



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ANÁLISIS DE COBALTATO DE SODIO DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN ($\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$ y Ni), EN EL PROCESO DE CAPTURA DE CO_2 Y OXIDACIÓN-CAPTURA DE CO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. ELIZABETH VERA BERNAL

TUTOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR: DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE DE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres:

Antonio Vera y Guillermina Bernal

Agradecimientos oficiales

El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo de los proyectos SENER-CONACYT (251801) y PAPIIT-UNAM (IN-201419). Además, agradezco el apoyo económico brindado por el CONACYT durante el programa de doctorado, así como durante la estancia de investigación realizada en la Universidad Heriot-Watt, Reino Unido, bajo la asesoría de la Dra. Susana García López.

Finalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. en C. Adriana Tejeda, el Dr. Omar Novelo Peralta, el Fís. José Esau Romero Ibarra y al Fís. Lázaro Huerta Arcos en el empleo de distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

Índice

Resumen	IV
<i>Lista de Figuras</i>	VIII
<i>Lista de Tablas</i>	XIV
1. Antecedentes	1
1.1. <i>Problemática ambiental</i>	1
1.2. <i>Acciones para la reducción de las emisiones de CO₂</i>	2
1.3. <i>Captura de CO₂</i>	2
1.4. <i>Captura de CO₂ en sólidos</i>	3
1.4.1. <i>Captura de CO₂ a bajas temperaturas</i>	4
1.4.1.1. <i>Captura en presencia de vapor de agua</i>	4
1.4.2. <i>Captura de CO₂ a altas temperaturas</i>	8
1.4.3. <i>Cerámicos alcalinos para la captura de CO₂</i>	8
1.4.3.1. <i>Mecanismo de reacción</i>	10
1.4.3.2. <i>Modificaciones en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de CO₂</i>	14
1.4.3.2.1. <i>Modificaciones físicas</i>	14
1.4.3.2.2. <i>Modificaciones químicas</i>	15
1.4.3.3. <i>Efecto de la adición de O₂ en el flujo de gas</i>	17
1.4.3.4. <i>Efecto de la presión parcial de CO₂</i>	17
1.5. <i>Oxidación catalítica de CO</i>	18
1.5.1. <i>Mecanismo de reacción</i>	19
1.5.2. <i>Modificaciones en los catalizadores para mejorar la actividad catalítica</i>	21
1.6. <i>Oxidación-quimisorción de CO utilizando cerámicos alcalinos</i>	21
1.7. <i>Cobaltato de sodio</i>	23
1.7.1. <i>Cobaltato de sodio como captor de CO₂</i>	24
1.7.2. <i>Cobaltato de sodio como material bifuncional para la oxidación-quimisorción de CO</i>	25
2. Hipótesis y objetivos	27
2.1. <i>Hipótesis</i>	27
2.2. <i>Objetivos</i>	27

2.2.1. Objetivo general.....	27
2.2.2. Objetivos particulares.....	27
3. Metodología experimental.....	29
3.1. Síntesis de los materiales cerámicos.....	29
3.2. Caracterización de los compuestos.....	30
3.3. Evaluación de la captura de CO ₂	31
3.3.1. Captura a altas temperaturas en atmósfera saturada de CO ₂	31
3.3.2. Efecto de la presencia de O ₂ y uso de presiones parciales de CO ₂ (P _{CO₂}).....	32
3.3.3. Pruebas de regenerabilidad.....	32
3.4. Oxidación-captura de CO en presencia y ausencia de O ₂ y CO ₂	32
3.5. Captura de CO ₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua.....	33
4. Resultados y discusión.....	35
4.1. Síntesis y caracterización de los compuestos Na _{0.74} Co _{0.9} M _{0.1} O ₂ donde (M=Fe, Ni o Cu).....	35
4.2. Evaluación de la captura de CO ₂	42
4.2.1. Captura a altas temperaturas en atmósfera saturada de CO ₂	42
4.2.1.1. Efecto del contenido de Fe en el NaCoO ₂ en la captura a altas temperaturas.....	45
4.2.1.2. Efecto de la presencia de O ₂ en la captura de CO ₂ a altas temperaturas usando el compuesto Fe-NaCoO ₂ como material captor.....	59
4.2.1.3. Pruebas de regenerabilidad a altas temperaturas en flujo saturado de CO ₂	64
4.2.2. Efecto del uso de presiones parciales de CO ₂ (P _{CO₂}) a altas temperaturas.....	68
4.3. Oxidación-captura de CO.....	81
4.3.1. Quimisorción selectiva de CO, CO ₂ y O ₂	87
4.4. Captura de CO ₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua.....	94
4.4.1. Pruebas de regenerabilidad a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua.....	101
4.4.2. Captura de CO ₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua en los compuestos M-NaCoO ₂	105
4.4.3. Efecto de las presiones parciales en la captura de CO ₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua.....	108
5. Conclusiones.....	114

Referencias	117
Apéndices	125
Producción científica generada	130
Vera E., Gómez-García J. F., Pfeiffer H., Enhanced CO ₂ chemisorption at high temperatures via oxygen addition using (Fe, Cu or Ni)-containing sodium cobaltates as solid sorbents, <i>Journal of CO₂ utilization</i> 25 (2018) 147-157.....	132
Vera E., Duan Y., Pfeiffer H., CO ₂ -H ₂ O capture and cyclability on sodium cobaltate at low temperatures (30-80 °C): experimental and theoretical analysis, <i>Energy Technology</i> 7 (2019) 1800527.....	144
Vera E., García S., Maroto-Valer M. M., Pfeiffer H., CO ₂ -CO capture and kinetic analyses of sodium cobaltate under various partial pressures, <i>Adsorption</i> (2019) doi: 10.1007/s10450-019-00167-6.....	157

Resumen

El cambio climático es uno de los más grandes desafíos que la civilización moderna debe enfrentar. Para combatirlo, se han abordado distintos enfoques, como el uso de energías renovables, la búsqueda de fuentes de energía alternas a los combustibles fósiles y la mitigación de los gases de efecto invernadero. El dióxido de carbono (CO_2) producido a partir de actividades antropogénicas es el principal contribuyente del efecto invernadero, y por tanto uno de los principales contribuyentes al cambio climático. Por esta razón, es muy importante realizar investigaciones sobre los distintos métodos para reducir las emisiones de este gas a la atmósfera. Una forma razonable de hacerlo, sin modificar significativamente la forma en que se obtiene la energía, es capturando el CO_2 en materiales adecuados en las industrias que generan grandes cantidades de CO_2 para su posterior almacenamiento o conversión. Por otra parte, el monóxido de carbono (CO) es otro de los gases que se encuentra presente entre los gases de combustión. Por ser un gas tóxico para el ser humano, es importante eliminarlo. Uno de los métodos más utilizado es su oxidación hacia CO_2 mediante los catalizadores adecuados.

Los cerámicos alcalinos son materiales que han sido ampliamente reportados como captadores de CO_2 en distintas condiciones fisicoquímicas, presentando buenas propiedades de captura. Además, existen varios trabajos donde estos han sido propuestos como materiales bifuncionales para el proceso de oxidación-quimisorción de CO , en el que actúan como promotores de la oxidación y posteriormente como captadores del CO_2 generado.

En este trabajo, se realizó un estudio sobre el efecto de la adición de Fe, Ni y Cu al cobaltato de sodio ($\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$) en la captura de CO_2 en distintas condiciones fisicoquímicas, así como en el doble proceso de oxidación-captura de CO , donde se evaluó su capacidad bifuncional de trabajar primero como promotor de la oxidación de CO y posteriormente como captador del CO_2 producido. Los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}$ (III), Ni (II), Cu (II), $x=0.1$), etiquetados como M-NaCoO_2 , se sintetizaron por reacción en estado sólido y se caracterizaron mediante difracción de rayos X, adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X y análisis de desorción a temperatura programada de CO_2 . La caracterización de los

compuestos mostró que el Fe, Cu y Ni se incorporaron parcialmente en la estructura del NaCoO_2 .

La captura de CO_2 se evaluó inicialmente a altas temperaturas (mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$) en una atmósfera saturada, donde se observó que los cerámicos M- NaCoO_2 son capaces de capturar CO_2 . Sin embargo, solo los compuestos con Fe presentaron una mayor eficiencia de captura (69.9%) respecto al $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ (55.9%). De acuerdo con estos resultados, se sintetizó y caracterizó un segundo conjunto de muestras en las que se varió el contenido de Fe entre 10 y 30% en mol. Además, se realizaron análisis cíclicos de captura-desorción en los que se mostró que el compuesto al que se adicionó $20\text{ mol}\%$ de Fe presenta una buena estabilidad térmica, realizando hasta 15 ciclos con mayor eficiencia de captura (49%), en comparación con el NaCoO_2 (35%). Posteriormente, para analizar la captura de CO_2 en condiciones más cercanas a las reales, es decir en un flujo no saturado de CO_2 , la quimisorción de este gas se evaluó a altas temperaturas utilizando bajas presiones parciales (P_{CO_2}), que oscilaron entre 0.1 y 0.2 (donde el CO_2 se diluyó en N_2) utilizando únicamente los compuestos Fe- NaCoO_2 y el NaCoO_2 como referencia, donde las muestras con Fe mostraron mayores eficiencias de captura. Tanto a presiones saturadas como a presiones parciales, la mejora en la captura de CO_2 se explicó mediante la reducción parcial del Fe ($3+ \rightarrow 2+$) y la subsecuente liberación de oxígeno que esta genera, por el incremento de la temperatura. Basado en los resultados anteriores, se evaluó el efecto de la presencia de oxígeno durante la captura de CO_2 a altas temperaturas tanto en atmósfera saturada como usando presiones parciales bajas de CO_2 . Se encontró que la adición de oxígeno en la atmósfera de reacción resulta en una mayor eficiencia y cinética de captura como resultado de un proceso de oxidación-reducción que se lleva a cabo principalmente por el Fe, que además actúa como especie catalítica disociando al oxígeno y alojando átomos de oxígeno en la red.

Por otra parte, el doble proceso de oxidación-quimisorción de CO se evaluó inicialmente en los compuestos M- NaCoO_2 . Se encontró que para los casos de Cu y Fe la conversión completa de CO se desplazó a menores temperaturas respecto al $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ en al menos $42\text{ }^\circ\text{C}$, reduciéndose significativamente en los compuestos Fe- NaCoO_2 , lo cual se asoció a que el Fe es capaz de liberar y capturar oxígeno por un efecto de reducción-oxidación, que facilita

su disociación, a través del mecanismo de reacción Mars van Krevelen. Además, al realizar análisis simultáneos de adsorción con mezclas de CO-CO₂ y CO-CO₂-O₂, se encontró que la oxidación y subsecuente captura del CO es preferencial respecto a la captura directa de CO₂ tanto en ausencia como presencia de oxígeno.

Finalmente, se evaluó la captura de CO₂ a bajas temperaturas (30-80 °C) en presencia de vapor de agua a diferentes humedades relativas que variaron de 0 a 80 %, tanto en el Na_{0.74}CoO₂ como en los compuestos M-NaCoO₂. La captura de CO₂ se vio mejorada a temperaturas menores de 100 °C respecto a condiciones anhidras, logrando capturar al menos 1 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}. Esto fue atribuido a la hidroxilación de los compuestos y la subsecuente formación de carbonato y bicarbonato de sodio. Además, se realizaron análisis cíclicos de captura-desorción, los cuales mostraron que el Na_{0.74}CoO₂ presenta buena estabilidad térmica y puede ser parcialmente regenerado. Los compuestos M-NaCoO₂ también se evaluaron como captores de CO₂ bajo estas condiciones. Como en los casos anteriores, las muestras con Fe presentaron las mejores propiedades de captura. Finalmente, se evaluó el efecto de utilizar bajas presiones parciales de CO₂, tanto en el Na_{0.74}CoO₂ como en los compuestos con Fe, mostrando que la quimisorción de CO₂ se ve significativamente reducida respecto a las condiciones de atmósfera saturada, lo cual se atribuye a la baja P_{CO₂}, pero principalmente a la temperatura de trabajo (menor a 100 °C).

En conclusión, este trabajo muestra que las propiedades de captura de CO₂, así como las de oxidación-quimisorción de CO se ven mejoradas en el Na_{0.74}CoO₂ por la adición de Fe en su estructura, pues este presenta el mismo estado de oxidación que el Co y además su electronegatividad produjo disminuciones en las densidades de carga del enlace O-Na, incrementando la movilidad de Na en el material. Adicionalmente, la captura en presencia de otros gases, como oxígeno o vapor de agua, influyó positivamente en la quimisorción de CO₂, incrementando su capacidad de captura en ambos casos. El proceso de oxidación-quimisorción de CO también se evaluó en presencia simultánea de CO₂ en el flujo, mostrando que este no inhibe la oxidación de CO. Además, si bien se mostró que los compuestos Fe-NaCoO₂ son capaces de capturar CO₂ en condiciones saturadas, los resultados indican que estos compuestos podrían ser utilizados en condiciones reales de captura, pues sus capacidades no se ven significativamente modificadas por el uso de bajas P_{CO₂} o la presencia

de otros gases. Además, las capacidades bifuncionales del NaCoO_2 se ven mejoradas por la adición de Fe incluso en presencia de CO_2 .

Lista de Figuras

Figura	Pie de figura	Página
Figura 1.1	Representación esquemática del mecanismo de reacción de captura de CO ₂ en los cerámicos alcalinos en presencia de vapor de agua, utilizando el caso del Na ₂ SiO ₃ .	6
Figura 1.2	Representación de las capacidades teóricas (líneas horizontales) y los valores de captura experimentales reportados para el proceso de quimisorción en cerámicos alcalinos.	10
Figura 1.3	Representación de los distintos mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la quimisorción de CO ₂ en los cerámicos alcalinos.	11
Figura 1.4	Esquema de la quimisorción de CO ₂ superficial en el Na ₂ ZrO ₃ a distintas temperaturas. (A) T ≤ 550 °C, la capa externa es mesoporosa. (B) T > 550 °C, la capa externa no es porosa.	13
Figura 1.5	Proceso de difusión del litio controlado por las diferentes posibles capas externas de carbonato.	14
Figura 1.6	Esquemas representativos de los mecanismos de reacción de oxidación de CO. (A) Langmuir-Hinshelwood, (B) Eley-Rideal y (C) Mars-van Krevelen.	20
Figura 1.7	Estructura cristalina de las fases de Na _x CoO ₂ con grupos espaciales hR12 (A) y hP8 (B).	23
Figura 1.8	Termogramas dinámicos del NaCoO ₂ en flujos saturados de CO ₂ y CO-O ₂ .	25
Figura 4.1	Difractogramas de rayos X de los compuestos M-NaCoO ₂ y NaCoO ₂ (A) y acercamiento a la reflexión (0 0 2) (B).	36
Figura 4.2	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de la muestra prístina NaCoO ₂ y los compuestos M-NaCoO ₂ .	37
Figura 4.3	Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios de los compuestos NaCoO ₂ (A), Fe-NaCoO ₂ (B), Ni-NaCoO ₂ (C) y Cu-NaCoO ₂ (D).	38
Figura 4.4	Espectro de XPS de los picos de Co 2p (A) y O 1s (B) para el NaCoO ₂ y los compuestos M-NaCoO ₂ (M=Fe, Ni y Cu).	39

Figura 4.5	Análisis TPD de CO ₂ para el NaCoO ₂ y los compuestos M-NaCoO ₂ (M=Fe, Ni o Cu).	40
Figura 4.6	Análisis termogravimétricos dinámicos de los compuestos M-NaCoO ₂ en flujo de CO ₂ .	44
Figura 4.7	Análisis termogravimétricos dinámicos de las mezclas mecánicas de Fe ₂ O ₃ y NaCoO ₂ en flujo de CO ₂ . El análisis dinámico del compuesto Fe-NaCoO ₂ se incluye con fines comparativos.	45
Figura 4.8	Difractogramas de rayos X (A) e isothermas de adsorción-desorción de N ₂ (B) de los compuestos Fe-NaCoO ₂ con distintas cantidades de Fe: 10, 20 y 30 mol%. El patrón de difracción del NaCoO ₂ se muestra con fines comparativos.	46
Figura 4.9	Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados y distribución del Fe por mapeo EDS en las muestras Fe10-NaCoO ₂ (A), Fe20-NaCoO ₂ (B) y Fe30-NaCoO ₂ (C).	47
Figura 4.10	Espectro de XPS de la señal de Co 2p (A), O 1s (B) y Fe 2p (C) para el NaCoO ₂ y los compuestos Fe-NaCoO ₂ .	49
Figura 4.11	Análisis TPD de CO ₂ para los compuestos Fe-NaCoO ₂ .	50
Figura 4.12	Análisis termogravimétricos dinámicos de los compuestos Fe-NaCoO ₂ y el NaCoO ₂ en flujo de CO ₂ .	51
Figura 4.13	Análisis termogravimétricos isotérmicos de captura usando el compuesto Fe20 como captor.	52
Figura 4.14	Difractogramas de rayos X de los productos de captura isotérmicos captura usando el compuesto Fe20 como captor.	53
Figura 4.15	Comparación de los incrementos máximos de peso de los análisis isotérmicos a diferentes temperaturas para el NaCoO ₂ y los compuestos M-NaCoO ₂ .	55
Figura 4.16	Gráfico tipo Eyring de ln(k/T) vs 1/T usando los datos obtenidos del ajuste cinético del sistema Fe20-NaCoO ₂ -CO ₂ .	57
Figura 4.17	Incrementos máximos de peso (obtenidos a partir de los análisis dinámicos) en función del contenido de Fe en el NaCoO ₂ .	58
Figura 4.18	Termogramas dinámicos para el NaCoO ₂ y los compuestos Fe-NaCoO ₂ en un flujo de CO ₂ -O ₂ (P _{CO₂} : P _{O₂} =0.95:0.05).	60

Figura 4.19	Análisis isotérmicos de quimisorción de CO ₂ en la muestra Fe30 a distintas temperaturas con condiciones específicas de P _{CO₂} y P _{O₂} .	61
Figura 4.20	Gráfico tipo Eyring de ln(k/T) vs 1/T usando los datos obtenidos del ajuste cinético del sistema Fe20-NaCoO ₂ -CO ₂ -O ₂ .	62
Figura 4.21	Difractogramas de rayos X de los productos de captura isotérmicos usando el compuesto Fe30 como captor en presencia de O ₂ .	62
Figura 4.22	Representación esquemática del efecto de la adición de O ₂ durante la quimisorción de CO ₂ en los compuestos Fe-NaCoO ₂ , donde el estado de oxidación del Fe cambia en función de la disociación y liberación del oxígeno.	63
Figura 4.23	Comparación de los incrementos de peso máximos de los análisis isotérmicos a diferentes temperaturas para el compuesto Fe30 en una atmósfera saturada de CO ₂ en ausencia y presencia de O ₂ .	64
Figura 4.24	Análisis cíclicos de captura-desorción en el compuesto Fe20 donde la captura fue realizada a 700 °C y la desorción a las distintas temperaturas indicadas.	65
Figura 4.25	Análisis cíclicos de captura-desorción (700-700 °C) en los compuestos NaCoO ₂ y Fe20 realizados en ausencia de oxígeno (A) y en presencia de oxígeno durante la etapa de desorción (B). Eficiencias de captura de los experimentos realizados (C).	66
Figura 4.26	Difractogramas de rayos X de los productos de los análisis cíclicos de captura-desorción usando los compuestos NaCoO ₂ y Fe20 como captores.	68
Figura 4.27	Análisis termogravimétricos dinámicos del compuesto Fe30 usando diferentes P _{CO₂} .	69
Figura 4.28	Análisis termogravimétricos dinámicos del NaCoO ₂ y los compuestos Fe-NaCoO ₂ usando una P _{CO₂} de 0.2 (los puntos independientes corresponden a los incrementos de peso máximo en atmósfera saturada de CO ₂).	71
Figura 4.29	Análisis termogravimétricos dinámicos del compuesto Fe30 usando una P _{CO₂} de 0.2 y distintas P _{O₂} .	72
Figura 4.30	Análisis termogravimétricos isotérmicos del compuesto Fe30 a distintas temperaturas, usando distintas mezclas de gases: P _{CO₂} =0.2 (A), P _{CO₂} =0.2 y P _{O₂} =0.05 (B) y P _{CO₂} =P _{O₂} =0.2 (C).	73

Figura 4.31	Patrones de difracción de los productos isotérmicos obtenidos a 700 y 800 °C con distintas P_{CO_2} y P_{O_2} .	74
Figura 4.32	Valores de conversión experimentales (líneas) y ajustados (puntos) utilizando el modelo Jander-Zhang para las diferentes mezclas de gases: $P_{CO_2}=0.2$ (A), $P_{CO_2}=0.2$ y $P_{O_2}=0.05$ (B) y $P_{CO_2}=P_{O_2}=0.2$ (C).	76
Figura 4.33	Gráfico tipo Eyring de $\ln(k/T)$ vs $1/T$ para las diferentes P_{O_2} (líneas punteadas) utilizando los datos obtenidos del modelo Jander-Zhang (puntos).	78
Figura 4.34	Evolución dinámica térmica de la conversión de CO (A) y curvas termogravimétricas dinámicas de la captura de CO-O ₂ (B) en el NaCoO ₂ y los compuestos M-NaCoO ₂ .	82
Figura 4.35	Evolución dinámica térmica de la conversión de CO (A) y curvas termogravimétricas dinámicas de la captura de CO-O ₂ (B) en el NaCoO ₂ y los compuestos Fe-NaCoO ₂ .	84
Figura 4.36	Evolución isotérmica de la conversión de CO (A) y curvas termogravimétricas dinámicas de la captura de CO-O ₂ (B) en el NaCoO ₂ y los compuestos Fe-NaCoO ₂ .	85
Figura 4.37	Difractogramas de rayos X de los productos de los análisis catalíticos isotérmicos y del compuesto Fe ₃ O ₄ prístino, con fines comparativos.	86
Figura 4.38	Evolución catalítica del CO y CO ₂ usando el NaCoO ₂ (A) y el Fe ₃ O ₄ (B), así como análisis dinámicos termogravimétricos de ambas muestras (C).	89
Figura 4.39	Evolución catalítica del CO, CO ₂ y O ₂ usando el NaCoO ₂ (A) y el Fe ₃ O ₄ (B), así como análisis dinámicos termogravimétricos de ambas muestras (C).	91
Figura 4.40	Isotermas de adsorción-desorción en presencia de vapor de agua del NaCoO ₂ a distintas temperaturas en presencia de CO ₂ .	95
Figura 4.41	Isotermas de adsorción-desorción en presencia de vapor de agua del NaCoO ₂ a distintas temperaturas en presencia de N ₂ (80 °C) como gas de arrastre.	95
Figura 4.42	Análisis isotérmicos de CO ₂ del NaCoO ₂ realizados a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C) y HR (20, 40, 60 y 70 u 80 %).	96
Figura 4.43	Análisis isotérmicos de CO ₂ del NaCoO ₂ realizados a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C) y HR (20, 40, 60 y 70 u 80 %).	98

Figura 4.44	Análisis termogravimétricos y las correspondientes derivadas de la descomposición de los productos isotérmicos a 40 °C con diferentes HR (20, 40, 60 y 70 u 80 %).	99
Figura 4.45	Cuantificación del CO ₂ desorbido durante los análisis termogravimétricos a partir del NaHCO ₃ (A) entre 100 y 110 °C, y a partir del Na ₂ CO ₃ (B) a T _≥ 550 °C para las isothermas realizadas a diferentes temperaturas y HR.	101
Figura 4.46	Análisis de carbonatación-descarbonatación realizados en CO ₂ (40 °C y 80 % de HR por 2 h) y N ₂ (80 °C y HR variable de 0 a 80 %), respectivamente.	101
Figura 4.47	Análisis cíclicos de captura-desorción en CO ₂ (40 °C y 80 % de HR por 2 h) y N ₂ (80 °C y HR variable de 0 a 10 %), respectivamente para el NaCoO ₂ .	102
Figura 4.48	Difractogramas de rayos X (A) y espectros IR (B) del producto de los análisis cíclicos de captura-desorción a bajas temperaturas para el NaCoO ₂ .	104
Figura 4.49	Propiedades termodinámicas calculadas para las posibles reacciones de carbonatación del NaCoO ₂ en presencia de vapor de agua. (A) entalpía de reacción y (B) energía libre de Gibbs.	105
Figura 4.50	Isotermas de adsorción-desorción de los compuestos M-NaCoO ₂ a 40 °C variando la HR utilizando CO ₂ y N ₂ (solo para el compuesto Fe-NaCoO ₂).	106
Figura 4.51	Análisis isotérmicos de CO ₂ de los compuestos Fe-NaCoO ₂ realizados a 40 °C y 80 % de HR. El análisis del NaCoO ₂ se incluye con fines comparativos.	107
Figura 4.52	Análisis isotérmicos de CO ₂ de los compuestos Fe-NaCoO ₂ realizados a 40 °C y 80 % de HR. El análisis del NaCoO ₂ se incluye con fines comparativos.	109
Figura 4.53	Análisis isotérmicos de quimisorción CO ₂ de los compuestos NaCoO ₂ y Fe ₃ O ₄ realizados a 40 °C y 80 % de HR con (A) P _{CO₂} =0.1 y (B) P _{CO₂} =0.2 a diferentes HR.	109
Figura 4.54	Espectros IR de algunos productos isotérmicos del NaCoO ₂ y Fe ₃ O ₄ obtenidos a 40 °C y 80 % de HR con P _{CO₂} =0.1 y P _{CO₂} =0.2.	110

- Figura 4.55 Descomposiciones termogravimétricas y derivadas correspondientes de los productos isotérmicos del Fe30 obtenidos a 40 °C y 80 % de HR con una $P_{CO_2}=0.2$. 111
- Figura 4.56 Capturas máximas experimentales utilizando distintos flujos de CO₂ a altas (A) y bajas (B) presiones parciales ($P_{CO_2}=0.2$). 113

Lista de Tablas

		Página
Tabla 1.1	Capacidades de captura de CO ₂ obtenidas para diferentes captadores sólidos de baja temperatura a distintas condiciones.	7
Tabla 1.2	Propiedades del proceso de oxidación-captura de CO en los distintos cerámicos alcalinos reportados en la literatura	22
Tabla 1.3	Grupos espaciales y parámetros de celda asociados a las distintas fases del Na _x CoO ₂ en función del contenido de Na.	24
Tabla 4.1	Parámetros y volúmenes de celda obtenidos a partir de las reflexiones de difracción de rayos X en el NaCoO ₂ y los compuestos M-NaCoO ₂ (M=Fe, Ni o Cu)	37
Tabla 4.2	Posición de los picos de XPS de las señales de Co 2p y O 1s en el NaCoO ₂ y los compuestos M-NaCoO ₂ .	39
Tabla 4.3	Posición de los picos de XPS de las señales de Co 2p y O 1s en el NaCoO ₂ y los compuestos Fe-NaCoO ₂ .	49
Tabla 4.4	Constantes de rapidez de reacción obtenidas para el compuesto Fe ₂₀ -NaCoO ₂ a partir del modelo de primer orden.	56
Tabla 4.5	Constantes de rapidez de reacción obtenidas para el compuesto Fe ₃₀ -NaCoO ₂ a partir del modelo de primer orden.	61
Tabla 4.6	Constantes de rapidez de reacción (k) obtenidas para el compuesto Fe ₃₀ a partir del modelo Jander-Zhang utilizando distintas mezclas de gases.	77
Tabla 4.7	Pérdidas de peso asociadas a los diferentes procesos térmicos para el NaCoO ₂ y Fe ₃₀ variando la P _{CO₂} . Todos los valores corresponden a porcentaje en peso (%)	112

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Problemática ambiental

El rápido incremento de la población mundial y desarrollo tecnológico ha derivado en una demanda energética sin precedentes. Esto ha originado grandes perturbaciones en los procesos naturales de la Tierra. Uno de los procesos que se ha visto más afectado es el llamado efecto invernadero, pues la concentración atmosférica de los gases que lo ocasionan debe ser baja y por tanto muy vulnerable a cambios inducidos por actividades antropogénicas. Estos gases son conocidos como gases de efecto invernadero (GEI) y debido a sus altas concentraciones algunos de ellos son considerados como contaminantes. Entre ellos se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), el monóxido de carbono (CO), el metano (CH_4), los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de nitrógeno (NO_x), así como diferentes hidrocarburos y compuestos volátiles orgánicos, entre otros.¹⁻⁸

El CO_2 forma parte del ciclo de carbono (circulación natural de CO_2 entre la atmósfera, océanos, suelos, plantas y animales). Sin embargo, diversas actividades humanas están alterando este ciclo al añadir más CO_2 a la atmósfera y al alterar los sumideros naturales. Su fuente antropogénica principal es la quema de combustibles fósiles para la producción de energía y transporte, así como la producción de cemento y metales, la deforestación y el cambio de uso de suelo.^{2,5,9-11}

Asimismo, el CO es originado principalmente durante la combustión incompleta del carbono, y aproximadamente 60 % de su concentración proviene de fuentes antropogénicas. Sus principales fuentes son la oxidación de gas natural y la quema incompleta de combustibles de hidrocarburos.^{1,12,13}

Finalmente, el CH_4 es originado tanto por fuentes naturales como por antropogénicas: como uso de suelo, obtención de gas y petróleo, rellenos sanitarios y distintas actividades agrícolas. Aunque la concentración de CH_4 en la atmósfera es mucho menor que la del CO_2 , este contribuye en mayor medida al efecto invernadero.¹⁴

Por otra parte, la temperatura media global está directamente relacionada con el efecto invernadero, pues la radiación total que recibe la superficie terrestre está determinada por la

concentración de los GEI presentes en la atmósfera. Por su concentración en la atmósfera, el CO₂ tiene el mayor efecto en el calentamiento global, ya que tiene un largo tiempo de vida y ha mostrado el mayor incremento en concentración de todos los GEI, excediendo por mucho el intervalo natural de los últimos 650 mil años (entre 180 y 300 ppm).^{1,2,4,5} Este incremento, al estar relacionado con la temperatura media global, está provocando cambios climáticos en la Tierra.

La sobrepoblación mundial, así como los altos estándares de vida resultan en altas demandas de energía. Se ha estimado que para el año 2030, la demanda energética habrá incrementado en un 57% respecto a la registrada en 2004.¹⁴ Actualmente, los combustibles fósiles son la principal fuente de energía de la humanidad y mientras estos sigan siendo usados, se espera que las emisiones antropogénicas de los GEI incrementen.^{15,16} En este sentido, el cambio climático se vería incrementado ocasionando alteraciones en el número e intensidad de desastres naturales como inundaciones, sequías, huracanes, derretimiento de glaciares e incremento en el nivel del mar. Estos cambios ponen en peligro directa e indirectamente la vida humana y los ecosistemas del planeta.⁵

1.2 Acciones para la reducción de las emisiones de CO₂

A fin de mitigar las emisiones de CO₂ provenientes de fuentes antropogénicas, se han desarrollado distintos métodos para controlar y reducir la producción y emisión de este gas. Existen principalmente cuatro enfoques: empleo de eficiencia energética, uso de fuentes energéticas libres o reducidas en carbono, uso de CO₂, así como la captura y almacenamiento de carbono.¹⁷ La captura de CO₂, como su nombre lo indica, consiste en la reducción de emisiones a partir de la captura del CO₂ resultante de procesos industriales que llevan a cabo combustiones a gran escala.

1.3 Captura de CO₂

La captura de carbono permite el uso de fuentes fósiles con una reducción significativa de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. La mayor parte se obtiene como subproducto de procesos industriales como la producción de cemento, amoníaco o hidrógeno, así como de plantas de energía alimentadas por combustibles fósiles, que en conjunto representan cerca

de un tercio de las emisiones globales de CO₂. Existen cuatro medios para la separación de CO₂: destilación criogénica, membranas de purificación, absorción con líquidos y absorción con sólidos.¹⁷ La destilación criogénica consiste en enfriar una mezcla de gases para inducir un cambio de fase y así realizar la separación efectiva de los componentes.¹⁸ Es un método ampliamente utilizado, sin embargo, implica altos costos energéticos. Las membranas de purificación son muy eficientes solo cuando las especies a separar se encuentran en altas concentraciones. La captura en medio líquido utiliza soluciones acuosas de aminas u otros fluidos básicos. Finalmente, los sólidos captoreadores de CO₂ se emplean, por lo general, en procesos cíclicos de captura y desorción, donde esta última es inducida por cambios en la presión o temperatura.¹⁷

Actualmente, existen tres procesos en los que el CO₂ puede ser capturado: precombustión, postcombustión y oxicombustión.^{17,19} En la precombustión, la captura de CO₂ se realiza antes de la quema de combustibles y la concentración de CO₂ es alta, lo que permite una fácil separación del flujo. La oxicombustión se basa en la quema del combustible bajo un gas rico en oxígeno, resultando principalmente en CO₂ y vapor, haciendo el proceso de captura mucho más sencillo. En este caso, la concentración de CO₂ es muy alta en el gas de combustión, y la ausencia de nitrógeno elimina las emisiones de NO_x. La captura en postcombustión se realiza después de que el combustible fósil es quemado, por lo que la presión parcial de CO₂ es baja (debajo de 15 vol%). Además, los procesos de captura en postcombustión están asociados a un alto requerimiento energético debido a la baja regeneración del captor. Las tecnologías más utilizadas en la postcombustión son la absorción en solventes líquidos, la captura en materiales sólidos y las membranas.^{15,17,19} En este sentido, los captoreadores sólidos pueden ser utilizados en un amplio intervalo de temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 850 °C) produciendo menos residuos en procesos cíclicos.¹⁹

1.4 Captura de CO₂ en sólidos

La captura y almacenamiento de CO₂ en captoreadores sólidos ha sido estudiada en los intervalos de temperaturas bajas (menores a 200 °C), moderadas (200-400 °C) y altas (mayores a 400 °C).¹⁹ Entre los materiales que han sido mayormente estudiados y que han mostrado buenas capacidades de captura en distintos intervalos de temperatura destacan las

zeolitas, hidrotalcitas, carbonos porosos, óxido de calcio, cerámicos alcalinos y estructuras metal-orgánicas (MOF's por sus siglas en inglés).¹⁹⁻²⁵

1.4.1 Captura de CO₂ a bajas temperaturas

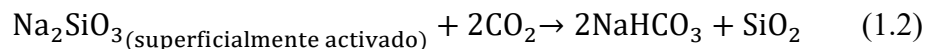
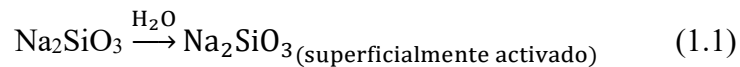
En el intervalo de bajas temperaturas, la mayoría de los sólidos captoreadores de CO₂ mencionados con anterioridad presentan ciertas limitaciones en el proceso de captura.^{15,19,25-27} Las aminas usualmente presentan corrosión y requieren alta energía para su regeneración, sin embargo son los materiales mayormente utilizados a nivel industrial.^{17,28} Los captoreadores basados en carbón presentan grandes áreas superficiales y se regeneran fácilmente, sin embargo, su capacidad de captura disminuye significativamente debajo de 120 °C.²⁹ Las zeolitas disminuyen su capacidad de captura a temperaturas mayores a 30 °C, siendo insignificante a partir de 200 °C, además tienen baja selectividad.^{17,19,30} Por el contrario, algunos captoreadores basados en polímeros porosos presentan buena selectividad (valores mayores de 30/1 de una mezcla CO₂/N₂ bajo condiciones de temperatura ambiente y 760 mmHg) en procesos de captura reversibles.³¹ Recientemente, se han estudiado materiales basados en grafito y grafeno como captoreadores de CO₂, sin embargo, su baja área superficial y afinidad limita su capacidad de captura.³²⁻³⁴ Finalmente, los cerámicos alcalinos han mostrado tener baja capacidad de captura, mejorando solo cuando su área superficial es incrementada (en al menos dos veces del valor inicial), su superficie es modificada o cuando hay presencia de vapor de agua u oxígeno durante la captura.³⁵⁻³⁹

1.4.1.1 Captura en presencia de vapor de agua

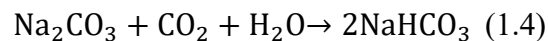
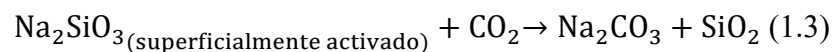
Es importante considerar la composición de los gases de combustión, pues la presencia de otros gases puede modificar las capacidades de captura de los captoreadores sólidos de CO₂. Un gas de combustión está compuesto, en general, por N₂ (76-77 vol%), CO₂ (12.5-12.8 vol%), vapor de agua (6.2 vol%), O₂ (4.4 vol%) y trazas de otros gases como CO, NO_x y SO₂, entre otros.¹⁵ El efecto del vapor de agua a temperaturas bajas ha sido estudiado en diferentes materiales en los que el proceso de captura puede ser físico o químico.^{19,40-43} Los cerámicos alcalinos son capaces de capturar CO₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua. Entre los materiales de este tipo se encuentran zirconatos de litio y sodio (Li₂ZrO₃

y Na_2ZrO_3), aluminato de litio (Li_5AlO_4), óxido de calcio (CaO), algunos silicatos de litio y sodio (Li_4SiO_4 , Li_8SiO_6 y Na_2SiO_3) y cuprato de litio (Li_2CuO_2).^{42,44-49} Al reaccionar con CO_2 en presencia de vapor de agua, estos cerámicos alcalinos producen carbonato de litio o sodio (Li_2CO_3 o Na_2CO_3) o carbonato ácido de sodio (NaHCO_3). En la mayoría de los reportes, estos materiales han mostrado un incremento en la capacidad de captura respecto a condiciones en seco en el mismo intervalo de temperatura.^{46,47,49-51} Esta mejora se ha asociado a la producción de especies hidroxilo superficiales que incrementan la afinidad entre la superficie del cerámico y CO_2 , promoviendo la quimisorción.^{44,50-52}

En general, se ha reportado el siguiente mecanismo para la reacción entre los cerámicos alcalinos y CO_2 en presencia de vapor de agua (Figura 1.1). Los cerámicos alcalinos son altamente higroscópicos, por lo que reaccionan con vapor de agua, formando hidroxilos superficiales. Dependiendo de la naturaleza del cerámico utilizado, estas especies pueden ser Li-OH , Na-OH , Zr-OH , Si-OH , entre otros. Las especies hidroxilo formadas tienen una mayor afinidad al CO_2 que la superficie del cerámico, permitiendo que el proceso de carbonatación ocurra a bajas temperaturas.⁵³ En el caso particular del Na_2SiO_3 (Figura 1.1), la reacción de captura está dividida en dos etapas, la hidroxilación (reacción 1.1) y el proceso de captura (reacción 1.2):



Donde la reacción de captura puede ser dividida en las reacciones consecutivas de la formación de Na_2CO_3 y de NaHCO_3 :



Por otra parte, Duan y colaboradores^{44,54} han mostrado mediante cálculos termodinámicos *ab initio* que el vapor de agua actúa como una especie intermediaria que disminuye la energía de activación de todo el proceso de quimisorción de CO_2 . Cabe

mencionar, que la formación de especies hidroxilo es proporcional a la humedad relativa utilizada, por lo que altas humedades relativas la superficie hidroxilada es mayor, incrementando la quimisorción de CO_2 . Al mismo tiempo, la interfase partícula-vapor de agua es mayor, disminuyendo así la constante de rapidez de quimisorción debido a una mayor dependencia en los procesos difusivos.^{53,55,56}



Figura 1.1. Representación esquemática del mecanismo de reacción de captura de CO_2 en los cerámicos alcalinos en presencia de vapor de agua, utilizando el caso del Na_2SiO_3 .

