

ESTUDIO DE LA CAPTURA DE CO₂ CON MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS

Matías Mariño

Instituto de Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET
Facultad de Ingeniería Química UNL

Área: Ingeniería

Sub-Área: Ingeniería Química

Grupo: X

Palabras clave: adsorción, MCM41, aminas.

INTRODUCCIÓN

El efecto invernadero es un proceso que implica el incremento de la temperatura en la atmósfera debido a la elevada concentración de gases tóxicos principalmente de Dióxido de Carbono (CO₂) (Figura 1).

A fines de 2015, más de 200 países se reunieron en "la Cumbre del clima" en Francia, donde se realizó la "XXI Conferencia internacional sobre el cambio climático", con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, de modo de reducir la temperatura a 2°C.

Más del 75 por ciento de las emisiones provocadas por el ser humano provienen de los combustibles fósiles, en los que englobamos el carbón, el gas natural y el petróleo. Estas emisiones pueden provenir de fuentes fijas y/o móviles. El primer grupo se refiere a las industrias, centrales térmicas y/o generadoras de energía, mientras que, el segundo se vincula a los diversos medios de transporte terrestre, acuático, entre otros.

Por tal motivo, surge la necesidad de la eliminación y/o tratamiento del CO₂ como así también de otros gases contaminantes.

Actualmente existen muy pocos estudios que se refieren a la investigación de materiales mesoporosos como absorbentes de CO₂. Xu y col. (2002) fueron los primeros en reportar materiales mesoporosos MCM41 impregnados con polietilenamina (PEI) para la adsorción de CO₂.

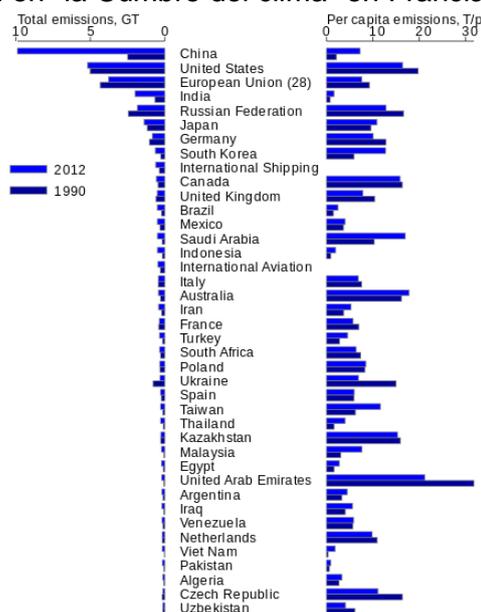


Figura 1: Emisiones de CO₂ en el período.

OBJETIVOS

Se propone el estudio de materiales adsorbentes mesoporosos del tipo MCM41 funcionalizados, para ser utilizados en la captura de CO₂ a temperatura ambiente.

Proyecto PICT 2014-2455 "Materiales mesoporosos para la eliminación de CO y CO₂ en procesos de generación de H₂".

Director del proyecto: Soledad Aspromonte

Co-Director : Boix Alicia

EXPERIMENTAL

Síntesis y Funcionalización de MCM-41

Para sintetizar el material MCM-41, se disolvió 1 g de surfactante (CTMABr) en H₂O y luego, se agregó etanol (EtOH) como solvente. La síntesis se llevó a cabo en medio básico, por lo que se acondicionó el pH con una solución de NH₄OH 29%v. Por último se agregó 1,88 g de TEOS como fuente de Si. La muestra se calcinó en flujo de aire a 5 °C·min⁻¹ hasta 700°C. Mediante impregnación a humedad incipiente se realizó la funcionalización del material MCM-41 calcinado. Para ello, se siguió el procedimiento empleado por Calleja y col. (2014), quienes emplearon una solución de tetraetilenpentamina (TEPA) en metanol para obtener un 50%p. Luego, la muestra se secó en estufa a 70°C.

