.P. Reasbeck, H.W. Pennline, CO<sub>2</sub> Scrubbing with Novel Lithium Zirconate Sorbents, *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49 (2004) 310.
- [71] J.-i. Ida, R. Xiong, Y.S. Lin, Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption properties of pure and modified lithium zirconate, *Separation and Purification Technology*, 36 (2004) 41-51.
- [72] R. Xiong, J. Ida, Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4377-4385.
- [73] G. Pannocchia, M. Puccini, M. Seggiani, S. Vitolo, Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO<sub>2</sub> Using Lithium Zirconate Based Sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 6696-6706.
- [74] B.N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, S.-I. Nakao, Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders, *Journal of American Chemical Society*, 87 (2004) 68-74.
- [75] J.-I. IDA, Y.S. Lin, Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1999-2004.
- [76] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, D. Chen, Synthesis and CO<sub>2</sub> Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 6037-6046.
- [77] K.B. Yi, D.Ø. Eriksen, Low Temperature Liquid State Synthesis of Lithium Zirconate and its Characteristics as a CO<sub>2</sub> Sorbent, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 283-296.
- [78] H.R. Radfarnia, M.C. Iliuta, Surfactant-Template/Ultrasound-Assisted Method for the Preparation of Porous Nanoparticle Lithium Zirconate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 9295-9305.
- [79] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, D. Chen, Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO<sub>2</sub> Capture Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 434-442.

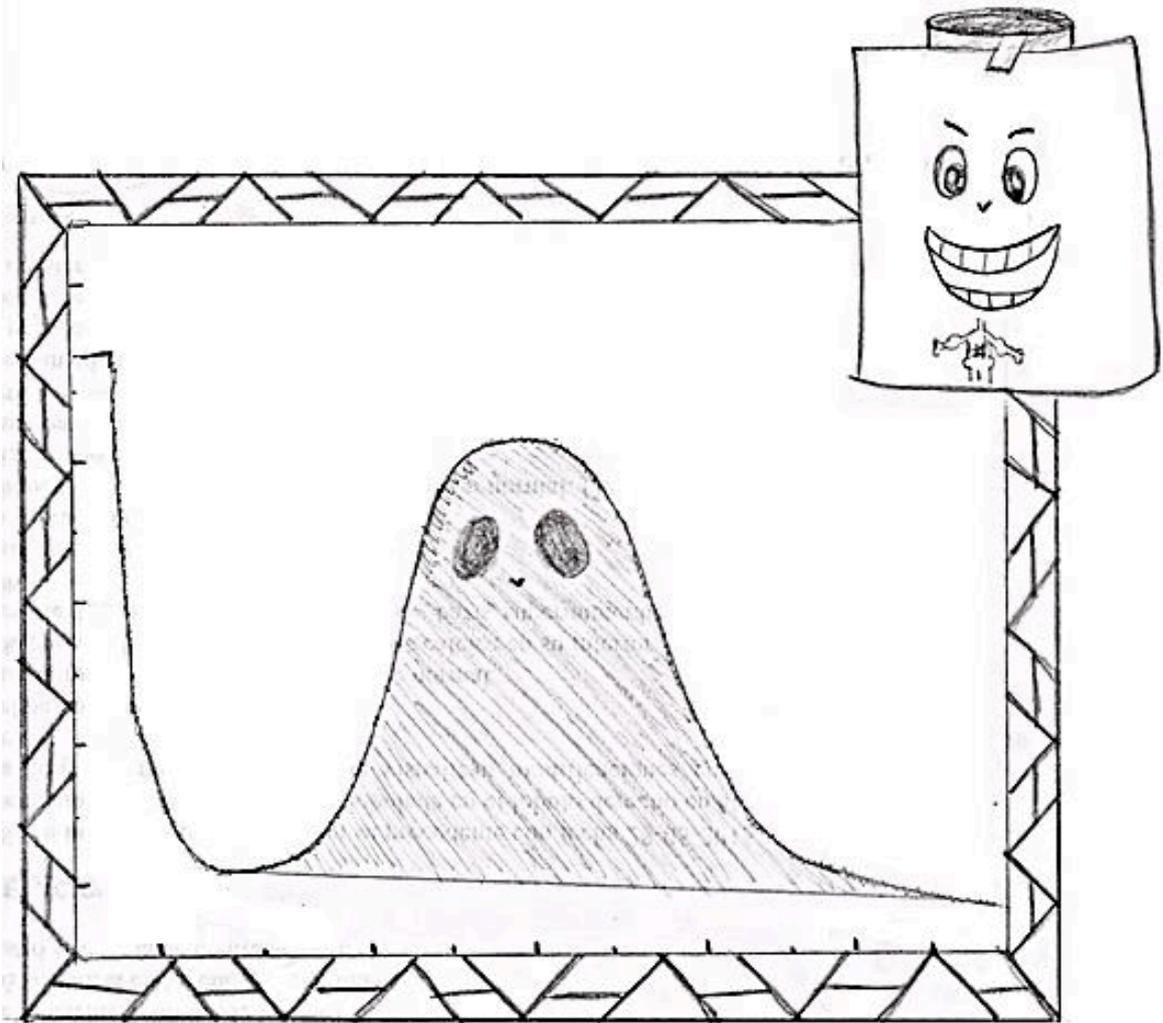
- [80] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Citrate route to prepare K-doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents with excellent CO<sub>2</sub> capture properties, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 231-235.
- [81] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9038–9042.
- [82] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Comparison study on strategies to prepare nanocrystalline Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-based absorbents for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 7 (2013) 297-302.
- [83] A. López-Ortiz, N.G.P. Rivera, A.R. Rojas, D.L. Gutierrez, Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides, *Separation Science and Technology*, 39 (2005) 3559-3572.
- [84] P. Sánchez-Camacho, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, Thermokinetic and microstructural analyses of the CO<sub>2</sub> chemisorption on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 3-4 (2013) 14-20.
- [85] H. Pfeiffer, E. Lima, P. Bosch, Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li<sub>2-x</sub>NaxZrO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 2): A Hierarchical Architecture, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2642-2647.
- [86] H. Pfeiffer, C. Vázquez, V.H. Lara, P. Bosch, Thermal Behavior and CO<sub>2</sub> Absorption of Li<sub>2-x</sub>NaxZrO<sub>3</sub> Solid Solutions, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 922-926.
- [87] L.O.G. Hernández, D.L. Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A.L. Ortiz, Synthesis, Characterization and High Temperature CO<sub>2</sub> Capture Evaluation of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Mixtures, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 11 (2008) 137-142.
- [88] M. Khokhani, R.B. Khomane, B.D. Kulkarni, Sodium-doped lithium zirconate nano squares: synthesis, characterization and applications for CO<sub>2</sub> sequestration, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61 (2011) 316-320.
- [89] D.K. Lee, An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide, *Chemical Engineering Journal*, 100 (2004) 71-77.
- [90] Z.S. Li, N.S. Cai, Modeling of multiple cycles for sorption-enhanced steam methane reforming and sorbent regeneration in fixed bed reactor, *EnergyFuels*, 21 (2007) 2909-2918.
- [91] J. Szekely, J.W. Evans, A structural model for gas–solid reactions with a moving boundary, *Chemical Engineering Science*, 25 (1970) 1091-1107.
- [92] K. Johnsen, J.R. Grace, S.S.E.H. Elnashaie, L. Kolbeinsen, D. Eriksen, Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling

- bed reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 4133-4144.
- [93] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, A random pore model for fluid–solid reactions: I. Isothermal, kinetic control, *AIChE Journal*, 26 (1980) 379–386.
- [94] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, A random pore model for fluid–solid reactions: II. Diffusion and transport effects, *AIChE Journal*, 27 (1981) 247-254.
- [95] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>–lime reaction, *AIChE Journal*, 29 (1983) 79-86.
- [96] G. Grasa, M. Murillo, M. Alonso, J.C. Abanades, Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction, *AIChE Journal*, 55 (2009) 1246–1255.
- [97] A.B.M. Heesink, W. Prins, W.P.M. vanSwaij, A grain size distribution model for non-catalytic gas–solid reactions, *Chemical Engineering Journal*, 53 (1993) 25-37.
- [98] S. Stendardo, P.U. Foscolo, Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 2343–2352.
- [99] W. Liu, J.S. Dennis, D.S. Sultan, S.A.T. Redfern, S.A. Scott, An investigation of the kinetics of CO<sub>2</sub> uptake by a synthetic calcium based sorbent, *Chemical Engineering Science*, 69 (2012b) 644–658.
- [100] Y.S. Yu, W.Q. Liu, H. An, F.S. Yang, G.X. Wang, B. Feng, Z.X. Zhang, V. Rudolph, Modeling of the carbonation behavior of a calcium based sorbent for CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10 (2012b) 510–519.
- [101] S.F. Wu, P.Q. Lan, A kinetic model of nano-CaO reactions with CO<sub>2</sub> in a sorption complex catalyst, *AIChE Journal*, 58 (2012) 1570–1577.
- [102] Z.S. Li, H.M. Sun, N.S. Cai, Rate equation theory for the carbonation reaction of CaO with CO<sub>2</sub>, *Energy Fuels*, 6 (2012) 4607–4616.
- [103] A. López Ortiz, M.A. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, M. Meléndez Zaragoza, J. Salinas Gutiérrez, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, Experimental and modeling kinetic study of the CO<sub>2</sub> absorption by Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16656-16666.
- [104] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 388-396.
- [105] Z. Qi, H. Daying, L. Yang, Y. Qian, Z. Zibin, Analysis of CO<sub>2</sub> sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, *AIChE Journal*, 59 (2013) 901-911.

- [106] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering* 3rd edition ed., John Wiley & Sons 1999.
- [107] A.L. Ortiz, F.R. Groves, D.P. Harrison, On the Analysis of Noncatalytic Gas-Solid Kinetics Data Having Weak Temperature Dependence, *Chemical Engineering Communications*, 177 (2000) 65-85.
- [108] J.-i. Ida, Y.S. Lin, Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 37 (2003) 1999-2004.
- [109] F. Bamiduro, G. Ji, A.P. Brown, V.A. Dupont, M. Zhao, S.J. Milne, Spray-Dried Sodium Zirconate: A Rapid Absorption Powder for CO<sub>2</sub> Capture with Enhanced Cyclic Stability, *ChemSusChem*, 10 (2017) 2059– 2067.
- [110] M. Avrami, Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *The Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 177-184.
- [111] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *The Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 1103-1112.
- [112] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, *Chemical Kinetics. Reactions in the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [113] R. George, S. Sugunan, Kinetics of adsorption of lipase onto different mesoporous materials: Evaluation of Avrami model and leaching studies, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 105 (2014) 26-32.
- [114] G.M. Zagorowski, G.P. Prihod'ko, V.M. Ogenko, G.K. Koval'chuk, Investigation of Kinetics of Solid-Phase of Lithium Orthosilicate, *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, 55 (1999) 699-705.
- [115] R. Rodriguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes., *Journal of physical chemistry*, 13 (2010) 4535–4541.
- [116] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 2407–2412.
- [117] B. Suresh, R. Gubler, X. He, Y. Yamag, *Chemical Economics Handbook*, 2013.
- [118] B. Decourt, B. Lajoie, R. Debarre, O. Soupa, *Hydrogen-Based Energy Conversion, More Than Storage: System Flexibility*, SBC Energy Institute, Paria, 2014.
- [119] M. Voldsund, K. Jordal, R. Anantharaman, Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 4969-4992.

- [120] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.2006.
- [121] IEA, *Energy technology analysis. CO2 capture and storage: a key abatement option*, Paris: International Energy Agency, 2008.
- [122] C. Han, D.P. Harrison, Simultaneous Shift Reaction and Carbon Dioxide Separation for the Direct Production of Hydrogen, *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 5875.
- [123] D.P. Harrison, Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 17 (2008) 6486–6501.
- [124] J.R. Hufton, S. Mayorga, S. Sircar, Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production, *AIChE Journal*, 45 (1999) 248-256.

# CAPÍTULO 2



**Materiales y métodos**



## **2. Capítulo 2: Materiales y métodos**

### **2.1. Resumen**

En este Capítulo se detalla el conjunto de sorbentes, reactivos químicos, equipos de reacción y caracterización empleados durante el desarrollo de esta Tesis. Se presenta una descripción detallada de la síntesis de los sólidos. Se describe brevemente el fundamento de operación de cada una de las técnicas de caracterización empleadas, los equipos utilizados, la forma de procesamiento de datos y los parámetros experimentales empleados. También se describen en forma detallada los equipos utilizados para las experiencias de captura y desorción de CO<sub>2</sub>.

### **2.2. Síntesis de materiales**

Se sintetizaron mediante la técnica de impregnación húmeda una serie de circonatos mixtos de litio, sodio y/o potasio. Se prepararon dos grupos diferenciados de materiales, a fin de evaluar el efecto del tamaño de partícula de la circonia precursora en las propiedades de captura. El primer grupo fue sintetizado usando circonia de tamaño micrométrico (Capítulo 3), y nitratos de metales alcalinos. Para los materiales de los Capítulos 4 y 5 se utilizó una suspensión comercial de nanopartículas de circonia (15-20 nm) estabilizadas en ácido acético (Nyacol® ZRO2AC), y sales de carbonatos disueltas en una solución de ácido acético. Para el primer grupo, se probaron diferentes relaciones de precursores de litio y circonia. De acuerdo con los resultados obtenidos para los materiales del capítulo 3, los sólidos del segundo grupo fueron sintetizados utilizando un exceso molar de circonia.

#### *2.2.1. Reactivos*

Los reactivos empleados para las síntesis de los materiales fueron:

- LiNO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (Carlo Erba)
- KNO<sub>3</sub> (Cicarelli)
- Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merk)
- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Cicarelli)
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Cicarelli)

- ZrO<sub>2</sub> 99% (MEL), circonia en polvo (2-15 μm)
- Nyacol®ZRO2 AC, suspensión acuosa de nanopartículas de circonia (15-20 nm) al 20%wt, estabilizadas en ácido acético.

### 2.2.2. *Nomenclatura*

La nomenclatura de los sólidos está basada en la relación molar de cada metal alcalino respecto al circonio, representada a partir de los símbolos correspondientes a cada elemento. Por ejemplo, K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr denomina al material cuya relación molar Li/Zr es 2,1; mientras que su relación K/Zr es 0,17. Adicionalmente, para los materiales de los capítulos 4 y 5, se utilizó la abreviatura “Ny” en reemplazo de “Zr” para denominar al circonio. De este modo, se distingue la fuente de circonia precursora utilizada (tamaño micro o nanométrico). A modo de ejemplo, K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny representa a un material cuya relación Li/Zr es 1,7, su relación K/Zr es 0,04 y fue sintetizado a partir de la suspensión de nanopartículas de circonia (Nyacol®ZRO2AC).

### 2.2.3. *Metodología de preparación de los materiales*

#### 2.2.3.1. *Síntesis a partir de circonia micrométrica*

Los precursores utilizados en esta síntesis fueron ZrO<sub>2</sub> en polvo de tamaño de partícula micrométrica y nitratos de metales alcalinos. La proporción molar estequiométrica M/Zr (M=Li, Na, K) requerida para la generación de la especie circonato es 2; sin embargo, se utilizó un pequeño exceso molar del precursor de litio, debido al mayor índice de sublimación de este metal. El material resultante se denominó Li<sub>2,1</sub>Zr, en base a su composición nominal.

Durante una síntesis típica (2 gramos de material), se pesó la cantidad correspondiente de cada precursor y se lo disolvió en 10 mL de H<sub>2</sub>O destilada. Posteriormente se agregó ZrO<sub>2</sub> manteniendo agitación constante a 70°C, hasta obtener la consistencia de una pasta húmeda. Se llevó dicha preparación a estufa a 80°C por 12 horas para completar el secado y, finalmente, se realizó la calcinación en flujo de aire a 650°C por 6 horas (rampa de temperatura de 1,8°C min<sup>-1</sup>).

### 2.2.3.2. *Síntesis a partir de una suspensión de nanopartículas de circonia*

Para la síntesis de estos sorbentes se utilizó como fuente de  $ZrO_2$  una suspensión coloidal de nanopartículas de  $ZrO_2$ , comercializada bajo el nombre de Nyacol® ZRO2(AC) y carbonatos de metales alcalinos en polvo. Cabe destacar que todo este grupo de materiales fue sintetizado utilizando un exceso molar de  $ZrO_2$ , que de acuerdo con lo observado en el Capítulo 3 y lo reportado en la bibliografía [1], poseería un efecto benéfico en las propiedades de los sorbentes.

Se ha observado que la combinación de precursores orgánicos y nitratos pueden generar explosiones bajo ciertas condiciones de temperatura y concentraciones oxígeno, por ejemplo, durante la síntesis de perovskitas mediante un método de explosión [2]. Por lo tanto, debido a que la suspensión de circonia Nyacol está estabilizada en ácido acético, se reemplazaron los nitratos de metales alcalinos precursores por sales de carbonato.

Durante una síntesis típica (2 gramos), se pesó la cantidad adecuada de carbonatos y se los colocó en un vaso de precipitado. Se agregaron 10 mL de agua destilada y luego se procedió a disolver los carbonatos mediante el agregado de ácido acético glacial. El volumen de ácido acético utilizado osciló entre los 2 y 3 mL, dependiendo del tipo y la cantidad de sal de carbonato presente en la muestra. Una vez solubilizados, se agregó el volumen correspondiente de Nyacol® ZRO2(AC) y se colocó la muestra en una placa calefactora a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , bajo agitación constante. La velocidad de agitación fue seleccionada a fin de favorecer la formación de espuma. Los valores típicos de velocidad de agitación oscilaron entre 800 y 1000 RPM. La muestra fue mantenida bajo agitación hasta la obtención de una pasta espumosa, que conserva su consistencia aun luego de detenerse la agitación. Se llevó dicha preparación a estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas para completar el secado y, finalmente, se realizó la calcinación en flujo de aire a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas (rampa de temperatura de  $1,8\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

### 2.3. **Caracterización fisicoquímica: técnicas analíticas**

Las técnicas de caracterización fisicoquímica constituyen una herramienta fundamental en el desarrollo de materiales, debido a que permiten obtener un conocimiento detallado de su estructura, composición, morfología, etc. Particularmente, en el caso de sorbentes para la captura de  $CO_2$ , es de gran utilidad el análisis de los cambios estructurales y de fases que se

producen mientras tiene lugar la reacción de carbonatación. Por este motivo, los materiales fueron estudiados utilizando distintas técnicas de caracterización, no sólo luego de su síntesis sino también durante y luego de las distintas etapas del proceso de captura/desorción.

Mediante difracción de rayos X (DRX) se determinó la formación de las distintas especies circonato, carbonato y circonia, como así también su fase cristalina. Complementariamente, a través de espectroscopia laser Raman se determinaron las especies presentes y se realizó una determinación semicuantitativa de las proporciones de las especies en las distintas muestras. Mediante el análisis de superficie específica utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), se determinó el área específica de los sorbentes. Además, se analizó la morfología de los materiales mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

El estudio de algunas muestras mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en distintas etapas del proceso de captura permitió obtener información acerca de los cambios de composición superficiales producto de la reacción de carbonatación.

La evolución de las fases presentes en los materiales como así también los gases producidos durante el transcurso de la reacción fueron monitoreados mediante espectroscopia laser Raman *operando*, que combina el estudio de las fases sólidas *in situ* con el seguimiento de la fase gas, en este caso acoplado un espectrómetro de masas al sistema Raman.

A continuación, se presenta una breve descripción del fundamento de operación de cada técnica empleada.

### 2.3.1. Difracción de rayos X

Un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas - constituyentes y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un cristal se producen, entre otros, fenómenos ópticos que dan lugar a la refracción, reflexión y difracción. La difracción se

produce solo a determinados ángulos de incidencia, mientras que la reflexión se produce a cualquier ángulo. Basado en el anterior descubrimiento, Bragg desarrolló una ley que describe más sencillamente el fenómeno de difracción: Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ , para que la difracción tenga lugar es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda; lo cual se traduce mediante la ecuación 2.1 (ley de Bragg) [3]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

dónde:

$n$  = orden de difracción (número entero) [adimensional].

$\lambda$  = longitud de onda de la fuente de rayos X [ $\text{\AA}$ ].

$d$  = distancia inter-planar [ $\text{\AA}$ ].

$\theta$  = ángulo de incidencia [radianes].

Esta técnica permite realizar la identificación de fases cristalinas (puesto que cada sólido cristalino posee un patrón o diagrama de difracción) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

Los difractogramas de polvos resultantes de las síntesis de los sorbentes, que se presentarán en los capítulos posteriores, se obtuvieron con un instrumento SHIMADZU XD-D1, usando una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  a 30 kV y 40 mA. La velocidad de barrido fue  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , en el rango de  $2\theta = 15^\circ - 80^\circ$ .

Adicionalmente, el tamaño de cristalita  $t$  fue estimado a partir de 3 señales de circonato de litio a  $42,3^\circ$ ;  $59,5^\circ$  y  $61,5^\circ$  utilizando la ecuación de Scherrer [4]:

$$t = 0.9\lambda / (B \cos \theta),$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente y  $\theta$  el ángulo de difracción (en radianes). El ancho de pico ( $B^2$ ) fue definido como la diferencia entre los anchos de pico de la muestra y un patrón de silicio ( $B^2 = B_{sample}^2 - B_{standard}^2$ ) [5].

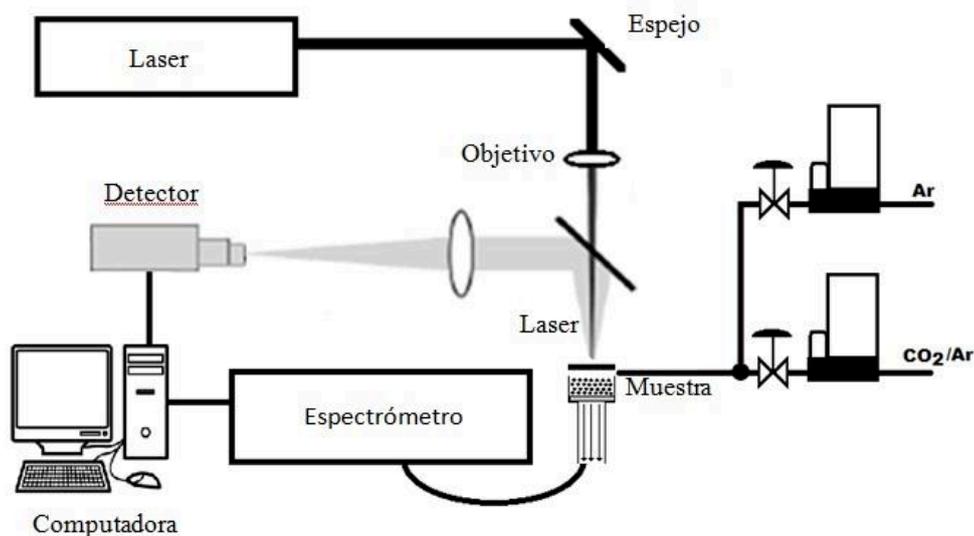
De acuerdo con el protocolo de acondicionamiento, antes de cada medida se molieron las muestras en mortero, durante 3 minutos para asegurar un tamaño de grano uniforme. Posteriormente se las dispuso en la cavidad central de un portaobjetos de vidrio, presionando con una espátula de modo de formar una “pastilla” de superficie plana.

### 2.3.2. Espectroscopia laser Raman *ex-situ* y *Operando*

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

Los sorbentes frescos y usados fueron analizados por espectroscopia Laser Raman en un espectrómetro LabRam (Horiba- Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (100X para pastillas y 50 X *in situ*), equipado con un detector CCD enfriado a  $-70^\circ\text{C}$  utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser de estado sólido Spectra Physics. La potencia del láser se fijó en 30 mW.

Las medidas de espectroscopia laser Raman *operando* se realizaron empleando una celda Linkam de alta temperatura acoplada al espectrómetro, en la cual se colocaron 30 mg de sorbente. La evolución de los gases de reacción fue monitoreada en simultáneo utilizando un espectrómetro de masas. Los gases de reacción fueron preparados en un sistema de flujos construido para tal fin y alimentados a la celda (Figura 1). Debido a limitaciones inherentes al sistema, el flujo de gases de alimentación no superó los  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 1.** Esquema del equipo utilizado para realizar medidas Raman *in-situ*

El experimento Raman fue planteado a modo de simular un ciclo de captura/desorción, incluyendo las siguientes etapas:

- (i) Captura, a 500°C durante 60 o 90 minutos en una mezcla 30% CO<sub>2</sub>/70% Ar o 50% CO<sub>2</sub>/50% Ar.
- (ii) Regeneración en Ar, primero calentando hasta 700°C (10°C min<sup>-1</sup>) y luego manteniendo la temperatura durante 15 o 30 minutos.
- (iii) Enfriamiento en Ar hasta 500 °C (10°C min<sup>-1</sup>).

Antes del comienzo del ciclo de captura/desorción, se realizó una etapa de pretratamiento en flujo de Ar, calentando el material hasta 700°C (10°C min<sup>-1</sup>) y manteniendo la temperatura por 15 minutos.

Los gases a la salida de la celda fueron analizados por un espectrómetro de masas Dymaxion Dicor (AMETEK). El espectrómetro fue ensamblado en nuestro laboratorio y está equipado con una bomba turbo Pfeiffer HiCube™ ECO con una bomba de vacío de diafragma. Se analizó la evolución de  $m/z=30$  (NO) y 44 (CO<sub>2</sub>) durante el experimento.

### 2.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se utiliza para caracterizar la composición química en la región cercana de la superficie (~ 1 a 10 nm) de materiales sólidos. El fundamento de la técnica de XPS se muestra esquemáticamente en la Figura 2. El proceso de fotoemisión involucra la emisión de electrones de la materia como consecuencia de los fotones que han sido absorbidos. Si un electrón de los niveles internos del átomo absorbe la energía de un fotón incidente, este puede ser eyectado al vacío con una energía cinética que puede ser relacionada a la energía de enlace del nivel interno. El espectrómetro de XPS analiza la energía cinética  $E_k$  y mide la distribución de energía de todos los electrones eyectados. Un espectro de emisión típico está constituido por picos de fotoelectrones y de electrones Auger, los cuales escapan a partir de varios niveles en el sólido sin colisiones inelásticas y por un background continuo a partir de los electrones que sufren colisiones inelásticas antes de abandonar la muestra. Sólo los fotoelectrones en la región cercana a la superficie (~ 1 a 10 nm) tienen la energía cinética suficiente para escapar de la muestra sin pérdida de energía [6].

La energía cinética de los fotoelectrones, que se mide mediante un analizador de energía de electrones, está relacionada con la energía de enlace de los electrones de los niveles internos de acuerdo con la ecuación 2.2:

$$E_k = E_{h\nu} - E_b - \phi \quad (2.2)$$

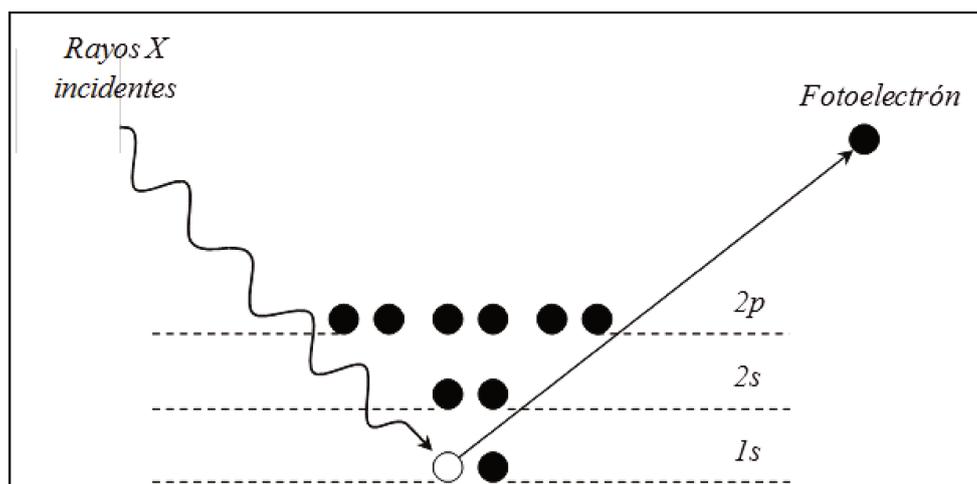
donde:

$E_k$ : energía cinética del fotoelectrón

$E_{h\nu}$ : energía del haz de rayos X incidente

$E_b$ : energía de enlace del electrón

$\phi$ : función de trabajo del espectrómetro



**Figura 2.** Esquema del proceso de fotoemisión de electrones

Esta técnica permite obtener información de los elementos presentes en la superficie como así también del estado de oxidación de los mismos. En un espectro de XPS se observan diferentes señales a determinados valores de energía de enlace; mediante el análisis de la posición de cada pico se puede determinar cuáles elementos están presentes en la superficie. Además, a partir del análisis de los espectros es posible, en algunos casos, determinar diferentes especies de un mismo elemento debido a corrimientos que se producen en la energía de enlace del elemento.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo multi-técnica de marca SPECS, equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al, una fuente de rayos X de Al de radiación monocromática y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150. Los espectros fueron adquiridos utilizando una fuente Al  $K\alpha$  de ( $h\nu = 1486,6$  eV) operada a 150 W y 11 kV. Los espectros se obtuvieron en el modo de transmisión del analizador fijo (FAT) y con una energía de paso de 30 eV.

La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a  $5 \times 10^{-9}$  kPa. Antes de introducir la muestra en la cámara principal del espectrómetro, estas fueron calentadas en vacío a  $150^\circ\text{C}$  en la cámara de pretratamiento. Se analizaron las regiones correspondientes a: Li 1s, K 2p, Na 1s, Zr 3d, Zr 3p, Zr 4s, O 1s and C 1s para cada muestra. Todas las energías de enlace reportadas están referidas al pico de C 1s (284,6 eV).

El análisis cuantitativo a partir de los espectros obtenidos de las muestras analizadas se realizó mediante el uso del programa CASA XPS [7].

#### 2.3.4. *Microscopia electrónica de barrido*

La microscopia electrónica de barrido (SEM, según sus siglas en inglés) es una técnica que permite obtener imágenes con alta resolución de las superficies. Las características principales de los microscopios de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen [3]. La profundidad de campo permite enfocar en simultaneo superficies que se encuentran a diferentes alturas. En un microscopio electrónico de barrido el cañón de electrones emite un haz fino con una determinada aceleración, el cual pasa a través de un sistema de lentes condensadores y de objetivo y es finalmente enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra. En esta interacción, la muestra emite electrones de baja energía (electrones secundarios), y estos son contabilizados mediante el empleo de un detector. La señal emitida procedente del detector se utiliza para modular la intensidad de haz de electrones de un monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor en forma sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen.

Todas las imágenes mostradas en esta tesis se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40. El acondicionamiento previo de las muestras para su medición requirió la dispersión de las mismas en una cinta de cobre doble faz.

#### 2.3.5. *Superficie específica BET*

La determinación de superficie específica se realiza calculando el número de moléculas fisisorbidas en una monocapa sobre el sólido. Para ello se emplea el método desarrollado por Brunauer-Emet-Teller (BET), el cual se basa en una extensión de la teoría de Langmuir. Esta teoría es aplicable a una monocapa de moléculas en la superficie, y fue extendida a la adsorción en multicapas asumiendo las siguientes hipótesis:

- la adsorción puede ocurrir sólo sobre sitios bien definidos de la superficie del material.
- Las moléculas sólo pueden actuar como sitio de adsorción simple para una molécula de la capa superior y esta es la única interacción considerada entre moléculas.

- La capa de moléculas más externa se encuentra en equilibrio con la fase gas.
- El proceso de desorción está limitado por la cinética.
- A la presión de saturación, el número de capas de moléculas tiende a infinito.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se realiza una linealización de la isoterma de adsorción en el rango de presiones  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ , y utilizando dicha expresión puede calcularse la superficie.

$$\frac{1}{v \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m \cdot c} \quad (2.3)$$

$$S_{Total} = \frac{v_m \cdot N \cdot s}{V} \quad (2.4)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{Total}}{a} \quad (2.5)$$

donde  $v$  es el volumen de gas adsorbido,  $v_m$  es el volumen de gas adsorbido en la monocapa,  $c$  es la constante de BET,  $N$  es el número de Avogadro,  $s$  es la sección transversal de adsorción de la especie empleada como adsorbato (en general  $N_2$ ),  $V$  es el volumen molar del adsorbato en fase gas,  $S_{Total}$  es el área superficial total,  $a$  es la masa de muestra sólida analizada y  $S_{BET}$  es el área específica del sólido estudiado [3]. Las determinaciones de área específica fueron realizadas en el equipo Autosorb-1 QuantaChrome perteneciente al INCAPE.

## 2.4. Evaluación de las propiedades de captura

### 2.4.1. Captura y desorción de $CO_2$ a temperatura programada

#### 2.4.1.1. Descripción del sistema

El sistema para la medición del  $CO_2$  capturado/desorbido por los sorbentes está formado por dos reactores de lecho fijo conectados en serie a un cromatógrafo con un detector de ionización de llamas (FID). Los reactores están confeccionados en cuarzo de 6 mm de diámetro interno, y las conexiones para el flujo de los gases están realizadas con caños de

acero de 1/8'. Los sistemas de reacción son calentados mediante hornos eléctricos tipo libro, conectados a dispositivos para el control de la temperatura. El primero de los reactores es denominado "reactor de reacción". En este reactor se dispone la muestra a ser evaluada (50 mg aproximadamente), y es alimentado con los gases de reacción (CO<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub>). La corriente de gases de alimentación es controlada mediante reguladores de flujo másico, manteniendo siempre un caudal total de 60 mL min<sup>-1</sup>. Aguas abajo se ubica el segundo reactor, denominado reactor de "metanación", donde el CO<sub>2</sub> desorbido es transformado en CH<sub>4</sub>. Posteriormente, el metano es medido en el espectrómetro FID. La metanación del CO<sub>2</sub> es catalizada por un catalizador comercial de níquel. La reacción de metanación requiere H<sub>2</sub>, por lo que se alimenta este gas junto con la corriente de salida de los gases de reacción, con un caudal aproximado de 30 mL min<sup>-1</sup>. Los gases luego de la metanación ingresan al espectrómetro y la señal producida es transformada, generando una señal en forma de pico, cuya área está relacionada con la concentración de CO<sub>2</sub> desorbido mediante la siguiente ecuación:

$$g_{CO_2} / g_{mat} = \frac{A * PM_{CO_2}}{F * M_{muestra}} \quad (2.6)$$

donde:

- A es el área de la señal obtenida por cromatografía
- PM CO<sub>2</sub> es el peso molecular del CO<sub>2</sub>
- F es el factor de calibración del cromatógrafo
- M. muestra es la masa de la muestra colocada en el reactor

#### 2.4.1.2. Metodología de evaluación de los materiales

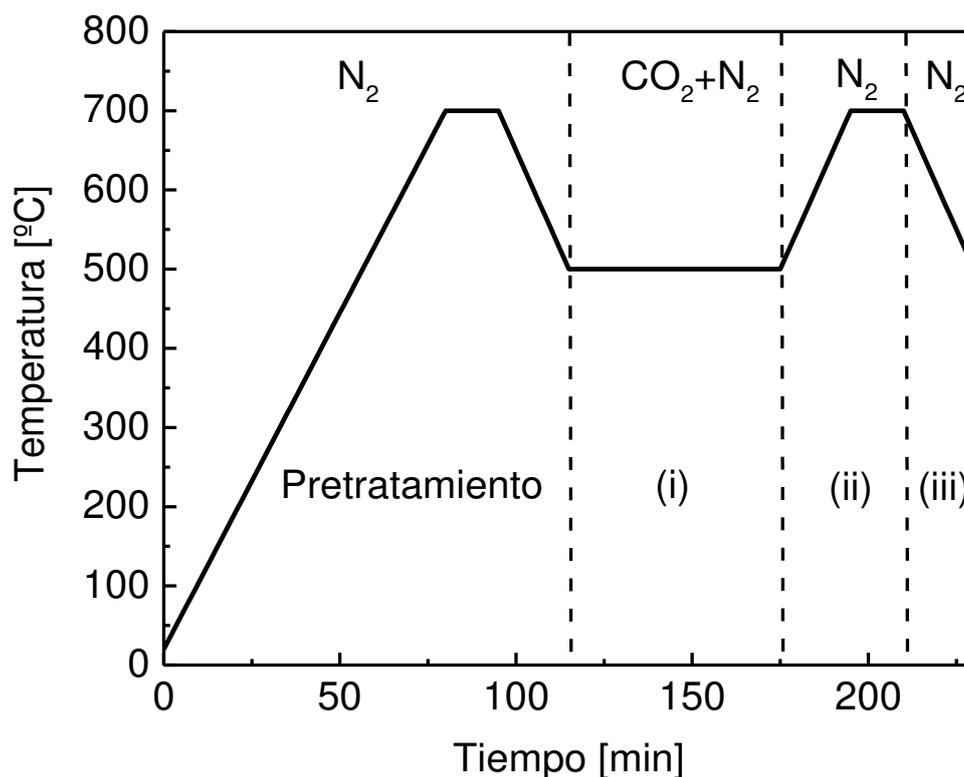
La evaluación de los materiales se llevó a cabo a través de ciclos de captura/desorción. Cada ciclo está compuesto por tres etapas (Figura 3):

- (i) Captura: 60 o 90 minutos a 500°C, con distintas fracciones molares CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en la alimentación de gases.

(ii) regeneración en  $N_2$  puro: Calentamiento del sorbente a  $700^\circ C$  ( $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ). 15 o 30 minutos a  $700^\circ C$ .

(iii) Enfriamiento en  $N_2$ , de  $700^\circ C$  a  $500^\circ C$  ( $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ).

Los gases liberados durante la etapa de regeneración son dirigidos hacia el reactor de metanación y analizados en el cromatógrafo.



**Figura 3.** Temperaturas y atmósferas durante un ciclo de captura y desorción

Antes de comenzar con los ciclos de captura/desorción, se realiza una primera etapa de pretratamiento, que consiste en calentar el material hasta  $700^\circ C$  ( $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ) en  $N_2$  puro y mantenerlo por 15 minutos. Pevio a la captura, el material se enfría hasta  $500^\circ C$  en atmosfera inerte.

## 2.4.2. Análisis termogravimétrico

### 2.4.2.1. Fundamento de la técnica

La termogravimetría consiste en realizar medidas de la variación de masa de materiales sólidos en función de la variación de la temperatura o el tiempo (a temperatura constante), según lo descrito por Gabbot [8]. Esta técnica es perfecta para el estudio de la cinética de las reacciones gas-sólido, entre las que se encuentran las reacciones de carbonatación. Mediante TGA es posible seguir la variación de peso en el tiempo, producto de la reacción de carbonatación/decarbonatación de los sorbentes, donde las especies  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se transforman en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , o de modo inverso, las especies carbonato dan lugar a la regeneración de los circonatos. Se obtiene entonces un gráfico de masa vs. tiempo. Pueden realizarse experimentos a distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$ , para estudiar su efecto sobre la cinética de reacción. Del mismo modo, puede operarse a una determinada presión parcial de  $\text{CO}_2$  y variar la temperatura. Finalmente, empleando un buen modelo cinético, que represente lo que sucede durante las reacciones, es posible calcular los parámetros cinéticos mediante el ajuste de las curvas experimentales.

El equipo utilizado para realizar un análisis de TGA consiste básicamente de una balanza, ubicada dentro de un horno (reactor), dentro del cual puede realizarse el control de la atmósfera de operación [8]. La muestra se dispone en uno de los platos de la termobalanza en un crisol de alúmina. La temperatura del crisol es controlada mediante una termocupla y se asume que la temperatura de la muestra es la temperatura del crisol. Las curvas obtenidas pueden estar afectadas por errores experimentales inherentes al equipo o a la naturaleza de la muestra [8], entre los que se pueden mencionar:

- Velocidad de calentamiento: influencia la forma de las curvas, ya que el grado de conversión está estrechamente relacionado con la velocidad de calentamiento. Generalmente, a mayor velocidad de calentamiento, la reacción comienza a temperaturas más altas.
- Atmósfera del horno: variaciones de presión y/o temperatura afectan el equilibrio de la balanza. Por ejemplo, al variar la temperatura, cambia la densidad de los gases presentes en el horno, y por lo tanto su peso.

- Portamuestras: tanto el material como la forma en la cual están confeccionados afecta el modo en el cual se calientan (transferencia de calor). Se utilizan siempre materiales que no se descomponen con la temperatura, de modo de no alterar la medida.
- Efectos de masa: las reacciones exo/endotérmicas pueden producir un calentamiento o enfriamiento no lineal de la muestra. Además, la generación de gradientes térmicos dentro de la muestra, debidos a una escasa conductibilidad, pueden ser una fuente de error.
- Tamaño de partícula: influencia la difusión de los gases dentro de las muestras sólidas, alterando la velocidad de reacción y por ende la pendiente de las curvas.

Algunos de estos problemas pueden resolverse. Separar la balanza del ambiente de reacción y efectuar un blanco antes del análisis disminuye los efectos debidos a la atmósfera. Reducir la masa de la muestra, teniendo en cuenta la sensibilidad del instrumento, reduce los efectos de masa [8].

#### 2.4.2.2. Equipamiento

La medición de las propiedades de captura/desorción mediante ensayos termogravimétricos fue realizada en dos equipos diferentes. Si bien la información obtenida en ambos sistemas es la misma, cada equipo posee un sistema de operación específico. A continuación, se describe la operatoria utilizada para cada uno de los sistemas:

##### (i) DynTHERM MP-ST (RUBOTHERM GMBH)

Para la medición fueron cargados aproximadamente 100 mg en la celda de operación. El flujo total se mantuvo siempre en  $100 \text{ mL min}^{-1}$  y la presión total fue fijada en 1,3 bar. Previo a comenzar con las medidas, se realizó una medición del blanco con la celda vacía, a fin de corregir los cambios de peso que podrían producirse debido a las diferentes densidades de la fase gas.

##### (ii) Mettler Toledo Star, con módulo TGA/SDTA 851

Las medidas se llevaron a cabo en una atmósfera circulante de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  a 1 bar. En todos los experimentos se usaron aproximadamente 15 mg de muestra colocados dentro de un crisol de alúmina de  $70 \mu\text{L}$ . Antes de comenzar con el análisis, se llevó el sorbente a

700°C en flujo de N<sub>2</sub> para la eliminación de los carbonatos formados previamente. Cada ciclo de captura/desorción fue dividido en tres etapas: captura, regeneración y enfriamiento.

La secuencia de etapas en un ciclo de captura/desorción fue la misma para ambos equipos: antes de comenzar con el análisis, se llevó el sistema a 700°C en flujo de N<sub>2</sub> para la eliminación de los carbonatos formados previamente en el sólido. Cada ciclo de captura/desorción fue dividido en tres etapas: captura, regeneración y enfriamiento. Durante la etapa de captura la muestra se mantuvo durante determinado tiempo en el flujo de gases seleccionado. Posteriormente (etapa de regeneración), se cambió el flujo de gases a N<sub>2</sub> puro y se llevó el sorbente a 700°C (10°C min<sup>-1</sup>), para producir la descomposición de las especies carbonato formadas en el paso anterior. Finalmente se enfrió la muestra hasta la temperatura de carbonatación (500°C) antes de comenzar el próximo ciclo.

## 2.5. Glosario y terminología empleada

Debido a que no existe en la literatura un consenso respecto a la terminología para definir los procesos de captura y desorción de CO<sub>2</sub> a alta temperatura, y algunas definiciones resultan ambiguas o pueden suscitar a confusiones, se decidió elaborar un glosario con los términos empleados en este trabajo, a fin de facilitar la lectura y evitar interpretaciones erróneas.

- *Captura de CO<sub>2</sub>*: Se refiere a la reacción química de carbonatación. La captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura difiere de los procesos a temperaturas más bajas, ya que se trata de una reacción gas/sólido, que incluye distintas etapas (adsorción, difusión y reacción). El término “captura” acuña, por lo tanto, al total de etapas.
- *Sorbente*: Material para la captura de CO<sub>2</sub>. Del término inglés “sorbent”.
- *Desorción/regeneración*: En este trabajo, ambos términos son utilizados como sinónimos. Al igual que para el proceso de captura, la regeneración/desorción de los sorbentes es una reacción química, que incluye la reacción en sí y la difusión de las especies por las capas de producto.
- *Capacidad (de captura) teórica*: Se calcula por estequiometría a partir de la composición nominal del material, suponiendo que éste se generó completamente durante la etapa de síntesis.

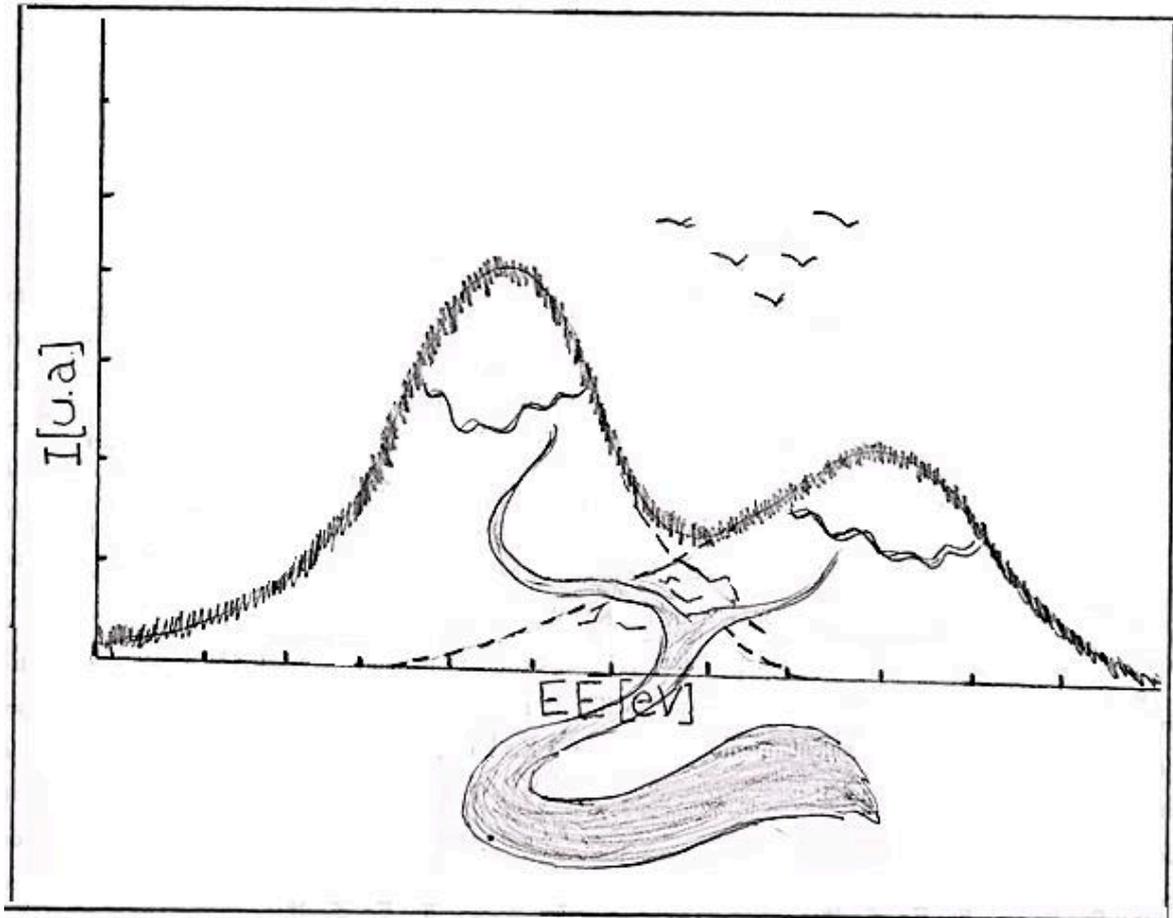
- *Capacidad (de captura) evaluada:* Es la capacidad de captura calculada a partir de las medidas experimentales. En general es menor que la capacidad de captura teórica.
- *Saturar/saturación:* Un material alcanza la saturación cuando no captura más CO<sub>2</sub>, por lo que su ganancia de masa se estabiliza.

## 2.6. Bibliografía

- [1] E. Ochoa-Fernandez, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, D. Chen, Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO<sub>2</sub> Capture Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 434-442.
- [2] V.G. Milt, R. Spretz, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, Fast, reproducible explosion method to produce crystalline perovskite-type oxides, *Journal of Materials Science Letters*, 14 (1994) 428–430.
- [3] M. Faraldos, C. Oberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid)2002.
- [4] P. Scherrer, Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918 (1918) 98-100.
- [5] *Elements of X-ray diffraction*, B.D. Cullity Ed. ed.1978.
- [6] G. Ertl, J. Koppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, (1985).
- [7] K.B. Yi, D.Ø. Eriksen, Low Temperature Liquid State Synthesis of Lithium Zirconate and its Characteristics as a CO<sub>2</sub>Sorbent, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 283-296.
- [8] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley2008.



# CAPÍTULO 3



**Materiales a partir de circonia de tamaño de  
partícula micrométrico**



### **3. Capítulo 3- Materiales a partir de circonia de tamaño de partícula micrométrico**

#### **3.1. Resumen**

En el presente capítulo se detalla el estudio de sorbentes basados en circonato de litio para la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura, sintetizados mediante impregnación húmeda de sales de litio y potasio sobre circonia comercial. Para caracterizar los sólidos se emplearon diferentes técnicas: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), adsorción de N<sub>2</sub> (BET-N<sub>2</sub>) y espectroscopia laser Raman (LRS) y Raman *operando*. Mediante DRX y espectroscopia laser Raman se confirmó la formación de la fase t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en los materiales calcinados a 650°C. Se observaron además las fases m-ZrO<sub>2</sub>, m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, m-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y m-LiKCO<sub>3</sub>. Los sólidos presentaron una capacidad de captura de entre el 20% y 30% del valor teórico. Adicionalmente, al ser evaluados durante 15 ciclos consecutivos de captura, el sólido dopado con potasio presentó una mayor estabilidad respecto al material no dopado. Por otra parte, tanto el dopaje con potasio como un exceso de circonia en la composición de los sólidos mejoraron las propiedades de captura.

Mediante XPS se analizó la concentración superficial de las distintas especies en los sólidos frescos, luego de la etapa de captura y usados durante un ciclo de captura/desorción. Se observó que la concentración de especies carbonato es siempre menor en el material dopado con potasio. Se observó, además, para este sólido, que dicha concentración aumenta luego de la etapa de captura y vuelve a disminuir en el material usado, lo cual se correspondería con el progreso de la reacción reversible de carbonatación.

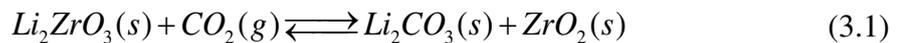
Finalmente, mediante espectroscopia laser Raman *operando* pudo monitorearse la evolución de las fases circonato, circonia y carbonatos presentes en los materiales, y se analizaron simultáneamente los gases de reacción durante un ciclo completo de captura/desorción. En las muestras dopadas expuestas a CO<sub>2</sub> a 500°C, pudieron observarse por primera vez en condiciones de reacción, las especies carbonatos fundidos Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, cuya presencia favorecería la cinética de la reacción de carbonatación en materiales basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

#### **3.2. Introducción**

Los circonatos de litio constituyen una alternativa interesante como materiales para la captura de CO<sub>2</sub> debido a su elevada capacidad teórica de captura (0,287 g CO<sub>2</sub> g mat.<sup>-1</sup>) y gran estabilidad, aunque su velocidad de carbonatación es menor respecto a otros sorbentes.

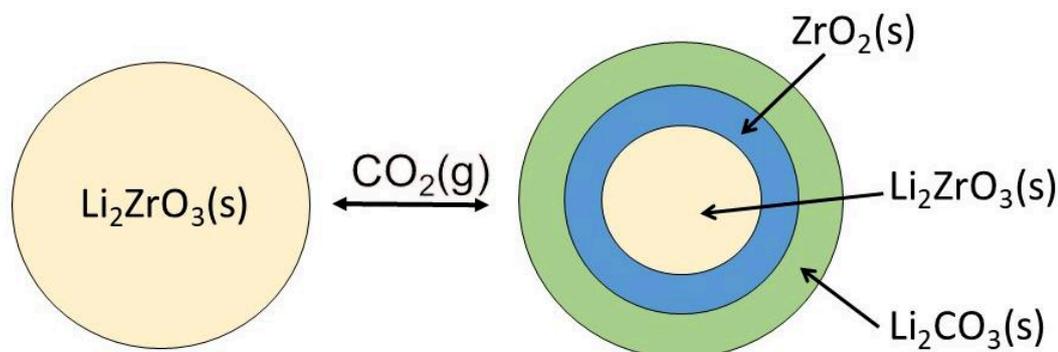
Las propiedades cinéticas de este tipo de materiales pueden, sin embargo, ser mejoradas a partir del dopaje con potasio o la obtención de sólidos con menor tamaño de partícula [1-5]. Desde que los circonatos de litio fueron propuestos por primera vez para la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura [6], algunos autores han enfocado su trabajo en el estudio de sus propiedades estructurales y morfológicas [2, 7], mientras que otros han centrado su atención en el proceso de síntesis [3, 4, 8] y/o en la evaluación de sus propiedades de captura bajo distintas condiciones [5, 9], a fin de hallar las mejores condiciones de operación y mejorar la eficiencia de captura de CO<sub>2</sub>. Se ha demostrado que tanto la estructura de la circonia precursora como la estructura de los circonatos generados (monoclínico o tetragonal) influyen en las propiedades de captura [4, 10, 11]. En este sentido, los sorbentes basados en t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> muestran mejores velocidades y capacidades de captura respecto a sus contrapartes monoclínicos [10, 11]. La proporción de cada fase en los sólidos sintetizados dependerá fuertemente de la temperatura de calcinación y el método de preparación empleados [2-5, 8, 10, 12]. En general, temperaturas de calcinación menores a 700°C favorecen la formación de t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Sin embargo, a una misma temperatura de calcinación, el método de preparación podría definir la estructura del circonato obtenido. Ida et al. [1] y Nair et al. [10] prepararon Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> por el método del estado sólido y sol-gel, respectivamente, siendo la temperatura de calcinación 700°C en ambos casos. La estructura del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sintetizado por el primer método fue monoclínica, mientras que en a partir de sol-gel, se obtuvo circonato tetragonal.

Adicionalmente, la obtención de un mecanismo que represente de manera adecuada el proceso de captura podría contribuir en el diseño de materiales con propiedades de captura mejoradas. En este sentido, Ida y Lin [13] propusieron un mecanismo para la reacción reversible de carbonatación en partículas de circonato de litio, a partir de la cual ocurriría proceso de captura/desorción:



Según este mecanismo, las partículas de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> reaccionan con CO<sub>2</sub> para generar capas concéntricas de productos Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> (Figura 1). Una vez que se ha formado la capa de carbonatos, el CO<sub>2</sub> debe difundir a través de ésta para seguir reaccionando, hasta completar la conversión a los productos Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>. Los autores sugieren que esta reacción está limitada por el transporte de CO<sub>2</sub> en la capa de carbonato y por el transporte de los iones Li<sup>+</sup> y O<sup>2-</sup> en la capa de ZrO<sub>2</sub>. Debido al menor tamaño de estos últimos respecto a la molécula

de  $\text{CO}_2$ , se esperaría que la difusión de esta molécula en la capa de carbonatos sea más lenta que la difusión de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{ZrO}_2$ . Por lo tanto, la difusión de  $\text{CO}_2$  controlaría la velocidad de reacción [13].



**Figura 1:** Esquema del mecanismo propuesto para reacción gas-sólido entre  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{CO}_2$ .

Adaptado de: *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 4378 [14]

Luego de que la reacción procedió en su totalidad, la capa externa queda conformada por  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y el núcleo por  $\text{ZrO}_2$ . De acuerdo con este mecanismo, mientras menor sea el tamaño de las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , la capa de carbonatos producida será más delgada, reduciéndose la resistencia a la difusión de  $\text{CO}_2$ . De este modo, a partir del control del tamaño de las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  podrían obtenerse sorbentes con mejores propiedades cinéticas.

Otra de las alternativas para mejorar la velocidad de reacción es la modificación de las características de la capa de carbonatos mediante el agregado de sales de potasio. La presencia de este metal alcalino derivaría en la generación de una capa mixta de carbonatos de Li y K, los cuales se encuentran en estado fundido por encima de  $500^\circ\text{C}$  [14], facilitando la difusión del  $\text{CO}_2$  para su reacción con el circonato de litio. En este sentido, todos los estudios realizados hasta el momento concluyen que el agregado de sales de potasio resulta en mejores velocidades de captura [1, 5, 12, 15].

Por lo tanto, este capítulo se centra en la síntesis de materiales para la captura de  $\text{CO}_2$ , empleando un método sencillo como impregnación húmeda de  $\text{ZrO}_2$  de tamaño de partícula micrométrico y utilizando menores temperaturas de calcinación. Se estudiaron distintas composiciones y se evaluó el efecto del dopaje con potasio. Tanto las características morfológicas y estructurales, como así también su eficiencia para la reacción de captura,

fueron evaluadas mediante diferentes técnicas. Finalmente, mediante espectroscopia Raman *operando* se estudió la evolución de todas las especies presentes en el proceso de captura/desorción.

### 3.3. Materiales sintetizados

Todos los sólidos presentados en este capítulo fueron sintetizados mediante el método de impregnación húmeda, (sección 2.2.3) a partir de ZrO<sub>2</sub> comercial (tamaño de partícula=2-15 μm), LiNO<sub>3</sub> y KNO<sub>3</sub> (para la muestra dopada).

En la Tabla 1 se resume la nomenclatura, composición y la capacidad de captura teórica de los materiales.

**Tabla 1.** Nomenclatura, composición y capacidad teórica de los sólidos

Material <sup>a</sup>	Relación molar Li/Zr y K/Li/Zr	Capacidad de captura teórica (g CO <sub>2</sub> g mat <sup>-1</sup> )
Li <sub>0,9</sub> Zr	0,9:1	0,147
Li <sub>1,4</sub> Zr	0,14:1	0,222
Li <sub>2,1</sub> Zr	2,10:1	2,297
Li <sub>2,7</sub> Zr	2,70:1	0,371
K <sub>0,17</sub> Li <sub>2,1</sub> Zr	0,17:2,10:1	0,291

<sup>a</sup> Los subíndices indican la relación molar entre cada metal alcalino y Zr

Se presentará, en primera instancia, un estudio detallado de los sólidos Li<sub>2,1</sub>Zr y K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr, con el objetivo de evaluar el efecto del potasio en las propiedades de captura. Ambos sólidos poseen una relación Li/Zr cercana a 2, que es la relación estequiométrica de la especie Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Posteriormente, en la sección 3.8 se analizará el efecto de la relación Li/Zr en las propiedades de captura.

### 3.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales

#### 3.4.1. Difracción de Rayos X de sólidos frescos

Los patrones de difracción de los sólidos luego de la calcinación a 650°C se muestran en la Figura 2. Adicionalmente, en la Tabla 2 se detallan las principales asignaciones provenientes

de las tarjetas ASTM (American Society for Testing and Materials) de las especies que podrían estar presentes en los sólidos.