En la Tabla 1.1 se presentan las capacidades de captura totales y, en su caso, condiciones de ciclabilidad para diferentes cerámicos alcalinos en presencia de vapor de agua, así como para otros materiales en condiciones húmedas y secas. Entre los cerámicos de Li y Na, la alta capacidad de quimisorción de CO_2 en el Li_5AlO_4 y el Li_8SiO_6 se ha atribuido a que la razón Li/M (M=Al o Si) es grande respecto al Li_2CuO_2 , Na_2ZrO_3 y Na_2SiO_3 . Los cerámicos alcalinos presentan capacidades de captura similares a los captadores basados en carbono. Sin embargo, estos últimos tienden a disminuir su capacidad de captura en presencia de vapor de agua, lo cual ha sido asociado a una oxidación gradual de la superficie de carbono.⁵⁷ Por otra parte, la presencia de vapor de agua en la captura con zeolitas puede ser favorable o perjudicial, dependiendo de la concentración de CO_2 en el gas. Además, cuando se les agregan cationes alcalinos, estas tienden a mejorar su capacidad de captura, pues los cationes influyen en el campo eléctrico dentro de los poros.¹⁷ La interacción de los MOF's con el CO_2 es por lo general baja, por lo que comienzan a desorber a temperaturas mayores a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Aunque existen estudios en los que pequeñas cantidades de vapor de agua incrementan la captura de CO_2 por efectos de confinamiento,^{43,58} en la mayor parte de los casos, la presencia de vapor de agua tiene un efecto negativo, pues se saturan de agua.^{25,59} Finalmente, la capacidad de captura de los sólidos impregnados con aminas se incrementa con la presencia de vapor de agua, lo cual está asociado a la formación de especies de carbonato y bicarbonato.⁶⁰

Tabla 1.1 Capacidades de captura de CO₂ obtenidas para diferentes captadores sólidos de baja temperatura a distintas condiciones.

Material	Temp (°C)	Capacidad experimental de quimisorción (mmolCO ₂ /g _{sorbent})	Ciclos	Última quimisorción de CO ₂ (mmolCO ₂ /g _{sorbent})	Condiciones	Ref
Cerámicos de Li-Na						
K-Li ₂ ZrO ₃	60	1.4	-	-	Húmedas	52
Li ₂ CuO ₂	80	6.7	-	-	Húmedas	50
α-Li ₅ AlO ₄	80	8.4	-	-	Húmedas	47
Li ₈ SiO ₆	80	7.9	-	-	Húmedas	44
Na ₂ SiO ₃	40	4.6	-	-	Húmedas	49
Na ₂ ZrO ₃	60	5.4	-	-	Húmedas	46
Na ₂ ZrO ₃	80	13	8	10.73	Húmedas	51
Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	60	0.16	-	-	Húmedas	61
Captadores basados en carbón						
Carbón dopado con N ₂	25	3.13	3	3.13	Secas	62
Carbón dopado con N ₂	60	1.64	-	-	Húmedas	62
Nanoplacas de grafeno	25	56.4	-	-	Secas	32
Nanofibras de carbono	26	16.36	-	-	Secas	63
Grafito con APTS	30	1.16	7	1.04	Secas	33
Carbón mesoporoso	70	4.43	10	4.28	Secas	64
Carbón mesoporoso	75	6.36	-	-	Húmedas	64
Carbón nanoporoso	75	1.01	5	0.2	Secas	65
Zeolitas						
13X	25	3.64	9	2.5	Secas	66
4A	25	3.07	9	2.8	Secas	66
X-Li	25	5.6	-	-	Secas	67
Y-Na	25	5.2	-	-	Secas	67
Y modificada con TEPA	60	2.6	20	2.34	Secas	20
Y modificada con TEPA	60	4.24	-	-	Húmedas	20
Y-Na	50	2.7	2	2.36	Secas	68
Y-Na	50	2.3	-	-	Húmedas	68
Y-Cs	50	2.42	2	2.22	Secas	68
Y-Cs	50	2.64	-	-	Húmedas	68
CaX	50	2.5	-	-	Húmedas	69
CaX	50	0.1	-	-	Húmedas	69
MOFs						
Ni/DOBC	25	3.74	-	-	Secas	59
Ni/DOBC	25	2.2	-	-	Húmedas	59
Cu-BTC	25	5	-	-	Secas	70
Cu-BTC	25	4.5	-	-	Secas	71
Cu-BTC	25	7.9	-	-	Húmedas	71
MOF-177	25	33.5	-	-	Secas	72
MIL-101 mesoporoso	30	40	-	-	Secas	73
NOTT-400	30	4.2 wt%	-	-	Secas	43
NOTT-400	30	10.2 wt%	-	-	Húmedas	43
NOTT-401	30	1.47 wt%	-	-	Secas	58
NOTT-401	30	9.9 wt%	-	-	Húmedas	58
Ni ₃ (BTC) ₂	40	2.5	-	-	Secas	74
Captadores impregnados con aminas						
TEPAN	23	10.21	3	10.03	Húmedas	75
E-100AN	23	11.26	3	10.88	Húmedas	75
Resina funcionalizada con aminas	50	1.3	18	1.1	Secas	76
MCM-41-PEI	75	3	7	3	Secas	77
TEPA impregnada con sílica	75	7.9	-	-	Húmedas	78

1.4.2 Captura de CO₂ a altas temperaturas

Entre los problemas asociados a la captura de CO₂, destacan las altas temperaturas de los gases de combustión, que pueden oscilar desde 180 hasta 1500 °C,⁷⁹ pues para que muchos métodos de captura puedan ser aplicados, los gases necesitan ser previamente enfriados a menos de 800 °C. Por esta razón, se han estudiado diversos sólidos como posibles captadores de CO₂ en el intervalo de altas temperaturas, entre los que destacan los sólidos basados en óxidos alcalinotérreos y los cerámicos alcalinos, los cuales presentan ventajas y desventajas en distintas condiciones de temperatura, presión, entre otros.^{17,19,80} Tanto los óxidos alcalinotérreos, especialmente el óxido de calcio, como los cerámicos alcalinos presentan buena estabilidad térmica (conservación de la fase incluso a altas temperaturas) y capacidad de captura (hasta 13 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}). Sin embargo, al ser utilizados en ciclos de captura-desorción los óxidos de calcio disminuyen drásticamente esta capacidad debido a grandes incrementos de volumen.^{17,72} En general para que un material sea considerado buen candidato como captador químico de CO₂, debe cumplir las siguientes propiedades:⁸⁰

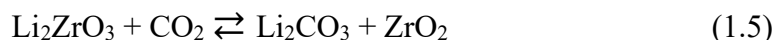
- Alta selectividad y capacidad de captura de CO₂ en un intervalo amplio de temperaturas.
- Cinética de captura-desorción de CO₂ adecuada.
- Buena ciclabilidad para el proceso de captura-desorción.
- Estabilidad en condiciones de presión, humedad, etc.

El intervalo de temperatura debe ser similar a aquel donde se generan los gases de combustión. En cuanto a la cinética de captura, esta debe permitir que los ciclos de captura-desorción sean llevados a cabo en el menor tiempo posible para ambos procesos sin disminuir significativamente la capacidad de captura durante los ciclos. Los materiales que han mostrado cubrir estas propiedades, con ciertas limitaciones (de capacidad de captura y ciclabilidad), son los cerámicos alcalinos, que presentan capacidades similares o mejores que los óxidos alcalinotérreos.⁸⁰

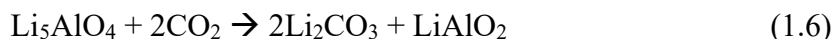
1.4.3 Cerámicos alcalinos para la captura de CO₂

El primer cerámico alcalino en mostrar altas capacidades de captura de CO₂ a altas temperaturas fue el metazirconato de litio (Li₂ZrO₃), reportado por Nakagawa y Ohashi en

1998.⁸¹ La reacción de captura da lugar a la formación de Li_2CO_3 y óxido de zirconio (ZrO_2) según la reacción 1.5.



El Li_2ZrO_3 puede capturar CO_2 entre 400 y 590 °C, desorbiéndolo a partir de 700 °C. Este cerámico presenta mayor selectividad en la captura de CO_2 que otros óxidos alcalinotérreos, así como un menor incremento de volumen durante la captura (34%).⁸¹ El intervalo de temperaturas en que el Li_2ZrO_3 es capaz de capturar CO_2 , es ideal para aquellas en que se generan los gases de combustión, pues estos no necesitan ser enfriados. Desde entonces tanto este como otros materiales cerámicos han sido estudiados como posibles captadores de CO_2 , entre los que destacan Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 ,⁸¹⁻⁸⁴ Li_4SiO_4 y Na_2SiO_3 ,^{85,86} Li_2CuO_2 ,^{87,88} ferrita de litio (LiFeO_2),⁸⁹ titanatos de sodio y litio (Li_4TiO_4 y Na_2TiO_3),^{83,90} LiAlO_2 y Li_5AlO_4 ⁹¹ así como algunas de sus soluciones sólidas.^{39,92,93} Entre estos materiales, el Li_5AlO_4 ha demostrado excelentes propiedades para la captura de CO_2 , pues debido a su gran razón molar Li/Al, presenta la mejor capacidad teórica de adsorción, la cual se define como la cantidad máxima de CO_2 que el cerámico alcalino puede capturar en función de los productos de carbonatación. Para el caso de Li_5AlO_4 (reacción 1.6) este valor es de 15.91 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$.⁹¹



La Figura 1.2 muestra un resumen de las capacidades de captura teóricas y experimentales máximas reportadas de los cerámicos alcalinos más estudiados.⁵³ En general, los cerámicos alcalinos pueden ser regenerados mediante ciclos de captura-desorción. Cabe mencionar que el proceso de desorción en estos materiales se lleva a cabo mediante la descomposición de la fase de carbonatos (Li o Na) formada, de tal manera que una vez que se tiene el óxido de Li o Na, este reacciona nuevamente con el óxido del otro metal, para regenerar el cerámico. Las propiedades cíclicas de cada cerámico son distintas, pues su capacidad de captura puede mantenerse, disminuir o incrementar después de varios ciclos. Estos comportamientos se asocian a una alta estabilidad en el proceso de captura-desorción, descomposición del material o un incremento del área superficial, respectivamente.

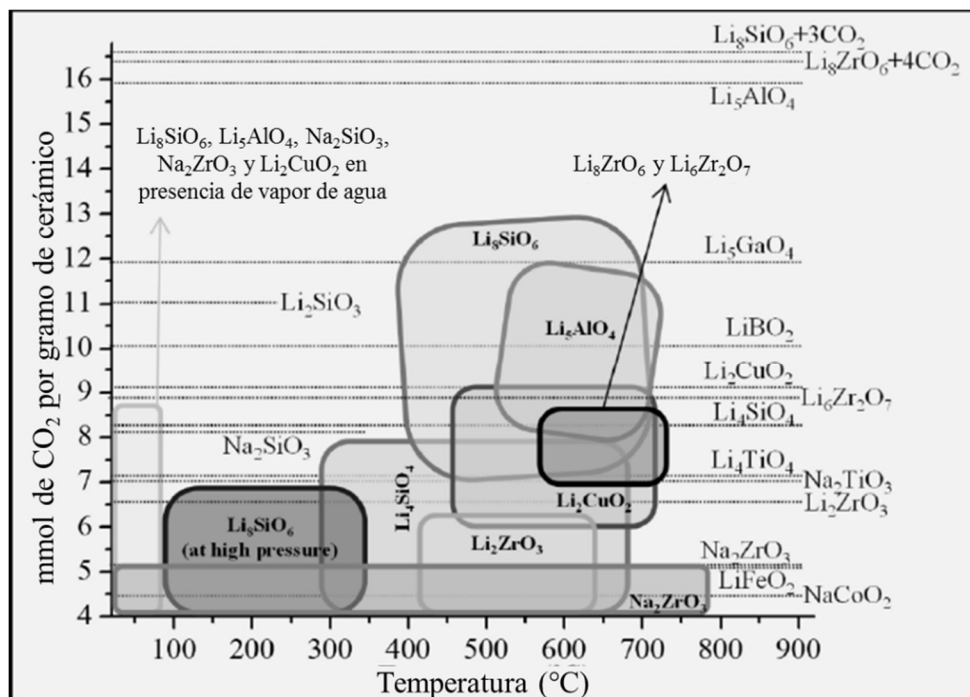


Figura 1.2. Representación de las capacidades teóricas (líneas horizontales) y los valores de captura experimental reportados para el proceso de quimisorción en cerámicos alcalinos.⁵³

1.4.3.1 Mecanismo de reacción

La reacción de quimisorción de CO_2 en los cerámicos alcalinos es una reacción ácido-base. De acuerdo a la teoría ácido-base de Lux y Flood, los ácidos son aceptores de iones óxido O^{2-} , mientras que las bases son donadoras de iones óxido.⁹⁴ En el caso de la reacción de quimisorción, el CO_2 actúa como molécula ácida al recibir iones óxido de los cerámicos alcalinos, que son altamente básicos, para formar los carbonatos correspondientes. Existen varios mecanismos propuestos para la reacción de captura de CO_2 , pero en general, todos describen un proceso de quimisorción en dos etapas. Inicialmente, durante la quimisorción superficial, las partículas del cerámico reaccionan con el CO_2 , formando una capa externa de carbonatos y óxidos u otras fases secundarias. Una vez finalizada esta etapa, comienza la quimisorción volumétrica, en la cual la captura de CO_2 está principalmente controlada por procesos de difusión. Lin y colaboradores,⁹⁵⁻⁹⁷ propusieron un mecanismo en el cual se forma una doble capa de productos de carbonatación (Figura 1.3 A). Utilizando al Li_2ZrO_3 como ejemplo, inicialmente se forma una capa externa de Li_2CO_3 . Posteriormente se forma

gradualmente una capa intermedia de óxido de zirconio (ZrO_2) debido a la difusión del litio y a la formación y crecimiento de la capa de carbonato. El proceso de captura continúa mediante la difusión de CO_2 a través de la capa de carbonato hacia la partícula y de los iones Li^+ y O^{2-} a través de la capa de ZrO_2 hacia la superficie. De acuerdo con Lin, la rapidez de captura está limitada por la difusión de CO_2 a través de la capa de carbonato. Kato y colaboradores⁹⁸ reportaron un modelo tipo coraza-núcleo para la reacción de captura entre el Li_4Si_4O y el CO_2 (Figura 1.3 B) Como en el caso del Li_2ZrO_3 , inicialmente CO_2 es sorbido formando una capa externa de carbonatos. Una vez que esta capa está completamente formada, el litio comienza a difundirse hacia la superficie para reaccionar con CO_2 . Cuando el proceso termina, las partículas tienen una estructura tipo coraza-núcleo con Li_2CO_3 como capa externa y Li_2SiO_3 como núcleo. En casos como el Li_2O el mecanismo de reacción es muy sencillo (Figura 1.3 C), pues CO_2 reacciona formando una capa de únicamente Li_2CO_3 .

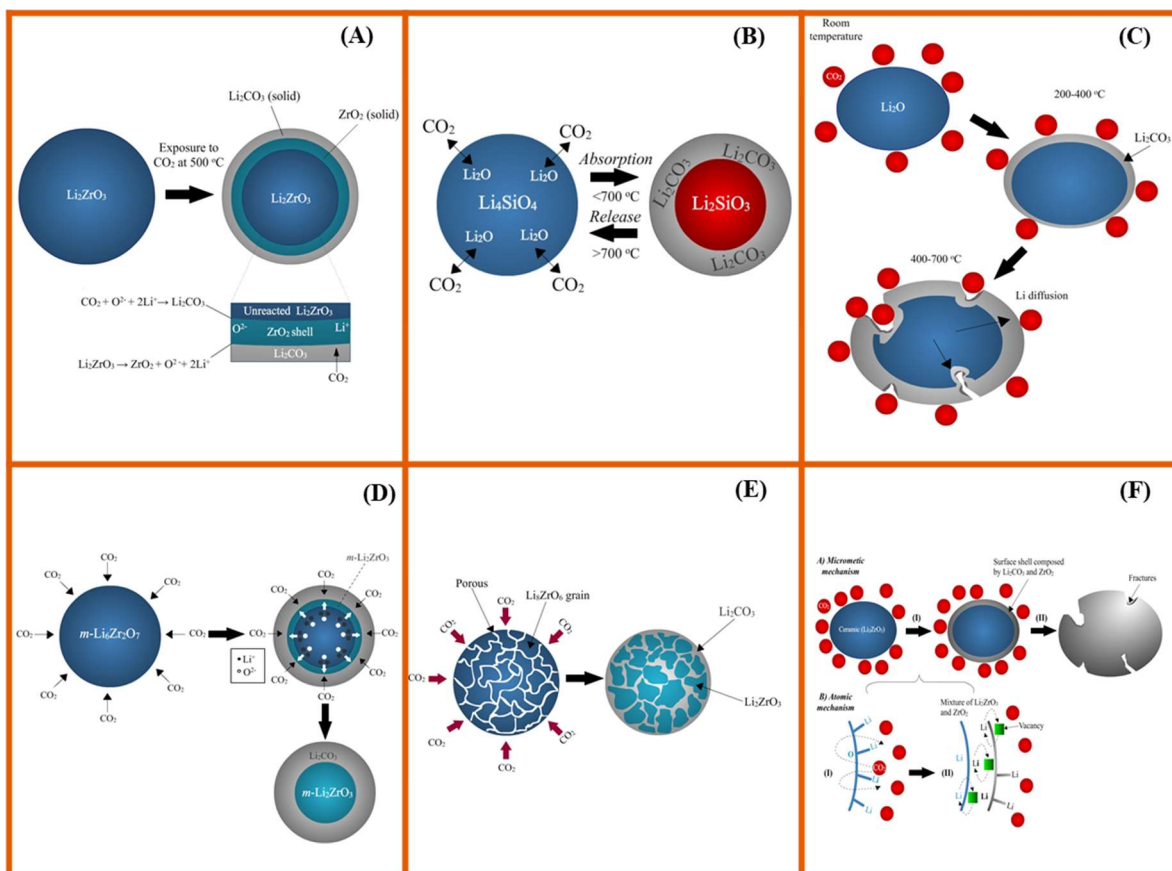


Figura 1.3. Representación de los distintos mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la quimisorción de CO_2 en los cerámicos alcalinos.⁵⁵

Una vez formada, el proceso de difusión debe ser térmicamente activado para dar lugar a la captura de CO_2 en el volumen del material. Además de la difusión de litio y oxígeno, se ha mostrado que la superficie de la partícula presenta fracturas que permiten que el proceso de captura continúe.⁹⁹ Zhang y colaboradores¹⁰⁰ propusieron un mecanismo de reacción para el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ en el que también describieron el proceso de desorción (Figura 1.3 D). En este modelo, la capa externa de carbonatos es formada al mismo tiempo que la capa interna de Li_2ZrO_3 . Posteriormente, tanto CO_2 como iones Li^+ y O^{2-} deben difundirse a través de las capas formadas hasta terminar el proceso de captura. El proceso de desorción es el proceso inverso al de captura, sin embargo, mientras la fase inicial de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ es monoclinica, después de la desorción es triclinica. Al hacer múltiples ciclos de captura-desorción en la fase triclinica tienen lugar los mismos comportamientos de difusión tanto de CO_2 como de iones Li^+ y O^{2-} que se dan durante el primer ciclo de captura. Cuando el cerámico alcalino es poroso, como en el caso del Li_8ZrO_6 (Figura 1.3 E), el CO_2 puede difundirse fácilmente en los poros de las partículas y por tanto reaccionar rápidamente con el cerámico produciendo una capa externa de carbonatos y una interna de Li_2ZrO_3 . Como el Li_2CO_3 tiende a expandirse, dentro de la estructura porosa, las partículas tienden a romperse, formando partículas de Li_2ZrO_3 rodeadas de Li_2CO_3 fundido. Además, parte del Li_2CO_3 fundido se descompone en CO_2 y Li_2O que subliman parcialmente.¹⁰¹ Finalmente, el mecanismo de reacción propuesto por Pfeiffer (Figura 1.3 F) establece que la capa externa de productos es una mezcla de carbonatos y óxidos metálicos, donde los procesos de difusión están controlados principalmente por los iones Li^+ y O^{2-} a través de la capa de carbonatos en vez del CO_2 .⁸⁰

La magnitud de la capa externa de carbonatos que se forma, así como la difusión de CO_2 a través de ella, depende de la naturaleza de los poros en esta. La Figura 1.4 muestra los distintos casos que se podrían presentar, utilizando al Na_2ZrO_3 como ejemplo, donde la capa externa está compuesta por Na_2CO_3 y ZrO_2 . A temperaturas menores de $550\text{ }^\circ\text{C}$, la capa externa contiene mesoporos formados a partir de la acumulación de pequeñas partículas ($\sim 10\text{ nm}$) sobre la superficie de Na_2ZrO_3 . La presencia de este tipo de poros permite la difusión de CO_2 y por tanto que continúe la reacción de captura. Sin embargo, a temperaturas mayores de $550\text{ }^\circ\text{C}$, la capa de carbonatos tiende a sinterizarse, desapareciendo la porosidad. En este

caso, el CO_2 no puede difundirse a través de la capa externa, por lo que la captura debe estar controlada por la difusión de Na^+ y O^{2-} a través de los cristales de Na_2CO_3 .

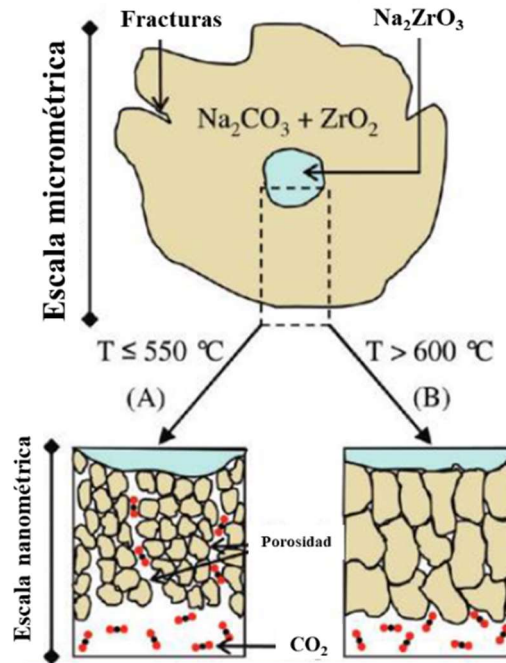


Figura 1.4. Esquema de la quimisorción de CO_2 superficial en el Na_2ZrO_3 a distintas temperaturas. (A) $T \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$, la capa externa es mesoporosa. (B) $T > 550 \text{ }^\circ\text{C}$, la capa externa no es porosa.¹⁰²

Cabe mencionar que la composición de la capa de carbonatos formada durante la captura puede influir positiva o negativamente durante la quimisorción por procesos difusivos (Figura 1.5). La capa externa puede ser únicamente de carbonato de litio o sodio, una mezcla de carbonato (Li o Na) y óxido metálico, o de carbonato (Li o Na) con una o más fases secundarias. Entre estas tres posibilidades, la que más favorece los procesos de difusión es la de carbonatos mezclada con fases secundarias, sin embargo, en ocasiones esta puede perjudicar los procesos de difusión.⁵⁵

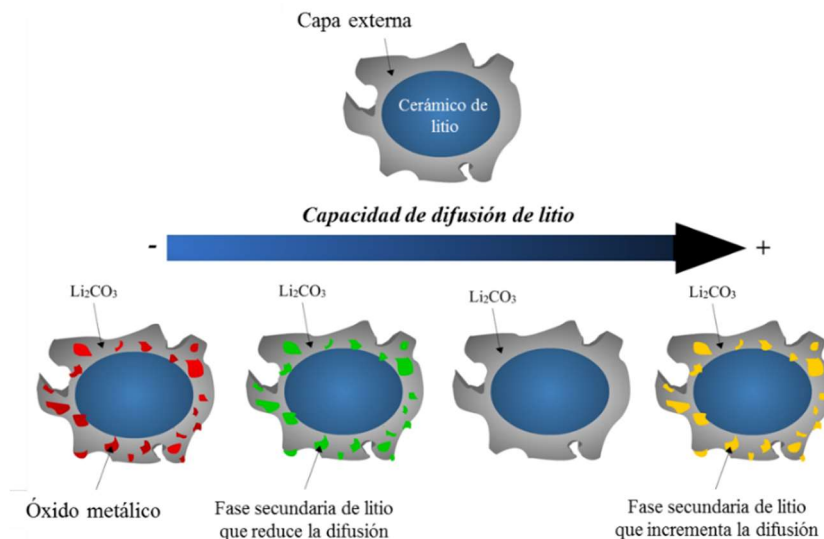


Figura 1.5. Proceso de difusión del litio controlado por las diferentes posibles capas externas de carbonato.⁵⁵

1.4.3.2 Modificaciones en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de CO₂.

Los cerámicos alcalinos presentan tres problemas principales: los procesos de regeneración no siempre son posibles, los materiales son reactivos y por tanto altamente inestables, y la mayoría de los materiales sufren expansiones volumétricas grandes durante el proceso de captura. Para mejorar estas características, se han realizado modificaciones químicas y físicas a algunos de los cerámicos captadores de CO₂ que permiten incrementar o modificar su cinética, eficiencia e intervalos de temperatura de captura.⁸⁰

1.4.3.2.1 Modificaciones físicas

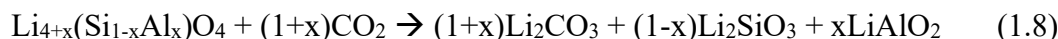
Las modificaciones físicas incluyen el cambio en el tamaño de partícula y la síntesis de materiales porosos. Cuando el área superficial del cerámico se incrementa, la mayor parte de los átomos del metal alcalino y de oxígeno se localizan en la superficie de la partícula, aumentando así la reactividad del cerámico con CO₂. Al mismo tiempo, se disminuye importantemente el proceso de difusión. Algunos de los materiales captadores para los cuales se ha hecho un estudio del efecto del tamaño de partícula son: Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ y Li₂CuO₂.^{37,86,88,103-106} En todos los casos, la eficiencia de captura de CO₂ se vio mejorada.

Por otra parte, la reducción del tamaño de partícula reduce la estabilidad térmica del cerámico, principalmente porque el elemento alcalino (Li, Na o K) tiende a sublimar a altas temperaturas, reduciendo la capacidad de captura. Este problema se puede solucionar con materiales porosos que presenten buena estabilidad térmica y química, así como grandes áreas superficiales.⁸⁰ Por ejemplo, se podrían sintetizar composites de cerámicos con materiales porosos, donde el material poroso puede ser un óxido metálico que proporcione la estabilidad térmica y el cerámico las capacidades de captura de CO₂. Este tipo de composites está reportado para materiales como el CaO mezclado con CeO₂, mostrando que la energía de activación para el proceso de carbonatación del CaO se vio disminuida con el incremento de la razón CeO₂/CaO.¹⁰⁷ Para un cerámico alcalino, el soporte de óxido metálico debería ser análogo al cerámico alcalino, es decir, si se utiliza Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄ o Li₂CuO₂, las opciones de soporte serían ZrO₂, SiO₂ o CuO. Otra propuesta es la síntesis de captadores de CO₂ soportados en óxidos metálicos de gran área superficial. Esto ha sido reportado para MgO, que se ha soportado en Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, entre otros, logrando mayores eficiencias de captura que el MgO no soportado, debido a un mayor contacto entre el CO₂ y la superficie activa del MgO.^{108,109}

1.4.3.2.2 Modificaciones químicas

Entre las modificaciones químicas, destacan la sustitución del metal alcalino y la síntesis de soluciones sólidas. En Li₂ZrO₃, por ejemplo, la sustitución de Li por Na mejora las capacidades de captura.⁸⁴ El Na₂ZrO₃ es capaz de capturar CO₂ incluso a temperatura ambiente, además, mientras la quimisorción superficial y volumétrica se presentan en conjunto y a temperaturas mayores de 400 °C para el Li₂ZrO₃, en el Na₂ZrO₃ estos procesos ocurren en un mayor intervalo de temperaturas.⁸⁰ Por otra parte, mediante la síntesis de soluciones sólidas, se modifica puntualmente la estructura del cerámico alcalino y se pueden generar fases secundarias. Estas variaciones pueden mejorar algunas de las propiedades, como la cinética de quimisorción, el intervalo de temperatura de captura y la eficiencia, pues como se mencionó anteriormente, la formación de fases secundarias puede favorecer los procesos de difusión en la capa de carbonatos. Un claro ejemplo, es el caso de las soluciones sólidas Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ y Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄.¹¹⁰ La quimisorción en las soluciones con Al es mayor que en Li₄SiO₄, mientras que en las soluciones con V, la quimisorción se ve

disminuida considerablemente. Las diferencias observadas entre los procesos de quimisorción se atribuyen principalmente a los coeficientes de difusión de las fases secundarias de litio formadas, pues el coeficiente de difusión de litio en Li_3VO_4 (reacción 1.7) es menor que el de Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 y LiAlO_2 (reacción 1.8), que son las fases secundarias que componen la capa externa de productos.⁹³



Por otra parte, las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ muestran mayores capacidades de quimisorción en un intervalo de temperatura mayor que el de Na_2ZrO_3 , lo cual se atribuye a la presencia de NaAlO_2 en la capa de carbonatos, que presenta una baja entalpía de activación para la difusión de sodio (reacción 1.9):³⁹



Otra de las modificaciones químicas en los cerámicos alcalinos es la adición de carbonatos de sodio o potasio para producir fases eutécticas. Al capturar CO_2 con la mezcla del cerámico y carbonato, se genera una fase de carbonatos fundidos que disminuye la temperatura parcial de fusión, incrementando los procesos de difusión involucrados en el mecanismo de reacción.^{55,83,111} En el caso de Na_2ZrO_3 , la adición de K_2CO_3 induce la formación de una fase eutéctica de K y Na, mejorando la capacidad de captura del Na_2ZrO_3 a 400 °C, pues al fundirse la fase líquida promueve la reacción superficial con CO_2 así como los procesos de difusión en la capa externa mesoporosa. Además, la adición de K_2CO_3 produce una densificación más rápida de la porosidad en la capa externa de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$.¹¹¹ El Li_8SiO_6 presenta un comportamiento similar, pues al mezclarlo con carbonato de sodio y/o litio, la captura de CO_2 se ve significativamente mejorada a temperaturas menores o iguales a 550 °C. Sin embargo, la formación de las fases eutécticas favorece los procesos de sinterización, que ocurren a menores temperaturas que en el Li_8SiO_6 , de tal manera que a temperaturas mayores de 550 °C se produce pérdida de la mesoporosidad y la captura es controlada principalmente por procesos de difusión intercrystalinos.¹¹² Por otra parte, al adicionar Na_2CO_3 o K_2CO_3 al Li_5AlO_4 se mejora la estabilidad en los procesos de ciclabilidad.¹¹³

1.4.3.3 Efecto de la adición de O_2 en el flujo de gas

Como se mencionó previamente, durante el proceso de quimisorción de CO_2 , una vez que la capa de carbonatos se forma, la captura continúa a través de los procesos de difusión. La formación de la capa de carbonatos implica que una fracción de los átomos de oxígeno que forman parte de la red cristalina del cerámico alcalino deben difundirse a través de este para formar parte de la fase de carbonato formada.¹¹⁴ Por esta razón, la difusión de oxígeno en el cerámico es parte importante del mecanismo de reacción de los cerámicos alcalinos.

En este sentido, existen varios reportes en los que se ha estudiado la quimisorción de CO_2 en distintos cerámicos en presencia de O_2 , como Li_2ZrO_3 , Li_2CuO_2 , Li_5AlO_4 y Li_5FeO_4 .¹¹⁴⁻¹¹⁷ En todos los casos, la adición de O_2 en bajas presiones parciales (P_{O_2} menor o igual a 0.2) mejora la captura de CO_2 , tanto superficial como volumétrica, así como la cinética del proceso, lo cual se atribuye a que la capa externa de carbonatos puede ser producida utilizando el oxígeno de la atmósfera.

1.4.3.4 Efecto de la presión parcial de CO_2

Un factor importante a considerar durante la captura de CO_2 es que la mayoría de los gases de combustión usualmente contienen bajas presiones parciales de CO_2 (P_{CO_2}) que, como se mencionó anteriormente es menor al 20 vol%. Por ello, algunos materiales cerámicos han sido probados para la captura en atmósferas no saturadas de CO_2 . Entre los cerámicos estudiados destacan Li_2ZrO_3 , $Li_6Zr_2O_7$, Li_4SiO_4 , Li_4TiO_4 , Li_2CuO_2 , Li_5AlO_4 y Li_5FeO_4 .^{100,115,117-121} En la mayoría de estos reportes, aunque los cerámicos son capaces de capturar CO_2 , su capacidad disminuye considerablemente. En el caso de los zirconatos de litio, por ejemplo, el $Li_6Zr_2O_7$ preserva el 86% de la capacidad de captura usando una P_{CO_2} de 0.1 respecto a una P_{CO_2} de 1. Mientras que para Li_2ZrO_3 la captura disminuye de 18 a 0.6%. En este caso, la diferencia fue atribuida a la cantidad de Li en cada cerámico, así como a los procesos de difusión en la capa de carbonatos. De hecho, los únicos cerámicos que no presentan grandes decrementos en la captura de CO_2 a bajas presiones parciales son el Li_2CuO_2 y el Li_5AlO_4 .

1.5 Oxidación catalítica de CO

En los diversos procesos de producción de H₂ uno de los principales inconvenientes es su separación selectiva de los otros gases que se generan, que en general son CO y/o CO₂. En este sentido, se han desarrollado distintos métodos para la eliminación de CO, como difusión selectiva, adsorción por presión oscilante y metanación de CO.¹²² Sin embargo, la conversión de CO a CO₂ es uno de los métodos más prometedores y económicamente rentables para su eliminación de los gases de reformado,¹²² además, el CO₂ generado puede ser capturado por cerámicos alcalinos que capturen eficientemente en el intervalo de temperaturas en que se genera H₂.⁸⁰ Entre los métodos de conversión de CO en CO₂ destacan la reacción de desplazamiento de vapor de agua WGS (por sus siglas en inglés, water-gas shift reaction, reacción 1.10):



y la oxidación preferencial de CO, que consiste en la oxidación catalítica de CO, utilizando O₂, en la presencia de altas concentraciones de H₂.¹²³ La reacción 1.11 presenta la reacción de oxidación de CO:



Esta reacción es termodinámicamente favorable, con una energía libre de formación de CO₂ de -283 kJ/mol. En fase gaseosa, la reacción no es espontánea debido a la alta energía de disociación del O₂ (~ 489.7 kJ/mol). Sin embargo, el O₂ puede ser disociado en la superficie de ciertos metales de transición de tal manera que los átomos de oxígeno adsorbidos pueden reaccionar con CO para formar CO₂.¹²⁴

Muchos materiales han sido estudiados como catalizadores de la reacción de oxidación en amplios intervalos de temperatura, desde -80 hasta 800 °C.¹²⁵⁻¹²⁹ Entre estos materiales desatacan algunos metales de transición y metales nobles soportados, así como óxidos de metales de transición, como óxido de cobalto (Co₃O₄), óxido de hierro (II) (FeO),¹²⁸ óxido de níquel (II) (NiO),¹²⁶ óxido de cobre (II) (CuO),¹³⁰ óxido de manganeso (IV) (MnO₂),¹³¹ entre otros. Muchos de estos materiales sufren pérdida de la actividad catalítica debido al depósito de carbono en la superficie del catalizador.^{125,132-136} Para que un catalizador sea eficiente, debe exhibir ciertas características, incluyendo:¹²²

- Alta conversión de CO y rapidez de oxidación en un intervalo de temperaturas amplio.
- Alta selectividad para la reacción de oxidación con respecto a la oxidación indeseada de H₂.
- Estabilidad en el tiempo en condiciones de reacción.
- Alta capacidad de regeneración.

Para mejorar estas características, se han realizado modificaciones a algunos catalizadores de la reacción de oxidación, entre ellos, la adición de un soporte, la síntesis de soluciones sólidas y de materiales porosos, la variación del área superficial, entre otros. Algunos de estos materiales son óxidos de cobre soportados en óxido de silicio, titanio o aluminio (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃),¹³⁷ paladio soportado en óxido de hierro o cobalto (Fe₃O₄, Co₃O₄), oro soportado en óxido de cobalto, así como las soluciones sólidas CuO-Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2} y CuO-Ce_{0.5-x/2}Zr_{0.5-x/2}La_xO_{2-x/2}.¹²³

Entre estos materiales, Au/TiO₂ es el catalizador que presenta las mayores actividades catalíticas para la oxidación de CO a bajas temperaturas, siendo capaz de catalizar la reacción desde -10 °C, dependiendo del método de síntesis y las condiciones de la reacción.¹³⁸⁻¹⁴² Además, el uso de óxidos binarios o el dopaje con otros metales en el soporte de TiO₂, incrementa la actividad catalítica y mejora la estabilidad del catalizador, como en el Au/In-TiO₂ y el Au/Y-TiO₂.^{143,144}

1.5.1 Mecanismo de reacción

La reacción de oxidación de CO presenta un mecanismo que depende de factores como la temperatura, la concentración de los gases y el material utilizado, entre otros. Existen tres posibles mecanismos de reacción para la oxidación de CO.¹²⁴

El primer mecanismo es tipo Langmuir-Hinshelwood (Figura 1.6 A), en el que tanto CO como O₂ son adsorbidos en la superficie del catalizador antes de reaccionar. En este mecanismo, el O₂ se adsorbe disociativamente en la superficie del material, tomando dos sitios vacantes de la superficie. Una vez que las dos especies reactivas son adsorbidas, reaccionan en la superficie del material para producir CO₂, que es desorbido posteriormente. Cuando se presenta este mecanismo, el paso limitante de la reacción es la adsorción

disociativa de O_2 en los sitios vacantes de la superficie, pues el CO es capaz de formar capas densas en la superficie del material que inhiben la adsorción disociativa del O_2 . Esto se debe a que la distancia entre átomos vecinos de oxígeno es mayor que entre las moléculas de CO, y por lo tanto es más fácil encontrar sitios vacantes para la adsorción de CO en una superficie precubierta de átomos de oxígeno.¹⁴⁵ De esta manera, el incremento en la presión parcial de O_2 incrementa la rapidez de reacción, pues se disminuye la cantidad de CO que puede ser adsorbido por la superficie.¹²² Este comportamiento se ha reportado para distintos óxidos de metales de transición.^{137,146-148}

El segundo mecanismo es el de Eley-Rideal (Figura 1.6 B), en el cual solo el oxígeno es adsorbido en la superficie del material. Posteriormente, la molécula de CO en fase gas reacciona con los átomos de oxígeno previamente adsorbidos para formar CO_2 adsorbido que posteriormente se desorbe.¹²⁴

El tercer mecanismo es el de Mars van Krevelen (Figura 1.6 C), en el que la superficie es una parte activa de la reacción, pues el O_2 forma un enlace químico con la superficie, formando una delgada capa superficial de metal-oxígeno. El CO reacciona directamente con el oxígeno químicamente enlazado a la superficie y al desorberse el CO_2 formado, se genera una vacancia aniónica en la superficie. Esta vacancia puede ser ocupada tanto por la disociación del oxígeno desorbido como por un átomo del volumen del material.¹⁴⁹⁻¹⁵¹ Cabe mencionar que, por arriba de una temperatura crítica, la reacción de oxidación puede convertirse en autosostenida, esta temperatura es conocida como temperatura de ignición y decrece con el incremento de la razón O_2/CO , además de depender del material utilizado.¹²⁴

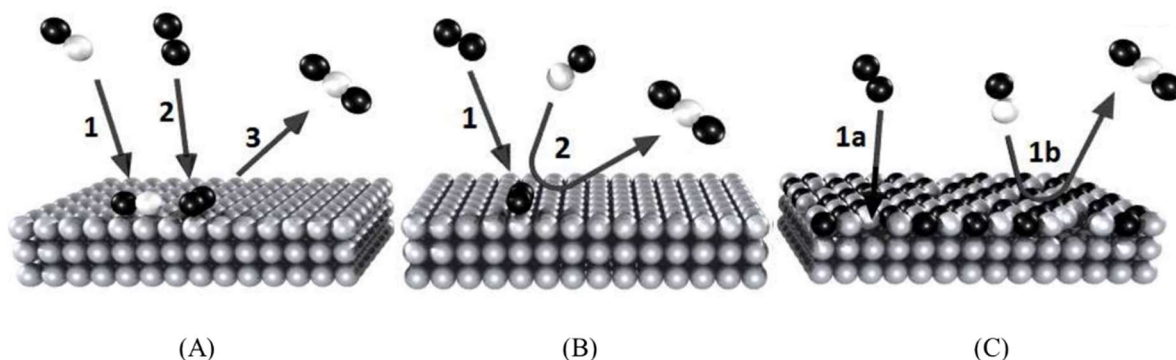


Figura 1.6. Esquemas representativos de los mecanismos de reacción de oxidación de CO. (A) Langmuir-Hinshelwood, (B) Eley-Rideal y (C) Mars-van Krevelen.¹⁵²

1.5.2 Modificaciones en los catalizadores para mejorar la actividad catalítica

El dopaje con cationes de metales de transición permite mejorar notablemente la actividad catalítica en catalizadores de óxidos metálicos. Esto ha sido asociado al cambio en el enlace químico en la superficie del óxido debido a la adición del catión, pues los sitios activos pueden ser tanto los átomos de oxígeno cerca del dopante o el óxido mismo.¹⁵³ Se ha reportado que al dopar óxido de cerio (CeO_2) con Ni o Cu, la actividad catalítica se ve mejorada.^{154,155} Por otra parte, Gao *et al*¹⁵³ reportaron el dopaje de nanoalambres de MnO_2 con Fe, Ni, Cu y Co, mostrando una mejora notable en la actividad catalítica, la cual incrementó en el siguiente orden: Fe, Ni, Co y Cu. El aumento en la actividad catalítica se asoció a la formación de vacancias en el MnO_2 , las cuales se forman mucho más fácil en la muestra con Cu que en las dopadas con Fe, Ni o Cu e incluso la prístina.¹⁵³ El dopaje en el Co_3O_4 también ha sido reportado al reemplazar Co con Cu, sin embargo, ya que por sí misma la actividad catalítica de Co_3O_4 es alta, el incremento no es tan obvio como en los dos casos anteriores.¹⁵⁶

1.6 Oxidación-quimisorción de CO utilizando cerámicos alcalinos

Recientemente, se ha reportado el doble proceso de oxidación de CO con la consecuente captura del CO_2 producido, utilizando cerámicos alcalinos como promotores de la reacción, así como captores de CO_2 , de tal manera que funcionen como materiales bifuncionales. El primer cerámico alcalino en ser analizado para este doble proceso fue Na_2ZrO_3 ,¹⁵⁷ el cual puede oxidar -CO a partir de 250 °C logrando una conversión completa entre 445 y 580 °C. Además, se mostró que el CO_2 producido puede ser capturado entre 510 y 700 °C, con una cinética y eficiencia de captura menor que la reportada para el sistema $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$ debido a la baja concentración de CO_2 . Por otra parte, el efecto de la presión parcial de O_2 durante la oxidación-quimisorción fue investigada, mostrando que un exceso de O_2 es necesario para lograr una conversión completa, por lo que la adsorción-disociación de O_2 es el paso limitante de todo el proceso. Después del Na_2ZrO_3 , otros cerámicos alcalinos fueron reportados como materiales bifuncionales para la reacción de oxidación-captura de CO, entre los cuales se encuentran Li_2ZrO_3 , NaCoO_2 , Li_2CuO_2 , Li_5FeO_4 y LiFeO_2 .^{150,158-161} La Tabla 1.2 presenta los intervalos de temperatura de conversión y captura para cada cerámico. El Li_2ZrO_3

también puede oxidar al CO, sin embargo, este solo presenta una conversión máxima de 35% entre 460 y 500 °C.¹⁵⁸ En el caso de Li₂CuO₂, este puede catalizar la reacción tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. En ausencia de oxígeno, el CO es adsorbido en la superficie de Li₂CuO₂ y posteriormente un átomo de oxígeno se libera, generando una vacancia aniónica que es posteriormente ocupada por un oxígeno de la red cristalina. En presencia de oxígeno, el mecanismo es similar. Sin embargo, el oxígeno se disocia en las vacancias aniónicas. En ambos casos, el CO₂ producido puede ser capturado en el material, generando distintos productos. Además, la presencia de Li₂CO₃ o Cu metálico en los productos tiende a inhibir parcial o totalmente la oxidación de CO.