Caracterización Fisicoquímica

Para obtener información de las propiedades estructurales y texturales de los materiales sintetizados se utilizó la adsorción y desorción de N₂ a -196°C. Asimismo, la espectroscopia FTIR resultó útil para determinar la estructura química, grupos funcionales e interacción del CO₂ con la estructura luego de ser usada.

Capacidad de adsorción y captura de CO₂

Las medidas de captura se realizaron en un sistema de flujo dinámico (**Figura 2**). No se realizó pretratamiento a las muestras previo a la adsorción a temperatura ambiente. La desorción se realizó en una corriente de He a 5°C/min hasta 550°C. Los gases de salida están conectados a un espectrómetro de masas, que permitió detectar la relación masa/carga = 44, correspondiente al CO₂.

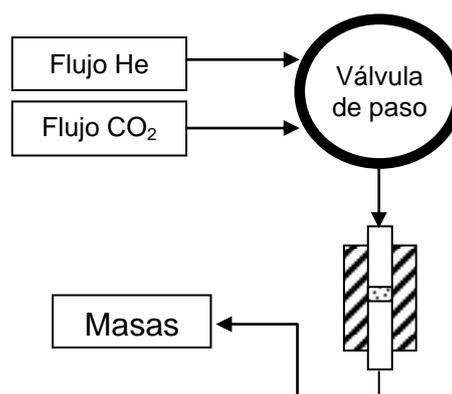


Figura 2: Equipo de adsorción

RESULTADOS

Estructura porosa de los adsorbentes

En la **Tabla 1** se presentan los resultados cuantitativos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N₂, para las muestras MCM-41 calcinada y funcionalizada. Ambos materiales presentan una isoterma de adsorción tipo IV según la nomenclatura IUPAC característica de los materiales mesoporosos. El sólido MCM41 calcinado muestra un área superficial de 841,8 m²/g y volumen de poro de 0,41 cm³/g (**Tabla 1**). Al funcionalizar el material calcinado con una amina cuaternaria, se observa una disminución de 60% y 46% de la S_{bet} y V_p, respectivamente. Como es de esperar, el diámetro de poro promedio también disminuye al incorporar TEPA a la estructura.

Adsorbentes	S _{bet} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	D _p [nm]
MCM-41 Calc 700 °C	841,8	0,41	3,15
MCM-41-TEPA	336,6	0,22	2,46

Tabla 1: propiedades estructurales de los adsorbentes.

Comportamiento de los adsorbentes en la captura de CO₂

La determinación de las curvas de ruptura o quiebre (**Figura 2-A**) es un método directo para determinar la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes. Los μmoles de CO₂ adsorbido a 25 °C (Q_{ads}) fueron calculados a partir del área por encima de la curva de quiebre. Cuando la concentración de CO₂ fue de 30000 ppm, el sólido MCM-41 calcinado presentó la mayor capacidad de adsorción de CO₂ en comparación con la muestra MCM-41-TEPA. Al disminuir la concentración de entrada de la corriente de CO₂, los μmoles adsorbidos como se observa en la **Tabla 2**.

Es importante destacar que la muestra MCM-41-TEPA que fue evaluada con una corriente de 20000 ppm de CO₂ (C°), presenta valores de concentración mayores a C° una vez que alcanza la saturación. Este fenómeno es conocido como "roll-up" o de desplazamiento, y se debe a una interacción débil entre el CO₂ y la estructura funcionalizada, de modo que, compite con las moléculas de H₂O presentes en la corriente de ingreso.