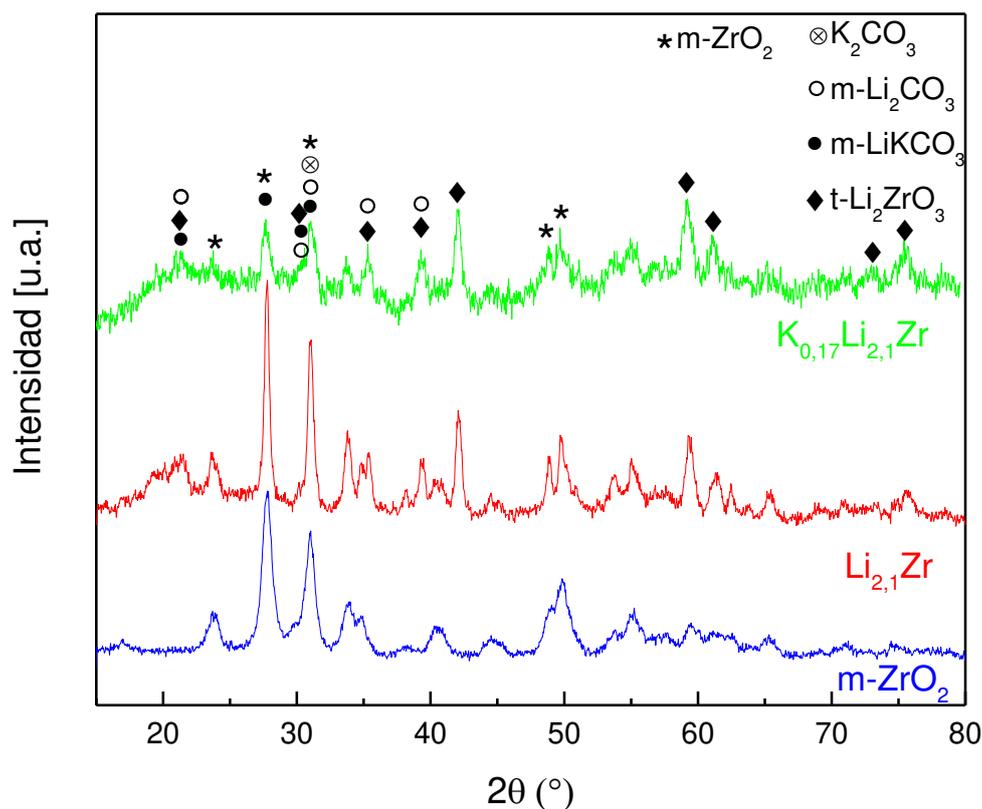
**Tabla 2.** Principales señales de DRX y Raman presentes en los sólidos sintetizados

Especies	DRX		Regiones Raman (cm <sup>-1</sup> )	
	Tarjeta (N° ASTM)	Principales señales (°)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (<200, 1000-1100)	Zr-O, Li-O (170-700)
m-ZrO <sub>2</sub>	5-543	23,7;27,8;31,1; 48,9;49,9		178-190, 335-349, 381, 478, 616-637
t-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	41-324	21,2;30,1;35,3; 39,4;42,3;59,5; 61,5;73,0;75,5		250, 380, 578
m-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1-996	21,2;30,1;31,1; 35,3;39,4	127, 156, 194, 1090	
m-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70-292	31,1	1053	
m-LiKCO <sub>3</sub>	34-1148	21,2;27,8; 30,1;31,1	159, 1065	

A partir de la observación de los difractogramas pudo confirmarse en ambos materiales la presencia de t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, formado durante la etapa de calcinación, y además m-ZrO<sub>2</sub>, cuya presencia podría deberse a una conversión incompleta de los reactivos durante esta etapa. La temperatura de calcinación empleada en la síntesis de los sólidos favorece la formación de la estructura tetragonal del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> que, según se reporta en la literatura, poseería una mayor conductividad iónica respecto a su contraparte monoclinica [10, 16]. Esta mayor movilidad iónica permitiría, a su vez, una mejor eficiencia de captura. Las señales presentes en los difractogramas indicarían además la presencia de distintas especies carbonato; particularmente, m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en ambos materiales y m-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y m-KLiCO<sub>3</sub> en K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr. Estos carbonatos podrían estar asociados a la carbonatación de los sólidos durante la etapa de calcinación en aire o a la carbonatación debida a su exposición a la atmósfera. La señales principales de m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y de LiKCO<sub>3</sub>, las cuales aparecen a 30,2° y 29,7°, respectivamente, se encontrarían muy próximas a una de las señales de t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, por lo que su presencia debe ser confirmada mediante una técnica complementaria. De acuerdo con un estudio realizado por Wyers y Cordfunke [17], las fases presentes en un sistema Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub> 1:1 a 652°C, (de

composición similar a  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  y  $Li_{2,1}Zr$ ) serían  $t-Li_2ZrO_3$  y  $ZrO_2$ . La presencia de fases adicionales también fue observada en materiales basados en  $Li_2O-ZrO_2$  calcinados entre 600-775°C [3, 4, 18]. Adicionalmente, la fase  $m-Li_2CO_3$  podría ser consecuencia de una conversión incompleta a  $t-Li_2ZrO_3$ .

A partir de los picos de difracción a 42,3°; 59,5° y 61,5° y utilizando la ecuación de Scherrer, se calcularon los tamaños de cristalita de  $t-Li_2ZrO_3$  en ambos sólidos, siendo éstos de 31 ( $\pm 2$ ) y 24 ( $\pm 2$ ) nm para  $Li_{2,1}Zr$  y  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ , respectivamente.



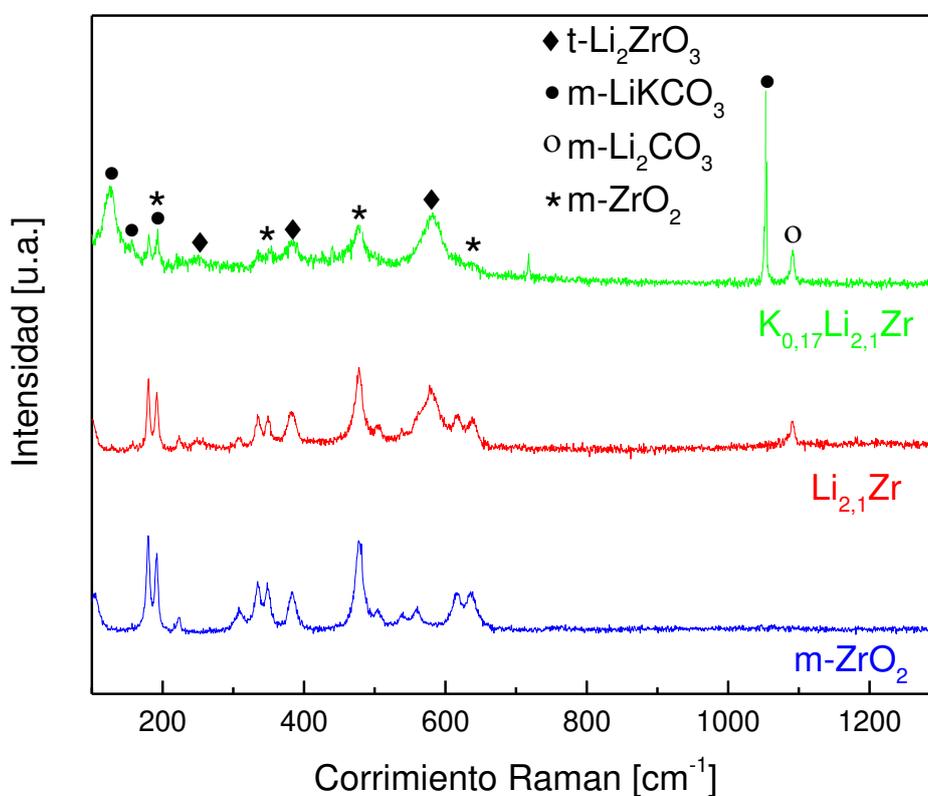
**Figura 2.** Difractogramas de  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ ;  $Li_{2,1}Zr$  y  $ZrO_2$

Se ha reportado que sorbentes basados en  $Li_2ZrO_3$ , sintetizados mediante el método del estado sólido y calcinados a 850°C, poseen tamaños de cristalita de alrededor de 40 nm [14], mientras que aquellos sintetizados por técnicas de química suave y calcinados a 600°C y 500°C presentaron tamaños de 13-14 nm [5] y 5 nm [8], respectivamente. El tamaño de cristalita calculado para  $Li_{2,1}Zr$  (31 nm), calcinado a 650°C, es inferior al de los materiales calcinados a 850°C (40 nm) pero mayor respecto a aquellos sintetizados a 500°C y 600°C (5 y 13-14 nm). A partir de estos resultados y lo reportado en la bibliografía, se infiere que el método de síntesis y la temperatura de calcinación tendrían una fuerte influencia en el tamaño de cristalita. Por otra parte, de acuerdo con lo calculado para la muestra  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ ,

el agregado de potasio favorecería la formación de cristalitas de menor tamaño en estos materiales (aproximadamente 6 nm respecto a  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ ). Esto difiere con lo observado por Ochoa et al. [5] para materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sintetizados por un método de química suave, quienes no reportaron diferencias en el tamaño de cristalitas entre sólidos con y sin potasio en su composición.

### 3.4.2. Espectroscopia Raman de materiales frescos

En la Figura 3 se muestran los espectros Raman de  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ ,  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  y  $\text{m-ZrO}_2$ , a partir de los cuales se confirmó la presencia de las especies  $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{m-ZrO}_2$  y distintos carbonatos (Tabla 2), en coincidencia con lo observado previamente por difracción de rayos X. En los espectros correspondientes a  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  y  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  se observan señales asociadas a diferentes modos vibracionales de la red de  $\text{m-ZrO}_2$  [19]. Además, se visualizan tres bandas pertenecientes a la especie  $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ . El pico a  $578\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento simétrico de los enlaces Zr-O de la red circonato, mientras que la señal a  $380\text{ cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento simétrico de Li-O. La banda restante a  $250\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones Zr-O de modo estiramiento y flexión simétricos [20].



**Figura 3.** Espectros Raman de  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ ,  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  y  $\text{ZrO}_2$

Cabe destacar que tanto en los patrones de DRX como en los espectros Raman, la proporción de la fase  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$  es mayor en el sólido dopado con potasio respecto al material no dopado, de acuerdo con las intensidades observadas para las señales de  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $m\text{-ZrO}_2$ . La mayor proporción de  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$  sugiere un efecto positivo del dopaje con potasio en la formación de esta especie.

Nuevamente, al igual que por difracción de rayos X, pudo detectarse en los sólidos presencia de distintas especies carbonato. De acuerdo con el patrón de bandas observado, tanto la estructura de  $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$  como la de  $m\text{-LiKCO}_3$  es monoclinica [21-23]. Las señales a  $1090\text{ cm}^{-1}$  y  $1053\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo vibracional interno del estiramiento simétrico  $\nu_1$ , del  $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$  y  $m\text{-LiKCO}_3$ , respectivamente. Por otra parte, las bandas a números de onda inferiores a  $200\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a los modos vibracionales externos de la red de carbonatos [21-23].

### 3.4.3. *Análisis de superficie específica BET*

El área específica de los sólidos y de la circonia precursora fue determinada mediante isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  utilizando el método BET. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Puede observarse que los materiales sintetizados presentan menores áreas específicas que la circonia precursora. Sin embargo, estas áreas son mayores que las reportadas para otros materiales sintetizados por técnicas de química suave y síntesis de estado sólido, las cuales no superan  $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  [1, 5, 14].

**Tabla 3.** Superficie específica de los materiales sintetizados

<b>Sólido</b>	<b>Superficie específica (<math>\text{m}^2\text{ g}^{-1}</math>)</b>
$\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$	10,0
$\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$	4,5
$\text{ZrO}_2$	62,4

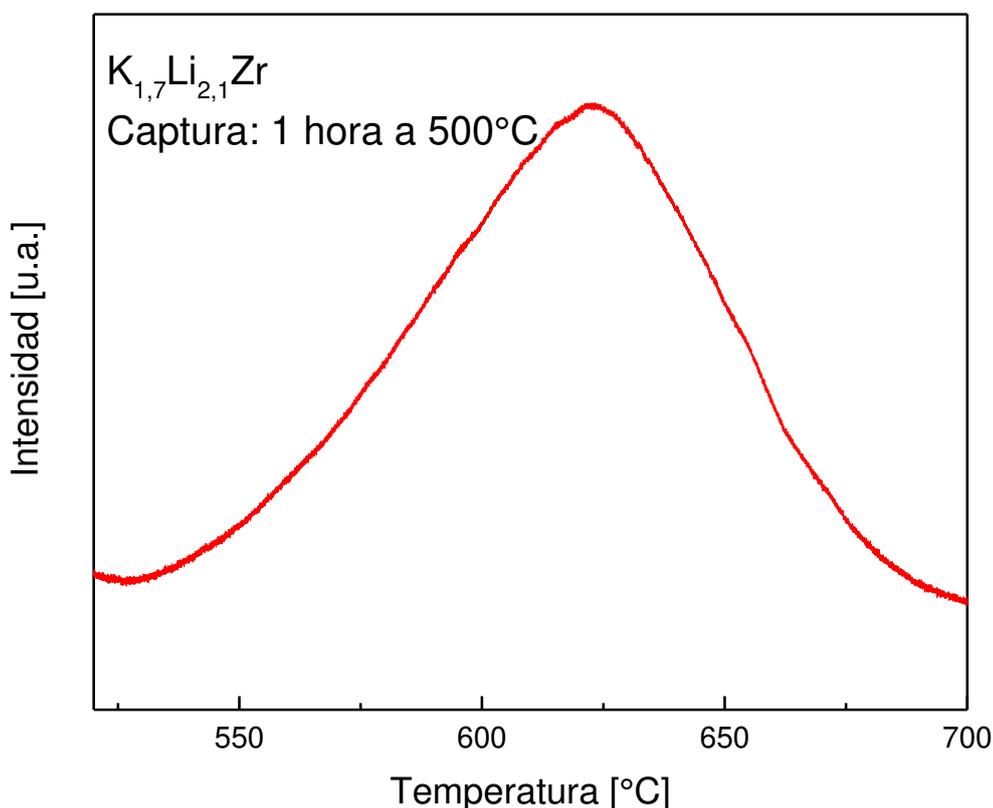
## 3.5. **Evaluación de la eficiencia de captura mediante el sistema TPD**

### 3.5.1. *Capacidad de captura de $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ y $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$*

La evaluación de las propiedades de captura se realiza generalmente mediante análisis termogravimétrico (TGA, según sus siglas en inglés) o a través de un sistema de reacción.

Este último fue utilizado en la evaluación de  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  y  $Li_{2,1}Zr$ , para lo cual se ensambló un sistema incluyendo un reactor de captura/desorción, un reactor de metanación (para la conversión del  $CO_2$  liberado por el sorbente a  $CH_4$ ) y un cromatógrafo FID (para la medición del  $CH_4$ ). Los materiales fueron evaluados en ciclos de captura/desorción, operando en un rango de temperaturas entre  $500^\circ C$  y  $700^\circ C$  y presión atmosférica, de acuerdo con lo especificado en la sección 2.4.1. Cada ciclo fue dividido en 3 etapas, a saber: captura (i), regeneración (ii) y enfriamiento (iii). Durante la etapa de captura, el sistema se alimentó durante 60 minutos con una corriente de gases (50% de  $CO_2$  en  $N_2$  o 100% de  $CO_2$ ). En las demás etapas, el flujo de alimentación fue siempre  $N_2$  puro.

La Figura 4 muestra, a modo de ejemplo, el perfil obtenido durante la etapa de desorción para la muestra  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ , el cual mediante integración permite calcular la captura de  $CO_2$  en cada ciclo.



**Figura 4.** Evolución de la señal de  $CO_2$  durante la etapa de desorción en un ciclo de captura/desorción para la muestra  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ . Flujo total:  $60 \text{ mL min}^{-1}$ .  $p_{total} = 1 \text{ atm}$ . Velocidad de calentamiento:  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$

A partir de la integración de las áreas obtenidas durante la etapa (ii) en un ciclo de captura/desorción, se calcularon las capacidades de captura para  $Li_{2,1}Zr$  y  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ , siendo

éstas de 0,062 y 0,085 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>, respectivamente. La capacidad de captura teórica de Li<sub>2,1</sub>Zr es de 0,297 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>, por lo que el valor obtenido experimentalmente representa el 20% de dicha capacidad. Por su parte, la capacidad de captura obtenida para K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr fue de alrededor del 30% de su valor teórico (0,287 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>).

A partir de estos resultados, se observa que los materiales capturan entre el 20% y 30% de su capacidad teórica en las condiciones evaluadas, y que el agregado de potasio ejerce un efecto positivo en la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado. El hecho de que los materiales no alcancen su capacidad teórica podría deberse a que su velocidad de reacción no es lo suficientemente elevada, y luego de una hora de captura aún quedaría t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sin reaccionar. Según se ha observado, la velocidad de reacción está influenciada por el tamaño de partícula de los sorbentes y, mientras mayor sea el tamaño de partícula, menor será su velocidad de reacción [8, 14].

Los valores de capacidad de captura reportados en la bibliografía son muy variados, desde 0,08 a 0,28 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup> [1, 4, 5, 8, 11, 14, 18], y dependen tanto de las características propias del material como así también de las condiciones experimentales empleadas durante su evaluación (concentración de CO<sub>2</sub>, velocidad de flujo de gases y temperatura de captura).

El efecto benéfico de la adición de K en las propiedades de captura de K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr fue observado también por otros autores en materiales basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>; particularmente, se ha reportado el efecto positivo del dopaje con potasio en la velocidad de carbonatación [1, 5]. Sin embargo, Ochoa et al. [5] observaron que la adición de este metal alcalino influiría de manera negativa en la capacidad de captura y estabilidad de los materiales, debido al aumento del sinterizado de las partículas de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> preparadas mediante una vía de química suave.

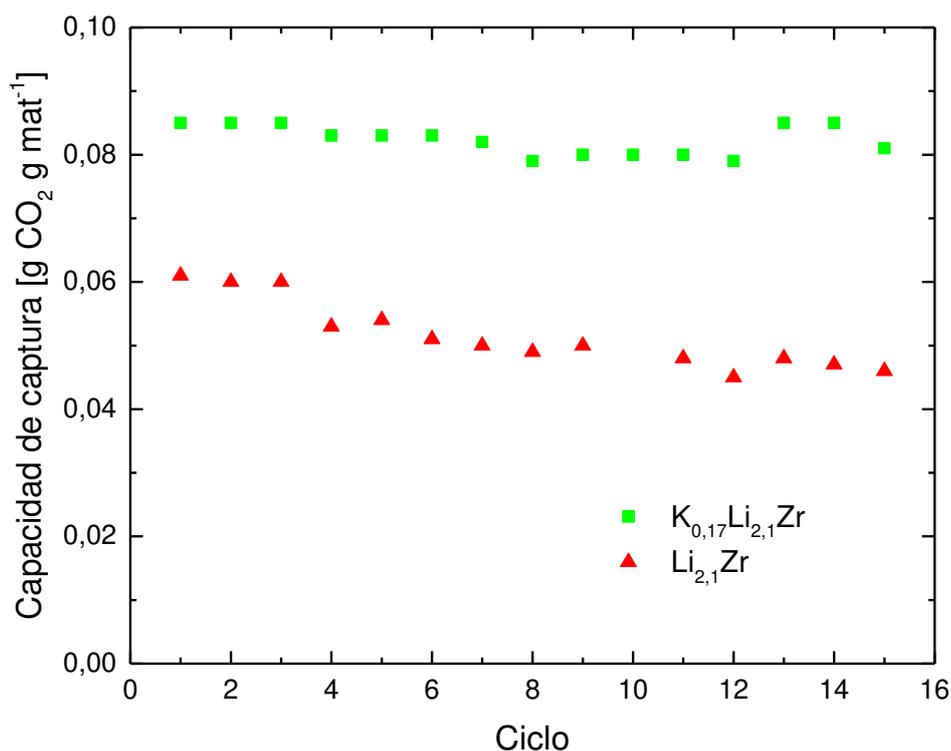
De lo observado anteriormente se desprende que la mayor cantidad de CO<sub>2</sub> capturado por K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr en 1 hora de reacción podría deberse a que la velocidad de carbonatación en este sólido es mayor. Por otra parte, se evaluó para ambos materiales el efecto del aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> alimentado en la etapa de captura, para lo cual se realizó la etapa (i) en las mismas condiciones que los ensayos precedentes, (1 hora a 500°C) pero con 100% de CO<sub>2</sub>.

De acuerdo con la ecuación de velocidad  $-r_{CO_2} = k_c p_{CO_2}^\gamma$ , la velocidad de consumo de  $CO_2$ ,  $-r_{CO_2}$ , depende de la constante cinética  $k_c$  y de la presión parcial de  $CO_2$  ( $p_{CO_2}$ ) a través del exponente  $\gamma$  (orden de reacción). Si  $\gamma > 0$ , un incremento en la concentración de  $CO_2$  producirá un aumento en la velocidad de carbonatación [24]. Tal es el caso de lo observado para  $Li_{2,1}Zr$ , que presentó una mayor cantidad de  $CO_2$  capturado ( $0,074 \text{ g } CO_2 \text{ g mat}^{-1}$ ) respecto al ensayo con 50% de  $CO_2$  ( $0,062 \text{ g } CO_2 \text{ g mat}^{-1}$ ). Por el contrario, la cantidad de  $CO_2$  capturado por  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  fue prácticamente la misma con 50% y 100% de  $CO_2$  en la alimentación ( $0,084 \text{ g } CO_2 \text{ g mat}^{-1}$ ). De estos resultados puede inferirse, por lo tanto, que el aumento en la concentración de  $CO_2$  ejerce un efecto positivo en la velocidad de carbonatación en  $Li_{2,1}Zr$ , y para este material  $\gamma$  sería mayor a 0.

Respecto a  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ , el hecho de que la cantidad de  $CO_2$  capturado no haya aumentado al incrementarse la concentración de  $CO_2$  en los gases de alimentación podría deberse a dos factores. Por un lado, este material podría haber alcanzado la saturación luego de una hora de captura aún con  $p_{CO_2} = 0,5 \text{ bar}$ , ya que el dopaje con K aumentaría la velocidad de carbonatación en este tipo de sorbentes [1, 5]. Consecuentemente, a presiones parciales de  $CO_2 \geq 0,5 \text{ bar}$ , su velocidad de carbonatación no cambiaría. Por otra parte, la velocidad de captura podría ser independiente de la concentración de  $CO_2$  ( $\gamma = 0$ ). Esta segunda hipótesis, sin embargo, resulta poco probable de acuerdo con lo observado para otros materiales basados en  $Li_2ZrO_3$ , donde se reportan órdenes de reacción mayores a 0 [18, 25].

### 3.5.2. Ensayos de estabilidad

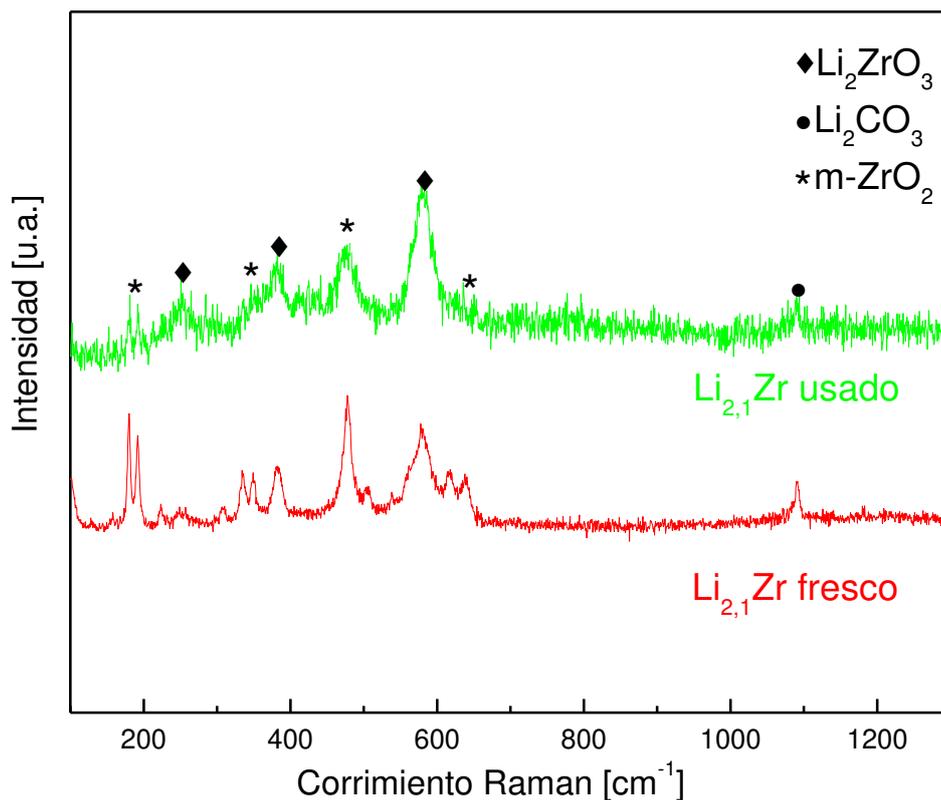
Para que un material sea eficiente en el proceso de captura de  $CO_2$ , debe poseer no sólo buenas propiedades de captura/desorción, sino que además debe ser capaz de mantener dichas propiedades a lo largo de múltiples ciclos de reacción. En este sentido, se realizaron ensayos de estabilidad, a través de ciclos consecutivos de captura/desorción. La captura se llevó a cabo a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora, alimentando una corriente  $CO_2-N_2$  50% v/v, mientras que las demás etapas se realizaron en  $N_2$  puro, en las mismas condiciones que los ensayos anteriores. En la Figura 5 se muestra el resultado de la prueba de estabilidad para ambos materiales.



**Figura 5.** Estabilidad de los sorbentes representada por la evolución de la capacidad de captura en función del número de ciclos. Todos los ciclos se realizaron bajo las mismas condiciones. Flujo total:  $60 \text{ mL min}^{-1}$  –  $N_2/CO_2= 50\% \text{ v/v}$ .  $p_{total}=1 \text{ atm}$

La capacidad de captura de  $K_{1,7}Li_{2,1}Zr$  en el ciclo 15 fue de  $0,081 \text{ g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ , reteniendo el 95% de su capacidad inicial. Por su parte, la capacidad de captura de  $Li_{2,1}Zr$  se redujo en un 26% respecto al ciclo inicial durante los primeros 10 ciclos ( $0,046 \text{ g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$  en el décimo ciclo), y a partir del ciclo 11 se mantuvo en un valor aproximadamente constante. De estos resultados puede inferirse que el sólido dopado con potasio presenta una mayor estabilidad respecto al sólido sin dopar. Además,  $Li_{2,1}Zr$  sufre una merma inicial en su capacidad de captura, pero alcanza la estabilidad luego de determinados ciclos de captura/desorción. La disminución en la cantidad de  $CO_2$  capturado por  $Li_{2,1}Zr$  conforme avanzan los ciclos podría estar asociada a cambios estructurales en este material.

En la Figura 6 se muestran los espectros Raman de  $Li_{2,1}Zr$  fresco y luego de la prueba de estabilidad.



**Figura 6.** Espectros laser Raman de  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  fresco y luego de 15 ciclos de captura/desorción

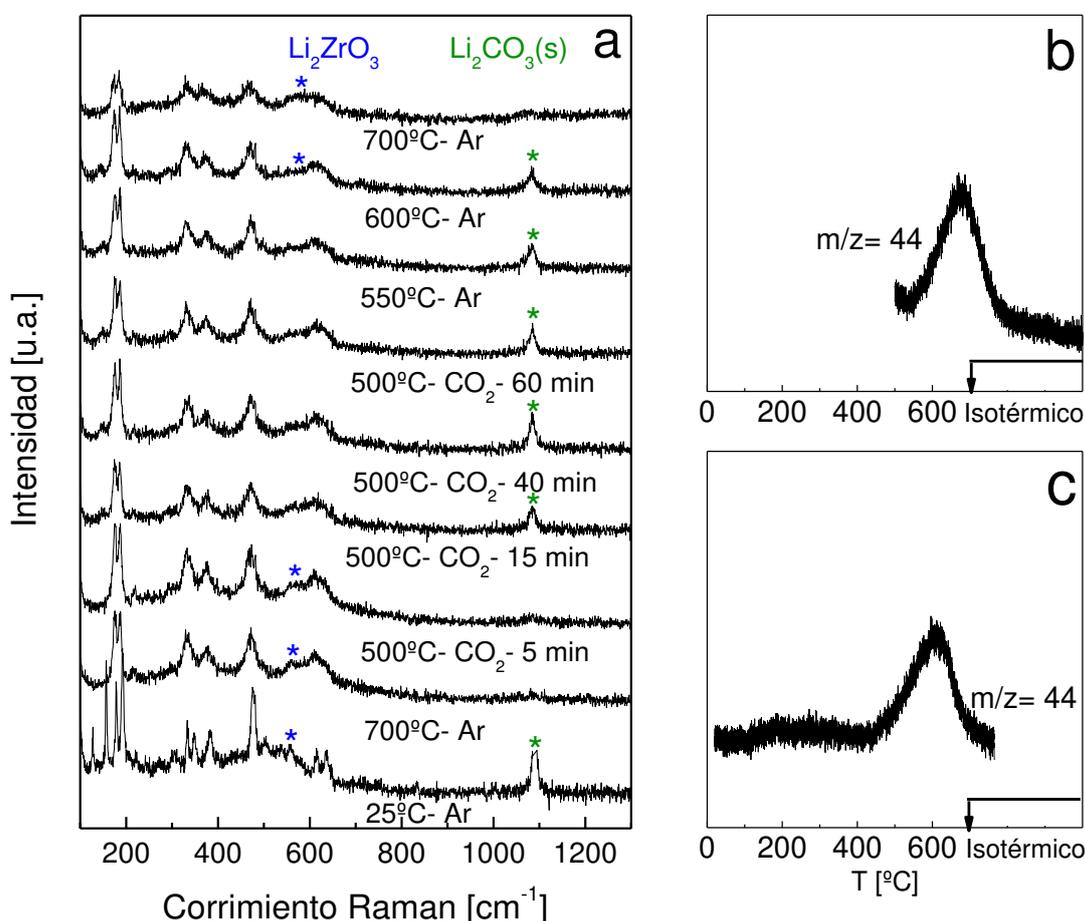
Puede observarse que la relación  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3/m\text{-ZrO}_2$  aumenta para el material usado. Al disminuir la concentración de circonia, se favorecería el sinterizado de las partículas y, como consecuencia, disminuiría la velocidad de reacción y la cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado luego de 1 hora de reacción. Según reportan Ochoa et al. [5], la presencia de circonia dispersada prevendría el crecimiento de los cristales de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y aumentaría la densidad de límite de grano del material. Este menor tamaño de cristalita y la mayor densidad de límite de grano ejercerían un efecto benéfico en la velocidad de reacción. Por lo tanto, la pérdida de rendimiento observada en  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  podría estar asociada al sinterizado de las partículas, debido al efecto de la temperatura, como así también a la disminución de la concentración  $m\text{-ZrO}_2$  en el sólido.

### 3.6. Estudio de la transformación de fases mediante Espectroscopia laser Raman *operando* durante un ciclo de captura y desorción

Varios autores han propuesto que tanto especies  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  como carbonatos fundidos podrían estar involucradas en el mecanismo de captura de  $\text{CO}_2$  a alta temperatura [1, 5, 6]. Sin embargo, no existen hasta el momento evidencias experimentales que corroboren esta hipótesis. Por lo tanto, uno de los objetivos de este capítulo es investigar la presencia de

estos carbonatos  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  fundidos y estudiar su influencia sobre la reactividad de los circonatos de litio durante un ciclo de captura/desorción, mediante la utilización de espectroscopia Raman *operando*.

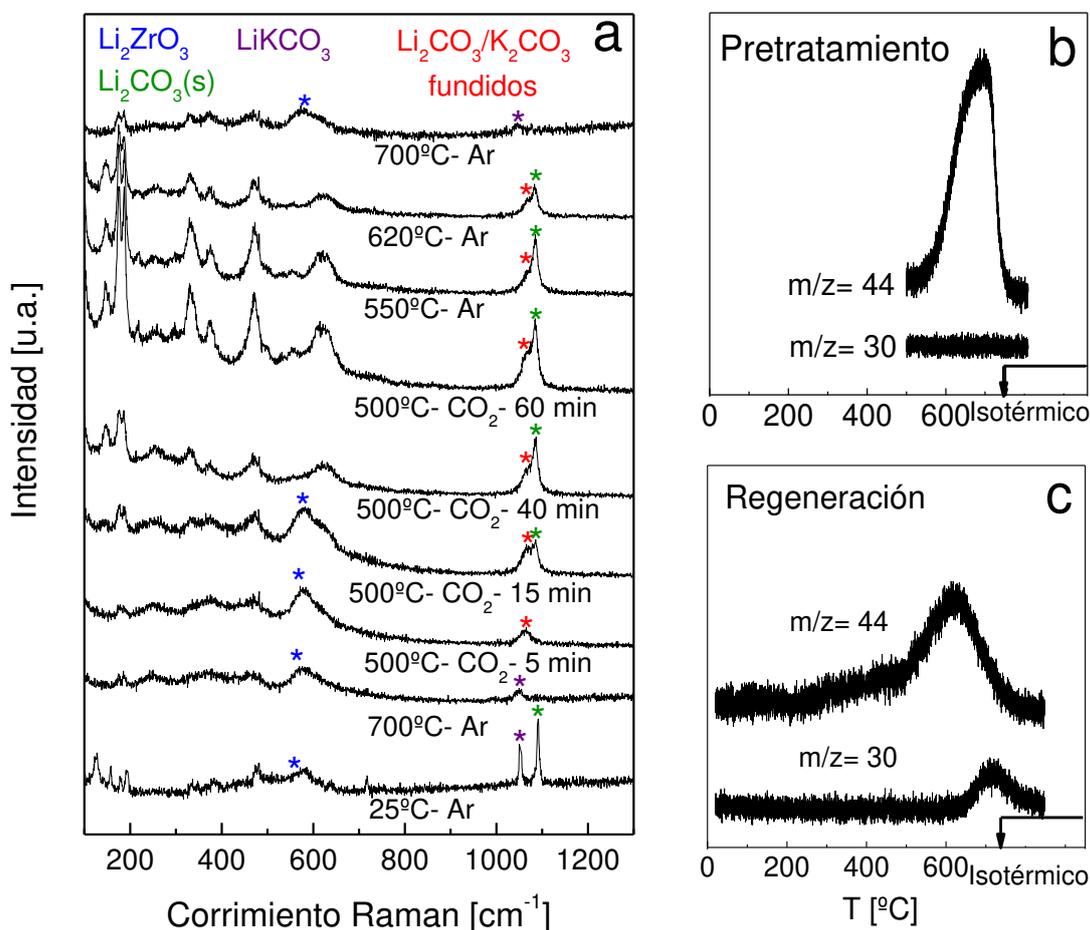
Esta técnica de caracterización es útil para estudiar el comportamiento de un material en condiciones de reacción. En este caso, se acopló al instrumento Raman un espectrómetro de masas ensamblado en nuestro laboratorio, para realizar el seguimiento de los gases de reacción. Durante los experimentos se siguieron las señales de  $m/z=30$  (NO) y 44 ( $\text{CO}_2$ ). En las Figuras 7 y 8 se presentan los espectros Raman y la evolución de los gases de reacción durante un ciclo de captura/desorción, para las muestras  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  y  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  en un rango de temperaturas entre  $500^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.** Espectroscopia Raman *operando* de  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  durante un ciclo de captura/desorción. (a) espectros Raman a diferentes temperaturas y atmósferas. (b, c) perfiles de espectrometría de masas durante la etapa de desorción y pretratamiento

El experimento incluyó la misma serie de etapas que un ciclo de captura: (i) captura, (ii) regeneración y (iii) enfriamiento. Antes de comenzar el experimento, se tomaron espectros Raman a temperatura ambiente. El espectro de  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  presenta señales de  $m\text{-ZrO}_2$  entre 200

y  $650\text{ cm}^{-1}$  y señales a  $250$ ,  $380$ , y  $578\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a distintos estiramientos de la red  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [19]. Además de estas bandas, se observa una señal a  $1090\text{ cm}^{-1}$  asociada a  $\text{m-Li}_2\text{CO}_3$  (Figura 7a). En el caso de  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ , se visualizó también una señal a  $1053\text{ cm}^{-1}$ , asignada al carbonato mixto  $\text{m-LiKCO}_3$  (Figura 8a).



**Figura 8.** Espectroscopia Raman *operando* de  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  durante un ciclo de captura/desorción. (a) espectros Raman a diferentes temperaturas y atmósferas. (b, c) perfiles de espectrometría de masas durante la etapa de desorción y pretratamiento

Antes de la etapa (i), las muestras fueron calentadas a  $700^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  (pretratamiento), con el fin de eliminar los carbonatos que pudieran estar presentes en la muestra. Las Figuras 7b y 8b muestran la evolución de las señales adquiridas en el espectrómetro de masas durante el calentamiento. Para ambos sólidos, se observó que la señal de  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) comienza a aumentar lentamente a temperaturas por encima de  $270^\circ\text{C}$ , alcanzando la intensidad máxima a  $620^\circ\text{C}$ . Esta señal correspondería a la descomposición de las especies carbonato que podrían haberse generado durante la

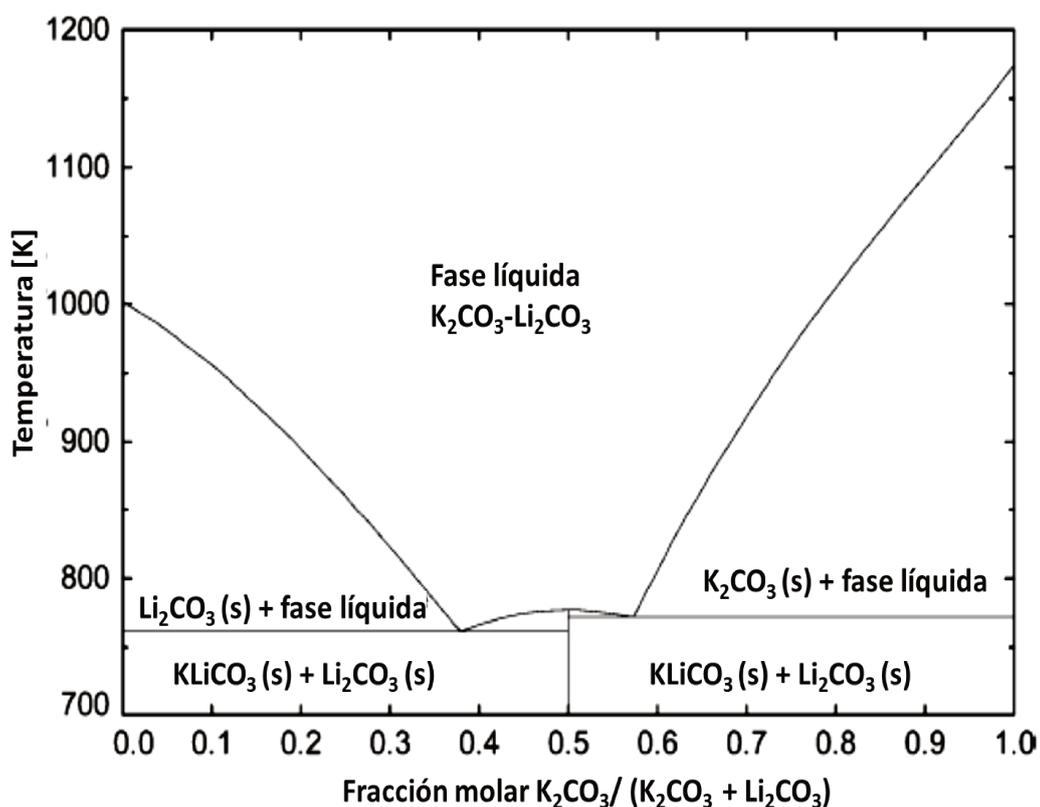
calcinación en aire (el cual contiene  $\text{CO}_2$ ) o durante el almacenamiento de los materiales bajo condiciones atmosféricas. Notar que en la muestra  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ , se visualiza también una señal asociada a especies  $\text{NO}$  ( $m/z=30$ ), proveniente de la descomposición de los residuos  $\text{NO}_3^-$ .

Durante el pretratamiento, se observa que en ambos sólidos a medida que disminuye la intensidad de la banda a  $1090\text{ cm}^{-1}$ , asociada a las especies carbonato, se produce un aumento de la señal a  $578\text{ cm}^{-1}$ , indicando la formación de las especies circonato. Este fenómeno es más marcado en  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ . Adicionalmente, para este material, cuando la temperatura alcanza los  $700^\circ\text{C}$  la señal a  $1053\text{ cm}^{-1}$  está aún presente y se desplaza a  $1048\text{ cm}^{-1}$ . Esta señal podría ser asignada a la fase  $\text{LiKCO}_3$  fundida, de acuerdo con los resultados reportados por Mizuhata et al. [26] para el sistema de  $\text{LiKCO}_3$  conteniendo  $\text{ZrO}_2$  en polvo. Estos autores estudiaron la conductividad eléctrica y el comportamiento de  $\text{LiKCO}_3$  fundido coexistiendo con diferentes óxidos metálicos en polvo, para su aplicación en celdas de combustible basadas en carbonatos fundidos (MCFCs, según sus siglas en inglés). En su estudio, observaron el corrimiento de la banda de carbonatos mixtos ( $\text{LiKCO}_3$ ) a menores longitudes de onda (de  $1056\text{ cm}^{-1}$  a  $1053\text{ cm}^{-1}$ ) conforme se produjo el decrecimiento de la fase líquida en un sistema compuesto por  $\text{ZrO}_2$  en polvo y  $\text{LiKCO}_3$  fundido a  $507^\circ\text{C}$ .

Luego del pretratamiento, se fijó la temperatura del sistema en  $500^\circ\text{C}$  y se alimentó con una mezcla de  $\text{CO}_2$  en Ar (30%) durante una hora (etapa (i)). En las Figuras 7a y 8a se muestran los espectros Raman correspondientes a la etapa (i) a diferentes tiempos. En el caso de  $\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ , se observó el aumento en la intensidad de la señal asociada a  $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$  y un desplazamiento a menores números de onda ( $1084\text{ cm}^{-1}$ ) junto con disminución de la intensidad de las bandas asociadas a  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$  a los 15 minutos de reacción. En el caso de  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ , luego de 5 minutos de captura se visualizaron ya dos señales en la región de los carbonatos, localizadas a  $1064\text{ cm}^{-1}$  y  $1084\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de estas bandas, como así también la de aquellas pertenecientes a la fase  $m\text{-ZrO}_2$ , creció con el tiempo de exposición en  $\text{CO}_2$ , al tiempo que decreció progresivamente la intensidad de las señales correspondientes  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Las bandas de carbonato podrían ser asociadas a la mezcla de carbonatos fundidos  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  ( $1064\text{ cm}^{-1}$ ) y a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sólido ( $1084\text{ cm}^{-1}$ ) [23]. La asignación de estas señales está basada, además, en la observación del diagrama de fases del sistema  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  (Figura 9). De acuerdo con este diagrama, bajo las condiciones de temperatura utilizadas en el proceso ( $500\text{-}700^\circ\text{C}$ ), y con una fracción molar de

$K_2CO_3/K_2CO_3+Li_2CO_3=0,071$  (calculada en base a la fórmula nominal de  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ ), las especies carbonato presentes serían  $Li_2CO_3$  sólido y una mezcla  $K_2CO_3-Li_2CO_3$  en estado fundido.

Posteriormente, durante la etapa de regeneración (ii), se cambió la alimentación a Ar puro y se incrementó la temperatura del sistema desde  $500^\circ C$  a  $700^\circ C$  ( $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ). El aumento de temperatura produjo la descomposición de las especies carbonato formadas durante la etapa (i) (Figuras 7b y 8b). Por otra parte, para el sólido  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ , si bien las señales de  $Li_2CO_3$  sólido a  $1084 \text{ cm}^{-1}$  y la mezcla fundida  $K_2CO_3-Li_2CO_3$  a  $1064 \text{ cm}^{-1}$  desaparecieron, la banda a  $1048 \text{ cm}^{-1}$  continúa presente luego de la etapa de desorción, al igual que lo observado luego de la etapa de pretratamiento.



**Figura 9.** Diagrama de fases de la mezcla  $Li_2CO_3-K_2CO_3$ . Adaptado de Ochoa et al. (2008)

[5]

En la Tabla 4 se resumen las diferentes condiciones y bandas Raman presentes en cada experimento. Notar que en la muestra  $Li_{2,1}Zr$  se visualizan principalmente señales de t-

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{m-Li}_2\text{CO}_3$  en fase sólida, mientras que en  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  se observan también otras especies carbonato en estado fundido.

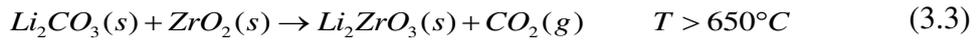
Finalmente, con el objetivo de seguir la evolución de  $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$  durante el proceso de captura/desorción, se estableció una relación semicuantitativa entre esta especie y  $\text{m-ZrO}_2$ , mediante el ajuste de las señales a  $578\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ ),  $470$  y  $630\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{m-ZrO}_2$ ) usando picos Lorentzianos. Las relaciones de intensidad de las bandas a  $578$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  se resumen en la Tabla 5, y se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste para  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  (Figura 10).

**Tabla 4.** Especies presentes en las muestras bajo diferentes condiciones, monitoreadas por espectroscopia Raman *operando*

Tratamientos	Muestras	
	$\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$	$\text{K}_{1,7}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$
Ar, 25 °C	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ y $\text{LiKCO}_3$
Ar, 700 °C	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{LiKCO}_3$ fundido
Captura de $\text{CO}_2$ , 500°C, 5 min	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , mezcla $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ fundida y $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$
Captura de $\text{CO}_2$ , 500°C, 15 min	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , mezcla $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ fundida y $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$
Captura de $\text{CO}_2$ , 500°C, 40 min	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , mezcla $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ fundida y $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$
Captura de $\text{CO}_2$ , 500°C, 60 min	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , mezcla $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ fundida y $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$
Ar, 550 °C, luego de captura	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , mezcla $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ fundida y $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$
Ar, 600 °C, luego de captura	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , mezcla $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ fundida y $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$
Ar, 700 °C, luego de captura	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$	$\text{m-ZrO}_2$ , $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{LiKCO}_3$ fundido

Para la muestra  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  pretratada, la relación de intensidades  $I_{578}/I_{470}$  decreció durante la etapa de captura, indicando la transformación de  $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$  en  $\text{m-ZrO}_2$  y  $\text{m-Li}_2\text{CO}_3$ . Además, el valor de este cociente es menor que para la muestra no dopada (0,26 y 0,46; respectivamente), lo cual concuerda con la mayor capacidad de captura observada en este

material. Luego de la desorción, la relación de intensidades incrementa las dos muestras. Para ambos sólidos, la evolución de fases está gobernada por la reacción reversible de carbonatación. El estudio termodinámico de esta reacción predice que la captura de CO<sub>2</sub> se produce entre 450°C y 650°C a  $p_{CO_2}=1$  bar, mientras que a mayor temperatura se descomponen las especies carbonato y se regeneran los circonatos [6, 27]



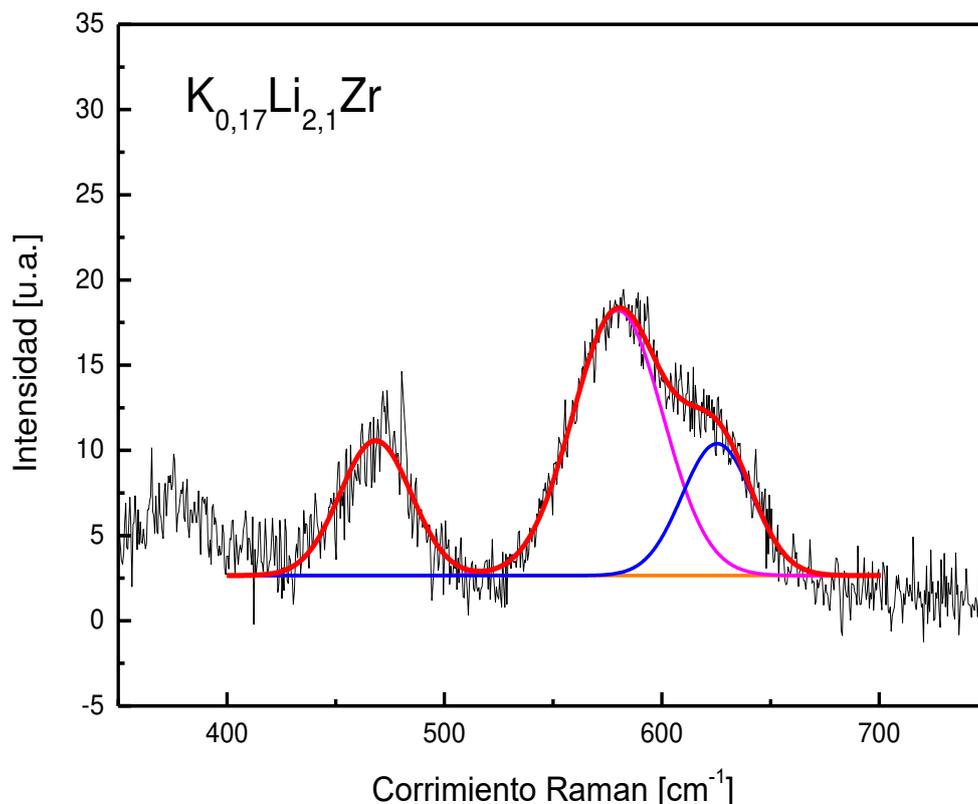
**Tabla 5.** Evolución de la intensidad de especies t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> durante medidas Raman *operando*

Tratamiento	I <sub>578</sub> /I <sub>470</sub> <sup>a</sup>	
	Li <sub>2,1</sub> Zr	K <sub>0,17</sub> Li <sub>2,1</sub> Zr
Ar, 700°C	0,45	1,30
CO <sub>2</sub> , 5 min, 500°C	0,48	1,40
CO <sub>2</sub> , 15 min, 500°C	0,46	0,26
CO <sub>2</sub> , 40 min, 500°C	0,61	0,20
CO <sub>2</sub> , 60 min, 500°C	0,56	0,26
Ar, 550°C	0,64	0,26
Ar, 620°C	0,87	0,15
Ar, 700°C	0,70	1,60

<sup>a</sup> Relaciones de intensidad de las bandas a 578 y 470 cm<sup>-1</sup>, asignadas a t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y m-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente

M. Olivares-Marín et al. [28] reportaron que la introducción o dopaje de elementos alcalinos en Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> podría cambiar los puntos de fusión del sistema y producir una capa de una mezcla eutéctica en estado fundido. La capa de carbonatos fundidos permite una mejor difusión de CO<sub>2</sub>, ya que cambia las propiedades del sorbente y mejora su efectividad para la captura de CO<sub>2</sub>. Es generalmente aceptado que el dopaje con potasio favorece la difusión de CO<sub>2</sub> a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formada en la superficie durante la reacción de captura [1, 5, 14, 18]. Esta capa, en estado total o parcialmente fundido, facilita la difusión de CO<sub>2</sub> y la

movilidad de las especies  $K^+/Li^+$  y  $O^{2-}$ . El incremento de la movilidad de los iones podría influenciar en la velocidad de las reacciones.



**Figura 10.** Ajuste de las señales a 470 y 578  $cm^{-1}$  del espectro Raman de  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$

Por lo tanto, la presencia de carbonato fundido detectada por espectroscopia Raman está de acuerdo con la mayor cantidad de  $CO_2$  capturado observada en la muestra dopada con potasio respecto a la muestra no dopada. De este modo, el mecanismo de reacción involucraría especies en fase líquida, según lo reportado previamente por Ochoa-Fernández et al. [5].



De acuerdo a lo anterior, en esta tesis, mediante la utilización de espectroscopia Raman *operando* fue posible realizar por primera vez el seguimiento de la evolución de las fases durante el proceso de captura/desorción. Los resultados obtenidos han contribuido a confirmar el mecanismo de reacción propuesto para los circonatos dopados con potasio, el cual involucraría especies  $Li_2CO_3$  y  $K_2CO_3$  fundidas.

### 3.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Se realizaron medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, según sus siglas en inglés) con el fin de estudiar los cambios superficiales que podrían producirse en los sorbentes durante el proceso de captura/desorción. Los sólidos  $K_{0,17}Li_{2,1}Ny$  y  $Li_{2,1}Ny$  fueron analizados luego de diferentes tratamientos: (i) pretratamiento (antes de la etapa de captura), (ii) carbonatación (luego de la etapa de captura) y (iii) usada (luego de un ciclo completo de captura/desorción). Además, se realizó a modo de referencia el análisis XPS de la circonia. En la Tabla 6 se resumen las energías de enlace de los diferentes elementos que componen los sorbentes. Según se aprecia, las tres muestras presentan valores muy similares de energía de enlace EE en las regiones del C 1s, O 1s, Li 1s y K 2p. Sin embargo, la EE de los niveles internos 3p, 3d y 4s de Zr es aproximadamente 0,8 eV más alta en  $ZrO_2$  respecto a los sólidos sintetizados, lo cual estaría indicando la presencia de la fase  $Li_2ZrO_3$  en la superficie. En la Tabla 6 se muestran las EE de los niveles internos Zr 3d<sub>5/2</sub>.

**Tabla 6.** Energías de enlace (eV) de todos los elementos en las muestras dopadas y no dopadas bajo diferentes tratamientos

	Li 1s	K 2p <sub>3/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	O 1s <sub>red</sub> <sup>a</sup>	O 1s <sub>CO3</sub> <sup>b</sup>	C 1s <sub>CO3</sub> <sup>b</sup>
$K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ (i) <sup>c</sup>	54,9	293,1	181,7	529,8	531,7	288,6
$K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ (ii) <sup>d</sup>	54,9	293,0	181,9	-	531,4	288,8
$K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ (iii) <sup>e</sup>	54,9	293,2	181,7	530,0	532,0	288,8
$Li_{2,1}Zr$ (i)	55,3	-	181,8	529,7	531,7	288,9
$Li_{2,1}Zr$ (ii)	55,1	-	181,8	529,6	531,7	289,3
$Li_{2,1}Zr$ (iii)	55,1	-	181,7	529,7	531,9	289,3
$ZrO_2$	-	-	182,5	530,6	532,6	288,6
$Li_{2,1}Zr^c$ (iii)	55,0	-	181,7	529,3	531,8	289,4

<sup>a</sup> Oxígeno correspondiente a la red de m- $ZrO_2$  y t- $Li_2ZrO_3$

<sup>b</sup> Oxígeno o carbono correspondiente a las especies carbonato

<sup>c</sup> Muestra calcinada bajo atmósfera de oxígeno

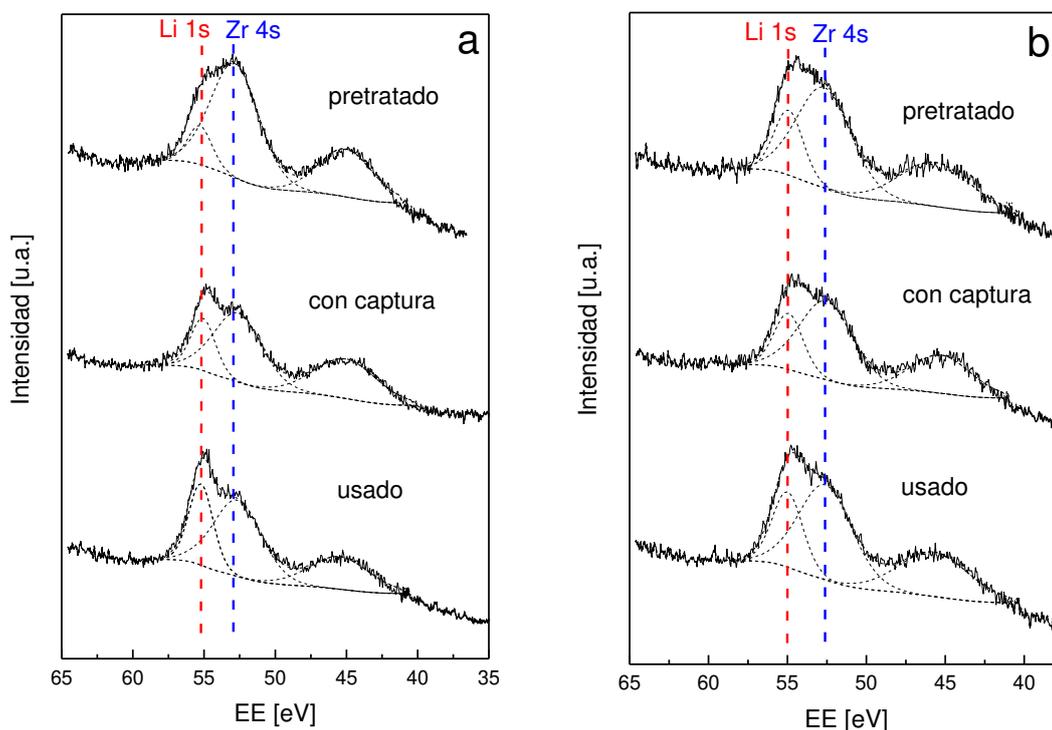
(i) Previo a la etapa de captura

(ii) Luego de la etapa de carbonatación

(iii) Luego de un ciclo completo de captura/desorción

Las diferencias en las intensidades de las señales observadas podrían asociarse a cambios en la superficie de los materiales luego de cada tratamiento. En la Figura 11 se muestra el ajuste de los espectros XPS de la región Li 1s-Zr 4s de ambos sorbentes, correspondiendo la señal a 55 eV al Li 1s y la señal a 52,6 eV al Zr 4s. A fin de obtener un mejor ajuste, se incluyó el pico a 45 eV que puede asignarse a un pico de pérdida de energía del Zr 4p.

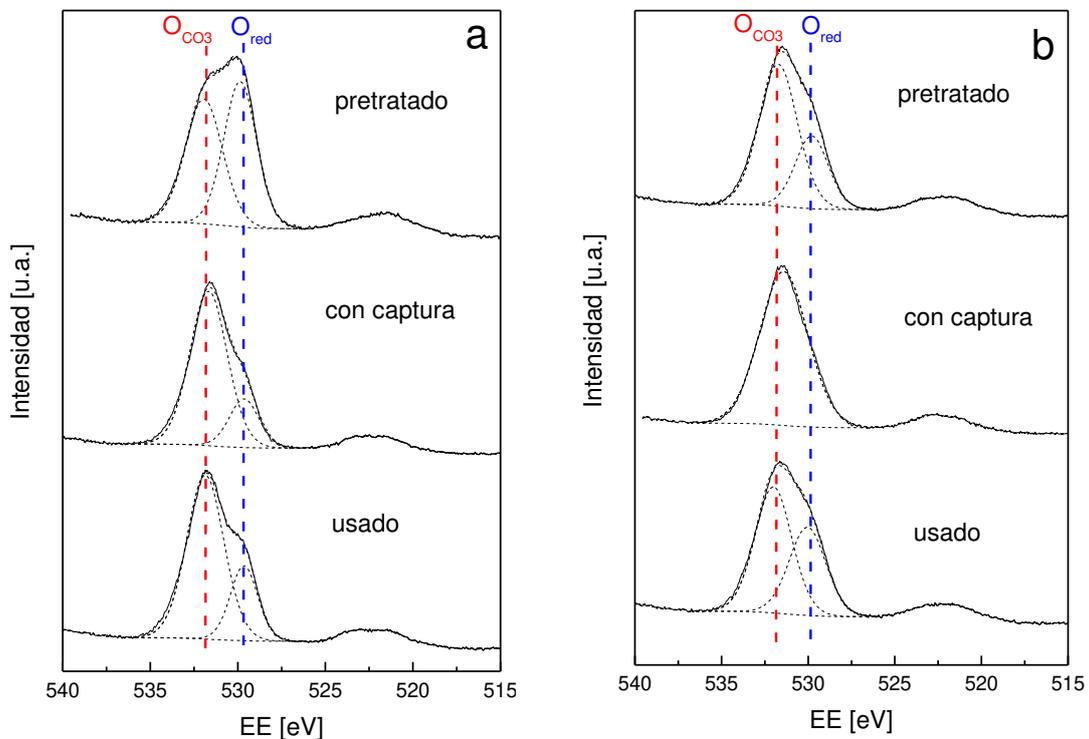
La señal en la región del O 1s presentó dos contribuciones a 532,0 y 529,8 eV asignadas al oxígeno de carbonato ( $O_{CO_3}$ ) y oxígeno de red ( $O_{red}$ ), respectivamente. En la Figura 12 se observan las diferencias en las intensidades de las dos contribuciones del O1s. Para ambas muestras, la intensidad del pico  $O_{CO_3}$  incrementó durante la etapa de captura y luego volvió a decrecer. Sin embargo, este comportamiento es más marcado en la muestra dopada con potasio, donde no se detectó la presencia de  $O_{red}$  superficial luego de la etapa de captura, hecho que estaría de acuerdo con sus mejores propiedades de captura (mayor carbonatación).



**Figura 11.** Espectros XPS de la región del en  $Li_{2,1}Zr$  (a) y  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  (b) bajo diferentes tratamientos: luego del pretratamiento, carbonatado y usado

Adicionalmente, el análisis de la región del C 1s en  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  muestra la contribución de diferentes especies de carbono, entre las que se encuentran las señales de  $C_{CO_3}$  a  $289,4 \pm 0,2$

eV, las cuales están de acuerdo con lo observado en la región del O 1s. En la Tabla 7 se resumen las concentraciones superficiales atómicas de cada material luego de los diferentes tratamientos. En ambos materiales se produjo un incremento en la intensidad de las señales  $C_{CO_3}$  durante la etapa de captura. Sin embargo, este incremento fue nuevamente más marcado para el material dopado con potasio, que además presentó un decrecimiento de los porcentajes atómicos de K y Zr y un aumento de  $O_{CO_3}$ . Dichos porcentajes volvieron a sus valores originales luego de un ciclo completo de captura/desorción. A diferencia de la tendencia observada para las especies K, Zr y O, la concentración superficial de Li se modificó levemente.



**Figura 12.** Espectros XPS de la región del O 1s en  $Li_{2.1}Zr$  (a) y  $K_{0.17}Li_{2.1}Zr$  (b) bajo diferentes tratamientos: luego del pretratamiento, carbonatado y usado

Por el contrario, en el caso de  $Li_{2.1}Zr$ , la concentración superficial de Zr decreció progresivamente, mientras que para el C y Li incrementaron gradualmente durante el ciclo completo de captura/desorción.