Tabla 1.2 Propiedades del proceso de oxidación-captura de CO en los distintos cerámicos alcalinos reportados en la literatura.

Cerámico Alcalino	Intervalo de T para la conversión de CO (°C)	Condiciones de estabilidad	Intervalo de T para la captura de CO₂ (°C)	Captura máxima del CO₂ producido	Captura máxima de CO₂ en atmósfera saturada	Ref
Na ₂ ZrO ₃	250-900 445-580 (100 %)	24 h a 500 °C	140-250 y 510-700	2 wt% a 500 °C	14 wt% a 500 °C	^{157,158}
Li ₂ ZrO ₃	250-900 460-500 (35 %)	-	-	-	-	¹⁵⁸
NaCoO ₂	115-900 450-900 (100 %)	24 h a 650 °C	280-805	9.8 wt% a 700 °C	9.9 wt% a 700 °C	^{159,160}
Li ₂ CuO ₂	160-900 450-520 (100 %)	3 h a 750 °C	250-800	26 wt% a 750 °C	35 wt% a 750 °C	¹⁵⁰
Li ₂ CuO ₂ sin O ₂	450-900 (50%)	-	250-700	23 wt% a 700 °C	30 wt% a 700 °C	¹⁵⁰
LiFeO ₂	475-900 (100%)	-	-	-	1.5 wt% a 500 °C	¹⁶¹
LiFeO ₂ sin O ₂	400-750 (40%)	-	380-620	4 wt% a 600 °C	1.5 wt% a 500 °C	¹⁶¹
Li ₅ FeO ₄	350-850	3h a 500 °C	225-850	48 wt% a 750 °C	44 wt% a 750 °C	¹⁶¹
Li ₅ FeO ₄ sin O ₂	400-900	3h a 500 °C	250-750	40 wt% a 700 °C	47 wt% a 700 °C	¹⁶¹

1.7 Cobaltato de sodio

Las fases de cobaltato de sodio con fórmula Na_xCoO_2 , son compuestos que consisten en planos de CoO_2 , con cada átomo de Co coordinado por seis átomos de oxígeno. Entre los planos de $(\text{CoO}_2)^{1-}$, se distribuyen átomos de sodio débilmente enlazados, y por tanto altamente móviles. En la Figura 1.7 se presenta la estructura cristalina de las fases de Na_xCoO_2 .^{160,162,163}

Las estructuras de las diferentes fases difieren entre sí por la secuencia de apilamiento de las capas de CoO_2 y por las distorsiones introducidas por el ordenamiento de las vacancias entre las capas de sodio. En general, las fases con alto contenido de sodio presentan coordinación octaédrica respecto a éste, y las de menor contenido presentan coordinación prismática trigonal. Sin embargo, algunas fases pueden encontrarse en ambas coordinaciones.

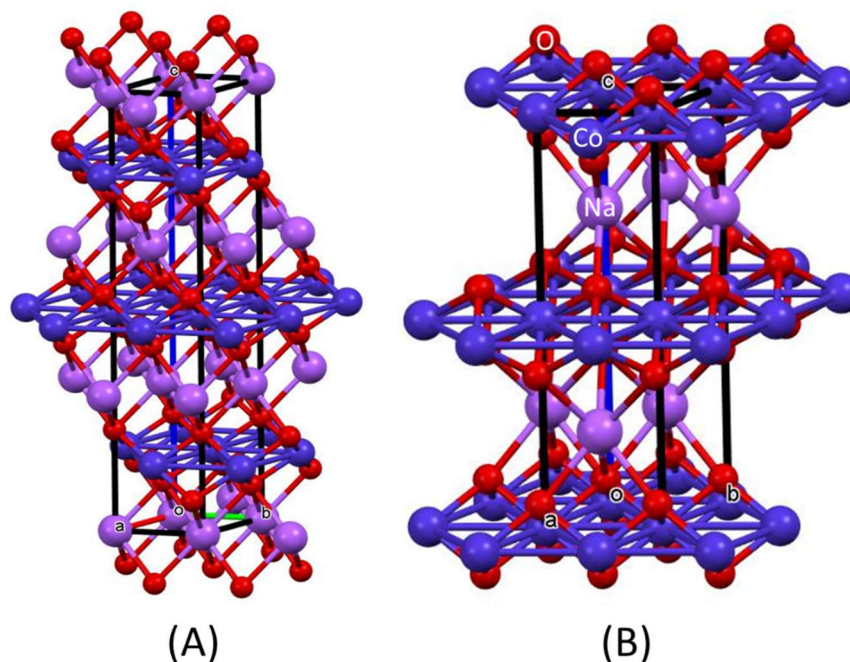


Figura 1.7. Estructura cristalina de las fases de Na_xCoO_2 con grupos espaciales $hR12$ (A) y $hP8$ (B). Las esferas rojas representan el O_2 , las moradas el Na y las azules el Co.^{164,165}

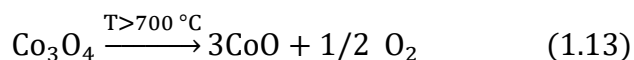
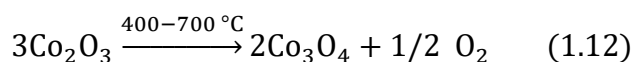
Los compuestos de Na_xCoO_2 son principalmente usados en aplicaciones termoeléctricas y como material catódico en baterías recargables debido a sus propiedades estructurales y de transporte iónico.^{166–172} La Tabla 1.3 presenta un resumen de los diferentes grupos espaciales en los que se pueden encontrar las fases de Na_xCoO_2 con distintos contenidos de Na.

Tabla 1.3. Grupos espaciales y parámetros de celda asociados a las distintas fases del Na_xCoO_2 en función del contenido de Na.¹⁷³

Compuesto	Grupo espacial	Parámetros de celda (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Coordinación de Na
NaCoO_2	$R\bar{3}m$	a=2.8883 c=15.6019	112.718	Ortogonal
$\text{Na}_{0.83}\text{CoO}_2$	C2/m	a=4.8912 b=2.8681 c=5.7937 $\beta=111.84^\circ$	75.4433	Ortogonal
$\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$	C2/m	a=4.9126 b=2.8270 c=5.7087 $\beta=106.06^\circ$	76.188	Prismática trigonal
$\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$	$P6_3/mmc$	a=2.8320 c=10.8971	75.690	Prismática trigonal
$\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2$	$P6_3/mmc$	a=2.8381 c=10.8265	75.522	Prismática trigonal
$\text{Na}_{0.56}\text{CoO}_2$	R3m	a=2.8192 c=16.5880	114.176	Prismática trigonal

1.7.1 Cobaltato de sodio como captor de CO_2

Recientemente, el cobaltato de sodio (de composición $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$) fue probado como posible captor de CO_2 , mostrando que es capaz de capturar hasta $2.2 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ entre 150 y 740 °C, donde los procesos de quimisorción superficial y volumétrica se observaron de 180 a 415 °C y de 415 a 740 °C, respectivamente (Figura 1.8). A pesar de que la captura máxima no fue tan grande como en otros cerámicos alcalinos, la eficiencia lograda (38 %) es comparable con la de otros cerámicos de litio y sodio con mayor razón molar Na/metal. Los productos de la quimisorción de CO_2 fueron Na_2CO_3 y óxidos de cobalto, donde el cobalto se redujo químicamente en función de la temperatura, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Además, las constantes cinéticas determinadas tendieron a incrementar en función de la temperatura, obteniendo dos valores de entalpía de activación (ΔH^\ddagger), 48.8 y 52.8 kJ/mol, para dos intervalos de temperatura, 400 a 600 °C y $T > 600$ °C, respectivamente. Este cambio de ΔH^\ddagger se asoció a factores como el equilibrio captura-desorción, los procesos de difusión intercrystalina así como la reducción del cobalto.^{159,160}

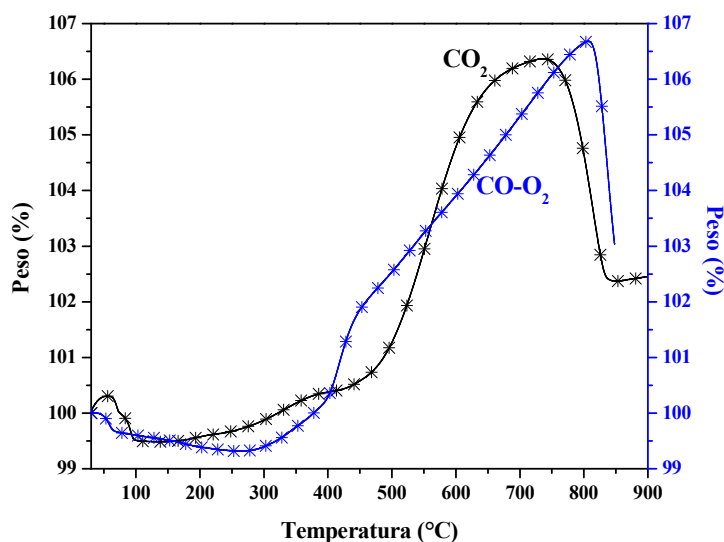
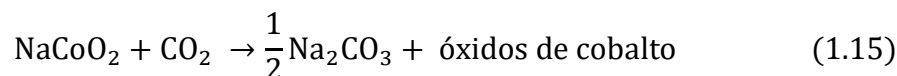
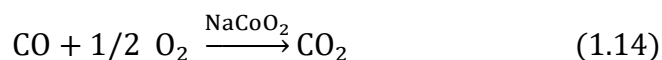


Figura 1.8. Termogramas dinámicos del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ en flujos saturados de CO_2 y CO-O_2 .¹⁵⁹

1.7.2 Cobaltato de sodio como material bifuncional para la oxidación-quimisorción de CO

Adicionalmente, la capacidad bifuncional del cobaltato de sodio (de composición $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$, pero denotado como NaCoO_2), como promotor de la oxidación de CO y como captor en la subsecuente quimisorción del CO_2 producido fue reportada recientemente.^{159,160} El compuesto es capaz de catalizar la reacción de oxidación desde 160 y hasta 900 °C, en un proceso de doble reacción, en el que el CO_2 generado puede ser quimisorbido desde 260 y hasta 805 °C. Cuando esta captura fue comparada con la captura en un flujo saturado de CO_2 (Figura 1.8), ambos sistemas ($\text{NaCoO}_2\text{-CO}_2$ y $\text{NaCoO}_2\text{-CO-O}_2$) presentaron comportamientos de captura similares, donde los procesos de captura superficial y volumétrico fueron desplazados hacia mayores temperaturas en el flujo de CO-O_2 comparado con el proceso realizado en CO_2 . Se propuso que la oxidación-quimisorción de CO_2 se lleva a cabo en el cobaltato de sodio siguiendo un doble proceso de reacción:

inicialmente el CO es oxidado en la superficie del NaCoO₂ (reacción 1.14), Una vez que el CO₂ es generado, este es quimisorbido en el NaCoO₂ produciendo Na₂CO₃ y óxidos de cobalto como productos (reacción 1.15), donde la composición de los óxidos de cobalto depende de la temperatura utilizada.



Si bien se mostró que el compuesto NaCoO₂ es capaz de catalizar la reacción, también se observó que es capaz de continuar catalizando la reacción independientemente del grado de carbonatación, pues es el Co₃O₄ quien continúa la catálisis una vez que el cobaltato de sodio se ha carbonatado. Además, se mostró que la segregación del Na₂CO₃ y Co₃O₄, formados por la carbonatación, ayuda a que la actividad catalítica no disminuya de forma importante por la carbonatación. Por otra parte, pruebas de estabilidad mostraron que el NaCoO₂ presenta una buena estabilidad a 650 °C, pues la conversión se mantiene alrededor de 99% por 24 h. A diferencia del Li₂CuO₂, cuando la oxidación de CO se probó en ausencia de O₂, el NaCoO₂ solo pudo oxidar parcialmente al CO a partir de 430 °C, donde el O₂ necesario para la reacción fue obtenido de la red cristalina. En consecuencia, la quimisorción del CO₂ se redujo considerablemente en ausencia de O₂.^{159,160}

Capítulo 2

Hipótesis y objetivos

2.1 Hipótesis

La adición de Fe, Ni o Cu en el NaCoO_2 modificará la estructura del NaCoO_2 de tal manera que la densidad de carga de los enlaces M-O-Na (donde M=Co, Fe, Ni o Cu) cambiará en función de la electronegatividad y los estados de oxidación de los iones. Esta modificación promoverá una mejora en la quimisorción de CO_2 en los casos en los que la densidad de carga del enlace O-Na se vea disminuida al incrementar la movilidad de estos iones durante el proceso de captura. Además, se podrán generar fases secundarias cuya evolución durante la quimisorción de CO_2 modificará los procesos de difusión del sodio y oxígeno. Por otra parte, la actividad catalítica en los procesos de oxidación de CO y la subsecuente quimisorción se verán modificadas en distintos intervalos de temperatura, así como en el grado de conversión debido a un efecto sinérgico entre el Co y los diferentes cationes adicionados. Esto podrá ser asociado al cambio en la densidad de carga del enlace O-Na, al hacer más viable el proceso de reducción-oxidación de las especies catalíticas.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto generado por la adición de Fe, Ni y Cu en el NaCoO_2 , en distintas reacciones de captura de CO_2 y oxidación-captura de CO.

2.2.2 Objetivos particulares

- Estudiar la reactividad de los compuestos NaCoO_2 y $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) a altas temperaturas en un flujo de dióxido de carbono.
- Determinar el mecanismo de reacción en los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) así como la influencia de los cationes Fe, Ni y Cu en el proceso de captura.

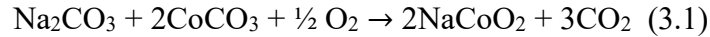
- Determinar las condiciones ideales de flujo y temperatura para realizar procesos de captura-desorción en los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) en un flujo saturado de CO_2 .
- Estudiar la reactividad de los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) a altas temperaturas en un flujo con presiones parciales de dióxido de carbono y presencia de oxígeno.
- Determinar la influencia del oxígeno en el mecanismo de captura en los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu).
- Determinar la cinética de reacción de captura en diferentes presiones parciales de CO_2 utilizando los modelos cinéticos que se ajusten a las condiciones utilizadas.
- Estudiar la oxidación de monóxido de carbono y su subsecuente quimisorción como CO_2 utilizando como materiales bifuncionales los materiales $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) a altas temperaturas.
- Determinar el mecanismo de reacción en los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) así como la influencia de los cationes Fe, Ni y Cu en el proceso de oxidación-captura de CO.
- Estudiar la reactividad de los compuestos NaCoO_2 y del $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) en presencia de vapor de agua a bajas temperaturas (30-80 °C) en un flujo de dióxido de carbono.
- Determinar el mecanismo de reacción en los compuestos NaCoO_2 y $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Fe, Ni o Cu) en el proceso de captura de CO_2 a bajas temperaturas y en presencia de vapor de agua.
- Determinar las condiciones ideales de flujo, temperatura y humedad relativa para realizar procesos de captura-desorción de CO_2 en el compuesto NaCoO_2 a bajas temperaturas y en presencia de vapor de agua.

Capítulo 3

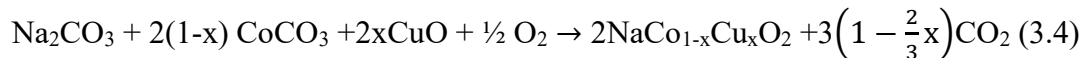
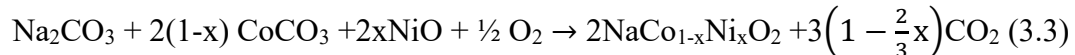
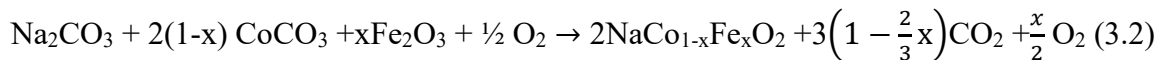
Metodología Experimental

3.1 Síntesis de los materiales cerámicos

El cobaltato de sodio (NaCoO_2) fue sintetizado por el método de reacción química en estado sólido, utilizando como reactivos carbonato de sodio (Na_2CO_3 , J. T. Baker, 99.5 %) y carbonato de cobalto (CoCO_3 , Aldrich, 98 %). Los reactivos fueron mezclados en un mortero de ágata, de acuerdo con la reacción 3.1, usando una relación molar de 1:2 de Na_2CO_3 y CoCO_3 :



La síntesis de los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) se realizó mediante el método anteriormente descrito utilizando como reactivos óxido de hierro (Fe_2O_3 , MEYER, 97 %), óxido de níquel (obtenido mediante la calcinación a 600 °C durante 4 horas de NiNO_3 , Aldrich, 98 %) y óxido de cobre (CuO , Sigma Aldrich, 99 %). Los óxidos fueron agregados en las cantidades correspondientes para sustituir un 10 % en mol de Co por Fe, Ni o Cu de acuerdo con las siguientes reacciones:



Tanto el NaCoO_2 como los compuestos M-NaCoO_2 fueron calcinados al mismo tiempo a 850 °C durante 12 horas, en atmósfera de aire. Para la síntesis de todos los compuestos, se utilizó un 27% de exceso en peso de Na_2CO_3 para compensar la sublimación de sodio.^{39,102,174}

3.2 Caracterización de los compuestos

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X de polvos. Se utilizó un difractor Siemens D5000 con ánodo de cobalto ($K\alpha=1.7903 \text{ \AA}$) operado a 34 kV y 30 mA. Las fases cristalinas se identificaron utilizando la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards por sus siglas en inglés).

Posteriormente, la microestructura de los compuestos se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio JEOL JMS-7600F. Los polvos fueron depositados en una película de grafito y el microscopio fue operado con una diferencia de potencial de 10 kV. Los tamaños de partícula y morfología de los compuestos fueron obtenidos mediante imágenes correspondientes a electrones secundarios. Además, la distribución de los iones en las muestras $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ fue analizada mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) utilizando el mismo microscopio.

Adicionalmente, se realizaron análisis de adsorción-desorción de nitrógeno en un equipo Bel-Japan Minisorp II a 77 K utilizando una técnica multipunto, donde se obtuvo una mayor estadística para presiones relativas menores a 0.05. Las muestras fueron desgasificadas durante 12 horas a temperatura ambiente previo a cada análisis. El área superficial de las muestras fue determinada mediante el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Para determinar la influencia de los cationes en la superficie de los compuestos, se realizaron análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) utilizando un equipo ESCA2000 Multilab con sistema de ultra alto vacío y ánodo de Al ($K\alpha=1486.6 \text{ eV}$). Los polvos fueron colocados en una película de grafito y previo a cada análisis, la superficie de estos fue exfoliada durante 5 minutos con iones de argón producidos a 4.5 kV. Para analizar los espectros obtenidos, las posiciones de los picos fueron referenciadas a la posición del C 1s, localizado a 285 eV. Los espectros fueron deconvolucionados utilizando el programa Spectral Data Processor (SPD v4.1) y el procedimiento de ajuste fue realizado como sigue: i) Todos los espectros fueron calibrados respecto al pico de C 1s (285 eV), que está presente en la superficie de todas las muestras, ii) el método lineal para la sustracción del fondo fue utilizado en el intervalo de energía de enlace analizado, iii) los picos de los perfiles fueron simulados utilizando una razón de 0.95

de contribución Gaussiana/Lorentziana, iv) el factor de asimetría se fijó en 0.2, v) las posiciones de los picos de Co^{3+} $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ así como la anchura de la altura media (FWHM por sus siglas en inglés) fueron obtenidas del espectro de NaCoO_2 y posteriormente fijadas para los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, vi) el ajuste de los picos fue seleccionado de acuerdo al mínimo valor χ^2 .

Se realizaron análisis de desorción a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés) con CO_2 utilizando un equipo de análisis de quimisorción Belcat de la marca BelJapan. Para cada análisis se utilizaron alrededor de 50 mg de muestra. Previo a cada experimento se realizó un pretratamiento, calentando la muestra hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de He de 30 mL/min. Posteriormente la muestra fue enfriada hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ y saturada con un flujo de 60 mL/min de CO_2 durante 60 minutos. Posteriormente, el análisis TPD fue realizado al calentar la muestra hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ usando una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de He. El cambio de conductividad térmica en los gases fue medido con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés).

3.3 Evaluación de la captura de CO_2

3.3.1 Captura a altas temperaturas en atmósfera saturada de CO_2

El proceso de captura de CO_2 a altas temperaturas en los compuestos $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ fue evaluado en una termobalanza Q500HR de TA Instruments mediante experimentos dinámicos e isotérmicos, utilizando aproximadamente 20 mg de muestra en cada experimento. Inicialmente, los análisis dinámicos fueron realizados en una atmósfera saturada de CO_2 (60 mL/min), calentando las muestras de 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para los análisis isotérmicos, las muestras fueron calentadas hasta la temperatura deseada (entre 200 y $800\text{ }^\circ\text{C}$, cada $100\text{ }^\circ\text{C}$) en un flujo de N_2 (60 mL/min) y posteriormente el flujo fue cambiado a CO_2 (60 mL/min) durante 3 horas. Los productos de los experimentos isotérmicos fueron posteriormente caracterizados por difracción de rayos X.

3.3.2 Efecto de la presencia de O_2 y uso de presiones parciales de CO_2 (P_{CO_2})

La captura de CO_2 utilizando distintas presiones parciales fue evaluada únicamente en el $NaCoO_2$ y los compuestos $NaCo_{1-x}Fe_xO_2$ (ver capítulo 4). Para estos análisis, se utilizó una termobalanza Q500HR de la marca TA Instruments y un mezclador de gases Microtrac-Bel de CHEMflow. Se realizaron distintos análisis dinámicos e isotérmicos, en el mismo intervalo de temperatura descrito anteriormente, variando la presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}) entre 0.05 y 1. El flujo total fue de 60 mL/min, utilizando nitrógeno como gas de arrastre.

Posteriormente, se evaluó el efecto de la adición de O_2 durante la captura en presiones saturadas de CO_2 , así como a bajas presiones parciales (P_{CO_2} de 0.2). La presión parcial de oxígeno (P_{O_2}) utilizada fue variada entre 0.05 y 0.2, que corresponden a las concentraciones comúnmente encontradas en los gases de combustión.

Adicionalmente, el efecto de bajas presiones parciales de CO_2 (P_{CO_2} de 0.1 y 0.2) fue evaluado durante la captura a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua. Estos análisis fueron realizados en una termobalanza Q5000SA de la marca TA Instruments y un mezclador de gases Microtrac-Bel de CHEMflow, utilizando un flujo total de 100 mL/min.

3.3.3 Pruebas de regenerabilidad

La regenerabilidad de los compuestos $NaCo_{1-x}M_xO_2$ fue evaluada para su aplicación en ciclos de captura-desorción. Los ciclos fueron evaluados a 700 °C utilizando presiones saturadas de CO_2 (P_{CO_2} de 0.95 y 1). Además, se evaluó el efecto de la presencia de O_2 (P_{O_2} de 0.05) durante el proceso de desorción, el cual fue realizado en un flujo de N_2 . Los tiempos de sorción y desorción fueron establecidos en 90 minutos.

3.4 Oxidación-captura de CO en presencia y ausencia de O_2 y CO_2 .

La oxidación de CO y su subsecuente captura como CO_2 fueron realizadas y evaluadas en un reactor catalítico y en una balanza termogravimétrica, utilizando los compuestos $NaCo_{1-x}M_xO_2$ ($M=Fe, Ni, Cu$) como catalizadores y captadores. Las pruebas catalíticas de

oxidación fueron realizadas en un reactor catalítico Bel-Rea de la marca Bel Japan, utilizando 200 mg de muestra en cada experimento y una mezcla de CO-O₂-N₂ (5-5-90 vol%) en un flujo total de 60 mL/min, de tal manera que el cociente masa/flujo molar de CO utilizado fue de 1493 g_{cerámico}·min·mol_{CO}⁻¹. Los productos gaseosos fueron analizados en un cromatógrafo de gases GC2014 de Shimadzu, con una columna Carboxen-1000, conectado a la salida del reactor catalítico.

Previo a cada experimento, tanto la muestra como las líneas de gas del reactor fueron limpiadas con un flujo de N₂ (50 mL/min) durante 15 minutos a 30 °C. Dos tipos de experimentos, dinámicos e isotérmicos, fueron realizados. En los análisis dinámicos, los compuestos fueron calentados de 30 a 900 °C utilizando una rampa de 5 °C/min. En los análisis isotérmicos, realizados únicamente en los compuestos con Fe, las muestras fueron calentadas hasta la temperatura deseada (300 a 800 °C, cada 100 °C) en un flujo de N₂. Una vez alcanzada esta temperatura, las muestras fueron expuestas al flujo de CO-O₂-N₂ durante 3 horas. Algunos de los productos de los análisis isotérmicos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X.

Posteriormente, la captura del CO₂, producido después de la oxidación, fue evaluada en la balanza termogravimétrica Q500HR. Se realizaron análisis dinámicos e isotérmicos en las mismas condiciones que las utilizadas en el reactor catalítico. En este caso, los gases fueron mezclados utilizando el mezclador Microtrac-Bel CHEMflow. Adicionalmente, distintos experimentos dinámicos fueron realizados con mezclas de CO-CO₂ (5-2 vol%) o CO-CO₂-O₂ (5-2-2 vol%) diluidos en N₂ con un flujo total de 60 mL/min utilizando únicamente el NaCoO₂ y los compuestos con Fe. Los experimentos fueron evaluados tanto en el reactor catalítico como en la termobalanza.

3.5 Captura de CO₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua

La capacidad de captura de los compuestos fue inicialmente evaluada a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua utilizando una termobalanza de humedad controlada Q5000SA de la marca TA Instruments. Los experimentos fueron realizados usando agua desionizada como precursor del vapor y dos gases de arrastre, N₂ (Praxair, grado

4.8) o CO₂ (Praxair, grado 3.0). El flujo total utilizado en todos los experimentos fue de 100 mL/min y los porcentajes de humedad relativa (HR) fueron controlados automáticamente por el instrumento.

En una primera etapa, la captura a bajas temperaturas fue evaluada únicamente en el NaCoO₂. Se realizaron experimentos dinámicos en los cuales la HR se varió de 0 a 80 % y de 80 a 0 % utilizando una rampa de 0.5 %/min. Estos experimentos fueron realizados a distintas temperaturas (30, 40, 60 y 80 °C) en flujos de N₂ y CO₂. Posteriormente, se realizaron experimentos isotérmicos a distintas temperaturas (40, 60 y 80 °C) fijando la HR a un cierto valor (20, 40, 60 y 80 %) y utilizando CO₂ como gas de arrastre, durante 3 horas.

Una vez determinadas las mejores condiciones de captura para el NaCoO₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua, los compuestos NaCo_{1-x}M_xO₂ fueron evaluados como captores en estas condiciones. Los experimentos dinámicos fueron realizados utilizando N₂ como gas de arrastre mientras que los isotérmicos se realizaron con CO₂, durante 3 horas. Adicionalmente, se evaluó el efecto de utilizar presiones parciales de CO₂ (P_{CO₂}) equivalentes a 0.1 y 0.2. Los gases fueron mezclados en un mezclador de gases Microtrac-Bel de CHEMflow.

Los productos de los experimentos anteriores fueron posteriormente caracterizados mediante análisis termogravimétricos y espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-FTIR). Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Q500HR de la marca TA Instruments, en la cual su descomposición se evaluó de 30 a 960 °C utilizando una rampa de 5 °C/min bajo una atmósfera de N₂. Los análisis de ATR-FTIR fueron realizados en un espectrómetro infrarrojo Alpha Platinum de la marca Bruker.

Finalmente, ciclos de captura-desorción fueron evaluados únicamente en el NaCoO₂. Para este análisis, la etapa de captura fue llevada a cabo a 40 °C con una HR de 80 % durante dos horas. Para determinar las condiciones ideales de desorción, la temperatura fue incrementada subsecuentemente hasta 80 °C, variando la HR de 0 a 80 % con una rampa de 0.5 %/min y N₂ como gas de arrastre.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Síntesis y caracterización de los compuestos $\text{Na}_{0.74}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ donde ($M=\text{Fe}$, Ni o Cu)

Como se mencionó en el capítulo anterior, los compuestos $\text{NaCo}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M=\text{Fe}$, Ni , Cu) fueron sintetizados por reacción en estado sólido, resultando en polvos de color negro. En adelante, la nomenclatura utilizada para los compuestos será M-NaCoO_2 , donde $M= \text{Fe}$, Ni o Cu . La Figura 4.1 (A) presenta los difractogramas de rayos X obtenidos para los compuestos sintetizados. Todos los difractogramas concordaron con la ficha 01-087-0274 de la base JCPDS (Joint Comitee on Powder Diffraction Standards por sus siglas en inglés), correspondiente a la fase de cobaltato de sodio $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ con estructura hexagonal. Cabe mencionar que si bien se obtuvo la fase de relación 0.74 Na/Co , en adelante la nomenclatura utilizada será denominada como NaCoO_2 . Las muestras sintetizadas con Fe y Cu presentaron las fases secundarias de óxido de hierro (2+) (FeO , 99-101-0507) y óxido de cobre (2+) (CuO , 01-089-5895), correspondientemente. Sin embargo, sus intensidades fueron considerablemente menores respecto a las de la fase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$. La Figura 4.1 (B) muestra un acercamiento a la reflexión localizada en 19.03° , correspondiente al plano (0 0 2), donde se localiza el Co . La muestra Fe-NaCoO_2 presentó un desplazamiento despreciable (0.03°), lo cual era esperado pues los cationes Co^{3+} y Fe^{3+} tienen el mismo estado de oxidación, así como radio iónico (0.55 \AA). Por el contrario, las muestras con Ni y Cu , presentaron un desplazamiento hacia 19.2 y 19.12° , respectivamente, indicando una contracción de la celda en el eje c de al menos 0.02 \AA (ver Tabla 4.1). Este comportamiento fue contrario al esperado, pues los radios iónicos de Ni^{2+} (0.69 \AA) y Cu^{2+} (0.73 \AA) son mayores que el de Co^{3+} , por lo cual se esperaba una expansión de la celda. Este comportamiento se puede atribuir a los diferentes estados de oxidación de los iones: en el caso de Ni^{2+} o Cu^{2+} , por cada dos iones incorporados, un oxígeno debe ser liberado para compensar las diferencias de carga. El radio iónico del oxígeno es 1.35 \AA , de esta manera, aunque la celda tienda a expandirse al añadir iones de mayor tamaño, la pérdida de oxígenos contrarresta este efecto resultando en una contracción de la celda. Por lo tanto, el desplazamiento observado en las reflexiones de DRX se asoció a compensaciones de carga ocasionadas por la pérdida de oxígenos. Las reacciones

4.1 a 4.3 representan las pérdidas de oxígeno ocasionadas por la adición de los iones en el estado de oxidación correspondiente, utilizando la notación de Kröger-Vink.¹⁷⁵

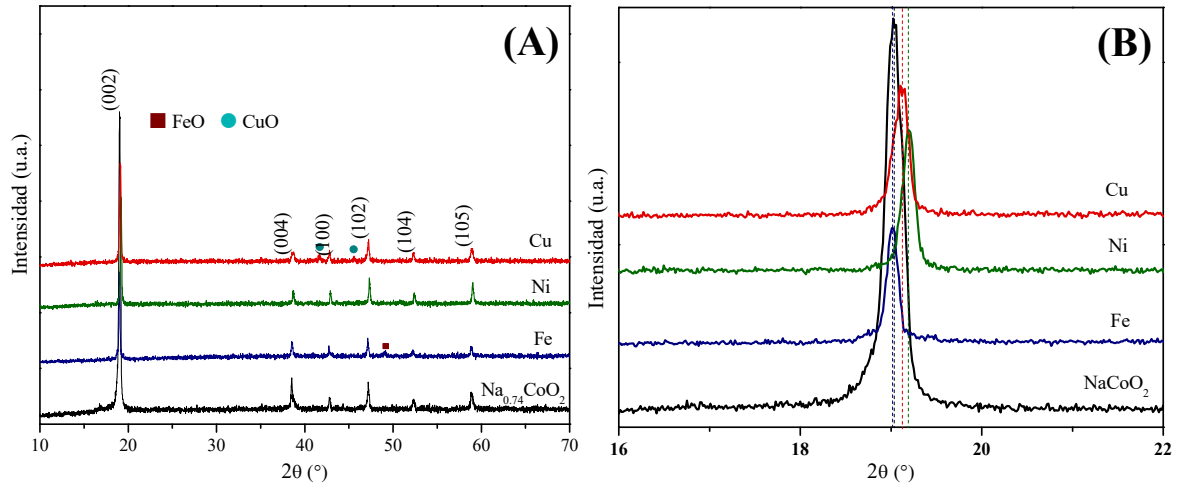
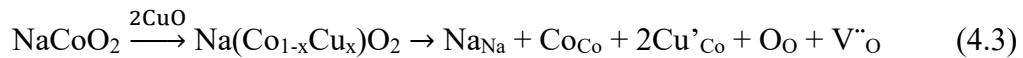
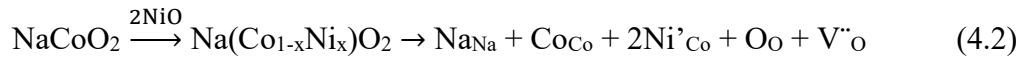
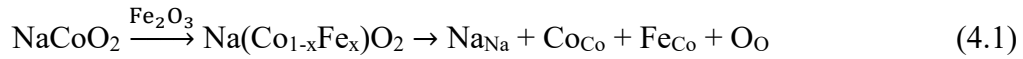


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los compuestos M-NaCoO₂ y NaCoO₂ (A) y acercamiento a la reflexión (0 0 2) (B).



La Tabla 4.1 muestra los parámetros de celda a y c obtenidos para cada compuestos M-NaCoO₂, así como el volumen de celda asociado. Como se puede observar el parámetro a no cambió significativamente entre el NaCoO₂ y los compuestos M-NaCoO₂. En contraparte, el parámetro c , disminuyó en los compuestos con Ni y Cu, indicando una contracción de la celda. Como se mencionó anteriormente, esta contracción está asociada a la compensación de carga ocasionada por la pérdida de oxígenos. Por otra parte, el volumen de celda disminuyó en todos los casos. La disminución del volumen de celda en el compuesto con Fe puede estar también asociada a la pérdida de oxígenos, generada por una reducción parcial de Fe, tal cual se evidencia mediante la formación de FeO. Estos resultados mostraron que los iones se incorporaron parcialmente en la celda de NaCoO₂, generando vacancias de oxígeno en los casos de Ni y Cu.

Tabla 4.1. Parámetros y volúmenes de celda obtenidos a partir de las reflexiones de difracción de rayos X en el NaCoO_2 y los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$ ($M=\text{Fe}$, Ni o Cu).

Parámetro	NaCoO_2	Fe-NaCoO_2	Ni-NaCoO_2	Cu-NaCoO_2
a (Å)	2.8337	2.8302	2.8287	2.8337
c (Å)	10.8530	10.8563	10.8034	10.8306
Volumen (Å ³)	75.4735	75.3103	74.8634	75.3154

Posteriormente, se estudió la microestructura de los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$ mediante adsorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido (MEB). La Figura 4.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Todas las isotermas se asociaron a isotermas tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC,¹⁷⁶ correspondientes a sólidos no porosos o macroporosos, lo cual concuerda con el método de síntesis utilizado. Además, ninguna de ellas presentó histéresis.

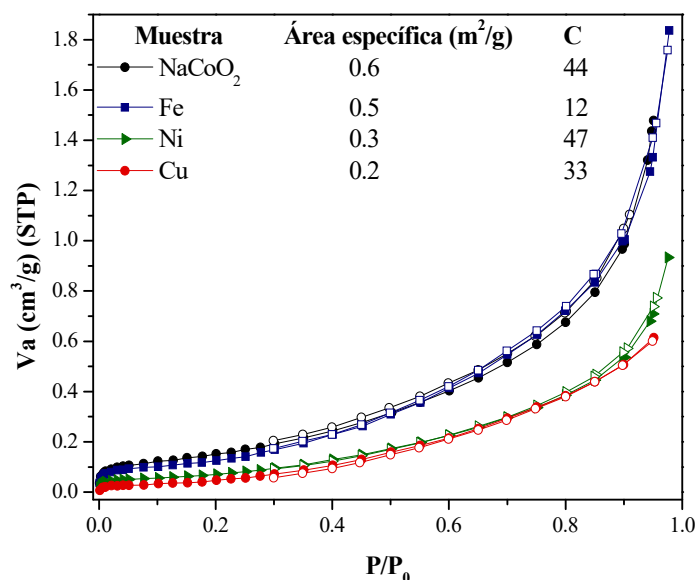


Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la muestra prístina NaCoO_2 y los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$, donde los símbolos a color corresponden a la adsorción, mientras que las de color blanco corresponden a la desorción.