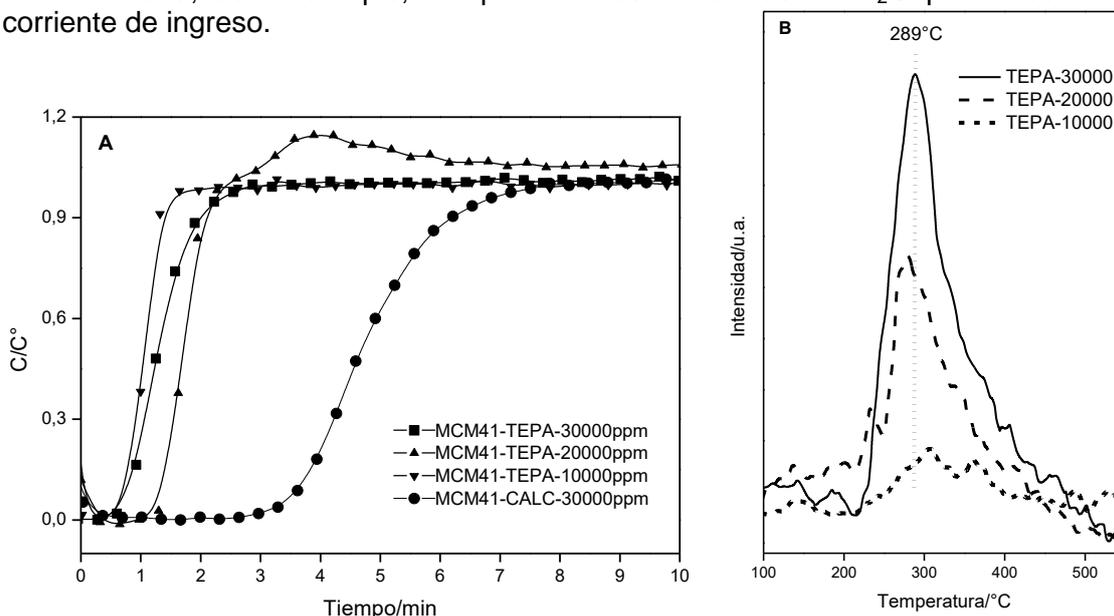


Figura 3: (A) Curvas de ruptura y (B) Perfiles de Desorción de CO₂.

La **Figura 3-B** muestra los perfiles de desorción a temperatura programada obtenidos para las muestras funcionalizadas. Cabe destacar que el sólido MCM-41 no presentó perfil de desorción. Los μmoles de CO₂ quimisorbidos se calcularon a partir del área debajo de la curva de desorción (**Tabla 2**). La capacidad de retención se define como Φ y relaciona la cantidad de moles desorbidos (Q_{des}) con la cantidad de moles adsorbidos (Q_{ads}). Se observa que la cantidad desorbida es menor a medida que disminuye la concentración de CO₂ en la corriente de entrada. Sin embargo, la capacidad de retención (Φ) permanece prácticamente constante.

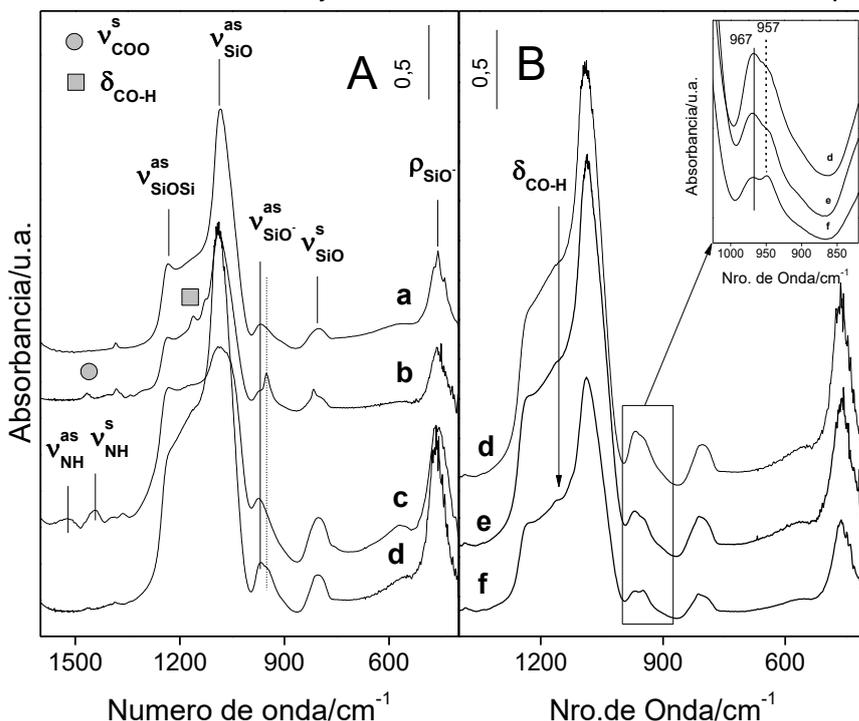
Adsorbentes	Q_{ads} [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	Q_{des} [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	$\Phi = Q_{\text{des}}/Q_{\text{ads}}$
MCM-41	3,76	0,00	0,00
MCM-41-TEPA	30000	2,81	0,46
	20000	0,90	0,20
	10000	0,42	0,12