Algunas tendencias pueden visualizarse más claramente a través del cálculo de las relaciones elementales. En las muestras sin K, la relación  $C_{CO_3}/O_{CO_3}$  permanece siempre cercana al valor estequiométrico (0,33), mientras que para  $K_{0.7}Li_{2.1}Zr$  este valor nunca fue mayor a 0,17, indicando la presencia de O superficial correspondiente a otra especie, como por ejemplo

CO<sub>2</sub> adsorbido. Para este material se observa además un incremento en la relación  $C_{CO_3}/O_{CO_3}$  (de 0,16 a 0,19) luego de la etapa de captura. El aumento de esta relación estaría indicando la formación de especies  $CO_3^{2-}$  durante el proceso de captura.

Si bien los valores de las relaciones Li/Zr y C/Zr son similares en ambos materiales, estos presentan diferentes tendencias a medida que se produce el ciclo de captura/desorción. Tanto en K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr como en Li<sub>2,1</sub>Zr, la relación C/Zr fue muy similar e incrementó luego de la etapa de captura. Sin embargo, en las muestras usadas, esta relación es significativamente menor en K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr respecto a Li<sub>2,1</sub>Zr. Para el material dopado, este valor decrece durante la etapa de desorción (0,51; 1,19 y 0,36 en la muestra pretratada, carbonatada y usada, respectivamente). Por el contrario, en el material no dopado esta relación permanece aproximadamente constante en la muestra carbonatada y usada (0,54; 1,18 y 1,12). La capacidad de recuperar los valores originales de C/Zr (reversibilidad) observada en K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr podría asociarse a su mayor velocidad de reacción.

**Tabla 7.** Composición elemental y relaciones atómicas de los materiales

	%Li	%Zr	%K	%O <sub>CO3</sub> <sup>a</sup>	%O <sub>red</sub> <sup>b</sup>	%C <sub>CO3</sub> <sup>a</sup>	C/O <sup>b</sup>	Li/Zr	C/Zr <sup>b</sup>
K <sub>0,17</sub> Li <sub>2,1</sub> Zr (i) <sup>c</sup>	18,5	12,6	4,6	40,0	17,8	6,4	0,16	1,46	0,51
K <sub>0,17</sub> Li <sub>2,1</sub> Zr (ii) <sup>d</sup>	17,4	9,6	2,4	59,1	-	11,5	0,19	1,80	1,19
K <sub>0,17</sub> Li <sub>2,1</sub> Zr (iii) <sup>e</sup>	22,2	11,8	4,9	33,5	23,4	4,2	0,13	1,88	0,36
Li <sub>2,1</sub> Zr (i) <sup>c</sup>	12,7	21,6	-	29,6	30,4	9,6	0,32	0,71	0,54
Li <sub>2,1</sub> Zr (ii) <sup>d</sup>	20,9	11,1	-	43,9	11,1	13,1	0,30	1,89	1,18
Li <sub>2,1</sub> Zr (iii) <sup>e</sup>	29,2	9,7	-	37,6	12,7	10,9	0,29	3,01	1,12
ZrO <sub>2</sub>	-	25,6	-	24,5	40,1	9,7	0,40	-	0,38
Li <sub>2,1</sub> Zr <sup>f</sup> (iii) <sup>e</sup>	30,1	6,0	-	47,0	4,6	12,3	0,26	5,03	2,06

<sup>a</sup> Oxígeno correspondiente a la red de m-ZrO<sub>2</sub> y t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

<sup>b</sup> Oxígeno o carbono correspondiente a las especies carbonato

<sup>c</sup> Muestra calcinada bajo atmósfera de oxígeno

(i) Previo a la etapa de captura

(ii) Luego de la etapa de carbonatación

(iii) Luego de un ciclo completo de captura/desorción

Por otra parte, ambos materiales mostraron un incremento progresivo de la relación Li/Zr (pretratado < carbonatado < usado). Sin embargo, este aumento es mucho menos marcado en  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  (de 1,46 a 1,88) respecto a  $Li_{2,1}Zr$  (de 0,71 a 3,01). Debe notarse que, para las muestras pretratadas, las relaciones Li/Zr y  $O_{red}/Zr$  son mayores en  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  que en  $Li_{2,1}Zr$ . Además, para el sólido dopado, la relación Li/Zr superficial posee un valor cercano al de la relación teórica Li/Zr=2 correspondiente al  $Li_2ZrO_3$ , lo cual estaría de acuerdo con la mayor proporción de esta fase observada por espectroscopia Raman.

Finalmente, se observó una segregación superficial de litio en la muestra  $Li_{2,1}Zr$  usada (relación Li/Zr= 3,01). En relación con este fenómeno, Zhang et al. [29] han reportado que una mayor cantidad superficial de Li, observada en materiales  $Li_xZrO_y$  preparados mediante una técnica química suave, podría estar asociado a la menor energía libre superficial de este elemento.

### **3.8. Efecto de la relación Li/Zr sobre las propiedades de captura**

Algunos autores han reportado que la adición de un exceso molar de  $Li_2O$  o de  $ZrO_2$  en la composición de sorbentes basados en  $Li_2ZrO_3$  tendría un efecto positivo en las propiedades de captura de [5, 12]. En este sentido, se decidió sintetizar materiales con cantidades variables de Li y Zr, y evaluar su eficiencia de captura mediante ensayos de TPD. De este modo, se sintetizaron los sólidos  $Li_{0,9}Zr$ ;  $Li_{1,4}Zr$  y  $Li_{2,7}Zr$ , calcinados a 650°C. En la Tabla 8 se detalla la composición de cada uno de los materiales, su capacidad de captura teórica y la capacidad de captura evaluada por TPD. Se incluye, a modo de comparación, el sólido  $Li_{2,1}Zr$ , cuya relación  $Li_2O:ZrO_2$  es cercana a la estequiométrica.

Puede observarse que la muestra  $Li_{1,4}Zr$  presenta la mejor capacidad de captura (0,1 g  $CO_2$  g  $mat^{-1}$ ). Este valor es, además, superior al obtenido por  $Li_{2,1}Zr$ . Tanto  $Li_{2,1}Zr$  como  $Li_{0,9}Zr$  poseen capacidades de captura muy similares, 0,083 y 0,087 g  $CO_2$  g  $mat^{-1}$ , respectivamente. Por otra parte, la capacidad de captura  $Li_{2,7}Zr$  (con mayor contenido de litio) es aproximadamente un 50% menor respecto a los demás materiales, alcanzando un valor de 0,045  $CO_2$  g  $mat^{-1}$ . Adicionalmente, cuando la relación Li/Zr disminuye a 0,9; la cantidad de  $CO_2$  capturado también disminuye. Sin embargo, aunque la capacidad de captura es menor, el porcentaje de  $CO_2$  capturado respecto a la capacidad teórica aumenta (59% respecto de la capacidad teórica).

**Tabla 8.** Capacidad de captura de los materiales sintetizados con distintas relaciones Li/Zr

<b>Material</b>	<b>Relación Li/Zr</b>	<b>Capacidad de captura teórica (g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacidad de captura evaluada (g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></b>	<b>% de captura<sup>c</sup></b>
<b>Li<sub>0,9</sub>Zr</b>	0,90:1	0,147	0,087	59
<b>Li<sub>1,4</sub>Zr</b>	1,40:1	0,222	0,100	45
<b>Li<sub>2,1</sub>Zr</b>	2,10:1	0,287	0,083	29
<b>Li<sub>2,7</sub>Zr</b>	2,70:1	0,371	0,045	12

<sup>a</sup> Relación molar nominal de los elementos en la muestra

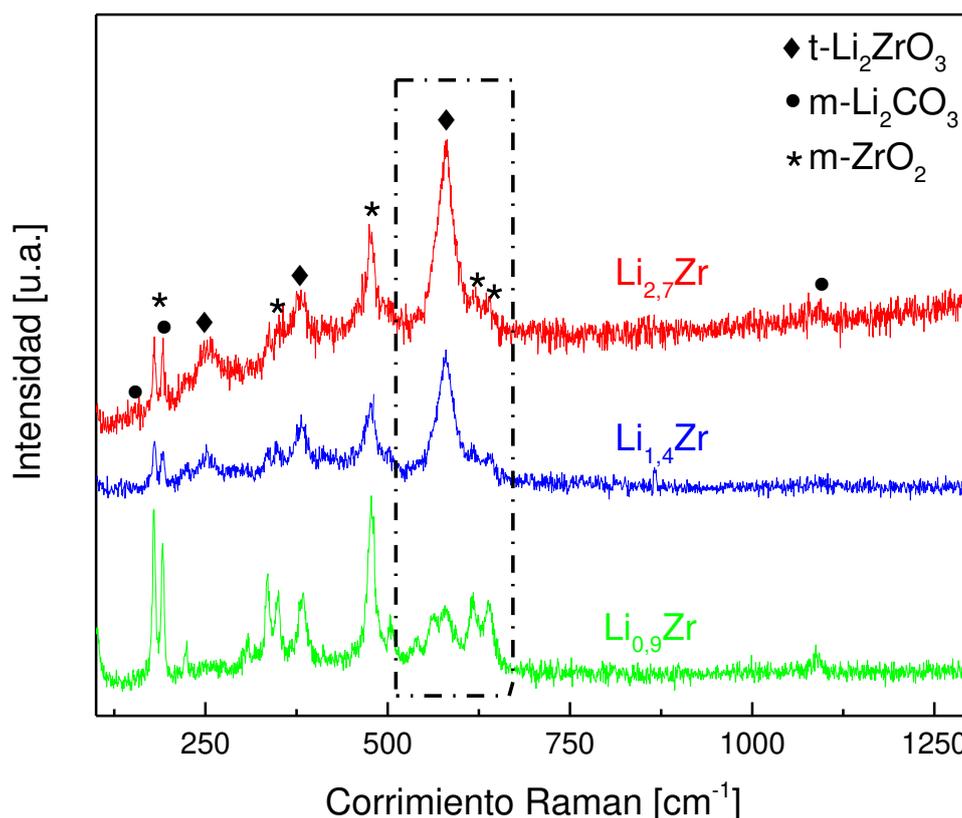
<sup>b</sup> 1 hora de captura a 500°C. Desorción hasta 700°C (10°C min<sup>-1</sup>)

<sup>c</sup> (capacidad de captura evaluada/capacidad de captura teórica)\*100

Los resultados obtenidos indican que los materiales con relaciones Li/Zr de 1,4 y 0,9; poseen las mejores propiedades de captura dentro del grupo de sólidos evaluados. La mayor capacidad de captura observada podría deberse tanto a un aumento en la velocidad de reacción como a una mayor capacidad total de captura, las cuales podrían estar asociadas, a su vez, a las diferencias en la composición de los materiales. Por consiguiente, se analizó la estructura de Li<sub>0,9</sub>Zr, Li<sub>1,4</sub>Zr y Li<sub>2,7</sub>Zr mediante espectroscopia Raman (Figura 13). A partir de los espectros obtenidos se evaluaron las distintas relaciones t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/m-ZrO<sub>2</sub>, cuyas señales se encuentran a 578 y 620-640 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Se observa que a medida que aumenta el contenido de litio en la muestra, también lo hace la fase t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Debe notarse, sin embargo, que la fase m-ZrO<sub>2</sub> se encuentra presente aún en el material con exceso molar de litio, indicando que la conversión a circonatos no es completa. Estos resultados, junto con las medidas de eficiencia de captura, indicarían que existe una relación t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> óptima, para la cual las propiedades de captura son máximas. De acuerdo con las observaciones realizadas, esta relación molar Li<sub>2</sub>O:ZrO<sub>2</sub> óptima podría encontrarse entre 0,72:1 y 1,05:1.

La relación entre la composición y la eficiencia de captura en materiales basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> ha sido analizada por algunos autores. Ochoa-Fernández et al. [5] estudiaron el efecto del exceso de Li<sub>2</sub>O o ZrO<sub>2</sub> en sorbentes basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sintetizados mediante una vía de química suave, observando que el exceso de ZrO<sub>2</sub> en su composición mejoraba la velocidad de captura. Según los autores, el exceso de circonia dispersada prevendría el crecimiento de

los cristales de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y aumentaría la densidad de límite de grano del material. A su vez, el menor tamaño de las cristalitas y la mayor densidad de límite de grano estarían asociadas a la mejora en la cinética de reacción. De manera similar, Xiao et al. [12] evaluaron las propiedades de captura de materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  dopados con K, sintetizados a partir de diferentes relaciones de precursores de Zr, K y Li mediante la vía del citrato. Nuevamente, el sólido con un exceso de  $\text{ZrO}_2$  presentó una mejor velocidad de captura.



**Figura 13.** Espectros Raman de los sólidos con distintas relaciones Li/Zr

A diferencia de los sorbentes reportados por Ochoa-Fernández et al. [5], donde el exceso de Li también mejora las propiedades de captura, el exceso de Li en  $\text{Li}_{2.7}\text{Zr}$  produjo una disminución en la cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado. Cabe destacar que el exceso de Li en este material, expresado como  $\text{Li}_2\text{O}$ , es de 37% molar, mientras que Ochoa-Fernández et al. [5] reportan materiales con un exceso de  $\text{Li}_2\text{O}$  de 10%. El efecto positivo de  $\text{Li}_2\text{O}$  en las propiedades de captura de los sorbentes podría, por lo tanto, depender de su concentración. Esta diferencia también podría estar relacionada a los distintos métodos y condiciones de síntesis empleadas, que determinan la estructura y composición final de cada material.

De acuerdo con los resultados presentados, tanto la concentración de Li como de Zr poseen un efecto en las propiedades de captura de los sorbentes. Para los sólidos sintetizados en este

trabajo de tesis, un exceso de  $ZrO_2$  supone una mejora en las propiedades de captura. Sin embargo, el agregado de un exceso de  $Li_2O$  ejerce el efecto contrario, ya que la capacidad de captura disminuye considerablemente. Estos resultados están de acuerdo de manera parcial con lo reportado para otros materiales en la literatura [5, 12], donde tanto el exceso de  $ZrO_2$  como de  $Li_2O$  juegan un rol positivo en las propiedades de captura.

En resumen, la concentración de los precursores es un factor determinante en la capacidad de captura de los sorbentes, por lo que debe ser estudiado en profundidad a fin de obtener materiales con mejores propiedades de captura.

### 3.9. Conclusiones

Se sintetizaron sorbentes basados en circonatos de litio mediante el método de impregnación húmeda, utilizando como precursores sales de nitrato de litio y potasio y circonia comercial de tamaño de partícula micrométrico.

Mediante difracción de Rayos X y espectroscopia Laser Raman se confirmó la formación de  $m-ZrO_2$ ,  $t-Li_2ZrO_3$  y  $m-Li_2CO_3$  en  $Li_{2,1}Zr$  y  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ . En el sólido dopado con potasio se observó, además, la especie  $m-KLiCO_3$ , y su tamaño de cristalita fue menor respecto al sólido sin dopar. Ambos sorbentes mostraron eficiencias de captura entre el 20% y el 30% respecto a la capacidad teórica, siendo la de  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  ligeramente mayor a la de  $Li_{2,1}Zr$ . El material dopado con potasio presentó, además, una mayor estabilidad respecto a  $Li_{2,1}Zr$  en 15 ciclos de captura/desorción. La disminución de la capacidad de captura en el sólido sin dopar podría estar relacionada a la disminución de su contenido de circonia, la cual ejercería un efecto promotor de la velocidad de captura.

Mediante Espectroscopia Laser Raman *operando* se siguió la evolución de las especies que participan en la reacción de carbonatación,  $m-ZrO_2$ ,  $t-Li_2ZrO_3$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $CO_2(g)$  durante un ciclo completo de captura. Durante la etapa de captura aumentan las fases  $CO_3^{2-}$  y  $m-ZrO_2$ . Posteriormente, durante la desorción, se produce la descomposición de las especies  $CO_3^{2-}$ , la regeneración de  $t-Li_2ZrO_3$  y la liberación de  $CO_2(g)$ . Las especies  $CO_3^{2-}$  presentes y su estado de agregación difirieron en los sólidos dopados con potasio y sin dopar. En  $Li_{2,1}Zr$  se observa  $m-Li_2CO_3(s)$ , mientras que en  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  se detectó no solo  $m-Li_2CO_3(s)$  sino también el carbonato mixto  $m-LiKCO_3(s)$ . Además, debe destacarse que en las condiciones reales de captura se detectó la presencia de carbonatos fundidos  $Li_2CO_3-K_2CO_3$  durante la

etapa de captura. Si bien varios autores han postulado que la formación de la fase de carbonatos fundido ejercería un efecto positivo en la movilidad de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ , aumentando la velocidad de reacción, su presencia nunca había sido observada anteriormente. En este trabajo, mediante espectroscopia Raman *operando*, pudo confirmarse por primera vez la formación de estas especies en condiciones de reacción. Esta técnica permitió hacer el seguimiento de los cambios que ocurren durante las diferentes etapas, mostrando además un gran potencial para el estudio de otros sólidos para la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de reacción.

La reversibilidad de la reacción fue también confirmada a partir de los cambios en la composición elemental superficial observados por XPS en  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ .

El exceso de circonia en los materiales mejora las propiedades de captura, siendo el  $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}$  el sorbente con mejores propiedades dentro del grupo de materiales ensayados, lo que sugiere que existiría una relación  $\text{Li}/\text{Zr}$  óptima, que maximiza las propiedades de captura.

### 3.10. Bibliografía

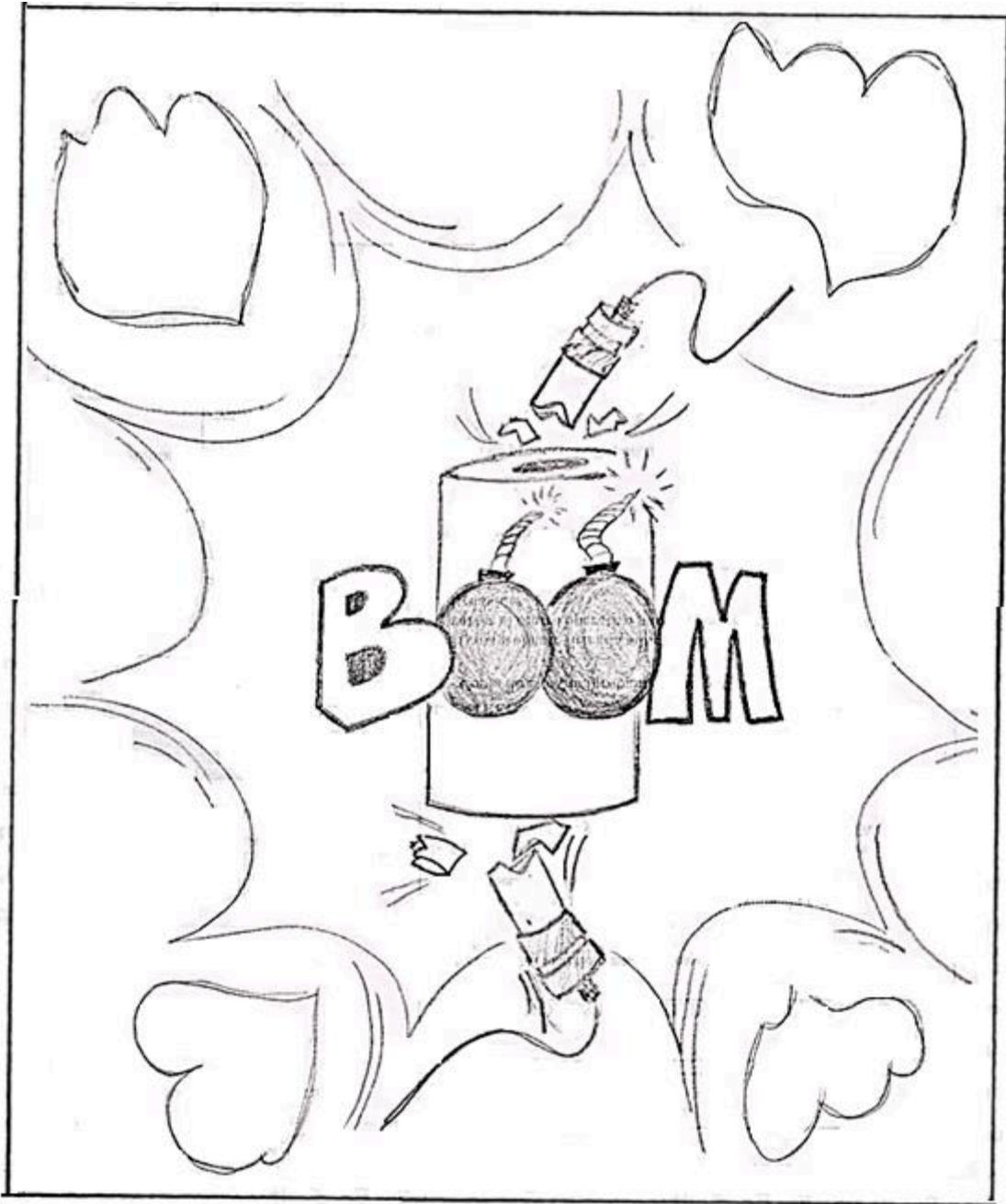
- [1] J.-i. Ida, R. Xiong, Y.S. Lin, Synthesis and  $\text{CO}_2$  sorption properties of pure and modified lithium zirconate, *Separation and Purification Technology*, 36 (2004) 41-51.
- [2] M.Y. Veliz-Enriquez, G. Gonzalez, H. Pfeiffer, Synthesis and  $\text{CO}_2$  capture evaluation of  $\text{Li}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$  solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 2485-2492.
- [3] H.R. Radfarnia, M.C. Iliuta, Surfactant-Template/Ultrasound-Assisted Method for the Preparation of Porous Nanoparticle Lithium Zirconate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 9295-9305.
- [4] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, D. Chen, Synthesis and  $\text{CO}_2$  Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 6037-6046.
- [5] E. Ochoa-Fernandez, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, D. Chen, Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its  $\text{CO}_2$  Capture Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 434-442.
- [6] T. Nakagawa, T. Ohashi, A Novel Method of  $\text{CO}_2$  Capture from High Temperature Gases, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 1344-1346.

- [7] H. Pfeiffer, Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2433-2443.
- [8] K.B. Yi, D.Ø. Eriksen, Low Temperature Liquid State Synthesis of Lithium Zirconate and its Characteristics as a CO<sub>2</sub> Sorbent, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 283-296.
- [9] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9038–9042.
- [10] B.N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, S.-I. Nakao, Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders, *Journal of American Ceramics Society*, 87 (2004) 68-74.
- [11] C. Wang, B. Dou, Y. Song, H. Chen, Y. Xu, B. Xie, High Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Based Sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 12744-12752.
- [12] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Citrate route to prepare K-doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents with excellent CO<sub>2</sub> capture properties, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 231-235.
- [13] J.-I. IDA, Y.S. Lin, Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1999-2004.
- [14] R. Xiong, J. Ida, Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4377-4385.
- [15] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Comparison study on strategies to prepare nanocrystalline Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-based absorbents for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 7 (2013) 297-302.
- [16] Y. Wang, L. Qi, Further study on the property of absorbing CO<sub>2</sub> with Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> material, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 20 (2004) 770-774.
- [17] G. Wyers, E. Cordfunke, PHASE RELATIONS IN THE SYSTEM Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>, *Journal of Nuclear Materials*, 168 (1989) 24-30.
- [18] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, High temperature sequestration of CO<sub>2</sub> using lithium zirconates, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 249-258.
- [19] T. Hirata, E. Asari, M. Kitajima, Infrared and Raman Spectroscopy Studies of ZrO<sub>2</sub> Polimorphs Doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994) 201-207.

- [20] Y.V. Baklanova, T.A. Denisova, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, I.R. Shein, R.B. Neder, N.V. Tarakina, Synthesis and characterisation of new  $\text{MO}(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) oxyhydroxides and related  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  salts, *Dalton transactions*, 43 (2014) 2755-2763.
- [21] M.H. Brooker, J.B. Bates, Raman and Infrared Spectral Studies of Anhydrous  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , *The Journal of Chemical Physics*, 54 (1971) 4788-4796.
- [22] S. Kohara, N. Koura, Y. Idemoto, S. Takahashi, M.L. Saboungi, L.A. Curtiss, THE STRUCTURE OF  $\text{LiKCO}_3$  STUDIED BY AB INITIO CALCULATIONS AND RAMAN SPECTROSCOPY, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59 (1998) 1477-1485.
- [23] N. Koura, S. Kohara, K. Takeuchi, S. Takahashi, L.A. Curtiss, M. Grimsditch, M.L. Saboungi, Alkali carbonates: Raman spectroscopy, ab initio calculations, and structure, *Journal of Molecular Structure*, 382 (1996) 163-169.
- [24] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, *Chemical Kinetics. Reactions in the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [25] E. Ochoa-Fernández, H.K. Rusten, H.A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation, *Catalysis Today*, 106 (2005) 41-46.
- [26] M. Mizuhata, S. Suganuma, S. Shigeito Deki, Anomalous Properties of Molten Carbonates Coexisting with Porous Inorganic Powder 206th Meeting, *Electrochemical Society*, 2004.
- [27] Z.H. Lee, K.T. Lee, S. Bhatia, A.R. Mohamed, Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2599-2609.
- [28] M. Olivares-Marín, M. Castro-Díaz, T.C. Drage, M. Mercedes Maroto-Valer, Use of small-amplitude oscillatory shear rheometry to study the flow properties of pure and potassium-doped  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sorbents during the sorption of  $\text{CO}_2$  at high temperatures, *Separation and Purification Technology*, 73 (2010) 415-420.
- [29] S. Zhang, Q. Zhang, C. Shen, Y. Ni, Y. Wu, Q. Wu, Z. Zhu, Self-Activation Mechanism Investigations on Large  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Doped  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  Sorbent Particles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 7292-7300.



# CAPÍTULO 4



**Materiales a partir de circonia de tamaño de  
partícula nanométrico**



## 4. Capítulo 4- Materiales basados en circonia de tamaño de partícula nanométrico

### 4.1. Resumen

En el presente capítulo se desarrollaron nuevos sólidos basados en circonato de litio, sintetizados mediante impregnación húmeda de Li y K en circonia de tamaño de partícula nanométrico (15-20 nm). Mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman se identificaron las fases t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> y carbonatos. Además, se monitoreó su evolución mediante espectroscopia Raman *operando*, confirmando la presencia de las especies carbonatos fundidos y la reversibilidad de la reacción de carbonatación en estos materiales. Se investigaron las propiedades de captura de los sorbentes (capacidad y cinética) mediante ensayos termogravimétricos en diferentes condiciones de captura/desorción. Se observó que el agregado de potasio ejerce un efecto positivo tanto en la velocidad de captura como de regeneración. Se estudió la estabilidad del sólido dopado con potasio durante 30 ciclos consecutivos de captura/desorción, adicionalmente se midió su eficiencia de captura antes y después de un tratamiento con agua a 500°C. En ambos casos, el sorbente mostró buenas propiedades de estabilidad. Finalmente, se caracterizaron los sólidos frescos y usados mediante microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, para analizar su estabilidad estructural y propiedades superficiales.

### 4.2. Introducción

El mecanismo de captura/desorción planteado por Ida y Lin [1], predice la formación de capas concéntricas de productos (ZrO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) sobre un núcleo de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (Figura 1, sección 3.1), siendo la difusión de CO<sub>2</sub> a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la etapa limitante de la velocidad de reacción. Adicionalmente, el tamaño inicial de las partículas de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> determinaría el espesor de la capa de carbonatos generada. Por lo tanto, una disminución en el espesor de la capa de carbonatos implicaría menores limitaciones difusivas. Consecuentemente, uno de los principales objetivos en el desarrollo de materiales basados en circonato de litio ha sido la disminución del tamaño de partícula. Algunos autores han reportado materiales con menor tamaño de partícula y una mayor velocidad de captura utilizando vías de síntesis más suaves, que involucran precursores solubles y menores temperaturas de calcinación [2, 3], o utilizando coadyuvantes [4], ultrasonido [5], etc.

El desarrollo de sorbentes eficientes para la captura de CO<sub>2</sub> requiere un estudio estructural detallado, así como una evaluación exhaustiva de sus propiedades de captura. En este sentido, se reportan en la literatura trabajos basados en el desarrollo de nuevos materiales, investigados mediante diferentes técnicas de caracterización estructural y morfológica (DRX, SEM) [2, 3, 6-9]. Estos trabajos incluyen, además, la evaluación de sus propiedades de captura (velocidad y capacidad) mediante ensayos termogravimétricos bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, pocos autores han abordado el estudio de las propiedades de desorción y de estabilidad de los materiales, que resultan importantes a la hora de determinar su viabilidad. Ochoa-Fernández et al. [3, 9], Iwan et al. [8] y Yi et al. [2] han incluido medidas de velocidad de desorción de CO<sub>2</sub> en diferentes condiciones, mientras que solo Ochoa-Fernández et al. [3] y Wang et al. [10] han reportado ensayos confiables de estabilidad (incluyendo una considerable cantidad de ciclos). Resulta interesante, además, la evaluación de las propiedades de captura/regeneración (capacidad, velocidad y estabilidad) en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O, ya que éste se encuentra normalmente presente en las corrientes de gases de combustión o en las corrientes de gases en las reacciones de reformado con vapor. Sin embargo, al igual que para el estudio de las propiedades de regeneración, la literatura al respecto es escasa. Ochoa-Fernández et al. [11] reportaron que la presencia de vapor de agua en la corriente de gases tiene un efecto positivo en las velocidades de captura y regeneración, pero que perjudica la estabilidad de los sorbentes basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, probablemente debido al aumento de la movilidad de los iones y la consecuente segregación de fases.

Por lo tanto, el presente capítulo se centra en la síntesis de nuevos sólidos para la captura de CO<sub>2</sub>, a partir de impregnación húmeda de sales de carbonatos en una suspensión coloidal de circonia de tamaño nanométrico (15-20 nm), comercializada como Nyacol®ZRO2AC. Se identificaron y caracterizaron mediante diferentes técnicas las especies presentes en los materiales. Se analizó el efecto de la temperatura y la presión parcial de CO<sub>2</sub> en las propiedades de captura y de regeneración de los sólidos. Se analizó la estabilidad del sólido dopado con potasio en 30 ciclos de captura y desorción, como así también luego de exponerlo a vapor de agua a 500°C. La estabilidad de los materiales fue también evaluada a partir de la caracterización estructural de los sólidos frescos y usados por DRX y SEM.

### 4.3. Materiales sintetizados

Los materiales fueron sintetizados mediante el método de impregnación húmeda, empleando una suspensión coloidal de  $ZrO_2$  (marca Nyacol, tamaño de partícula: 15-20 nm, estabilizada en ácido acético) y carbonato de litio, de acuerdo con lo descrito en la sección 2.2.3. A partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 3, se decidió sintetizar materiales con un exceso de  $ZrO_2$ .

En la Tabla 1 se resumen la nomenclatura de los materiales, su composición y su capacidad de captura teórica.

**Tabla 1.** Nomenclatura, composición y capacidad teórica de los sólidos

Material <sup>a</sup>	Relación molar Li/Zr y K/Li/Zr	Capacidad de captura teórica (g CO <sub>2</sub> g mat <sup>-1</sup> )
Li <sub>1,7</sub> Ny	1,72:1	0,251
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny	0,02:1,68:1	0,249

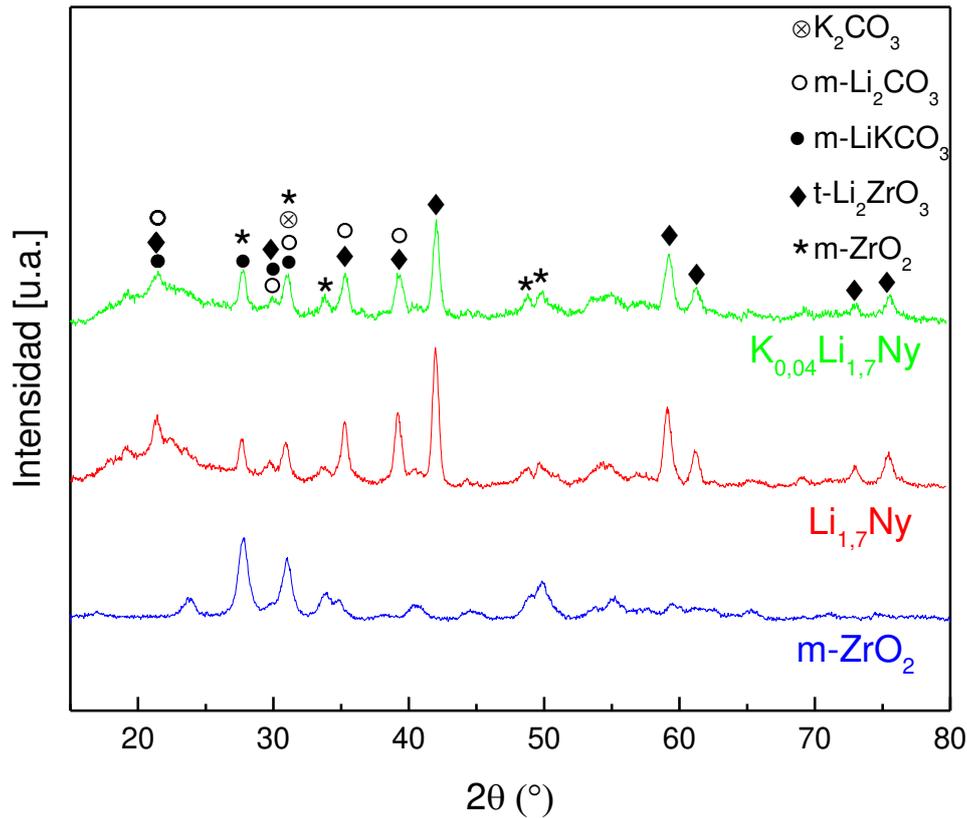
<sup>a</sup> Los subíndices indican la relación molar entre cada metal alcalino y Zr y Ny indica el empleo de Nyacol como fuente de  $ZrO_2$

### 4.4. Caracterización de los materiales frescos

#### 4.4.1. Difracción de rayos X

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny frescos y m- $ZrO_2$  comercial. En las muestras sintetizadas pueden observarse las fases t- $Li_2ZrO_3$  y m- $ZrO_2$  (Tabla 2, Capítulo 3). La presencia de circonia está de acuerdo con el exceso de este compuesto en la síntesis de los sorbentes. Adicionalmente, al igual que para los materiales del Capítulo 3, se observan señales que podrían corresponder a las fases m- $Li_2CO_3$  y m- $LiKCO_3$ , aunque éstas no pueden ser confirmadas debido al solapamiento de sus principales picos de reflexión con los de t- $Li_2ZrO_3$  y m- $ZrO_2$ . Los tamaños de cristalita de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny, calculados a partir de la ecuación de Scherrer, son  $30 \pm 1$  nm y  $25 \pm 1$  nm, respectivamente. En coincidencia con lo reportado en el Capítulo 3 para materiales sintetizados a partir de circonia micrométrica, el sólido sin dopar presenta un tamaño de

cristalita de aproximadamente  $30\pm 2$  nm, mientras que el de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  disminuye a  $25\pm 2$  nm. Los tamaños de cristalita calculados son menores que aquellos reportados para materiales sintetizados a  $850^\circ C$  (40 nm) [12] pero mayores que los de sólidos calcinados a  $500^\circ C$  (5 nm) [2] o  $600^\circ C$  (13-14 nm) [9]. Tanto para los sólidos presentados en este capítulo como los del Capítulo 3, el dopaje con potasio promovería la disminución del tamaño de cristalita.

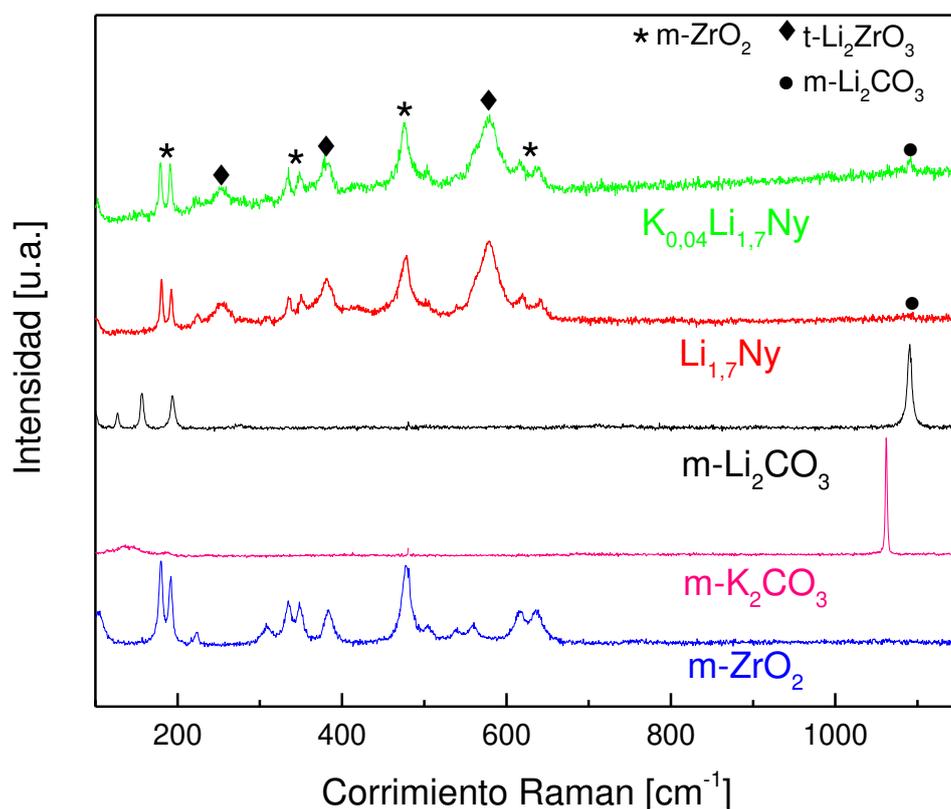


**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X de los sólidos calcinados a  $650^\circ C$  y  $m-ZrO_2$

De estas observaciones, y de la comparación con los tamaños de cristalita de los sólidos reportados en la bibliografía puede deducirse que, al igual que para los materiales del Capítulo 3, el tamaño de cristalita dependería de la temperatura de calcinación empleada, pero no así del tamaño de partícula del precursor de circonia empleado. Tanto para estos materiales como para los presentados en el Capítulo 3 (sintetizados a partir de circonia micrométrica) el tamaño de partícula de la circonia precursora (micrométrica o nanométrica) no influiría en el tamaño de cristalita de  $t-Li_2ZrO_3$ .

#### 4.4.2. Espectroscopia laser Raman

En la Figura 2 se presentan los espectros Raman de los sorbentes  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  frescos. A modo de referencia se muestran además los espectros Raman de los compuestos  $\text{m-Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{m-K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{m-ZrO}_2$ .



**Figura 2.** Espectros Raman de los sorbentes sintetizados

Los materiales sintetizados presentan señales correspondientes a diferentes modos vibracionales de las redes de  $\text{m-ZrO}_2$  y  $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$  [13, 14]. El estiramiento simétrico de los enlaces Li-O es el responsable de la principal señal de la especie  $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ , que aparece a  $578\text{ cm}^{-1}$ . En ambos sólidos se observa la presencia de la fase  $\text{m-Li}_2\text{CO}_3$  a  $1090\text{ cm}^{-1}$ , aunque con mayor intensidad en la muestra dopada con K. La presencia de las señales de carbonato en las muestras frescas podría deberse a la formación de especies carbonato durante la calcinación o a la carbonatación de los mismos al ser almacenados en condiciones atmosféricas.

#### 4.5. Evaluación de las propiedades de captura de los sorbentes

La capacidad de captura de los materiales sintetizados se evaluó mediante TPD, siguiendo la misma metodología descrita en el Capítulo 3. Los valores de capacidad de captura obtenidos fueron de 0,17 y 0,19 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup> para Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>N, respectivamente. Considerando los resultados promisorios obtenidos para ambos materiales, se decidió realizar un estudio completo de las etapas de captura y regeneración empleando un instrumento TGA. Este instrumento mide la variación de masa que experimenta el material como consecuencia de las reacciones de captura y desorción, y permite analizar su cinética. Por lo tanto, se realizaron medidas modificando variables tales como la presión parcial de CO<sub>2</sub> y la temperatura, a fin de evaluar su influencia en la velocidad de captura/desorción.

##### 4.5.1. Capacidad de captura y velocidad de reacción de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny: efecto de la presión parcial de CO<sub>2</sub>

Se evaluó el efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en las propiedades de captura de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>N. Para tal propósito, se realizaron ciclos de captura/desorción con diferentes presiones parciales de CO<sub>2</sub> utilizando un equipo de TGA. Cada ciclo incluye tres etapas: captura, regeneración y enfriamiento. La presión total del sistema se mantuvo siempre en 1,3 bar, a excepción del ensayo con 100% de CO<sub>2</sub>  $p_{total} = 2$  bar. La temperatura de las isothermas de captura fue siempre de 575°C. Durante la regeneración en N<sub>2</sub> puro, se calentaron primeramente las muestras hasta 700°C (20°C min<sup>-1</sup>) y luego se mantuvo dicha temperatura por aproximadamente 80 minutos.

En las Figuras 3 y 4 se muestran las curvas de ganancia de masa en función del tiempo para Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny, respectivamente. Puede observarse que la velocidad de reacción de la etapa de captura del compuesto dopado con potasio es notablemente mayor a la del compuesto sin dopar en todas las condiciones evaluadas. Por ejemplo, a  $p_{CO_2} = 1$  bar, la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado luego de 35 minutos es de 0,10 y 0,21 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup> para Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny, respectivamente. La cantidad de CO<sub>2</sub> capturado por K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny duplica al de la muestra sin dopar, alcanzando el 84% de su capacidad máxima teórica (0,249 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>), mientras que la ganancia de peso de Li<sub>1,7</sub>Ny representa sólo el 40% de su capacidad

máxima teórica (0,251 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>). Esta notable diferencia evidencia el efecto positivo del agregado de potasio en las propiedades de captura en este tipo de materiales.

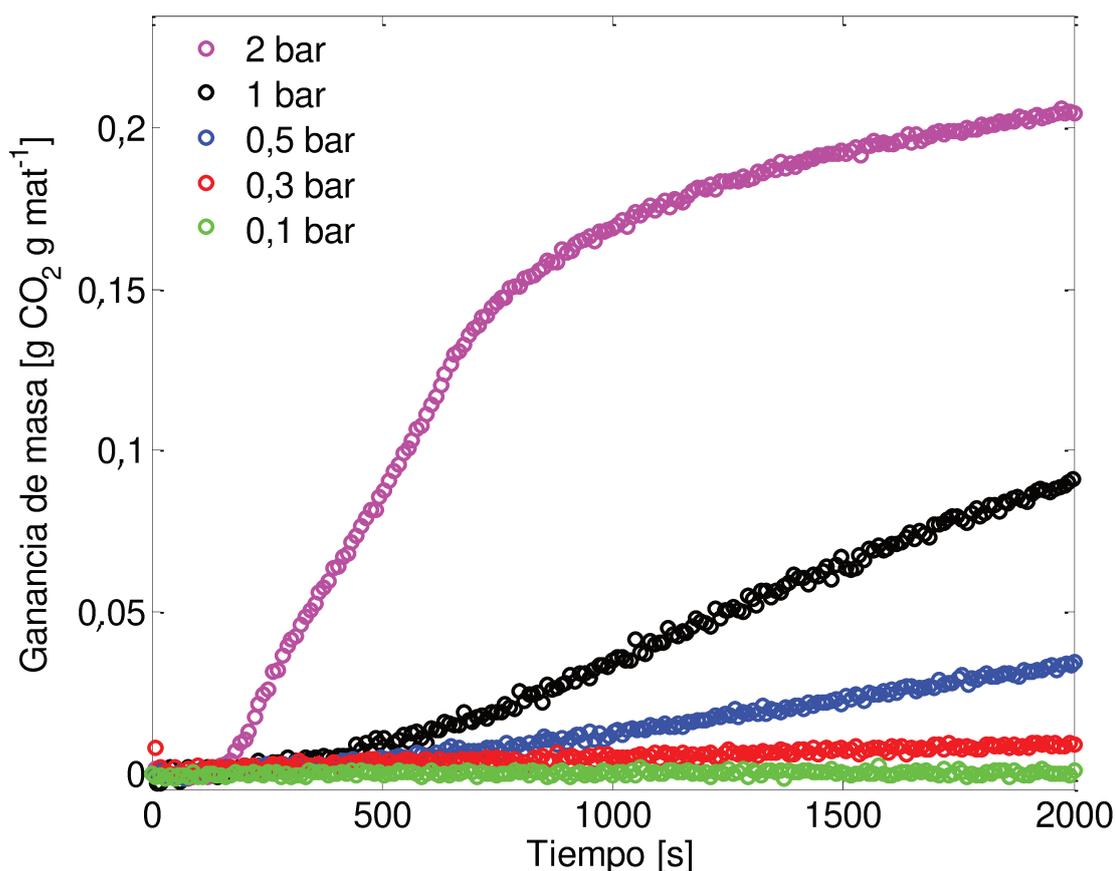
En la Tabla 2 se reportan las velocidades iniciales de reacción y la ganancia de masa de las muestras luego de 35 minutos.

**Tabla 2.** Propiedades de captura de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny a diferentes presiones parciales de CO<sub>2</sub> y 575°C. Regeneración: 80 minutos a 700°C en 100% N<sub>2</sub>.  $p_{total} = 1,3$  bar; excepto para captura con 100% de CO<sub>2</sub> y  $p_{total} = 2$  bar

$p_{CO_2}$ [bar]	Li <sub>1,7</sub> Ny		K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny	
	Captura de CO <sub>2</sub> luego de 35 min [g CO <sub>2</sub> g mat <sup>-1</sup> ]	Velocidad de captura <sup>a</sup> [wt% s <sup>-1</sup> ]	Captura de CO <sub>2</sub> luego de 35 min [g CO <sub>2</sub> g mat <sup>-1</sup> ]	Velocidad de captura <sup>a</sup> [wt% s <sup>-1</sup> ]
2	0,21	0,038	0,23	0,115
1	0,10	0,007	0,22	0,040
0,5	0,04	0,004	0,16	0,007
0,3	0,01	0,001	0,04	0,004
0,1	0,00	0,000	0,01	0,003

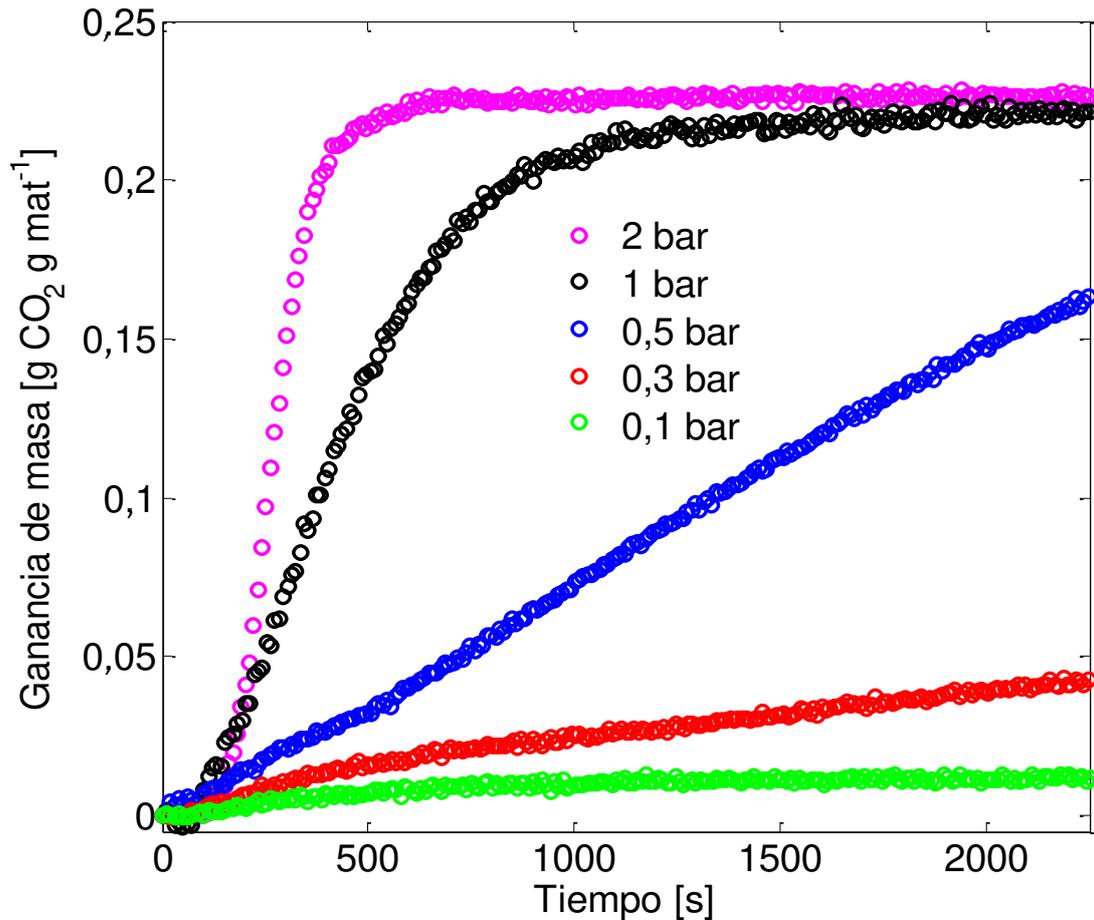
<sup>a</sup>Velocidad de captura= g de CO<sub>2</sub>\*100/(g de material. Segundo) [wt% s<sup>-1</sup>]

Las velocidades fueron calculadas asumiendo que el segmento lineal inicial de las curvas corresponde a la reacción de carbonatación [15-17]. Para el cálculo se utilizó la pendiente  $\Delta X/\Delta t$  de cada curva a tiempos cercanos a 0, de acuerdo con la metodología presentada por Jiménez et al. [15]. En este caso,  $\Delta X$  está definido como  $M(t)-M_i$ , donde  $M(t)$  es la masa de la muestra a un dado tiempo y  $M_i$  es la masa al inicio del segmento de captura.



**Figura 3.** Curvas de captura de Li<sub>1,7</sub>Ny a diferentes presiones parciales de CO<sub>2</sub> y 575°C. Regeneración: 80 minutos a 700°C en 100% N<sub>2</sub>.  $p_{total} = 1,3$  bar; excepto para captura con 100% de CO<sub>2</sub> y  $p_{total} = 2$  bar

La muestra dopada con potasio presentó, en todas las condiciones evaluadas, una mayor capacidad y velocidad de reacción respecto a la muestra sin dopar. La capacidad máxima para K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny fue de 0,23 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>, alcanzada luego de nueve minutos de captura a  $p_{CO_2} = 2$  bar (Figura 4). Mientras que el compuesto Li<sub>1,7</sub>Ny presentó una capacidad de captura similar en las mismas condiciones, sin embargo, la velocidad de captura fue marcadamente menor, alcanzando 0,21 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup> en 35 minutos de reacción (Figura 3). Para ambas muestras, se observa un marcado decrecimiento de la velocidad de captura a  $p_{CO_2}$  menores a 0,5 bar.

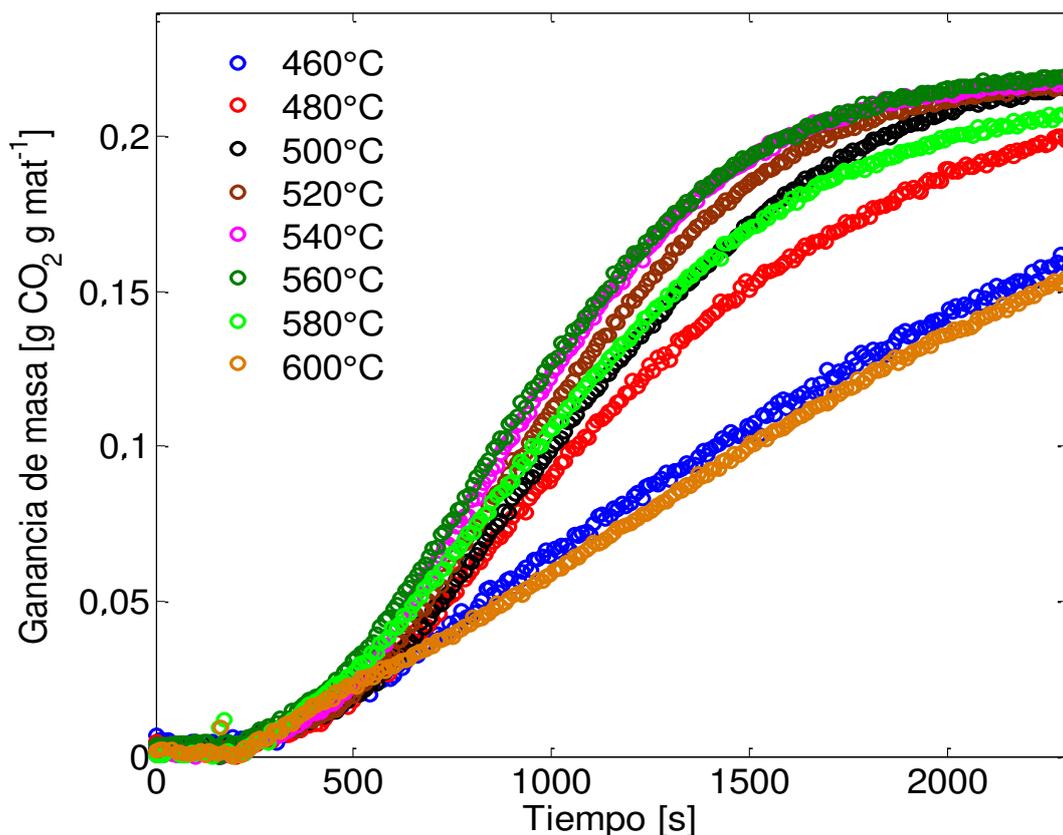


**Figura 4.** Curvas de captura de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  a diferentes presiones parciales de  $CO_2$  y  $575^\circ C$ .  
 Regeneración: 80 minutos a  $700^\circ C$  en 100%  $N_2$ .  $p_{total} = 1,3$  bar; excepto para captura con  
 100% de  $CO_2$  (y  $p_{total} = 2$  bar)

Este comportamiento está de acuerdo con los resultados reportados por Iwan et al. [8], quienes identificaron una dependencia de primer orden en la velocidad de reacción con la presión parcial de  $CO_2$  a  $p_{CO_2}$  relativamente altas (mayores a 0,4 bar), de acuerdo a la estequiometría de la reacción de carbonatación. Sin embargo, a menores  $p_{CO_2}$  observaron un decrecimiento de las velocidades de captura respecto a la tendencia de primer orden (a  $p_{CO_2}$  menores a 0,4 bar), probablemente debido al aumento de las limitaciones difusivas [8, 18].

#### 4.5.2. Efecto de la temperatura en las propiedades de captura de $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior, se decidió completar la evaluación de las propiedades de captura de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ , el material con mejor rendimiento. En este caso, se estudió la influencia de la temperatura en la cinética y capacidad de captura mediante ensayos termogravimétricos. Las etapas de captura se realizaron entre 460°C y 600°C durante 40 minutos (Figura 5), con una alimentación compuesta por 50% de  $CO_2$  a  $p_{total}=1,3$  bar ( $p_{CO_2}=0,65$  bar). Durante la regeneración en  $N_2$  puro, se calentó el sistema hasta 630°C ( $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ ), luego se mantuvo dicha temperatura por aproximadamente 40 minutos. Los resultados se muestran en la Figura 5 y la Tabla 3, a partir de los cuales se observa un aumento de la velocidad de captura conforme incrementa la temperatura de la etapa isotérmica de 460°C a 540°C, mientras que a mayores temperaturas (de 560°C a 600°C) esta tendencia se revierte, y la velocidad de captura disminuye progresivamente.



**Figura 5.** Curvas de captura de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  a diferentes temperaturas y  $p_{CO_2}=0,65$ .

Regeneración: 80 minutos a 700°C en 100%  $N_2$ .  $p_{total} = 1,3$  bar

Estos resultados podrían ser explicados a partir de la Termodinámica de la reacción de carbonatación. La velocidad de consumo de CO<sub>2</sub>  $-r_{CO_2}$  puede definirse como:

$$-r_{CO_2} = k_c [p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}(T)]^\gamma \quad (4.1)$$

donde  $k_c$  es la constante de velocidad de reacción de captura,  $\gamma$  es el orden de reacción,  $p_{CO_2}$  es la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el sistema y  $p_{CO_2}^{eq}(T)$  es la presión de CO<sub>2</sub> del equilibrio a una dada temperatura de reacción.

El término  $[p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}(T)]$  se denomina “fuerza impulsora” de la reacción, y está definido como la diferencia entre la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el sistema  $p_{CO_2}$  y su valor de equilibrio a la temperatura de carbonatación utilizada en el ensayo  $p_{CO_2}^{eq}(T)$  [18].

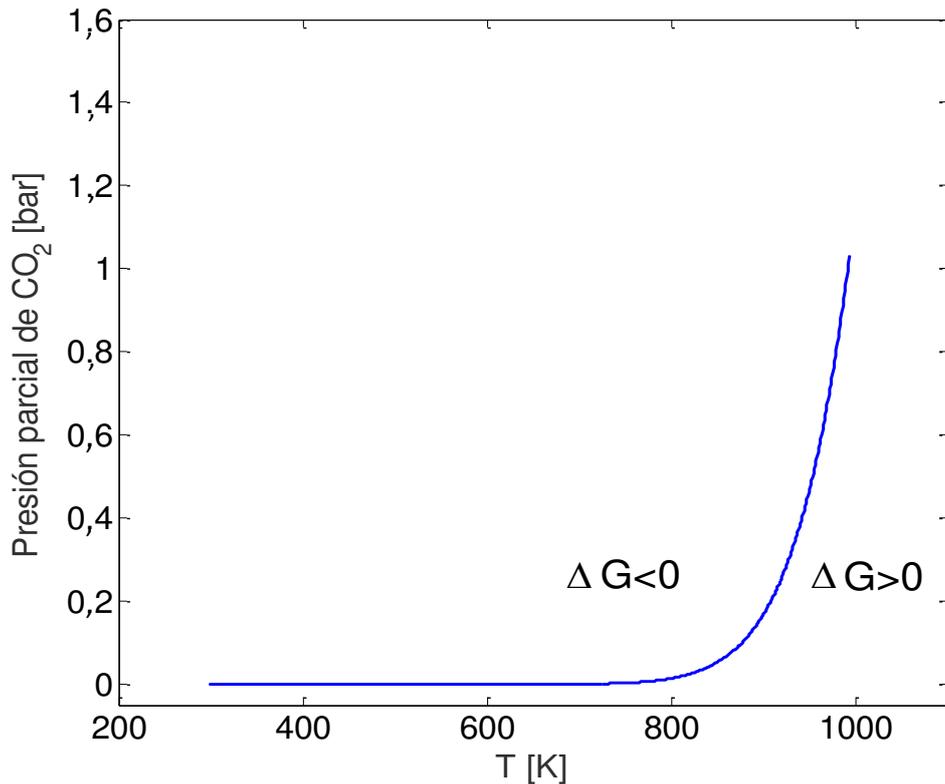
**Tabla 3.** Propiedades de captura de K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny a diferentes temperaturas. Captura: 40 minutos a  $p_{CO_2}$  =0,65 bar. Regeneración: 40 minutos a 630°C en 100% N<sub>2</sub>.

$$p_{total} = 1,3 \text{ bar}$$

Temperatura [°C]	Captura de CO <sub>2</sub> luego de 35 min [g CO <sub>2</sub> g mat <sup>-1</sup> ]	Velocidad de captura <sup>a</sup> [wt% s <sup>-1</sup> ]
460	0,16	0,009
480	0,19	0,014
500	0,21	0,016
520	0,21	0,017
540	0,21	0,018
560	0,21	0,017
580	0,20	0,015
600	0,15	0,008

<sup>a</sup> Velocidad de captura= g de CO<sub>2</sub>\*100/(g de material. Segundo) [wt% s<sup>-1</sup>]

A partir de los datos termodinámicos de los reactivos y productos de la reacción de carbonatación reportados por Kanacke et al. [19], se calcularon las presiones parciales de CO<sub>2</sub> en el equilibrio en función de la temperatura, los fundamentos se presentan en el Anexo 2. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos, donde se observa que a bajas temperaturas de reacción de entre 460°C-540°C (739-813 K), el valor de  $p_{CO_2}^{eq}$  es cercano a 0.