El área superficial específica de cada compuesto fue determinada utilizando el modelo BET, obteniendo valores de 0.6, 0.5, 0.3 y 0.2 m^2/g para el NaCoO_2 y las muestras con Fe, Ni y Cu, respectivamente. Si bien se obtuvieron valores bajos de área superficial para el modelo BET, los valores C obtenidos (relacionados a la afinidad del N_2 con los adsorbatos)

fueron en su mayoría mayores a 30, indicando la formación de una monocapa bien definida. De acuerdo con estos resultados, la adición de los iones metálicos no modificó sustancialmente las propiedades texturales del NaCoO_2 , pues tanto las isothermas como las áreas superficiales no mostraron cambios importantes.

El cambio morfológico de los compuestos con Fe, Ni o Cu respecto al NaCoO_2 se muestra en la Figura 4.3. La imagen de electrones secundarios correspondiente al NaCoO_2 (4.3 A) mostró partículas poliédricas bien definidas con forma de hojuelas hexagonales, cuyos tamaños oscilaron entre 2 y 8 μm y cuyo grosor fue de entre 100 y 300 nm. Estas partículas tendieron a producir aglomerados no densos.

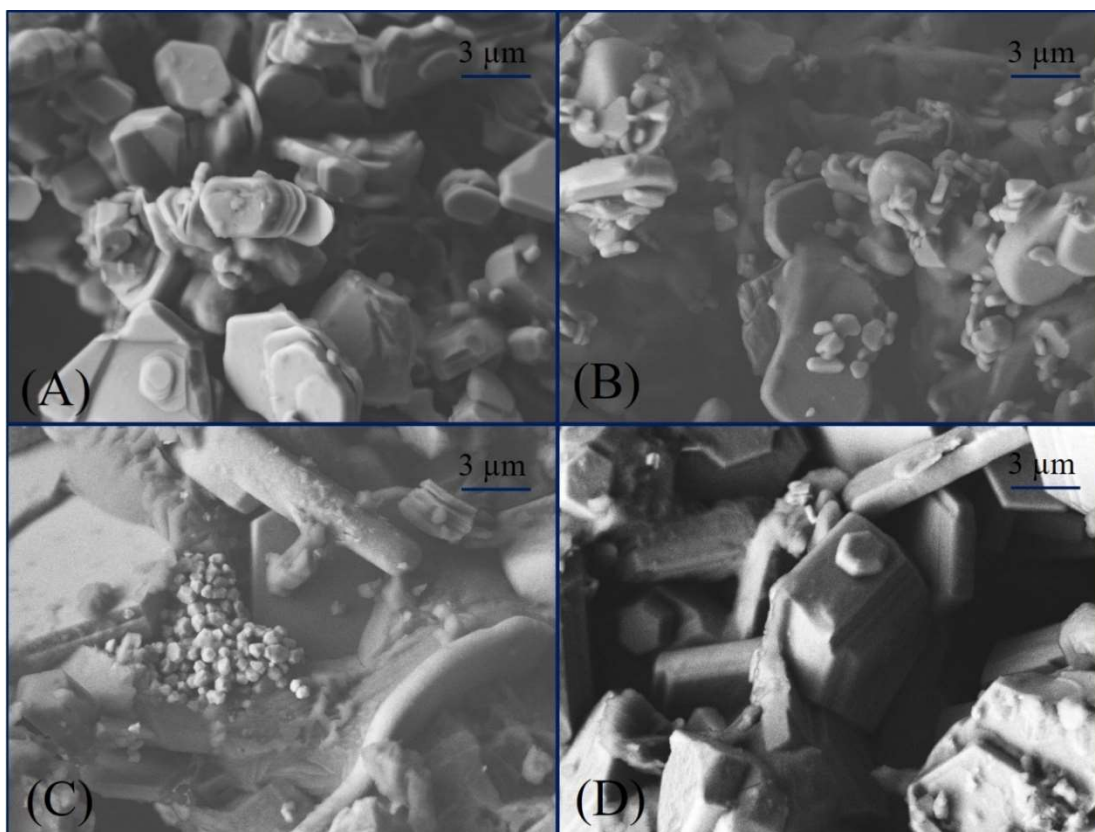


Figura 4.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios de los compuestos NaCoO_2 (A), Fe-NaCoO_2 (B), Ni-NaCoO_2 (C) y Cu-NaCoO_2 (D).

Cuando los iones fueron agregados al NaCoO_2 , algunos cambios fueron observados en la morfología y tamaño de las partículas. La muestra con Fe (Figura 4.3 B) presentó la misma morfología de partículas en forma de hojuelas, sin embargo, en este caso se observaron dos tamaños de partículas. Mientras algunas partículas presentaron tamaños de entre 2 y 8 μm ,

un segundo conjunto de partículas presentó tamaños del orden de 1 μm . En el caso de las muestras con Ni y Cu (Figuras 4.3 C y D, respectivamente) se observaron partículas de mayor tamaño y aglomerados más densos. Estos cambios en la morfología de los compuestos concuerdan con las áreas superficiales específicas determinadas previamente, donde las muestras con Ni y Cu presentaron una menor área superficial debido al crecimiento de partículas y densificación de los compuestos.

Para analizar la influencia de los cationes en la superficie del NaCoO_2 , se realizaron análisis XPS. La Figura 4.4 muestra los espectros deconvolucionados correspondientes a Co 2p y O 1s del NaCoO_2 y los compuestos M- NaCoO_2 y la Tabla 4.2 muestra las energías de enlace asociadas a los picos correspondientes. El NaCoO_2 mostró picos característicos de $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ y $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$ en 779.85 y 795.02 eV, respectivamente.

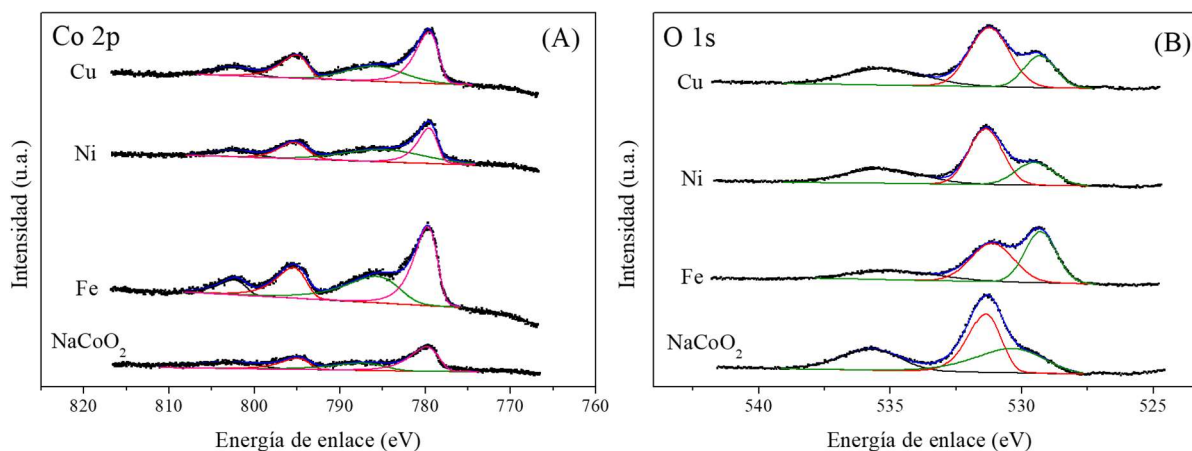


Figura 4.4. Espectros de XPS de los picos de Co 2p (A) y O 1s (B) para el NaCoO_2 y los compuestos M- NaCoO_2 ($M=\text{Fe}$, Ni o Cu).

Tabla 4.2. Posición de los picos de XPS de las señales de Co 2p y O 1s en el NaCoO_2 y los compuestos M- NaCoO_2 ($M=\text{Fe}$, Ni o Cu).

Compuesto	Posición del pico (eV)				
	Co 2p		O 1s		
	3/2	1/2	A	B	C
NaCoO_2	779.85	795.02	535.71	531.37	530.35
Fe- NaCoO_2	779.54	795.46	535.24	531.14	529.14
Ni- NaCoO_2	779.57	795.44	535.28	531.37	529.52
Cu- NaCoO_2	779.57	795.16	535.21	531.24	529.31

Los picos localizados en 785 y 803 eV fueron asociados a picos satélites, los cuales estuvieron presentes en todos los compuestos tipo $M\text{-NaCoO}_2$ con valores similares de energía de enlace, indicando que la energía de enlace del Co^{3+} no se ve afectada por la adición de Fe^{3+} , Ni^{2+} o Cu^{2+} . Por otra parte, todos los compuestos presentaron tres picos asociados al O 1s, etiquetados como A, B y C en la Tabla 4.2. En todos los compuestos, el pico A presentó los valores más grandes de energía de enlace, variando entre 535.21 y 535.71 eV. Este pico corresponde a un carácter altamente covalente de los enlaces de oxígeno, el cual puede ser asociado a especies hidroxilo o enlaces C-O.¹⁷⁷ Adicionalmente, el NaCoO_2 presentó un pico prominente (B) en 531.37 eV, asociado al enlace Co-O. El pico C, localizado en 530.35 eV se asoció al satélite del pico Co-O. Todos los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$ mostraron valores similares para el pico B, indicando que el enlace Co-O no se ve afectado por la adición de los iones. Sin embargo, el pico C presentó valores de energía de enlace ligeramente menores en los compuestos dopados respecto al NaCoO_2 , indicando que algunos iones se encuentran localizados en la superficie de cada material, donde los electrones pierden energía, apareciendo como picos satélites.

La caracterización superficial de los compuestos se complementó mediante análisis de desorción de CO_2 de temperatura programada (TPD- CO_2 por sus siglas en inglés). Los análisis TPD- CO_2 se muestran en la Figura 4.5.

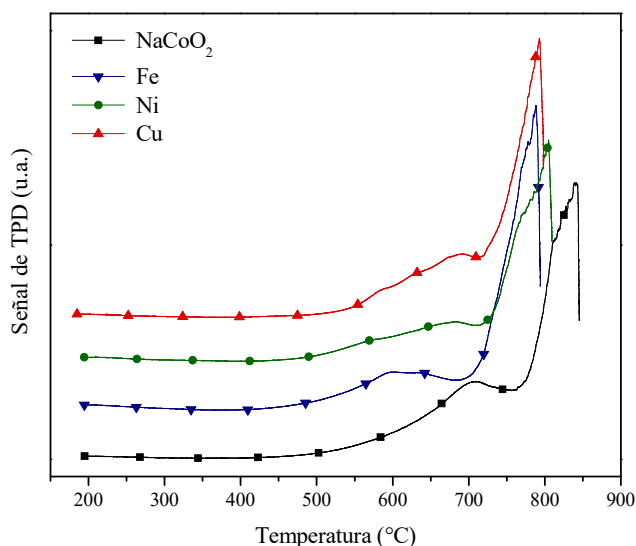


Figura 4.5. Análisis TPD de CO_2 para el NaCoO_2 y los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$ ($M=\text{Fe}$, Ni o Cu).

El NaCoO_2 mostró dos picos de desorción a temperaturas mayores de $500\text{ }^\circ\text{C}$, asociados al proceso de desorción de carbonatos, indicando que el NaCoO_2 probablemente se carbonató parcialmente durante el pretratamiento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de CO_2 , como se ha mostrado en otros cerámicos alcalinos.¹¹⁶ Los compuestos M-NaCoO_2 presentaron un comportamiento similar, sin embargo, los picos de desorción fueron desplazados hacia menores temperaturas. Estos resultados sugirieron que la adición de los iones disminuyó la fuerza de interacción entre el CO_2 y la superficie del NaCoO_2 , reduciendo así la energía necesaria para iniciar el proceso de desorción de carbonatos en el NaCoO_2 . Esto se podría explicar mediante los cambios inducidos en el proceso de desorción por la formación de los productos de carbonatación, pues los óxidos de Fe, Ni o Cu que se forman, deben interactuar con el carbonato formado de tal forma que la descarbonatación se favorece a menores temperaturas en presencia de estos óxidos.

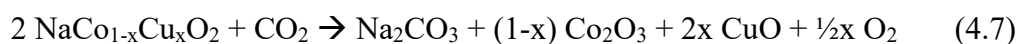
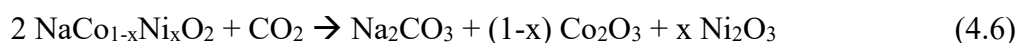
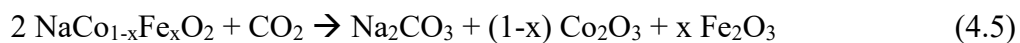
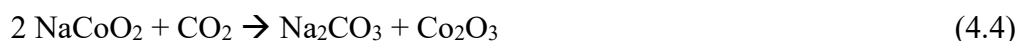
Los análisis de caracterización mostraron que la estructura principal de los materiales sintetizados correspondió a la fase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$. En los casos de Fe y Cu, el ingreso de los iones a la estructura del NaCoO_2 fue parcial, pues una fracción de estos formaron las fases FeO y CuO, respectivamente. De esta manera se obtuvieron los compositos $\text{Na}_{0.74}\text{Co}_{1-\alpha}\text{Fe}_\alpha\text{O}_2-(0.1-\alpha)\text{FeO}$ y $\text{Na}_{0.74}\text{Co}_{1-\alpha}\text{Fe}_\alpha\text{O}_2-(0.1-\alpha)\text{FeO}$, donde α tiene un valor menor a 0.1. En el caso del compuesto con Cu, se pudo incorporar el 10 mol%. La microestructura del cobaltato de sodio no se vio importantemente modificada por la adición de los cationes, pues los compuestos M-NaCoO_2 presentaron áreas específicas (menores a $0.6\text{ m}^2/\text{g}$) así como tamaños de partícula (entre 2 y $8\text{ }\mu\text{m}$) similares. Además, la caracterización por XPS mostró que la adición de Fe, Ni y Cu influye preferentemente en la superficie del cobaltato de sodio, pues las energías de enlace asociadas a los enlaces Co-O en la superficie fueron modificadas.

4.2 Evaluación de la captura de CO₂

A pesar de que la característica principal del NaCoO₂ es su capacidad de trabajar como material bifuncional en reacciones de conversión, la quimisorción de CO₂ es un paso crucial de todo el proceso. Por lo tanto, mejorar el proceso de captura de CO₂ puede mejorar también las propiedades catalíticas del NaCoO₂ si a este se incorporan metales de transición adecuados, como es el caso de este trabajo en el que los cationes utilizados son Fe³⁺, Ni²⁺ y Cu²⁺. La influencia de los iones Fe, Ni y Cu en la captura de CO₂ en el NaCoO₂ se evaluó en dos condiciones: i) alta temperatura y atmósfera saturada de CO₂ y ii) baja temperatura (menores a 100 °C) en presencia de vapor de agua. Además, para complementar estos análisis y tener un enfoque más cercano a las condiciones utilizadas en la industria (bajas P_{CO₂} y presencia de distintos gases como O₂, vapor de agua, NO_x y SO_x), se realizaron experimentos de captura utilizando bajas presiones parciales de CO₂ tanto a bajas como a altas temperaturas. Además, la captura de CO₂ en presencia de oxígeno fue evaluada a altas temperaturas.

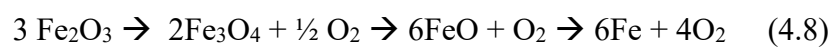
4.2.1 Captura a altas temperaturas en atmósfera saturada de CO₂

De acuerdo con reportes previos,¹⁵⁹ la reacción entre NaCoO₂ y CO₂ resulta en la producción de Na₂CO₃ y distintos óxidos de cobalto, cuya composición varía con la temperatura. En el caso de los compuestos M-NaCoO₂, además de los productos ya mencionados, se espera la formación del óxido correspondiente M_xO_y (M=Fe, Ni o Cu). Las reacciones 4.1 a 4.4 muestran el proceso ideal de carbonatación para el NaCoO₂ y los compuestos con los iones metálicos.



La captura de CO₂ en los compuestos M-NaCoO₂ se evaluó mediante análisis termogravimétricos dinámicos (Figura 4.6A) utilizando un flujo saturado de CO₂ (60

mL/min). Todos los termogramas exhibieron un comportamiento similar. Inicialmente, se observó un incremento continuo de peso desde 100 °C hasta la temperatura de descarbonatación. El incremento de peso en el NaCoO₂, así como los compuestos con Ni y Cu pudo dividirse en dos pasos, los cuales se identificaron mediante el cambio de pendiente en las curvas. Entre 100 y 650 °C, el incremento se asoció a una quimisorción superficial de CO₂, mientras que mayores temperaturas, el incremento se asoció a la quimisorción en el volumen de los compuestos (ver sección 1.4.3.1).^{178,179} Además, se pudo observar que el proceso de descarbonatación fue desplazado de 840 °C en el NaCoO₂ a 835 y 850 °C en los compuestos con Cu y Ni, respectivamente. Cabe mencionar que, en todo el intervalo de temperatura evaluado, el NaCoO₂ siempre mostró mayor quimisorción de CO₂. En el caso del compuesto Fe-NaCoO₂ el incremento de peso se dividió en tres etapas, de 100 a 460 °C, de 460 a 700 °C y de 700 a 860 °C, con incrementos de peso de 2.4, 2.2 y 2.3 %, respectivamente. La primera y segunda etapas se asociaron a quimisorción superficial y volumétrica, respectivamente. El incremento final de peso (700 a 860 °C) también se consideró como quimisorción volumétrica, pero mejorada a partir de una reducción parcial del hierro, donde oxígeno debe ser liberado durante el proceso (reacción 4.8). Estos cambios no se observaron en ninguna de las otras muestras, donde no hubo cambios aparentes por debajo durante la quimisorción volumétrica. Este comportamiento puede estar asociado a los diferentes estados de oxidación de los cationes, pues el hierro presenta más estados de oxidación que el Ni o Cu. Adicionalmente, como se observó mediante DRX, el compuesto Fe-NaCoO₂ presentó FeO, el cual podría actuar como donador de oxígenos mediante la reducción del Fe, mejorando así la quimisorción de CO₂ (reacción 4.8). Adicionalmente, todos los compuestos presentaron un último incremento de peso antes de comenzar el proceso de descarbonatación (alrededor de 830 °C). Este incremento de peso varió entre 0.31 y 0.86 % para el compuesto con Fe y el NaCoO₂, respectivamente. Por la temperatura en que se presenta, puede estar asociado a la fundición de la capa de carbonatos la cual, como se mencionó anteriormente, promueve los procesos de difusión en la capa de productos, incrementando la capacidad de captura. El hecho de que la captura no continúe a mayores temperaturas puede estar asociado a un cambio en el equilibrio de absorción-desorción.



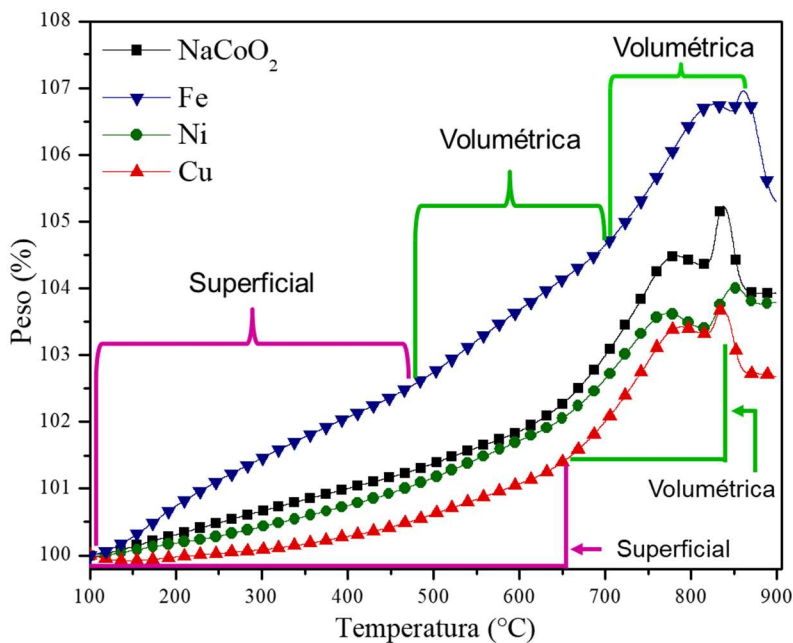


Figura 4.6. Análisis termogravimétricos dinámicos de los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$ en flujo de CO_2 .

De acuerdo con los análisis termogravimétricos, únicamente el Fe mejora de manera importante la captura de CO_2 en el NaCoO_2 , pues necesita temperaturas mucho menores que este último para lograr capturar la misma cantidad de CO_2 . Por ejemplo, mientras en NaCoO_2 se necesita llevar al compuesto hasta 500 °C para lograr una captura del 1.4% , en el compuesto con Fe solo se necesitan 290 °C . Para corroborar que el incremento en la capacidad de captura se asoció a la incorporación del Fe en la estructura del NaCoO_2 , se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos en dos distintas mezclas mecánicas de NaCoO_2 con Fe_2O_3 : una no calcinada y la otra calcinada a 850 °C (Figura 4.7). Los análisis mostraron un comportamiento similar al del compuesto Fe- NaCoO_2 donde hubo un incremento constante de peso asociado a los procesos de quimisorción superficial y volumétrica. Sin embargo, los incrementos máximos de peso de las muestras calcinada y no calcinada fueron menores a las del compuesto Fe- NaCoO_2 en al menos 0.8% . La muestra no calcinada presentó un incremento de peso de 2.9% , mientras que la muestra calcinada mostró un incremento de peso de 6.1% . Estos análisis mostraron que la simple adición mecánica del Fe_2O_3 al NaCoO_2 inhibe la capacidad de captura del CO_2 . Y si bien la calcinación de la mezcla incrementa la capacidad de captura, la incorporación del Fe al NaCoO_2 presenta el

mejor comportamiento, pues los sitios activos de adsorción no se bloquean por la adición del Fe.

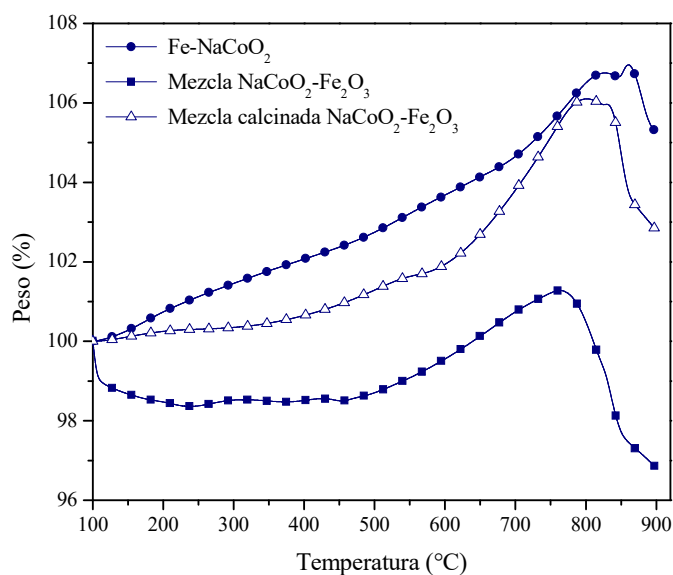


Figura 4.7. Análisis termogravimétricos dinámicos de las mezclas mecánicas de Fe_2O_3 y $NaCoO_2$ en flujo de CO_2 . El análisis dinámico del compuesto $Fe-NaCoO_2$ se incluye con fines comparativos.

Por lo tanto, se realizó la síntesis de distintos compuestos de composición $NaCo_{1-x}Fe_xO_2$, donde los valores de x oscilaron entre 0.1 y 0.3, para analizar el efecto del contenido de Fe en la quimisorción de CO_2 . Estos compuestos se nombraron Fe10, Fe20 y Fe30, de acuerdo con el contenido molar (mol%) de hierro adicionado.

4.2.1.1 Efecto del contenido de Fe en el $NaCoO_2$ en la captura de CO_2 a altas temperaturas

Los compuestos $Fe-NaCoO_2$ fueron sintetizados también por reacción en estado sólido. La Figura 4.8 (A) presenta los difractogramas de rayos X obtenidos de los compuestos sintetizados, así como el del $NaCoO_2$, como referencia. Todos los difractogramas se asociaron con la ficha 01-087-0274 correspondiente a la fase de cobaltato de sodio $Na_{0.74}CoO_2$ y ninguno de ellos presentó desplazamientos en el eje 2θ . Como se mencionó anteriormente, la muestra Fe10 presentó óxido de hierro (ii) (FeO , 99-101-0507) como fase secundaria. Además de esta fase, la muestra Fe20 también presentó una fase secundaria de ferrita de sodio ($NaFeO_2$, 01-076-2299). Tanto el FeO como la $NaFeO_2$ tendieron a incrementar en función del contenido de hierro, mostrando que el Fe no se incorporó por

completo en la estructura cristalina del NaCoO_2 , al menos por síntesis mediante reacción en estado sólido, por lo que se obtuvieron materiales tipo compuesto en estos casos. La Figura 4.8 (B) presenta las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los compuesto Fe-NaCoO_2 . Todas las isotermas se asociaron a isotermas tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.¹⁷⁶, correspondientes a sólidos no porosos o macroporosos.

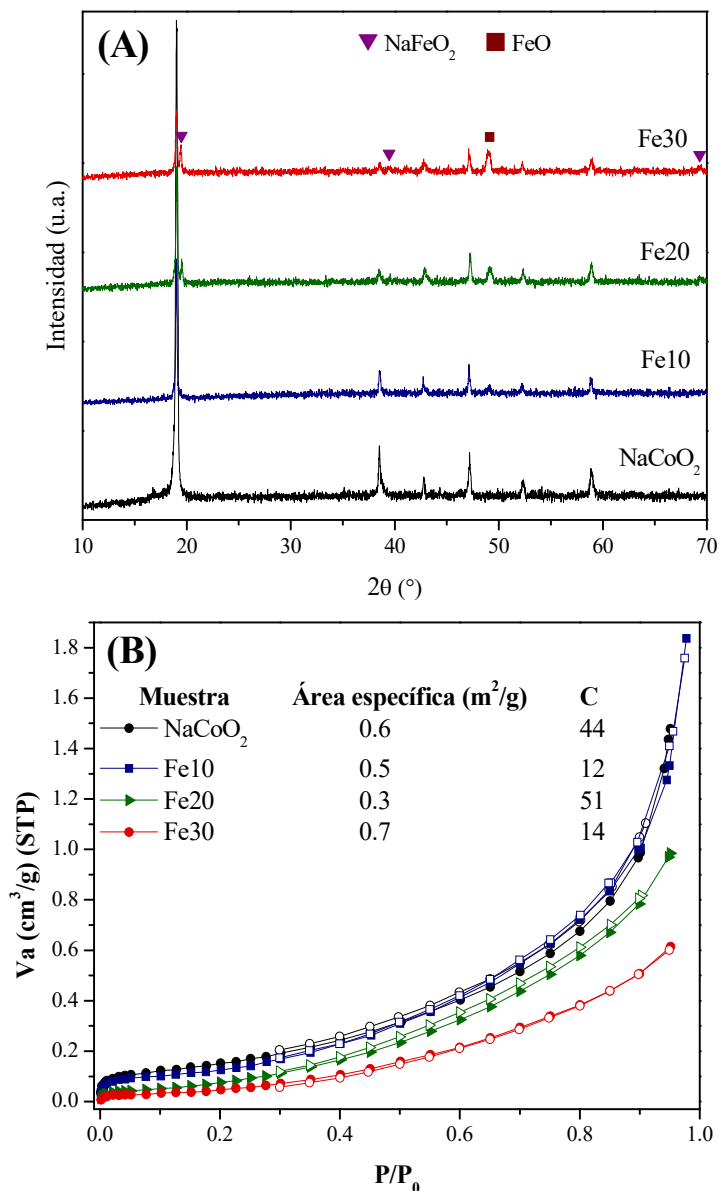


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X (A) e isotermas de adsorción-desorción de N_2 (B) de los compuestos Fe-NaCoO_2 con distintas cantidades de Fe: 10, 20 y 30 mol%. El patrón de difracción del NaCoO_2 y su isoterma de adsorción-desorción de N_2 se muestran con fines comparativos.

Ninguna de las isothermas presentó histéresis y las áreas superficiales específicas de los compuestos se determinaron mediante el modelo BET, obteniendo valores de 0.5, 0.3 y 0.7 m^2/g para los compuestos Fe10, Fe20 y Fe30, respectivamente. Estos resultados mostraron que la incorporación del Fe, así como el incremento de contenido de Fe en el NaCoO_2 no modificó significativamente el área superficial del NaCoO_2 .

La caracterización morfológica de los compuestos Fe- NaCoO_2 se realizó mediante imágenes de electrones retrodispersados (Figura 4.9). Las muestras formaron partículas poliédricas tipo hojuelas. Los tamaños de partícula variaron entre 1 y 10 μm , donde las partículas más pequeñas se localizaron en la superficie.

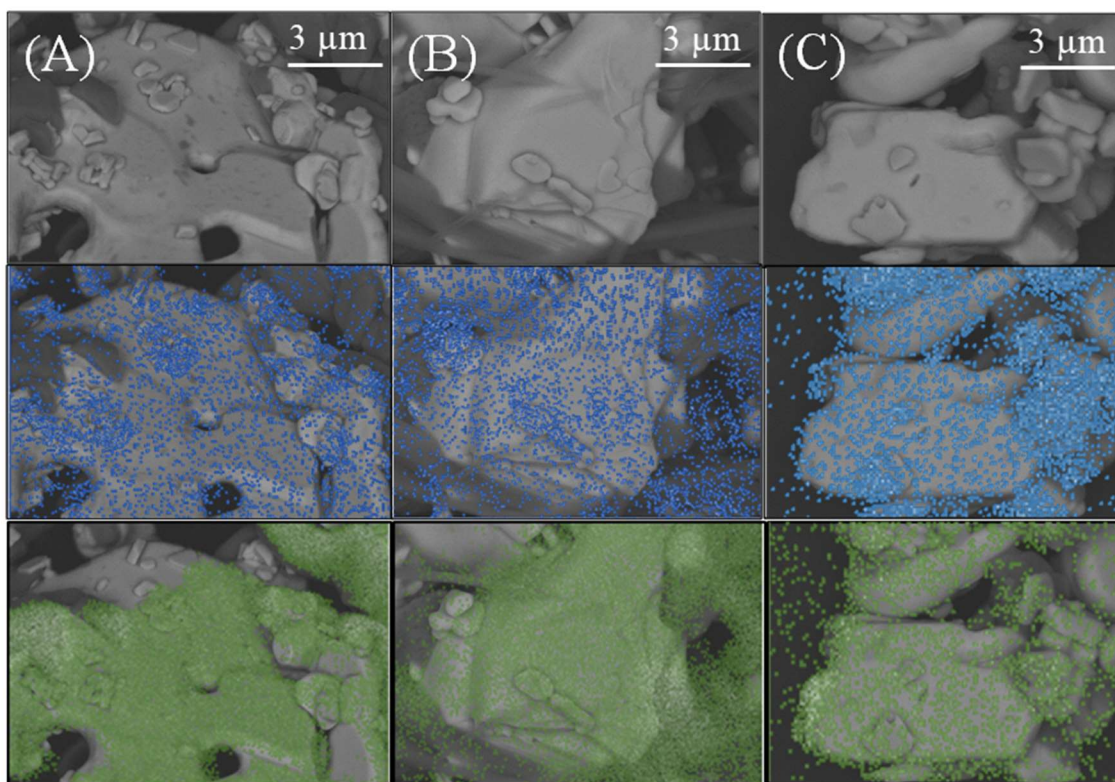


Figura 4.9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados y distribución del Fe (azul) y Na (verde) por mapeo EDS en las muestras Fe10- NaCoO_2 (A), Fe20- NaCoO_2 (B) y Fe30- NaCoO_2 (C).

Además, presentaron una ligera carbonatación inicial (fase oscura) que debe corresponder a Na_2CO_3 . Por otra parte, se realizaron análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), los cuales mostraron que el hierro se encuentra homogéneamente disperso en todas las muestras. Sin embargo, algunas partículas mostraron un mayor

contenido de Fe, lo cual se puede asociar a la presencia de las fases secundarias detectadas por DRX, NaFeO_2 o FeO . Este análisis confirmó que, si bien una parte de Fe se incorpora en la estructura del NaCoO_2 , otra parte se encuentra localizada en la superficie de las partículas. Además, como el sodio también se encuentra distribuido homogéneamente, las zonas con mayor contenido de Fe pueden estar asociadas a la presencia de FeO .

La influencia del Fe en la superficie del NaCoO_2 se analizó mediante XPS. La Tabla 4.3 muestra los datos de los picos de las muestras Fe- NaCoO_2 . La señal correspondiente al $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ apareció entre 779.22 y 779.85 eV. Esta pequeña variación sugirió que el Fe^{3+} tiene una influencia despreciable en la energía de enlace del Co^{3+} . Este mismo comportamiento se observó en los valores de la señal correspondiente al $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$. Por otra parte, los valores de las señales correspondientes a $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ y $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ variaron más que las señales análogas para Co, sin embargo, estas variaciones están dentro de los valores aceptados para la señal de Fe^{3+} .^{161,180} La Figura 4.10 muestra los espectros deconvolucionados correspondientes al O 1s, Co 2p y Fe 2p de los compuestos Fe- NaCoO_2 y el NaCoO_2 , con fines comparativos. Como en el caso de los compuestos M- NaCoO_2 , se observaron tres señales diferentes, etiquetadas como A, B y C. En este caso, la intensidad del pico C, asociado al pico satélite del enlace Co-O, cambió en función del contenido de Fe en las muestras. En el compuesto Fe10 la intensidad del pico C es la mitad de la del pico B, mientras que en el compuesto Fe20, la intensidad del pico C fue mayor que la del pico B. Este incremento de intensidad sugiere que parte de la concentración de Fe está localizada en la superficie de las partículas. Sin embargo, en el compuesto Fe30 la intensidad del pico C vuelve a disminuir a una intensidad similar de la del compuesto Fe10. Este comportamiento sugirió que el hierro se está incorporando en la estructura del NaCoO_2 en una mayor concentración, lo cual concuerda con el desplazamiento observado en el pico B, asociado al enlace Co-O, el cual está situado en 531.13 eV para los compuestos Fe10 y Fe20, y en 530.88 eV para el compuesto Fe30.

Tabla 4.3. Posición de los picos de XPS de las señales de Co 2p y O 1s en el NaCoO₂ y los compuestos Fe-NaCoO₂.

Compuesto	Posición del pico (eV)						
	Co 2p		O 1s			Fe 2p	
	3/2	1/2	A	B	C	3/2	1/2
NaCoO ₂	779.85	795.02	535.71	531.37	530.35	-	-
Fe10-NaCoO ₂	779.54	795.46	535.24	531.14	529.14	710.86	720.91
Fe20-NaCoO ₂	779.72	795.46	534.79	531.13	529.28	711.02	722.31
Fe30-NaCoO ₂	779.22	794.98	535.02	530.88	528.74	709.82	723.65

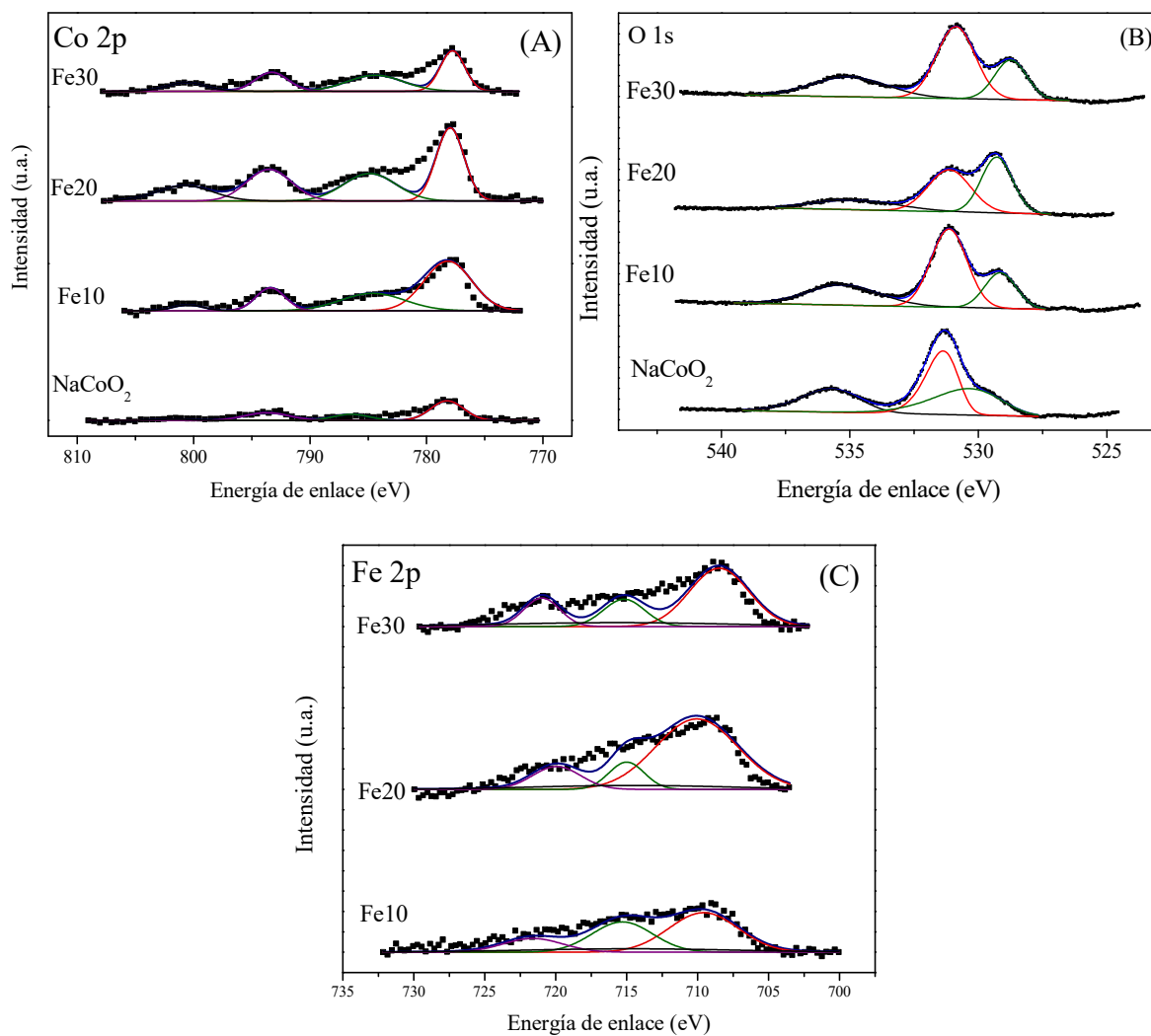


Figura 4.10. Espectros de XPS de la señal de Co 2p (A), O 1s (B) y Fe 2p (C) para el NaCoO₂ y los compuestos Fe-NaCoO₂.

La caracterización superficial de los compuestos se complementó mediante análisis TPD de CO₂ (Figura 4.11). Los compuestos Fe-NaCoO₂ mostraron un comportamiento similar, presentando dos picos de desorción. Para los compuestos Fe10 y Fe20 la primera desorción se observó entre 550 °C y 700 °C, mientras que en el compuesto Fe30 esta desorción tuvo lugar entre 600 y 800 °C. La segunda desorción fue desplazada hacia mayores temperaturas en función del contenido de Fe. Estos resultados sugirieron que la incorporación de Fe en el NaCoO₂ incrementó la energía necesaria para iniciar el proceso de desorción de carbonatos.

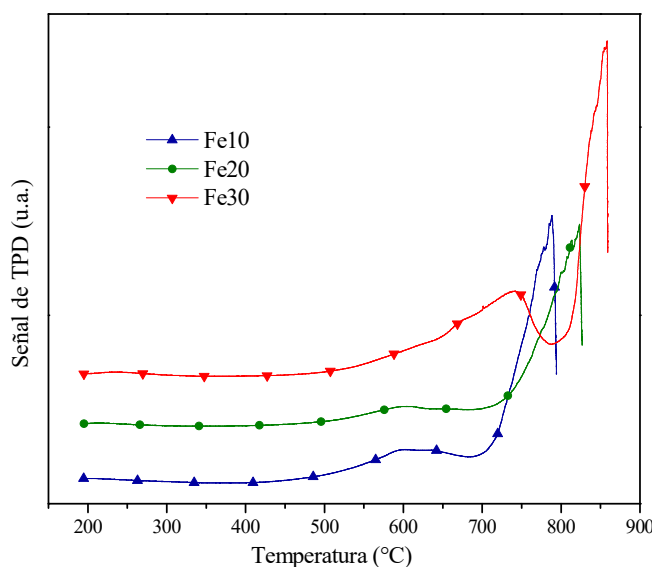


Figura 4.11. Análisis TPD de CO₂ para los compuestos Fe-NaCoO₂.