Tabla 2: Resultados obtenidos de la captura de CO₂

Si bien la muestra MCM-41 calcinada adsorbe la mayor cantidad de moles de CO₂, no posee capacidad de retención. En cambio, las muestras funcionalizadas demostraron poseer buena capacidad de retención debido a la presencia de grupos aminos.

Espectroscopia FTIR de las muestras usadas

Con la finalidad de conocer la estructura de los materiales sintetizados y analizar la interacción entre el CO₂ y las especies presentes, se realizaron medidas de espectroscopia FTIR. En la **Figura 4-A**, se observan los picos característicos de la estructura. Las bandas a 1082 y 804 cm⁻¹, corresponden a las vibraciones del estiramiento asimétrico (v_{Si-O}^{as}) y simétrico (v_{Si-O}^s) del enlace Si-O, respectivamente. Las señales a 967 y 472 cm⁻¹ se deben a las vibraciones del estiramiento asimétrico (v_{Si-O}^{as}) y flexión (ρ_{Si-O}), respectivamente; de los grupos Si-O⁻ superficiales o terminales. La banda a 1242 cm⁻¹ se debe a la vibración del estiramiento asimétrico de los puentes Si-O-Si. Además, en la **Figura 4-B**, se observa que la muestra MCM-41-TEPA presenta dos picos a 1522 y 1447 cm⁻¹, asignados a las vibraciones del estiramiento asimétrico y simétrico del enlace N-H de la amina primaria (-NH₂).



Se ha reportado un corrimiento de la banda a 967 cm⁻¹ como consecuencia de la sustitución del Si por iones. El corrimiento se atribuye al aumento de la distancia media del enlace Si-O causado por la sustitución. Los espectros de todas las muestras luego de ser usadas como adsorbentes, presentan un pico a 967 y 951 cm⁻¹.

Figura 4: Espectros FTIR de **A)** MCM41: (a) Calcinada; (b) Us. 30000 ppm; (c) TEPA; (d) TEPA Us. 30000ppm. **B)** MCM41-TEPA: (e) 20000ppm; (f) 10000ppm.

Este último se debe a la interacción entre el CO₂ y la estructura. Por último, en la muestra MCM-41 se observan dos señales a 1160 y 1464 cm⁻¹ que corresponden a la deformación del enlace CO-H y estiramiento simétrico del grupo COO⁻, correspondientes ambos al carbonato ácido (HCOO⁻).

De este modo, se concluye que, el material sin funcionalizar posee elevada capacidad de adsorción de CO₂ y lo convierte en especies carbonatos ácidos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Xu X., Song C., Andresen J.M., Miller B.G., Scaroni A.W., 2002, Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO₂ Capture. Energy Fuels, 16, 1463-1469.

Sanz R., Calleja G., Arencibia A., Sanz-Pérez E.S., 2015. CO₂ capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization. Microp. Mesop. Mater. 209, 165-171.