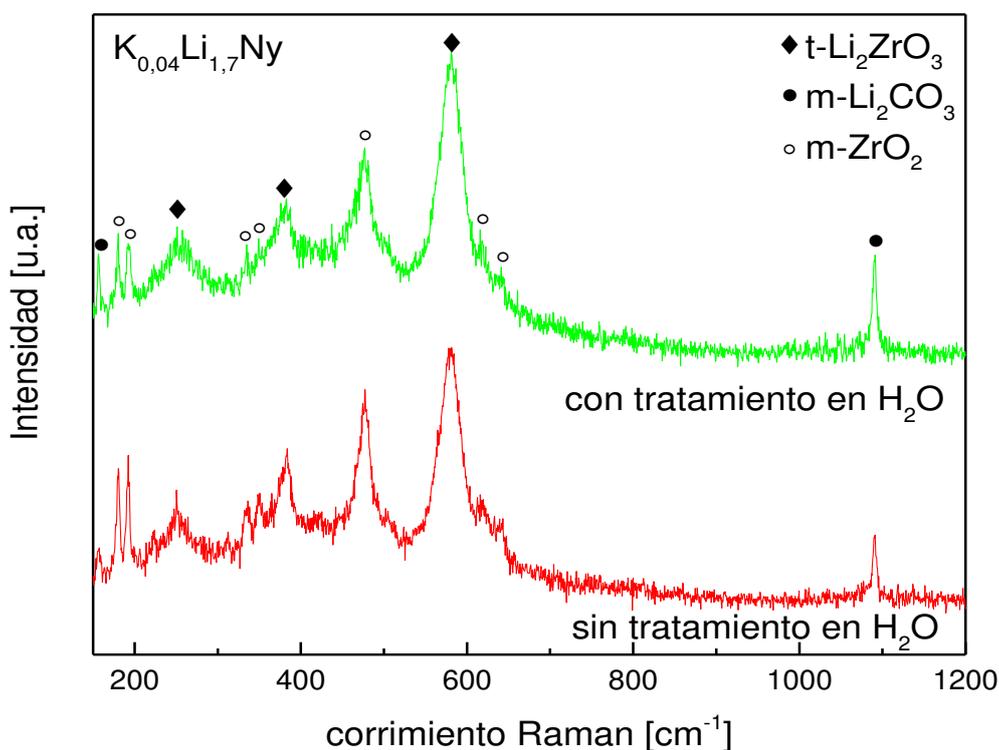
**Figura 6.** Diagrama de equilibrio  $p_{CO_2}^{eq}$  vs.  $T_{eq}$  para la reacción de carbonatación. La línea graficada corresponde al equilibrio termodinámico donde  $\Delta G=0$

Por lo tanto, dado que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el sistema es constante e igual a 0,65 bar, el término  $[p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}(T)]^\nu$  permanecerá aproximadamente constante al variar la temperatura, y la velocidad de reacción variará de acuerdo con la constante de velocidad de captura  $k_c$ . A mayores temperaturas (560°C-600°C) el valor de  $p_{CO_2}^{eq}$  incrementa y, a medida que se aproxima al valor de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el sistema, el término  $[p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}(T)]$  disminuye. Por lo tanto, la “fuerza impulsora” de la reacción es cada vez menor, y el valor de velocidad de reacción  $r$  disminuye. Notar que, de acuerdo con cálculos

termodinámicos, la temperatura de equilibrio para una presión operativa  $p_{CO_2}=0,65$  bar es aproximadamente  $695^\circ\text{C}$ .

#### 4.5.3. Efecto de la adición de $\text{H}_2\text{O}$ en las propiedades estructurales y de captura en $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$

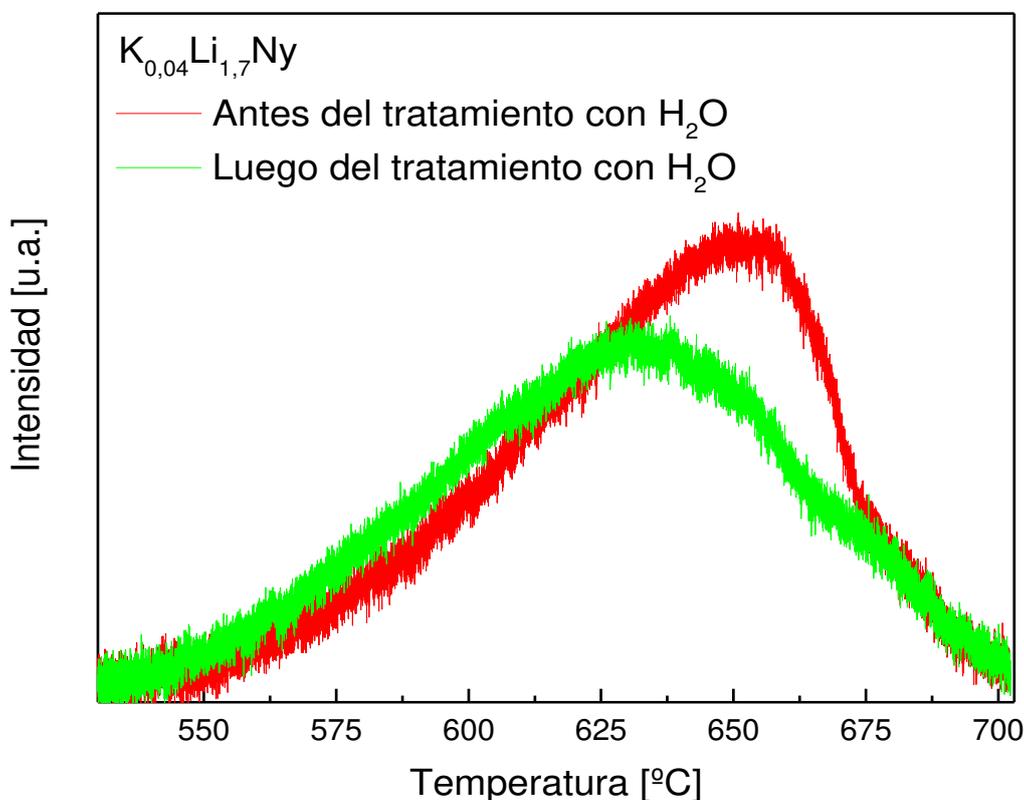
Un parámetro importante dentro de la evaluación de materiales para la captura de  $\text{CO}_2$  es su eficiencia y estabilidad en presencia de vapor de agua, ya que los gases de combustión poseen normalmente un determinado porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$ , y ésta se encuentra también en las reacciones de reformado. En este sentido, se decidió estudiar el efecto del vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre la estructura y estabilidad de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ . Para ello, se realizó el tratamiento de la muestra a  $500^\circ\text{C}$  durante 13 horas, con una alimentación compuesta por 30% de agua y 70% de  $\text{N}_2$ . La presión total del sistema fue establecida en 1 bar. Se realizaron medidas de captura en el sistema de reacción y se caracterizaron las fases presentes en el material mediante espectroscopia laser Raman antes y después del tratamiento con agua (Figura 7).



**Figura 7.** Espectros Raman de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  antes y después del tratamiento con vapor de agua (13 horas a  $500^\circ\text{C}$  en corriente de 30%  $\text{H}_2\text{O}$ -70%  $\text{N}_2$ )

Ambos espectros presentan señales correspondientes a la fase m-ZrO<sub>2</sub>, t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sin embargo, la relación de intensidades entre las fases varía luego de tratar la muestra con vapor de agua.

De la comparación de los espectros se desprende que la proporción de m-ZrO<sub>2</sub> es menor en el material tratado con vapor de agua. Adicionalmente, los resultados obtenidos a partir de la integración del área de desorción de CO<sub>2</sub> (Figura 8) indican que antes del tratamiento con H<sub>2</sub>O la muestra presentó una capacidad de captura de 0,18 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>, mientras que luego de 13 horas a 500°C en un flujo conteniendo 30% de H<sub>2</sub>O, la capacidad de captura disminuyó ligeramente (0,16 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>).



**Figura 8.** Curvas de desorción de CO<sub>2</sub> de K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny antes y después del tratamiento con vapor de agua (13 horas a 500°C en corriente de 30% H<sub>2</sub>O-70% N<sub>2</sub>). Captura a 500°C y CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>= 50% v/v por 1 hora. Regeneración a 700°C (20°C min<sup>-1</sup>) y 100% de N<sub>2</sub>.  $P_{total}$ =1 bar

Estas diferencias en la eficiencia de captura podrían asociarse a los cambios estructurales observados en el material. Según Ochoa et al. [9], la presencia de circonia dispersada prevendría el crecimiento de los cristales de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y aumentaría la densidad de límite de

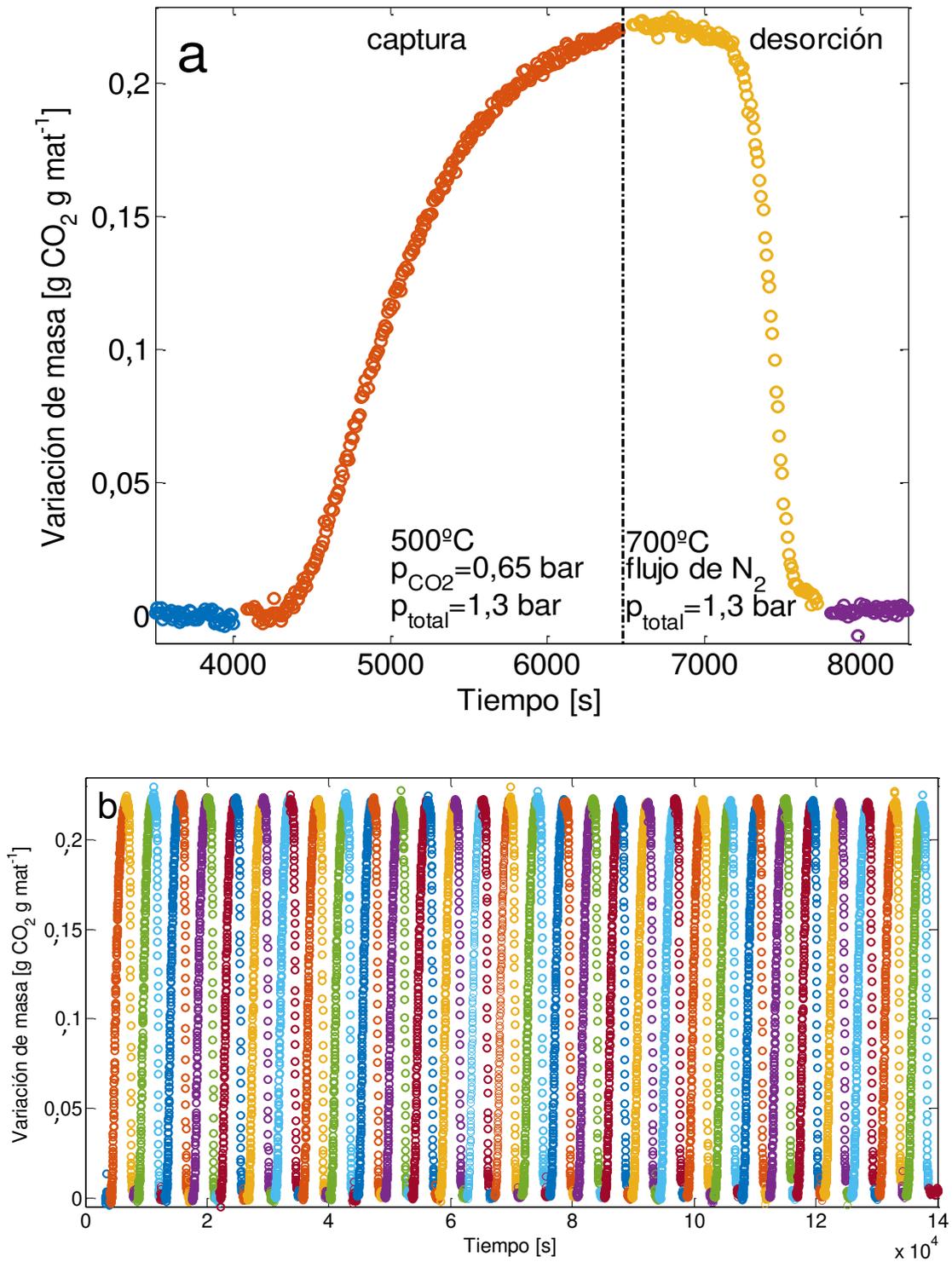
grano del material. Este menor tamaño de las cristalitas y la mayor densidad de límite de grano estarían asociadas a una mejor cinética de reacción. Por lo tanto, la disminución en la concentración de m-ZrO<sub>2</sub> afectaría su velocidad de captura y la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado en una hora de reacción.

Por otra parte, la pérdida de eficiencia de captura en presencia de agua fue también reportada por Ochoa-Fernández et al. [11]. Los autores observaron que la presencia de vapor de agua en la corriente de gases tiene un efecto positivo en las velocidades de captura y regeneración, pero perjudica la estabilidad de los sorbentes basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Esta desactivación fue asignada a fenómenos como la segregación de fases, sinterizado y evaporación de metales alcalinos.

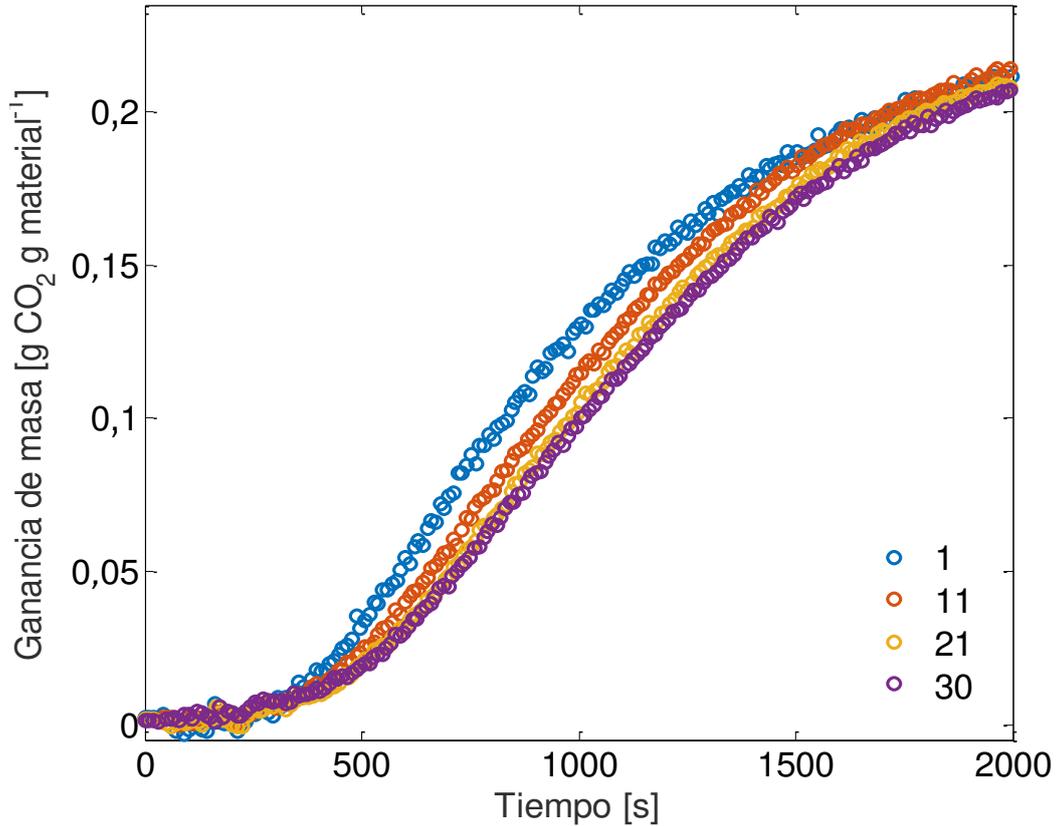
#### 4.5.4. Estabilidad de K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny durante 30 ciclos de captura/regeneración

Se realizó un experimento mediante TGA incluyendo 30 ciclos de captura/desorción, a fin de verificar la estabilidad de K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny. En cada ciclo, la etapa de captura se desarrolló a 500°C por 40 minutos con 50% (fracción molar) de CO<sub>2</sub>, mientras que la etapa de desorción se realizó a 700°C en N<sub>2</sub> puro, primero calentando el material hasta 700°C (20°C min<sup>-1</sup>) y luego manteniendo la temperatura constante por 10 minutos (etapa isotérmica). La presión total del sistema se mantuvo en 1,3 bar. Puede observarse que durante la etapa de captura se produce un incremento de la masa del material, como consecuencia de la formación de carbonatos sólidos a partir de CO<sub>2</sub>(g). En esta etapa, las curvas presentan una forma sigmoideal, donde las velocidades iniciales y finales son menores a la velocidad en la zona intermedia de la curva. Luego, durante la etapa de desorción, la masa de sólido disminuye como consecuencia de la desorción del CO<sub>2</sub> capturado en la etapa previa (Figura 9a). Adicionalmente, en la Figura 9b se muestran 30 ciclos consecutivos de captura/desorción, donde la capacidad de captura prácticamente no varía, y el material retiene aproximadamente el 97% de su capacidad inicial, denotando excelentes propiedades de estabilidad.

Ochoa-Fernández et al. [9], sugieren que el exceso de circonia utilizado en la síntesis de estos materiales mejoraría su estabilidad a lo largo de los ciclos consecutivos de captura/desorción, previniendo la sinterización de las partículas. Estas observaciones pueden visualizarse más claramente a partir de la comparación de las curvas de captura correspondientes a los ciclos 1, 11, 21 y 30 de la prueba de estabilidad (Figura 10).



**Figura 9.** Curvas de variación de masa en función del tiempo (a) durante 1 ciclo y (b) 30 ciclos de captura/desorción. Captura a  $500^\circ\text{C}$  y  $p_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ bar}$ . Regeneración a  $700^\circ\text{C}$  en 100% de  $\text{N}_2$ .  $p_{\text{total}} = 1,3 \text{ bar}$

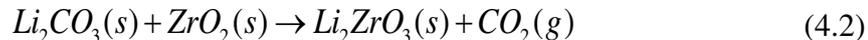


**Figura 10.** Curvas de captura en los ciclos 1, 11, 21 y 30. Captura a 500°C y  $P_{CO_2}=0,65$  bar. Regeneración a 700°C en 100% de N<sub>2</sub>.  $P_{total}=1,3$  bar

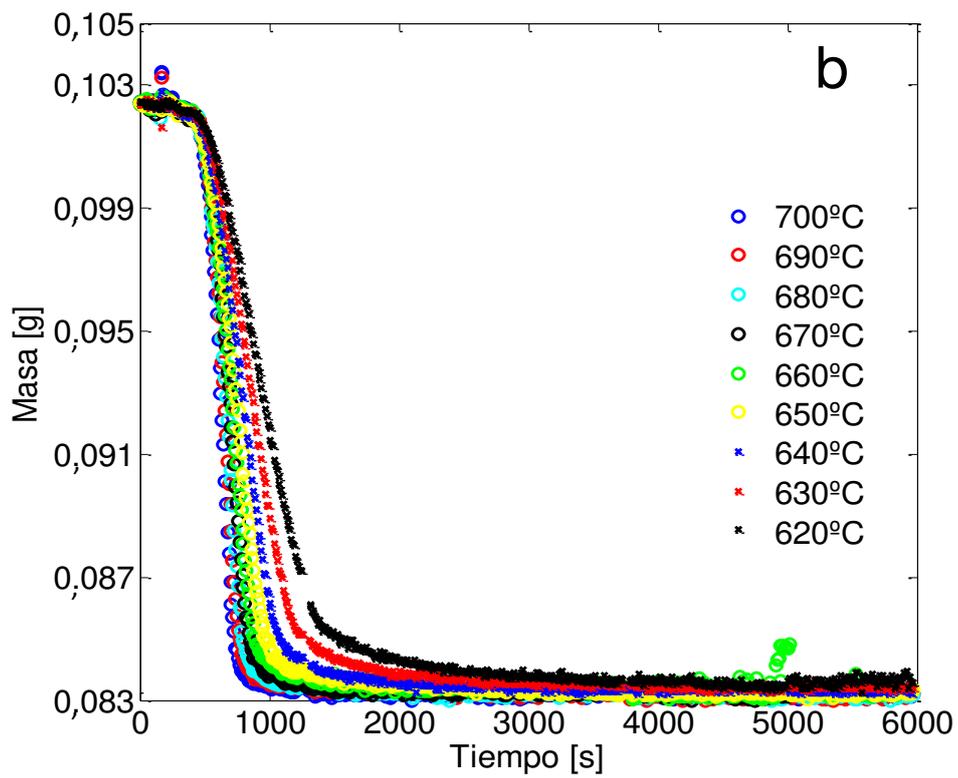
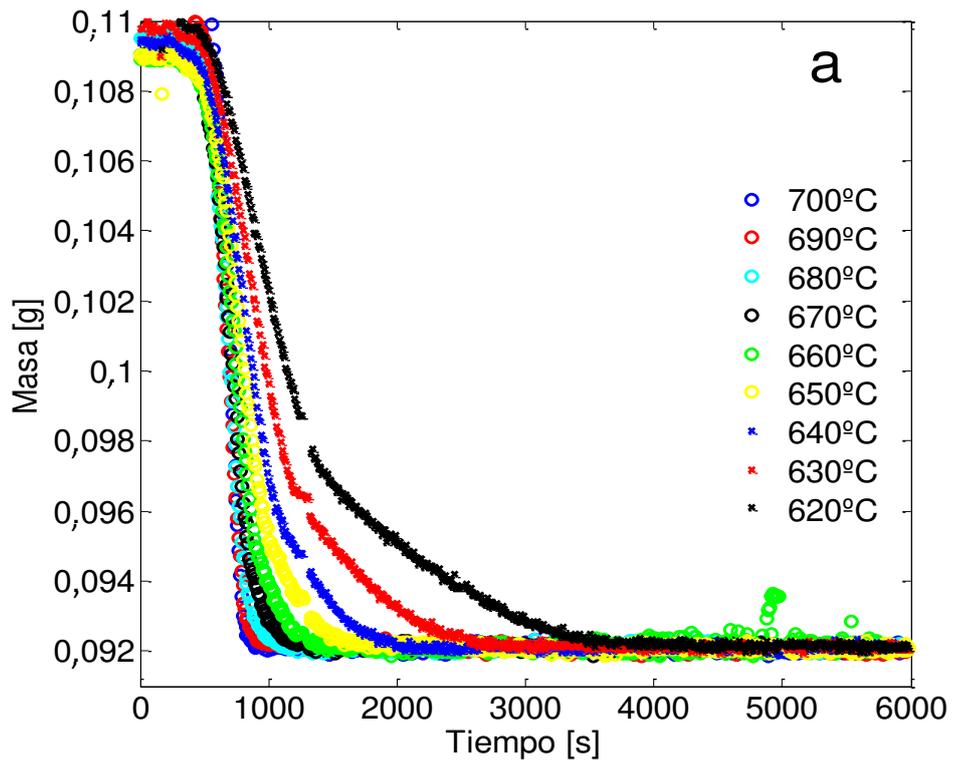
Nuevamente, se observa que las velocidades de captura no sufren cambios significativos durante los ciclos. Sin embargo, puede visualizarse un pequeño decrecimiento de la velocidad de captura entre los ciclos 1 y 11, lo cual podría deberse al sinterizado de las partículas durante los primeros ciclos, mientras que las curvas entre el 11<sup>vo</sup> ciclo y el 30<sup>mo</sup> están prácticamente solapadas en su totalidad. La gran consistencia entre las curvas de captura a lo largo de los ciclos podría ser relevante desde la perspectiva de una aplicación industrial de estos materiales, y difiere respecto a lo reportado por Ochoa-Fernández et al. [3], quienes observaron marcadas variaciones entre las curvas de ganancia de masa a lo largo de los ciclos utilizando un sorbente basado en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> nanocrystalino. Los autores adjudican estos cambios a modificaciones estructurales del material durante el ensayo de estabilidad. Sin embargo, no reportan estudios estructurales que sustenten tal hipótesis.

#### 4.6. Estudio de las propiedades de regeneración: Evaluación del efecto de la temperatura en la velocidad de desorción

Las propiedades de regeneración de ambos materiales fueron también evaluadas mediante análisis termogravimétrico. Se estudió primeramente la influencia de la temperatura en la regeneración de los sorbentes mediante un experimento TGA con varios ciclos de captura/desorción. Las isotermas de captura se realizaron a 500°C en 100% de CO<sub>2</sub> por 80 minutos, para garantizar una completa carbonatación. Las etapas de regeneración fueron llevadas a cabo en N<sub>2</sub> puro a diferentes temperaturas, calentando el material hasta la temperatura seleccionada (40°C min<sup>-1</sup>) y manteniendo luego la temperatura de regeneración constante por aproximadamente 100 minutos. Antes de los ciclos de captura/desorción, se realizó la regeneración del material a 700°C durante 120 minutos, para garantizar la completa desorción de las especies carbonato que pudieran estar presentes en la muestra. Las gráficas de pérdida de masa de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny se muestran en las Figuras 11a y 11b, representando la pérdida de masa en función del tiempo, de acuerdo con la siguiente reacción:



Todas las curvas presentan una primera etapa de desorción rápida seguida por una etapa donde la velocidad de desorción es menor. Inicialmente, la decarbonatación estaría controlada químicamente (primera etapa), mientras que en el segundo estadio la velocidad de reacción estaría gobernada por un régimen difusivo (segunda etapa) [8]. Ambos sorbentes se regeneraron completamente luego de 3600 segundos (60 minutos) a todas las temperaturas ensayadas. Puede observarse también que en ambos materiales la velocidad de reacción en la primera etapa aumenta conforme lo hace la temperatura, aunque este comportamiento es más notable en el sorbente sin potasio, (Tabla 4). Del mismo modo, los resultados presentados en esta tabla muestran una clara dependencia de los porcentajes de regeneración y la duración de la primera etapa con la temperatura.



**Figura 11.** Curvas de pérdida de masa en función del tiempo durante la etapa de desorción para  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  (a) y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  (b). Captura a  $500^\circ\text{C}$  y 100% de  $\text{CO}_2$ . Regeneración en  $\text{N}_2$ .

$$P_{total} = 1,3 \text{ bar}$$

Específicamente, al aumentar la temperatura de regeneración, se observan que las primeras etapas son más cortas y con mayores porcentajes de desorción de CO<sub>2</sub> (Tabla 4). En K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny al final de la primera etapa, se ha liberado el 88,5% del CO<sub>2</sub> a 620°C, mientras que a 700°C este valor asciende a 96%. En Li<sub>1,7</sub>Ny este incremento es aún más notorio, pasando de 69% a 620°C a 97% a 700°C. Por lo tanto, tanto la temperatura como el dopaje con potasio tendrían un efecto positivo en las propiedades de regeneración de los sorbentes en el rango de temperaturas estudiado.

**Tabla 4.** Condiciones de regeneración propiedades de desorción de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny. Captura a 500°C en 100% de CO<sub>2</sub>.  $p_{total}=1,3$  bar

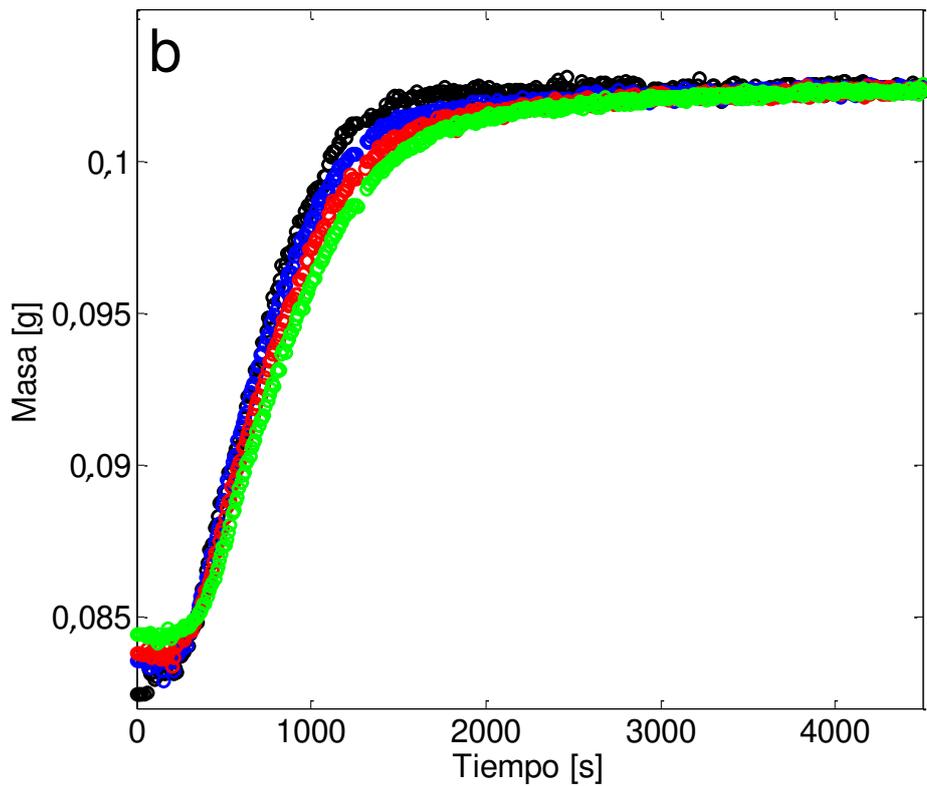
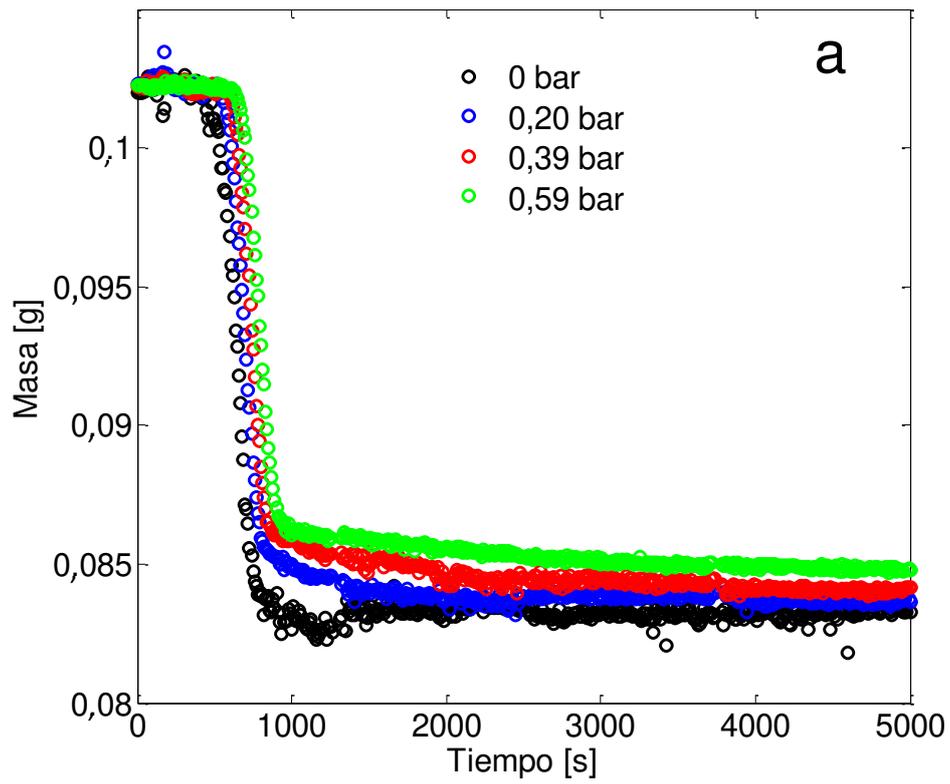
Temperatura de regeneración - [°C]	Li <sub>1,7</sub> Ny		K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny	
	Duración <sup>a</sup> [s]	X [%] <sup>a</sup> durante 1 <sup>ra</sup> etapa	Duración [s]	X [%] <sup>b</sup> durante 1 <sup>ra</sup> etapa
700	844	97,0	800	96,0
690	830	94,4	830	94,6
680	872	92,5	840	93,2
670	900	87,3	880	92,4
660	953	85,9	930	92,2
650	982	78,7	982	90,5
640	1053	77,0	1070	90,3
630	1205	74,5	1210	89,5
620	1337	69,0	1385	88,5

<sup>a</sup> Periodo de duración de la primera etapa, entre t=0 y el tiempo donde se produce el cambio de pendiente en las curvas de pérdida de masa

<sup>b</sup>  $X [\%] = (\text{masa (t)} - \text{masa inicial}) / (\text{masa final} - \text{masa inicial}) * 100$

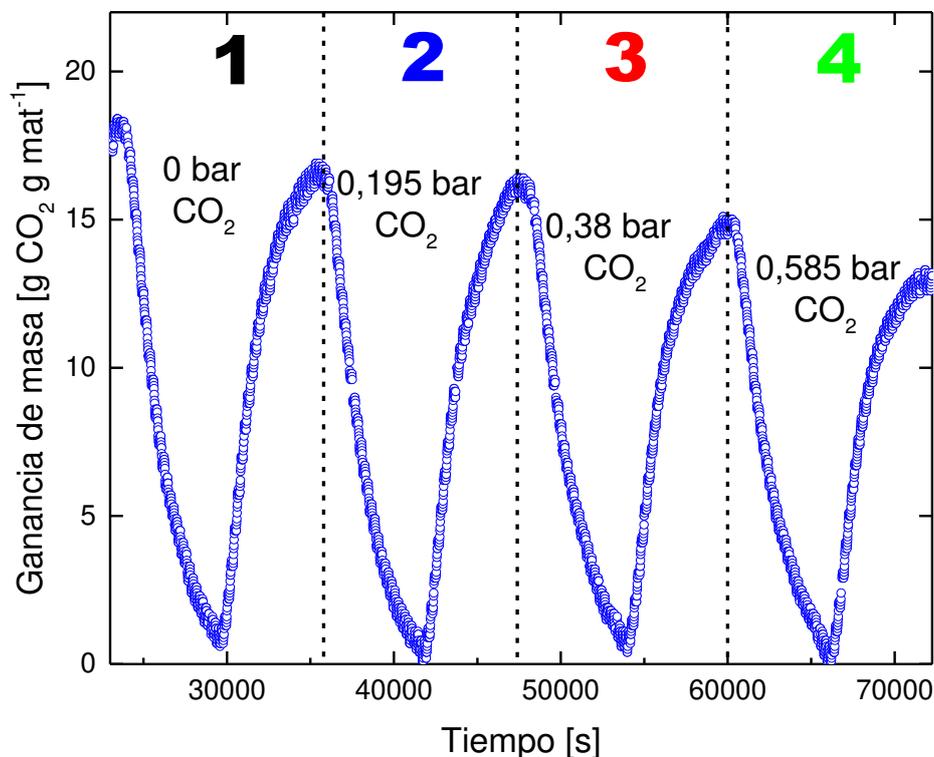
#### 4.6.1. Estudio de las propiedades de regeneración: evaluación de la concentración de CO<sub>2</sub> en la velocidad de regeneración

Se evaluó finalmente la influencia del contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa durante la etapa de regeneración. De manera similar a ensayos previos, se realizó un experimento TGA incluyendo ciclos consecutivos de regeneración/captura. Previo al inicio de los ciclos, se llevó a cabo una etapa de captura inicial a 500°C en 100% de CO<sub>2</sub> durante 120 minutos, para garantizar la carbonatación completa del sorbente. En este caso, cada ciclo consistió de una primera etapa de desorción, seguido de la etapa de captura. Las etapas de desorción se realizaron a 700°C, con distintas  $p_{CO_2}$  (0; 0,20; 0,39 y 0,59 bar). Las etapas de captura se realizaron siempre a 500°C en 100% de CO<sub>2</sub> durante 80 minutos. Las Figuras 12a y 12b muestran las curvas de regeneración y posterior captura para K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny. La velocidad en el primer estadio de desorción no varía significativamente, aunque se observa que el proceso comienza a mayores tiempos y el CO<sub>2</sub> liberado luego de 80 minutos (4800 s) disminuye al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub>. La cantidad de CO<sub>2</sub> liberado a 4800 segundos disminuye de 0,225 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup> a 0,205 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup> cuando la  $p_{CO_2}$  aumenta de 0 a 0,585 bar. Las curvas de ganancia de masa, correspondientes a las etapas de captura posteriores a cada segmento de desorción, (Figura 12b) son muy similares, observándose una ligera disminución de la velocidad de captura conforme aumenta la  $p_{CO_2}$  en la etapa previa de desorción. Sin embargo, en todos los casos el sorbente alcanza la saturación al final de cada etapa.

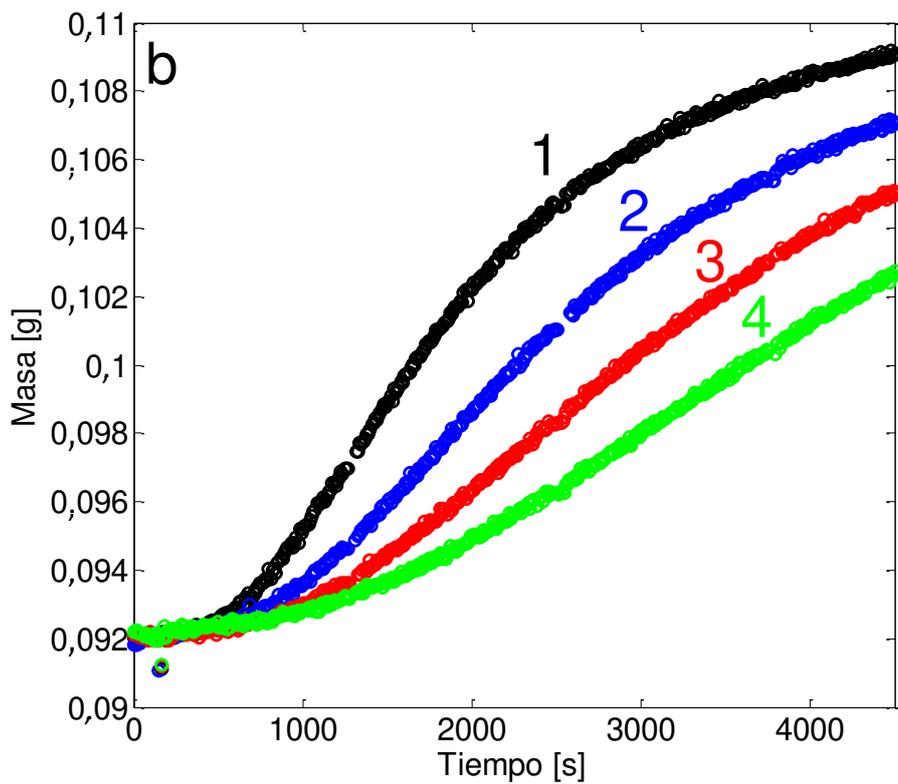
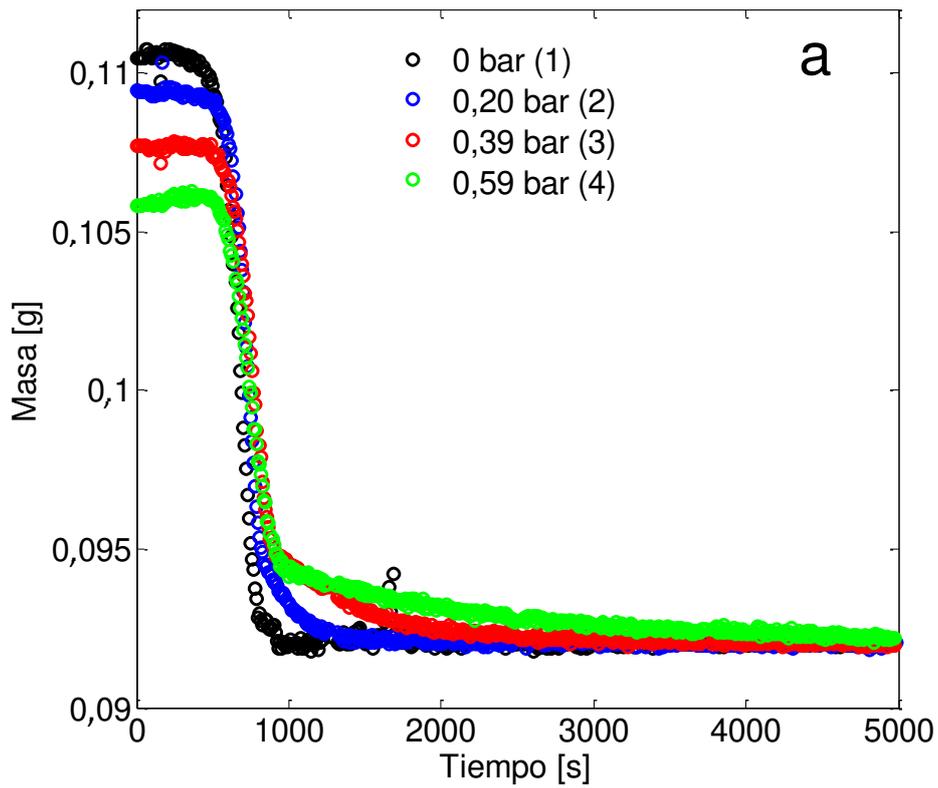


**Figura 12.** Curvas de regeneración (a) y posterior captura (b) para  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ . Regeneración a  $700^{\circ}C$  y diferentes  $p_{CO_2}$ . Captura a  $500^{\circ}C$  y 100% de  $CO_2$ .  $p_{total} = 1,3$  bar

Para el caso de  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  se observó un comportamiento diferente. En este caso, a medida que aumentó la concentración de  $\text{CO}_2$  durante la etapa de desorción, la capacidad de captura en el ciclo siguiente fue menor. En la Figura 13 se muestran los cuatro ciclos consecutivos de desorción/captura. Adicionalmente, se presentan de manera separada las curvas de desorción (Figura 14a) y captura (14b) para cada uno de los ciclos. Para este material, si bien la regeneración es completa y tampoco se aprecian variaciones significativas en las velocidades iniciales y el tiempo de inicio de desorción, se observa que la masa al inicio de cada etapa de desorción disminuye significativamente conforme aumenta la concentración de  $\text{CO}_2$  en la corriente de gases. Este menor peso inicial estaría relacionado con una disminución progresiva de la velocidad de carbonatación y la cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado al final de la etapa de captura del ciclo anterior (Figura 14b). Para este sólido se observa que la velocidad de captura de  $\text{CO}_2$  disminuye a medida que aumenta la  $p_{\text{CO}_2}$  en la etapa de desorción previa. La pérdida de eficiencia de captura podría estar relacionada a la sinterización del material que, de acuerdo con lo observado en estos ensayos, sería promovida por la presencia de  $\text{CO}_2$  durante la regeneración.



**Figura 13.** Ciclos consecutivos de desorción/captura para  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$



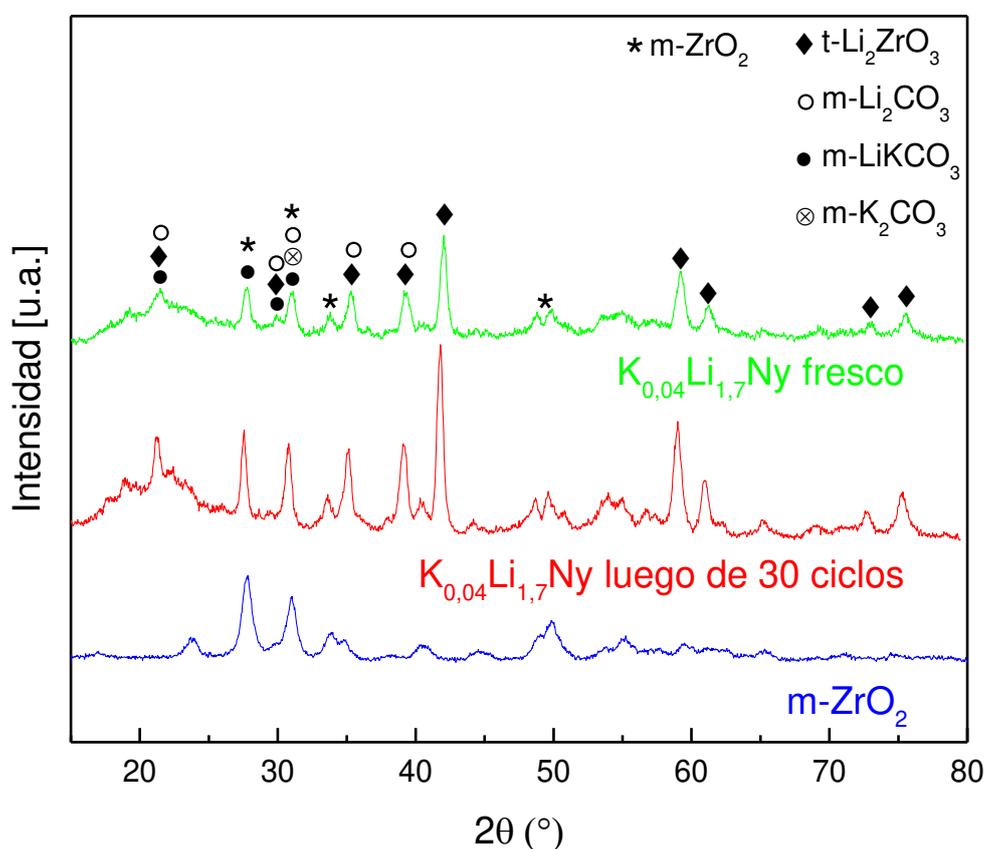
**Figura 14.** Curvas de regeneración (a) y posterior captura (b) para  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ . Regeneración a  $700^\circ\text{C}$  y diferentes  $P_{\text{CO}_2}$ . Captura a  $500^\circ\text{C}$  y 100% de  $\text{CO}_2$ .  $P_{\text{total}} = 1,3$  bar

#### 4.7. Caracterización fisicoquímica de los materiales usados. Comparación con sólidos frescos

##### 4.7.1. Difracción de rayos X de $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ fresco y luego de 30 ciclos de captura/desorción

Con el fin de corroborar si la estabilidad observada en  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  podría relacionarse con la estabilidad estructural de dicho material, se lo caracterizó luego de los ciclos de estabilidad mediante diferentes técnicas.

Se muestran en primera instancia los patrones de DRX de la muestra fresca y luego de la prueba de estabilidad de 30 ciclos consecutivos de captura/desorción (Figura 15).



**Figura 15.** Patrones de difracción de rayos X de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  fresco y con 30 ciclos de captura/desorción

Puede observarse que tanto la muestra fresca como usada presentan las mismas fases: t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>, m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, m-LiKCO<sub>3</sub> y m-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Tabla 2, Capítulo 3), aunque la

intensidad de las señales es mayor en la muestra usada, lo cual podría indicar una mayor cristalinidad. Adicionalmente, se calculó a partir de la ecuación de Scherrer el tamaño de cristalita de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  luego de la prueba de estabilidad, la cual experimentó un ligero aumento, pasando de  $25\pm 1$  nm a  $30\pm 3$  nm.

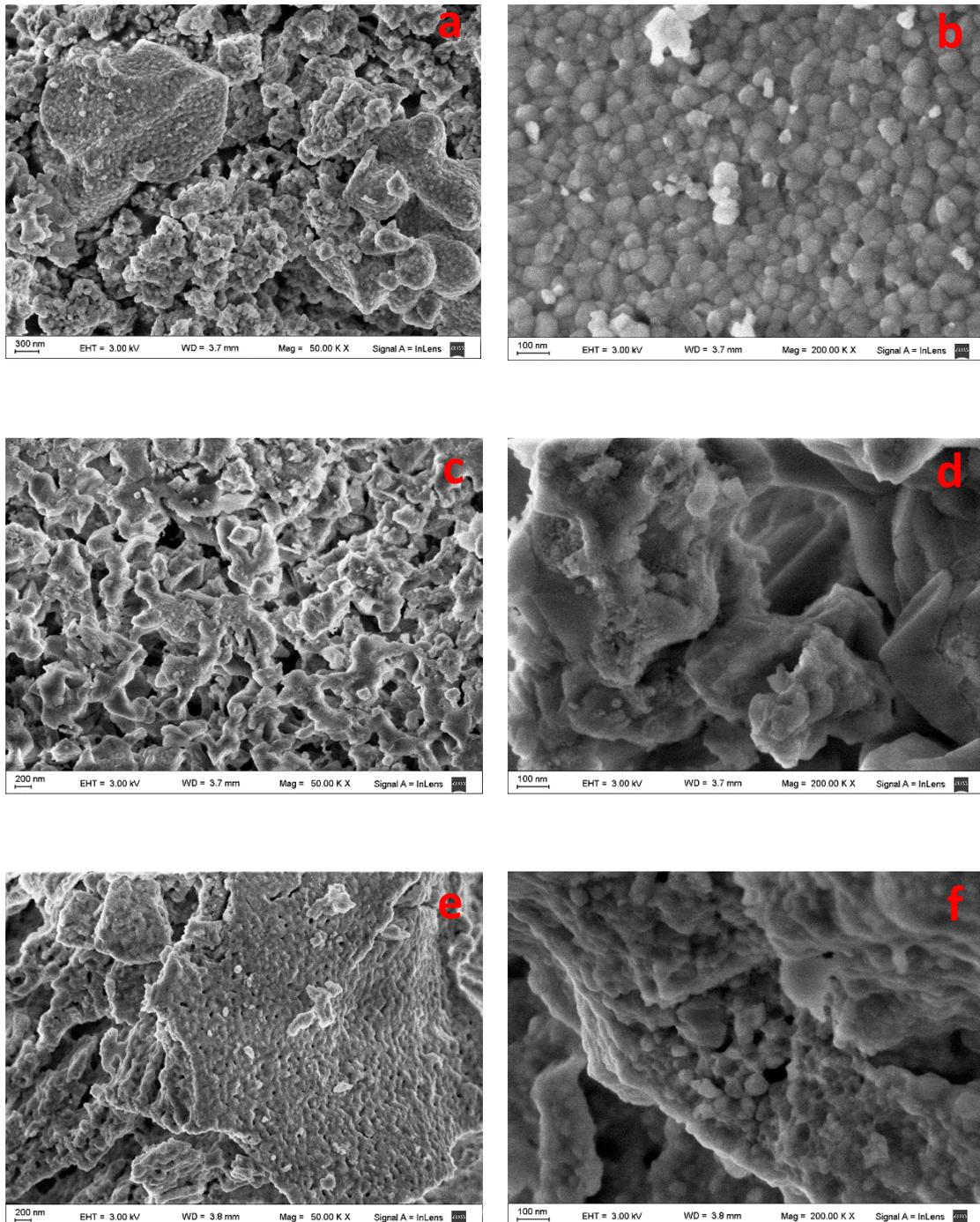
Por lo tanto, las propiedades de estabilidad observadas para  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  estarían de acuerdo con el análisis de estos patrones de DRX, los cuales muestran que la estructura del material no sufre modificaciones significativas luego de 30 ciclos consecutivos de captura/desorción.

#### 4.7.2. Microscopia Electrónica de Barrido de $Li_{1,7}Ny$ y $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$

A fin de identificar los cambios morfológicos que pudieran haber tenido lugar durante el proceso de captura/desorción, y analizar además si el dopaje con potasio ejerce un efecto en el tamaño y forma de las partículas y los agregados de  $Li_2ZrO_3$ , se realizó el estudio por microscopia SEM de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  y  $Li_{1,7}Ny$  luego de distintas etapas del ciclo de captura/desorción. Se analizaron los materiales en 3 estadios diferentes: pretratamiento (i), luego de la captura (ii) y luego de un ciclo completo de captura/desorción (iii). Luego de cada tratamiento, las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente en flujo de  $N_2$  y almacenadas en condiciones adecuadas hasta el momento de realizar las observaciones mediante SEM. En las Figuras 16 y 17 se muestran las micrografías SEM para  $Li_{1,7}Ny$  y  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ , respectivamente. Se incluyen micrografías a dos magnificaciones diferentes para cada tratamiento.

En las Figuras 16a y 16b, se muestran micrografías SEM de  $Li_{1,7}Ny$  luego del pretratamiento, mientras que las Figuras 17a y 17b corresponden a  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  bajo las mismas condiciones. Para  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  se observa la presencia de agregados irregulares de entre 1 y 2  $\mu m$  de diámetro, mientras que en  $Li_{1,7}Ny$  el tamaño de los agregados es más variable, visualizándose aglomeraciones de entre 1-2  $\mu m$  como así también de hasta 15  $\mu m$  de diámetro. Estos agregados están constituidos por partículas de mucho menor tamaño, de entre 40 y 60 nm aproximadamente en  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  (Figura 17b) y entre 50 y 100 nm en  $Li_{1,7}Ny$  (Figura 16b). Las diferencias de tamaño observadas entre las dos muestras indicarían que el potasio juega un rol tanto en el control del tamaño de las partículas como de los agregados de  $Li_2ZrO_3$ . Sorbentes con una morfología similar fueron sintetizados por Pannocchia et al. [19], a partir del método del estado sólido y calcinados durante 6 horas a

850°C. Sin embargo, los autores reportaron partículas de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , llegando a ser entre 10 y 20 veces mayor que el de los sólidos presentados en este capítulo.

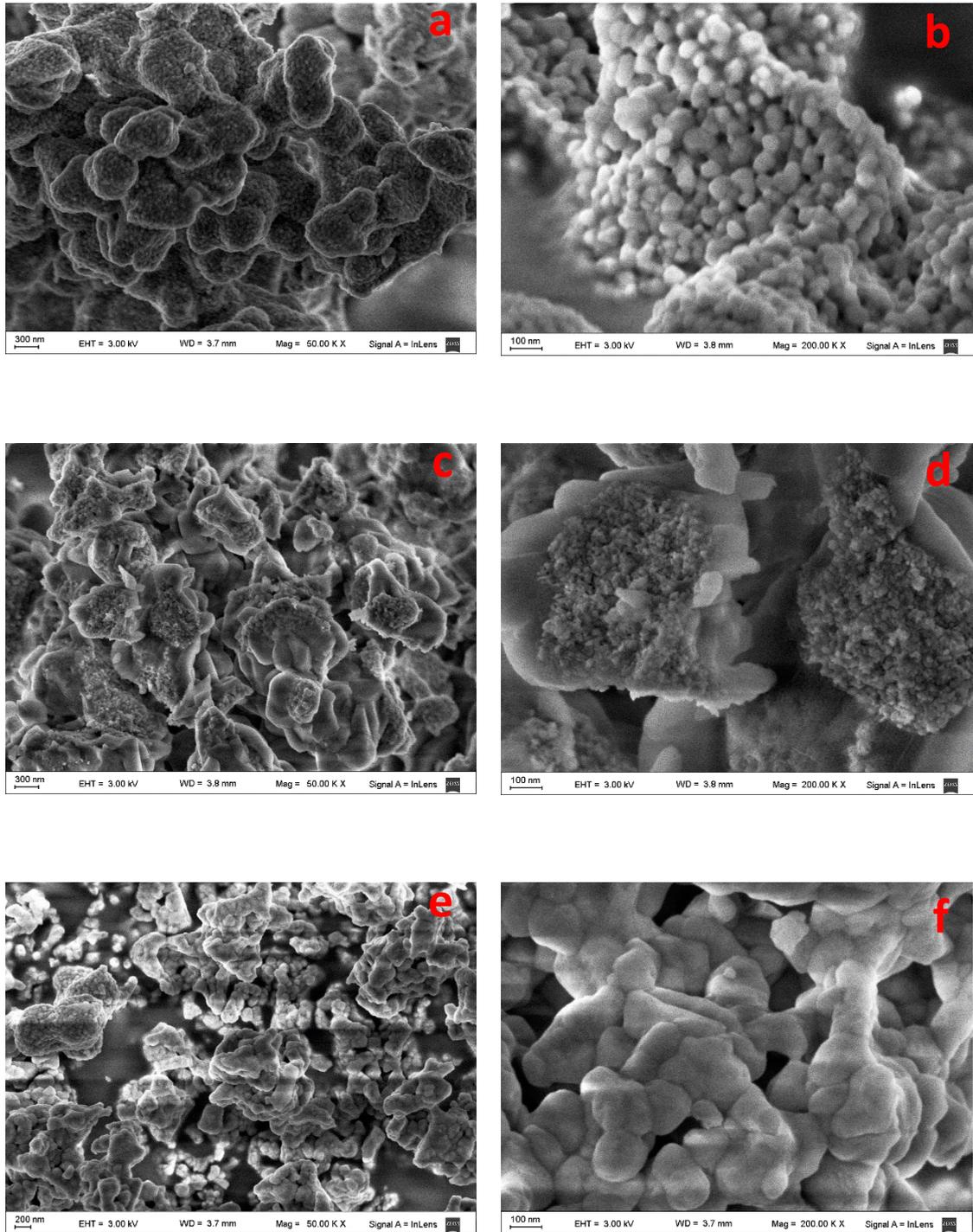


**Figura 16.** Micrográficas SEM de  $\text{Li}_{1.7}\text{Ny}$ . Pretratadas (a y b). Con captura (c y d). Luego de un ciclo de captura/desorción (e y f)

De las diferencias morfológicas observadas puede inferirse que tanto el método de síntesis como la temperatura de calcinación influirían en el tamaño de partícula y agregados. Además, podrían relacionarse con el análisis realizado a partir de difracción de rayos X (sección 4.4.1), donde se discute el efecto de la temperatura de calcinación en el tamaño de cristalita de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Se investigaron adicionalmente los sorbentes luego de la etapa de captura (ii), cuyas micrografías se muestran en las Figuras 16c y 16d ( $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ ) y 17c y 17d ( $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ ). La morfología de estos materiales difiere considerablemente respecto a la de los sorbentes pretratados. En este caso se observan partículas de mayor tamaño, de apariencia lisa, que corresponderían a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , mientras que no se observan partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Para estas muestras, sin embargo, se visualizan sectores compuestos por partículas de menor tamaño (de pocos nanómetros de diámetro) entre los cristales de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , que podrían corresponder al exceso de  $\text{ZrO}_2$  en los sorbentes, y/o a la  $\text{ZrO}_2$  generada durante la reacción de carbonatación.

En las Figuras 16e y 16f se muestra el sólido  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  luego de 1 ciclo de captura/desorción, mientras que en las Figuras 17e y 17f se muestran las micrografías correspondientes a  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  luego de 30 ciclos de captura/desorción. Puede observarse que en el caso de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  el tamaño de las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es de 2 a 3 veces mayor respecto a la muestra pretratada, alcanzando valores de entre 150 y 250 nm. Sin embargo, el tamaño de los agregados parece no haber aumentado, manteniéndose en valores entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, de acuerdo con estos resultados y el análisis por difracción de rayos X, la consecución de ciclos de captura/desorción promovería sutilmente el crecimiento de los cristales, mientras que el tamaño de los agregados permanecería constante. Por el contrario, el tamaño de los agregados en  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  aumenta luego de un ciclo completo de captura/desorción, aunque el tamaño de las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  no cambia. A partir de estas observaciones, se infiere que el dopaje con potasio prevendría el crecimiento de los agregados, mientras que aumento del tamaño de partícula en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  sería consecuencia de la exposición del material a 700°C durante las consecutivas etapas de desorción (sinterización).



**Figura 17.** Micrografías SEM de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  pretratadas (a y b), con captura (c y d) y luego de 30 ciclos de captura/desorción (e y f)

Adicionalmente, en base a los resultados obtenidos de la prueba de estabilidad (sección 4.5.4), donde se observa que la cinética de reacción permanece prácticamente invariable a lo largo de los ciclos, se deduce que el aumento del tamaño de las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  no tendría un efecto determinante en la velocidad de captura. Esta estabilidad en la cinética de captura podría asociarse, sin embargo, a que el tamaño de los agregados no varía. Los materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  están constituidos por agregados de apariencia densa, por lo que la superficie mayormente accesible para la reacción es la superficie externa; consecuentemente, es el tamaño de los agregados y no el tamaño de partícula el que ejercería el control de la velocidad de reacción [12].

Finalmente, la similitud de la morfología observada en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  antes y después de los ciclos de captura/regeneración podría estar asociada al exceso de circonia utilizado durante su síntesis, como así también a la presencia de K. El exceso de circonia mejoraría su estabilidad a lo largo de los ciclos consecutivos de captura/desorción, previniendo la sinterización de los agregados.