La caracterización de los compuestos Fe-NaCoO₂ mostró que el Fe no se incorporó por completo en la estructura cristalina del NaCoO₂, formando fases secundarias por lo que se obtuvieron compositos de Na_{0.74}CoO₂-FeO-NaFeO₂. Las áreas superficiales obtenidas fueron similares a las obtenidas para los compuestos con Ni y Cu, lo cual concuerda con el método de síntesis utilizado, pues por síntesis en estado sólido usualmente se obtienen bajas áreas superficiales debido a la sinterización de las partículas. Además, el Fe se encuentra distribuido homogéneamente en las muestras, donde, como en el caso de los compuestos con Ni y Cu, una parte de este se localiza en la superficie de las partículas.

La captura de CO₂ en los compuestos Fe-NaCoO₂ se evaluó inicialmente mediante análisis termogravimétricos dinámicos, los cuales se muestran en la Figura 4.12. Los compuestos con Fe presentaron mayores capturas de CO₂ que el NaCoO₂ en todo el intervalo

de temperatura experimental. Las muestras presentaron un incremento continuo de peso que pudo ser dividido en tres procesos. Estos procesos fueron particularmente visibles en la muestra Fe20: i) de 100 a 290 °C se observa una quimisorción superficial, equivalente a 1.5 % (ver sección 1.4.3.1), ii) de 290 a 600 °C tiene lugar la quimisorción volumétrica equivalente a un incremento de 3% y iii) de 600 a 790 °C es aún quimisorción volumétrica que puede estar mejorada por una liberación de oxígeno ocasionada por la reducción del Fe, con un incremento de peso del 3.5 % (ver reacción 4.8). Estos procesos, así como la descarbonatación fueron desplazados a mayores temperaturas en los compuestos Fe10 y Fe30. Además, estos compuestos presentaron un último incremento de peso asociado a la fundición de la capa de carbonatos, que promueve la captura de CO₂ momentos antes de comenzar el proceso de desorción.

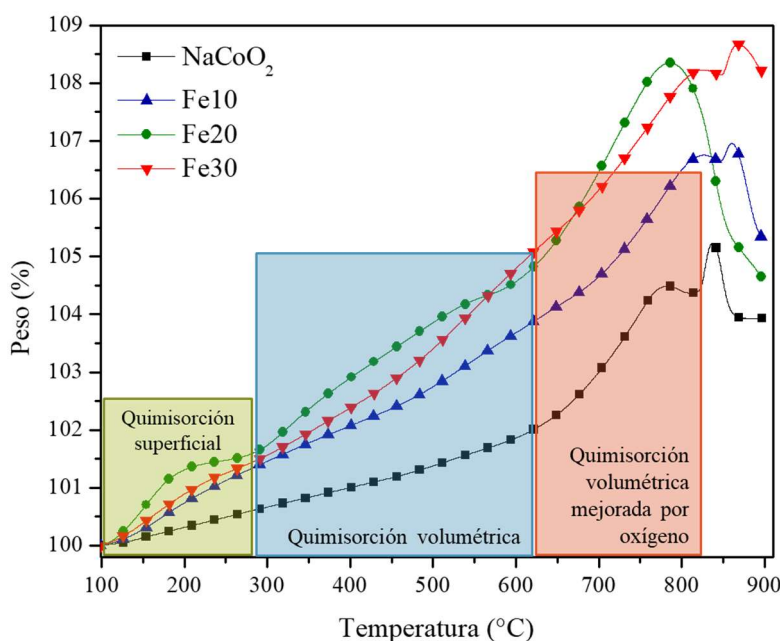


Figura 4.12. Análisis termogravimétricos dinámicos de los compuestos Fe-NaCoO₂ y el NaCoO₂ en flujo de CO₂.

Las pendientes de la curva correspondientes a los incrementos de peso asociados a la quimisorción volumétrica fueron todas diferentes: 0.0189, 0.0182 y 0.0234 %/°C para los compuestos Fe10, Fe20 y Fe30, respectivamente. La diferencia entre las pendientes sugiere que la cinética de quimisorción de CO₂ es más rápida para el compuesto Fe30. Si bien las ganancias finales de peso incrementaron en función del contenido de Fe, es importante

resaltar que el compuesto Fe₂O₃ presentó los mayores incrementos de peso en la mayor parte del intervalo de temperaturas. Estos resultados concuerdan con los análisis de caracterización presentados previamente, en los cuales se observó que algunos iones oxígeno del compuesto Fe₂O₃ presentan un entorno químico distinto al Na₂CO₃, así como a los otros compuestos, pues una parte del Fe está localizada en la partícula de la superficie, promoviendo así la captura superficial entre el CO₂ y el Na₂CO₃.

Se realizaron distintos experimentos isotérmicos utilizando el compuesto Fe₂O₃ como captor de CO₂. La Figura 4.13 muestra las isotermas realizadas a distintas temperaturas.

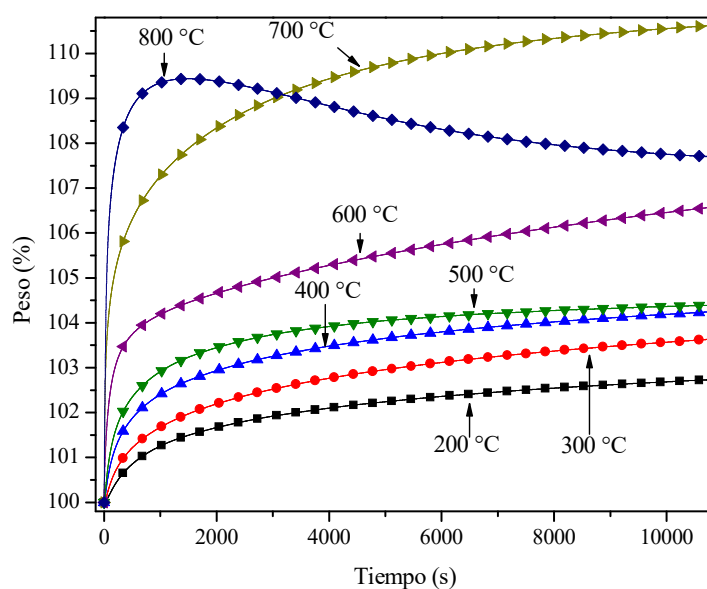


Figura 4.13. Análisis termogravimétricos isotérmicos de captura de CO₂ usando el compuesto Fe₂O₃ como captor.

Los siguientes análisis, realizados entre 300 y 700 °C, presentaron el mismo comportamiento exponencial donde los incrementos finales de peso aumentaron en función de la temperatura, de 3.6 % a 300 °C a 10.6 % a 700 °C, respectivamente. Además, ninguna de las isotermas alcanzó el equilibrio después de tres horas. Finalmente, la isoterma realizada a 800 °C presentó un incremento inicial de peso de 9.4 % durante los primeros 18 minutos. Posteriormente esta isoterma presentó una desorción parcial de CO₂. Por lo tanto, a temperaturas mayores de 700 °C el equilibrio de captura-desorción de CO₂ se ve modificado.

Para elucidar el mecanismo de reacción, los productos de los análisis isotérmicos fueron analizados por DRX (Figura 4.14). En el producto de la isoterma realizada a 200 °C se pudo

observar que la intensidad correspondiente a la fase de $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ se redujo respecto al patrón del compuesto Fe_2O_3 prístino, lo cual puede estar asociado a una pérdida de cristalinidad. Además, la reflexión correspondiente al plano (002), localizada en 19.03° , se desplazó hacia ángulos menores. Este comportamiento ha sido asociado a una liberación parcial de sodio de la red cristalina, pues la fase de $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ comienza a desaparecer debido a la formación de Na_2CO_3 y Co_3O_4 .¹⁵⁹ A partir de 300°C y hasta 600°C , los patrones de difracción exhibieron la formación y gradual crecimiento de Na_2CO_3 y óxido de cobalto (Co_3O_4), mientras que la fase de $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ no desapareció.

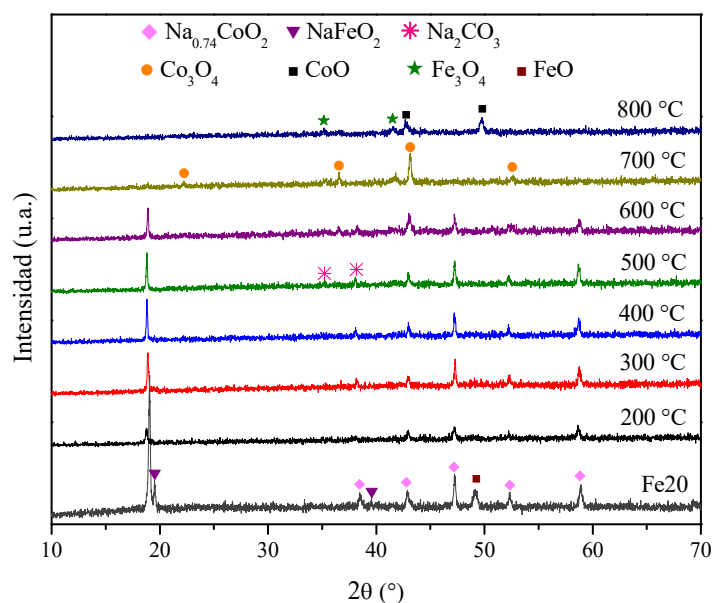
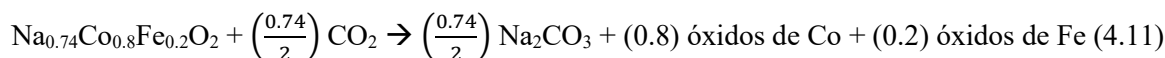
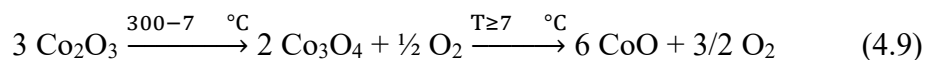


Figura 4.14. Difractogramas de rayos X de los productos de captura isotérmica capturados usando el compuesto Fe_2O_3 como captor.

A temperaturas mayores o iguales a 700°C la fase de cobaltato de sodio no se detectó más en los patrones de difracción y además se observó la formación de óxido de hierro (Fe_3O_4). Finalmente, a 800°C , se observó la formación de un óxido de cobalto con diferente estado de oxidación (CoO). De acuerdo con estos resultados, tanto el Co como el Fe cambian su estado de oxidación durante el proceso de carbonatación. El cobalto es reducido de Co^{3+} a Co^{2+} (reacción 4.9) mientras que el hierro se reduce solo parcialmente de Fe^{3+} a Fe^{2+} (reacción 4.10), considerando que Co y Fe presentan el estado de oxidación $3+$ desde la estructura. Además, el proceso de reducción de los metales debe estar acompañado de un proceso de oxidación, que en este caso corresponde a la liberación de O_2 de la red. De esta

manera, el mecanismo de reacción propuesto para el proceso de carbonatación del Fe₂₀ (NaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₂) se presenta en la reacción 4.11, donde la evolución de los óxidos de cobalto y hierro son descritas en las reacciones 4.9 y 4.10.



Debido a que las reducciones de Fe y Co conllevan una liberación de oxígeno, esto debería mejorar la quimisorción de CO₂ al hacer el proceso de quimisorción volumétrica menos dependiente de la difusión de O²⁻ a través de la red del NaCoO₂.¹¹⁵ Además, la adición de Fe parece modificar el mecanismo de reducción del Co, pues su reducción toma lugar a mayores temperaturas comparado con el NaCoO₂, en el cual la reducción se observa a T mayores de 700 °C.¹⁵⁹ La eficiencia de quimisorción puede definirse como sigue:

$$\varepsilon = \frac{\% \text{ de peso ganado}}{\text{capacidad teórica de captura de CO}_2 \text{ (\%)}} \times 100 \% \quad (4.12)$$

Para el caso del Fe₂₀ la capacidad teórica máxima es de 15.2 %, de acuerdo con la reacción 4.11. De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, la máxima eficiencia de quimisorción alcanzada por el compuesto Fe₂₀ fue de 70 % a 700 °C, que es mayor que la del NaCoO₂ a la misma temperatura (56%).

Si bien el compuesto Fe-NaCoO₂ presentó las mejores capacidades de quimisorción de CO₂, se realizaron análisis isotérmicos en las muestras con Cu y Ni para comparar la captura entre ellas. La Figura 4.15 muestra los incrementos finales de estas isoterms. Todas las muestras tuvieron un comportamiento similar donde los incrementos finales de peso aumentaron en función de la temperatura entre 500 y 700 °C. A 800 °C, el equilibrio de captura-desorción de CO₂ fue modificado hacia la descarbonatación, independientemente del catión utilizado. Como en los análisis dinámicos (Figura 4.6), el compuesto Fe₂₀ presentó los mayores incrementos de peso en todo el intervalo de temperaturas comparado con los otros compuestos. A 700 °C se observó el mayor incremento de peso en todas las muestras, el cual varió de 6.1 a 10.6 % en los compuestos Ni-NaCoO₂ y Fe₂₀, respectivamente. Ya que

todas las muestras presentaron áreas superficiales similares, las diferencias en la quimisorción de CO_2 deben estar únicamente asociadas a la adición de los cationes metálicos, que deben producir variaciones tanto químicas como estructurales en el NaCoO_2 . Los cambios estructurales están descritos en las reacciones de Kröger-Vink (reacciones 4.1 a 4.3). Además, las densidades de carga del enlace $\text{M}_{\frac{1}{2}}\text{O}_{\frac{1}{2}}\text{Na}$ (donde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ o Cu) cambian en función del catión como sigue: $\text{Ni}_{\frac{1}{2}}\text{O} < \text{Cu}_{\frac{1}{2}}\text{O} < \text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{O} < \text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{O}$ debido a la electronegatividad y los estados de oxidación de los cationes adicionados.

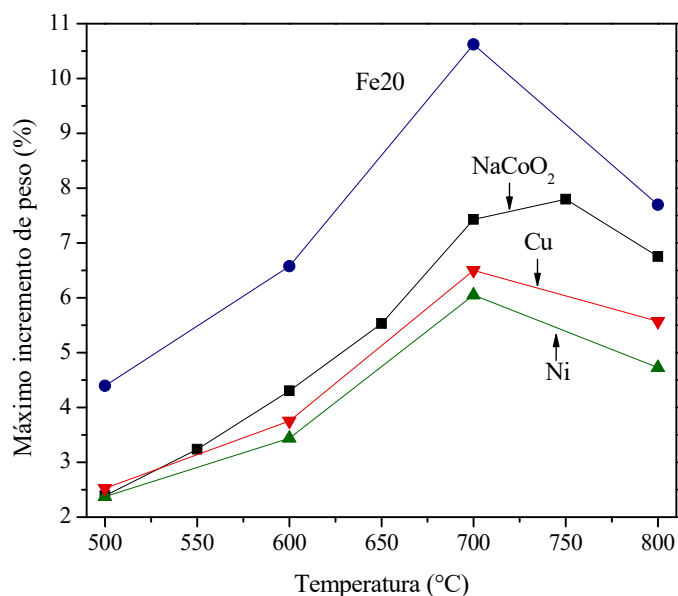


Figura 4.15. Comparación de los incrementos de peso máximos de los análisis isotérmicos a diferentes temperaturas para el NaCoO_2 y los compuestos M-NaCoO_2 .

La densidad de carga del enlace $\text{O}_{\frac{1}{2}}\text{Na}$ incrementa con la adición del Ni y Cu en comparación con el Co-O, pero disminuye con la adición del Fe al NaCoO_2 , por lo que los compuestos Fe- NaCoO_2 tienen una mayor disponibilidad de oxígeno para ser liberada, así como una mayor movilidad de átomos de sodio durante el proceso de quimisorción. Por el contrario, los compuestos con Ni y Cu presentan estructuras deficientes en oxígeno (ver reacciones 4.2 y 4.3) y los átomos de sodio están fuertemente enlazados.

Los análisis isotérmicos en el compuesto Fe20 fueron complementados realizando un análisis cinético. Debido a los múltiples procesos involucrados en la captura de CO_2 (quimisorción superficial y volumétrica, así como las reducciones del Fe y Co), las isothermas fueron ajustadas a una reacción de primer orden (ver Apéndice I) durante los primeros

minutos de la reacción, donde se puede asumir que la única reacción que toma lugar es aquella entre las partículas del Fe₂O₃ y el CO₂. La ecuación correspondiente a la rapidez de reacción se puede expresar como sigue:

$$\ln [\text{Na}_{0.74}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2] = -kt \quad (4.13)$$

donde $[\text{Na}_{0.74}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2]$ es la concentración de la muestra, k es la constante de rapidez de reacción y t es el tiempo. Los datos ajustados correspondieron a los primeros 60 segundos, para considerar una reacción superficial. La Tabla 4.4 muestra los valores obtenidos para las constantes de rapidez k , los cuales presentaron un comportamiento lineal en función de la temperatura, variando de 1.2×10^{-4} a $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entre 200 y 800 °C, respectivamente.

Tabla 4.4. Constantes de rapidez de reacción obtenidas para el compuesto Fe₂O₃-NaCoO₂ a partir del modelo de primer orden.

T (°C)	k (1/s)	R ²
200	1.29×10^{-4}	0.9962
300	3.12×10^{-4}	0.9998
400	6.18×10^{-4}	0.9997
500	8.92×10^{-4}	0.9999
600	1.84×10^{-3}	0.9976
700	2.41×10^{-3}	0.9949
800	4.19×10^{-3}	0.9968

Posteriormente, las constantes obtenidas fueron ajustadas al modelo de Eyring, utilizado en reacciones heterogéneas, para obtener el valor de la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) de acuerdo con la ecuación 4.14:

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) \quad (4.14)$$

donde k es la constante de rapidez de reacción, k_B , h y R las constantes de Boltzmann, Planck y del gas ideal, respectivamente, y ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son la entalpía y entropía de activación, respectivamente. La Figura 4.16 muestra el gráfico de Eyring obtenido. Usando este modelo, se obtuvo un valor de ΔH^\ddagger de 17.9 kJ/mol.

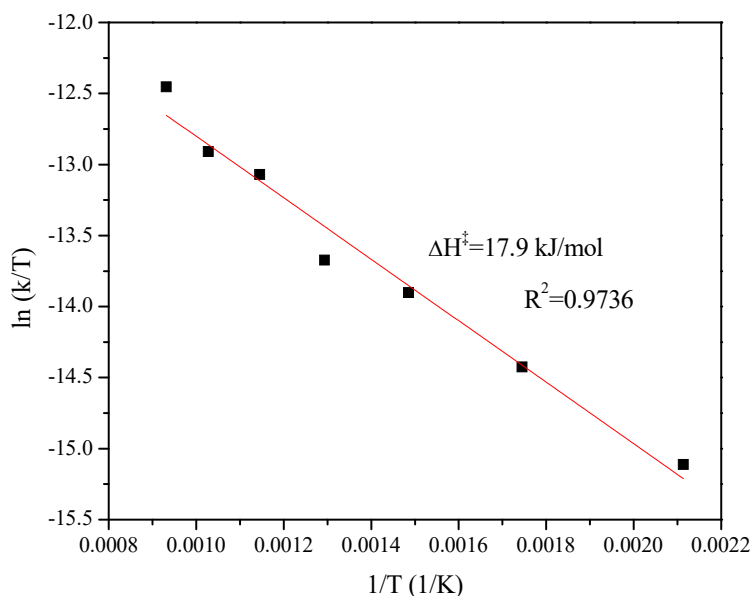


Figura 4.16. Gráfico tipo Eyring de $\ln(k/T)$ vs $1/T$ usando los datos obtenidos del ajuste cinético del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NaCoO}_2\text{-CO}_2$.

Los valores obtenidos de las constantes cinéticas k y la entalpía de activación ΔH^\ddagger son comparables con los obtenidos para otros cerámicos de Li y Na. Al comparar los valores de las constantes cinéticas del Fe_2O_3 y el NaCoO_2 , se puede observar que son muy similares, sin embargo, los valores de ΔH^\ddagger variaron considerablemente. Mientras que los valores para el NaCoO_2 fueron alrededor de 50 kJ/mol entre 400 y 750 °C,¹⁵⁹ la entalpía de activación se redujo a 17.9 kJ/mol en el Fe_2O_3 . Este resultado muestra claramente que la adición de Fe al NaCoO_2 reduce la dependencia de la temperatura del proceso de quimisorción de CO_2 , al menos durante los primeros momentos de la reacción. Por otra parte, si se comparan los valores de las constantes cinéticas k con los de otros materiales, como Li_5AlO_4 o Li_5FeO_4 , que se encuentran entre los materiales con las mejores capacidades de captura de CO_2 , se puede observar que las constantes son del mismo orden de magnitud, pues para el Li_5AlO_4 oscilan entre 7.3×10^{-4} y $7.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, mientras que para el Li_5FeO_4 los valores varían entre 1×10^{-3} a $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.¹⁶¹ Al comparar el valor de entalpía de activación obtenido con el de Li_5AlO_4 , se puede observar que el del Fe_2O_3 es solo un poco mayor, pues el obtenido para el Li_5AlO_4 fue de 15.7 kJ/mol con las constantes mencionadas anteriormente. En cambio el valor de entalpía del Fe_2O_3 es considerablemente bajo comparado con el Li_5FeO_4 (88.3 kJ/mol)¹⁶¹ o el Na_2TiO_3 (188.1 kJ/mol)⁹⁰. Además, el valor obtenido es similar al Na_2ZrO_3 (33 kJ/mol)⁸⁴ y al $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3})\text{O}_3$ (22-30 kJ/mol)³⁹. De acuerdo con estas comparaciones, el compuesto Fe-

NaCoO₂ tiene constantes cinéticas similares a otros cerámicos alcalinos, presentando una de las dependencias de temperatura más bajas para el proceso de quimisorción de CO₂.

Los análisis anteriores mostraron claramente que la adición de Fe mejora la capacidad de captura del CO₂. Además, esta capacidad incrementa en función de la cantidad de Fe que se adiciona al NaCoO₂, como se muestra en la Figura 4.17. El comportamiento mostrado se aproxima a una curva exponencial del tipo:

$$y=y_0+ Ae^{(-x/c)} \quad (4.15)$$

donde y_0 es la captura semiempírica máxima alcanzable a través de la adición de Fe al NaCoO₂. Al realizar el tratamiento correspondiente, se obtiene un valor de $y_0=9.54$ %. Adicionando un 30 %mol de Fe experimentalmente, se alcanzó un valor superior al 90 % del valor máximo y_0 . Por lo que adiciones de Fe mayores al 30 mol% no son significativas, de tal manera que para los siguientes experimentos se utilizó una cantidad máxima de Fe de 30 mol%.

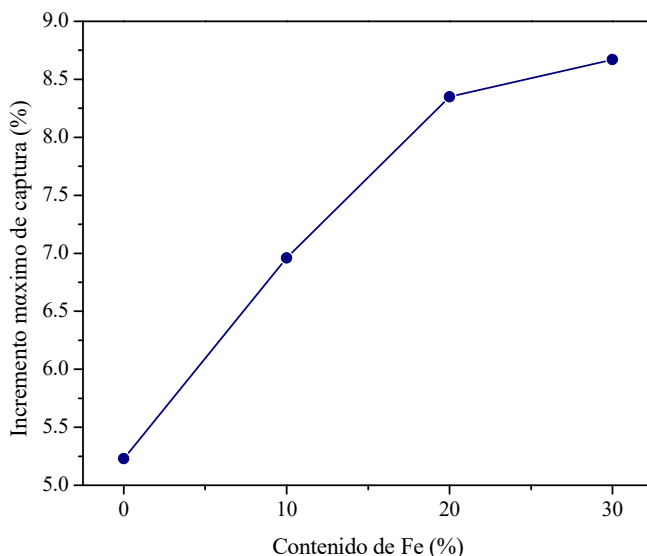


Figura 4.17. Incrementos máximos de peso (obtenidos a partir de los análisis dinámicos) en función del contenido de Fe en el NaCoO₂.

Los análisis anteriores mostraron que la capacidad de captura del NaCoO₂ se ve incrementada con la adición de Fe en todo el intervalo de temperaturas evaluado. Además, durante el proceso de captura de CO₂, tanto Co como Fe se reducen, liberando oxígeno de la red que parece mejorar la capacidad de captura del NaCoO₂, incrementando la eficiencia de

captura de 55.9 a 69.9 % a 700 °C. Este incremento se asoció a un posible cambio en las densidades de los enlaces M-O-Na (M=Fe, Ni o Cu), que modifica la movilidad de Na⁺ en la estructura. El análisis cinético realizado mostró que la adición de Fe reduce la dependencia de la temperatura del proceso de captura. Es importante mencionar que, si bien los compuestos Fe-NaCoO₂ mostraron la presencia de NaFeO₂,¹⁸¹ este último no contribuye de manera importante en la captura de CO₂, pues un estudio reciente, mostró que NaFeO₂ no captura CO₂ a temperaturas menores de 300 °C. En contraparte, los compuestos Fe-NaCoO₂, muestran incrementos de al menos 2.7 % a 200 °C, así como la desaparición de la fase de NaFeO₂ a partir de esta temperatura (ver Figura 4.14). De esta manera el incremento en la captura de CO₂ en el NaCoO₂ debe estar asociado principalmente a la incorporación del Fe en la estructura del material. Cabe mencionar que el Fe-NaCoO₂ es capaz de capturar CO₂ incluso a 800 °C, lo cual no es común en los cerámicos alcalinos.

Como se mencionó anteriormente, la quimisorción en cerámicos de sodio no solo depende de la concentración de CO₂, la temperatura o la presión, sino también en las propiedades de difusión del Na¹⁺ y O²⁻ a través de la capa externa de carbonatos (ver sección 1.4.3.1).⁵⁵ En el caso del Fe-NaCoO₂, los átomos de sodio y oxígeno se deben difundir desde el NaCoO₂ hacia la capa de Na₂CO₃ y óxidos de cobalto y hierro. Previamente se mencionó que la quimisorción de CO₂ en las muestras con Fe se ve mejorada debido a una liberación de oxígeno generada por la reducción de los metales de transición. Por lo tanto, la presencia de oxígeno en el flujo de gas debe resultar en un incremento en la quimisorción de CO₂ en las muestras con Fe, comparadas con el NaCoO₂ puro. Basado en esto, se realizaron diferentes análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en el NaCoO₂ y los compuestos con Fe una mezcla gaseosa de P_{CO₂}:P_{O₂} igual a 0.95:0.05.

4.2.1.2 Efecto de la presencia de O₂ en la captura de CO₂ a altas temperaturas usando el compuesto Fe-NaCoO₂ como material captor.

La Figura 4.18 muestra los análisis dinámicos termogravimétricos de la captura de CO₂ en presencia de oxígeno para el NaCoO₂ y los compuestos Fe-NaCoO₂. Todas las muestras presentaron un incremento continuo de peso, como en el caso de ausencia de oxígeno. Sin embargo, se observaron los siguientes cambios: i) Todos los compuestos Fe-NaCoO₂

presentaron mayores capturas de CO₂ comparadas con el NaCoO₂ en todo el intervalo de temperaturas evaluado, tanto en la captura superficial (150-300 °C) como en la volumétrica (400-800 °C). El incremento de peso fue favorecido en función del contenido de Fe, pues el compuesto Fe30 presentó la mayor quimisorción de CO₂ (las ganancias máximas de peso fueron de 6.2, 8.5, 7.7 y 10.6 % para los compuestos NaCoO₂, Fe10, Fe20 y Fe30, respectivamente). ii) Cualitativamente, la quimisorción de CO₂ en presencia de oxígeno fue siempre mayor a la obtenida en ausencia de oxígeno, independientemente del contenido de Fe. iii) La segmentación de la captura de CO₂ en función de la temperatura no fue tan evidente como en el caso de ausencia de oxígeno. Como esta segmentación se asoció a la reducción del Fe, en este caso puede no ocurrir debido a la presencia de oxígeno.

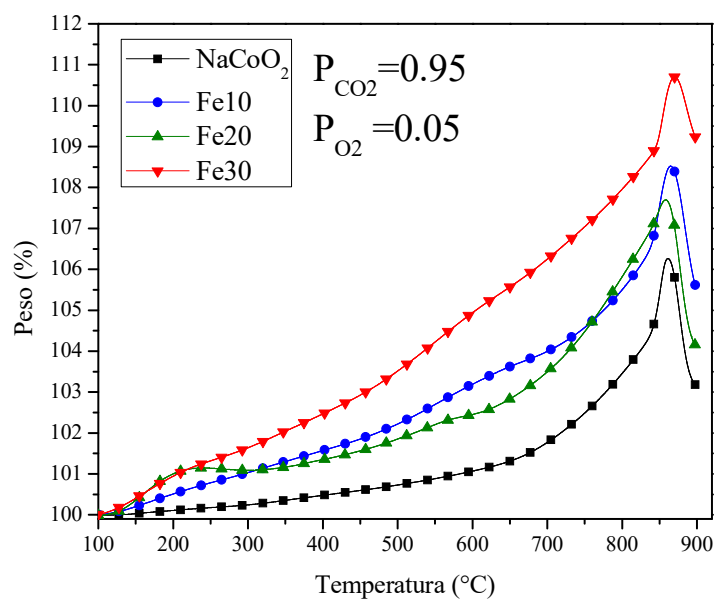


Figura 4.18. Termogramas dinámicos para el NaCoO₂ y los compuestos Fe-NaCoO₂ en un flujo de CO₂-O₂ (P_{CO₂}:P_{O₂} de 0.95:0.05).

De acuerdo con estos resultados, el compuesto Fe30 presenta las mejores capacidades de captura en presencia de la mezcla CO₂-O₂, por lo cual se realizaron distintos análisis isotérmicos utilizando Fe30 (Figura 4.19). Todas las isotermas presentaron un comportamiento exponencial. A 500 °C, se presentó el menor incremento de peso, el cual fue de 6.4 %. A mayores temperaturas, los incrementos de peso aumentaron en función de la temperatura, variando de 8.5 a 12.3 % entre 600 y 800 °C, respectivamente. Al comparar estos resultados con los obtenidos en ausencia de oxígeno (Figura 4.13), se puede observar

que las ganancias finales de peso fueron siempre menores que las obtenidas en presencia de oxígeno, excepto a 700 °C, donde ambas isotermas capturaron 10.6 %. Sin embargo, mientras a esta temperatura se presentó la mejor captura en ausencia de oxígeno, la quimisorción fue mejorada a 800 °C (12.3 %) en presencia de oxígeno. Por lo tanto, la adición de oxígeno al flujo de gas mejora la quimisorción de CO₂ y la estabilidad térmica del proceso de carbonatación. Adicionalmente, las isotermas fueron ajustadas a un modelo de reacción de primer orden para obtener los valores de las constantes cinéticas de rapidez de reacción, las cuales se muestran en la Tabla 4.5. Para todas las temperaturas, las constantes k indicaron una quimisorción de CO₂ más rápida en presencia de oxígeno que en ausencia de este, confirmando que la presencia de oxígeno mejora tanto la quimisorción como la estabilidad térmica. Las constantes obtenidas fueron ajustadas al modelo de Eyring (Figura 4.20), obteniendo un valor de ΔH^\ddagger de 26.3 kJ/mol.

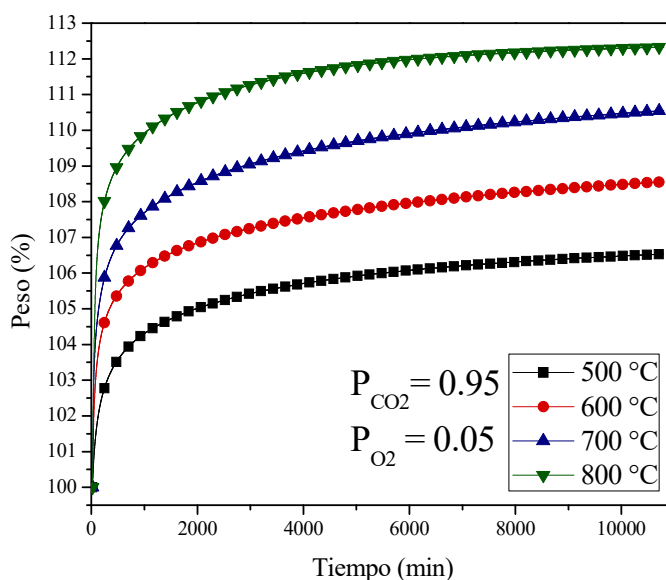


Figura 4.19. Análisis isotérmicos de quimisorción de CO₂ en la muestra Fe30 a distintas temperaturas con condiciones específicas de P_{CO_2} y P_{O_2} .

Tabla 4.5. Constantes de rapidez de reacción obtenidas para el compuesto Fe30-NaCoO₂ a partir del modelo de primer orden.

T (°C)	k (1/s)	R ²
500	1.78×10^{-3}	0.9999
600	3.04×10^{-3}	0.9976
700	4.86×10^{-3}	0.9949
800	7.87×10^{-3}	0.9968

Este valor indicó que la adición de oxígeno incrementa la dependencia de la temperatura en el proceso de quimisorción, comparado con la reacción en ausencia de oxígeno ($\Delta H^\ddagger=17.9$ kJ/mol).

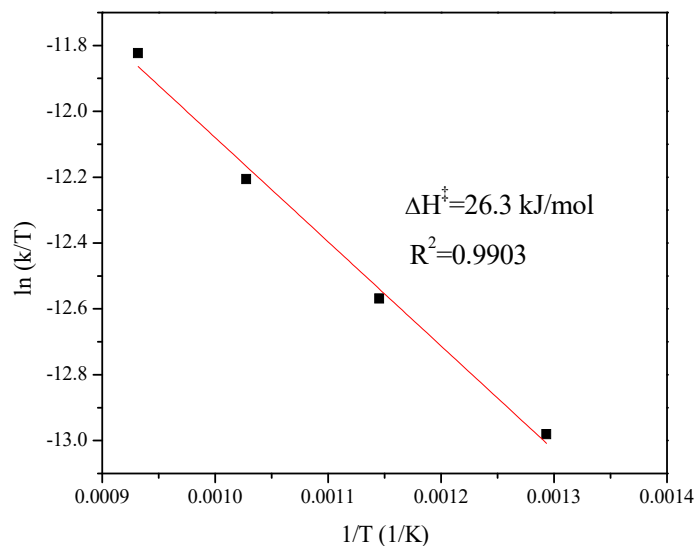


Figura 4.20. Gráfico tipo Eyring de $\ln(k/T)$ vs $1/T$ usando los datos obtenidos del ajuste cinético del sistema $Fe_{30}-NaCoO_2-CO_2-O_2$.

Para comprender las variaciones producidas por la adición de oxígeno en el mecanismo de reacción, los productos de los análisis isotérmicos fueron analizados por DRX (Figura 4.21).

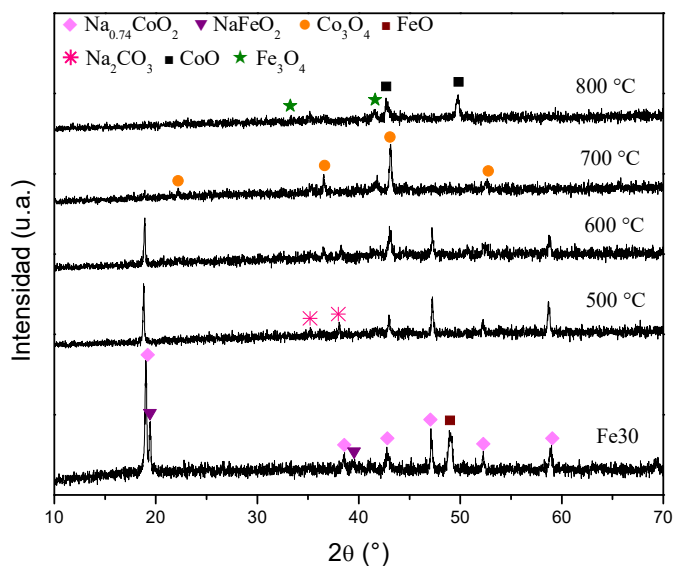


Figura 4.21. Difractogramas de rayos X de los productos de captura isotérmica usando el compuesto Fe_{30} como captor en presencia de O_2 .

Los patrones de difracción obtenidos a temperaturas menores o iguales a 700 °C presentaron la fase de $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ además de la formación de Na_2CO_3 , óxido de cobalto (Co_3O_4) y óxido de hierro (Fe_3O_4). Solo a 800 °C se encontró una fase de óxido de cobalto distinta, CoO , y la fase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ no estaba presente en este patrón.

De acuerdo con estos resultados, la presencia de oxígeno debe modificar el mecanismo de reacción, utilizando al Fe como una especie catalítica intermediaria. Durante la quimisorción, una vez que comienza la difusión y liberación de oxígeno, el Fe debe estar reduciendo, mejorando así este proceso al liberar oxígenos para formar los iones CO_3^{2-} . Al mismo tiempo, el Fe actúa como especie catalítica al disociar las moléculas de oxígeno y alojando nuevos átomos de oxígeno. De esta manera, el Fe realiza un triple proceso cíclico (Figura 4.22), se reduce, disocia el oxígeno y oxida. Si bien el cobalto podría tener un comportamiento similar de oxidación-reducción, la mayor parte de él está localizada en el volumen del material (tanto en el NaCoO_2 prístino como en los compuestos Fe-NaCoO_2).

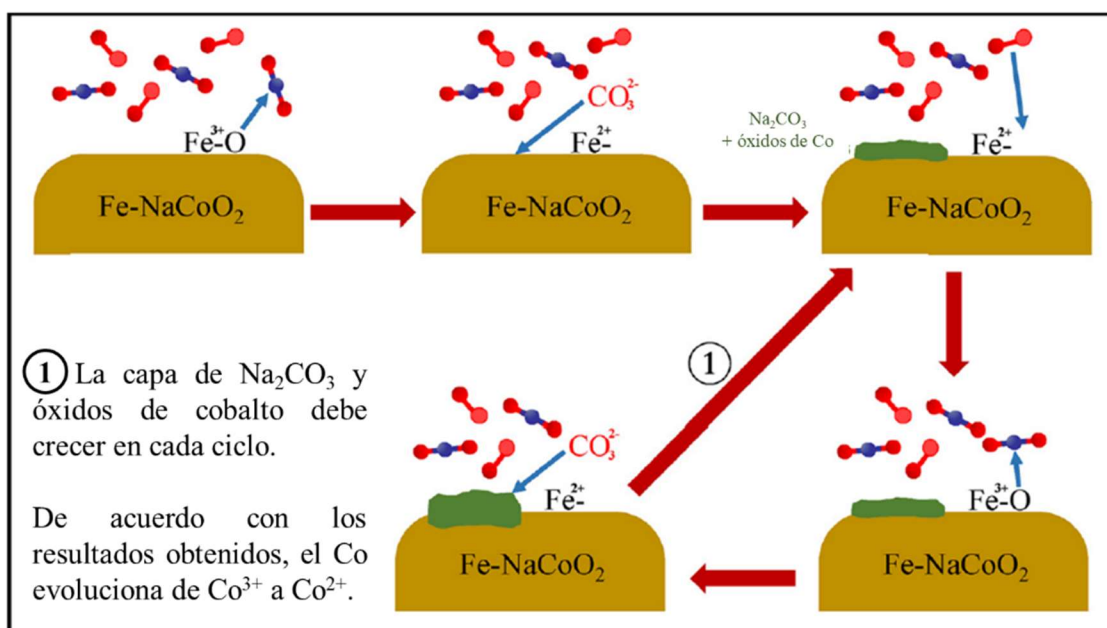


Figura 4.22. Representación esquemática del efecto de la adición de O_2 durante la quimisorción de CO_2 en los compuestos Fe-NaCoO_2 , donde el estado de oxidación del Fe cambia en función de la disociación y liberación del oxígeno.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados de XPS, parte del Fe está localizado en la superficie de los compuestos, permitiendo un proceso de oxidación-reducción más rápido que resulta en una quimisorción más rápida e incrementada. Es importante resaltar que

posiblemente algunos átomos de Fe deben reducirse gradualmente y estabilizarse (desactivando el intercambio de oxígenos) debido a la formación de los productos de quimisorción, lo cual explica la formación del Fe_3O_4 .