## **4.8. Caracterización de los sólidos durante el proceso de captura**

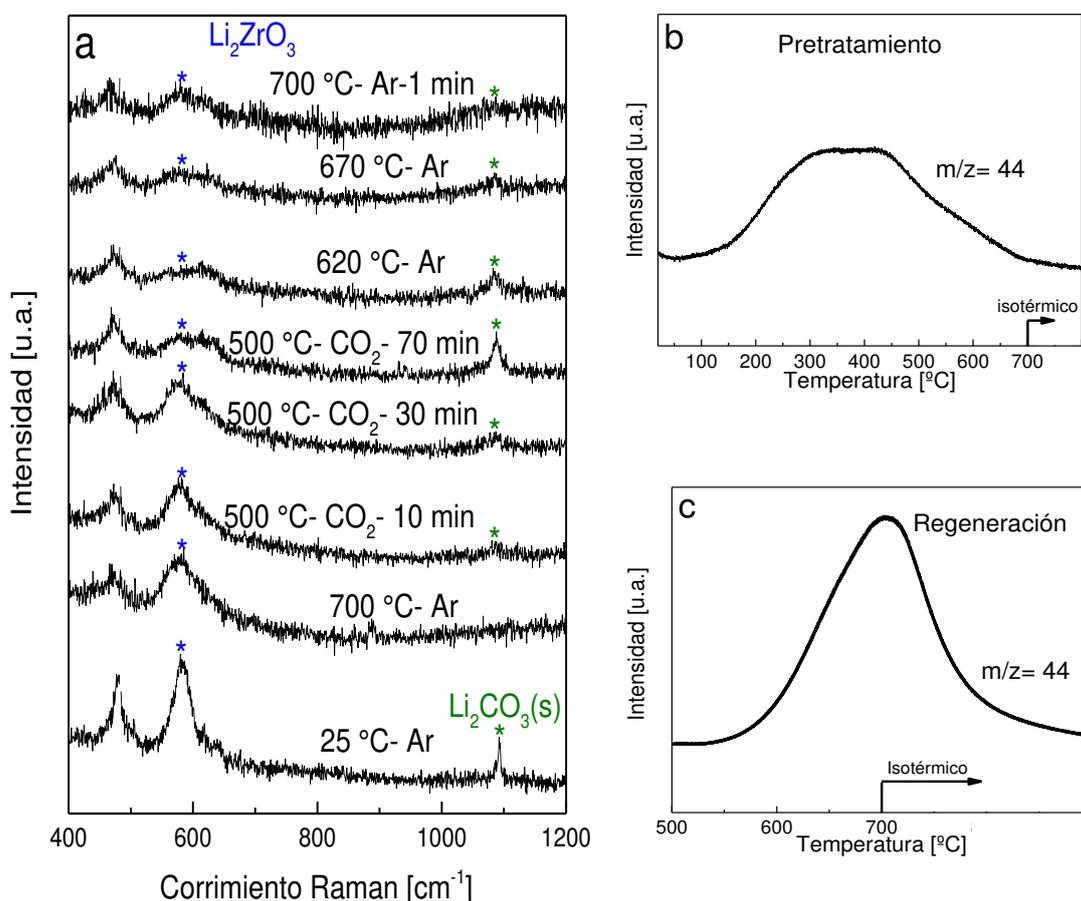
### *4.8.1. Espectroscopia Raman operando*

Se evaluó la evolución de las especies presentes durante el proceso de captura/desorción mediante espectroscopia Raman *operando*. Para el ensayo se utilizó el sistema previamente descrito en el Capítulo 3 y el mismo diseño experimental, el cual incluye las siguientes etapas: (i) captura, (ii) regeneración y (iii) enfriamiento. Los gases alimentados fueron Ar, durante las etapas (ii) y (iii), mientras que se utilizó una mezcla  $\text{CO}_2$ -Ar (50% v/v) durante la etapa (i).

En las Figuras 18 y 19 se presentan los espectros de Raman (18a y 19a) y masas (18b, 98b, 18c y 19c) de  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ , respectivamente. Allí se muestra la evolución de las fases m- $\text{ZrO}_2$ , m- $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , t- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y m- $\text{K}_2\text{CO}_3$  (para el caso del sorbente dopado con potasio), junto con la evolución del  $\text{CO}_2$  en la fase gas.

Ambos materiales presentaron señales similares respecto a los sólidos del Capítulo 3, incluyendo aquellas a 476, 617 y 638  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la fase circonia [20]. La

presencia de estas señales está de acuerdo con el exceso de circonia agregado durante la síntesis de los materiales. Se observó además la banda principal del t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> [14] a 578 cm<sup>-1</sup> y el pico a 1090 cm<sup>-1</sup> asociado a la especie m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [21]. Todas estas señales fueron monitoreadas durante el ciclo de captura/desorción.



**Figura 18.** Espectroscopia Raman *operando* bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósferas durante un ciclo para Li<sub>1.7</sub>Ny. Espectros Raman (a) y señales de CO<sub>2</sub> medidas por espectrometría de masas durante pretratamiento (b) y regeneración (c).  $p_{total} = 1$  bar

La evolución de las señales durante el ciclo completo de captura fue consistente con lo previamente observado en los sólidos del Capítulo 3. Para ambos materiales, la relación t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> disminuye y aparecen las señales de carbonato a medida que progresa la etapa de captura, lo cual estaría relacionado con la reacción de carbonatación. Sin embargo, las especies carbonato generadas en cada sorbente son diferentes. En Li<sub>1.7</sub>Ny solo se observa la señal de m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sólido a 1090 cm<sup>-1</sup>, que se desplaza a menores número de onda con el

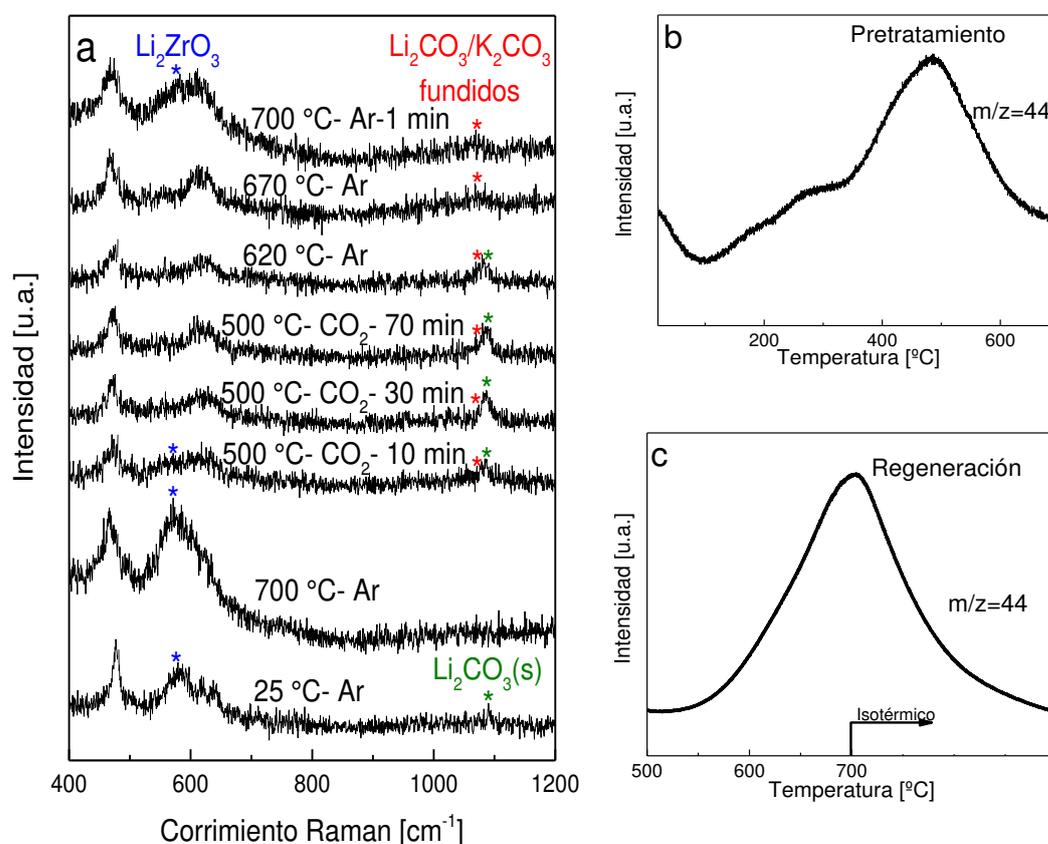
incremento de la temperatura. Sin embargo, para la muestra dopada con potasio, durante la etapa de carbonatación, además del  $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$  sólido ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ), se forma un pico ancho cuyo máximo se encuentra entre  $1660\text{-}1665\text{ cm}^{-1}$ , debido a la generación de las especies  $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$  y  $m\text{-K}_2\text{CO}_3$  fundidas [22]. La presencia de carbonatos fundidos se asociaría a la disminución de las limitaciones difusivas y por ende a una mayor velocidad de reacción durante la etapa de carbonatación. De acuerdo con esta hipótesis, se observa además que las señales de  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$  están aún presentes en  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  luego de 70 minutos de captura, mientras que para el caso del compuesto dopado con K han desaparecido.

Un comportamiento similar fue observado para  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  (Capítulo 3). A diferencia de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ , en este sólido se observó una señal a  $1048\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al carbonato mixto  $m\text{-KLiCO}_3$ , que se desplaza ligeramente a mayores números de onda al fundirse para formar la fase de carbonatos líquida. Debe destacarse que la carga nominal de K en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  es cuatro veces inferior respecto a  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ , por lo que la concentración de las especies de K es también significativamente menor.

Durante la etapa de regeneración, se revierten las tendencias previamente observadas. Aquí, la relación  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3/m\text{-ZrO}_2$  incrementa mientras que las señales correspondientes a las especies carbonato decrecen a medida que avanza la etapa de regeneración, debido a la reacción de decarbonatación. Sin embargo, debe notarse que las especies carbonato no desaparecen completamente luego de finalizada esta etapa. Probablemente la completa regeneración de los materiales requiere un mayor tiempo en las condiciones de operación del sistema Raman.

En cuanto a la evolución del  $\text{CO}_2$  en los gases de reacción se observa que, para ambos materiales, la desorción durante el pretratamiento ocurre a menores temperaturas respecto al proceso de regeneración. Esto podría deberse a la distinta naturaleza de las especies carbonato presentes en los materiales. El  $\text{CO}_2$  evolucionado durante el pretratamiento podría corresponder a especies carbonato generadas a bajas temperaturas, producto del contacto de las muestras con el  $\text{CO}_2$  atmosférico. Adicionalmente, la forma ancha del pico y la presencia de dos máximos podría indicar, además, la presencia de  $\text{CO}_2$  fisisorbido en la superficie de los sólidos, cuya liberación se produce a menores temperaturas. Finalmente, para ambos materiales, la señal de  $\text{CO}_2$  durante la etapa de regeneración presenta un máximo cercano a

700°C, en coincidencia con lo previamente observado por espectroscopia de masas en los materiales del Capítulo 3.



**Figura 19.** Espectroscopia Raman *operando* bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósferas durante un ciclo para  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ . Espectros Raman (a) y señales de  $CO_2$  medidas por espectrometría de masas durante pretratamiento (b) y regeneración(c).  $P_{total} = 1$  bar

Para los sólidos presentados en este capítulo, el contenido de K en la muestra dopada es considerablemente menor respecto a  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ . La fracción molar  $K_2CO_3/(K_2CO_3+Li_2CO_3)$  en  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  es en este caso de 0,023, mientras que para el sólido del Capítulo 3 es de 0,071. Consecuentemente, la proporción de carbonatos fundidos es menor, como se vio reflejado en la menor intensidad de señal en la región 1060-1065  $cm^{-1}$  de los espectros Raman. El sólido dopado presentó una mejora significativa tanto en las propiedades de captura como de desorción, respecto al material sin dopar, aún con una menor concentración de carbonatos fundidos.

#### 4.8.2. Espectroscopia fotoelectronica de rayos X

Los materiales fueron caracterizados mediante espectroscopia XPS, con el fin de analizar los cambios superficiales que pudieran tener lugar durante el proceso de captura y corroborar si el método de síntesis y los precursores utilizados ejercen un efecto en la composición superficial de los materiales de captura. Ambos compuestos fueron analizados utilizando los mismos tratamientos que en el Capítulo 3: (i) pretratamiento (antes de la etapa de captura), (ii) carbonatación (luego de la etapa de captura) y (iii) usada (luego de un ciclo completo de captura/desorción). Se incluye el espectro de la circonia, a modo de referencia. En la Tabla 5 se resumen las energías de enlace de la región 1s de C, O y Li, y la región 3d<sub>5/2</sub> de Zr.

**Tabla 5.** Energías de enlace (eV) de todos los elementos en las muestras dopadas y no dopadas bajo diferentes tratamientos

	Li 1s	Zr 3d <sub>5/2</sub>	O 1s <sub>red</sub> <sup>a</sup>	O 1s <sub>CO<sub>3</sub></sub> <sup>b</sup>	C 1s <sub>CO<sub>3</sub></sub> <sup>b</sup>
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny (i)	55,0	181,7	529,3	531,5	289,4
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny (ii)	54,9	182,0	-	531,7	289,3
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny (iii)	55,1	181,8	529,4	532,2	289,3
Li <sub>1,7</sub> Ny (i)	55,0	181,6	529,4	531,9	-
Li <sub>1,7</sub> Ny (ii)	54,3	181,3	-	530,9	289,8
Li <sub>1,7</sub> Ny (iii)	55,0	181,9	-	531,7	289,5
ZrO <sub>2</sub>	-	182,5	530,6	532,6	288,6

<sup>a</sup> Oxígeno correspondiente a la red de la circonia y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

<sup>b</sup> Oxígeno o carbono correspondiente a las especies carbonato

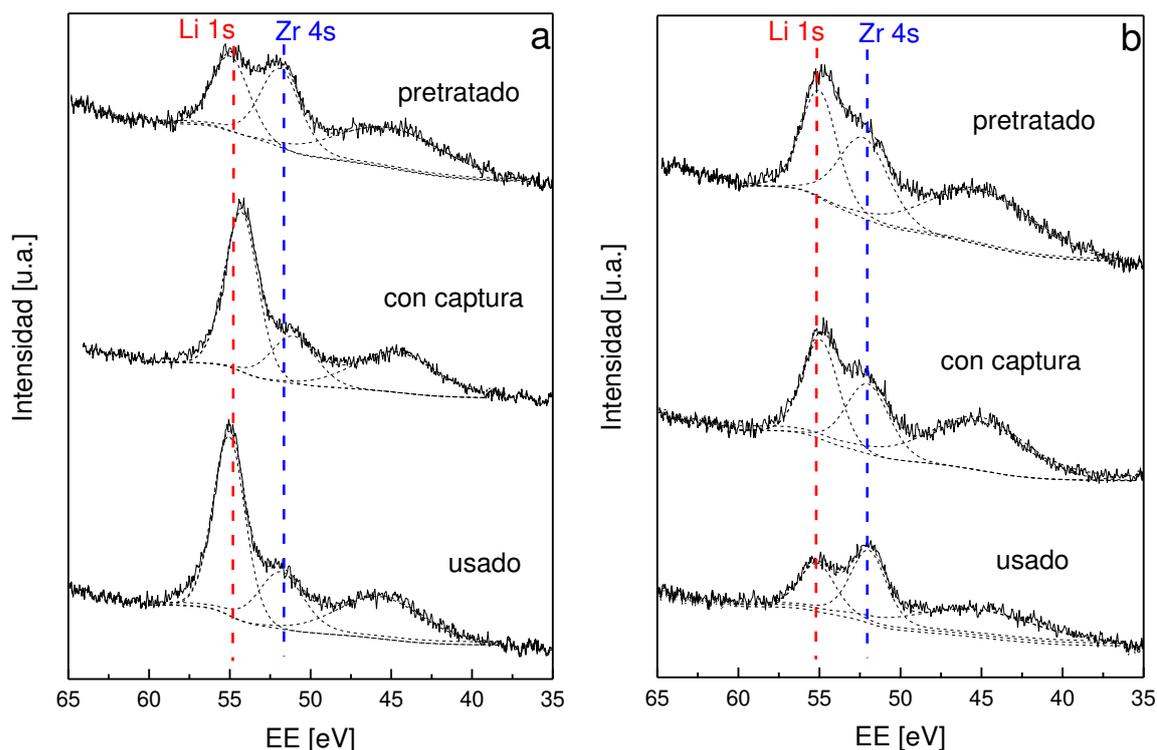
(i) Previo a la etapa de captura

(ii) Luego de la etapa de carbonatación

(iii) Luego de un ciclo completo de “captura/desorción”

Se observa que los valores de energía de enlace son coincidentes con aquellos reportados en el Capítulo 3. Cabe destacarse, sin embargo, que no se detecta la presencia de potasio superficial en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny. Este hecho podría estar relacionado con la menor concentración de este elemento respecto a K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr. Al igual que para los materiales sintetizados a partir

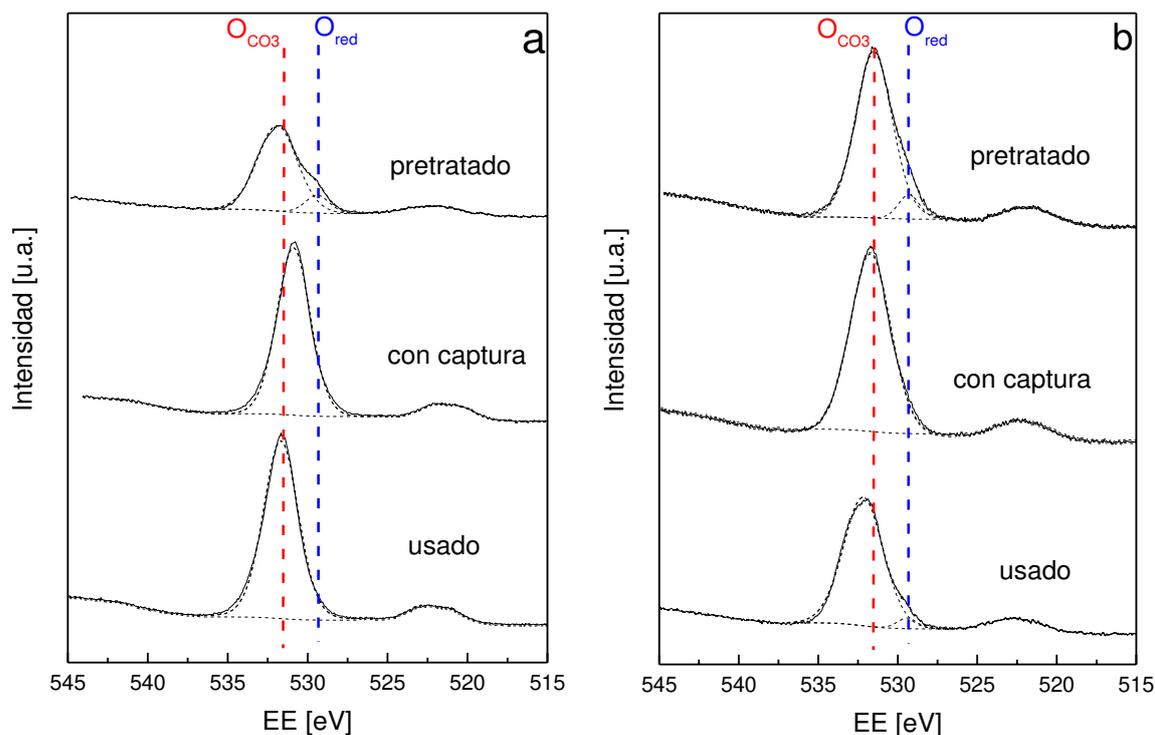
de circonia micrométrica, se visualiza nuevamente que la señal de Zr 3d<sub>5/2</sub> de la circonia se encuentra a menores EE. El desplazamiento de esta señal a mayores EE indicaría la formación de la fase Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en los sólidos sintetizados. En las Figuras 20a y 20b se muestran los espectros correspondientes a la región Li 1s-Zr 4s de Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny, donde pueden apreciarse los cambios de intensidades de estas especies luego de los distintos tratamientos. Adicionalmente, se presenta en la Tabla 6 la composición porcentual de cada uno de los elementos en la superficie de los sorbentes.



**Figura 20.** Espectros XPS de la región Li 1s y Zr 2p en Li<sub>1,7</sub>Ny (a) y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny (b) luego de diferentes tratamientos: pretratamiento (i), carbonatación (ii) y un ciclo completo de captura/desorción (iii)

Puede observarse que la concentración de litio superficial aumenta en el sólido sin dopar luego de las etapas de captura y en el material usado, mientras que la concentración de Zr disminuye. Este fenómeno fue previamente corroborado en los sólidos sintetizados a partir de circonia micrométrica. De modo contrario, el contenido de Li y Zr superficial en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny disminuyen en las muestras con captura y usada. Este comportamiento difiere de lo observado en K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr, cuyos porcentajes de Li y Zr se mantienen aproximadamente constantes.

Adicionalmente, se muestran en las Figuras 21a y 21b la evolución de las especies de oxígeno superficial en  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  luego de los distintos tratamientos. De acuerdo con las señales de oxígeno visualizadas en las figuras y el cálculo de los porcentajes superficiales (Tabla 6), la concentración de  $\text{O}_{\text{red}}$  es significativamente menor para  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  respecto a los sólidos presentados en el Capítulo 3.



**Figura 21.** Espectros XPS de la región O 1s en  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  (a) y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  (b) luego de diferentes tratamientos: pretratamiento (i), carbonatación (ii) y un ciclo completo de captura/desorción (iii)

Por otra parte, el porcentaje de Zr superficial en  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  es inferior al observado para los sólidos del Capítulo 3, al tiempo que las relaciones  $\text{Li/Zr}$  y  $\text{C/Zr}$  son significativamente mayores (Tabla 6). Sin embargo, debe notarse que la relación  $\text{C/O}$  no presenta una variación significativa respecto a los sólidos del capítulo precedente.

De acuerdo con estas observaciones, podría inferirse que las partículas estarían compuestas en la superficie principalmente por especies de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , producto de una conversión incompleta de los reactivos durante la etapa de síntesis. Este hecho es sustentado además por la menor cantidad de  $\text{O}_{\text{red}}$  superficial presente en las muestras. Esta segregación superficial de las especies de litio ha sido previamente observada en los materiales presentados en el

Capítulo 3, y podría estar relacionada con la menor energía libre superficial de este elemento [23].

**Tabla 6.** Composición elemental y relaciones atómicas de los materiales bajo diferentes tratamientos

	%Li	%Zr	%C <sub>CO3</sub> <sup>a</sup>	%O <sub>red</sub> <sup>b</sup>	%O <sub>CO3</sub> <sup>a</sup>	C/O	Li/Zr	C/Zr
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny (i) <sup>c</sup>	33	8	6	4	46	0,13	4,4	0,8
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny (ii) <sup>d</sup>	30	5	7	-	53	0,13	5,5	1,3
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,7</sub> Ny (iii) <sup>e</sup>	21	4	6	2	58	0,11	5,4	1,6
Li <sub>1,7</sub> Ny (i) <sup>c</sup>	29	6	-	6	44	-	4,9	-
Li <sub>1,7</sub> Ny (ii) <sup>d</sup>	35	2	11	-	49	0,23	19,3	6,0
Li <sub>1,7</sub> Ny (iii) <sup>e</sup>	35	2	13	-	49	0,27	19,2	7,3
ZrO <sub>2</sub>	-	25,6	24,5	40,1	9,7	0,40	-	0,4

<sup>a</sup> Oxígeno correspondiente a la red de la circonia y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

<sup>b</sup> Oxígeno o carbono correspondiente a las especies carbonato

(i) Previo a la etapa de captura

(ii) Luego de la etapa de carbonatación

(iii) Luego de un ciclo completo de “captura/desorción”

#### 4.9. Conclusiones

Se desarrollaron nuevos materiales basados en circonato de litio (con y sin potasio), sintetizados mediante impregnación húmeda de sales de carbonatos en una suspensión coloidal de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>. Para la preparación de estos sólidos se utilizó un exceso molar de circonia ya que, de acuerdo con lo observado en el Capítulo 3, la presencia de este compuesto ejerce un efecto positivo en sus propiedades de captura.

El análisis estructural permitió corroborar la presencia de la especie activa circonato de lito, además de circonia y distintos carbonatos. Se estudiaron las propiedades de captura mediante ensayos termogravimétricos, a diferentes presiones parciales de CO<sub>2</sub>, observándose una mayor velocidad y capacidad de captura en el sólido dopado con potasio.

Se estudió además el efecto de la temperatura de captura en la velocidad de carbonatación de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ , observándose un incremento de la velocidad de reacción conforme aumenta la temperatura entre 460°C-560°C. Sin embargo, la velocidad de captura disminuye a mayores temperaturas, fenómeno que estaría asociado a la disminución de la “fuerza impulsora” de la reacción. A medida que la temperatura de las isoterms se aproxima a la temperatura de equilibrio del sistema, la fuerza impulsora disminuye, produciendo menores velocidades de reacción. Adicionalmente, los ensayos de estabilidad mostraron que este sorbente es estable al menos por 30 ciclos de captura/desorción, y que logra mantener el 89% de su capacidad de captura inicial luego de ser sometido a una corriente de vapor de agua a 500°C durante 13 horas.

Se investigaron también las propiedades de regeneración en ambos materiales mediante ensayos termogravimétricos a diferentes temperaturas y atmósferas de  $CO_2$ . Se observó que la temperatura posee una mayor influencia en la velocidad de desorción de  $Li_{1,7}Ny$  respecto a  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ . Además, las propiedades de regeneración y captura de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  no presentan variaciones significativas con el aumento de la  $P_{CO_2}$  durante la etapa de regeneración. Por el contrario, la velocidad de captura de  $Li_{1,7}Ny$  disminuye considerablemente a medida que aumenta la concentración de  $CO_2$  en la etapa de regeneración del ciclo anterior.

Mediante espectroscopia laser Raman *operando* se monitoreó la evolución de las fases  $t-Li_2ZrO_3$ ,  $m-Li_2CO_3$  y  $m-ZrO_2$ , las cuales estarían regidas por la reacción de carbonatación, y se corroboró la presencia de la fase de carbonatos líquidos en el material dopado con potasio.

Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización y evaluación, la estabilidad en la eficiencia de captura estaría relacionada con la estabilidad estructural de los materiales. Finalmente, la mejora en las propiedades de captura del sorbente dopado con potasio podría asociarse a la disminución de las limitaciones difusivas en la capa de carbonatos, tanto debido a la formación de carbonatos fundidos como a un efecto promotor inherente a este metal alcalino.

Por último, puede inferirse que la utilización de circonia de menor tamaño de partícula tendría un efecto positivo en la eficiencia de captura de los sólidos, ya que el menor tamaño

de partícula en los sólidos generados disminuiría las limitaciones difusivas del proceso de captura.

#### 4.10. Bibliografía

- [1] J.-i. Ida, Y.S. Lin, Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1999-2004.
- [2] K.B. Yi, D.Ø. Eriksen, Low Temperature Liquid State Synthesis of Lithium Zirconate and its Characteristics as a CO<sub>2</sub> Sorbent, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 283-296.
- [3] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, D. Chen, Synthesis and CO<sub>2</sub> Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 6037-6046.
- [4] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Comparison study on strategies to prepare nanocrystalline Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-based absorbents for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 7 (2013) 297-302.
- [5] H.R. Radfarnia, M.C. Iliuta, Surfactant-Template/Ultrasound-Assisted Method for the Preparation of Porous Nanoparticle Lithium Zirconate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 9295-9305.
- [6] M.Y. Veliz-Enriquez, G. Gonzalez, H. Pfeiffer, Synthesis and CO<sub>2</sub> capture evaluation of Li<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 2485-2492.
- [7] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Citrate route to prepare K-doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents with excellent CO<sub>2</sub> capture properties, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 231-235.
- [8] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, High temperature sequestration of CO<sub>2</sub> using lithium zirconates, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 249-258.
- [9] E. Ochoa-Fernandez, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, D. Chen, Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO<sub>2</sub> Capture Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 434-442.
- [10] C. Wang, B. Dou, Y. Song, H. Chen, Y. Xu, B. Xie, High Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Based Sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 12744-12752.

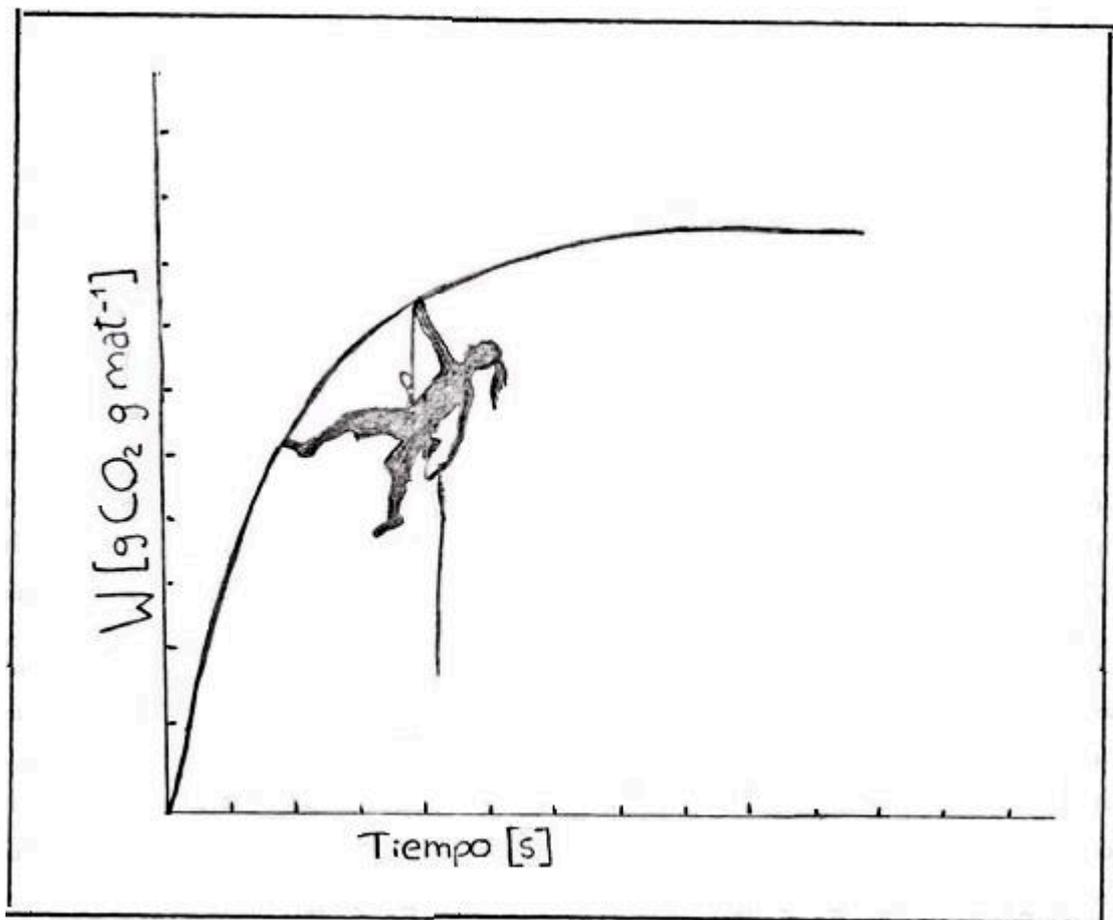
- [11] E. Ochoa-Fernández, T. Zhao, M. Rønning, D. Chen, Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO<sub>2</sub> Acceptors, *Journal of Environmental Engineering*, 135 (2009) 397-403.
- [12] R. Xiong, J. Ida, Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4377-4385.
- [13] T. Hirata, A. E., K. M., Infrared and Raman Spectroscopic Studies of ZrO<sub>2</sub> Polymorphs Doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994) 201-207.
- [14] Y.V. Baklanova, T.A. Denisova, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, I.R. Shein, R.B. Neder, N.V. Tarakina, Synthesis and characterisation of new MO(OH)<sub>2</sub> (M = Zr, Hf) oxyhydroxides and related Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> salts, *Dalton transactions*, 43 (2014) 2755-2763.
- [15] D. Barraza Jiménez, M.A. Escobedo Bretado, D. Lardizábal Gutiérrez, J.M. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Kinetic study and modeling of the high temperature CO<sub>2</sub> capture by Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> solid absorbent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2557-2564.
- [16] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 388-396.
- [17] A. Castillo Villa, J. Salinas Gutiérrez, C.J. Navarro Gómez, G.S. Aquino De los Rios, M. Rentería Villalobos, L. Cortés Palacios, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Kinetic study of the CO<sub>2</sub> desorption process by carbonated Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> solid absorbent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 17338-17343.
- [18] A. Biasin, C.U. Segre, M. Strumendo, CaCO<sub>3</sub> Crystallite Evolution during CaO Carbonation: Critical Crystallite Size and Rate Constant Measurement by In-Situ Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction, *Crystal Growth & Design*, 15 (2015) 5188-5201.
- [19] G. Pannocchia, M. Puccini, M. Seggiani, S. Vitolo, Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO<sub>2</sub> Using Lithium Zirconate Based Sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 6696-6706.
- [20] C.M. Phillippi, K.S. Mazdiyasi, Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs, *Journal of The American Ceramic Society*, 54 (1971) 254-258.
- [21] M.H. Brooker, J.B. Bates, Raman and Infrared Spectral Studies of Anhydrous Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *The Journal of Chemical Physics*, 54 (1971) 4788-4796.

[22] L-J. Chen, X. Cheng, C-J. Lin, C.-M. Huang, In-situ Raman spectroscopic studies on the oxide species in molten Li/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1475–1480.

[23] S. Zhang, Q. Zhang, C. Shen, Y. Ni, Y. Wu, Q. Wu, Z. Zhu, Self-Activation Mechanism Investigations on Large K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Doped Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>Sorbent Particles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 7292-7300.



# CAPÍTULO 5



**Materiales basados en circonatos mixtos de  
Li y Na**



## 4. Capítulo 5 – Materiales basados en circonatos mixtos de Li y Na

### 4.1. Resumen

El presente capítulo se centra en la evaluación del efecto del dopaje con sodio en las propiedades de captura de los sorbentes basados en Li. Por lo tanto, se sintetizaron materiales basados en circonatos mixtos Li/Na y Li/Na/K mediante impregnación húmeda, empleando una suspensión de nanopartículas de circonia y carbonatos de Li, Na y K. Se sintetizaron materiales con relaciones molares Li/Na de 3,6, 3 y 1. Se sintetizó además un sorbente dopado con potasio, manteniendo la relación Li/Na en 3,6 empleando en todos los casos, un exceso molar de  $ZrO_2$ . A partir de la caracterización por difracción de rayos X y espectroscopia Raman se observó la presencia de las fases  $t-Li_2ZrO_3$ ,  $m-Na_2ZrO_3$ ,  $m-ZrO_2$  y distintas fases carbonato, y se analizó la composición superficial por espectroscopia XPS. Las propiedades de captura/desorción fueron evaluadas mediante ensayos termogravimétricos, cuyos resultados indican que la presencia de sodio posee un efecto benéfico en la velocidad de captura, aunque en detrimento de sus propiedades de regeneración y estabilidad. Por otra parte, para este tipo de materiales, si bien el dopaje con potasio ejercería un efecto positivo en la velocidad inicial de captura, los porcentajes de captura al final de la etapa de captura son menores. Los sorbentes basados en LiNa y LiNaK mantuvieron el 71% de la capacidad inicial de captura.

Finalmente, se siguió por espectroscopia Raman *operando* la evolución de las especies involucradas en el proceso de captura/desorción, cuyos resultados estuvieron de acuerdo con lo observado mediante análisis termogravimétrico y las técnicas de caracterización.

### 4.2. Introducción

Si bien los circonatos de litio continúan siendo una alternativa viable en cuanto a la captura de  $CO_2$  a alta temperatura, su baja velocidad de reacción los posiciona en desventaja respecto a sorbentes con mejores cinéticas de carbonatación, por ejemplo, materiales basados en silicatos de litio o CaO [1-4]. Como se mencionó previamente, entre las estrategias para aumentar la velocidad de reacción, una de las más investigadas ha sido el dopaje con otros metales alcalinos, que durante la etapa de captura generarían mezclas de carbonatos fundidos, favoreciendo la difusión del  $CO_2$  en la capa de carbonatos, proceso que controlaría

la velocidad de reacción. Al respecto, varios autores han reportado el efecto positivo del agregado de potasio en este tipo de materiales [5-11]. Otra de las alternativas consiste en el empleo de sodio, sin embargo, esta estrategia ha sido poco estudiada [12-15]. La principal desventaja de sorbentes basados en  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se relaciona con la disminución de la capacidad de captura respecto a sorbentes basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , ya que la capacidad teórica de captura del circonato de sodio ( $0,23 \text{ g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ ) es un 20% inferior respecto a la del circonato de litio ( $0,28 \text{ g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ ). Algunos autores han estudiado las características estructurales y morfológicas de mezclas binarias de circonatos Li-Na [12, 14]. Para esta clase de materiales se han realizado, además, ensayos de captura de  $\text{CO}_2$ , aunque a presiones parciales de  $\text{CO}_2$  de 0,8 bar o mayores [14, 15]. Duan et al. [16] reportaron, de acuerdo con un análisis de simulación, que las mezclas binarias de circonatos de Li-Na poseen temperaturas de “turnover” (a  $p\text{CO}_2 = 0,1 \text{ bar}$ ) inferiores respecto al circonato de litio puro, siendo hasta  $100^\circ\text{C}$  menor cuando la relación Li-Na es 3:1. Sin embargo, no se han reportado hasta el momento pruebas de captura experimentales para esta clase de sorbentes a bajas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  (0,05 a 0,15 bar de  $\text{CO}_2$ ), que resultarían importantes a fin de evaluar su aplicabilidad en sistemas reales de operación (captura en gases de combustión y reacciones de reformado de hidrocarburos). Además, aún no se ha reportado ningún estudio detallado del proceso de desorción, el cual constituye una etapa crítica dentro del ciclo de captura/regeneración.

Por lo tanto, el presente capítulo tiene como objeto desarrollar materiales basados en circonatos de Li-Na y Li-Na-K, sintetizados mediante impregnación húmeda, con el fin de evaluar el efecto del Na en las propiedades de captura y regeneración. Se realizó la caracterización fisicoquímica de los materiales frescos mediante DRX, espectroscopia laser Raman y XPS. Se evaluaron sus propiedades de captura/regeneración mediante análisis termogravimétricos con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ , y se realizó una comparación de la eficiencia de captura respecto a los materiales basados en Li y K. Se estudió la estabilidad de los sorbentes en 20 ciclos de captura/desorción. Finalmente, por espectroscopia laser Raman *operando* se siguió la evolución de las fases presentes en los materiales durante un ciclo de captura/desorción.

### 4.3. Materiales sintetizados

Los materiales fueron sintetizados mediante el método de impregnación húmeda, empleando una suspensión coloidal de  $ZrO_2$  (marca Nyacol, tamaño de partícula: 15-20 nm, estabilizada en ácido acético) y carbonatos de litio, sodio y potasio, de acuerdo con lo descrito en la Sección 2.2.3. En la Tabla 1 se resumen la nomenclatura de los materiales, su composición y su capacidad de captura teórica.

**Tabla 1.** Nomenclatura, composición y capacidad de captura teórica de los sólidos

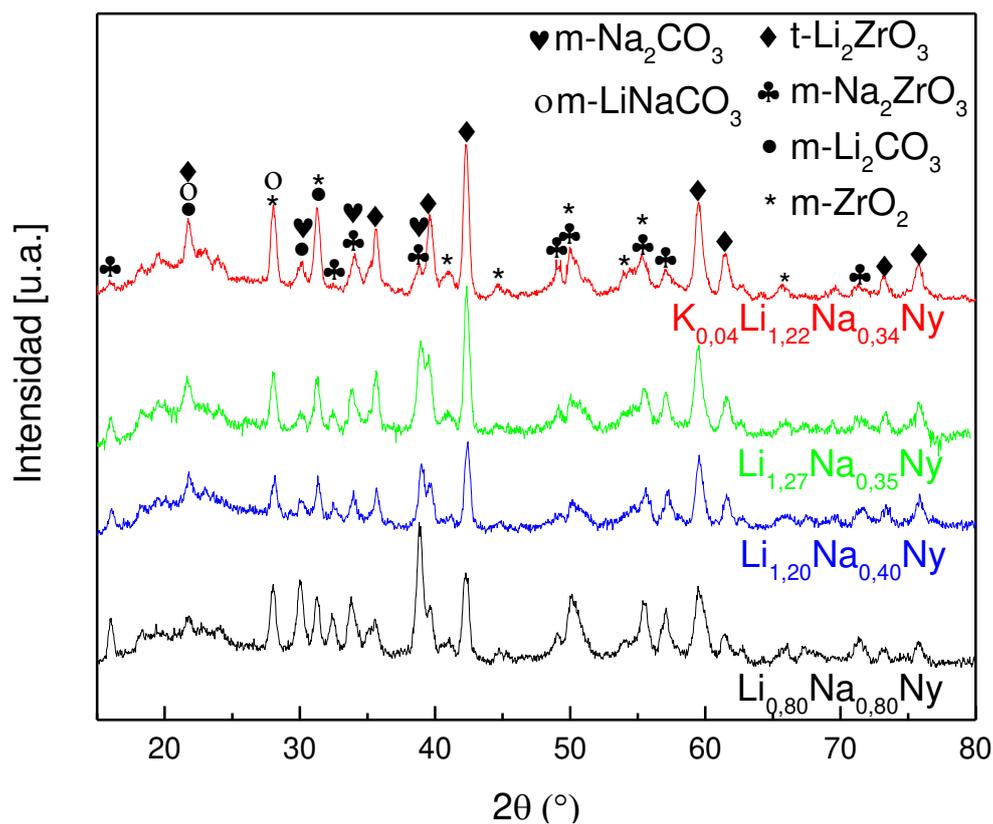
Material <sup>a</sup>	Relación molar Li/Na	Relación molar Li/Na/Zr y K/Na/Li/Zr	Capacidad de captura teórica (g CO <sub>2</sub> g mat <sup>-1</sup> )
Li <sub>1,20</sub> Na <sub>0,40</sub> Ny	3	0,6:0,2:1	0,229
Li <sub>1,27</sub> Na <sub>0,35</sub> Ny	3,6	0,63:0,18:1	0,233
K <sub>0,04</sub> Li <sub>1,22</sub> Na <sub>0,34</sub> Ny	3,6	0,02:0,6:0,17:1	0,219
Li <sub>0,80</sub> Na <sub>0,80</sub> Ny	1	0,4:0,4:1	0,220

<sup>a</sup> Los subíndices indican la relación molar entre cada metal alcalino y Zr y Ny indica el empleo de Nyacol como fuente de  $ZrO_2$

### 4.4. Caracterización estructural de materiales frescos

#### 4.4.1. Difracción de rayos X

A fin de obtener información acerca de la estructura y composición de los sólidos sintetizados, se los caracterizó mediante difracción de rayos X (Figura 1). Se observa que los tres sólidos presentan patrones de difracción similares, aunque las intensidades de los picos varían entre las muestras. La asignación de las señales de difracción fue realizada mediante la utilización de tarjetas JCPDS, de acuerdo con lo detallado en la Tabla 2. A partir de la observación de los difractogramas pudieron identificarse las fases m- $ZrO_2$ , m- $Na_2ZrO_3$ , t- $Li_2ZrO_3$ , m- $LiNaCO_3$ , m- $Na_2CO_3$  y m- $Li_2CO_3$ . La presencia de m- $ZrO_2$  está de acuerdo con el exceso de este compuesto empleado durante la etapa de síntesis.



**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X de los sorbentes sintetizados

Adicionalmente, se observa la presencia de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en su fase monoclinica, de acuerdo con lo reportado por Zhao et al. [17]. Dichos autores estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación durante la síntesis de circonatos de sodio nanocristalino, notando que la calcinación a temperaturas inferiores a  $800^\circ\text{C}$  conducía a la formación únicamente de  $\text{m-Na}_2\text{ZrO}_3$ , mientras que por encima de esa temperatura podría generarse también circonato de sodio hexagonal. Las señales asignadas a  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se corresponden con su fase tetragonal, a diferencia de lo reportado para otros materiales basados en circonatos de Li-Na [12, 14, 15], donde el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se encuentra en fase monoclinica. Esta diferencia podría deberse nuevamente a las temperaturas de calcinación utilizadas en cada caso. La calcinación de los sólidos presentados en este capítulo fue realizada a  $650^\circ\text{C}$ , mientras que la temperatura utilizada para los materiales reportados en la bibliografía es de  $900^\circ\text{C}$ . La fase  $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$  es estable hasta  $900^\circ\text{C}$ , temperatura por encima de la cual se estabiliza la fase monoclinica [18]. De acuerdo con las observaciones realizadas por Nakagawa et al. [19], los circonatos de litio con estructura tetragonal presentan mejores capacidades y velocidades de sorción, y son más estables durante los ciclos de captura/desorción. Las especies carbonato  $\text{m-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{m-Li}_2\text{CO}_3$

LiNaCO<sub>3</sub> y m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> podrían estar presentes, aunque sus señales principales coinciden con las asignaciones realizadas para las especies circonato y circonia.

**Tabla 2.** Principales señales de DRX y Raman presentes en los sólidos sintetizados

Especies	DRX		Regiones Raman (cm <sup>-1</sup> )	
	Tarjeta (N° ASTM)	Principales señales (°)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (<200, 1000-1100)	Zr-O, Li-O (170-700)
m-ZrO <sub>2</sub>	5-543	23,7;27,8;31,1; 48,9;49,9		178-190, 335-349, 381, 478, 616-637
t-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	41-324	21,2;30,1;35,3; 39,4;42,3;59,5; 61,5;73,0;75,5		250, 380, 578
m-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1-996	21,2;30,1;31,1; 35,3;39,4	127, 156, 194, 1090	
m-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70-292	31,1	1053	
m-LiKCO <sub>3</sub>	34-1148	21,2;27,8; 30,1;31,1	159, 1065	

En cuanto a las intensidades relativas de las especies presentes en los sólidos, puede observarse que éstas varían de acuerdo con la cantidad inicial de los reactivos de síntesis. De este modo, la relación t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, visualizada a partir los picos a 2θ= 59,4° y 57,1°; es mayor a medida de aumenta el contenido de litio. Para K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny se observa, además, que todas las señales correspondientes a m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> poseen una menor intensidad respecto a Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny, cuya relación molar Li/Na es también 3,6. De estas observaciones podría inferirse un efecto negativo del dopaje con potasio en la formación de la fase m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Por el contrario, las señales correspondientes a esta última poseen una mayor intensidad en Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny, cuyo contenido nominal de sodio es el mayor del grupo de materiales estudiado.

Cabe destacarse que no se detectaron otras fases circonato además de las de m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Sin embargo, durante la síntesis de los sólidos podrían generarse soluciones sólidas Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a distintas concentraciones de Li/Na, de acuerdo con lo observado por

Pfeiffer et al. para un sistema mixto Li/Na [12]. Los autores sintetizaron mezclas de circonatos con distintas proporciones Li/Na, y mediante DRX analizaron las fases presentes y sus parámetros estructurales, a partir de los cuales calcularon la solubilidad del Li en  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (30%), y de Na en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (10%). La inserción de Li o Na en las redes de circonatos produjo cambios en sus parámetros de red, lo cual podría derivar en propiedades de captura diferentes a la de los compuestos puros [12]. La proporción Li/Na utilizada para los materiales presentados en este capítulo oscila entre 3,6 y 1, por lo que podría esperarse que éstos estén compuestos por  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y soluciones sólidas derivadas de la inserción de iones Li y Na en las redes de circonatos.

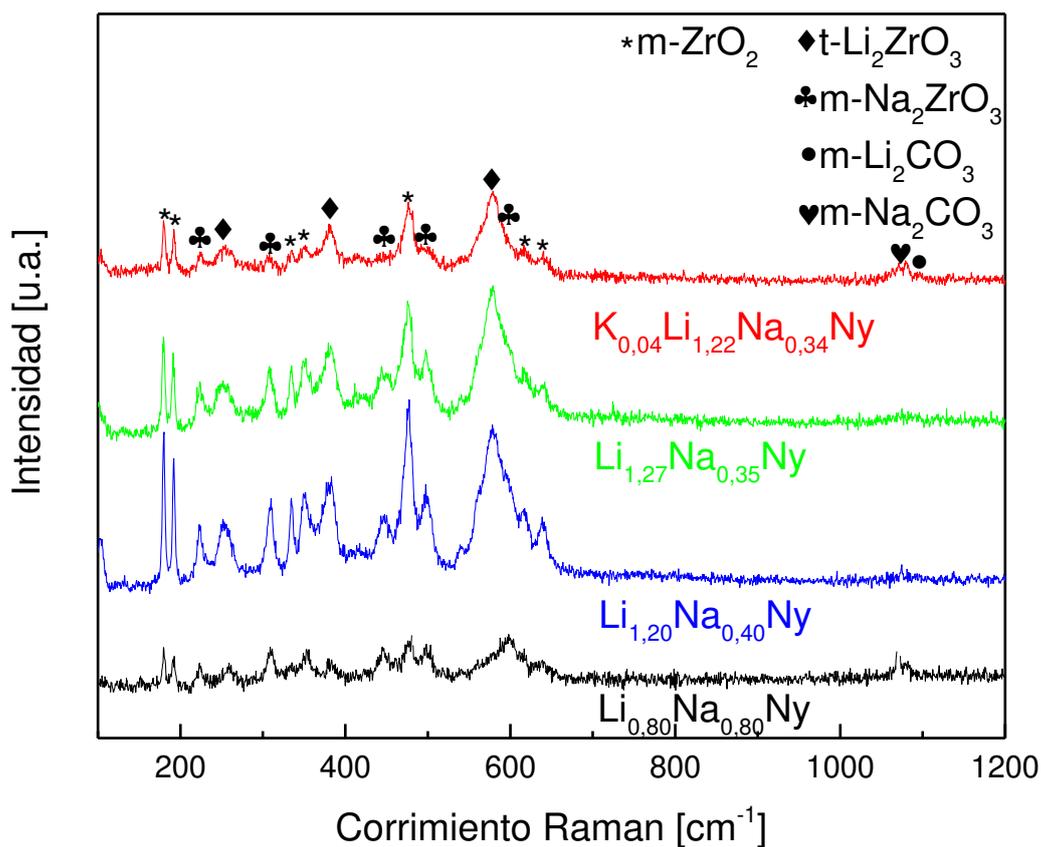
#### 4.4.2. Espectroscopia laser Raman

Se realizaron también medidas de espectroscopía laser Raman de los sorbentes frescos, a fin de monitorear las especies presentes luego de la síntesis y establecer una relación con los resultados observados previamente por difracción de rayos X (Figura 2).

Al igual que en los patrones de DRX, se observan las señales correspondientes a las fases t- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [20], m- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  [21], m- $\text{ZrO}_2$  [22], y distintas fases carbonato.

Si bien mediante difracción de rayos X no es posible realizar una asignación certera de las especies carbonato, la espectroscopia Raman es una técnica muy sensible a estos compuestos, y permite identificarlos de manera precisa. A diferencia de los espectros presentados para los materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (Capítulos 3 y 4), no se observa la señal característica de m- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ). En su lugar, aparecen picos a  $1070$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [23]. Adicionalmente, las señales observadas entre  $150\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponden a diferentes modos vibracionales de la red de la circonia [22], y vibraciones de los enlaces M-O y Zr-O de la red de circonatos (M=Li, Na) [20, 21].

De manera similar al estudio realizado por DRX, se realizó un análisis cualitativo de las relaciones de intensidad de las señales Raman, observándose resultados consistentes con aquellos obtenidos mediante la técnica de difracción. Tomando como referencia el doblete característico de la circonia ( $178\text{-}190\text{ cm}^{-1}$ ) y la señal principal de t- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , se observa el incremento de la fase circonato de litio conforme aumenta el contenido de Li en la muestra.



**Figura 2.** Espectros Raman de los sorbentes frescos

Por otra parte, para los sólidos cuya relación molar nominal Li/Na es 3,6;  $K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny$  presenta una mayor concentración de especies  $m-Na_2CO_3$  y las señales correspondientes a las especies circonato de sodio son menores en comparación con  $Li_{1,27}Na_{0,35}Ny$ . Este hecho podría indicar un efecto negativo del dopaje con potasio en la formación de especies circonato de sodio, en correspondencia con lo previamente observado por difracción de rayos X. Finalmente, en  $Li_{0,8}Na_{0,8}Ny$ , que posee la mayor concentración nominal de Na, se observa una mayor proporción de la fase  $m-Na_2ZrO_3$ , lo cual se condice con los resultados obtenidos por DRX.

#### 4.4.3. Espectroscopia XPS

La composición superficial de los sólidos fue analizada por espectroscopia XPS, y se relacionaron los resultados con los obtenidos mediante DRX y espectroscopia Raman. En la Tabla 3 se observan las energías de enlace de cada una de las especies. Al igual que para  $Li_{2,1}Zr$ ,  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$ ,  $Li_{1,7}Ny$  y  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  (Capítulos 3 y 4), la energía de enlace de Zr 3d<sub>5/2</sub>

se desplaza a menores eV, sugiriendo la formación de las especies circonato. Adicionalmente, las energías de enlace del C 1s en los sorbentes también difieren respecto a las obtenidas en la muestra de circonia. Para el caso de la circonia, podría tratarse de CO<sub>2</sub> fisisorbido, mientras que en el caso de las especies circonato, se formarían especies carbonatos superficiales.

**Tabla 3.** Energías de enlace (eV) de todos los elementos en las muestras dopadas y no dopadas bajo diferentes tratamientos

	<b>Li 1s</b>	<b>Na 1s</b>	<b>Zr 3d<sub>5/2</sub></b>	<b>O 1s<sub>red</sub></b>	<b>O 1s<sub>CO3</sub></b>	<b>CCO<sub>3</sub></b>
<b>K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny</b>	55,1	1071,5	181,9	-	531,6	289,7
<b>Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny</b>	54,6	1071,7	181,9	529,8	531,8	289,1
<b>Li<sub>1,20</sub>Na<sub>0,40</sub>Ny</b>	55,1	1071,3	181,9	-	531,7	289,3
<b>Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny</b>	54,7	1071,3	181,8	-	531,4	289,4
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	-	-	182,5	530,6	532,6	288,6

Se analizaron también las concentraciones superficiales elementales y se calcularon distintas relaciones entre elementos (Tabla 4). Puede observarse que las concentraciones elementales superficiales de Zr, CCO<sub>3</sub> y OCO<sub>3</sub> son similares a las de Li<sub>2,1</sub>Zr, K<sub>0,17</sub>Li<sub>2,1</sub>Zr, Li<sub>1,7</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny (Capítulos 3 y 4). La relación M/Zr superficial (relación entre la concentración total de metales alcalinos y Zr), es también similar en todos los materiales analizados en este trabajo, lo cual indicaría que su estructura es similar a pesar de las variaciones en la composición, observándose siempre la segregación de los metales alcalinos hacia la superficie. La relación C<sub>tot</sub>/O en Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny es similar a la de Li<sub>1,7</sub>Ny; sin embargo, en Li<sub>1,20</sub>Na<sub>0,40</sub>Ny y Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny, que poseen un mayor contenido de Na, esta relación se aproxima a la relación estequiométrica de la especie carbonato.

Por otra parte, para los materiales sin K, a medida que aumenta el contenido de litio en la muestra, aumenta tanto la composición superficial de este elemento como la relación Li/Na. Estos resultados son consistentes, además, con las observaciones realizadas por DRX y espectroscopia Raman, indicando que dicha tendencia se da tanto a nivel superficial como volumétrica. Sin embargo, en el sólido dopado con potasio se observa una notoria disminución de la concentración de litio superficial, como así también una menor relación Li/Na. Si bien la concentración de Li en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny es ligeramente inferior respecto

a  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  (cuya relación  $\text{Li}/\text{Na}$  es también 3,6), la concentración de  $\text{Li}$  superficial disminuye considerablemente. Esto podría indicar una segregación preferencial del potasio en la superficie del sólido. A pesar de que la concentración de  $\text{K}$  en el material es baja, su mayor volumen respecto al  $\text{Li}$  implicaría que la cantidad superficial de este último se vea significativamente disminuida, siendo la relación  $\text{Li}/\text{Zr}$  aproximadamente la mitad de la de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  (2,26 y 5,92 en el material dopado y sin dopar, respectivamente).

**Tabla 4.** Composición elemental y relaciones atómicas de los materiales bajo diferentes tratamientos

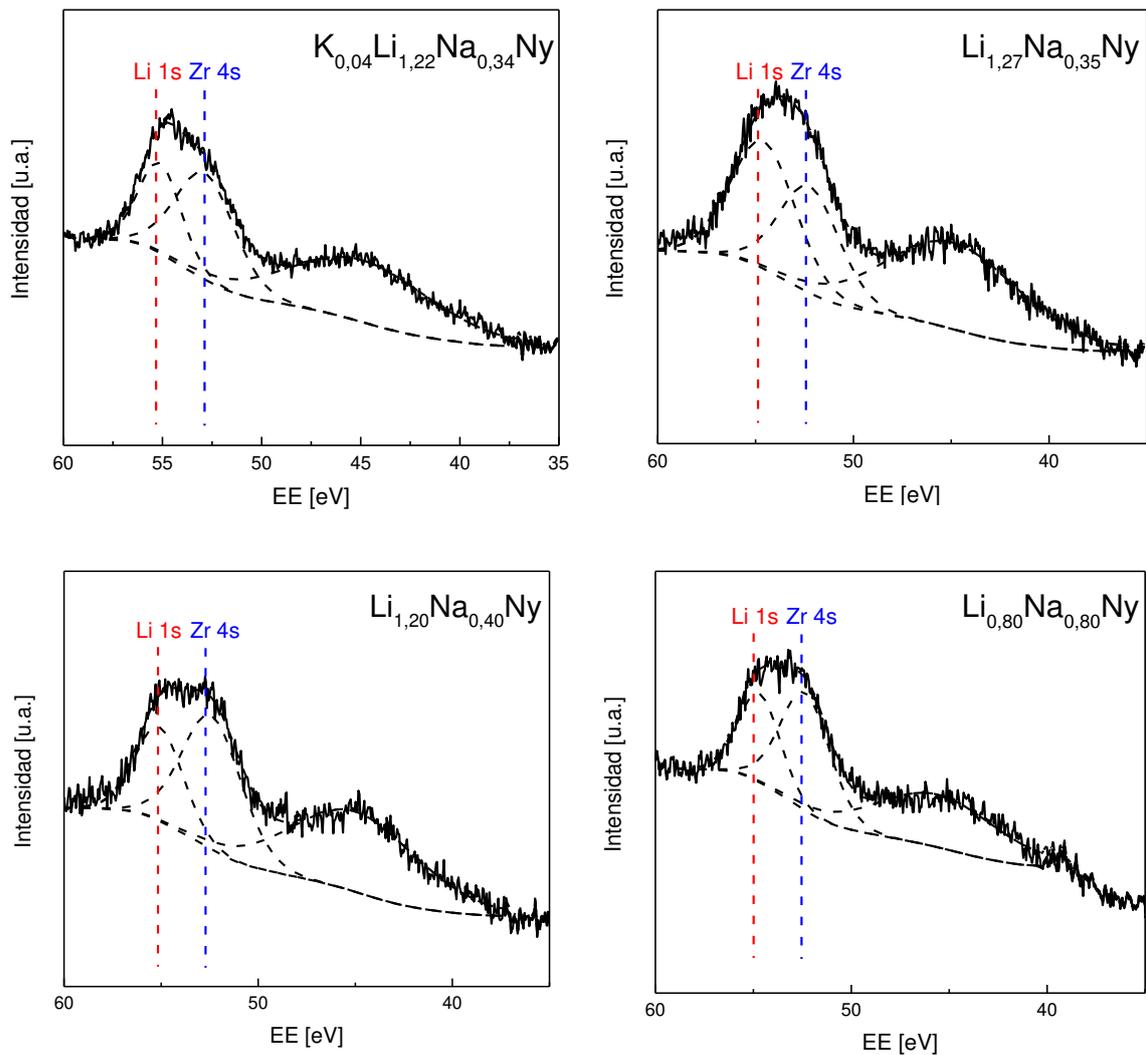
	%Li	%Zr	%C <sup>a</sup>	%O <sup>b</sup>	%Na	%K	C <sub>tot</sub> /O	Li/Na	M/Zr <sup>c</sup>
<b><math>\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}</math></b>	20	5	12	54	9	1	0,2	2,2	5,7
<b><math>\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}</math></b>	34	8	9	42	6	-	0,2	5,9	4,9
<b><math>\text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny}</math></b>	22	6	11	52	4	-	0,3	5,2	4,7
<b><math>\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}</math></b>	20	4	8	53	9	-	0,3	2,2	6,4

<sup>a</sup> correspondiente a la especie carbonato

<sup>b</sup> oxígeno total

<sup>c</sup> M= suma de las concentraciones de metales alcalinos

La variación de la concentración de  $\text{Li}$  superficial se evidencia también a partir de las señales de  $\text{Li}$  1s, particularmente de la relación de intensidades de  $\text{Li}$  1s y  $\text{Zr}$  4s, tal como se muestra en la Figura 3. Del mismo modo que para las relaciones tabuladas  $\text{Li}/\text{Zr}$ , se observa una menor área  $\text{Li}$  1s a medida que disminuye el contenido de  $\text{Li}$  en los sólidos sin  $\text{K}$  ( $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny} < \text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny} < \text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ ). Adicionalmente, puede observarse una clara diferencia entre las áreas asociadas a  $\text{Li}$  1s en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  y  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ , siendo notoriamente menor en el compuesto dopado con potasio.



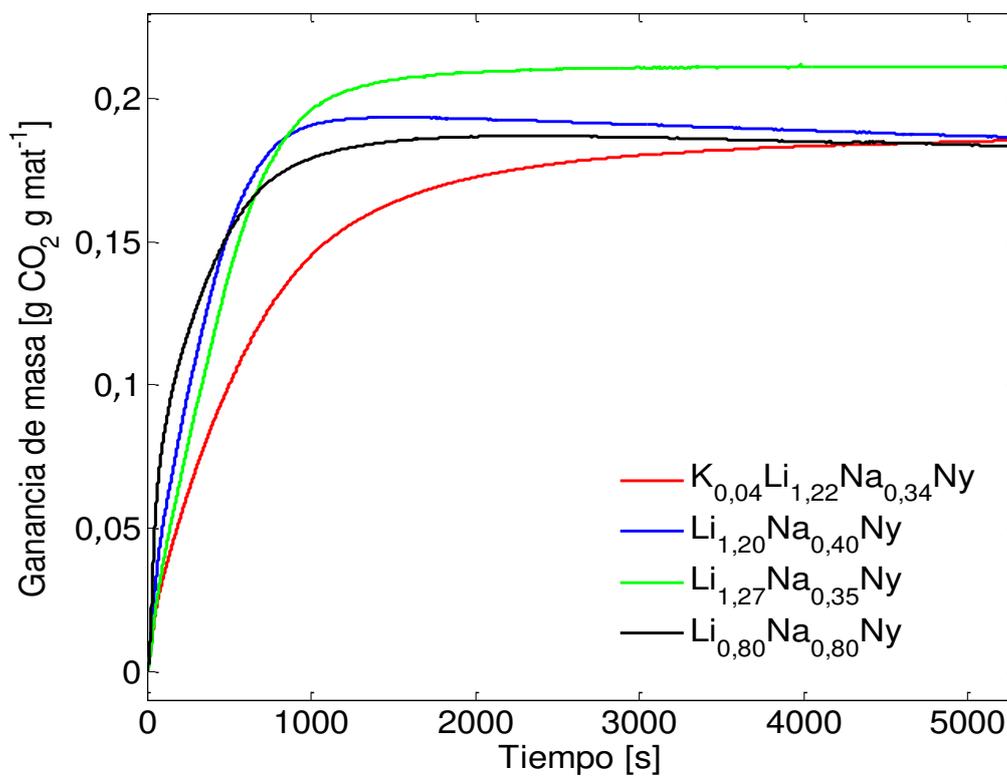
**Figura 3.** Espectros XPS de la región Li 1s-Zr 4s de los sólidos frescos

#### 4.5. Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en las propiedades de captura

##### 4.5.1. Evaluación de las propiedades de captura con 0,5 bar de CO<sub>2</sub>

A fin de evaluar el desempeño de los materiales bajo distintas condiciones de captura, se realizaron ensayos termogravimétricos con dos concentraciones de CO<sub>2</sub> diferentes. En primera instancia, se utilizó una  $p_{CO_2}$  de 0,5 bar. La temperatura de captura fue establecida en 500°C, mientras que la regeneración fue llevada a cabo en N<sub>2</sub> puro, calentando la muestra hasta 700°C (10°C min<sup>-1</sup>) y luego manteniendo la temperatura por 30 minutos. La  $p_{total}$  fue siempre 1 bar.

En la Figura 4 se presentan las curvas de ganancia de masa de  $\text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny}$ ,  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ ,  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  y  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ .



**Figura 4.** Curvas de ganancia de masa en función del tiempo. Condiciones de captura:  $T=500^{\circ}\text{C}$  y  $p_{\text{CO}_2}=0,5$  bar. Condiciones de regeneración:  $T=700^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2$ .  $p_{\text{total}}=1$  bar

Se observa que la capacidad de captura de los materiales luego de 90 minutos de reacción oscila entre el 80% y 90% de su capacidad teórica (Tabla 3). Todos los sólidos han alcanzado la saturación, a excepción de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ , cuya curva presenta una ligera pendiente positiva aun a 90 minutos de reacción, por lo que podría seguir capturando  $\text{CO}_2$ . Del grupo de materiales evaluados,  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  mostró la mejor eficiencia de captura, alcanzando el 90% de su capacidad teórica. Sin embargo,  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ , que posee la misma relación molar Li/Na (3,6), presenta una menor eficiencia y, como se mencionó previamente, no ha alcanzado la saturación al final de la etapa de captura, debido a su menor velocidad de reacción. Este comportamiento difiere respecto a los materiales  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ , donde se observa una clara influencia positiva de la adición de potasio en la velocidad de captura.

En la Tabla 3 se muestran las velocidades iniciales de captura, calculadas de acuerdo a lo descrito en la Sección 4.5.1. Puede observarse que la velocidad de captura aumenta a medida que disminuye la relación molar Li/Na, es decir, aumenta el contenido de Na en la muestra. Adicionalmente, las dos muestras con idéntica relación Li/Na,  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ , poseen velocidades iniciales de captura muy similares, por lo que el dopaje con potasio no ejercería un efecto positivo en la cinética de captura al inicio de la reacción en estas condiciones de captura ( $500^\circ\text{C}$  y  $p_{\text{CO}_2}=0,5$  bar). Sin embargo, a medida que avanza la reacción, la velocidad de captura en el compuesto dopado con K disminuye, y al final de la etapa de captura éste no ha aún alcanzado la saturación. La menor velocidad de reacción de este sólido podría relacionarse con la menor concentración de  $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ , observada por DRX y espectroscopia Raman en las secciones precedentes.

En términos absolutos, el material que posee la mejor capacidad de captura es  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ , siendo ésta de  $0,21$  g  $\text{CO}_2$  g  $\text{mat}^{-1}$ , lo cual está de acuerdo con su mayor contenido de litio.

**Tabla 5.** Velocidades iniciales de captura. Condiciones de captura:  $500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{CO}_2}=0,5$  bar.  $p_{\text{total}}=1$  bar

Material	Relación molar Li/Na	Velocidad de captura <sup>a</sup> (wt% s <sup>-1</sup> )	% de captura <sup>b</sup>
$\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$	3,6	0,25	90
$\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$	3,6	0,26	84
$\text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny}$	3	0,29	81
$\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$	1	0,82	83

<sup>a</sup> Velocidad de captura= [g  $\text{CO}_2$ /( g material \* segundo)\*100]

<sup>b</sup> respecto a la capacidad de captura teórica de cada material

Estas observaciones están de acuerdo con lo reportado previamente por Gamboa et al. [14], quienes analizaron el efecto del dopaje con Li en materiales basados en  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Para el grupo de sólidos estudiado por estos autores, se observa que el aumento de la proporción de litio está asociado con una disminución de la velocidad de captura, aunque la cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado aumenta levemente en las condiciones de captura ensayadas. Este aumento de la velocidad de reacción conforme aumenta el contenido de sodio podría ser explicado

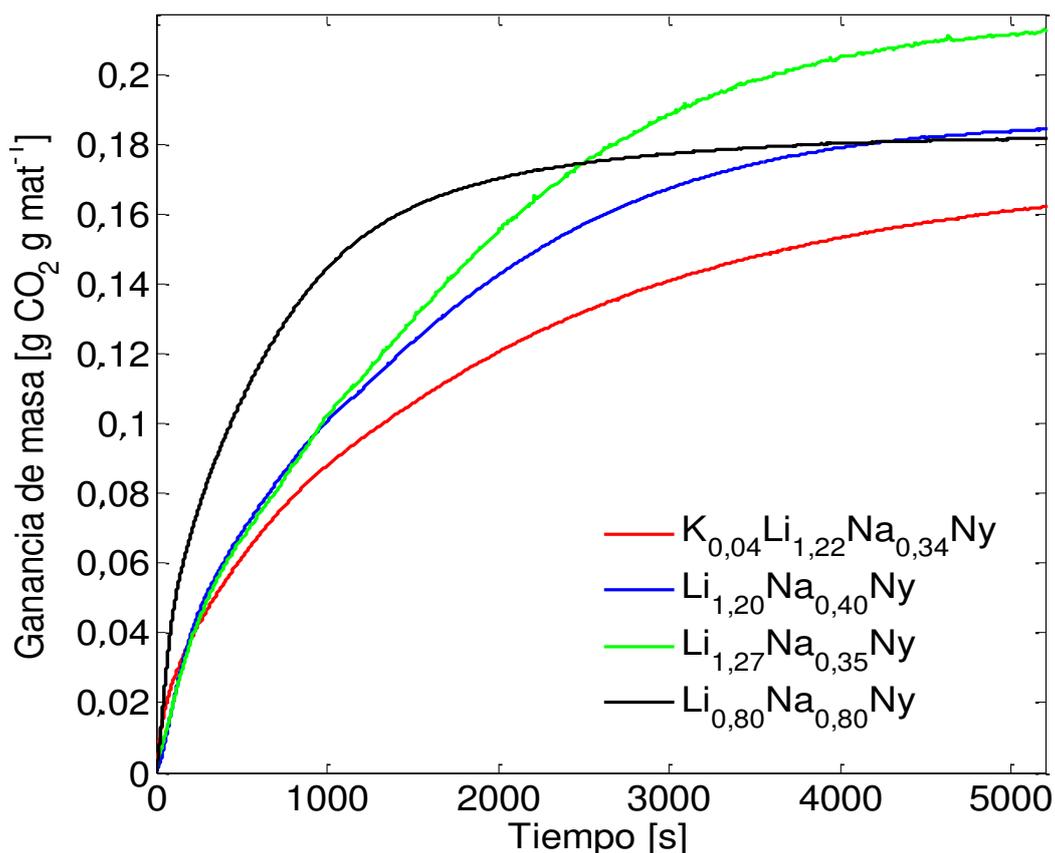
desde el comportamiento observado para los materiales puros. En el caso de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , el proceso de captura estaría controlado por la difusión de  $\text{CO}_2$  en la capa de carbonatos [24]. Sin embargo, la captura de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  estaría controlada químicamente, de acuerdo con los resultados reportados por Barraza et al. [25]. Por lo tanto, mientras mayor sea el contenido de sodio de los materiales, menores serán las limitaciones difusivas de la capa de carbonato. Por otra parte, debe mencionarse que, aún en materiales compuestos por  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  dopados con K, donde gracias a la presencia de carbonatos fundidos la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la capa de carbonatos deja de ser la etapa controlante de la velocidad [5], la cinética de captura de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sigue siendo menor a la de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . La mayor velocidad de reacción de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  respecto a  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  podría estar fundada en la mejor movilidad de los iones Na en el esqueleto cerámico, constituido por cadenas  $(\text{ZrO}_3)_2$  [12]. Aunque ambos circonatos poseen la misma estequiometría elemental, su estructura cristalina es diferente.  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  posee una estructura más empacada que  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Más específicamente,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  posee una estructura lamelar, donde los átomos de sodio se localizan entre las capas de  $(\text{ZrO}_3)_2$ . Sin embargo, en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  los átomos de Li se encuentran en canales estrechos [12]. De acuerdo con estas observaciones, el Na poseería una movilidad iónica mayor respecto al Li, lo cual se asociaría con su mayor velocidad de reacción.

Por lo tanto, la velocidad global de reacción en los materiales Li/Na presentados en este capítulo dependería de la proporción de cada uno de los circonatos presentes.

#### *4.5.2. Evaluación de las propiedades de captura con 0,1 bar de $\text{CO}_2$*

Las propiedades de captura de los materiales fueron también evaluadas con una menor concentración de  $\text{CO}_2$ . Para estos ensayos se utilizó una  $p_{\text{CO}_2} = 0,1$  bar durante la etapa de captura, manteniéndose las demás condiciones de captura y desorción constantes respecto a los ensayos de la sección previa.

En la Figura 5 se muestran las curvas de ganancia de masa de  $\text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny}$ ,  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ ,  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  y  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$  en las condiciones evaluadas. Adicionalmente, en la Tabla 5 se presentan las velocidades iniciales de captura y el porcentaje de captura luego de 90 minutos de reacción para todos los materiales.



**Figura 5.** Curvas de ganancia de masa en función del tiempo. Condiciones de captura:  $T=500^{\circ}C$  y  $p_{CO_2} = 0,1$  bar. Condiciones de regeneración:  $T=700^{\circ}C$  en  $N_2$ .  $p_{total} = 1$  bar

Puede observarse que las velocidades de captura presentan la misma tendencia tanto a 0,5 bar como 0,1 bar de  $CO_2$ , siendo mayores a medida que aumenta el contenido de Na en las muestras. Debe notarse que, en coincidencia con sus relaciones molares Li/Na, la velocidad inicial de reacción de  $Li_{0,80}Na_{0,80}Ny$  (Li/Na=1) es aproximadamente 3 veces mayor respecto a  $Li_{1,20}Na_{0,40}Ny$  (Li/Na=3) tanto a 0,5 como a 0,1 bar de  $CO_2$ . Cabe destacarse, además, que la velocidad inicial de reacción de  $K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny$  es la que menos decrece, pasando de 0,26 a 0,19 wt%  $seg^{-1}$  cuando la  $p_{CO_2}$  disminuye de 0,5 a 0,1 bar de  $CO_2$ . En el caso de los demás sólidos, el decrecimiento de la velocidad inicial es mucho más marcado. Esto podría indicar un efecto positivo del dopaje con potasio en la velocidad inicial de reacción, el cual se torna notorio a medida que disminuye la concentración de  $CO_2$ . Este efecto ha sido previamente observado para los  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  y  $K_{0,17}Li_{2,1}Zr$  y otros sólidos basados en circonato de litio [5, 7, 11], como así también para  $Na_2ZrO_3$  dopado con potasio [26], indicando que el potasio posee una influencia positiva en la velocidad inicial de carbonatación en distintas especies circonato. Sin embargo, se observa un marcado

decrecimiento de la velocidad a mayores tiempos de reacción, el cual es más notorio a menor  $p_{CO_2}$ . El porcentaje de  $CO_2$  capturado por  $K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny$  disminuye de 84% a 75% cuando la  $p_{CO_2}$  pasa de 0,5 a 0,1 bar, mientras que los demás sólidos alcanzan la misma capacidad de captura en ambas condiciones. Esta menor velocidad de reacción conforme avanza la etapa de captura podría estar asociada al menor contenido de  $m-Na_2ZrO_3$ , tal como fue observado por DRX y espectroscopia Raman.

**Tabla 5.** Velocidades iniciales de captura. Condiciones de captura: 500°C,  $p_{CO_2}=0,1$  bar.  $p_{total}=1$  bar

Material	Relación molar Li/Na	Velocidad de captura <sup>a</sup> (wt% s <sup>-1</sup> )	% de captura <sup>b</sup>
$Li_{1,27}Na_{0,35}Ny$	3,6	0,08	90
$K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny$	3,6	0,19	75
$Li_{1,20}Na_{0,40}Ny$	3	0,11	80
$Li_{0,80}Na_{0,80}Ny$	1	0,30	83

<sup>a</sup> Velocidad de captura= [g  $CO_2$ /(g material \* segundo)\*100]

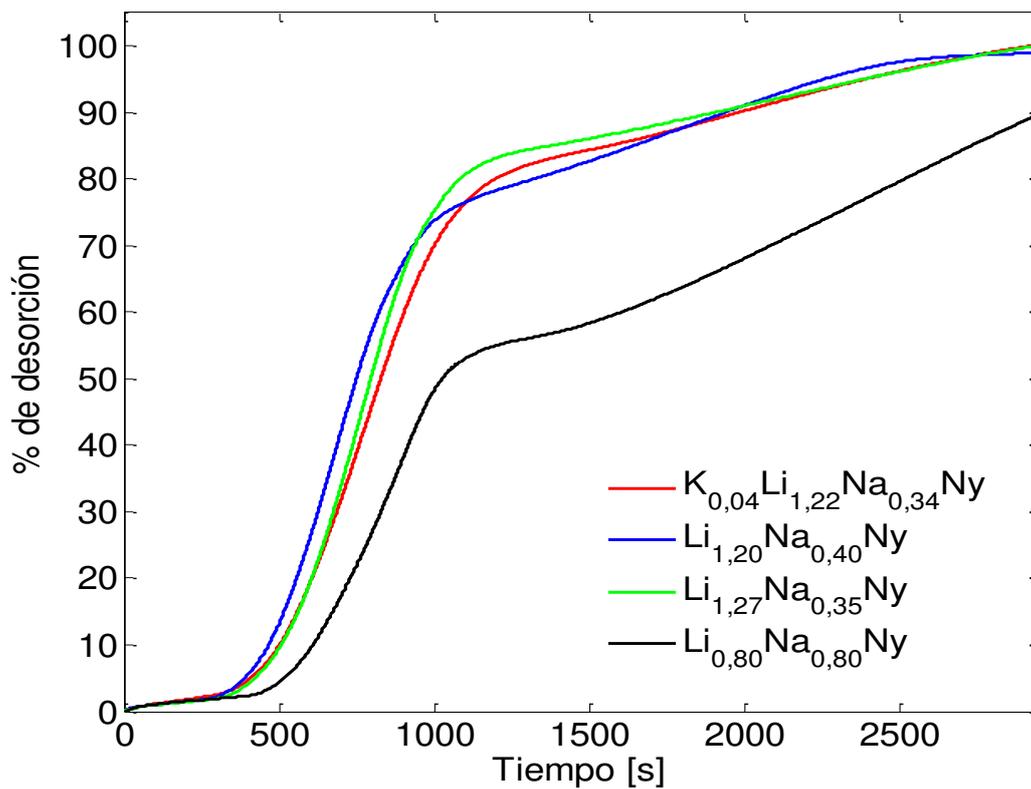
<sup>b</sup> respecto a la capacidad de captura teórica de cada material

Todas las velocidades iniciales decrecieron conforme lo hizo el contenido de  $CO_2$  en la corriente de alimentación, indicando una dependencia de la velocidad de reacción con la  $p_{CO_2}$ .

Debe destacarse que, hasta el momento no se han reportado en la bibliografía análisis de propiedades de captura en circonatos de Li/Na a las concentraciones de  $CO_2$  habitualmente presentes en los gases de combustión en plantas generadoras de energía ( $p_{CO_2}$  entre 0,05-0,15 bar), o en las reacciones de reformado. Por lo tanto, las buenas propiedades de captura demostradas por estos sólidos a  $p_{CO_2}=0,1$  bar, los posicionan como buenos candidatos para la captura de  $CO_2$  en este tipo de procesos.

#### 4.6. Evaluación de las propiedades de regeneración

Se evaluaron las propiedades de desorción de los sólidos mediante ensayos termogravimétricos. En este caso, se graficaron las curvas de pérdida de masa como porcentaje (%) de desorción en función del tiempo (Figura 6). Este % de desorción está referido a la cantidad total de CO<sub>2</sub> capturado por cada material durante la etapa de captura, y podría expresarse como  $[\Delta m_{\text{desorción}} / -\Delta m_{\text{captura}}] * 100$ , donde  $\Delta m$  denota la variación entre la masa del material a un determinado tiempo y la masa al inicio de la etapa. De este modo, se observa que  $\text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny}$ ,  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  logran regenerarse completamente luego de 50 minutos (3000 segundos), liberando todo el CO<sub>2</sub> capturado en la etapa precedente. Sin embargo,  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$  alcanza solamente el 90% de desorción al final de la etapa de regeneración.



**Figura 6.** Curvas de porcentaje de desorción, expresadas como  $[\Delta m_{\text{desorción}} / -\Delta m_{\text{captura}}] * 100$

Debe notarse, además, que todas las curvas poseen un perfil de desorción similar, incluyendo dos estadios con distintas velocidades de regeneración. Todos los materiales presentan una

velocidad inicial de desorción similar (primer estadio). Luego de alcanzado determinado porcentaje de desorción, se produce un quiebre en la curva, y la velocidad disminuye considerablemente (segundo estadio). Finalmente, hacia el final de la etapa de regeneración, la velocidad de desorción se aproxima a cero. La presencia de más de un estadio de regeneración podría asociarse a la decarbonatación de las distintas especies circonato presentes en los materiales, como fue también observado por Gamboa et al. [14]. De acuerdo con López-Ortiz et al. [27] la velocidad de regeneración de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a  $780^\circ\text{C}$  es un orden de magnitud menor respecto a la de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Adicionalmente, se ha observado que la cinética de desorción de ambos circonatos es fuertemente dependiente de la temperatura y estaría gobernada químicamente [28, 29]. Por lo tanto, a partir de estos resultados y de la comparación con los perfiles de desorción de  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  (Capítulo 4), podría asociarse la pendiente inicial de regeneración a la decarbonatación de especies  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ , mientras que la segunda parte de la curva correspondería a la desorción de  $\text{CO}_2$  en  $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ , siendo ambos estadios regidos químicamente.

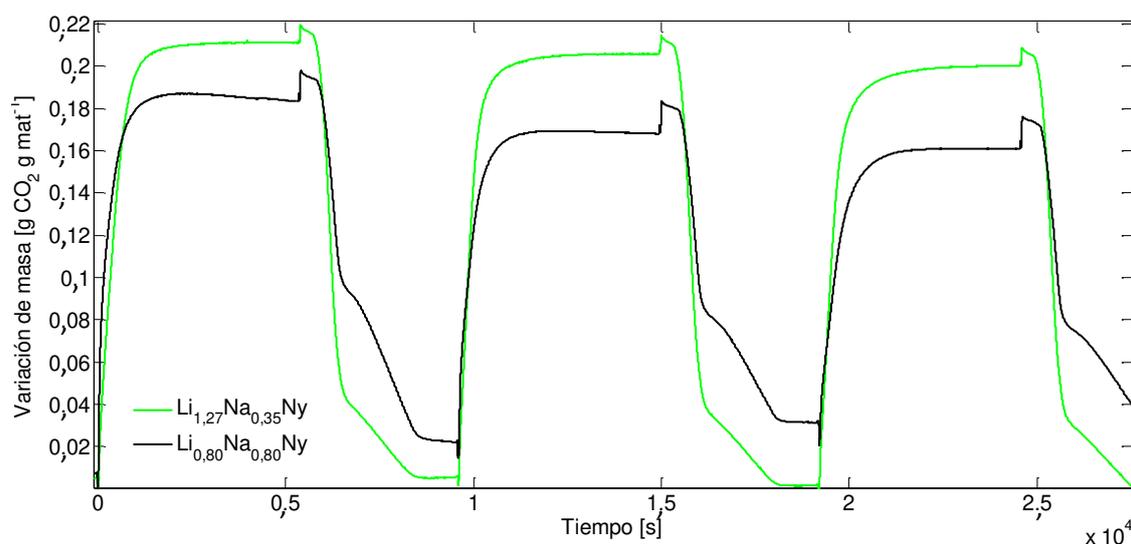
Si bien todos los sorbentes presentan un perfil de desorción similar, el porcentaje de  $\text{CO}_2$  desorbido al final del primer estadio es menor para  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ , y no logra regenerarse completamente bajo las condiciones de desorción empleadas. Un comportamiento similar fue reportado por Gamboa et al. [14] quienes observaron que a medida que aumenta el contenido de sodio en los materiales, la cinética de desorción es menor.

Los demás sólidos presentan perfiles de regeneración similares, indicando que el mayor contenido de litio favorece su regeneración en condiciones más suaves (menores temperaturas). Finalmente, de la comparación entre  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ , se infiere que el dopaje con potasio no ejercería un efecto benéfico en las propiedades de regeneración.

#### **4.7. Evaluación de los materiales en tres ciclos de captura/desorción**

Debido a que la regeneración de  $\text{Li}_{0,8}\text{Na}_{0,8}\text{Ny}$  no fue completa durante la etapa de desorción, se decidió realizar un ensayo de TGA durante tres ciclos consecutivos de captura/desorción, a fin de corroborar si esta tendencia se mantiene. En la Figura 7 se muestran los 3 ciclos de captura/desorción para este material. A modo de comparación, se incluye en la figura el mismo ensayo realizado para  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ .

Puede observarse que  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$  mantiene la misma tendencia, y en ninguno de los ciclos logra desorber el total de  $\text{CO}_2$  capturado en la etapa precedente. Por lo tanto, la masa inicial en cada etapa de captura aumenta conforme se suceden los ciclos, debido a las especies carbonato acumuladas en el material. Adicionalmente, la ganancia de masa disminuye en cada ciclo, siendo de 0,183; 0,153 y 0,140  $\text{g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$  en el primer, segundo y tercer ciclo, respectivamente. La disminución de la capacidad de captura podría estar relacionada con la menor concentración de especies circonato disponibles, debido a la regeneración incompleta del material, como así también a la formación de una solución sólida  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{ZrO}_3$ , cuyas propiedades de captura serían diferentes [12]. Por el contrario,  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  presenta una tendencia mucho más estable. Este sólido presenta un porcentaje de regeneración mayor durante cada etapa de desorción, y se observa una sutil pérdida de capacidad de captura conforme avanzan los ciclos.

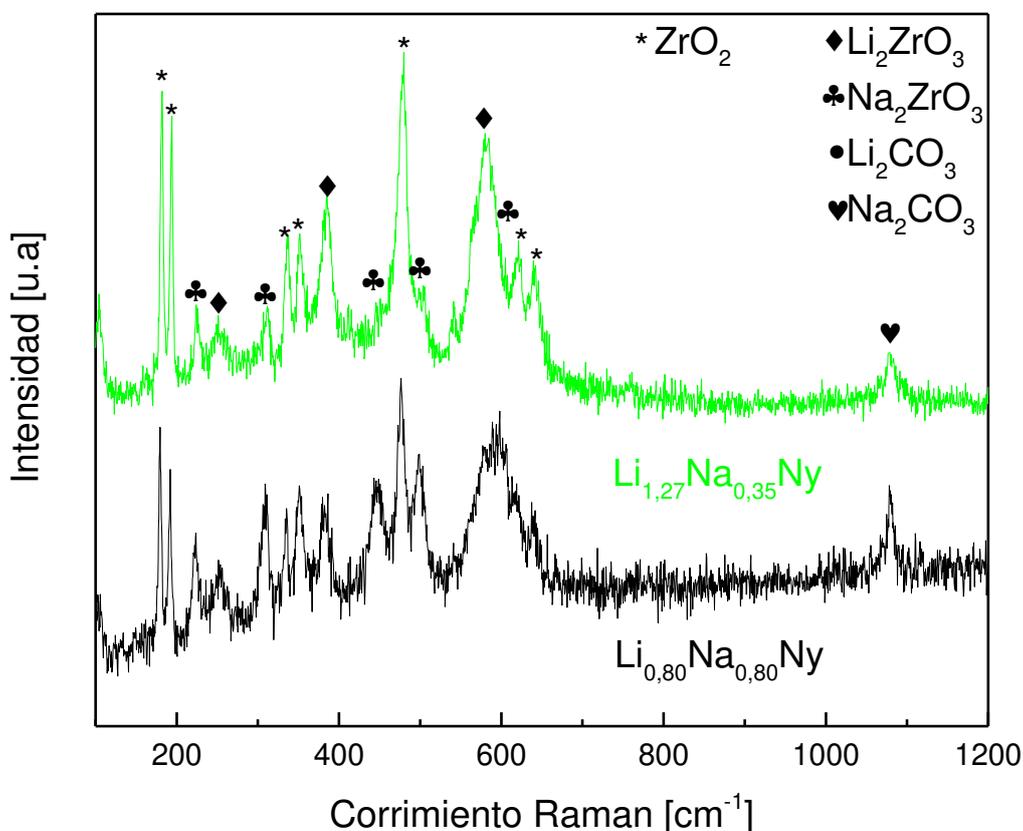


**Figura 7.** Curvas de variación de masa ( $\text{g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ ) en función del tiempo de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  y  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$  durante 3 ciclos de captura/desorción. Captura:  $500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ bar}$ .

Desorción:  $700^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  puro.  $p_{\text{total}} = 1 \text{ bar}$

Estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman de los materiales luego de los 3 ciclos (Figura 8), donde se visualizan variaciones de intensidad en las fases respecto a los espectros de las muestras frescas. Para ambos materiales, la fase  $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$  disminuye mientras que las fases  $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$  y  $m\text{-ZrO}_2$  aumentan, aunque este fenómeno es más marcado en el caso de  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ . La presencia de carbonato de sodio junto con la menor intensidad de la fase  $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$  indicarían que la

regeneración del circonato de sodio no es completa, lo cual se condice con el aumento progresivo de la masa al inicio de cada ciclo masa observado por TGA para  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ .



**Figura 8.** Espectros Raman de los materiales luego de 3 ciclos de captura/desorción

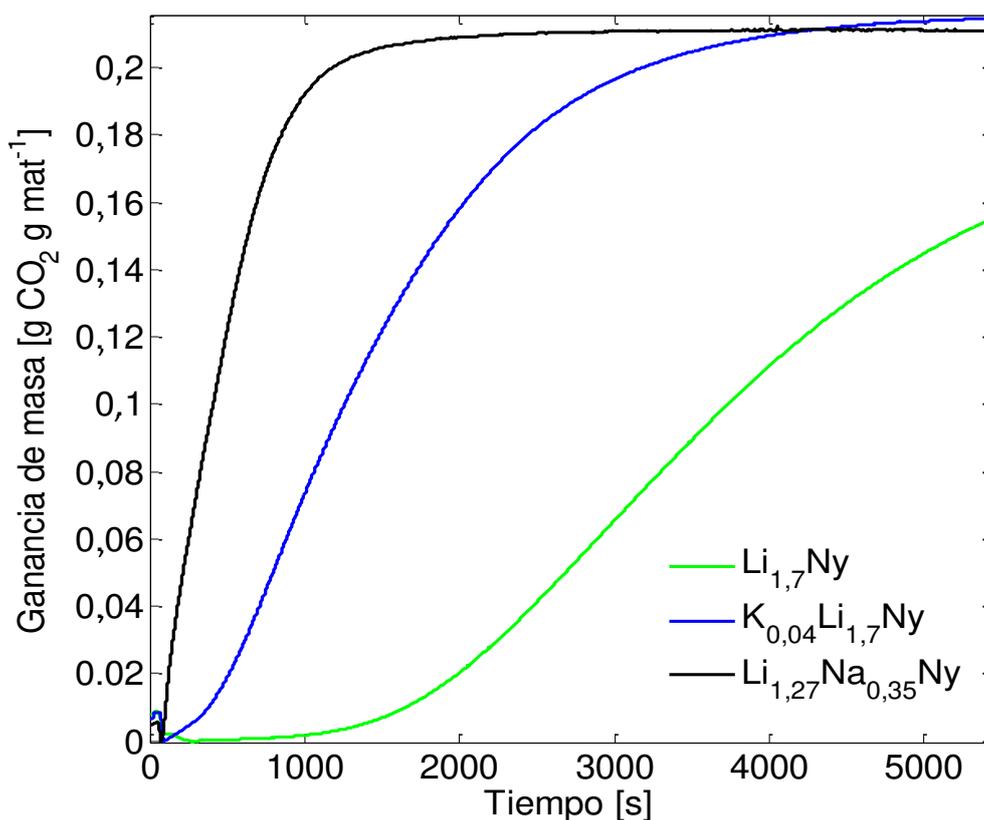
#### 4.8. Efecto de los distintos metales alcalinos en la eficiencia de los sorbentes

##### 4.8.1. Comparación de las propiedades captura

De acuerdo con la evaluación de las propiedades de captura y regeneración, podría considerarse a  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  como el mejor material del grupo de sólidos sintetizados en este capítulo, ya que presenta un buen balance entre capacidad/velocidad de captura y mostró, además, buenas propiedades de regeneración.

Por tal motivo, se decidió comparar sus propiedades de captura con las de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  (Capítulo 4), a fin de realizar una comparación general entre los sólidos sintetizados a partir de  $\text{ZrO}_2$  de tamaño nanométrico y evaluar el efecto de los distintos metales alcalinos.

En la Figura 9 se observan las curvas de ganancia de masa en función del tiempo para estos 3 materiales, obtenidas de los ensayos termogravimétricos a 500°C y  $p_{CO_2}=0,5$  bar. Puede observarse que la velocidad de captura es significativamente mayor en el material que contiene Na, evidenciando el ya mencionado efecto positivo de este metal en la velocidad de captura.



**Figura 9.** Ganancia de masa ( $\text{g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ ) en  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ ,  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ .  
Condiciones de captura: 500°C,  $p_{CO_2}=0,5$  bar.  $p_{total} = 1$  bar

De acuerdo con los valores calculados, velocidad inicial de captura de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  es 7,5 veces mayor que la de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  (0,25 vs. 0,03  $\text{g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ ). Adicionalmente, la velocidad de  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  es cercana a 0, y no se observa prácticamente ganancia de masa hasta los 100 segundos. Luego de 5300 segundos,  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  ha capturado sólo 0,15  $\text{g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ , mientras que  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  ha alcanzado ya la saturación a los 2000 segundos de captura. Por su parte,  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  ha alcanzado aproximadamente el 95% de su capacidad teórica al final de la etapa.

Las capacidades de captura obtenidas para  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  son muy similares (0,22 y 0,23  $\text{CO}_2$  g mat<sup>-1</sup>, respectivamente). Sin embargo, el sólido dopado con Na alcanza la saturación en un tiempo mucho menor gracias a su mayor velocidad de captura, evidenciando una notable mejora respecto a  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ .

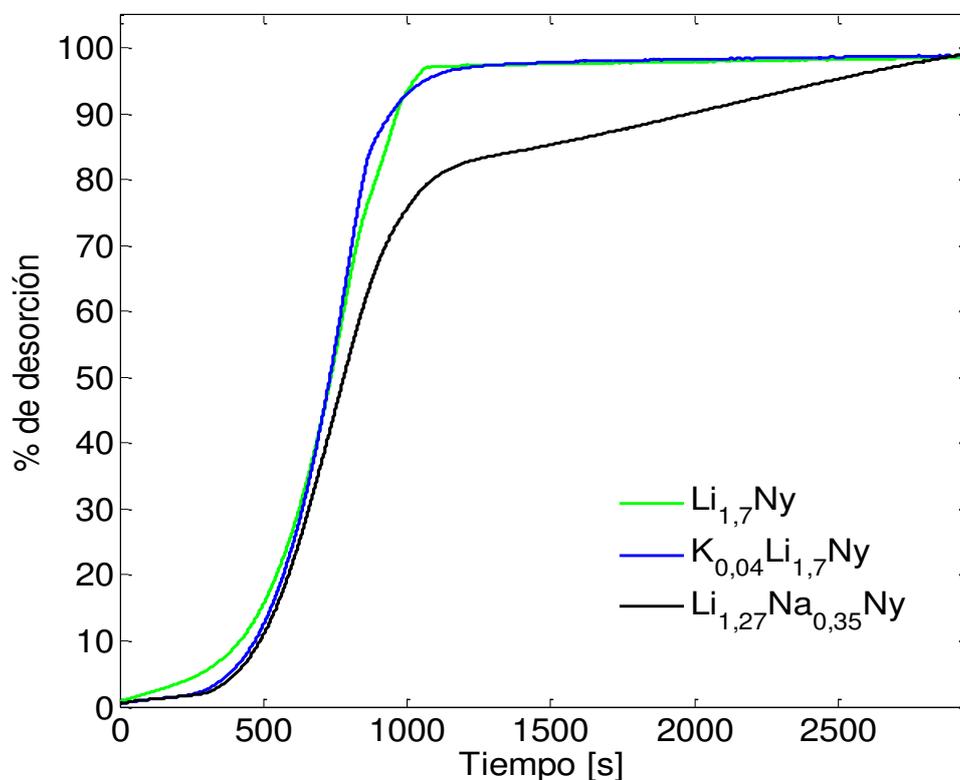
Debe notarse, además, que a diferencia de  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ ,  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  presenta buenas propiedades de captura a  $p_{\text{CO}_2}$  tan bajas como 0,1 bar de  $\text{CO}_2$ . En el caso de los materiales basados en Li y Li/K, a  $p_{\text{CO}_2}$  inferiores a 0,5 bar tanto la velocidad como la capacidad de captura son cercanas a 0, ya que su cinética de captura depende fuertemente de la concentración de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, el agregado de Na supone una gran mejora en cuanto a la eficiencia de captura para esta clase de materiales. Además, este es un resultado muy interesante desde el punto de vista de la aplicabilidad de estos sólidos, tanto como sorbentes de  $\text{CO}_2$  en plantas generadoras de energía, como para su utilización en sistemas de reformado.

#### *4.8.2. Comparación de las propiedades de regeneración*

Se compararon también los tres materiales durante la etapa de regeneración, a fin de evaluar el efecto del agregado de Na en las propiedades de desorción. En la Figura 10 se presentan las curvas de porcentaje de desorción, definido del mismo modo que en la sección 5.5.2, en función del tiempo. Puede observarse que el compuesto dopado con sodio muestra un comportamiento diferente respecto a los otros dos sorbentes. Tanto  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  como  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  presentan una única pendiente en las curvas de regeneración a 700°C, correspondiente al proceso de desorción bajo control químico, de acuerdo con los resultados y el análisis realizado en el Capítulo 4. Ambos materiales han alcanzado una regeneración completa luego de 1000 segundos de reacción.

Por el contrario, para  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  se visualizan dos pendientes de desorción, asociadas a regímenes de desorción particulares, y el proceso completo de regeneración requiere al menos 3000 segundos en las condiciones establecidas. A tiempos iniciales, la velocidad de desorción de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  es similar a la observada para  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ , y podría asociarse a la decarbonatación de especies t- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Durante el segundo estadio (segunda

parte de la curva), se produciría la desorción en los circonatos de Na y Li/Na, y la velocidad disminuye considerablemente.



**Figura 10.** % de desorción en  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ ,  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ . Condiciones de regeneración:  $700^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  puro.  $P_{total} = 1$  bar

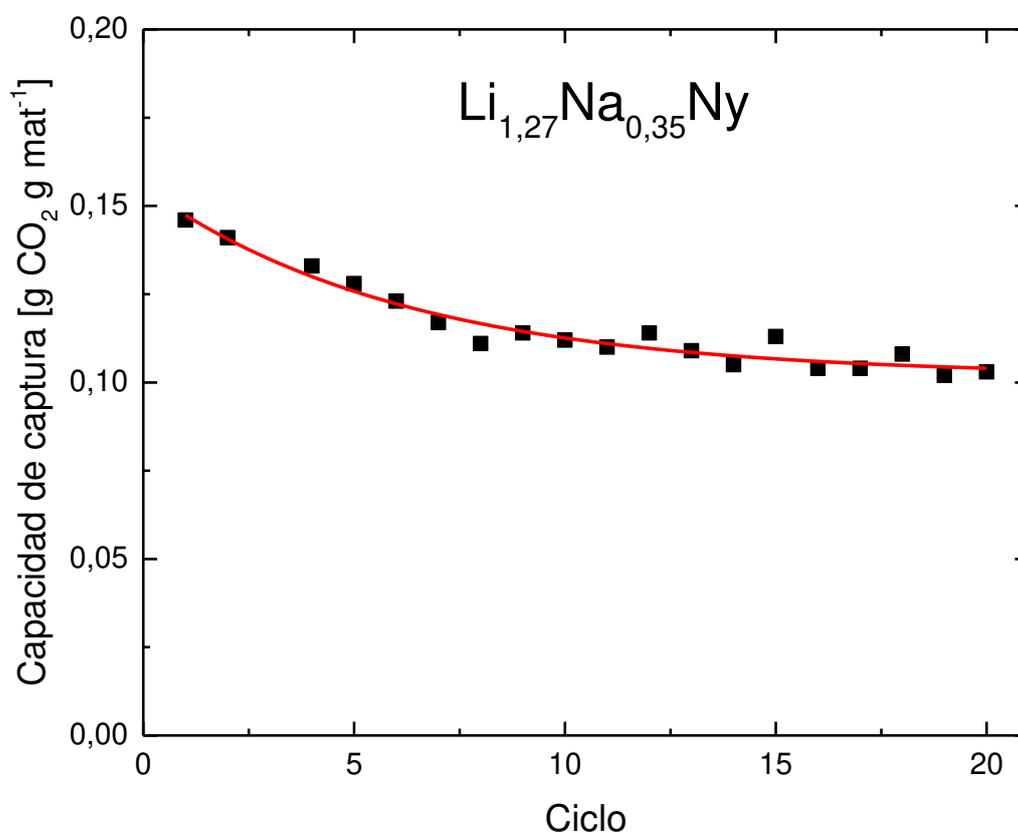
De la comparación de los materiales puede inferirse, por lo tanto, que el agregado de Na posee un efecto benéfico en la cinética de captura, ya que la velocidad de carbonatación de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  es notablemente mayor respecto a los materiales basados en Li y Li/K, alcanzando una capacidad de captura de  $0,22 \text{ g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$  en 2000 segundos de reacción. Sin embargo, la adición de este metal alcalino ejerce un efecto negativo en las propiedades de desorción, y los materiales dopados con Na requieren mayores tiempos de regeneración o condiciones más severas.

#### 4.9. Análisis de estabilidad de $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ y $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$

Se estudió la eficiencia de captura de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  en ciclos consecutivos de captura/desorción en un sistema TPD, a fin de evaluar la estabilidad de esta

clase de materiales y analizar el efecto del agregado de potasio en dicha propiedad. Cada etapa de captura se realizó a 500°C, con una  $p_{CO_2} = 0,39$  bar, mientras que para la desorción (en N<sub>2</sub> puro) se calentó el sistema a 10°C min<sup>-1</sup> hasta 700°C y se mantuvo dicha temperatura durante 30 minutos. El caudal total de los gases se mantuvo en 60 mL min<sup>-1</sup> y  $p_{total}$  fue siempre 1 bar.

En la Figura 11 se muestra la evolución de la capacidad de captura de Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny a lo largo de 20 ciclos de captura/desorción.



**Figura 11.** Capacidad de captura (g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>) de Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny durante 20 ciclos de captura/desorción. Captura: 500°C,  $p_{CO_2} = 0,39$  bar. Desorción: 700°C en N<sub>2</sub> puro.  $p_{total} = 1$  bar

La capacidad de captura durante el primer ciclo es de 0,148 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>, y muestra una tendencia decreciente conforme avanzan los ciclos de captura/desorción. Cabe aclarar que las diferencias observadas entre los valores de capacidad de captura obtenidos mediante TPD y TGA pueden estar relacionadas con diferencias en la sensibilidad de cada una de las

técnicas como así también a diferencias inherentes a cada sistema, por ejemplo, el tipo de contacto entre los gases y el sorbente (tangencial o transversal), la cantidad de masa utilizada (que podría afectar la velocidad de transferencia de masa), etc.

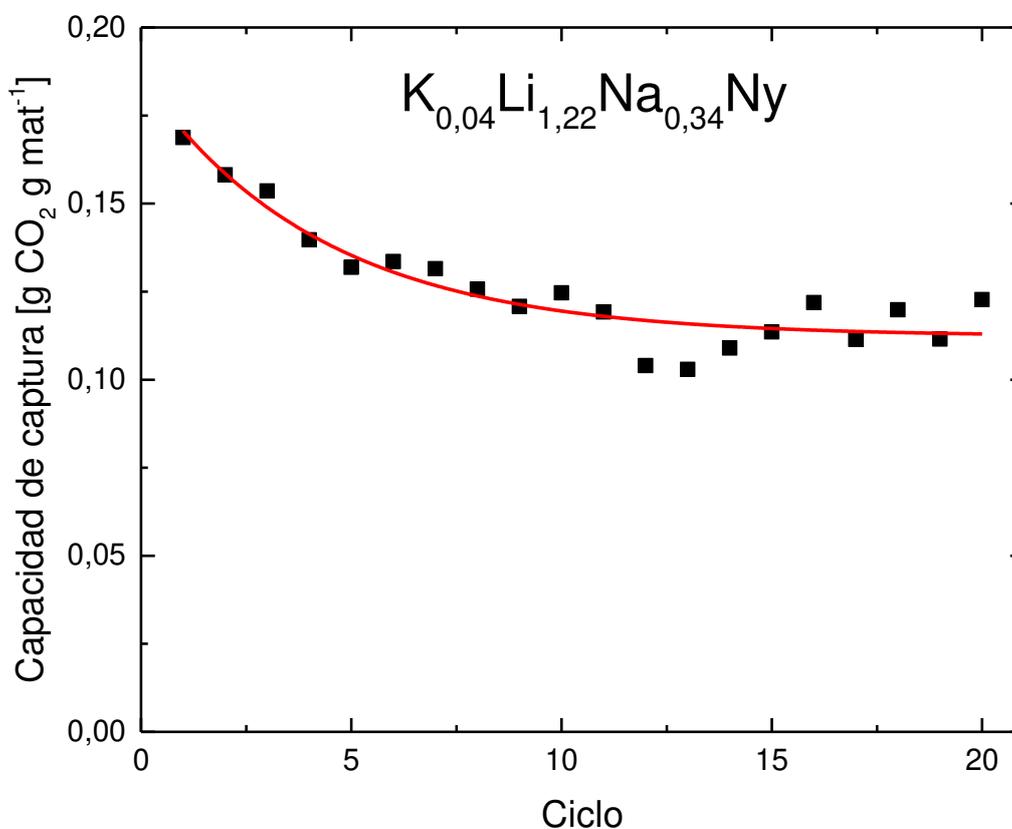
Esta tendencia decreciente se mantiene hasta el 11<sup>vo</sup> ciclo, a partir de donde la capacidad de captura se estabiliza, con un valor promedio de 0,105 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup>. De la diferencia de capacidades de captura entre el ciclo 1 y 20 se desprende que Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny retiene aproximadamente el 71% de su capacidad inicial de captura. La mayor pérdida de eficiencia se produce en los ciclos iniciales de reacción; luego, el material logra estabilizarse y mantener una capacidad de captura estable. Por lo tanto, el material presenta buenas propiedades de estabilidad. En cuanto a K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny se observa, al igual que para Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny, una disminución progresiva de la capacidad de captura, pasando de 0,17 a 0,12 g CO<sub>2</sub> g mat<sup>-1</sup> en los primeros 9 ciclos de captura/desorción (Figura 12).

A partir del décimo ciclo, la capacidad de captura se mantiene aproximadamente constante, por lo que el material retiene alrededor del 71% de su capacidad inicial de captura. Nuevamente, la disminución en la capacidad de captura conforme se suceden los ciclos podría asociarse a los cambios estructurales y de composición que experimentaría el sorbente hasta alcanzar la estabilidad de sus fases.

La evolución de la capacidad de captura durante el ensayo de estabilidad fue similar para ambos materiales, decreciendo en los primeros ciclos, hasta estabilizarse alrededor de un determinado valor. Adicionalmente, tanto K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny como Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny retuvieron aproximadamente el 71% de su capacidad inicial de captura. De estos resultados podría inferirse, por lo tanto, que el potasio no jugaría un rol determinante en la estabilidad de esta clase de materiales.

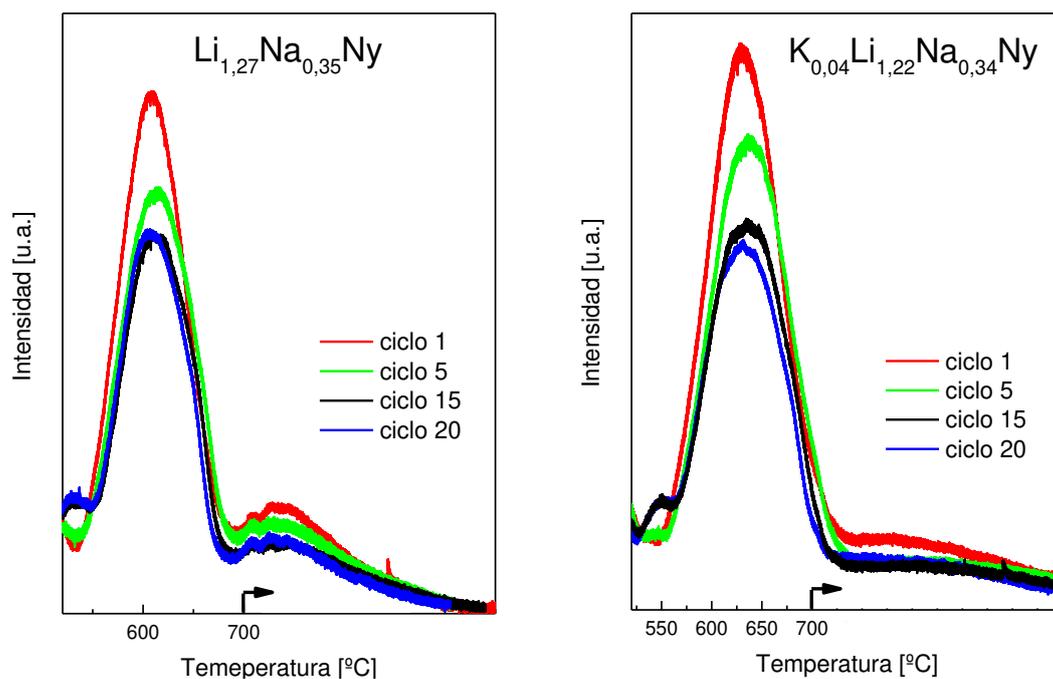
La disminución de la capacidad de captura en los primeros ciclos podría estar asociada a cambios estructurales durante las primeras etapas de reacción. De acuerdo con resultados presentados para materiales basados en circonatos de Li, Na o combinaciones Li-Na [7, 12-14, 17], tanto las fases presentes en el material como su estructura dependerían de la relación molar de las especies precursoras y de la temperatura de síntesis. Adicionalmente, durante los ciclos consecutivos de captura-regeneración, podría formarse una solución sólida de circonato de Li/Na [12], con propiedades de captura diferentes, lo cual fue observado en los

perfiles de TPD. En la Figura 13 se muestran los perfiles TPD de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  durante los ciclos 1, 5, 15 y 20.



**Figura 12.** Capacidad de captura ( $\text{g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$ ) de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  durante 20 ciclos de captura/desorción. Captura:  $500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{CO}_2}=0,39$  bar. Desorción:  $700^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  puro.  $p_{\text{total}}=1$  bar

Puede observarse que, en ambos casos, existen dos picos de desorción, sugiriendo que el material está compuesto por más de una especie circonato. Las áreas de estos picos disminuyen conforme avanzan los ciclos. Se visualiza una marcada disminución entre los ciclos 1 y 5, como así también entre los ciclos 5 y 15. Sin embargo, el área de desorción decrece sólo sutilmente entre los ciclos 15 y 20. Además, los perfiles de estos últimos muestran un tercer pico de desorción a menores temperaturas, ausente en los ciclos 1 y 5. Este pico podría estar asociado a la desorción de  $\text{CO}_2$  de las soluciones sólidas Li/Na, generadas durante los primeros ciclos de reacción.



**Figura 13.** Perfiles de desorción de CO<sub>2</sub> para distintos ciclos. Captura: 500°C,  $p_{CO_2} = 0,39$  bar. Desorción: 700°C en N<sub>2</sub> puro.  $p_{total} = 1$  bar

#### 4.10. Espectroscopia laser Raman *operando*

Finalmente, se estudió la evolución de las especies involucradas en el proceso de captura mediante espectroscopia laser Raman *operando* durante un ciclo completo de captura/desorción. El análisis de las especies gaseosas fue realizado por espectrometría de masas, al igual que para los materiales de los Capítulos 3 y 4. Los espectros Raman y los perfiles de espectrometría de masas de Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny, Li<sub>1,20</sub>Na<sub>0,40</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny se presentan en las Figuras 14, 15 y 16, respectivamente. Se decidió omitir el espectro correspondiente a Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny, debido a que su patrón de señales Raman es muy similar al de Li<sub>1,20</sub>Na<sub>0,40</sub>Ny, de acuerdo con lo observado en la sección 5.4.2.

A temperatura ambiente, se confirma en todos los materiales la presencia de especies t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y m-ZrO<sub>2</sub>, a partir de las señales observadas entre 150 cm<sup>-1</sup> y 700 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a diferentes modos vibracionales de la red de la circonia [22], y vibraciones de los enlaces M-O y Zr-O de la red de circonatos (M=Li, Na) [20, 21]. Las señales a 310 cm<sup>-1</sup> y 597 cm<sup>-1</sup> corresponden a m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, cuya intensidad incrementa con el contenido nominal de sodio en la muestra. Por otra parte, la banda a 578 cm<sup>-1</sup> pertenece a

t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> cuya intensidad, al igual que para el circonato de sodio, aumenta mientras mayor sea el contenido nominal de litio en el sólido.

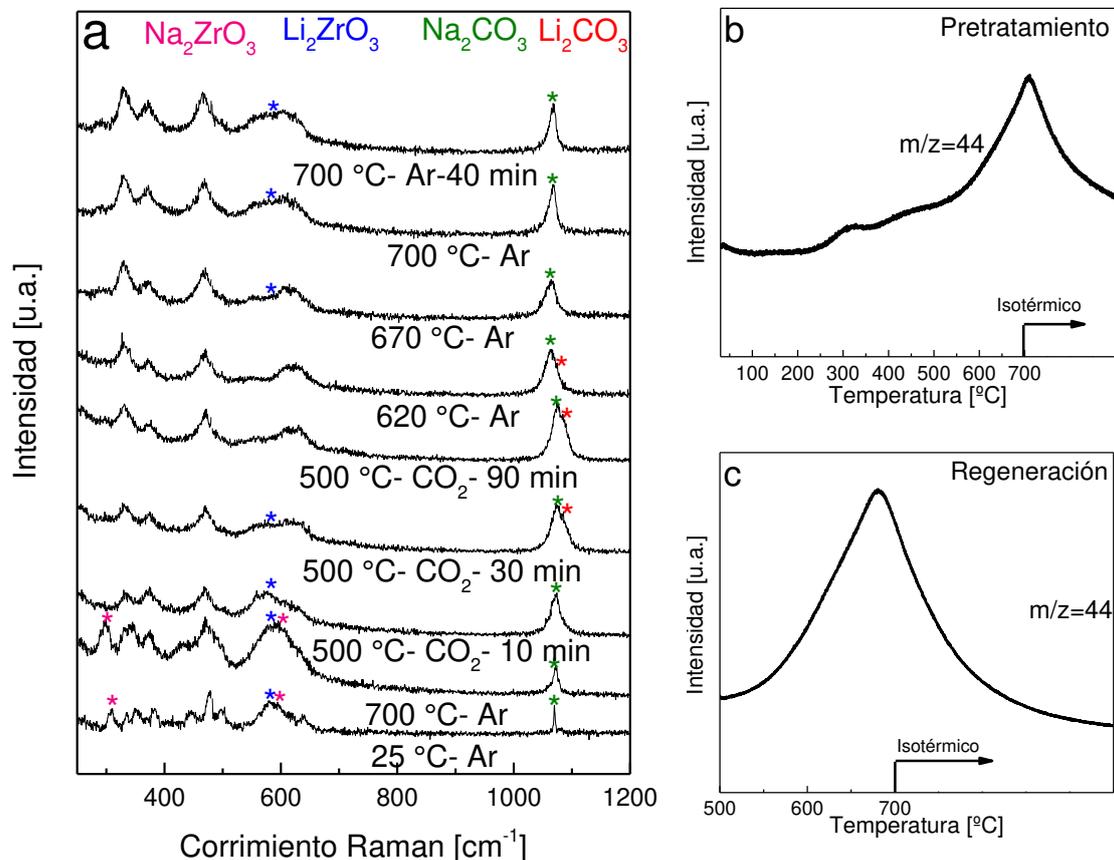
Se observan, además, las señales de m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 1090 cm<sup>-1</sup> y m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 1070 cm<sup>-1</sup> en Li<sub>1,20</sub>Na<sub>0,40</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny [23], y m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny. La presencia de carbonatos estaría asociada a la transformación incompleta de estas especies durante la etapa de síntesis y/o a la carbonatación de los materiales en condiciones atmosféricas. Se ha observado que estas muestras son capaces de capturar CO<sub>2</sub> atmosférico aún a temperatura ambiente, de acuerdo con el aumento de las señales carbonato en los espectros Raman de sólidos recién sintetizados y luego de determinado tiempo de almacenamiento (información no mostrada).

Si bien la proporción de m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es diferente en cada sólido, la evolución de sus señales durante el ciclo de captura/desorción es similar. Por lo tanto, se presenta una descripción general que incluye los 3 materiales analizados en esta sección.

En los espectros Raman de Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny, Li<sub>1,20</sub>Na<sub>0,40</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny (Figuras 14a, 15a y 16a), se observa que las señales asociadas a m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> están presentes a temperatura ambiente y luego del pretratamiento a 700°C, pero desaparecen completamente luego de 10 minutos de captura. Por su parte, la intensidad de la señal a 578 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, disminuye progresivamente, pero sólo desaparece por completo luego de al menos 30 minutos de reacción. La rápida disminución de la fase m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> indicaría que su velocidad de carbonatación es significativamente mayor a la de t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Estos resultados son consistentes, además, con las medidas termogravimétricas, donde se observó que la velocidad de captura aumenta conforme lo hace el contenido de sodio en el material. Por lo tanto, la mayor velocidad de reacción de Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny se debería a su mayor proporción de m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

En cuanto a las especies carbonato, se observa que la fase m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, presente en Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny y K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny, logra descomponerse luego del pretratamiento, mientras que m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permanece en el material aún a 700°C. Durante el proceso de captura, la intensidad de las señales carbonato crece, aunque la proporción m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es diferente en cada sólido. En Li<sub>1,20</sub>Na<sub>0,40</sub>Ny se observa una mayor intensidad de la señal a 1085 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la especie m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respecto a Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny, ya que en el

primer material la cantidad de litio es mayor. Por su parte, en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$  se confirma la formación de la fase  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  fundida, cuya señal aparece a  $1060\text{-}1065\text{ cm}^{-1}$ , provocando el ensanchamiento del pico en la región de carbonatos.

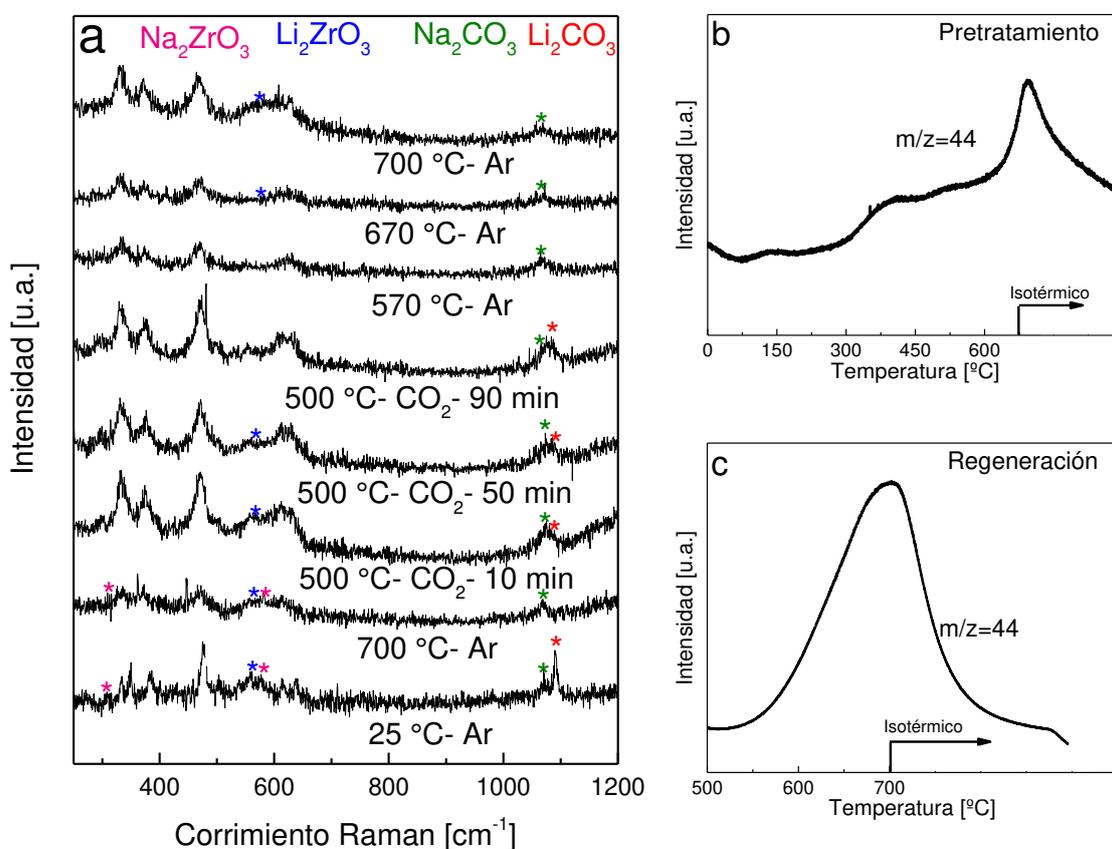


**Figura 14.** Espectroscopia Raman *operando* de  $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$  durante un ciclo de captura/desorción. (a) espectros Raman a diferentes temperaturas y atmósferas. (b, c) espectrometría de masas durante la etapa de desorción y pretratamiento

Debe destacarse que, durante el proceso de desorción, sólo  $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$  logra descomponerse completamente, mientras que  $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$  está aún presente luego de 40 minutos a  $700^\circ\text{C}$ . Adicionalmente, durante esta etapa se visualiza la regeneración la fase  $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ , pero no así de  $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ . Estos resultados indicarían que la descomposición de carbonatos de sodio requiere condiciones de reacción más severas, en coincidencia con lo reportado en la bibliografía para esta clase de materiales [26, 28, 30] y lo observado previamente por análisis termogravimétrico en la sección 5.6.