Los resultados de esta sección mostraron que la presencia de oxígeno en la atmósfera durante la captura de CO_2 incrementa la quimisorción en los compuestos Fe-NaCoO_2 , especialmente a temperaturas mayores de $500\text{ }^\circ\text{C}$, como se observa en la Figura 4.23, donde se muestran los incrementos máximos de peso de los análisis isotérmicos realizados en ausencia y presencia de oxígeno utilizando al compuesto Fe_3O como captor. La adición de oxígeno mejoró la estabilidad del proceso de carbonatación, pues desplaza el equilibrio de captura-desorción al incrementar la captura a $800\text{ }^\circ\text{C}$ un 2.4 %.

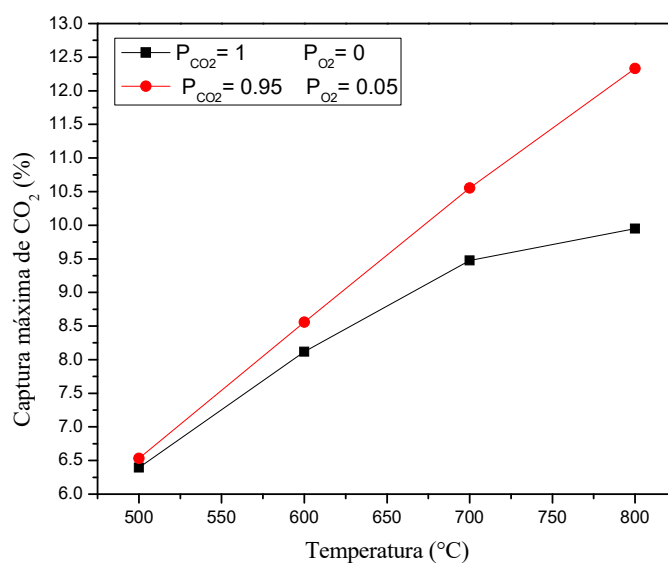


Figura 4.23. Comparación de los incrementos de peso máximos de los análisis isotérmicos a diferentes temperaturas para el compuesto Fe_3O en una atmósfera saturada de CO_2 en ausencia y presencia de O_2 .

4.2.1.3 Pruebas de regenerabilidad a altas temperaturas en flujo saturado de CO_2 .

Una de las propiedades más importantes de cualquier captor de CO_2 es su capacidad de trabajar en ciclos de captura-desorción. Por lo tanto, tanto el NaCoO_2 como el compuesto Fe_2O fueron evaluados en distintas condiciones de captura-desorción (Figuras 4.24 y 4.25). Los experimentos fueron realizados en presencia o ausencia de oxígeno, pues varios estudios reportan que la presencia de un agente oxidante, como O_2 o H_2O , mejoran tanto la desorción

del CO₂ como la regeneración del cerámico.¹¹⁵ El primer conjunto de análisis se realizó carbonatando el compuesto Fe₂O₃ a 700 °C durante 90 minutos en un flujo saturado de CO₂, pues de acuerdo a los análisis isotérmicos realizados previamente (Figura 4.13), esta fue la temperatura en que se presentó la mayor quimisorción de CO₂. Posteriormente, la desorción se realizó a tres distintas temperaturas: 700, 750 y 800 °C para encontrar las condiciones adecuadas de desorción, cambiando el flujo de gas a N₂ durante 90 minutos. Independientemente de la temperatura utilizada para la desorción, la eficiencia de captura tendió a disminuir en función de los ciclos, logrando una estabilización a partir del quinto ciclo. A 700 y 750 °C la captura se estabilizó en alrededor de 26 %, mientras que a 800 °C esta se estabilizó en 19 %. A 700 °C se observó un incremento en la eficiencia de captura que pudo estar asociado a una carbonatación previa de la muestra, que desapareció después del primer proceso de descarbonatación, incrementando la superficie activa para la captura respecto al primer ciclo. De acuerdo con estos resultados, las temperaturas ideales para la desorción de CO₂ son 700 y 800 °C. Por lo tanto, el segundo conjunto de experimentos fue realizado utilizando una temperatura de desorción de 700 °C para realizar ambos procesos, la captura y la desorción, a una misma temperatura y así evitar un mayor gasto energético.

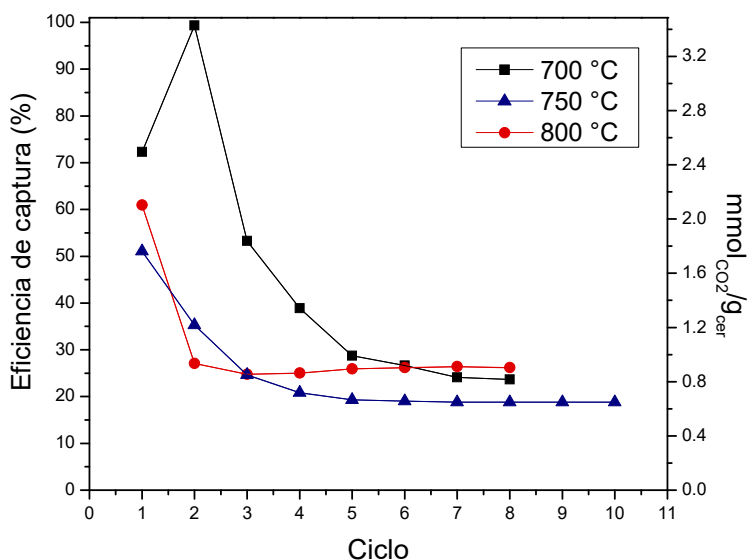


Figura 4.24. Análisis cíclicos de captura-desorción en el compuesto Fe₂O₃ donde la captura fue realizada a 700 °C y la desorción a las distintas temperaturas indicadas.

Los análisis se realizaron tanto en el Fe₂O₃ como en el Na₂CO₃ en tres distintas condiciones: i) ausencia de oxígeno, ii) presencia de oxígeno solo durante la desorción y iii) presencia de

oxígeno durante todo el proceso de captura-desorción. En ausencia de oxígeno, la captura de CO₂ tendió a decrecer en función de los ciclos, reduciendo gradualmente la eficiencia de los materiales, desde 72.3 a 23.7 % y de 45.7 a 10 % para el Fe₂O₃ y el NaCoO₂, respectivamente, después de 8 ciclos. Este comportamiento puede estar asociado con el mecanismo de reacción de captura. Como se mencionó previamente, la carbonatación de los compuestos implica una reducción parcial de Co y Fe, que resulta en una liberación de oxígeno. Si bien esta liberación de oxígeno incrementa la captura de CO₂, después de varios ciclos los compuestos tienden a tener una deficiencia de oxígeno, haciéndolos menos reactivos hacia la captura de CO₂.

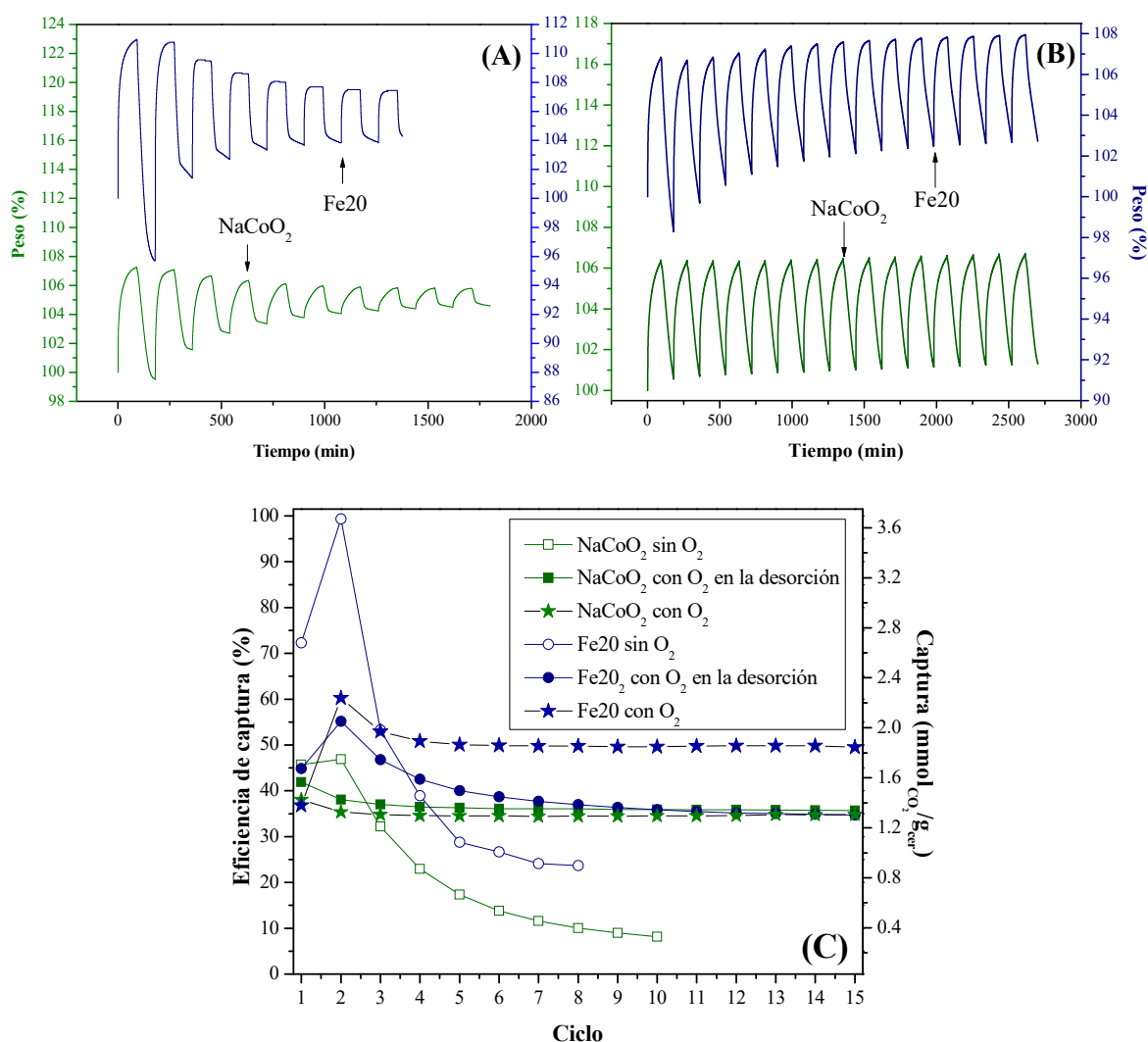


Figura 4.25. Análisis cíclicos de captura-desorción (700-700 °C) en los compuestos NaCoO₂ y Fe₂O₃ realizados en ausencia de oxígeno (A) y en presencia de oxígeno durante la etapa de desorción (B). Eficiencias de captura de los experimentos realizados (C).

Para contrarrestar este efecto, se realizaron análisis en los cuales se añadió oxígeno al flujo de gas durante el proceso de desorción para tratar de recuperar la estequiometría inicial de los compuestos. El Fe₂O₃ presentó una captura de 1.5 mmol_{CO₂}/g_{cerámico} en el primer ciclo y de 1.2 mmol_{CO₂}/g_{cerámico} en el último ciclo, reduciendo la eficiencia de 43.7 a 35 %. En el caso del NaCoO₂ la captura cambió de 1.4 a 1.2 mmol_{CO₂}/g_{cerámico} entre el primer y último ciclo, donde la eficiencia cambió de 40.8 a 35 %. Estos análisis mostraron que la adición de oxígeno durante la desorción evita considerablemente la disminución de la eficiencia de captura después de varios ciclos. Finalmente, se realizó un tercer conjunto de experimentos en los cuales se adicionó oxígeno durante todo el proceso, es decir, tanto en la captura como en la desorción. El NaCoO₂ presentó un comportamiento similar al experimento anterior, sin embargo, la pérdida de eficiencia durante los ciclos fue ligeramente más lenta, pasando de 38 a 34.8 % entre el primero y último ciclo, respectivamente. En el caso del Fe₂O₃, después de la tercera etapa de descarbonatación los ciclos tendieron a estabilizarse en una captura de 1.7 mmol_{CO₂}/g_{cerámico} (eficiencia de 49 %), que es una quimisorción mayor a la obtenida en ausencia de oxígeno (23 %). Por lo tanto, la presencia de oxígeno influye en el proceso cíclico de captura-desorción en dos maneras: i) incrementando la quimisorción al ayudar al ciclo de oxidación-reducción de Fe y ii) recuperando la fase prístina de cobaltato de sodio antes de que un nuevo ciclo comience.

Las eficiencias calculadas se pueden ajustar a una regresión exponencial para calcular la mínima eficiencia que se puede obtener con cada compuesto después de un largo número de ciclos, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$y = A + B e^{-x/t} \quad (4.16)$$

donde y corresponde a la eficiencia de CO₂ que puede ser alcanzada en el ciclo x y A , B y t corresponden a un factor de compensación, la amplitud y la constante de decaimiento de la curva, respectivamente. Para los ciclos sin oxígeno las eficiencias de captura mínimas son 7.4 y 21.3 % para el NaCoO₂ y el Fe₂O₃, respectivamente, mientras que para los ciclos con oxígeno durante la desorción estos valores fueron de 35.9 y 35.1 %. En el caso de los ciclos con oxígeno en todo el proceso de carbonatación-descarbonatación los valores fueron de 34.6 y 49.7% para el NaCoO₂ y el Fe₂O₃, respectivamente, los cuales concuerdan con los valores experimentales obtenidos previamente.

Para complementar el análisis del comportamiento cíclico del NaCoO_2 y el Fe_3O_4 , los productos de los análisis anteriores fueron caracterizados por DRX (Figura 4.26). Los ciclos realizados sin oxígeno evidenciaron la formación de Na_2CO_3 , CoO y FeO (en el caso del Fe_3O_4). Cuando se realizó una sola isoterma a la misma temperatura ($700\text{ }^\circ\text{C}$), solo se observó la formación de Co_3O_4 y Fe_3O_4 . Por lo tanto, realizar varios ciclos de captura-desorción produce una reducción progresiva del Fe y Co. Por otra parte, los productos de los análisis cíclicos con oxígeno en la etapa de desorción presentaron principalmente la fase de $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ además de Na_2CO_3 , Co_3O_4 y Fe_3O_4 (en el caso del Fe_2O_3), mostrando que, aunque algunos productos permanecen después de la carbonatación, la fase prístina se regenera. Estos resultados concuerdan con el comportamiento observado en los experimentos cíclicos. Cuando hay oxígeno presente en la etapa de desorción, los compuestos se regeneran permitiendo que la captura de CO_2 continúe en ciclos posteriores.

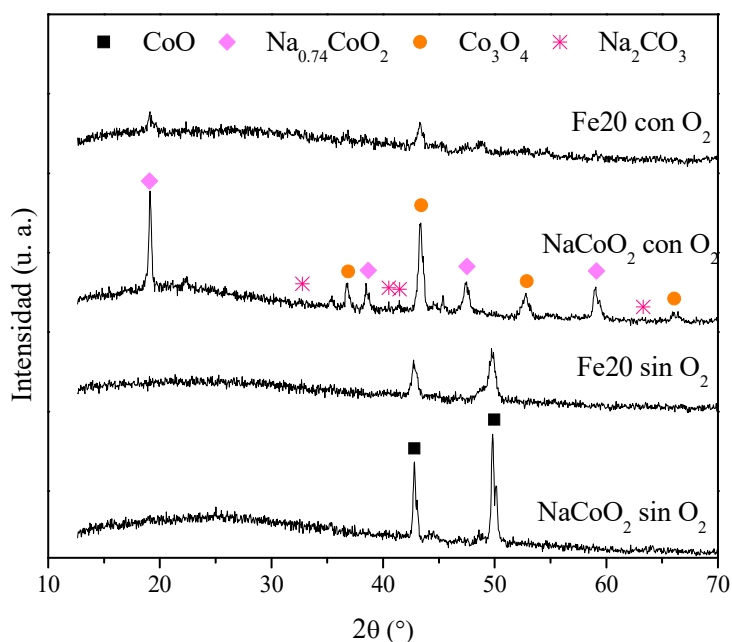


Figura 4.26. Difractogramas de rayos X de los productos de los análisis cíclicos de captura-desorción usando los compuestos NaCoO_2 y Fe_2O_3 como captadores.

4.2.2 Efecto del uso de presiones parciales de CO_2 (P_{CO_2}) a altas temperaturas

Si bien el tanto el NaCoO_2 como los compuestos Fe- NaCoO_2 son capaces de capturar CO_2 en una atmósfera saturada, es importante considerar que la presión parcial de CO_2 en

condiciones reales de captura es muy diferente. Como se mencionó previamente, los gases de combustión contienen presiones parciales que oscilan entre 0.1 y 0.2 (ver sección 1.4.3.4). Además, el CO₂ se encuentra mezclado con otros gases activos o inertes. Por esta razón, es importante evaluar los compuestos Fe-NaCoO₂ en condiciones de baja presión parcial de CO₂ (P_{CO₂}). En este caso, se eligió al Fe30 para realizar los primeros análisis del efecto que tienen las bajas P_{CO₂} en la captura de CO₂. La Figura 4.27 presenta los análisis termogravimétricos dinámicos realizados con el Fe30 usando seis diferentes P_{CO₂} (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.8 y 1), comparando la captura en bajas P_{CO₂} respecto a atmósferas saturada. En general, todos los análisis tuvieron un comportamiento similar entre ellos. Se observó un incremento continuo de peso de 100 a 805 °C que puede ser atribuido a la quimisorción superficial y volumétrica, así como a una captura mejorada por las reducciones del Fe y Co (que como se mencionó anteriormente, implican una liberación de oxígeno). Las capacidades de captura fueron modificadas usando diferentes valores de P_{CO₂}, lo cual afectó tanto los incrementos de peso como las temperaturas de quimisorción.

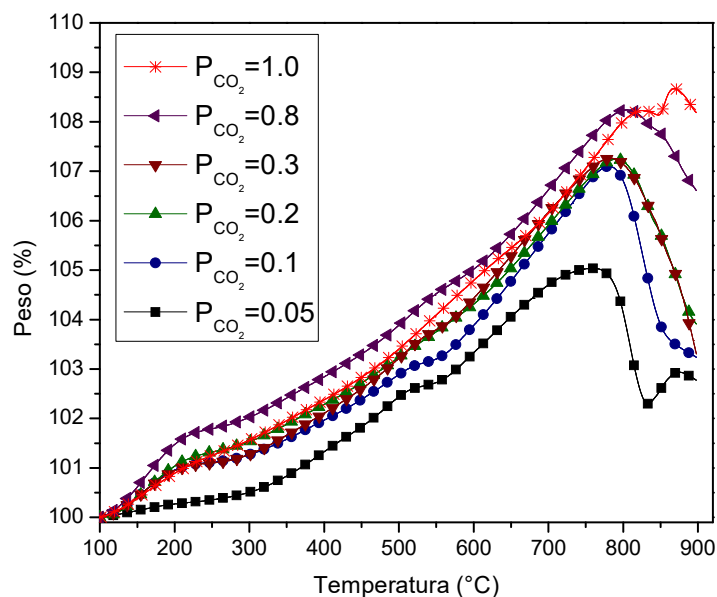


Figura 4.27. Análisis termogravimétricos dinámicos del compuesto Fe30 usando diferentes P_{CO₂}.

Usando P_{CO₂} de 0.8, la máxima quimisorción de CO₂ fue de 8.2 % a 805 °C. Como se esperaría, la quimisorción de CO₂ es menor a medida que la P_{CO₂} disminuye, cambiando de 7.3 a 5 % usando P_{CO₂} de 0.3 y 0.05, respectivamente. Además, la temperatura de desorción

se desplazó a menores temperaturas con la disminución de la P_{CO_2} : de 805 a 765 °C cuando la P_{CO_2} cambió de 0.3 a 0.05. Este cambio puede estar atribuido a un desplazamiento en el equilibrio de captura-desorción debido al cambio en la concentración de CO_2 en la interfase sólido-gas. Este comportamiento ha sido reportado para otros captores de CO_2 , en los cuales, la temperatura de inversión cambia con la P_{CO_2} ,¹⁸² lo cual es importante de considerar pues implica que, para las etapas de regeneración, se necesitaría un proceso menos energético. Además, en presencia de oxígeno los compuestos no presentaron el incremento de peso asociado a la fundición de la capa de carbonatos, pues la presencia de oxígeno modifica el equilibrio captura-desorción. Como se puede observar, las diferencias en incrementos de peso usando P_{CO_2} entre 0.1 y 0.3 son despreciables, por lo que los siguientes experimentos se realizaron usando una P_{CO_2} de 0.2 para evaluar el efecto de una atmósfera no saturada de CO_2 en el proceso de captura usando al Fe30 como captor.

El efecto del contenido de Fe en el $NaCoO_2$ durante la quimisorción a bajas P_{CO_2} se muestran en la Figura 4.28. Al igual que en condiciones de atmósfera saturada de CO_2 , los compuestos con Fe mostraron una mayor quimisorción de CO_2 bajo una P_{CO_2} de 0.2 comparados con el $NaCoO_2$ prístino. Las muestras presentaron un incremento continuo de peso, como en el caso anterior, donde las ganancias de peso máximas variaron de 7.2 a 4.1 % para los compuestos Fe30 y Fe10, respectivamente, mientras que el $NaCoO_2$ presentó solo una ganancia máxima de 3.3 %. Adicionalmente, se pudo observar que la pendiente de la curva, entre 600 y 780 °C, es mayor para el compuesto Fe20 (0.02314 %/°C) que para el Fe30 y Fe10 (0.01682 %/°C). Este efecto puede estar asociado a la disponibilidad de Fe en la superficie del $NaCoO_2$. En el caso del Fe10, tanto el proceso de reducción del Fe como su capacidad de disociar al oxígeno pueden estar obstaculizadas, resultando en un proceso de quimisorción lento. Como el Fe30 presenta un mayor contenido de Fe, todo el proceso de quimisorción mejora. Adicionalmente, se muestran los incrementos máximos de peso de todos los compuestos bajo una atmósfera saturada de CO_2 . Tanto a bajas como altas P_{CO_2} , las máximas capturas presentaron las mismas tendencias, incrementado en función del contenido de Fe. Evidentemente, la captura de CO_2 fue mayor en una atmósfera saturada que usando una P_{CO_2} de 0.2, en al menos 1.4 % (en el caso de Fe30). Sin embargo, las temperaturas de

desorción se desplazaron a menor temperatura usando una P_{CO_2} baja, lo cual concuerda con el principio de equilibrio de Le Châtelier.

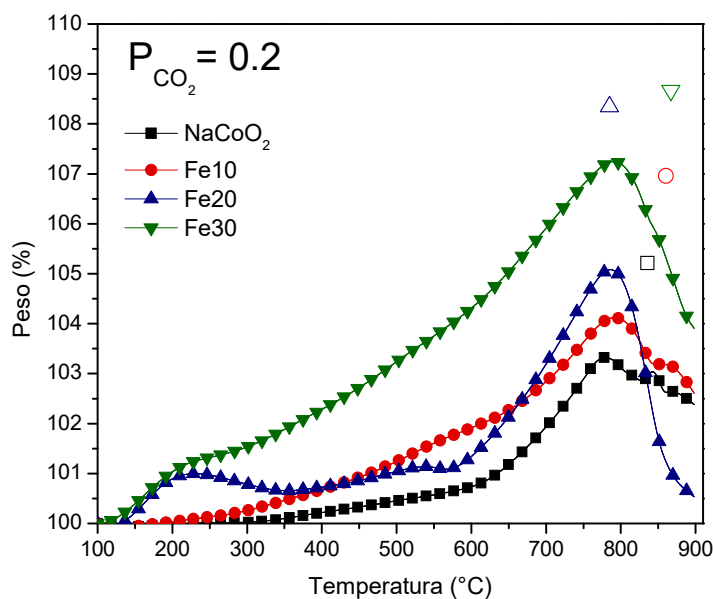


Figura 4.28. Análisis termogravimétricos dinámicos del $NaCoO_2$ y los compuestos $Fe-NaCoO_2$ usando una P_{CO_2} de 0.2 (los puntos independientes corresponden a los incrementos de peso máximo en atmósfera saturada de CO_2).

Posteriormente, se evaluó el efecto de la adición de oxígeno en el flujo de gas utilizando el compuesto Fe30 como captor bajo una P_{CO_2} de 0.2, usando presiones parciales de oxígeno (P_{O_2}) entre 0.05 y 0.2 (Figura 4.29). Los cambios principales fueron observados en la cantidad de CO_2 capturado, así como en los desplazamientos de temperatura respecto a los experimentos en ausencia de oxígeno. La mayor quimisorción (9 %) se observó a P_{O_2} de 0.2, que fue mayor al valor obtenido en ausencia de oxígeno, incluso usando una P_{CO_2} de 0.8 (8.2 %). Si bien los procesos de quimisorción superficial y volumétrica ocurrieron a temperaturas similares, los procesos de desorción fueron desplazados a mayores temperaturas respecto a una atmósfera sin oxígeno, donde la desorción ocurrió a 790 °C. El recuadro de la Figura 4.29 muestra un acercamiento al intervalo de temperaturas donde ocurre el proceso de desorción. Se pudo observar que la temperatura de desorción incrementó linealmente en función de la P_{O_2} , obteniendo valores de 840, 850, 860 y 880 °C para P_{O_2} de 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2, respectivamente. Estos cambios pueden estar atribuidos a variaciones en el equilibrio de captura-desorción ocasionados por las modificaciones en las presiones parciales de O_2 .

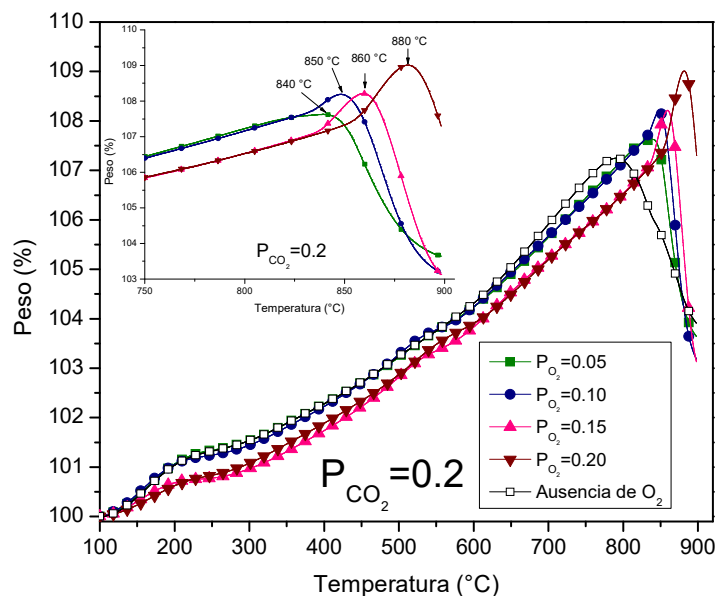


Figura 4.29. Análisis termogravimétricos dinámicos del compuesto Fe_3O_4 usando una P_{CO_2} de 0.2 y distintas P_{O_2} .

Para complementar los análisis de captura a bajas presiones parciales, se realizaron distintos análisis isotérmicos a P_{CO_2} de 0.2 en presencia y ausencia de oxígeno (P_{O_2} de 0.05 y 0.2), entre 500 y 800 °C (Figura 4.30). Todas las isothermas presentaron un comportamiento exponencial donde ninguna de ellas alcanzó el equilibrio después de tres horas. En ausencia de oxígeno (Figura 4.30 A), las ganancias finales de peso incrementaron en función de la temperatura de 5.6 % (eficiencia de 36.8 %) a 10.6 % (eficiencia de 69.7 %) entre 500 y 700 °C, respectivamente. Sin embargo, a 800 °C, el incremento de peso disminuyó a 8 % (eficiencia de 52.6 %). Este comportamiento concuerda con los cambios en el equilibrio de captura-desorción, pues a esta temperatura se observó que el proceso de desorción ya había comenzado (ver Figura 4.29).

En presencia de oxígeno, las ganancias de peso también aumentaron en función de la temperatura, conservando la tendencia en todo el intervalo de temperaturas (500-800 °C). Los pesos finales variaron de 5.7 (eficiencia de 37.5 %) a 500 °C a 11.1 % (eficiencia de 73 %) a 800 °C y P_{O_2} de 0.05, mientras que esos mismos incrementos a P_{O_2} de 0.2 fueron 5.3 (eficiencia de 4.8 %) y 11.1% (eficiencia de 73 %), respectivamente. Al comparar estas isothermas entre sí, se puede observar que los incrementos de peso fueron ligeramente menores (~0.5 %) usando P_{O_2} de 0.2 que los obtenidos a P_{O_2} de 0.05. Además, a temperaturas

menores de 700 °C, los incrementos finales de peso fueron siempre mayores en ausencia de oxígeno, sugiriendo que la presencia de oxígeno en el flujo solo es benéfica a temperaturas mayores de 700 °C. Este comportamiento es opuesto al obtenido usando presiones saturadas de CO₂, donde la adición de oxígeno generó mayores capturas de CO₂ (ver Figura 4.18). Este comportamiento puede estar asociado al hecho de que al usar presiones parciales de CO₂ y O₂ similares, el oxígeno puede inhibir o incluso competir por los sitios activos de adsorción, reduciendo la quimisorción de CO₂.

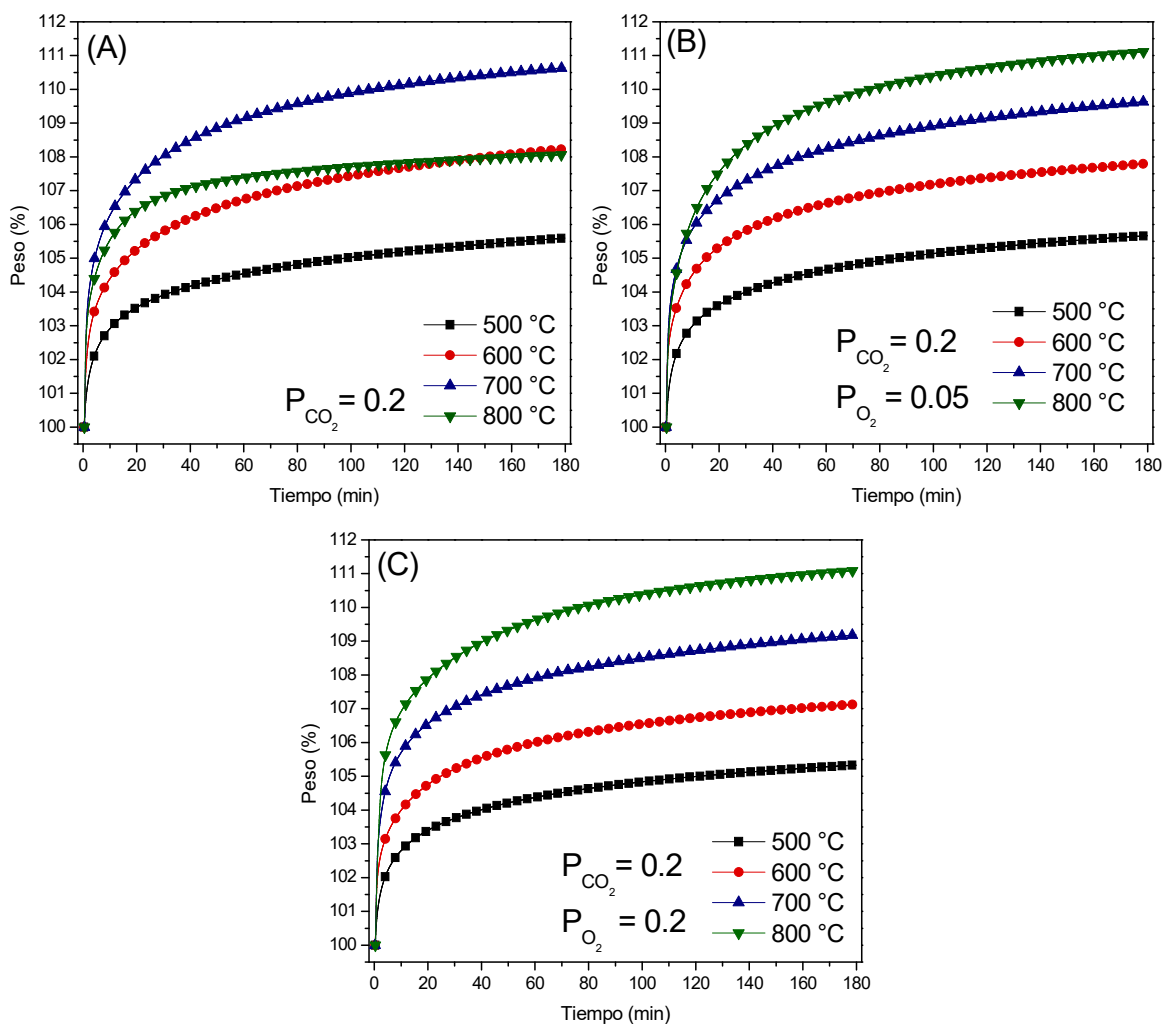


Figura 4.30. Análisis termogravimétricos isotérmicos del compuesto Fe₃O₄ a distintas temperaturas, usando distintas mezclas de gases: $P_{CO_2} = 0.2$ (A), $P_{CO_2} = 0.2$ y $P_{O_2} = 0.05$ (B) y $P_{CO_2} = P_{O_2} = 0.2$ (C).

Cuando la P_{CO_2} es 0.05, la captura de CO₂ mejora respecto a P_{O_2} de 0.2, pero no lo suficiente como para compensar su presencia o incluso incrementar la quimisorción. El

comportamiento observado es similar al reportado para Li_2ZrO_3 ,¹¹⁴ donde se observó una competencia entre CO_2 y O_2 por sitios activos de adsorción que resultó en una disminución en la captura máxima de CO_2 como función del contenido de oxígeno. En el caso de Fe30 la diferencia es más notable por el hecho de usar bajas presiones parciales de CO_2 . El comportamiento cinético de Fe30 a bajas presiones parciales de CO_2 puede ser considerado como bueno, pues la eficiencia de captura y cinética no se ve tan disminuida como en otros casos al utilizar bajas P_{CO_2} , como el Li_4SiO_4 , que pierde la mayor parte de su capacidad de captura a bajas P_{CO_2} , pues a P_{CO_2} de 0.05 presentó una máxima captura de 3.6 % comparada con una captura máxima de 25 % a P_{CO_2} de 0.5.⁸⁷

Algunos de los productos de los análisis isotérmicos fueron caracterizados por DRX para identificar el mecanismo de reacción. La Figura 4.31 muestra los patrones de DRX de los productos obtenidos a 700 y 800 °C. A 700 °C en ausencia de oxígeno los patrones mostraron la formación de Na_2CO_3 , Co_3O_4 y Fe_3O_4 . Adicionalmente, cuando se añadió oxígeno al flujo de gas, la fase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ continuó presente, mientras que en ausencia de oxígeno no fue visible en los patrones de difracción.

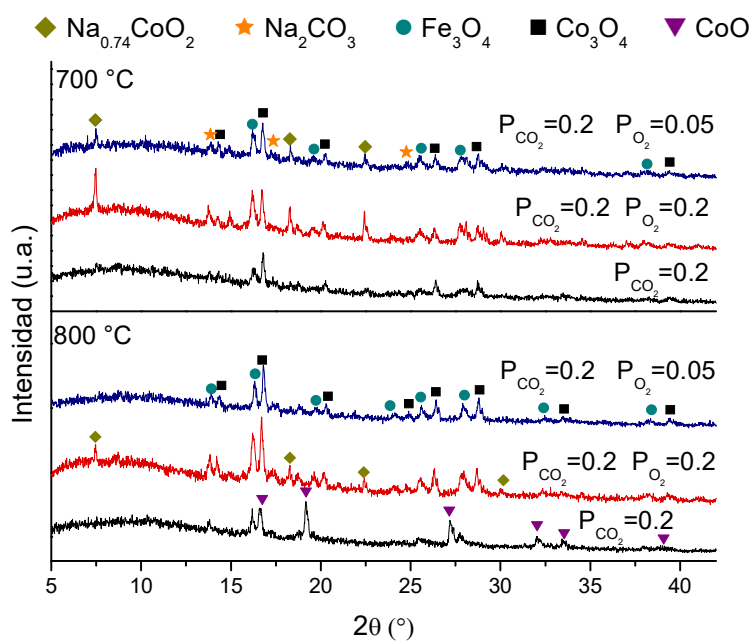


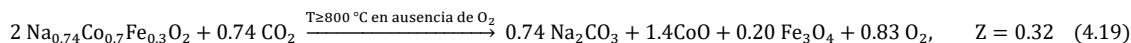
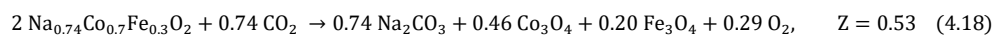
Figura 4.31. Patrones de difracción de los productos isotérmicos obtenidos a 700 y 800 °C con distintas P_{CO_2} y P_{O_2} .

Cuando la temperatura se elevó a 800 °C, solo el producto evaluado a P_{CO_2} de 0.2 conservó las reflexiones de la fase del cobaltato de sodio. Además, en ausencia de oxígeno, se formó un óxido de cobalto distinto, CoO, indicando que el Co se redujo y en consecuencia debe haber una liberación de oxígeno. De acuerdo con estos resultados, la presencia de oxígeno inhibe la reducción gradual tanto de Co como de Fe, los cuales deben ser re-oxidados por las moléculas de oxígeno adsorbidas. Por otra parte, la presencia de la fase prístina en los productos sugiere que el incremento de P_{O_2} inhibe la reactividad del Fe30 incluso a altas temperaturas.

Para complementar los análisis isotérmicos, los datos obtenidos fueron ajustados al modelo Jander-Zhang (ver Apéndice I).¹¹⁹ Este modelo fue reportado recientemente para calcular las constantes cinéticas de reacción utilizando bajas presiones parciales de CO_2 , considerando que la reacción es cinéticamente controlada por la difusión de masa. La ecuación del modelo es la siguiente:

$$(1 - (1 - Z\alpha)^{1/3})^3 = k(P_{CO_2})^{n_1}t \quad (4.17)$$

donde α es el valor de conversión del compuesto Fe30 (respecto al valor de conversión máxima de 115 %) al tiempo t , Z es la proporción de Na_2CO_3 en la capa de productos, k es la constante de reacción, n_1 es un parámetro cinético y P_{CO_2} es la presión parcial utilizada. De acuerdo con los resultados de DRX, la capa de productos está formada por Na_2CO_3 , Co_3O_4 y Fe_3O_4 . En este caso, el valor de Z calculado fue de 0.5, que corresponde a la parte teórica proporcional de Na_2CO_3 presente en la capa de productos (reacción 4.18). Por otra parte, cuando se forma el CoO en lugar del Co_3O_4 , el valor de Z calculado fue de a 0.3 (reacción 4.19).



La Figura 4.32 muestra los resultados del ajuste con el modelo Jander-Zhang comparados con los valores experimentales de conversión (α). Se puede observar que las curvas de conversión calculadas son consistentes con los valores experimentales, sugiriendo que el

modelo Jander-Zhang describe correctamente la captura de CO₂ en el Fe30 a bajas presiones parciales de CO₂.