Se muestra también la evolución de la señal de  $\text{CO}_2$  en los 3 sólidos durante el pretratamiento (Figuras 14b, 15b y 16b) y la etapa de regeneración (Figuras 14c, 15c y 16c). Puede

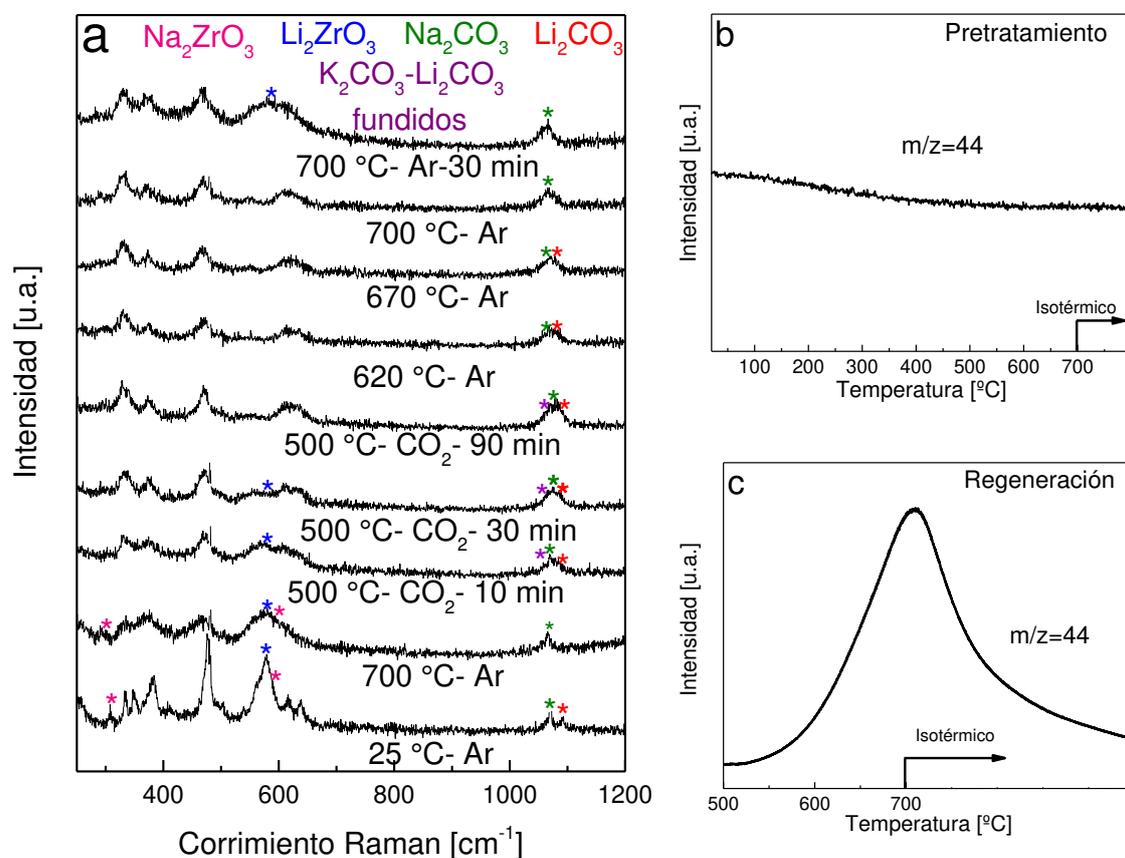
observarse que durante el pretratamiento existe una liberación de  $\text{CO}_2$ , lo cual se condice con la menor cantidad de especies carbonato en los espectros Raman a  $700^\circ\text{C}$  respecto de aquellos a temperatura ambiente (Figuras 14a, 15a y 16a). Cabe destacarse que no se observó la desorción de  $\text{CO}_2$  durante el pretratamiento en el material dopado con potasio, probablemente debido a la baja concentración de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  presente en el material fresco. Además, los perfiles de  $\text{CO}_2$  muestran más de un máximo, indicando que existiría más de un tipo de interacción  $\text{CO}_2$ -sorbente, tal como fue previamente observado para los materiales de los Capítulos 3 y 4.



**Figura 15.** Espectroscopia Raman *operando* de  $\text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny}$  durante un ciclo de captura/desorción. (a) espectros Raman a diferentes temperaturas y atmósferas. (b, c) espectrometría de masas durante la etapa de desorción y pretratamiento

Durante la regeneración, se observa nuevamente la liberación de  $\text{CO}_2$  (Figuras 14c, 15c y 16c). Para todos los materiales, máxima intensidad de señal se encuentra entre los  $680^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ , al igual que lo observado para los sólidos de los capítulos precedentes. Esta señal de  $\text{CO}_2$  correspondería a la descomposición de  $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$ , ya que en los espectros Raman no se aprecia una disminución de la fase  $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$  durante la regeneración, lo cual está de

acuerdo, nuevamente, con los resultados obtenidos mediante TGA y lo reportado en la literatura para esta clase de materiales.



**Figura 16.** Espectroscopia Raman *operando* de  $K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny$  durante un ciclo de captura/desorción. (a) espectros Raman a diferentes temperaturas y atmósferas. (b, c) espectrometría de masas durante la etapa de desorción y pretratamiento

#### 4.11. Conclusiones

Se sintetizaron materiales basados en circonatos mixtos de Li-Na y Li-Na-K para la captura de CO<sub>2</sub>, por impregnación húmeda de sales de carbonatos en circonia de tamaño de partícula nanométrico. Mediante difracción de rayos X y espectroscopia laser Raman se confirmó la presencia de las fases m-ZrO<sub>2</sub>, m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y m-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Además, mediante espectroscopia XPS se analizó su composición superficial donde, en coincidencia con lo observado por las técnicas volumétricas, la cantidad superficial de litio o sodio aumenta conforme lo hace su concentración en el volumen. Adicionalmente, para el material dopado con K, se observó una segregación preferencial de este metal en la superficie.

De la comparación de las propiedades de captura de estos materiales, se observa que el aumento del contenido de sodio ejerce un efecto positivo en la velocidad de captura tanto a 0,5 como 0,1 bar de CO<sub>2</sub>, aunque actúa en detrimento de las propiedades de regeneración. De hecho, Li<sub>0,80</sub>Na<sub>0,80</sub>Ny, el material con mayor contenido de sodio, posee la mayor velocidad de carbonatación a ambas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, pero no logra regenerarse completamente en las condiciones de desorción establecidas. En cuanto al dopaje con potasio, si bien K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,22</sub>Na<sub>0,34</sub>Ny posee mejores velocidades iniciales de reacción respecto a su contraparte sin K, su velocidad disminuye conforme avanza la reacción, disminuyendo su eficiencia de captura. Este comportamiento es más marcado a 0,1 bar de CO<sub>2</sub>, y podría estar relacionado a la menor concentración de m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en el material. Del grupo de sólidos evaluados, Li<sub>1,27</sub>Na<sub>0,35</sub>Ny presentó la mejor eficiencia de captura en las condiciones evaluadas, debido a su buen balance entre velocidad y capacidad de captura.

De la comparación de las propiedades de captura con los sólidos del Capítulo 4, se concluye que el agregado de sodio mejora notablemente la velocidad de la reacción de carbonatación, aunque ejerce un efecto negativo en las propiedades de regeneración.

Además, los materiales presentados en este capítulo son menos estables que los del capítulo 4, y su eficiencia de captura disminuye ciclo a ciclo hasta estabilizarse en un determinado valor. Esta disminución podría estar relacionada a la formación de soluciones sólidas Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, con propiedades de captura diferentes. Se observó, además, que el agregado de potasio no ejerce un efecto en la estabilidad de los sólidos.

Finalmente, el análisis mediante espectroscopia Raman *operando* permitió observar la evolución de las especies involucradas en el proceso de captura/desorción, la cual estuvo de acuerdo con los resultados presentados previamente. Durante la etapa de captura, la velocidad de desaparición de la fase m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> fue mucho mayor que la de t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Se evidenció también el incremento de todas las fases carbonato, y se confirmó la presencia de carbonatos K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fundidos en la muestra dopada con potasio. Durante el proceso de regeneración, sólo se observa el incremento de la señal de t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Además, la banda correspondiente a m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> continuó presente aun luego de 40 minutos de regeneración. Estos resultados indicarían que m-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> posee una velocidad de carbonatación significativamente superior a t-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, pero requiere condiciones más severas de

regeneración, en coincidencia con lo reportado en la literatura y los resultados obtenidos en este capítulo por análisis termogravimétrico.

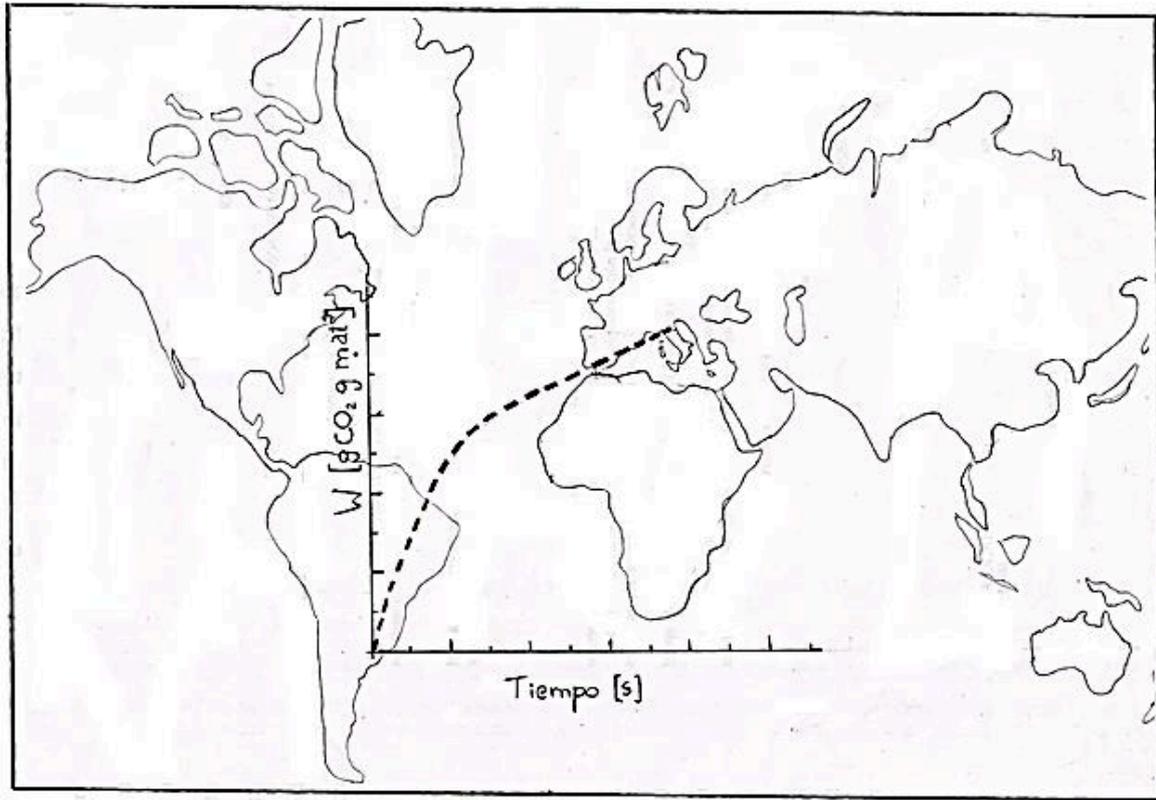
#### 4.12. Bibliografía

- [1] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell, The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 260-279.
- [2] A. Biasin, C.U. Segre, M. Strumendo, CaCO<sub>3</sub> Crystallite Evolution during CaO Carbonation: Critical Crystallite Size and Rate Constant Measurement by In-Situ Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction, *Crystal Growth & Design*, 15 (2015) 5188-5201.
- [3] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 388-396.
- [4] S. Zhang, Q. Zhang, C. Shen, Y. Ni, Y. Wu, Q. Wu, Z. Zhu, Self-Activation Mechanism Investigations on Large K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Doped Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>Sorbent Particles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 7292-7300.
- [5] R. Xiong, J. Ida, Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4377-4385.
- [6] J.-i. Ida, R. Xiong, Y.S. Lin, Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption properties of pure and modified lithium zirconate, *Separation and Purification Technology*, 36 (2004) 41-51.
- [7] E. Ochoa-Fernandez, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, D. Chen, Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO<sub>2</sub> Capture Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 434-442.
- [8] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, High temperature sequestration of CO<sub>2</sub> using lithium zirconates, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 249-258.
- [9] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Citrate route to prepare K-doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents with excellent CO<sub>2</sub> capture properties, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 231-235.
- [10] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, Operando Raman spectroscopic studies of lithium zirconates during CO<sub>2</sub> capture at high temperature, *RSC Adv.*, 6 (2016) 8222-8231.

- [11] M.Y. Veliz-Enriquez, G. Gonzalez, H. Pfeiffer, Synthesis and CO<sub>2</sub> capture evaluation of Li<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> solid solutions and crystal structure of a new lithium–potassium zirconate phase, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 2485-2492.
- [12] H. Pfeiffer, E. Lima, P. Bosch, Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> (0 < x < 2): A Hierarchical Architecture, *Chemistry of Materials*, (2006) 2642-2647.
- [13] H. Pfeiffer, C. Vázquez, V.H. Lara, P. Bosch, Thermal Behavior and CO<sub>2</sub> Absorption of Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> Solid Solutions, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 922-926.
- [14] L.O.G. Hernández, D.L. Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A.L. Ortiz, Synthesis, Characterization and High Temperature CO<sub>2</sub> Capture Evaluation of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Mixtures, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 11 (2008) 137-142.
- [15] M. Khokhani, R.B. Khomane, B.D. Kulkarni, Sodium-doped lithium zirconate nano squares: synthesis, characterization and applications for CO<sub>2</sub> sequestration, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61 (2011) 316-320.
- [16] Y. Duan, J. Lekse, X. Wang, B. Liu, B. Alcantar-Vazquez, H. Pfeiffer, J.W. Halley, Electronic structural, phonon dynamic properties and CO<sub>2</sub> capture capabilities of Na<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> (M=Li, K, x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0): First-principles density functional theory investigations and experimental validations, *PHYSICAL REVIEW APPLIED*, 3 (2015) 044013.
- [17] T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, D. Chen, Preparation and High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture Properties of Nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Chemistry Materials*, 19 (2007) 3294-3301.
- [18] S. Wang, C. An, Q.-H. Zhang, Syntheses and structures of lithium zirconates for high-temperature CO<sub>2</sub> absorption, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 3540.
- [19] K. Nakagawa, T. Ohashi, A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases, *Journal of Electrochemical Society*, 145 (1998) 1344-1346.
- [20] Y.V. Baklanova, T.A. Denisova, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, I.R. Shein, R.B. Neder, N.V. Tarakina, Synthesis and characterisation of new MO(OH)<sub>2</sub> (M = Zr, Hf) oxyhydroxides and related Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> salts, *Dalton transactions*, 43 (2014) 2755-2763.
- [21] B. Mysen, An in situ experimental study of Zr<sup>4+</sup> transport capacity of water-rich fluids in the temperature and pressure range of the deep crust and upper mantle, *Progress in Earth and Planetary Science*, 2 (2015).

- [22] T. Hirata, A. E., K. M., Infrared and Raman Spectroscopic Studies of ZrO<sub>2</sub> Polimorphs Doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994) 201-207.
- [23] M.H. Brooker, J.B. Bates, Raman and Infrared Spectral Studies of Anhydrous Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *The Journal of Chemical Physics*, 54 (1971) 4788-4796.
- [24] J.-I. IDA, Y.S. Lin, Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1999-2004.
- [25] D.B. Jiménez, V. Collins-Martínez, A.R. Rojas, V. Guzmán-Velderraín, A.L.-O. A, Kinetic Study and Modeling of the High Temperature CO<sub>2</sub> Capture by Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Solid Sorbent, *AIChE Annual Meeting*  
Austin, TX, November 10th 2004.
- [26] P. Sánchez-Camacho, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, Thermokinetic and microstructural analyses of the CO<sub>2</sub> chemisorption on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 3 (2013) 14-20.
- [27] A. López-Ortiz, N.G.P. Rivera, A.R. Rojas, D.L. Gutierrez, Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides, *Separation Science and Technology*, 39 (2005) 3559-3572.
- [28] A. Castillo Villa, J. Salinas Gutiérrez, C.J. Navarro Gómez, G.S. Aquino De los Rios, M. Rentería Villalobos, L. Cortés Palacios, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Kinetic study of the CO<sub>2</sub> desorption process by carbonated Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> solid absorbent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 17338-17343.
- [29] D. Peltzer, J. Mùnera, L. Cornaglia, M. Strumendo, Characterization of potassium doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> based CO<sub>2</sub> sorbents: Stability properties and CO<sub>2</sub> desorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 336 (2018) 1-11.
- [30] G. Ji, M.Z. Memon, H. Zhuo, M. Zhao, Experimental study on CO<sub>2</sub> capture mechanisms using Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents synthesized by soft chemistry method, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 646-654.

# CAPÍTULO 6



**Estudio de la cinética de captura/desorción**



## 6. Capítulo 6- Estudio de la cinética de captura/desorción

### 6.1. Resumen

El presente capítulo se centra en el estudio cinético de la reacción de captura de CO<sub>2</sub> en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny. Se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción  $k_c$  y  $\gamma$ , a partir de las curvas de velocidad de reacción en función del tiempo. Además, se modeló la cinética de reacción utilizando los modelos doble exponencial, de la doble capa y Avrami-Erofeev. Se observó que los modelos de la doble capa y el doble exponencial no se ajustan al comportamiento de K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny durante la reacción de carbonatación. Por su parte, el modelo de Avrami-Erofeev se ajustó mejor a las curvas de captura. Por lo tanto, a partir de la ecuación que representa este modelo, se obtuvieron los parámetros  $k_{AE}$  (constante cinética del modelo) y  $n$  (parámetro cinético). Se observó que  $n$  permanece aproximadamente constante en un valor cercano a 2, lo que indicaría un mecanismo de nucleación constante y crecimiento de núcleos bidimensional. Las energías de activación calculadas con el modelo de Avrami-Erofeev y a partir de la ecuación cinética son muy similares, e indicarían que el proceso de captura está bajo régimen químico. Esto evidencia la necesidad de hallar otro modelo, que logre representar de manera adecuada el proceso de captura en este tipo de materiales.

Para el proceso de regeneración en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny, se analizó la dependencia de la velocidad de desorción con la concentración de CO<sub>2</sub>, y se observó que  $\gamma=0$ . A fin de evaluar el efecto del dopaje con potasio en las propiedades de regeneración, se analizó la cinética de desorción de K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny y Li<sub>1,7</sub>Ny, mediante el ajuste de las curvas de conversión a diferentes temperaturas con un modelo lineal. Pudo observarse un efecto positivo del potasio en cuanto a la disminución de la energía de activación, la cual pasó de 178 kJ mol<sup>-1</sup> en Li<sub>1,7</sub>Ny a 148 kJ mol<sup>-1</sup> en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny.

A partir de las observaciones y cálculos realizados, se propuso un esquema de reacción representando las distintas etapas que tienen lugar durante las reacciones de captura y desorción.

## 6.2. Introducción

El fin último detrás del diseño y desarrollo de materiales para la captura de CO<sub>2</sub> es su aplicación a gran escala en plantas generadoras de energía o su utilización en conjunto con distintos catalizadores en reacciones de reformado, entre otros. Por lo tanto, deben realizarse estudios detallados que incluyan tanto la determinación de las propiedades físicas, morfológicas y estructurales de estos sorbentes, como así también debe obtenerse información acerca de su comportamiento durante la reacción de carbonatación, lo cual determinará su factibilidad de aplicación a una mayor escala. De la evaluación de los sorbentes en reacción pueden determinarse propiedades tales como su capacidad de captura y estabilidad. Adicionalmente, deben incluirse ensayos de cinética de reacción, a partir de los cuales pueda proponerse un modelo de reacción que permita determinar los correspondientes parámetros cinéticos, para realizar luego el diseño y optimización del proceso a mayor escala.

La reacción de captura/desorción en materiales basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> ha sido estudiada anteriormente, aunque solo unos pocos trabajos han incluido modelos cinéticos en su análisis [1, 2]. Por otra parte, si bien las propiedades de regeneración han sido estudiadas por distintos autores [3-6], no se han propuesto hasta el momento modelos para el ajuste de la cinética de desorción de CO<sub>2</sub>.

En cuanto al análisis de la cinética de captura, a partir del mecanismo de la doble capa [3], Lin y colaboradores [1] propusieron un modelo matemático para representar la cinética de captura en sorbentes basados en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> dopados con potasio, asumiendo que la difusión de los iones oxígeno a través de la capa de ZrO<sub>2</sub> es la etapa limitante. Posteriormente, Pannocchia et al. [3] modificaron este modelo, obteniendo un mejor ajuste de las curvas de captura, a partir de la inclusión de un término adicional ( $\bar{\alpha}$ ) que mejora el ajuste a tiempos iniciales, cuando la capa de carbonatos está aún en formación. Por su parte Martínez-dlCruz y Pfeiffer [2] utilizaron el modelo doble exponencial para ajustar las curvas de captura y evaluar la adición de oxígeno a la corriente de gases durante la etapa de captura en materiales basados en circonato de litio dopados con potasio.

Respecto a la etapa de regeneración, Ida y Lin [4] utilizaron nuevamente el mecanismo de la doble capa para explicar el proceso de desorción. En este caso el núcleo de las partículas

estaría formado por circonia, rodeado por una capa intermedia de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , mientras que la capa externa corresponde a los carbonatos ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Por encima de la temperatura de fusión del carbonato de litio, tanto éste como la mezcla  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  se encuentran fundidos, por lo que no se esperan diferencias significativas en la desorción de materiales dopados y no dopados. En este mecanismo, los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  producidos por la descomposición del carbonato deben difundir a través de la capa de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  para producir circonato de litio adicional. Martínez-dlCruz y Pfeiffer [2] cuantificaron la contribución de la reacción de desorción de  $\text{CO}_2$  en la variación de masa con el tiempo durante el proceso de captura/desorción, mediante un término exponencial al cual no le fue asignado ningún significado físico. No se han reportado hasta el momento otros modelos, basados en un mecanismo específico, para representar la cinética de desorción y calcular los parámetros cinéticos en sorbentes basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Para materiales basados en silicatos de litio, sin embargo, Zhang et al.[5] y Amorim et al. [6] utilizaron recientemente el modelo de Avrami-Erofeev y el modelo de contracción de núcleo, respectivamente, para representar la cinética de captura y desorción de  $\text{CO}_2$  en estos materiales. La cinética de captura en materiales basados en  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  ha sido analizada también con los modelos de Avrami-Erofeev [7] y el modelo de contracción de núcleo [8]. Debido a que el proceso de captura/regeneración en los materiales antes mencionados procede también mediante una reacción reversible de carbonatación, estos modelos podrían resultar útiles para representar la cinética de sorbentes basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Por lo tanto, el presente capítulo se centra en análisis de la cinética y modelado del proceso de captura en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ . Si bien los materiales basados en mezclas Li-Na (Capítulo 5) presentan mejores velocidades de reacción, se decidió estudiar el sistema Li-K debido a su mayor simplicidad, donde se considera que sólo  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  reaccionaría con  $\text{CO}_2$  para producir  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Adicionalmente, a diferencia de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , no hay hasta el momento información disponible respecto a la cinética de desorción en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

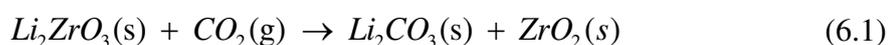
De este modo, a partir del análisis de las curvas de TGA se obtuvieron los parámetros cinéticos de la reacción de carbonatación, empleando distintos modelos cinéticos para su ajuste.

Se estudió, además, el efecto del dopaje con potasio en la velocidad de regeneración. Al igual que para el proceso de captura, se obtuvieron los parámetros cinéticos de la reacción de regeneración en este material. Finalmente, con las observaciones realizadas se propuso un esquema representativo de la reacción de captura/desorción.

### 6.3. Estudio cinético de la reacción de carbonatación

#### 6.3.1. Influencia de la concentración de $CO_2$ en la cinética de captura

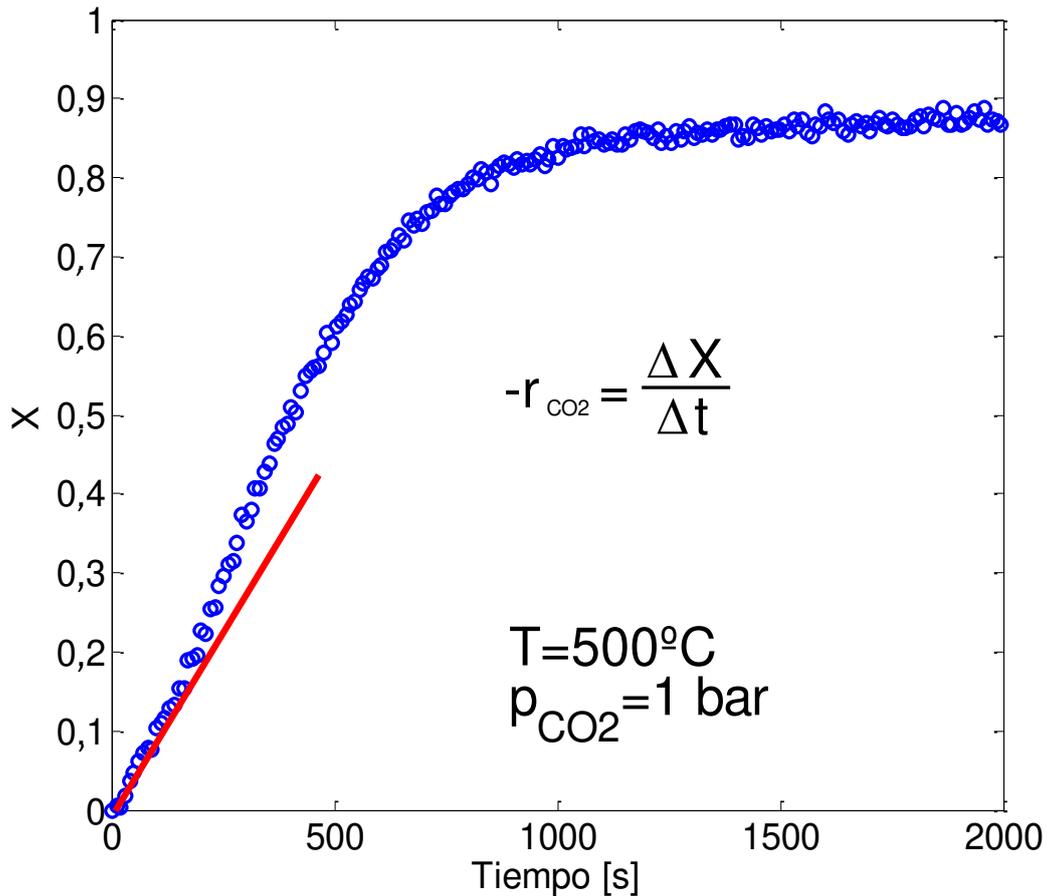
Las isotermas de captura de  $CO_2$  en función del tiempo de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  para la reacción de carbonatación:



se obtuvieron mediante ensayos de TGA a diferentes temperaturas de carbonatación y a distintas concentraciones de  $CO_2$ , y fueron utilizadas en el análisis de la velocidad de reacción y el modelado de la cinética de carbonatación.

Se procedió en primera instancia a la evaluación del efecto de la concentración de  $CO_2$  en la velocidad de captura, a partir de la expresión general de la velocidad de reacción. Para evaluar dicha dependencia se realizaron isotermas a  $575^\circ C$  con mezclas  $CO_2-N_2$ , a presiones parciales de  $CO_2$ : 0,1; 0,3; 0,5; 1 y 2 bar (Figura 4, Capítulo 4). La  $p_{total}$  del sistema fue siempre 1,3 bar, a excepción de la isoterma realizada a 2 bar. La desorción se realizó siempre en  $N_2$  puro a  $630^\circ C$  durante 80 minutos, para garantizar una regeneración completa.

En la Figura 1 se muestra el comportamiento a  $p_{CO_2}=1$  bar, de donde se asume que el segmento lineal a tiempos iniciales corresponde a la reacción de carbonatación [6, 8, 9]. A partir de esta suposición, se calcularon las velocidades de reacción globales a las distintas presiones parciales de  $CO_2$ , a partir de la pendiente  $\Delta X/\Delta t$  en cada curva a tiempos cercanos a 0, de acuerdo con la metodología presentada por Jiménez et al. [8]. En este caso,  $\Delta X$  está definido como  $M(t)-M_i$ , donde  $M(t)$  es la masa de la muestra a un dado tiempo y  $M_i$  es la masa al inicio del segmento de captura.



**Figura 1.** Curva de conversión en función del tiempo asociada a la reacción de carbonatación (6.1), a partir de cuya pendiente inicial (línea roja) se obtiene la velocidad de reacción.

Condiciones de captura: 500°C y  $p_{CO_2}=1$  bar.  $p_{total}=1,3$  bar

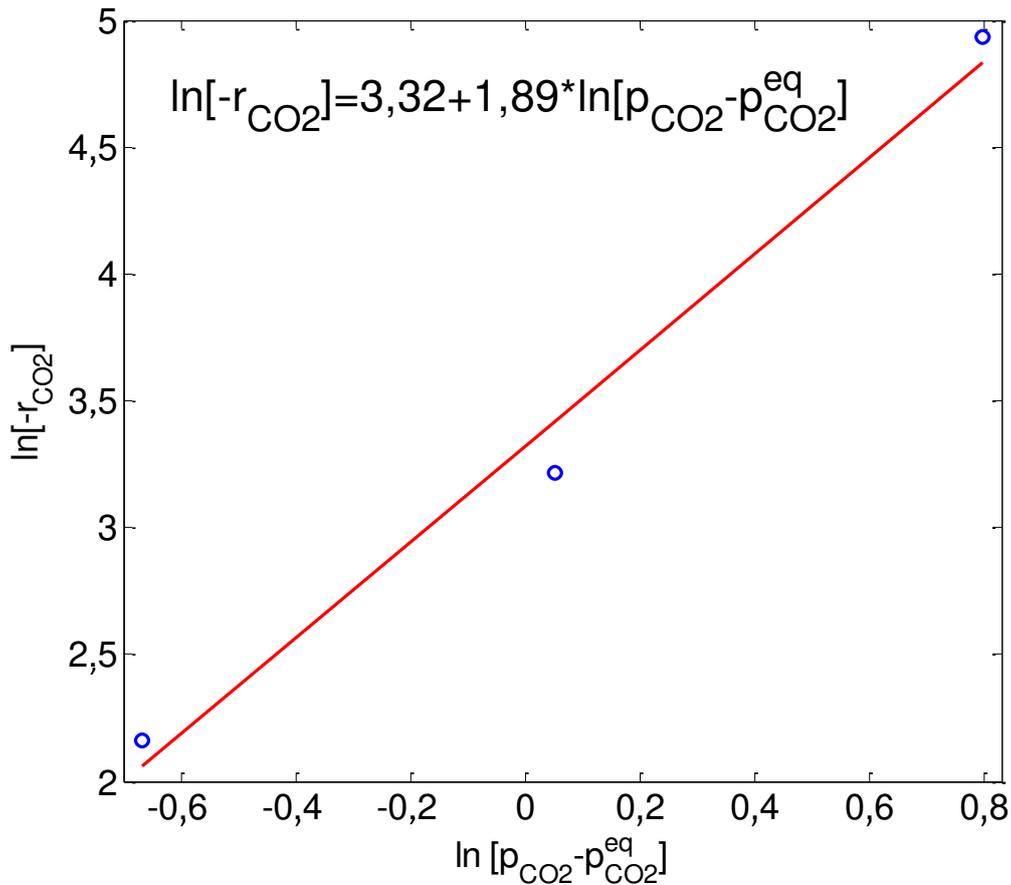
Adicionalmente, la cinética de la reacción de carbonatación (consumo de CO<sub>2</sub>) puede ser representada a través de una expresión general de velocidad, cuya forma es:

$$-r_{CO_2} = k_c [p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}]^{\gamma} \quad (6.2)$$

donde  $k_c$  es la constante cinética para la reacción de carbonatación,  $\gamma$  es el orden de reacción,  $p_{CO_2}$  es la presión de CO<sub>2</sub> en el sistema y  $p_{CO_2}^{eq}$  es la presión de CO<sub>2</sub> en el equilibrio. De acuerdo con la Termodinámica de la reacción, la  $p_{CO_2}^{eq}$  depende de la temperatura. En este caso, a 575°C la  $p_{CO_2}^{eq}$  es de 0,05 bar. Por lo tanto, a partir de la expresión linealizada de la ecuación (6.2):

$$\ln[-r_{CO_2}] = \ln[k_c] + \gamma * \ln[p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}] \quad (6.3)$$

se realizó un gráfico de  $\ln[-r_{CO_2}]$  vs.  $\ln[p_{CO_2}]$ , de cuya pendiente se obtuvo directamente el valor de  $\gamma$  (Figura 2). Debe mencionarse que se utilizaron para el ajuste los valores de velocidad a  $p_{CO_2}=2, 1$  y  $0,5$ ; ya que a menores concentraciones de  $CO_2$  tendrían lugar limitaciones difusivas adicionales, de acuerdo con lo reportado por Iwan et al. [10].



**Figura 2.** Dependencia de la velocidad de reacción con la presión de  $CO_2$   $p_{CO_2}$  para la reacción de captura de  $CO_2$  en  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$

Del ajuste de los puntos experimentales se obtuvo una recta con pendiente  $\gamma=1,89$ , cuyo valor se aproximaría a 2. Un resultado similar fue reportado por Ochoa et al. [11], quienes calcularon un orden de reacción  $\gamma$  de aproximadamente 2 para la reacción de carbonatación en materiales basados en  $Li_2ZrO_3$ . Sin embargo, para otra clase de sólidos (basados en  $Na_2ZrO_3$  o  $Li_4SiO_4$ ), los valores hallados de  $\gamma$  son siempre cercanos a 1 [8, 9, 12].

### 6.3.2. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. Cálculo de la energía de activación aparente

A partir de las curvas de conversión vs. tiempo, obtenidas a diferentes temperaturas y  $p_{CO_2} = 0,65$  bar (Figura 8, Capítulo 4) se calcularon las velocidades iniciales de reacción que, mediante la utilización de la ecuación de Arrhenius, permitieron calcular la energía de activación aparente del proceso de captura.

La expresión de la velocidad de reacción obtenida tiene la forma:

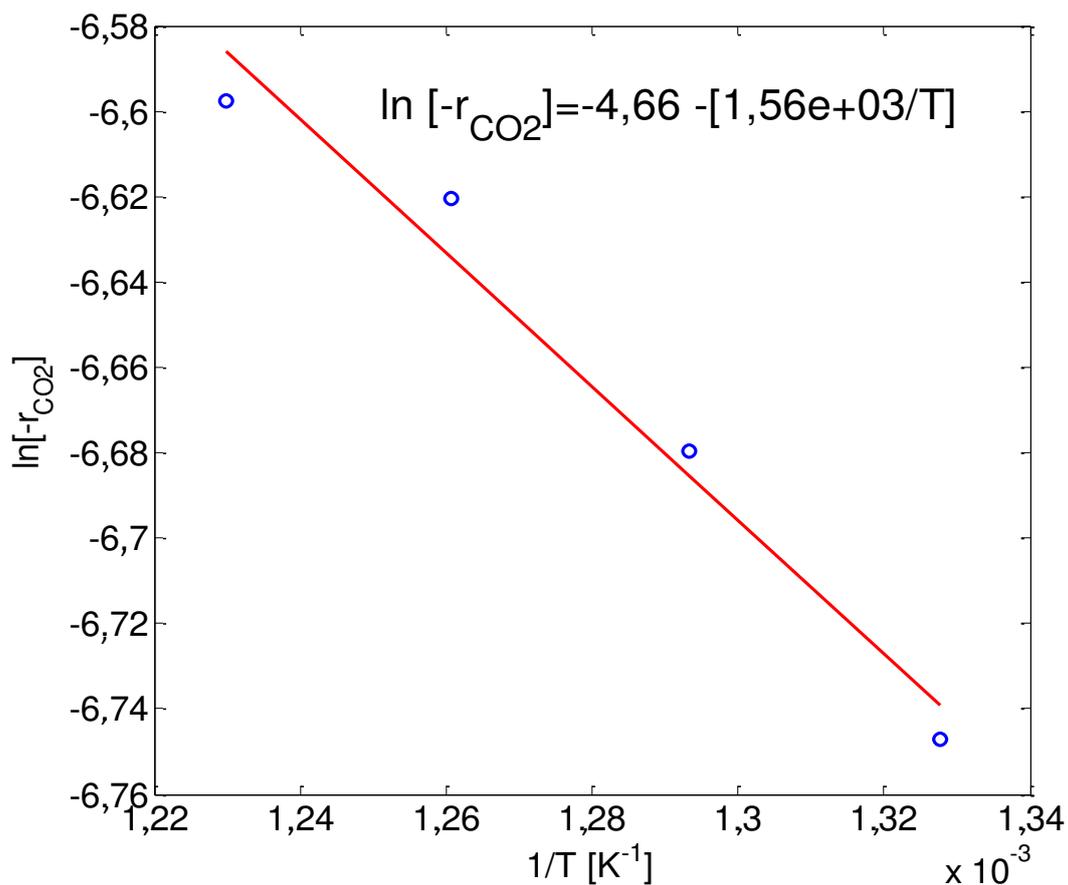
$$-r_{CO_2} = k_c * [p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}]^\gamma = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) * [p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq}]^\gamma \quad (6.4)$$

donde  $k_c$  es la constante cinética,  $A_0$  es el factor de frecuencia ( $s^{-1}$ ),  $Ea$  es la energía de activación ( $J mol^{-1}$ ) y  $R$  es la constante de los gases ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ ) y  $T$  es la temperatura de reacción (K). Las velocidades iniciales de captura fueron calculadas utilizando la misma metodología de la sección precedente. El rango de temperaturas seleccionado para la confección del gráfico de Arrhenius fue  $480^\circ C - 540^\circ C$ , donde la  $p_{CO_2}^{eq}$  es cercana a 0 (Figura 6, Capítulo 4), por lo que se despreció este término. La ecuación resultante queda:

$$-r_{CO_2} = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) * p_{CO_2}^\gamma \quad (6.5)$$

donde la velocidad de reacción es función de la temperatura, como fue previamente explicado en la sección 4.5.2. Además, se consideró  $\gamma = 2$ , de acuerdo con lo calculado en la sección precedente.

Aplicando logaritmo en (6.5) y ajustando a los puntos experimentales, se obtuvo la ecuación de una recta de cuya pendiente se calculó el valor de  $Ea$  (Figura 3), la cual resultó de  $13,8 kJ mol^{-1}$ , mientras que el valor de  $A_0$  fue de  $0,022 s^{-1}$ .



**Figura 3.** Gráfico de Arrhenius para la reacción de carbonatación.

Si bien no se han reportado hasta el momento valores de  $E_a$  aparentes para la reacción de carbonatación en materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , la  $E_a$  calculada en este trabajo posee un valor similar las  $E_a$  intrínsecas calculadas para sistemas basados en  $\text{CaO}$ , las cuales se encuentran entre los 20 y 29  $\text{kJ mol}^{-1}$ , aproximadamente [13, 14].

Sin embargo, las  $E_a$  intrínsecas reportadas para otros sistemas de captura de  $\text{CO}_2$  ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) son considerablemente mayores, y oscilan entre 85 y 240  $\text{kJ mol}^{-1}$  aproximadamente [6, 8, 9], indicando una mayor dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. Para estos sistemas se calcularon también  $E_a$  aparentes. En el caso de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , las  $E_a$  aparente e intrínseca son muy similares, por lo que los autores concluyen que la reacción está limitada químicamente [8]. Para los sistemas basados en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , Lopez-Ortiz et al. obtuvieron una  $E_a$  aparente e intrínseca muy similares, por lo que postularon que el proceso de captura estaría controlado químicamente [12]. Sin embargo, Amorim et al. [6] reportaron la contribución de una  $E_a$  de activación difusional, por lo que la reacción podría

ocurrir bajo régimen mixto (químico-difusivo). Estas diferencias en los regímenes de control podrían estar relacionadas con las características morfológicas y estructurales de los materiales analizados.

#### 6.4. Ajuste de los diferentes modelos a las curvas experimentales

A fin de hallar la energía de activación intrínseca y comparar su valor con la  $E_a$  aparente calculada en la sección precedente, se ajustaron las curvas de captura con distintos modelos. Se seleccionaron 3 modelos diferentes, y se evaluó la calidad del ajuste en cada caso.

##### 6.4.1. Modelo de la doble capa y doble exponencial

Tomando como referencia los antecedentes reportados en la literatura respecto al modelado de sorbentes basados en circonato de litio [1, 2], se decidió ensayar en primera instancia el ajuste de las curvas de captura de CO<sub>2</sub> con los modelos de la doble capa y doble exponencial. Por lo tanto, de acuerdo con las ecuaciones que representan a ambos modelos, se expresaron los datos experimentales como ganancia de masa ( $W$ ), cuya expresión es:

$$W = \frac{m_t - m_i}{m_i} \quad (6.6)$$

donde  $m_t$  es la masa a un dado tiempo y  $m_i$  es la masa inicial ( $t=0$ ). Adicionalmente, la expresión utilizada para realizar el ajuste con el modelo de la doble capa es:

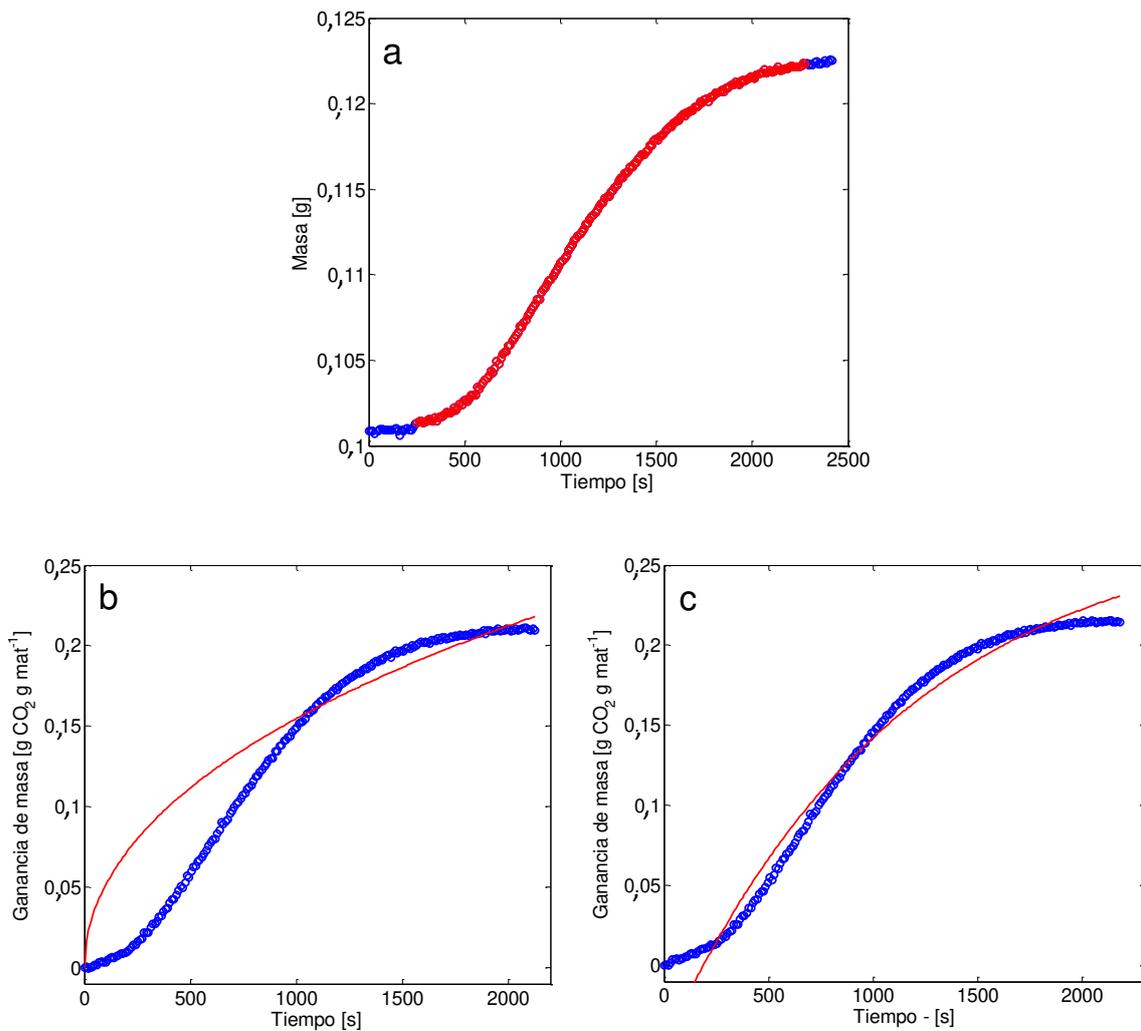
$$y^3 - 1,5y^2 + 3\alpha t + 0,5 = 0 \quad (6.7)$$

mientras que para el modelo doble exponencial se utilizó la ecuación:

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (6.8)$$

La selección del segmento de puntos utilizado para el ajuste de las curvas se realizó teniendo en consideración que durante los primeros minutos el sistema no se encuentra aún estabilizado, debido a que el analizador termogravimétrico requiere determinado tiempo para el cambio de los gases entre una etapa y la siguiente. En la Figura 3a se muestra, a modo de

ejemplo, la curva de masa vs. tiempo durante la etapa de captura a 520°C, representándose en color rojo los puntos seleccionados para realizar el ajuste. Ambos modelos fueron ajustados a partir del mismo conjunto de puntos. En esta Figura se muestran, además, las curvas experimentales y sus correspondientes ajustes con los modelos de doble capa (3b) y doble exponencial (3c).

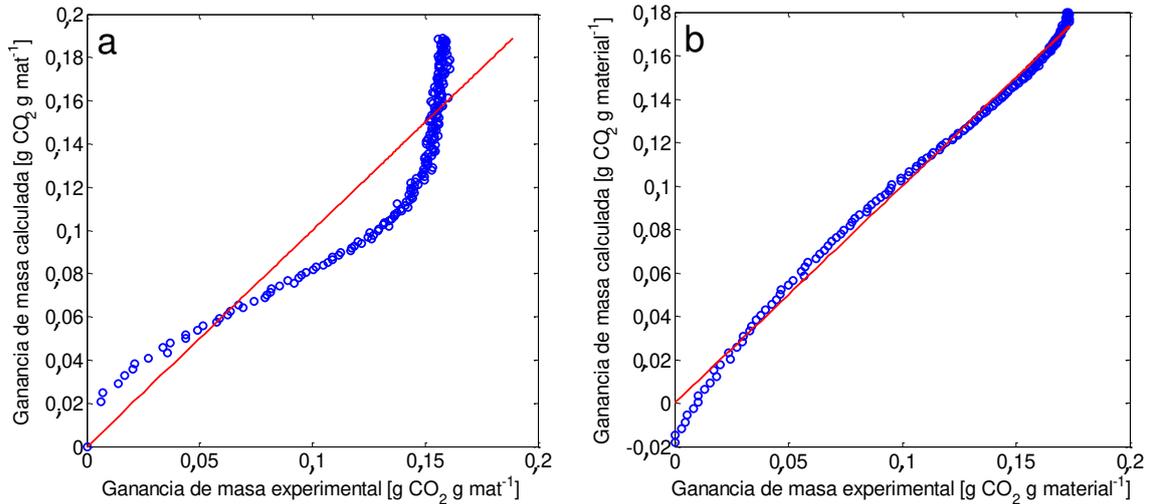


**Figura 3.** Segmento del perfil de TGA de la variación de masa vs. tiempo ( $T=520^{\circ}\text{C}$ , 0,65 bar de  $\text{CO}_2$ ) utilizado para el ajuste(a). Curva de captura ajustada con el modelo de la doble capa(b). Curva de captura ajustada con el modelo doble exponencial (c)

Como puede observarse en las figuras, el ajuste de las curvas con los modelos presenta un comportamiento dispar. El modelo de la doble capa posee un pobre ajuste a la curva experimental, y no logra representar la captura de  $\text{CO}_2$  en ningún periodo de tiempo. Por su

parte, el modelo doble exponencial presenta un mejor ajuste, aunque la función calculada se aleja de los puntos experimentales al inicio y al final de la etapa de captura.

A fin de obtener una mejor representación de la bondad del ajuste de cada uno de los modelos, se realizaron gráficos de paridad (Figura 4).



**Figura 4.** Gráficos de paridad para el modelo de la doble capa (a) y el modelo doble exponencial (b)

A partir de la observación de los gráficos, se evidencia aún más la falta de correspondencia entre el modelo de la doble capa y la curva experimental de captura (Figura 4a). La falta de ajuste a tiempos iniciales podría deberse a algunas hipótesis erróneas asumidas en la construcción del modelo. En primera instancia, a tiempos iniciales, la capa de ZrO<sub>2</sub> que rodea el núcleo de circonatos no está completamente formada. Además, una vez que dicha capa se ha formado completamente, tanto  $R(t)$  como  $(C_{A0}-C_{A1})$  no necesariamente deben ser considerados constantes. Recordar que  $R_0$  es el radio inicial de las partículas de circonato y  $C_{A0}$  y  $C_{A1}$  son las concentraciones de O<sup>2-</sup> en la capa de circonia en el extremo lindante a las capas de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente. Finalmente, la hipótesis de estado estacionario puede no ser del todo apropiada para tiempos iniciales de reacción. En base a estas observaciones, Pannocchia et al. [3] desarrollaron un término para la corrección del modelo a tiempos iniciales, mediante la redefinición del parámetro  $\alpha$ . Este nuevo parámetro  $\bar{\alpha}$  tiende asintóticamente al valor de  $\alpha$  definido originalmente por Xiong et al. [1]. A partir de la adición de este nuevo parámetro, Pannocchia et al. lograron obtener un buen ajuste del comportamiento de los sorbentes sintetizados en las condiciones ensayadas. Sin embargo, a

diferencia de los materiales mencionados previamente, la falta de ajuste en  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  se da no solo a tiempos iniciales sino también a mayores tiempos, por lo que la inclusión de este nuevo parámetro (que además incrementaría la complejidad de interpretación del modelo) no ejercería una mejora sustancial en la bondad del ajuste. Debe tenerse en cuenta que tanto en el caso de Xiong et al. [1] como Pannocchia et al. [3], los sorbentes utilizados para el análisis consistieron en partículas de  $Li_2ZrO_3$  puro, mientras que  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  está compuesto no solo por  $Li_2ZrO_3$  sino también por  $ZrO_2$  y distintos carbonatos, de acuerdo con los difractogramas y espectros Raman presentados en el Capítulo 4 (Figuras 1 y 2, Capítulo 4). La presencia de fases adicionales contradice una de las principales suposiciones del modelo de la doble capa, que asume partículas esféricas puras de  $Li_2ZrO_3$ , lo cual podría contribuir a explicar la poca representatividad del modelo a las curvas experimentales.

Al igual que para el modelo de la doble capa, las diferencias observadas a tiempos iniciales y finales entre modelo doble exponencial y la curva experimental se vieron acrecentadas en el gráfico de paridad, el cual mostró además leves discrepancias en la zona media de la curva (Figura 4b). A pesar de las desviaciones observadas, el ajuste general del modelo es razonablemente bueno, por lo que podría ser utilizado para representar las curvas de captura de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  en las condiciones ensayadas. Sin embargo, el principal problema que presenta este modelo es la cantidad de parámetros utilizados para el ajuste a los datos experimentales, y la falta de un sustento teórico para explicar el significado de cada uno de ellos. Como se mencionó previamente, el mecanismo en el cual se sustenta este modelo asume que la captura de  $CO_2$  ocurre en dos etapas, de las cuales la segunda es la limitante de la velocidad y estaría controlada por la difusión de litio [2, 15, 16]. Debido a que la forma de la curva experimental posee una tendencia exponencial decreciente y a que se utilizan 5 parámetros en la ecuación del modelo, puede obtenerse generalmente un ajuste satisfactorio. Los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  controlarían la velocidad de la primera y segunda etapa, respectivamente. Sin embargo, el rol que poseen los parámetros A, B y C no es claro y hasta el momento no se los ha relacionado con ningún fenómeno, sea físico o químico, que pueda tener lugar durante el proceso de captura.

La utilización de un gran número de parámetros facilita el ajuste de las curvas; sin embargo, esto posibilita también la obtención de ajustes positivos con grupos iniciales de parámetros muy diferentes. Por lo tanto, debe prestarse especial cuidado al grupo de parámetros

utilizados como estimadores y aquellos obtenidos luego del ajuste, a fin de que éste refleje fehacientemente el comportamiento del sorbente durante la reacción de carbonatación.

A raíz del pobre ajuste presentado por el modelo de la doble capa y la carencia de un sustento mecanístico en el modelo doble exponencial, se ha desestimado la utilización de los mismos para representar el comportamiento de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  durante la etapa de captura.

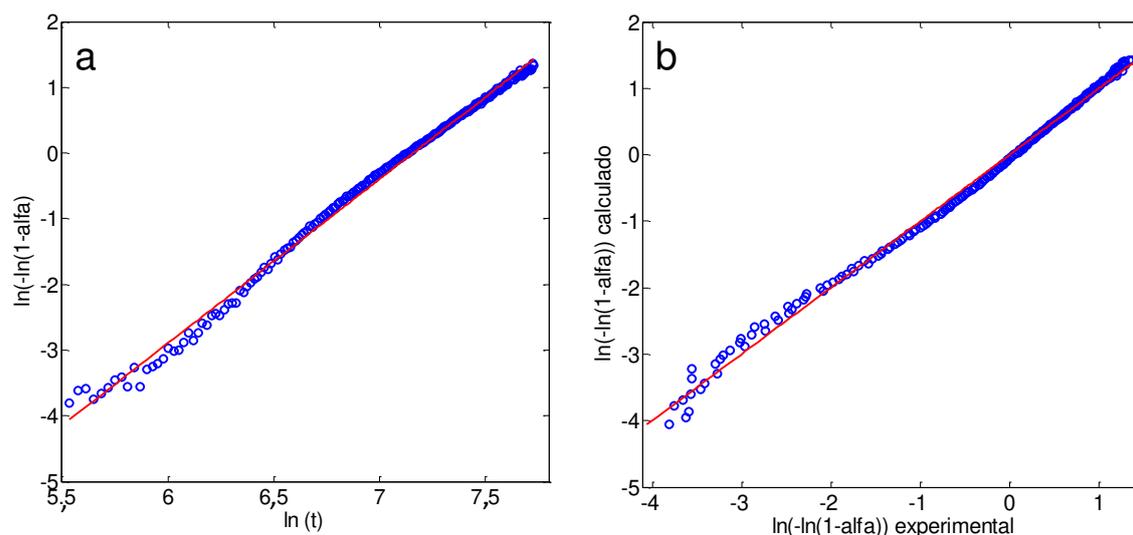
#### 6.4.2. Ajuste de las curvas de captura con el modelo de Avrami-Erofeev

Debido a los problemas suscitados con los modelos presentados en la sección precedente, se decidió ensayar el ajuste de las curvas de captura con el modelo de Avrami-Erofeev. Este modelo está asociado al mecanismo de formación y crecimiento de productos cristalinos, y ha sido empleado para reactivos con estructuras cristalinas. La ecuación asociada a este mecanismo es de tipo sigmoideal, coincidente con la forma de las curvas de ganancia de masa de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ . Además, ha sido utilizado para describir la captura en silicatos de litio y circonatos de sodio [5, 7] como así también la generación de  $Li_4SiO_4$  a partir de sílice y carbonato de litio [17].

El ajuste de este modelo se realizó considerando el mismo rango de temperaturas y segmentos de puntos que el utilizado para los modelos anteriores, aunque en este caso las curvas fueron expresadas como  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en función de  $\ln(t)$ , de acuerdo con la ecuación

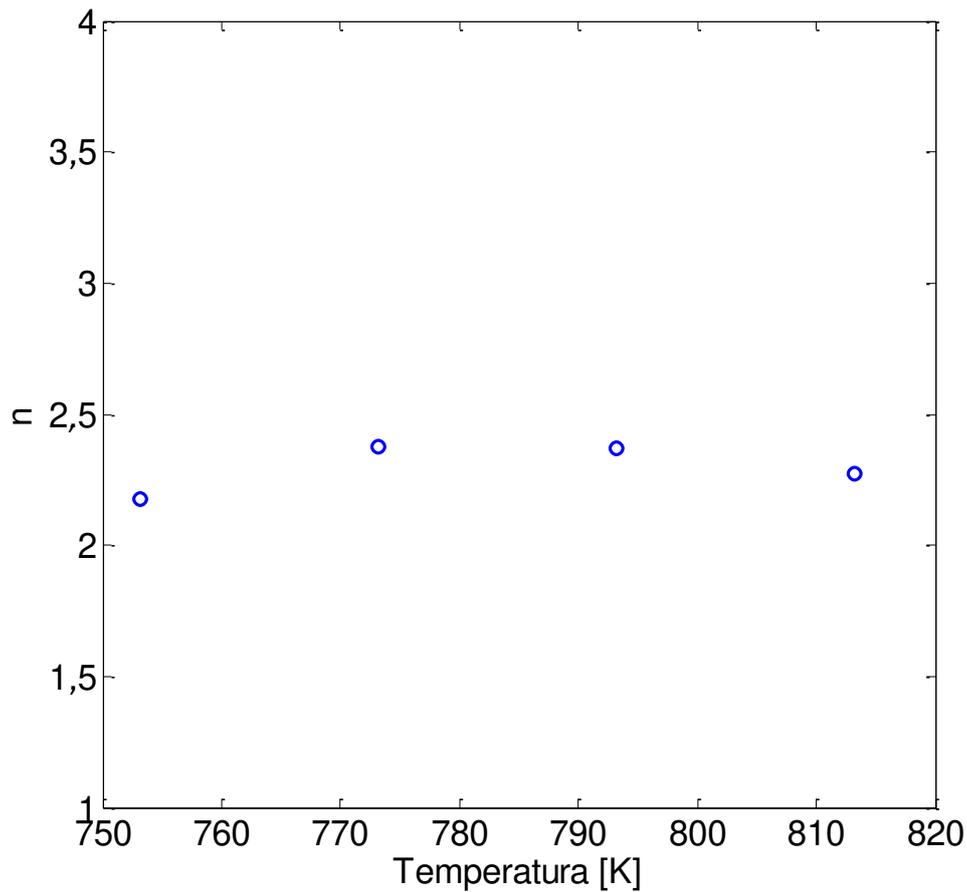
$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k_{AE} + n \ln(t) \quad (6.9)$$

siendo  $\alpha$  la conversión de  $Li_2ZrO_3$ :  $W/W_{max}$ , donde  $W$  está definido por (6.6), mientras que  $W_{max}$  es la capacidad teórica del material. Además,  $n$  es el parámetro cinético y  $k_{AE}$  es la constante del modelo. En la Figura 5a se muestra la curva  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  vs.  $\ln(t)$  y su respectivo ajuste de acuerdo con la ecuación de Avrami-Erofeev. Puede observarse en este caso una mayor correspondencia entre los puntos experimentales y la función calculada, con pequeños sesgos hacia los extremos. Al igual que para los modelos anteriores, se realizó el gráfico de paridad (Figura 5b) a fin de evaluar con mayor precisión la bondad del ajuste. En coincidencia con lo observado previamente, la correlación entre el modelo y la curva experimental es mayor, presentando ligeras desviaciones a la linealidad sobre todo al inicio de la curva.



**Figura 5.** Modelo de Avrami-Erofeev. (a) ajuste de la función a la curva experimental. (b) gráfico de paridad

Debido al buen ajuste de las curvas de captura, se decidió utilizar este modelo para calcular los parámetros cinéticos y hallar su dependencia con la temperatura de carbonatación. De la linealización de ecuación de Avrami-Erofeev pueden obtenerse los factores  $k_{AE}$  y  $n$ . Como fue detallado en la sección 1.2.6.3,  $k_{AE}$  está relacionado con la constante  $K$  de Arrhenius mediante el término  $k_{AE}=K^n$ . En la Figura 6 se presentan los valores del parámetro  $n$  en función de la temperatura. Puede apreciarse que en este caso  $n$  permanece aproximadamente constante, con valores que oscilan entre 2,2 y 2,4, lo cual estaría indicando que el orden de reacción es independiente de la temperatura dentro el rango de temperaturas evaluado. De acuerdo con el significado mecanístico de  $n$  [18], valores cercanos a 2 podrían corresponder al crecimiento constante de núcleos (velocidad de nucleación  $\beta=0$ ) en dos dimensiones ( $\lambda=2$ ). La morfología de las especies carbonato formadas durante la captura, observadas mediante microscopía SEM (Figuras 4c y 4c, Capítulo 4), soportaría la hipótesis del crecimiento bidimensional de los núcleos de reacción. Adicionalmente, valores similares fueron reportados por Bamiduro et al. [7] en la carbonatación de circonatos de sodio y Qi et al. [5] en la carbonatación de silicatos de litio. Sin embargo, a diferencia de lo observado para el sorbente analizado en este trabajo, Qi et al. corroboraron un incremento del valor de  $n$  conforme aumenta la temperatura, indicando una influencia de este parámetro en la velocidad de nucleación.



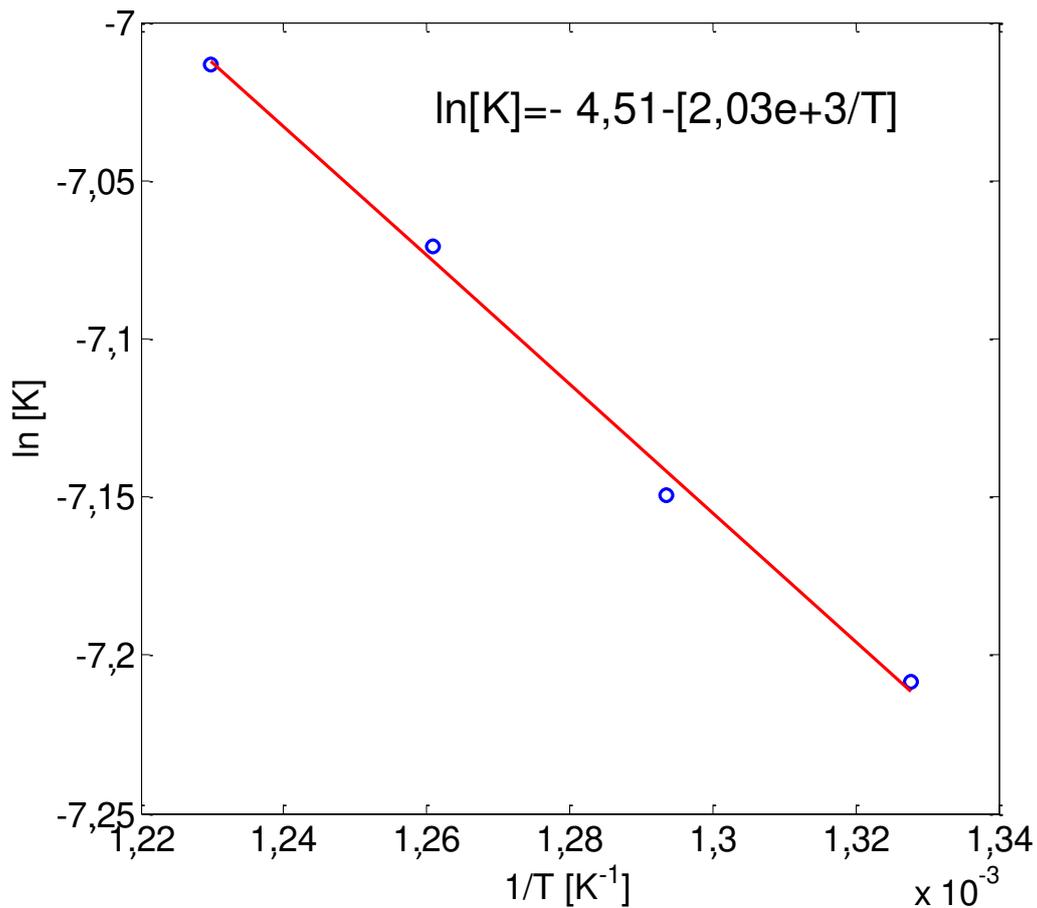
**Figura 6.** Orden de reacción  $n$  (parámetro de Avrami-Erofeev) vs. temperatura, para la reacción captura de  $\text{CO}_2$  en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$

Del ajuste de las curvas experimentales se obtuvieron también los valores de  $k_{AE}$  entre  $480^\circ\text{C}$ - $540^\circ\text{C}$ , los cuales se utilizaron para el cálculo de las constantes  $K$  de Arrhenius. Luego, mediante la expresión linealizada de la ecuación de Arrhenius (6.10):

$$\ln(K) = \ln(A_0) - \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (6.10)$$

se graficó la dependencia de  $K$  con la temperatura (Figura 7).

A partir de la pendiente de la curva se obtuvo la energía de activación ( $E_a$ ), siendo ésta de  $16,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



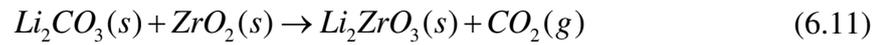
**Figura 7.** Gráfico de Arrhenius para la reacción captura de CO<sub>2</sub> en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny. K obtenida a partir del ajuste con el modelo de Avrami-Erofeev

Puede observarse que la  $E_a$  intrínseca, calculada a partir del modelo de Avrami-Erofeev, posee un valor similar al de la  $E_a$  aparente, obtenida de la expresión de velocidad (6.5). Por lo tanto, podría inferirse que la reacción de carbonatación en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny se produce bajo régimen químico, y que la cinética de carbonatación posee una baja dependencia con la temperatura, a diferencia de otros materiales para la captura de CO<sub>2</sub>, donde la difusión podría controlar también la velocidad de reacción [6, 12].

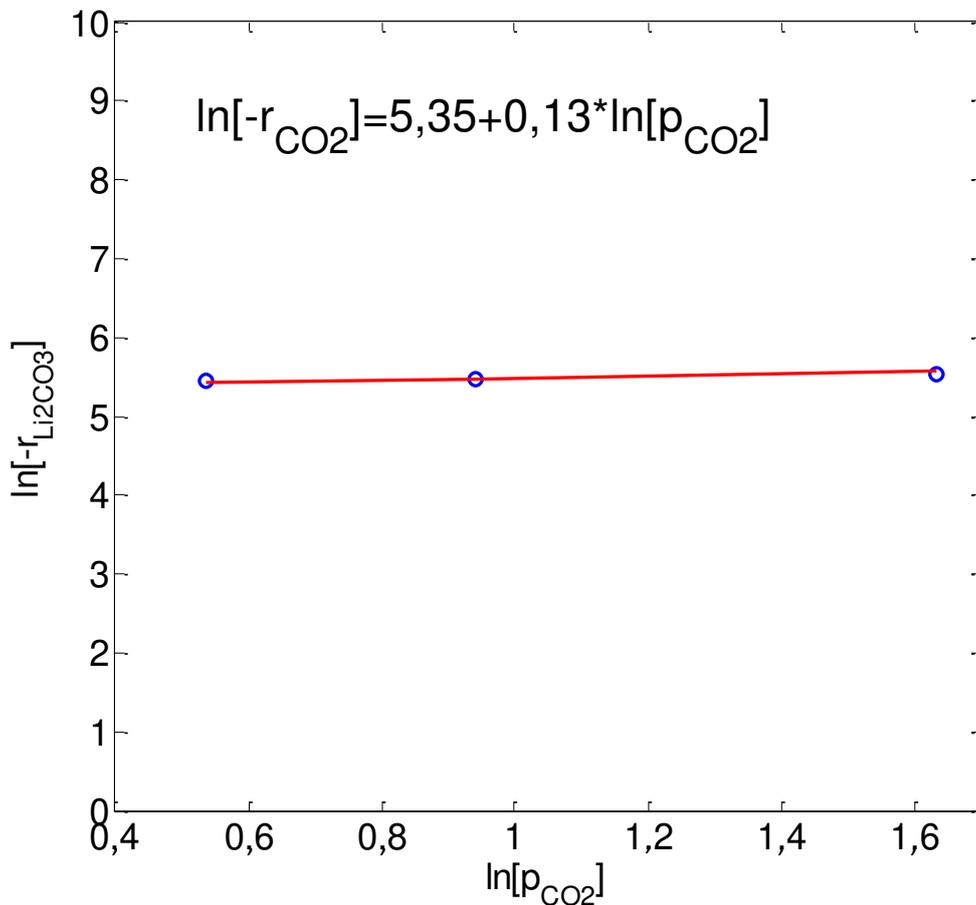
Finalmente, el hecho de que la reacción no esté controlada por la difusión, podría ser consecuencia de la disminución de las limitaciones difusivas, debido al dopaje con potasio y a la disminución del tamaño de los agregados.

### 6.5. Dependencia de la velocidad de desorción con la concentración de CO<sub>2</sub>

Del mismo modo que para el proceso de captura, se evaluó el efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la velocidad de desorción durante la etapa de regeneración, de acuerdo con la reacción de descomposición de las especies carbonato:



En este caso, se construyó el gráfico de la ecuación (6.3) con los valores de velocidad de desorción, calculados a partir de las curvas de variación de masa en función del tiempo a 700°C y presiones de CO<sub>2</sub>= 0,195; 0,39 y 0,585 bar, (Figura 13a, Capítulo 4). El gráfico obtenido se muestra en la Figura 8.



**Figura 8.** Dependencia de la velocidad de reacción de desorción con la presión de CO<sub>2</sub>.  
Temperatura= 700°C

Puede observarse que en este caso  $\gamma$  sigue una línea con pendiente 0. Por consiguiente, se asume que la velocidad de reacción a una dada temperatura es independiente de la concentración de  $\text{CO}_2$  ( $\gamma=0$ ).

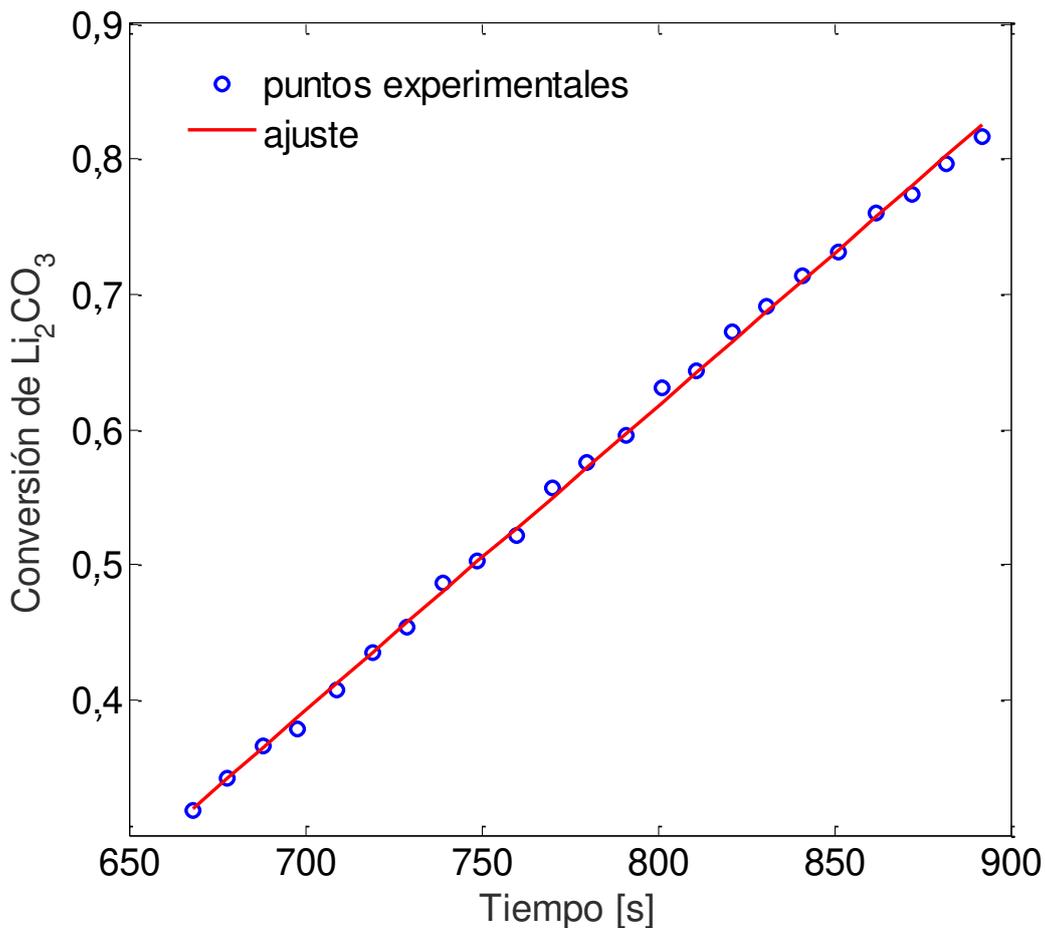
Este es un resultado muy interesante teniendo en cuenta las condiciones reales bajo las cuales podrían operar estos materiales, ya que, siempre que la Termodinámica de la reacción sea favorable hacia la desorción de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta G$  de reacción (6.11)  $<0$ ), la regeneración podría llevarse a cabo eficientemente inclusive a altas concentraciones de  $\text{CO}_2$ , lo cual permitiría concentrar este gas y disminuir los costos relacionados con las posteriores etapas de separación. Resulta, además, una ventaja respecto a  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , que presenta una dependencia con la presión de  $\text{CO}_2$  de orden 1 [9].

## 6.6. Modelado de la cinética de desorción

La información experimental obtenida durante la etapa de desorción de  $\text{CO}_2$  para  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  fue analizada con el fin de identificar un modelo cinético apropiado y calcular los parámetros cinéticos de reacción, a través del ajuste de las curvas de conversión vs. tiempo. Los ensayos de regeneración fueron realizados en  $\text{N}_2$  puro, en el rango de temperaturas entre  $620^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ , y las correspondientes curvas de conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vs. tiempo fueron mostradas en las Figuras 12a y 12b del Capítulo 4.

Dicho análisis fue realizado solo para el primer estadio de desorción, que es donde se produce la mayor parte de la reacción y por lo tanto es el más relevante desde un punto de vista industrial. Adicionalmente, se prestó especial atención a la selección de los segmentos isotérmicos para realizar el ajuste de las curvas. Debido a que durante la etapa de regeneración se incluye el calentamiento de la muestra (rampa de  $40^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar su valor nominal), en la primera parte de las curvas de conversión vs. tiempo la temperatura está todavía incrementando. Como se ejemplifica en la figura 9, que muestra la curva de conversión de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  durante la etapa de regeneración a una temperatura nominal de  $650^\circ\text{C}$ , los datos correspondientes a la primera parte de la curva de conversión no fueron considerados para el ajuste del modelo, debido a que la condición isotérmica aún no había sido alcanzada. Solo la segunda parte del primer estadio, donde la temperatura es aproximadamente constante, fue utilizada para realizar el ajuste de las curvas. Cabe destacar además que la temperatura medida fue siempre levemente menor que la temperatura de

regeneración nominal. Por ejemplo, en el caso de la Figura 9, la temperatura experimental fue de 648°C, siendo la temperatura nominal 650°C. En base a estas observaciones, puede inferirse que, probablemente, la información a menores temperaturas es más confiable que a mayores temperaturas, ya que mientras mayor sea temperatura nominal, el sistema tardará más tiempo en alcanzar la condición isotérmica, las velocidades de conversión serán mayores como así también lo serán las diferencias entre las temperaturas experimentales/nominales.



**Figura 9.** Ajuste de la Conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vs. tiempo al modelo lineal durante la etapa de desorción en  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  a 650°C

De acuerdo con lo observado en la Figura 9, la conversión presenta una clara tendencia lineal respecto al tiempo, indicando que la dependencia de la velocidad de conversión con el tiempo es de orden 0. Por lo tanto, la cinética de reacción puede ser explicada a través de un modelo de avance de interfase unidireccional (advancing interface reaction model) [18], en el cual la interfase se desplaza en una única dirección (cinéticas de reacción de orden 0). Este

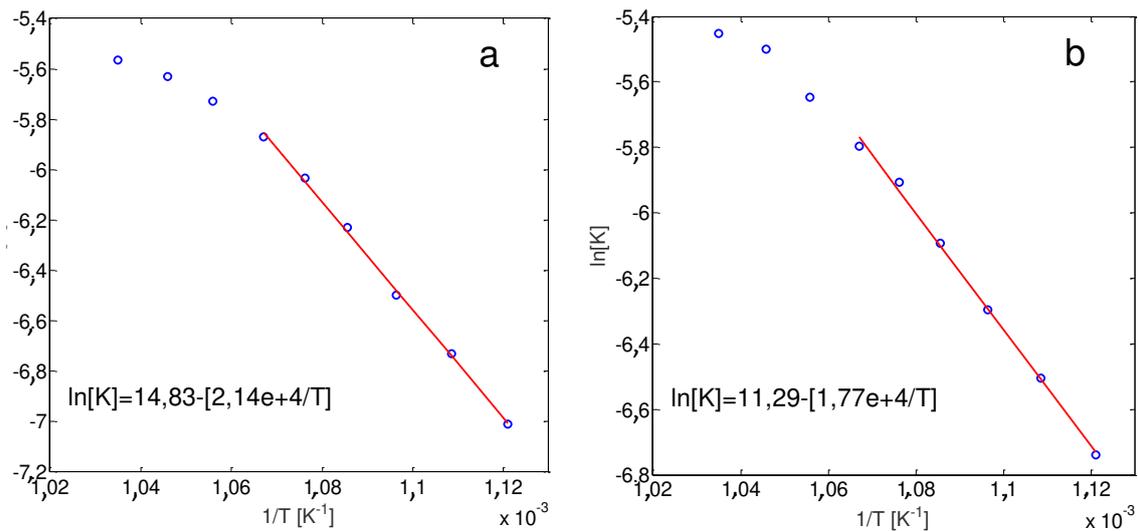
modelo de reacción ya ha sido utilizado para describir otras reacciones de calcinación, como por ejemplo la descomposición de dolomita [19]. La ecuación general mediante la cual se representa este modelo es:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = k_d t \quad (6.12)$$

donde  $\alpha$  es la conversión,  $n$  el orden de reacción y  $k_d$  la constante de desorción. Teniendo en cuenta que el avance de la reacción se produce en una sola dirección,  $n=1$ , por lo que la expresión diferencial de la ecuación anterior resulta:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_d \quad (6.13)$$

A partir de las curvas de desorción de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  y  $Li_{1,7}Ny$  obtenidas en  $N_2$ , se calcularon las constantes de velocidad  $k_d$  a diferentes temperaturas. De acuerdo con modelo propuesto, la constante  $k_d$  es igual a la velocidad de conversión (6.13), por lo que mediante el ajuste lineal de las curvas de conversión vs. tiempo se obtuvieron los valores de la constante de velocidad en función de la temperatura de regeneración. A partir de estos valores, y utilizando la expresión (6.10), se construyeron los gráficos de Arrhenius, mostrados en las Figuras 10a y 10b.



**Figura 10.** Gráficos de Arrhenius para la conversión de  $Li_2CO_3$  durante la etapa de desorción en (a)  $Li_{1,7}Ny$  y (b)  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$

Como puede observarse, los puntos correspondientes a temperaturas de regeneración hasta 670°C concuerdan bien con la ecuación de Arrhenius, mientras que los puntos obtenidos del ajuste a mayores temperaturas (680°C-700°C) se desvían de la tendencia lineal. Estas desviaciones podrían deberse a las dificultades previamente mencionadas en alcanzar la condición isotérmica y calentamiento de la muestra hasta la temperatura nominal durante el primer estadio de regeneración. Por lo tanto, se calcularon los parámetros cinéticos de reacción a partir de los valores de velocidad obtenidos en el rango de temperaturas entre 620°C y 670°C. Adicionalmente, mediante el ajuste de la gráfica de Arrhenius (Figuras 10a y 10b) pudieron calcularse las energías de activación para ambos sorbentes, cuyos valores fueron de 178 kJ mol<sup>-1</sup> para Li<sub>1,7</sub>Ny y 148 kJ mol<sup>-1</sup> para K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny. Estos resultados demuestran claramente el efecto positivo del agregado de potasio en materiales basados en circonato de Li, el cual reduce la energía de activación de la desorción de CO<sub>2</sub> 30 kJ mol<sup>-1</sup>; además, teniendo en cuenta que la entalpía estándar para la reacción reversible de carbonatación en circonatos de litio es 147 kJ mol<sup>-1</sup> a 620°C-670°C, puede concluirse que la reducción de la energía de activación mediante el dopaje con potasio está cercana al máximo alcanzable.

## 6.7. Consideraciones mecanísticas

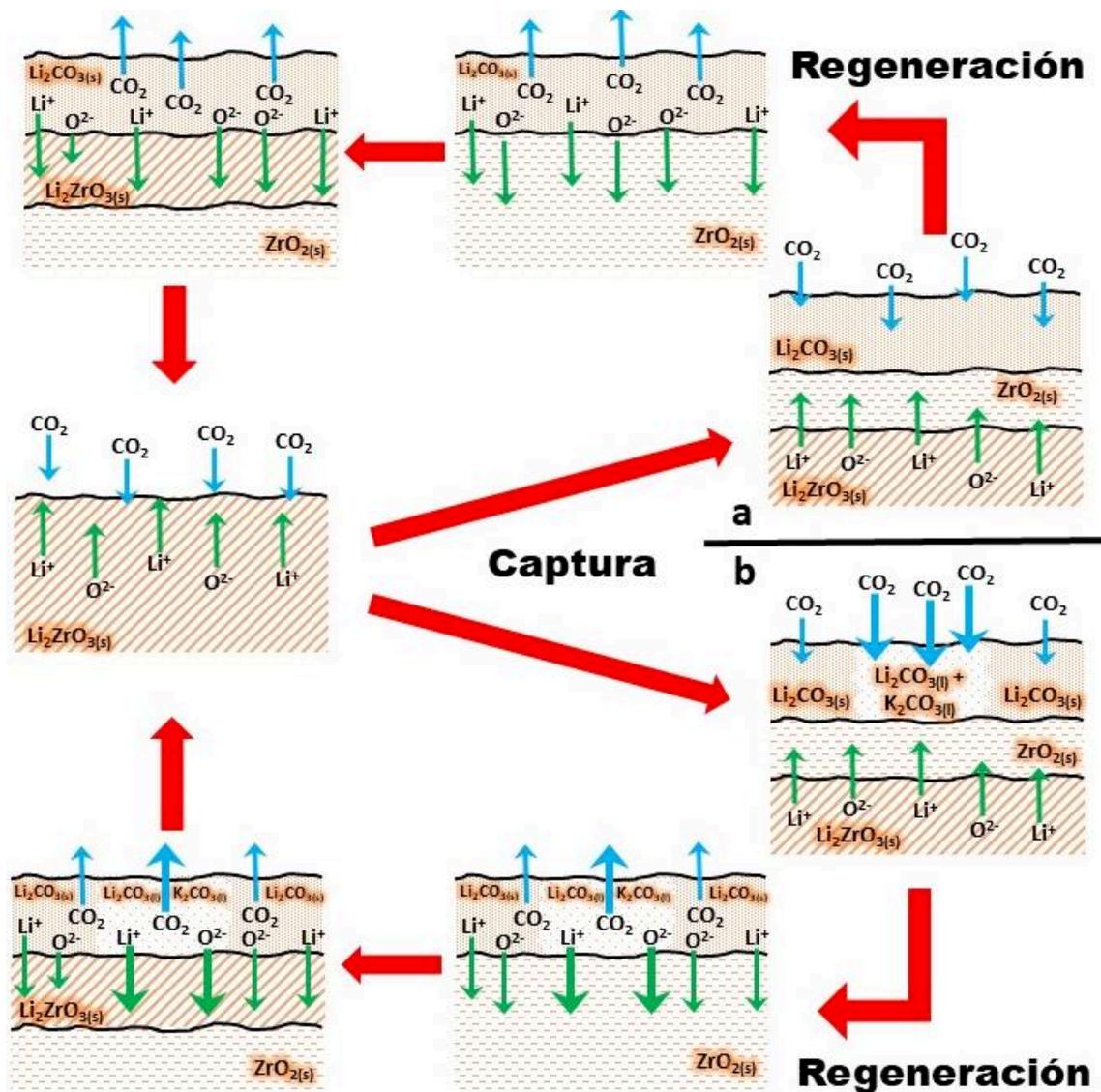
A partir de los resultados observados en este capítulo podría inferirse que en K<sub>0,04</sub>Li<sub>1,7</sub>Ny los procesos de captura y desorción están regidos químicamente. Por su parte, el mayor valor de  $E_a$  para la desorción en Li<sub>1,7</sub>Ny podría indicar que en este material la reacción ocurre bajo un régimen químico-difusivo.

Estas diferencias podrían ser explicadas a partir del análisis de los procesos que tienen lugar, la estructura de los materiales y las especies involucradas en cada reacción. A partir de las observaciones realizadas en este trabajo, se confeccionó un esquema cuya intención es representar de manera general las etapas y procesos que tienen lugar durante las reacciones de captura y desorción (Figura 11).

De acuerdo con lo detallado en este esquema, la reacción de carbonatación involucra no solo el proceso químico de ruptura y formación de enlaces sino también una serie de etapas difusivas. Por un lado, la molécula de CO<sub>2</sub> debe adsorberse en la superficie de la partícula de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>(s) para luego reaccionar y generar una capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s). Adicionalmente, los

iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  deben disociarse y difundir a través de la red de circonatos y, una vez formada la capa de circona, difundir también a través de esta capa, para poder reaccionar con el  $\text{CO}_2$ . En este sentido, algunos autores proponen como etapa limitante de la velocidad la difusión de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  en la capa de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [2], mientras que otros asumen que la difusión del  $\text{CO}_2$  en la capa de carbonatos ejercería el control cinético de la reacción [1, 4].

En cuanto a la reacción de decarbonatación, las etapas difusivas implicadas serían, por un lado, la difusión del  $\text{CO}_2$  y de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  a través de la capa de carbonatos y, por el otro, la difusión de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  a través de la capa de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3(\text{s})$  en formación.



**Figura 11.** Esquema de mecanismo de reacción para materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sin potasio (a) y con potasio (b)

Varios autores han reportado el efecto positivo del agregado de potasio en la cinética de reacción [1, 10, 20, 21], atribuyendo este efecto a la formación de una capa de carbonatos  $K_2CO_3$ - $Li_2CO_3$  fundidos, la cual facilitaría la difusión de  $CO_2$  en la capa de carbonatos. En este trabajo de tesis pudo corroborarse la formación de carbonatos fundidos en condiciones de reacción mediante Raman *operando*, en materiales con un 5% en peso de  $K_2O$  (Capítulo 3). Cabe destacar que aún en materiales con concentraciones muy bajas de K, como  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ , donde la cantidad de carbonatos fundidos sería muy baja, el efecto promotor del potasio tanto en la velocidad de captura como de desorción es significativo. Esto podría indicar que este metal ejerce un efecto promotor adicional a la generación de carbonatos fundidos. Veliz-Enriquez et al. [21] estudiaron distintas composiciones  $Li_{2-x}K_xZrO_3$ , observando una única fase circonato hasta  $x=0,2$ , indicando que los átomos de K se ubicarían dentro de la red del circonato de litio. Como fue observado por los autores, el mayor volumen del K respecto al Li produjo una distorsión de la estructura de la red de circonatos. Esta modificación estructural podría, por lo tanto, tener implicaciones en su conductividad iónica, favoreciendo la movilidad de los iones  $Li^+$  y  $O^{2-}$ .

La concentración de K en  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$  está por debajo de dicho límite de solubilidad, por lo que este metal podría incorporarse al circonato de litio formando una solución sólida. Dicha modificación estructural, sumado a la formación de carbonatos fundidos, serían responsables de las mejores propiedades de captura y desorción observadas en este sólido. Finalmente, el dopaje con potasio podría modificar el control cinético de la reacción de carbonatación en estos materiales, que pasaría de un régimen difusivo a un régimen químico.

## 6.8. Conclusiones

A partir de las curvas de variación de masa en función del tiempo de  $K_{0,04}Li_{1,7}Ny$ , obtenidas mediante ensayos termogravimétricos, se analizó la cinética del proceso de captura y se obtuvieron los parámetros cinéticos. La energía de activación calculada,  $13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , es similar a los valores de  $E_a$  intrínseca calculados para sistemas basados en  $CaO$ , por lo que esta etapa podría estar bajo régimen químico.

Se modeló además la cinética de captura, utilizando tres modelos diferentes. El modelo de la doble capa presentó grandes desviaciones respecto a las curvas experimentales tanto al inicio como hacia el final del segmento de ajuste. La falta de ajuste de este modelo podría

estar relacionada a que las hipótesis del mismo (partículas esféricas puras de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) discrepan con las propiedades de los materiales desarrollados, compuestos no sólo por  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sino también por  $\text{ZrO}_2$  y especies carbonato.

El modelo doble exponencial presentó un buen ajuste a las curvas de captura, observándose desviaciones sólo al inicio y al final de la etapa de captura. Sin embargo, la cantidad de parámetros utilizados en la ecuación de este modelo y la imposibilidad de asignarles un significado mecanístico particular desalentaron su utilización para representar la cinética de captura de  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ .

Finalmente, se analizó la cinética de captura a través del modelo de Avrami-Erofeev, el cual ha sido utilizado con éxito para representar la captura en otros cerámicos alcalinos.

Este modelo logró ajustar las curvas de captura, observándose pequeñas desviaciones a tiempos iniciales. A partir de la ecuación del modelo se determinaron los parámetros  $k_{AE}$  y  $n$  a distintas temperaturas. El valor de  $n$  se mantuvo aproximadamente constante (oscilando entre 2,2 y 2,4), lo cual podría correlacionarse con un mecanismo basado en nucleación constante y crecimiento bidimensional de los núcleos. Por otra parte, mediante la expresión de Arrhenius se determinó la energía de activación del proceso, que fue de  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este valor es similar al de la  $E_a$  aparente calculado a partir de la ecuación de velocidad de reacción, indicando que la reacción está controlada químicamente.

En cuanto al proceso de regeneración, se confirmó para los dos sólidos evaluados ( $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ ) una dependencia lineal de la velocidad de desorción con la temperatura, mientras que para  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  se observó además que la velocidad de desorción es independiente de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ . A partir de la aplicación de un modelo de primer orden, se calcularon los valores de  $k_d$  para ambos materiales. Pudo observarse que el compuesto dopado con potasio presenta una energía de activación menor respecto al sólido sin dopar, confirmando la efectividad del potasio como agente promotor de la desorción en materiales basados en circonatos de litio. Las energías de activación calculadas,  $178$  y  $148 \text{ kJ mol}^{-1}$  para  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ , respectivamente, indican que el proceso de desorción en este tipo de materiales está bajo un régimen químico o mixto.

En base a las observaciones realizadas, se planteó un esquema de reacción descriptivo para los materiales desarrollados en este trabajo de tesis, el cual incluye la difusión de las especies reaccionantes a través de las distintas fases sólidas generadas en el transcurso de la reacción, y destaca el efecto promotor de la velocidad de reacción en el material dopado con potasio, que podría modificar el régimen de control de la reacción.

## 6.9. Bibliografía

- [1] R. Xiong, J. Ida, Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4377-4385.
- [2] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9038–9042.
- [3] G. Pannocchia, M. Puccini, M. Seggiani, S. Vitolo, Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO<sub>2</sub> Using Lithium Zirconate Based Sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 6696-6706.
- [4] J.-i. Ida, Y.S. Lin, Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1999-2004.
- [5] S.D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A.G. Russell, Q. Wei, M. Fan, Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture, *RSC Advances*, 3 (2013) 22739.
- [6] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 388-396.
- [7] F. Bamiduro, G. Ji, A.P. Brown, V.A. Dupont, M. Zhao, S.J. Milne, Spray-Dried Sodium Zirconate: A Rapid Absorption Powder for CO<sub>2</sub> Capture with Enhanced Cyclic Stability, *ChemSusChem*, 10 (2017) 2059– 2067.
- [8] D. Barraza Jiménez, M.A. Escobedo Bretado, D. Lardizábal Gutiérrez, J.M. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Kinetic study and modeling of the high temperature CO<sub>2</sub> capture by Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> solid absorbent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2557-2564.
- [9] A. Castillo Villa, J. Salinas Gutiérrez, C.J. Navarro Gómez, G.S. Aquino De los Rios, M. Rentería Villalobos, L. Cortés Palacios, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Kinetic

study of the CO<sub>2</sub> desorption process by carbonated Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> solid absorbent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 17338-17343.

[10] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, High temperature sequestration of CO<sub>2</sub> using lithium zirconates, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 249-258.

[11] E. Ochoa-Fernández, H.K. Rusten, H.A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation, *Catalysis Today*, 106 (2005) 41-46.

[12] A. López Ortiz, M.A. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, M. Meléndez Zaragoza, J. Salinas Gutiérrez, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, Experimental and modeling kinetic study of the CO<sub>2</sub> absorption by Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16656-16666.

[13] G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, J.C. Abanades, Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction, *AIChE Journal*, 55 (2009) 1246-1255.

[14] P. Sun, J.R. Grace, C.J. Lim, E.J. Anthony, A discrete-pore-size-distribution-based gas-solid model and its application to the CaO + CO<sub>2</sub> reaction, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 57-70.

[15] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes., *Journal of physical chemistry*, 13 (2010) 4535-4541.

[16] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 2407-2412.

[17] G.M. Zagorowski, G.P. Prikhod'ko, V.M. Ogenko, G.K. Koval'chuk, Investigation of Kinetics of Solid-Phase of Lithium Orthosilicate, *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, 55 (1999) 699-705.

[18] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, *Chemical Kinetics. Reactions in the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, 1980.

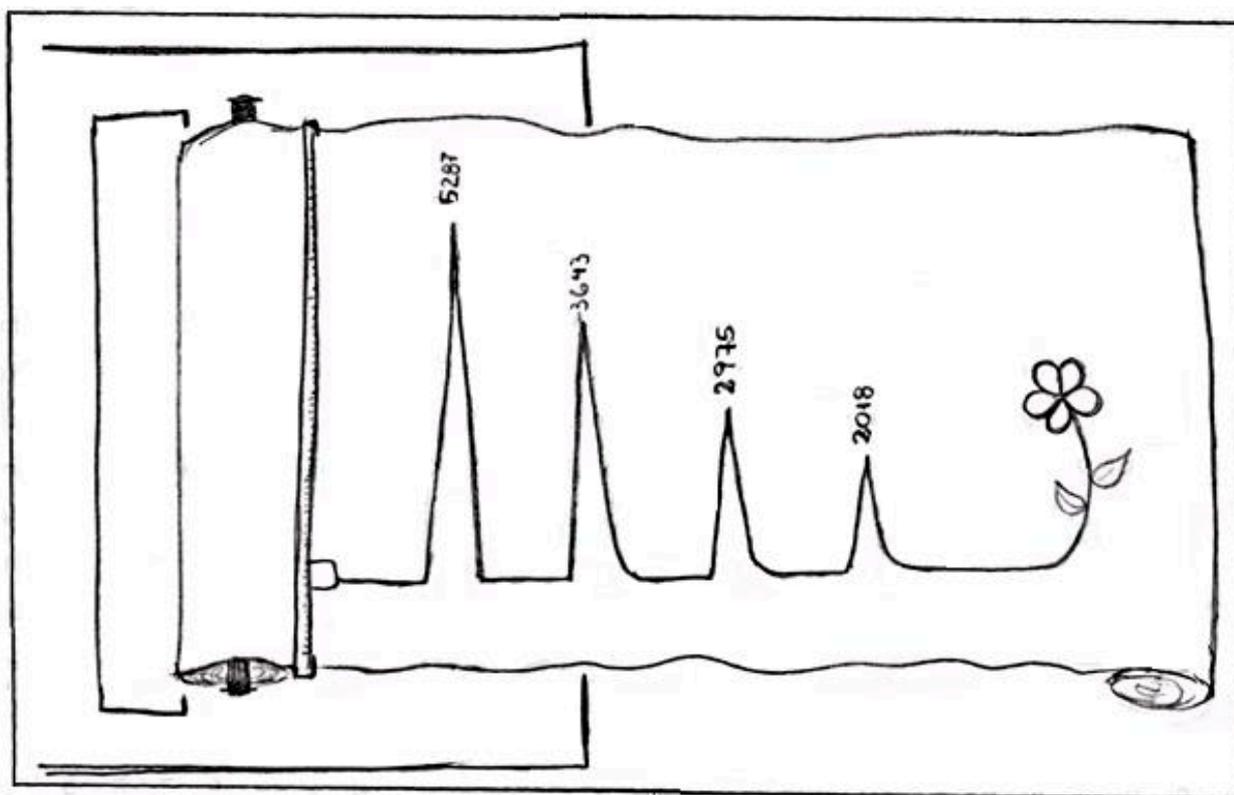
[19] M. Samtani, D. Dollimore, K.S. Alexander, Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters, *Thermochimica Acta*, 392-393 (2002) 135-145.

[20] E. Ochoa-Fernandez, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, D. Chen, Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO<sub>2</sub> Capture Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 434-442.

[21] M.Y. Veliz-Enriquez, G. Gonzalez, H. Pfeiffer, Synthesis and CO<sub>2</sub> capture evaluation of Li<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> solid solutions and crystal structure of a new lithium–potassium zirconate phase, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 2485-2492.



# CAPÍTULO 7



**Conclusiones generales**



## 7. Conclusiones generales

El presente trabajo de Tesis se centró en el desarrollo de materiales basados en  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  para la captura de  $\text{CO}_2$  a alta temperatura (500-700°C), a partir de la reacción de carbonatación. Todos los sólidos fueron sintetizados mediante impregnación húmeda de sales de metales alcalinos (Li, Na y K) en circonia y calcinados a 650°C. Se evaluó el efecto de la circonia precursora en el rendimiento de los sólidos, por lo que se sintetizó un grupo de materiales a partir de circonia de tamaño de partícula micrométrico y otro grupo a partir de circonia de tamaño de partícula nanométrico.

### 7.1. Materiales sintetizados a partir de circonia de tamaño de partícula micrométrico

$\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$  y  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ , cuya relación Li/Zr es cercana a la estequiométrica, están compuestos por m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y m- $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , por lo que la conversión a circonatos no fue completa durante la etapa de síntesis. Ambos sorbentes mostraron eficiencias de captura entre el 20% y el 30% respecto a la capacidad teórica, y se observó un efecto benéfico del dopaje con potasio tanto en la eficiencia de captura como en la estabilidad de los materiales.

Mediante Espectroscopia Laser Raman *operando* se siguió la evolución de las especies que participan en la reacción de carbonatación, m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  durante un ciclo completo de captura, y pudo detectarse, por primera vez, la presencia de carbonatos fundidos  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  en condiciones reales de carbonatación. Estos carbonatos fundidos disminuirían las limitaciones difusivas aumentando la velocidad de reacción y la eficiencia de captura en  $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}$ . Esta técnica permitió hacer el seguimiento de los cambios que ocurren durante las diferentes etapas, mostrando además un gran potencial para el estudio de otros sólidos en la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de reacción.

Se sintetizaron materiales con diferentes relaciones Li/Zr y se observó que la relación óptima se encuentra entre 1,4 y 2. La presencia de circonia en la composición de los materiales prevendría el sinterizado de las partículas y aumentaría la densidad del límite de grano, favoreciendo la velocidad de reacción y la eficiencia de captura, además de otorgar mayor estabilidad a los materiales.

## 7.2. Materiales basados en circonia de tamaño de partícula nanométrico

Los materiales sintetizados, cuya relación Li/Zr fue de 1,7 presentaron mejores propiedades de captura respecto a los sólidos sintetizados a partir de circonia de tamaño micrométrico bajo las mismas condiciones de reacción. Este hecho evidenció el efecto positivo de la disminución del tamaño de partícula de la circonia precursora en las propiedades de captura de los sólidos, posiblemente debido a la disminución de las limitaciones difusivas en las partículas reaccionantes. Se observó un efecto benéfico del dopaje con potasio en la velocidad de captura, aún en concentraciones tan bajas como  $K/Zr=0,04$ .

La velocidad de captura en estos sólidos presenta una fuerte dependencia con la presión. Este material presentó una elevada estabilidad y el tratamiento con agua modificó levemente su estructura y eficiencia de captura, lo cual se condice con el análisis estructural y morfológico de este material.

Se evidenció un efecto benéfico del dopaje con potasio en la velocidad de regeneración. Además, la presencia de  $CO_2$  no influyó en la cinética de desorción de ninguno de los materiales. Sin embargo, podría favorecer la sinterización de  $Li_{1,7}Ny$ , de acuerdo a la disminución de la velocidad de captura conforme aumenta el contenido de  $CO_2$  en la etapa de regeneración previa.

El dopaje con potasio podría aumentar la velocidad de reacción debido a la formación de carbonatos fundidos (observados por Raman *operando*) como así también debido a que el K se inserta en red de  $Li_2ZrO_3$ , modificando su estructura y mejorando sus propiedades de sorción.

Por otra parte, se investigaron sorbentes con distintas relaciones Li/Na. De acuerdo con la caracterización fisicoquímica, estos materiales estarían compuestos por circonatos de litio y sodio, una solución sólida de ambos circonatos, carbonatos de litio y sodio y circonia, siendo la concentración de los metales alcalinos mayor en su superficie.

La presencia de sodio mejora notablemente la velocidad de captura respecto a los materiales basados en Li y Li/K, aún a bajas presiones de  $CO_2$ . Las mayores velocidades de reacción del  $Na_2ZrO_3$  con respecto al  $Li_2ZrO_3$  estarían asociadas a su estructura, que permitiría una mayor movilidad de los iones dentro de la red del circonato. Sin embargo, actúa en detrimento de las propiedades de regeneración. Además, estos materiales son menos estables

que los sólidos basados en Li y Li/K. Mediante Raman *operando* pudo confirmarse la mayor velocidad de reacción y la menor capacidad de regeneración de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  respecto a  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Por otra parte, el dopaje con potasio ejerció un efecto negativo en la velocidad de reacción.

El sorbente  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$  con  $\text{Li/Na}=3,6$  presentó el mejor balance entre la velocidad/capacidad de captura, además de una completa regeneración.

### 7.3. Estudio de la cinética de reacción

Se estudió la cinética de captura y regeneración para los materiales basados en Li/K empleando diferentes modelos. Se determinó que el modelo que mejor ajusta a los datos experimentales para el  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  durante la captura es el modelo de Avami-Erofeev. El valor de  $E_a$  aparente (obtenido de la ecuación de velocidad) y el de  $E_a$  intrínseca (calculado a partir del ajuste con el modelo de Avami-Erofeev) son coincidentes e indicarían que el proceso de captura se encuentra bajo régimen químico, lo cual estaría de acuerdo con la disminución de las limitaciones difusivas debido al dopaje con potasio.

Para el proceso de regeneración en  $\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$  y  $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,7}\text{Ny}$ , se observó una fuerte dependencia de la velocidad de desorción con la temperatura, y se calcularon las  $E_a$  a partir de un modelo de avance de interfase unidireccional, las cuales indican que el proceso de desorción está bajo un régimen químico o mixto. La disminución en la  $E_a$  del compuesto dopado con potasio evidencia el efecto positivo de este metal en la cinética de desorción.

### 7.4. Perspectivas futuras

#### 7.4.1. Estabilización de materiales basados en Li/Na

A partir de las buenas propiedades de captura/desorción de  $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ , se propone trabajar en la mejora de su estabilidad, con el fin de una posible aplicación a mayor escala. Una opción a considerar sería la utilización de soportes tales como alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), que permitan la dispersión del sorbente y lo estabilicen de manera de minimizar posibles sinterizaciones.

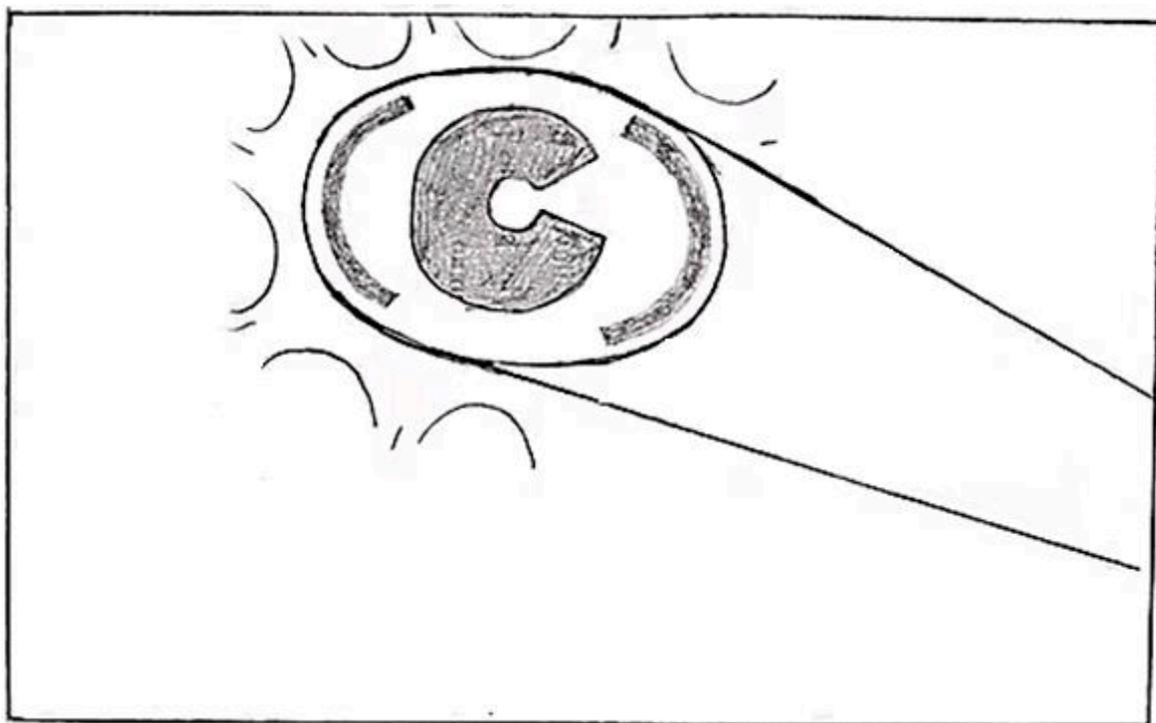
#### 7.4.2. Aplicación a reacciones de reformado con vapor

Una de las opciones para mejorar el proceso de reformado es acoplar al sistema la reacción de captura de  $\text{CO}_2$ , que ofrece ventajas tales como: desplazamiento del equilibrio

termodinámico de la reacción hacia la producción de  $H_2$  (por el principio de le Chatelier), decrecimiento de la temperatura de reacción y remoción del  $CO_2$  de la corriente de  $H_2$  producido, los cuales permiten reducir los costos de inversión y operación. Por lo tanto, se propone el estudio de reacciones de reformado con captura de  $CO_2$ . Particularmente, analizar el efecto del agregado de sorbente en la eficiencia del catalizador de reformado para la conversión de reactivos y el rendimiento a  $H_2$ . Adicionalmente, hallar la configuración catalizador-sorbente que maximice la conversión a  $H_2$  y permita obtener corrientes más puras de  $H_2$ .

Hasta el momento, resultados preliminares obtenidos para el reformado de metano con vapor empleando un catalizador  $Rh/La_2O_3-SiO_2$  y  $Li_{1,2}Na_{0,4}Ny$  como sorbente, sugirieron que la configuración catalizador-sorbente es crucial para la estabilidad de estos materiales.

# ANEXOS





## **Anexo 1: Nomenclatura**

Se especifica en este apartado la nomenclatura utilizada para la descripción de los modelos cinéticos presentados en esta Tesis y el cálculo de las constantes cinéticas globales de los procesos de captura/desorción.

### **A.1. Parámetros cinéticos globales**

- $k_c$ : constante cinética del proceso de captura
- $k_d$ : constante cinética del proceso de desorción
- $\gamma$ : orden de reacción global
- $K$ : constante de Arrhenius
- $A_0$ : factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius
- $E_a$ : energía de activación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
- $R$ : constante universal de los gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

### **A.2. Modelo de contracción de núcleo**

- $S_r$ : resistencia a la reacción química
- $S_g$ : resistencia dentro de la capa de productos de reacción
- $S_m$ : resistencia de masa externa
- $K_{m_a}$ : Coeficiente de transferencia de masa volumétrica entre el gas y la superficie exterior del sólido ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
- $b$ : Coeficiente estequiométrico: moles de reactante sólido por moles de reactante gaseoso
- $s$ : Espesor de la partícula (cm)
- $C_{A0}$ : Concentración de gas reactante ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
- $\varepsilon$ : Fracción vacía de la partícula reactante sólida
- $\rho_s$ : Densidad molar del sólido ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
- $k_g$ : Constante de velocidad de reacción para las especies gaseosas ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
- $a$ : Número de moles de gas (A) que reaccionan con un mol de sólido (S)
- $R_0$ : Diámetro promedio de la partícula sólida (cm)
- $C_{S0}$ : Concentración de las partículas sólidas (mol)
- $D'_A$ : Coeficiente de difusión efectiva del gas ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $D_g$ : Coeficiente de difusión en la capa de productos ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $r$ : Radio transiente en la partícula (cm)
- $k_s$ : Constante de velocidad de reacción para el sólido ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

### A.3. Modelo de la doble capa

- $C_O$ : concentración del ion  $O^{2-}$  en la capa de circonia
- $D_O$ : difusividad del ion  $O^{2-}$  en la capa de circonia
- $R_0$ : radio inicial de las partículas de circonato
- $r$ : radio de la partícula a tiempo  $t$
- $L(t)$ : radio instantáneo del circonato que aún no ha reaccionado
- $C_{O0}$ : concentración de  $O^{2-}$  en la capa de circonia en el extremo lindante a la capa de  $Li_2ZrO_3$
- $C_{O1}$ : concentración de  $O^{2-}$  en la capa de circonia en el extremo lindante a la capa de  $Li_2CO_3$
- $\rho$ : densidad molar de la circonia
- $\rho_0$ : densidad de masa de  $Li_2ZrO_3$
- $y=L/R_0$
- $H$ : constante de Henry ( $mol (cm^3 atm)^{-1}$ )
- $K_{e1}$ : constante de equilibrio para la reacción de carbonatación en la interfase  $ZrO_2$ - $Li_2CO_3$
- $K_{e2}$ : constante de equilibrio para la reacción de carbonatación en la interfase  $Li_2ZrO_3$ - $ZrO_2$
- $C_{Li0}^2$ : concentración de  $Li^+$  en la capa de circonia en el extremo lindante a la capa de  $Li_2ZrO_3$
- $C_{Li1}^2$ : concentración de  $Li^+$  en la capa de circonia en el extremo lindante a la capa de  $Li_2CO_3$
- $P_{CO_2}^{eq}$ : presión de  $CO_2$  en el equilibrio
- $T$ : temperatura del sistema
- $F$ : constante de Faraday ( $C mol^{-1}$ )
- $\sigma$ : conductividad del ion oxígeno en circonia

### A.4. Modelo de Avrami-Erofeev

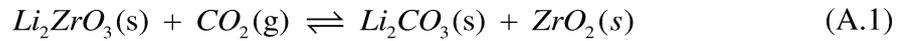
- $\alpha$ : la conversión de  $Li_2ZrO_3$
- $k_{AE}$ : constante del modelo
- $n$ : parámetro cinético del modelo

#### **A.5. Modelo doble exponencial**

- $k_1$ : constante cinética asociada al proceso de quimisorción sobre las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$
- $k_2$ : constante cinética para el proceso de quimisorción controlado por la difusión
- A: intervalo en el cual predomina el proceso de quimisorción sobre las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$
- B: intervalo en el cual predomina el proceso de quimisorción controlado por la difusión
- C: intersección con el eje y

## Anexo 2: Termodinámica de la reacción de carbonatación

La reacción de carbonatación en circonatos de litio se representa por la siguiente ecuación:



En el equilibrio, la variación de energía libre de la reacción  $\Delta G = 0$ , por lo que se cumple que

$$RT \ln K_a = -\Delta g^\circ(T, 1 \text{ bar}) \quad (A.2)$$

Donde  $K_a$  es la constante de equilibrio y  $\Delta g^\circ(T, 1 \text{ bar})$  es la variación de energía libre tipo de la reacción a la temperatura del sistema y a la presión de 1 bar.

La constante de equilibrio  $K_a$  puede definirse como:

$$K_a = \prod_i a_i^{v_i} = \frac{a_{ZrO_2} a_{Li_2CO_3}}{a_{Li_2ZrO_3} P_{CO_2}} \quad (A.3)$$

donde la actividad de los sólidos puros  $a_{i(s)} = 1$ . Por lo tanto,

$$K_a = \frac{1}{P_{CO_2}} \quad (A.4)$$

Reemplazando (A.4) en (A.2), se obtiene

$$RT \ln P_{CO_2} = \Delta g^\circ(T, 1 \text{ bar}) \quad (A.5)$$

La expresión de  $\Delta g^\circ(T, 1 \text{ bar})$  en función de la temperatura se obtuvo a partir de los datos de  $\Delta g_{o_f}^\circ$  (variación de energía libre de formación a 298 K y 1 bar)  $\Delta h_{o_f}^\circ$  (entalpía de formación a 298 K y 1 bar) y las capacidades caloríficas a presión constante [1] de los reactivos y productos. A partir de las propiedades termodinámicas tabuladas, se confeccionó el diagrama de equilibrio  $P_{CO_2}^{eq}$  en función de la temperatura  $T_{eq}$  para la reacción de carbonatación (ecuación (1.5)), realizando un diseño de un código ejecutable en el software Matlab 13Rb. Dicho diagrama se presenta en la Figura 6 del Capítulo 4.

Estos resultados son coincidentes con los obtenidos por Duan et al. [2], quien realizó cálculos teóricos para obtener las energías libres mediante la teoría de densidad funcional (DFT).

**Tabla 1.** Propiedades termodinámicas de las especies involucradas en la reacción (1.1). Tomado de Knake 1991 [1]

<b>Compuesto</b>	$\Delta h_{o_f}^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta g_{o_f}^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>cp= a + bT + c/T<sup>2</sup></b> [kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (s)	-1763,98	-1791,32	a=0,13 b=3,36e-05 c=-2822,04
ZrO <sub>2</sub> (s)	-1098,25	-1113,28	a=0,07 b=7,54e-06 c=-1406,83
CO <sub>2</sub> (g)	-393,79	-457,53	a=0,04 b=9,04e-06 c=-854,15
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1216,7	-1243,64	a=0,042 b=0,0002 c=0

## Bibliografía

- [1] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselman, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed. ed., Berlin (Germany), 1991.
- [2] Y. Duan, A first-principles density functional theory study of the electronic structural and thermodynamic properties of M<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (M=Na, K) and their capabilities for CO<sub>2</sub> capture, Journal OF Renewable and Sustainable Energy, 4 (2012) 13109-13126.

### Anexo 3: Códigos Matlab para el ajuste de los datos experimentales

Las curvas experimentales de variación de masa en función del tiempo fueron ajustadas a distintos modelos cinéticos mediante un código de iteración. Dicho código fue diseñado exclusivamente para el ajuste de las curvas, utilizando las funciones disponibles del software Matlab R2013b. El fin último de este algoritmo de iteración es obtener los parámetros correspondientes a cada función que minimicen el error respecto a los puntos experimentales.

El código de ajuste de las curvas está basado en la función `fminsearch`, utilizada normalmente para la resolución de problemas de minimización o la optimización de distintos parámetros y/o funciones [3]. De este modo, pueden obtenerse los valores de la función calculada que minimizan el error respecto a la curva experimental. La sintaxis básica de esta función tiene la forma:

```
x=fminsearch(fun,x0)
```

siendo  $x$  el vector o matriz respuesta, `fun` la función que desea optimizarse (función argumento) y `x0` el punto de partida que toma la función `fminsearch` para hallar el mínimo.

En este caso, la función a optimizar es la desviación estándar, definida como:

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{calc} - Y_{exp})^2}{n-1}}$$

donde  $Y_{calc}$  es la función calculada,  $Y_{exp}$  corresponde a la curva experimental, mientras que  $n$  es el número de puntos de la curva experimental.

Adicionalmente, la función `fminsearch` puede resolver problemas de minimización utilizando determinadas opciones de optimización, que deben ser especificadas a partir de la sintaxis `optimset`. Para el caso particular de este código, se seleccionaron las opciones `'Display'`, `'iter'`, `'TolX'` y `'TolFun'`. El conjunto `'Display'`, `'iter'` ordena mostrar los valores de los parámetros, de la función y el tipo de operación ejecutada luego de cada iteración. Por su parte `'TolX'` y `'TolFun'` representan los criterios de tolerancia [4]. `'TolX'` es el límite inferior en el tamaño de un paso de iteración, siguiendo la norma  $(x_i - x_{i+1})$ . Si el algoritmo intenta tomar un paso que es menor que `'TolX'`, la iteración se detiene. Algunos algoritmos usan este parámetro como un límite *relativo*, definiendo que cuando  $|(x_i - x_{i+1})| < \text{TolX} * (1 + |x_i|)$  o una medida relativa similar, la iteración debe finalizar. `'TolFun'` es el límite inferior en el cambio de valor de una función objetivo durante un paso de iteración.

Si  $|f(x_i)-f(x_{i+1})|<TolFun$  la iteración termina. Del mismo modo que para 'TolX', 'TolFun' puede utilizarse como un límite *relativo*, y cuando  $|f(x_i)-f(x_{i+1})|<TolFun*(1+|x_i|)$ , la iteración se detiene.

El este caso, se estableció como valor límite  $1*10^{-5}$ , tanto para 'TolX' como 'TolFun'. Todos los parámetros adicionales necesarios para la correcta ejecución del algoritmo deben ser incluidos en su sintaxis. Éstos a su vez dependerán del modelo propuesto.

A modo de ejemplo, se detalla la sintaxis del código utilizado para el ajuste de las curvas de captura al modelo doble exponencial:

```
Function analysis_modelo_doble_exponencial

cost_par=5;

fit_par_1 = -0.787859308023374;

fit_par_2 = -0.007772227064664;

fit_par_3 = 0.000083862156457;

fit_par_4 = -0.001110256340317;

fit_par_5 = 0.787858873586661;

par0=[fit_par_1, fit_par_2, fit_par_3,fit_par_4,fit_par_5];

[par, feval]=fminsearch(@error,par0,optimset('Display','iter','TolX',...
10^(-5),'TolFun',10^(-5)),masa_selec,tiempo_selec,... cost_par)

W=(masa_selec-masa_selec(1))/(masa_selec(1));

Xcalculado=par(1)*exp(par(2)*tiempo_selec)+par(3)*exp(par(4)*tiempo_selec
)+par(5);
```

donde

- `cost_par` es el número de parámetros que posee la ecuación del modelo,
- `fit_par_i` es el estimador para el parámetro  $i$  ( $i=1, 5$ ),
- `@error` es la función argumento de `fminsearch`,
- `par0` es el conjunto de todos los parámetros estimados,
- `masa_selec` es el valor de masa obtenido durante el segmento de captura,
- `masa_selec(1)` es el valor de masa al inicio del segmento,
- `tiempo_selec` es el tiempo durante el segmento de captura,
- `par` es el valor resultante de cada uno de los parámetros luego de la ejecución del algoritmo,
- `feval` es el valor de la función evaluada luego de la ejecución del algoritmo,
- `w` expresa los valores experimentales de masa acorde a la función del modelo  $y$ ,
- `Xcalculado` es la ecuación del modelo.

Independientemente del modelo utilizado, la función sobre la cual opera `fminsearch` es la función de desviación estándar, denominada “error”, cuya sintaxis se explicita a continuación:

```
Function FOB=error(par,masa_selec,tiempo_selec,cost_par)
```

```
W=(masa_selec-masa_selec(1))/(masa_selec(1));
```

```
a_coef=par(1);
```

```
b_coef=par(2);
```

```
c_coef=par(3);
```

```
d_coef=par(4);
```

```
e_coef=par(5);
```

```
Xcalc=a_coef.*exp(b_coef.*tiempo_selec)+c_coef.*(d_coef.*tiempo_selec)+e_
coef;
```

```
FOB=(sqrt( sum( (Xcalc-W).^2 ) )/length(W);
```

donde:

- `FOB` es la función `error`, definida al final del código, mediante la ecuación de la desviación estándar **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,
- `n_coeff` ( $n=a,b,c,d,e$ ) se correlaciona con cada uno de los parámetros resultantes `par(i)` y
- `xcalc` es la función del modelo.

La sintaxis utilizada para el ajuste de los demás modelos es similar, variándose únicamente los parámetros correspondientes a la expresión de los datos experimentales (`w`), la expresión del modelo (`Xcalc` y `Xcalculated`) y el valor y la cantidad de parámetros iniciales (`fit_par_i` y `n_coeff`).

La ejecución este código permite, por lo tanto, calcular y optimizar el valor de la función error (desviación estándar) de acuerdo con los parámetros iniciales fijados para la función `fminsearch`. Finalmente, se obtendrán también los valores optimizados de los parámetros de la función.

## **Bibliografía**

[3] `fminsearch`, The MathWorks, Inc, Mathworks (R) 1994-2017.

[4] Tolerances and Stopping Criteria, The MathWorks, Inc., 1994-2017