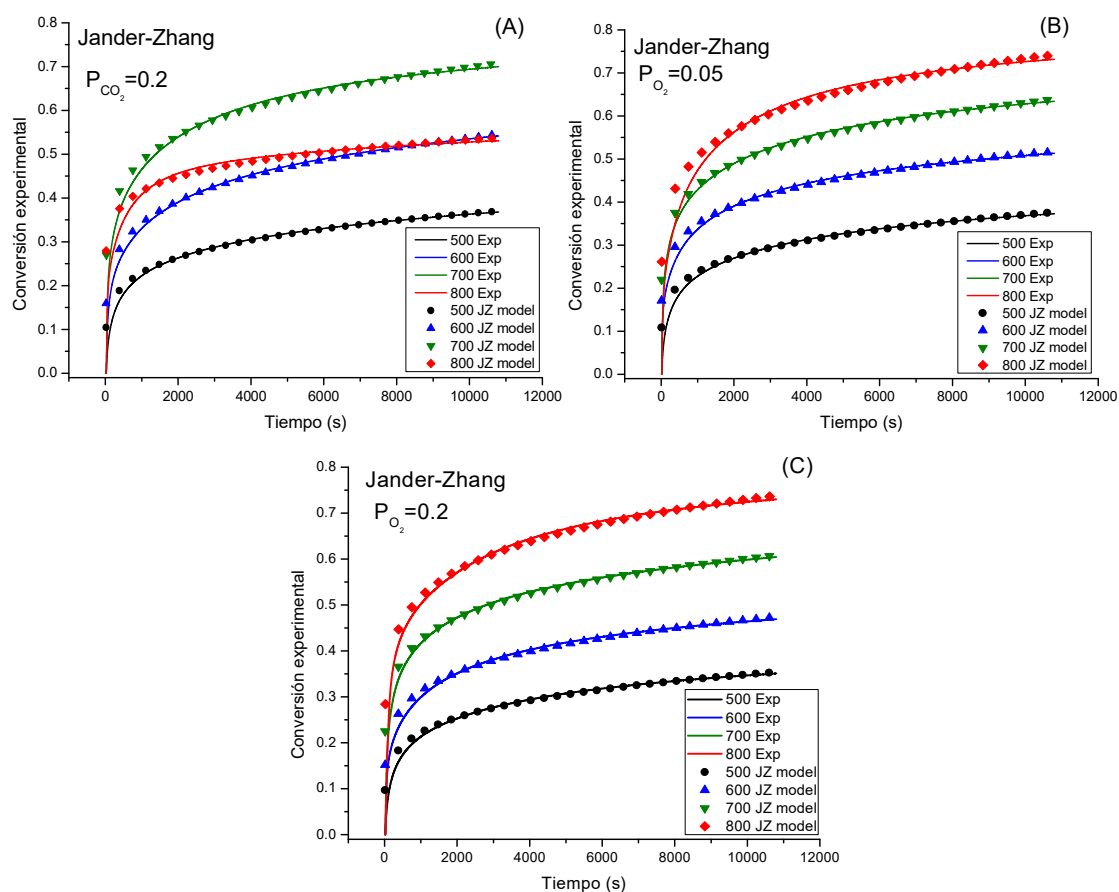


Figura 4.32. Valores de conversión experimentales (líneas) y ajustados (puntos) utilizando el modelo Jander-Zhang para las diferentes mezclas de gases: $P_{CO_2} = 0.2$ (A), $P_{CO_2} = 0.2$ y $P_{O_2} = 0.05$ (B) y $P_{CO_2} = P_{O_2} = 0.2$ (C).

La Tabla 4.6 muestra los valores de las constantes cinéticas obtenidas. En todos los casos, los valores tendieron a crecer en función de la temperatura entre 500 y 700 °C, variando de 8.9×10^{-7} a $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, donde los valores obtenidos en la condición de P_{O_2} de 0.05 fueron siempre mayores al resto. Sin embargo, a 800 °C y en ausencia de oxígeno, la constante disminuyó a $9.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. En contraste, en presencia de oxígeno las constantes no incrementaron (P_{O_2} de 0.05) o continuaron incrementando (P_{O_2} de 0.2). Estos resultados muestran que incluso cuando el oxígeno inhibe la captura de CO₂ en el Fe30 a bajas P_{CO_2} , la cinética de reacción es más rápida que en ausencia de oxígeno. Este

comportamiento es similar al reportado para el Li_2CuO_2 o el Li_2ZrO_3 ,^{114,115} en los cuales el proceso de carbonatación se ve favorecido en presencia de oxígeno.

Tabla 4.6. Constantes de rapidez de reacción (k) obtenidas para el compuesto Fe30 a partir del modelo Jander-Zhang utilizando distintas mezclas de gases. Para todos los casos, Z=0.53, excepto a 800 °C con $P_{\text{O}_2}=0$, donde el valor de Z fue de 0.32.

T (°C)	$P_{\text{CO}_2}=0.2$ $P_{\text{O}_2}=0$		$P_{\text{CO}_2}=0.2$ $P_{\text{O}_2}=0.05$		$P_{\text{CO}_2}=0.2$ $P_{\text{O}_2}=0.2$	
	k (1/s)	R^2	k (1/s)	R^2	k (1/s)	R^2
500	8.9×10^{-7}	0.9975	1.1×10^{-6}	0.9956	9.2×10^{-7}	0.9955
600	3.1×10^{-6}	0.9975	6.5×10^{-6}	0.9943	3.9×10^{-6}	0.9942
700	2×10^{-5}	0.9916	2×10^{-5}	0.9958	2×10^{-5}	0.9957
800	9.2×10^{-6}	0.9638	2×10^{-5}	0.9847	3×10^{-5}	0.9924

Si los valores de k se comparan con los obtenidos anteriormente para una atmósfera saturada de CO_2 , los cuales oscilaron entre 1×10^{-4} y $7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, se puede observar que los valores disminuyeron en por lo menos dos órdenes de magnitud, lo cual es esperado, pues la cinética de reacción disminuye debido a la baja concentración de CO_2 utilizada. Al comparar los valores de k con los obtenidos para otros cerámicos a bajas P_{CO_2} , se pueden observar algunas diferencias. Los valores obtenidos para el Li_5AlO_4 usando una P_{CO_2} de 0.5 estuvieron entre 0.2 y $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bajo las mejores condiciones de captura (700-750 °C)¹²¹ y son mayores que los obtenidos para el Fe30. Sin embargo, en el caso del Li_4SiO_4 , los valores k oscilaron entre 2 y $4 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (575-625 °C)¹¹⁹, sugiriendo que a bajas P_{CO_2} la cinética de reacción es más rápida en el Fe30 que en el Li_4SiO_4 .

Las constantes de reacción obtenidas fueron ajustadas al modelo de Eyring (Figura 4.33) para obtener los valores de entalpía de activación ΔH^\ddagger . Se obtuvieron los valores 89.1, 76.8 y 61.7 kJ/mol para P_{CO_2} de 0, 0.2 y 0.05, respectivamente, indicando que las reacciones son endotérmicas. Estos resultados muestran que: i) el valor de ΔH^\ddagger en ausencia de oxígeno incrementa de 17.9 a 89.1 kJ/mol cuando la P_{CO_2} se reduce de 1 a 0.2, por lo que a bajas P_{CO_2} la reacción se vuelve más dependiente de la temperatura. ii) Contrario al comportamiento en presiones saturadas, la adición de oxígeno al flujo disminuye los valores de ΔH^\ddagger en al menos 12.3 kJ/mol, mostrando que a bajas P_{CO_2} , la presencia de oxígeno reduce la dependencia de

la temperatura en la reacción de captura. Esto puede estar asociado al hecho de que a presiones saturadas de CO₂, el oxígeno mejora la estabilidad térmica del Fe₃O.

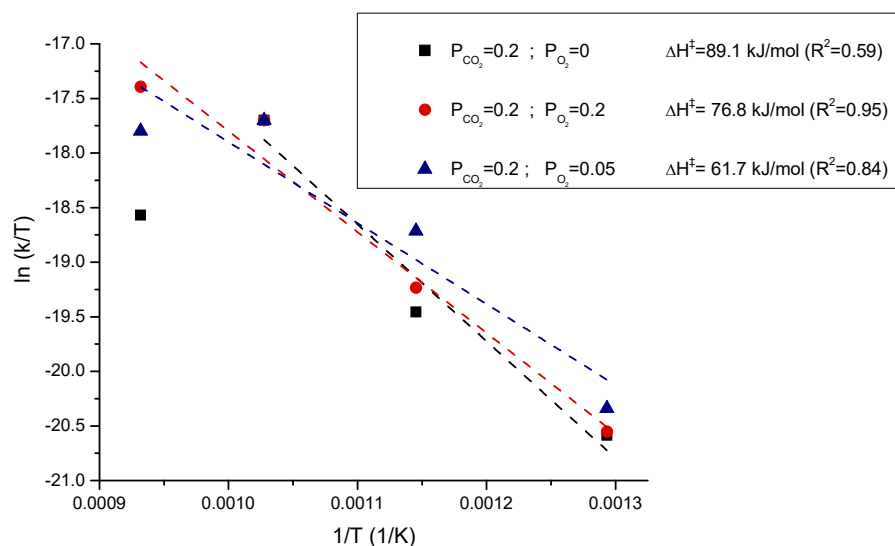


Figura 4.33. Gráfico tipo Eyring de $\ln(k/T)$ vs $1/T$ para las diferentes P_{O_2} (líneas punteadas) utilizando los datos obtenidos del modelo Jander-Zhang (puntos).

Cabe destacar que para los ajustes obtenidos del modelo de Eyring, se obtuvo un bajo valor del coeficiente de determinación R^2 , indicando una baja linealidad del ajuste. Esto puede estar asociado al hecho de que para realizar el ajuste al modelo Jander-Zhang se tomaron en consideración todos los datos de la isoterma. Durante todo el intervalo de tiempo considerado, no solo ocurre el proceso de captura, también tienen lugar los procesos de reducción del Co y Fe, específicamente para el caso en ausencia de oxígeno, que presenta el menor valor de R^2 . Como el modelo solo considera una captura donde ninguno de los cationes cambia su estado de oxidación (ver Apéndice I), esto puede sugerir que no sea completamente adecuado para la captura en el compuesto Fe₃O cuando se presenta reducción de los cationes. Además, las variaciones de la capacidad calorífica específica, la cual cambia en función de la composición del Fe₃O (que a su vez varía en cada temperatura) también puede influir en el comportamiento observado.

En este capítulo se evaluó la influencia que la adición de Fe, Ni o Cu genera en las capacidades de captura de CO₂ del NaCoO₂ a altas temperaturas en distintas condiciones fisicoquímicas. La caracterización de los materiales sintetizados mostró que los iones Fe, Ni y Cu se incorporan parcialmente en el NaCoO₂, localizándose principalmente en la superficie

de las partículas, además la adición de los iones no modifica sustancialmente las propiedades morfológicas del NaCoO_2 . Cuando la captura de CO_2 fue evaluada en condiciones de atmósfera saturada a altas temperaturas, se encontró que únicamente el Fe incrementa la captura del CO_2 en el NaCoO_2 mientras que el Ni y Cu la disminuyen. Este comportamiento se asoció a las variaciones químicas y estructurales (introducción de los cationes en la red del NaCoO_2) producidas por la adición de los cationes metálicos. Además, debido a la electronegatividad y estados de oxidación de los cationes, las densidades de carga $M_{\frac{8}{3}}O$ (donde $M = \text{Fe}, \text{Ni}$ o Cu) y $O_{\frac{8}{3}}\text{Na}$ cambiaron en función del catión adicionado. En particular, la densidad de carga del enlace $O_{\frac{8}{3}}\text{Na}$ incrementó con la adición de Ni y Cu, pero disminuyó con Fe, ocasionando que el compuesto con Fe presentara una mayor disponibilidad de oxígeno para ser liberada, así como una mayor movilidad de átomos de Na durante el proceso de quimisorción. De acuerdo con los resultados anteriores, únicamente el Fe mejoró la captura de CO_2 en el NaCoO_2 , por lo que se procedió a evaluar el efecto del contenido de Fe en el NaCoO_2 durante la captura de CO_2 a altas temperaturas. En el compuesto Fe20, la mayor parte de Fe se localizó en la superficie de las partículas, mientras que en el Fe10 y Fe30, el Fe se incorporó principalmente en la estructura del NaCoO_2 . La captura máxima de CO_2 incrementó en función del contenido de Fe. Como el compuesto Fe20 presentó los mayores incrementos de peso en el análisis dinámico, se realizaron análisis isotérmicos con él. La caracterización de los productos de estos análisis mostró que durante el proceso de quimisorción se forman como Na_2CO_3 , óxidos de Co y de Fe como productos, donde los metales se reducen en función de la temperatura, liberando O_2 como consecuencia de la reducción. Esta liberación de oxígeno mejora la quimisorción de CO_2 logrando una mayor eficiencia de captura que en el NaCoO_2 . La entalpía de activación calculada mostró que la adición de Fe al NaCoO_2 redujo la dependencia de la temperatura del proceso de quimisorción de CO_2 . Posteriormente, se evaluó el efecto de la presencia de O_2 durante la captura de CO_2 en condiciones de atmósfera saturada únicamente en los compuestos con Fe. La quimisorción fue siempre mayor a la obtenida en ausencia de oxígeno y esta incrementó en función del contenido de Fe. La entalpía de activación calculada para este proceso mostró que la presencia de oxígeno genera un incremento de la dependencia de la temperatura en el proceso de quimisorción. Además, al caracterizar los productos de este proceso se encontró que el Fe funciona como una especie catalítica intermediaria que realiza un triple proceso

cíclico de reducción-disociación de O_2 -oxidación que promueve una mayor quimisorción de CO_2 . Posteriormente, se realizaron análisis de regenerabilidad en los que se evaluó la capacidad del compuesto Fe_2O_3 para trabajar en ciclos de captura-desorción. Se encontró que el compuesto puede trabajar en estos ciclos siempre que se utilice oxígeno durante los procesos de captura y desorción para promover la captura de CO_2 y regenerar la fase de cobaltato de sodio. Una vez que se estudió la influencia del Fe en la captura en condiciones saturadas de CO_2 , se procedió a evaluar la captura utilizando bajas P_{CO_2} para simular condiciones reales de captura. En general, se observó que la quimisorción de CO_2 se vio disminuida con la disminución de la P_{CO_2} . Cuando se adicionó oxígeno durante el proceso, se observó que este mejora la quimisorción únicamente a temperaturas mayores o iguales a $700\text{ }^\circ C$, pues a temperaturas menores de $700\text{ }^\circ C$, el oxígeno inhibe parcialmente la quimisorción de CO_2 al competir por los sitios activos de adsorción. Al calcular las entalpías de activación, se encontró que la disminución de la P_{CO_2} ocasiona que la reacción se vuelva más dependiente de la temperatura.

Como se mencionó en el Capítulo 1, en condiciones reales de captura, además de utilizar bajas P_{CO_2} , los flujos de gas también contienen otros gases. Por ejemplo, los gases resultantes de producción de syngas, contienen por lo general mezclas de $CO-CO_2$, donde es necesaria la separación de los óxidos de carbono. En este sentido, la oxidación y posterior quimisorción de CO utilizando cerámicos alcalinos es una opción viable para el desarrollo de nuevos sistemas de separación donde se generen mezclas de $CO-CO_2$. Por lo tanto, una vez que se observó que los compuestos $M-NaCoO_2$ modifican la captura de CO_2 en el $NaCoO_2$, se procedió a evaluar la influencia de la adición del Fe, Ni y Cu durante el proceso de oxidación-quimisorción de CO en el $NaCoO_2$.

4.3 Oxidación-captura de CO.

El proceso de oxidación-captura de CO se evaluó en un reactor catalítico, así como en una balanza termogravimétrica usando una presión parcial de CO (P_{CO}) de 0.05 y P_{O_2} de 0.03 en un flujo de 60 mL/min balanceado con N_2 tanto en el $NaCoO_2$ como en los compuestos M- $NaCoO_2$. La Figura 4.34 (A) muestra la evolución de la conversión catalítica de CO en función de la temperatura. Todos los compuestos mostraron un comportamiento similar, se observó una conversión inicial de entre 2 y 30 % que decreció gradualmente a 0% a 240 °C. De acuerdo con la caracterización superficial de los compuestos, una parte significativa de los iones Fe, Ni o Cu está localizada en la superficie de las partículas, lo cual podría facilitar la oxidación del CO a temperaturas menores a 200 °C. Cabe destacar que cuando la oxidación se realizó con los compuestos M- $NaCoO_2$, se observaron ciertos desplazamientos de temperatura. La actividad catalítica entre 240 y 690 °C varió en función del ion utilizado como sigue: $Fe > Cu > Ni > Co$, donde la temperatura de máxima conversión pasó de 570 a 696 °C usando los compuestos con Fe y Ni, respectivamente. En el caso de Ni y Cu, este comportamiento puede estar asociado a la formación de vacancias de oxígeno en el $NaCoO_2$, pues como se mostró en las reacciones 4.2 y 4.3, la incorporación de Ni o Cu en el $NaCoO_2$ genera vacancias de oxígeno en la estructura del $NaCoO_2$, las cuales pueden contribuir a la disociación del oxígeno gaseoso y, por tanto, incrementar la actividad catalítica del $NaCoO_2$. En el caso de Fe, la mejora en la oxidación puede estar asociada a un comportamiento similar al presentado durante la captura de CO_2 en presencia de O_2 , donde el Fe es capaz de realizar un triple proceso cíclico donde se reduce (liberando oxígeno), disocia al oxígeno gaseoso y posteriormente se oxida. La Figura 4.34 (B) presenta los análisis termogravimétricos dinámicos de la captura de CO- O_2 . Para $NaCoO_2$, se observó un incremento continuo de peso, equivalente a 3.3 %, entre 180 y 800 °C asociado a la quimisorción del CO_2 producido por la oxidación del CO. Después de 800 °C, se observó el proceso de descarbonatación. Los compuestos M- $NaCoO_2$ presentaron un comportamiento similar, donde el máximo incremento de peso fue de 2.9, 2 y 3.6 % para las muestras con Cu, Ni y Fe, respectivamente. Además, el proceso de descarbonatación se vio desplazado hacia mayores temperaturas desde 775 hasta 800 °C para las muestras con Ni y Fe, respectivamente. A temperaturas mayores de 850 °C se observó un último incremento de peso en todas las muestras, asociado a la

fundición de la capa de carbonatos de CO₂ que promueve la captura antes de iniciar un segundo proceso de desorción.

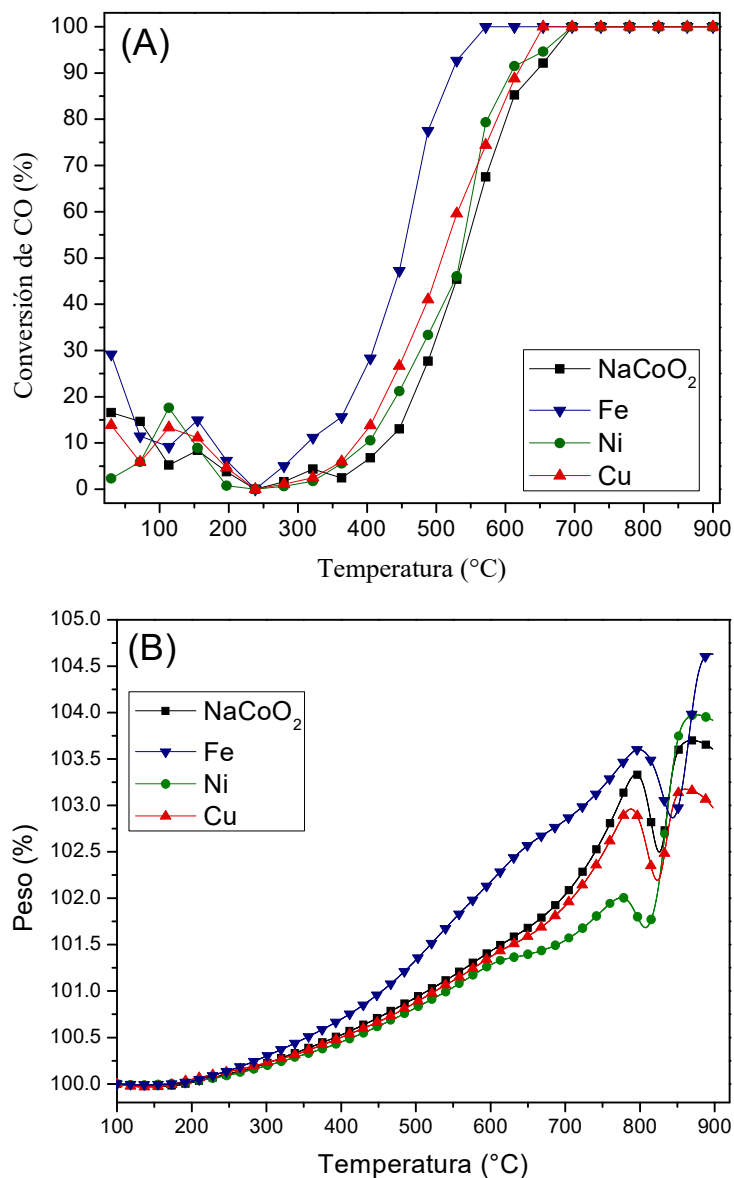


Figura 4.34. Evolución dinámica térmica de la conversión de CO (A) y curvas termogravimétricas dinámicas de la captura de CO-O₂ (B) en el NaCoO₂ y los compuestos M-NaCoO₂, donde el cociente masa/flujo molar de CO utilizado fue de 1493 gcerámico·min·mol_{CO}⁻¹.

De acuerdo con estos resultados, la quimisorción del CO₂ producido por la oxidación de CO presenta la misma tendencia que la captura de CO₂ en condiciones de altas o bajas presiones parciales, donde el compuesto Fe-NaCoO₂ presentó las mayores capturas de CO₂,

mientras que los compuestos con Cu y Ni disminuyeron la capacidad de captura del NaCoO_2 . Además, el compuesto Fe- NaCoO_2 disminuye la temperatura de conversión de CO.

Por lo tanto, se procedió a evaluar el efecto del contenido de Fe en el proceso de oxidación-quimisorción de CO, realizando análisis similares utilizando los compuestos Fe10, Fe20 y Fe30. Los experimentos dinámicos (Figura 4.35 A) mostraron que incluso a temperatura ambiente se presentó oxidación de CO, registrando valores de entre 10 y 30 % de conversión, que como en los experimentos anteriores, decrecieron gradualmente a 0 % a 240 °C. Al igual que en los experimentos anteriores, esta tendencia puede estar asociada a la reducción del Fe o Co localizado en la superficie de los materiales, lo cual puede facilitar la oxidación a temperaturas menores de 200 °C debido a una pequeña liberación de oxígeno. Como en la superficie la disponibilidad de Fe o Co es limitada, existe la reducción gradual de la conversión. Por arriba de 240 °C, la conversión incrementó continuamente en función de la temperatura hasta alcanzar el 100 % de conversión. Al utilizar el NaCoO_2 , la conversión total se alcanzó a 696 °C, y esta temperatura disminuyó en función del contenido de Fe, pasando de 613, 571 y 530 °C para los compuestos con Fe10, Fe20 y Fe30, respectivamente. Estos resultados mostraron que la adición de Fe al NaCoO_2 desplaza la conversión de CO a menores temperaturas, en al menos 83 °C. Cabe destacar que en ausencia de material, la oxidación de CO toma lugar a temperaturas mayores a 250 °C y alcanza una máxima conversión de CO de 30 % a 850 °C, por lo que la presencia de los compuestos Fe- NaCoO_2 promueve la oxidación de CO de manera significativa.¹⁸³

La subsecuente quimisorción del CO_2 producido después de la oxidación fue analizada termogravimétricamente (Figura 4.35 B). Ninguno de los compuestos presentó incrementos de peso por debajo de 200 °C. En contraste, cuando se utilizó una P_{CO_2} de 0.05 (ver Figura 4.27), que es la condición de P_{CO_2} más cercana a las condiciones usadas para la oxidación, la quimisorción de CO_2 comenzó a partir de 100 °C. Los análisis termogravimétricos de oxidación concuerdan con los análisis catalíticos, pues en estos se observó que la conversión de CO comienza alrededor de 240 °C. Por arriba de esta temperatura, el NaCoO_2 , Fe10 y Fe30 presentaron un incremento continuo de peso hasta la temperatura de descarbonatación: 790, 800 y 790 °C, respectivamente. En el caso del compuesto Fe20, el incremento de peso

estuvo claramente dividido en dos etapas: de 200 a 540 °C y de 540 a 770 °C, asociadas a la quimisorción superficial y volumétrica, respectivamente.

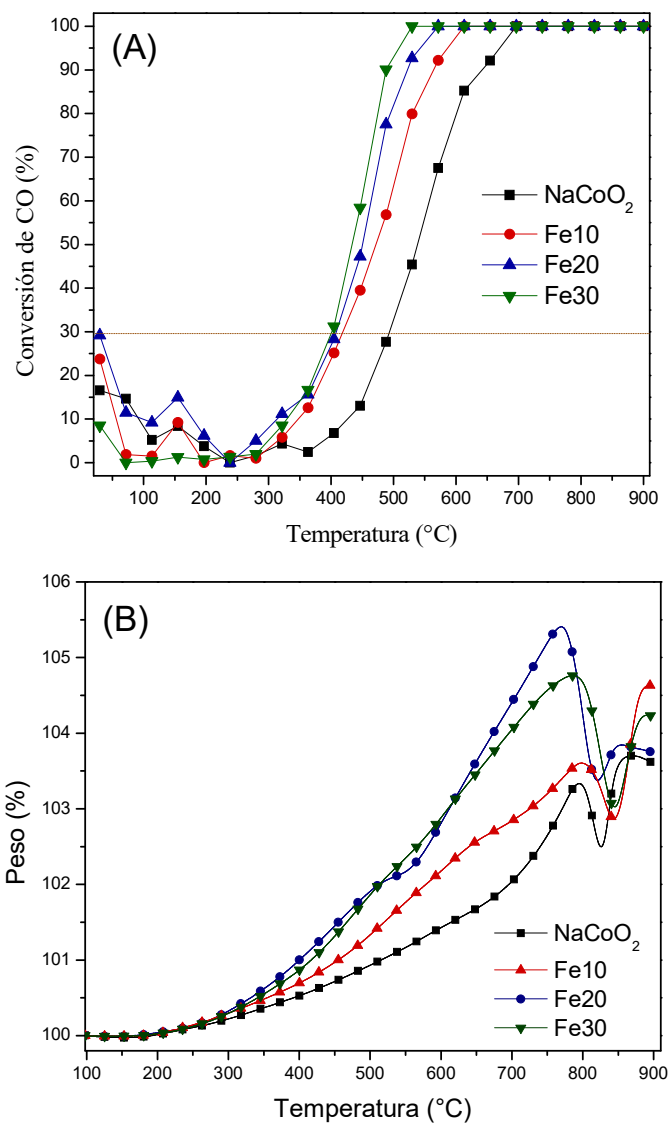


Figura 4.35. Evolución dinámica térmica de la conversión de CO (A) y curvas termogravimétricas dinámicas de la captura de CO-O₂ (B) en el NaCoO₂ y los compuestos Fe-NaCoO₂, el cociente masa/flujo molar de CO utilizado fue de 1493 gcerámico·min·mol_{CO}⁻¹. La línea punteada indica la conversión máxima de CO alcanzada en ausencia de NaCoO₂ o Fe-NaCoO₂.¹⁸³

En general, el compuesto NaCoO₂ presentó los menores incrementos de peso, con una máxima captura de 3.3 %, mientras que las muestras con Fe presentaron mayores incrementos de peso en todo el intervalo de temperatura. El compuesto Fe20 presentó el mayor incremento de peso (5.4 %), mientras que las muestras Fe10 y Fe20 presentaron ganancias de peso de 3.6 y 4.7 %, respectivamente. El hecho de que estos valores fueran cercanos al valor obtenido

utilizando una P_{CO_2} de 0.05, sugiere que la reacción de oxidación en la superficie de la partícula no interfiere con la quimisorción de CO_2 en los materiales.

Como el compuesto Fe30 presentó los mayores valores de conversión de CO a las menores temperaturas, se realizaron análisis isotérmicos entre 300 y 800 °C con esta muestra. La Figura 4.36 (A) presenta los valores de conversión de CO en función del tiempo y la temperatura. La conversión de CO incrementó de 23 a 93% entre 400 y 500 °C, respectivamente, permaneciendo constante hasta el final de cada experimento. A 600, 700 y 800 °C, la conversión fue del 100% durante todo el experimento. Posteriormente, se realizaron los mismos análisis isotérmicos en una balanza termogravimétrica utilizando las mismas condiciones (Figura 4.36 B) para cuantificar la cantidad de CO_2 capturada en cada temperatura.

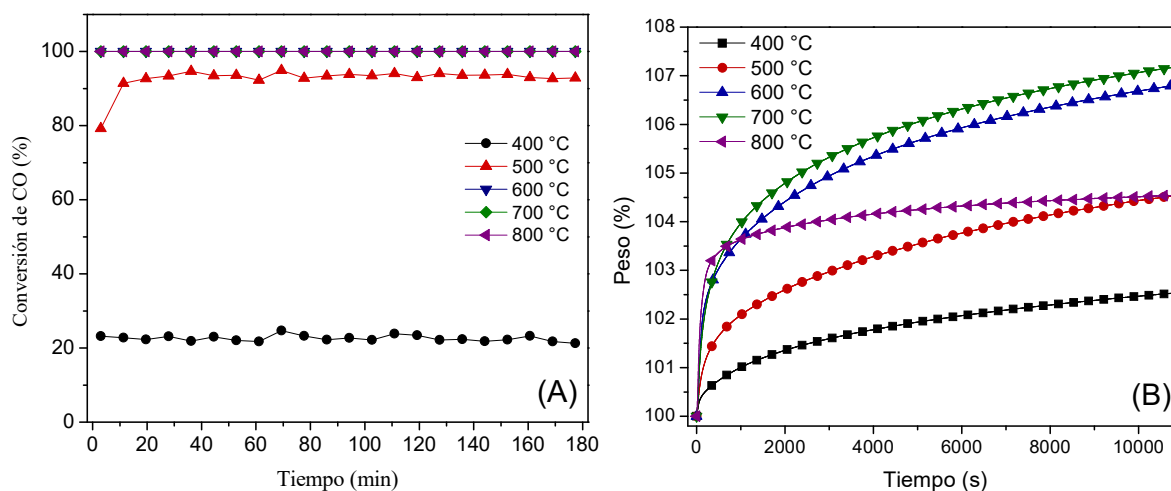


Figura.4.36. Evolución isotérmica de la conversión de CO (A) y curvas termogravimétricas dinámicas de la captura de $CO-O_2$ (B) en el $NaCoO_2$ y los compuestos $Fe-NaCoO_2$. El cociente masa/flujo molar de CO utilizado fue de $1493 \text{ gcerámico}\cdot\text{min}\cdot\text{molCO}^{-1}$

Entre 400 y 700 °C, las curvas presentaron un comportamiento exponencial y ninguna de ellas alcanzó el equilibrio después de 3 horas. Los incrementos finales de peso aumentaron en función de la temperatura desde 2.5 hasta 7.2 % a 400 y 700 °C, respectivamente. A 800 °C, la captura final disminuyó considerablemente, logrando una captura de 4.5 %, indicando un cambio en el equilibrio de captura-desorción.

Para determinar el mecanismo de reacción, los productos de los análisis isotérmicos anteriores fueron caracterizados por DRX (Figura 4.37). A 300 y 400 °C, el único cambio

visible es la reducción de las intensidades de todas las fases observadas. Es decir, $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$, NaFeO_2 , Na_2CO_3 y FeO , las cuales estuvieron presentes en todos los productos hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ con una disminución significativa de las intensidades. A $500\text{ }^\circ\text{C}$, los difractogramas presentaron la formación de Co_3O_4 y Fe_3O_4 , cuyas intensidades tendieron a incrementar (Co_3O_4) o permanecer constantes (Fe_3O_4) a mayores temperaturas. Posteriormente, a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se observó la formación de otro óxido de cobalto, CoO . De acuerdo con estos resultados, la oxidación de CO y su subsecuente quimisorción resultaron en la pérdida de la cristalinidad de la fase prístina en función de la temperatura. La formación del Na_2CO_3 , así como de los óxidos de hierro y cobalto, sugiere que el Fe_3O se carbonata como resultado de la quimisorción del CO_2 producido. Cabe destacar que mientras la fase de $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ desaparece a temperaturas mayores o iguales a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en el NaCoO_2 ,^{159,160} en el Fe_3O la fase se conserva incluso a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

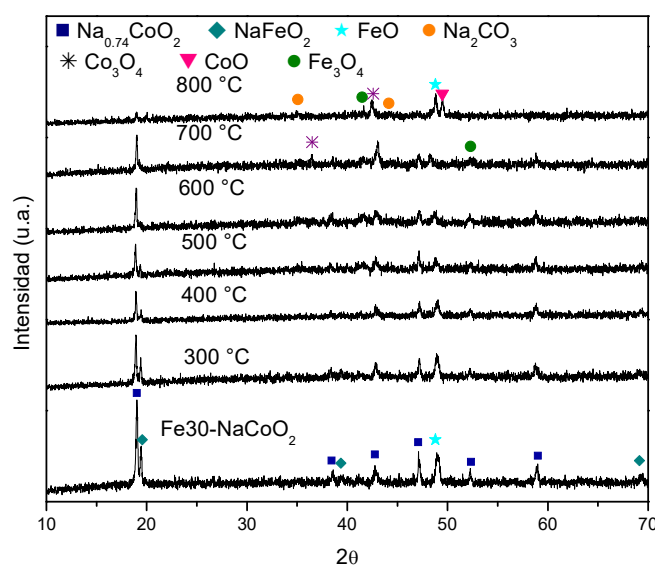


Figura 4.37. Difractogramas de rayos X de los productos de los análisis catalíticos isotérmicos y del compuesto Fe_3O prístino, con fines comparativos.

De acuerdo con estos resultados, el estado de oxidación del Fe parece no reducirse e incluso se conserva la fase original de FeO . Este comportamiento sugiere que el compuesto Fe-NaCoO_2 sigue un mecanismo tipo Mars van Krevelen^{149,151} para el proceso de oxidación de CO , donde el Fe y Co son las especies catalíticas activas. Como se mencionó en el Capítulo 1, en este mecanismo, se forma una delgada capa superficial de metal-oxígeno, donde el CO reacciona con el oxígeno enlazado a la superficie. Cuando este se desorbe como CO_2 , se

genera una vacancia aniónica en la superficie que puede ser ocupada tanto por oxígeno disociado desorbido, como por un átomo del volumen. En este caso, las moléculas de oxígeno deben disociarse en la superficie por el Fe y/o Co, creando una superficie de Fe-O y/o CoO. Una vez que el oxígeno reacciona con el CO, el CO₂ producido es capturado, generando una vacancia aniónica que puede ser sustituida tanto por oxígeno de la estructura como del flujo de gas. En el caso del Fe, el mecanismo iniciaría con una reducción parcial, de +3 a un estado mixto de +3/+2. De acuerdo con los resultados, esta reducción parcial es constante incluso a altas temperaturas. Además, como la mayor parte del Fe está localizada en la superficie del material, puede ser re-oxidado fácilmente. Por otra parte, como el Co se encuentra principalmente localizado en el volumen del material, este tiende a reducir su estado de oxidación gradualmente de +3 a +2. Por lo tanto, la adición de Fe en el NaCoO₂ tiende a estabilizar la reducción de las especies catalíticas evitando en consecuencia la desactivación de los materiales.

Los análisis anteriores mostraron que la adición de Fe, Ni o Cu mejora la capacidad oxidación de CO en el NaCoO₂ al incrementar su capacidad catalítica y disminuir la temperatura en que se alcanza una conversión de CO completa. Sin embargo, únicamente la adición de Fe mejora las capacidades de quimisorción del CO₂ producido mediante la oxidación de CO, pues como en el caso de la captura de CO₂, la adición de Ni o Cu disminuye las capacidades de captura. Como el proceso de oxidación-quimisorción de CO debe considerar las dos etapas del proceso: tanto la oxidación de CO como la quimisorción del CO₂ producido, se puede asumir que el todo el proceso se ve mejorado únicamente por la adición de Fe.

4.3.1 Quimisorción selectiva de CO, CO₂ y O₂.

Una vez que se realizaron experimentos de quimisorción y catalíticos con el CO₂ y el CO individualmente a bajas presiones parciales ambos óxidos fueron analizados juntos (en ausencia o presencia de oxígeno) tanto en el NaCoO₂ como en el Fe₃₀ para analizar la selectividad y mecanismo de captura de diferentes gases en los compuestos. Se realizaron diferentes análisis catalíticos y termogravimétricos utilizando mezclas de CO-CO₂ y CO-CO₂-O₂. La Figura 4.38 muestra los experimentos realizados usando la mezcla de CO-CO₂

en el NaCoO_2 y el Fe_3O_4 . Los termogramas de ambos compuestos (Figura 4.38 A) presentaron un decremento a temperaturas menores de $100\text{ }^\circ\text{C}$ asociado a una deshidratación inicial. Posteriormente, entre 110 y $420\text{ }^\circ\text{C}$, el Fe_3O_4 mostró un pequeño incremento de peso (1.2%). Por el contrario, el NaCoO_2 , no presentó ningún cambio hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$, donde se observó un decremento de peso de 5.5% . A partir de $450\text{ }^\circ\text{C}$, los termogramas mostraron un comportamiento similar, donde se observó otro ligero incremento de peso entre 450 y $600\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, la desorción se observó a 770 y $790\text{ }^\circ\text{C}$ en el NaCoO_2 y el Fe_3O_4 , respectivamente. La evolución de los gases usando el NaCoO_2 (Figura 4.38 B) muestra que el CO se consumió parcialmente entre 280 y $500\text{ }^\circ\text{C}$, produciendo CO_2 . En ese mismo intervalo de temperatura, el análisis termogravimétrico mostró un decremento de peso del orden de 6% . De esta manera, el NaCoO_2 debe estar catalizando la oxidación de CO utilizando los átomos de oxígeno de la estructura cristalina. Esta liberación de oxígeno debe producir una reducción parcial del cobalto. El CO_2 producido parece no quimisorberse, pues en la evolución de los gases aparece como un exceso. Sin embargo, de acuerdo con la relación estequiométrica necesaria para la oxidación de CO (reacción 1.11) y a los decrementos experimentales de CO obtenidos, los incrementos de CO_2 entre 300 y $450\text{ }^\circ\text{C}$ debieron haber sido mayores. De esta manera, una pequeña parte del CO_2 producido debe estar capturándose en el material. A temperaturas mayores de $500\text{ }^\circ\text{C}$ las evoluciones del CO y CO_2 variaron aleatoriamente. Sin embargo, el termograma mostró un incremento de peso de 3.4% entre 640 y $780\text{ }^\circ\text{C}$. Este incremento de peso puede estar asociado a la captura de CO_2 , la cual es producida en este intervalo de temperatura, como se mostró en la sección anterior (ver Figuras 4.29 y 4.35). A temperaturas mayores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ la concentración de CO_2 se redujo y además se observó la formación de CO . Esta tendencia sugiere que se está llevando cabo un proceso de reducción parcial de CO_2 hacia CO como consecuencia de que los átomos de oxígeno se mantengan en las fases sólidas previamente reducidas.

Cuando se evaluó el compuesto Fe_3O_4 , la evolución de los gases fue similar a la del NaCoO_2 a temperaturas menores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, a mayores temperaturas los análisis fueron significativamente distintos.

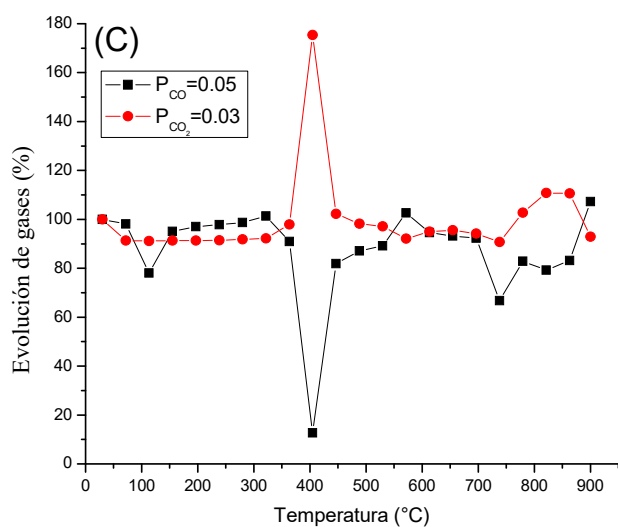
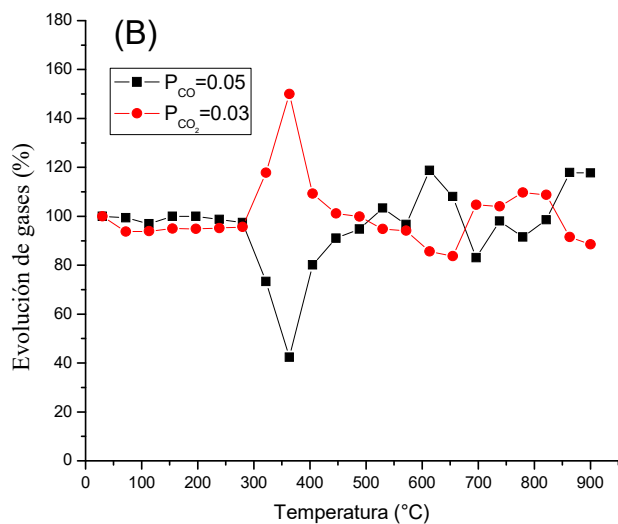
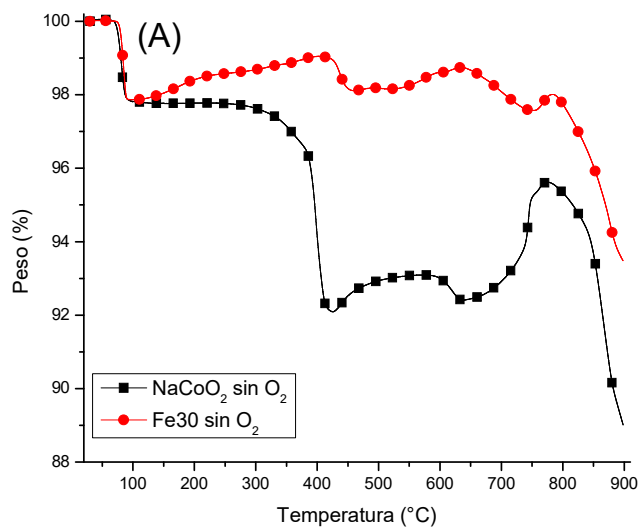
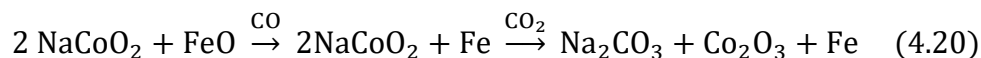


Figura 4.38. Análisis dinámicos termogravimétricos del NaCoO_2 y el Fe_3O_4 (A) y evolución catalítica del CO y CO_2 usando el NaCoO_2 (B) y el Fe_3O_4 (C).

El CO se consumió casi por completo entre 350 y 500 °C, produciendo CO₂ (Figura 4.32 C), no obstante, en el análisis termogravimétrico no se registró una pérdida de peso como en el caso del NaCoO₂. El Fe₃₀ presentó un incremento de peso del orden 1 %. Por lo tanto, un posible mecanismo es que el Fe que se encuentra en la superficie (como FeO) debe estar reduciendo para producir CO₂, el cual se quimisorbe posteriormente en la muestra, de acuerdo con la reacción 4.20:



De acuerdo con estos resultados, la adición de Fe favorece la oxidación-quimisorción de CO en el NaCoO₂. Este comportamiento puede estar asociado a los potenciales de reducción del Fe y Co, pues los potenciales Fe³⁺ → Fe²⁺ (0.77 V) y Fe²⁺ → Fe⁰ (0.44 V) son mayores que el de Co³⁺ → Co⁰ (0.28 V), considerando que el Co³⁺ → Co²⁺ (-0.1 V) tiene un potencial incluso menor. De acuerdo con estos valores, el Fe tiene una mayor tendencia a ser reducido que Co, por lo que es más fácil que el Fe₃₀ done oxígenos de la red para la oxidación de CO que el NaCoO₂, resultando en una mayor producción de CO₂.

Cuando se agregó oxígeno a la mezcla, tanto la captura como el comportamiento catalítico de ambas muestras cambiaron (Figura 4.39). Los termogramas de ambos compuestos (Figura 4.39 A) presentaron un comportamiento similar. En el caso del NaCoO₂, se observó un incremento continuo de peso a partir de 350 °C hasta la temperatura de descarbonatación a 835 °C. Para el compuesto Fe₃₀, el incremento de peso fue continuo desde 100 hasta 815 °C. En este caso, el incremento se pudo dividir en dos etapas, asociadas a la quimisorción superficial (100 a 320 °C) y volumétrica (320 a 815 °C). A partir de 815 °C se observó el proceso de descarbonatación. Por otra parte, ambos compuestos presentaron el proceso de oxidación en el mismo intervalo de temperatura, comenzando a 360 °C y alcanzando una conversión completa alrededor de 560-600 °C. Por su parte, la producción de CO₂ fue significativamente mayor en ambos sistemas, detectando porcentajes de alrededor de 20 %, mientras que el consumo de oxígeno fue de 78 y 89 % para NaCoO₂ y Fe₃₀, respectivamente. Los análisis termogravimétricos mostraron incrementos de peso en ambos casos, donde el compuesto Fe₃₀ presentó incrementos de peso mayores en todo el intervalo evaluado.

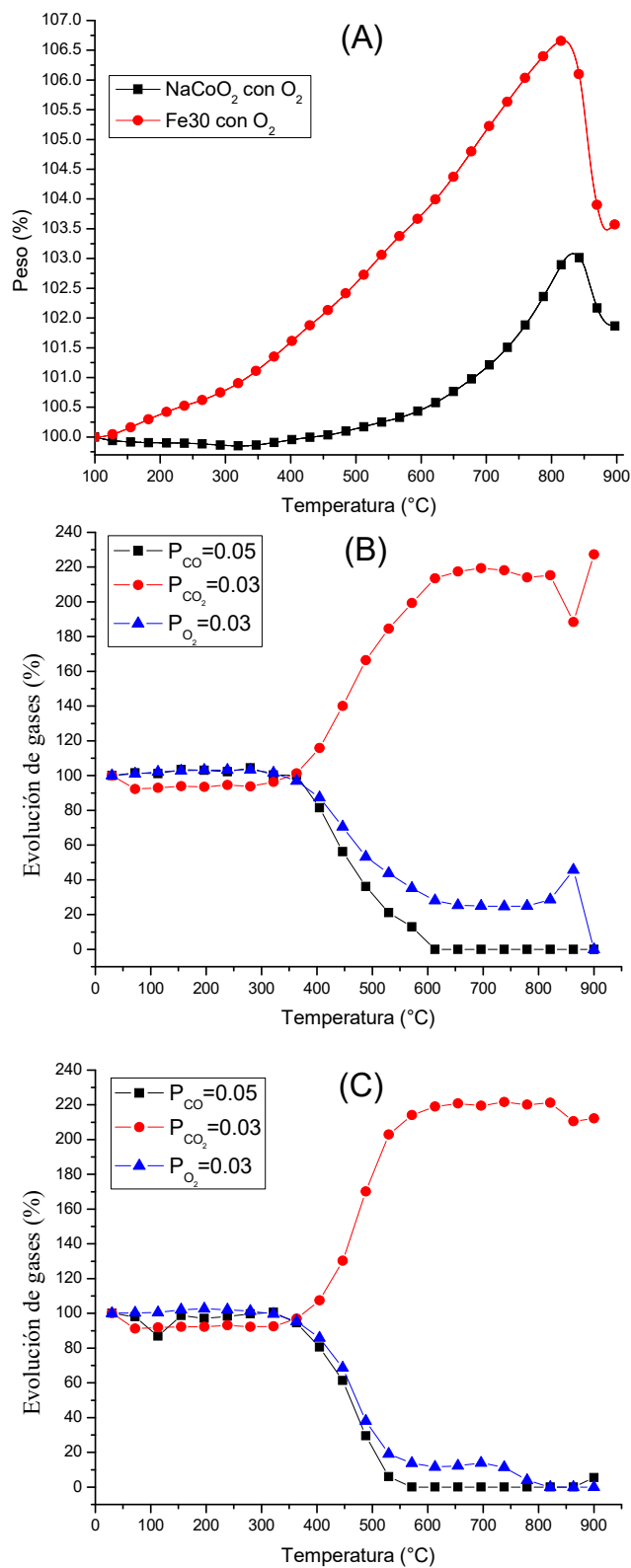


Figura 4.39. Análisis dinámicos termogravimétricos del NaCoO₂ y el Fe₃O₄ (A) y evolución catalítica del CO, CO₂ y O₂ usando el NaCoO₂ (B) y el Fe₃O₄ (C).

Estos resultados mostraron que, en presencia de oxígeno, ambos cerámicos son capaces de realizar la oxidación de CO, con el Fe30 presentando siempre una mayor captura del CO₂ generado. De esta manera, el Fe facilita la disociación del oxígeno para la formación del CO₂ y de los carbonatos correspondientes, a través del mecanismo de reacción Mars van Krevelen.^{149,151}

Los análisis anteriores evaluaron la capacidad del NaCoO₂ y el Fe30 para realizar la oxidación de CO (en presencia o ausencia de O₂) cuando se encuentra presente CO₂ en el flujo. Estos resultados mostraron que, en ausencia de O₂ la oxidación de CO se lleva a cabo únicamente entre 280 y 500 °C, mostrando mayores valores de conversión para el compuesto Fe30. Además, si bien se observaron ligeros incrementos de peso asociados tanto al CO₂ del flujo (en el NaCoO₂) como al CO₂ producido mediante la oxidación de CO, la tendencia general que los análisis termogravimétricos dinámicos mostraron es que la presencia de CO inhibe la captura de CO₂ del flujo en los compuestos evaluados. En presencia de oxígeno, se observó que la presencia de CO₂ en el flujo no inhibe la oxidación de CO, la cual comenzó a partir de 360 °C en ambos compuestos y alcanza la conversión completa a una temperatura de 560 °C. Además, la captura de CO₂ en presencia de los tres gases (CO-CO₂-O₂) tiene capturas máximas similares (del orden de 5 %) a las presentadas para P_{CO₂} de 0.05 (ver Figura 4.27), indicando que, en presencia de oxígeno, ninguno de los dos procesos (captura y oxidación) se ven inhibidos.

Los resultados de las secciones anteriores mostraron que el Fe30 es capaz de funcionar como captor de CO₂ y como promotor de la oxidación-quimisorción, de manera independiente en cada proceso. Sin embargo, en esta sección se mostró que este compuesto puede trabajar como material bifuncional en condiciones reales de captura. Es decir, el es capaz de realizar la oxidación de CO en presencia de CO₂ y posteriormente capturar tanto el CO₂ producido como el presente en el flujo de gas, siempre que haya oxígeno presente, utilizando bajas presiones parciales de los tres gases. Es importante destacar que estos resultados fueron obtenidos para temperaturas medias y altas. No obstante, como se mencionó en el Capítulo 1, existen procesos en los que el CO₂ debe ser capturado a temperaturas menores de 100 °C, por lo que es importante evaluar el proceso de captura de

CO₂ en los compuestos M-NaCoO₂ en estas condiciones, como se muestra en la siguiente sección.

4.4 Captura de CO₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua

De acuerdo con los resultados de las secciones anteriores, tanto el NaCoO₂ como los compuestos Fe-NaCoO₂ son capaces de capturar CO₂ a temperaturas medias y altas (mayores a 200 °C). Sin embargo, estos materiales no son capaces de quimisorber CO₂ a temperaturas menores a 100 °C en condiciones secas. Como se mencionó en el Capítulo 1, la presencia de vapor de agua mejora la capacidad de captura en los cerámicos alcalinos a bajas temperaturas. Por lo tanto, en los siguientes análisis, se evaluó el proceso de quimisorción de CO₂ en el NaCoO₂ y los compuestos M-NaCoO₂, entre 30 y 80 °C, en presencia de vapor de agua.

Inicialmente, para evaluar una posible reacción entre el NaCoO₂ y el vapor de agua, se realizaron isotermas de adsorción-desorción en presencia de vapor de agua en el NaCoO₂ usando N₂ como gas de arrastre (Figura 4.40). Las isotermas realizadas a 30 y 40 °C tuvieron un comportamiento similar, creciendo exponencialmente en función de la HR. A ambas temperaturas se alcanzó un incremento de peso que disminuyó a menos de 0.15 % cuando se disminuyó la HR. A 60 °C, la isoterma presentó un decremento inicial de 1 % entre 0 y 10 % de HR, asociado a una deshidratación inicial. Posteriormente, el peso incrementó gradualmente en 3% hasta 80 %HR. Cuando la HR disminuyó, se registró un decremento de peso, alcanzando una ganancia de peso final del 0.4 %. La isoterma realizada a 80 °C presentó un comportamiento similar a la de 60 °C, sin el decremento de peso inicial. En este caso, la isoterma no presentó un incremento de peso final. La Figura 4.41 muestra las isotermas de adsorción-desorción en presencia de vapor de agua en el NaCoO₂ usando CO₂. Todas las isotermas presentaron un comportamiento exponencial que incrementó con la humedad relativa (HR). Los incrementos de peso observados durante la etapa de adsorción pueden estar atribuidos a la adsorción de CO₂ y/o al vapor de agua en el NaCoO₂. Adicionalmente, los incrementos finales de peso variaron en función de la temperatura entre 30 y 60 °C. A 70 °C, el incremento final de peso fue ligeramente menor que el obtenido a 60 °C. Posteriormente, a 80 °C, el peso final incrementó. Este comportamiento puede estar asociado a la saturación de la superficie, que inhibe a temperaturas mayores de 60 °C que la fisisorción del CO₂ o H₂O continúe. Por otra parte, si se comparan los experimentos realizados en CO₂ con los realizados en N₂ (Figura 4.40), se puede observar que mientras los análisis realizados

con CO_2 alcanzaron incrementos finales de entre 14.6 y 16.1 %, los realizado en N_2 no presentaron incrementos finales de peso significativos, pues esto variaron entre 0.1 y 0.4 %.

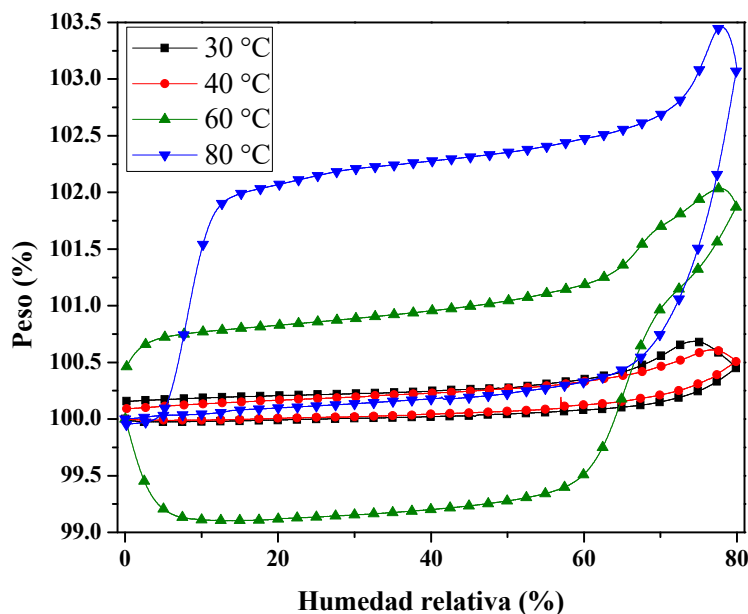


Figura 4.40. Isotermas de adsorción-desorción en presencia de vapor de agua del NaCoO_2 a distintas temperaturas en presencia de N_2 .

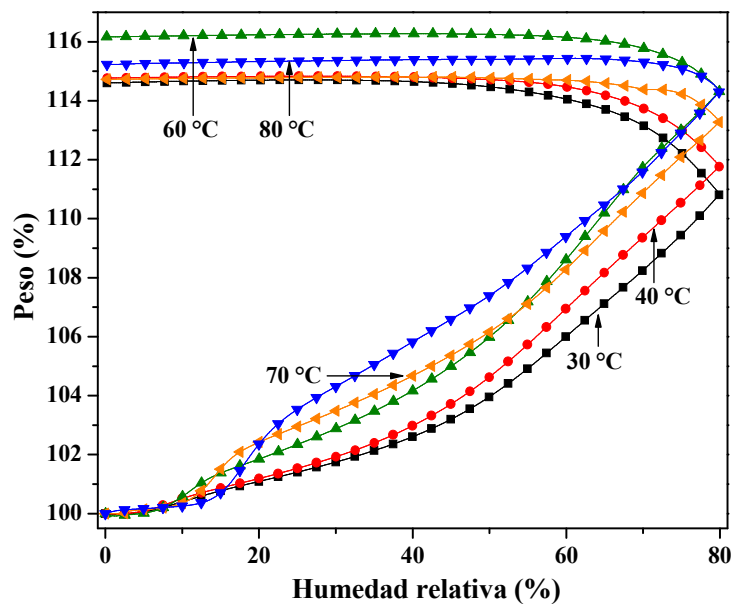


Figura 4.41. Isotermas de adsorción-desorción en presencia de vapor de agua del NaCoO_2 a distintas temperaturas en presencia de CO_2 .

Estos resultados mostraron que la adsorción final depende tanto de la temperatura como del gas de arrastre utilizado, donde el CO_2 incrementó la capacidad de captura. Los incrementos finales de peso pueden estar atribuidos al vapor de agua fisisorbido y/o químicamente capturado (en forma de especies Na-OH o carbonatos ácidos) así como al CO_2 capturado.

La Figura 4.42 muestra las isotermas de captura para el sistema $\text{NaCoO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ realizadas a 40, 60 y 80 °C, usando diferentes HR (20-80 %). Todos los análisis mostraron un comportamiento exponencial, donde las ganancias finales de peso aumentaron en función de la HR.

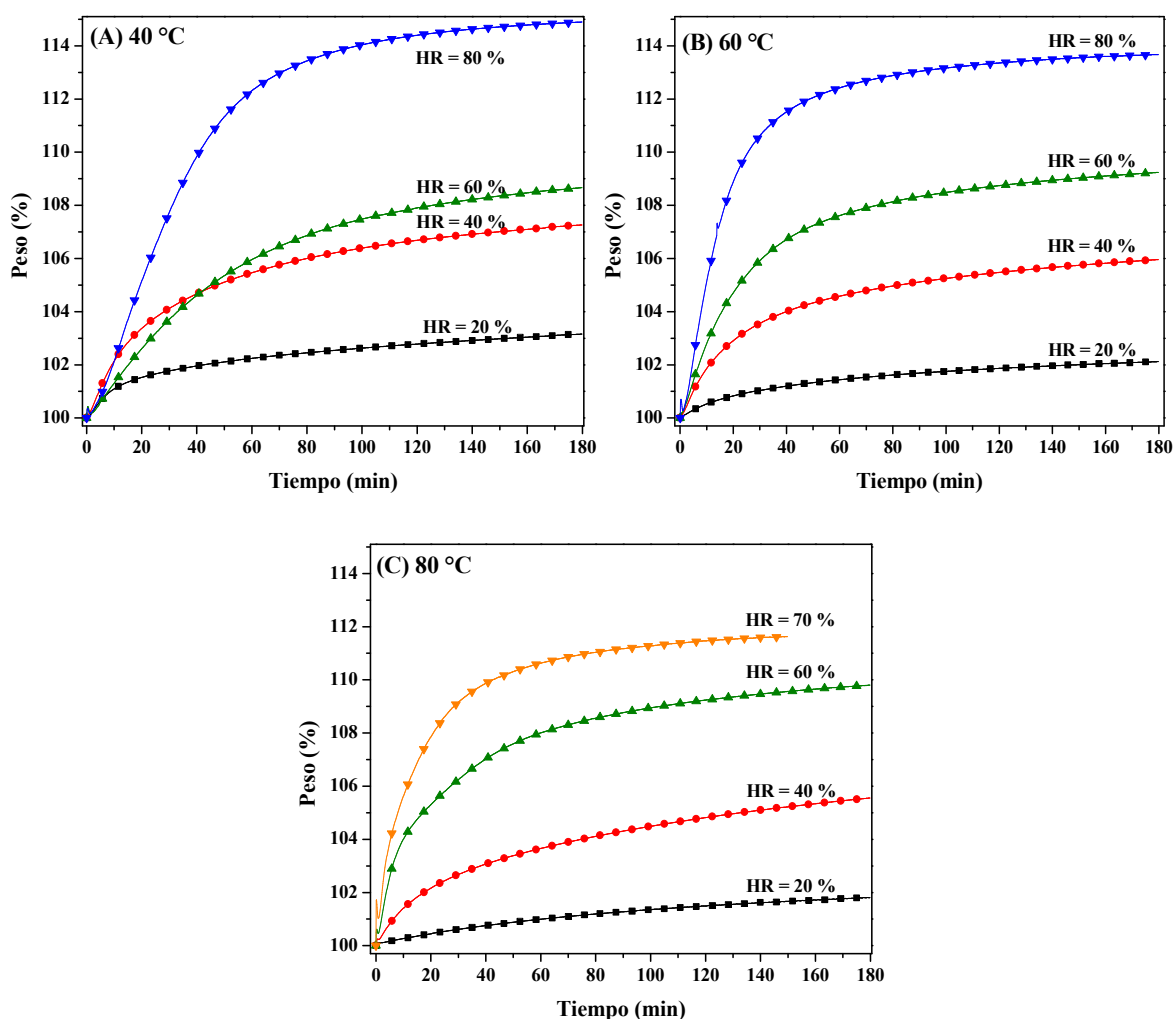
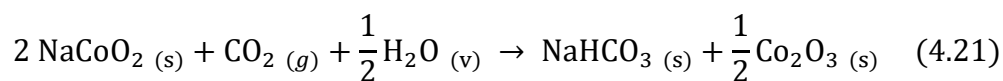


Figura 4.42. Análisis isotérmicos de CO_2 del NaCoO_2 realizados a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C) y HR (20, 40, 60 y 70 u 80 %).

Se pudo observar que la temperatura no influyó de manera importante en el proceso de captura, pues utilizando una HR de 60 %, por ejemplo, los incrementos de peso a 40, 60 y 80

°C fueron de 8.7, 9.2 y 9.8 %, respectivamente, mostrando solo una pequeña variación entre los valores. En contraparte, a 60 °C, los análisis realizados con 20, 40, 60 y 80 % de HR mostraron incrementos finales de peso de 2.1, 5.9, 9.2 y 13.7 %, respectivamente, después de 3 horas, sin alcanzar el equilibrio. De acuerdo con estos resultados, la HR tiene una mayor influencia que la temperatura en los incrementos finales de peso. Además, las ganancias finales de peso tienden a disminuir ligeramente con el incremento de la temperatura, lo cual podría estar asociado a una ligera tendencia a la desorción de las especies fisisorbidas. Al comparar estos resultados con los obtenidos para otros cerámicos de litio o sodio, se puede observar que el NaCoO₂ presenta capturas de CO₂ similares a la del Li₂CuO₂ o Na₂SiO₃ incluso cuando el NaCoO₂ tiene un menor contenido del metal alcalino. Por ejemplo, a 40 °C el Li₂CuO₂⁵⁰ presentó incrementos de peso entre 1 y 20 % cuando la HR se varió entre 20 y 80 %. En las mismas condiciones, el NaCoO₂ presentó incrementos de peso de entre 3 y 15 %. Sin embargo, al aumentar la temperatura, el Li₂CuO₂ presenta mayores incrementos de peso que el NaCoO₂. Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos con el Na₂SiO₃,⁴⁹ se puede observar que si bien este último presentó mayores incrementos de peso a humedades relativas mayores o iguales a 80 %, a HR menores ambos compuestos presentaron incrementos de peso similares, donde el NaCoO₂ presentó una mejor cinética de captura.

Para identificar y cuantificar los productos de los análisis isotérmicos, estos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (IR-ATR) y descomposición por análisis termogravimétrico. La Figura 4.43 muestra los espectros de IR-ATR de los productos isotérmicos obtenidos a 60 °C con diferentes HR. Los espectros fueron similares y se detectó la presencia de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), cuyas bandas de vibración se localizaron a 655, 687, 832, 989, 1031, 1046, 1274, 1452, 1617, 1661, 1926, 2089 y 2444 cm⁻¹ están asociadas a NaHCO₃.¹⁸⁵ A bajas HR las bandas de vibración localizada en 693 cm⁻¹ corresponde al Na₂CO₃, mientras que la localizada en 665 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace Co-O.¹⁸⁵ La presencia de NaHCO₃ sugiere que la quimisorción de CO₂ en el NaCoO₂ en presencia de vapor de agua ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



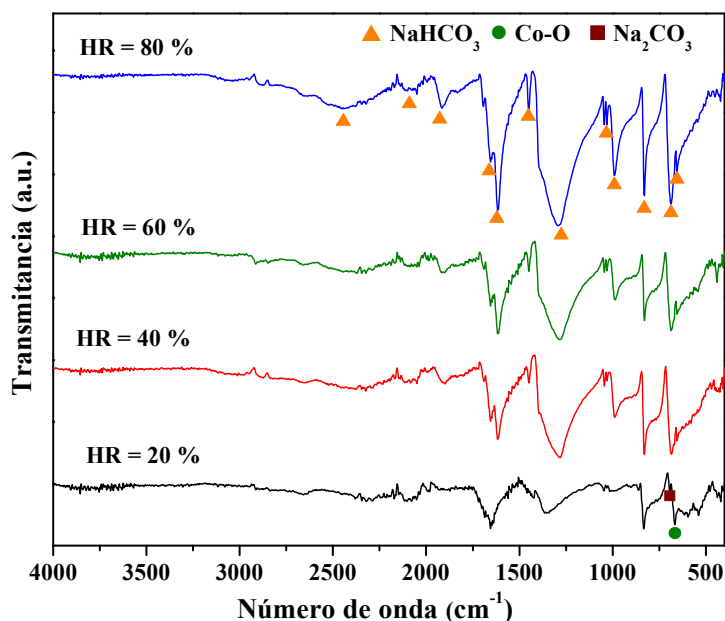
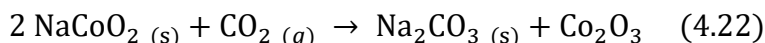


Figura 4.43. Análisis isotérmicos de CO_2 del NaCoO_2 realizados a diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C) y HR (20, 40, 60, 70 y 80 %).

Cabe destacar que la banda asociada al enlace Co-O puede estar asociada tanto a NaCoO_2 que no ha reaccionado como a óxido de cobalto. Para este tipo de cerámicos alcalinos, la captura de CO_2 siempre resulta en la formación de carbonatos y el óxido del metal correspondiente (Co_2O_3 en este caso). Como se comprobó en las secciones anteriores, el NaCoO_2 no captura CO_2 a temperaturas menores a 200 °C en condiciones secas. Sin embargo, estos resultados muestran que la presencia de vapor de agua activa la quimisorción de CO_2 a bajas temperaturas formando no solo NaHCO_3 sino también Na_2CO_3 :



Por otra parte, se pueden mencionar dos aspectos sobre las reacciones propuestas: i) de acuerdo con la reacción 4.21, la formación de NaHCO_3 implica que el NaCoO_2 puede capturar el doble de CO_2 del que se puede capturar mediante la formación de Na_2CO_3 y ii) como se mostró en las secciones anteriores, el Co se reduce parcialmente durante el proceso de carbonatación a altas temperaturas, liberando oxígeno. En este caso, se asumió que el Co no varió su estado de oxidación, pues la captura se realizó a temperaturas menores a 100 °C en una atmósfera oxidante, por lo que no se esperaría la reducción de ningún metal.

Posteriormente, los productos fueron térmicamente descompuestos bajo un flujo de N₂ en una balanza termogravimétrica para determinar la cantidad de CO₂ capturado como NaHCO₃ y Na₂CO₃. La Figura 4.44 muestra las curvas de las descomposiciones, así como las derivadas correspondientes de las isoterms evaluadas a 40 °C a distintas HR. Las curvas mostraron diferentes pérdidas de peso. Inicialmente, las muestras presentaron un doble decremento entre 60 y 140 °C que está asociado a los procesos de deshidratación y descomposición del NaHCO₃ (reacción 4.23). En el mismo intervalo de temperatura, las derivadas de las curvas muestran dos picos correspondientes a los procesos de deshidratación y descomposición de NaHCO₃, cuya intensidad incremento en función de la HR. Además, se pudo observar que la descomposición del NaHCO₃ incrementó en función de la HR, mientras que el proceso de deshidratación disminuyó, indicando una mayor reactividad del vapor de agua y una baja condensación de esta.

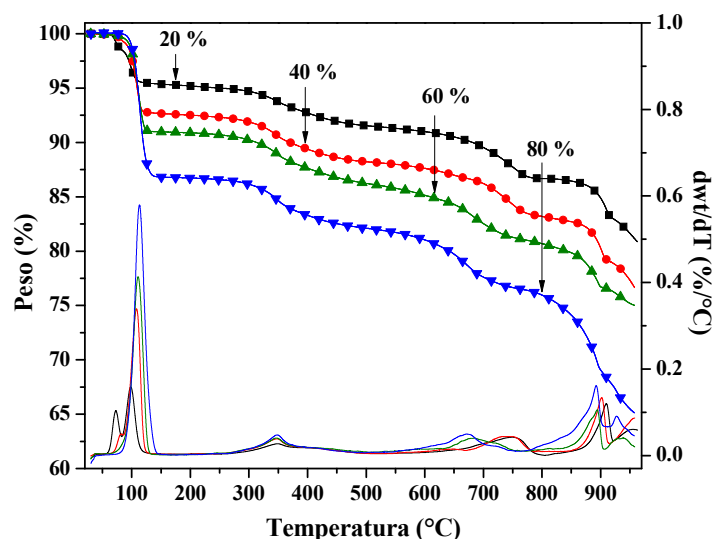
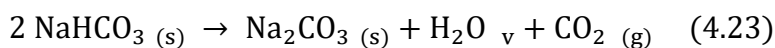
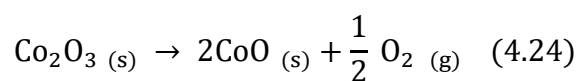


Figura 4.44. Análisis termogravimétricos y las correspondientes derivadas de la descomposición de los productos isotérmicos a 40 °C con diferentes HR (20, 40, 60, 70 y 80 %).

De esta manera, el vapor de agua presente tiende a reaccionar con el NaCoO₂ produciendo NaOH, que consecuentemente reacciona para producir NaHCO₃. Entre 250 y 450 °C, se presentó otro pico en los DTG, el cual se asoció a la deshidroxilación, la cual fue confirmada mediante la segunda pérdida de peso en los termogramas, observada entre 290 y 420 °C. Finalmente, a temperaturas mayores o iguales a 550 °C, las muestras presentaron un

decremento continuo de peso asociado a los procesos de descarbonatación superficial y volumétrica, así como a la reducción del óxido de cobalto, que como se vio en las secciones anteriores, ocurre en este intervalo de temperaturas. Los DTG mostraron una serie de picos a partir de 600 °C que fueron asociados a las descomposiciones de los compuestos mencionados.

El CO₂ fue cuantificado a través de las descomposiciones del NaHCO₃ y del Na₂CO₃. La descomposición de NaHCO₃ ocurrió entre 100 y 110 °C (Figura 4.45 A), mientras que la de Na₂CO₃ ocurrió a temperaturas mayores o iguales a 550 °C (Figura 4.45 B). Los máximos decrementos de peso se obtuvieron a 80 % de HR (12.3-13.2 %), que correspondieron a una captura de entre 2.8 y 3 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}. De acuerdo con la reacción 4.19, estos valores correspondieron a una eficiencia de 37.5 %. Sin embargo, y de acuerdo con los espectros de IR-ATR, parte del NaCoO₂ reaccionó con el CO₂ formando Na₂CO₃, de tal manera que la descomposición del NaHCO₃ solo cuantifica una porción del total del CO₂ capturado (reacción 4.23). La descomposición de Na₂CO₃ fue cuantificada considerando los decrementos de peso ocurridos a temperaturas mayores o iguales a 550 °C. Sin embargo, cabe destacar que a estas temperaturas no solo Na₂CO₃ se descompone, pues como se mencionó anteriormente, el óxido de cobalto se reduce bajo estas condiciones, liberando oxígeno. Por lo tanto, si todo el cobalto se reduce de Co₂O₃ a CoO, los decrementos de peso corresponden tanto al CO₂ desorbido como al oxígeno liberado:



Esta cuantificación se muestra en la Figura 4.45 B. En este caso, el CO₂ cuantificado no siguió una tendencia clara como en el caso anterior. Las descomposiciones variaron entre 1.5 y 3.7 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}. A pesar de que no todo el CO₂ pudo ser cuantificado, la quimisorción de CO₂ en el NaCoO₂ se ve mejorada por la presencia de vapor de agua a bajas temperaturas, comparado con la quimisorción en condiciones secas, que ocurre a temperaturas mayores o iguales a 200 °C. Si se compara la capacidad de captura del NaCoO₂ a bajas temperaturas en condiciones húmedas con la de otros cerámicos de Li y Na, esta es similar a la de Li₂CuO₂, Na₂ZrO₃ y Na₂SiO₃, cuyas máximas capturas reportadas a las condiciones evaluadas fueron de 6.7, 5.4 y 4.6 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}, respectivamente (ver Tabla 1.1).^{46,49,50}

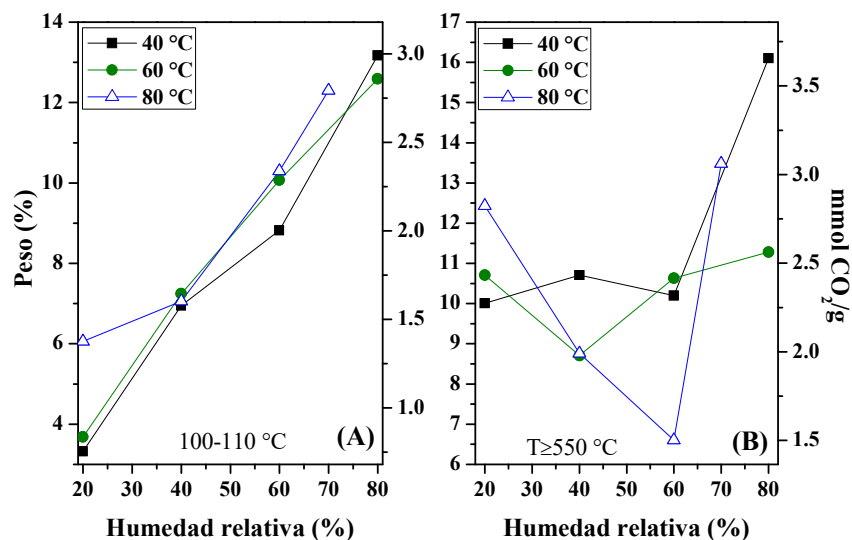


Figura 4.45. Cuantificación del CO₂ desorbido durante los análisis termogravimétricos a partir del NaHCO₃ entre 100 y 110 °C (A), y a partir del Na₂CO₃ a temperaturas mayores o iguales a 550 °C (B) para los productos de las isotermas realizadas a diferentes temperaturas y HR.

4.4.1 Pruebas de regenerabilidad a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua

Como en el caso de altas temperaturas, el proceso de descarbonatación para realizar procesos cíclicos de captura-desorción también fue investigado al variar la HR, la temperatura, así como los flujos de gas (Figura 4.46).

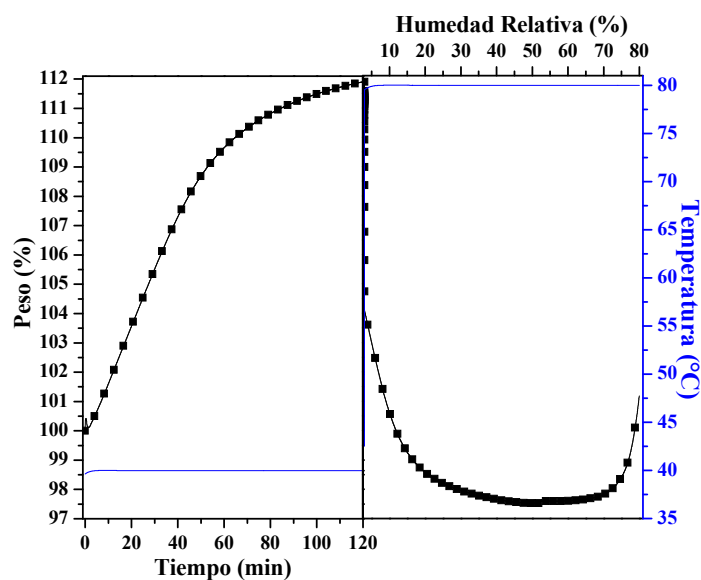


Figura 4.46. Análisis de carbonatación-descarbonatación realizados en CO₂ (40 °C y 80 % de HR por 2 h) y N₂ (80 °C y HR variable de 0 a 80 %), respectivamente.

Inicialmente el NaCoO_2 fue carbonatado isotérmicamente a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y 80% de HR usando CO_2 como gas de arrastre, pues de acuerdo con los resultados anteriores esas son las mejores condiciones de captura. Después de dos horas, se observó un incremento de peso de 11.9% . Posteriormente, la muestra carbonatada fue expuesta al siguiente flujo: N_2 y 3% de HR mientras la temperatura se incrementaba hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$, donde se observó que la muestra presentó un decremento repentino de peso de 7.8% . Una vez que la temperatura fue de $80\text{ }^\circ\text{C}$, esta se mantuvo constante y la HR se incrementó de 3 a 80% utilizando una rampa de rapidez de $0.5\%/ \text{min}$. En esta etapa, se observó un decremento de peso de 4.1% . A partir de este experimento, se pudo observar que se obtuvo una desorción total cuando la HR fue de 11.8% , sugiriendo que el compuesto NaCoO_2 puede operar en ciclos de captura-desorción a bajas temperaturas. Además, la pérdida de peso en exceso puede estar atribuida a una hidratación o carbonatación previa del NaCoO_2 producida antes del análisis.

Posteriormente, se realizó un análisis cíclico de captura-desorción, con condiciones específicas de carbonatación ($40\text{ }^\circ\text{C}$ y 80% de HR en flujo de CO_2 por dos horas) y descarbonatación (3% de HR hasta alcanzar $80\text{ }^\circ\text{C}$ y después un incremento gradual de la HR hasta 10% en flujo de N_2). La Figura 4.47 muestra el comportamiento cíclico del NaCoO_2 . En el primer ciclo, se obtuvo un incremento de peso de 12% seguido de una desorción completa que incluso fue mayor a la carbonatación.

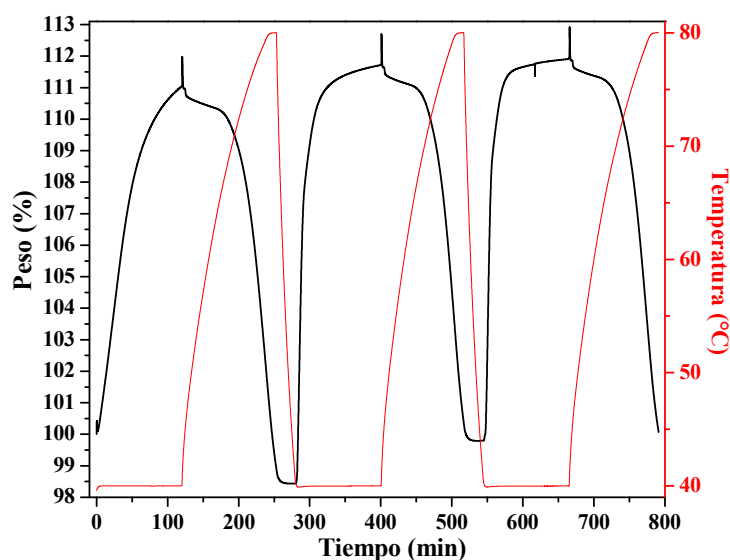
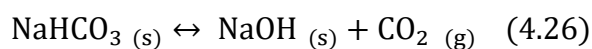
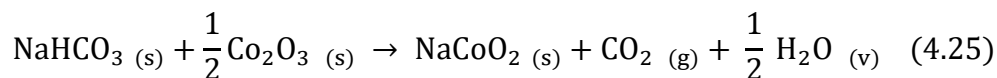


Figura 4.47. Análisis cíclico de captura-desorción en CO_2 ($40\text{ }^\circ\text{C}$ y 80% de HR por 2 h) y N_2 ($80\text{ }^\circ\text{C}$ y HR variable de 0 a 10%), respectivamente para el NaCoO_2 .

Como se mencionó previamente, esto puede estar atribuido a una hidratación o carbonatación previa. En el segundo ciclo, la carbonatación incrementó a 14.3 %, sin embargo, la desorción no fue completa (12.9 %), lo cual puede ser asociado a una regeneración incompleta del NaCoO₂. En el tercer ciclo se observó un comportamiento similar donde la carbonatación se vio reducida (13.1 %).

El producto de los análisis cíclicos fue posteriormente caracterizado mediante DRX y espectroscopia IR-ATR para determinar la estructura final de la muestra. El difractograma (Figura 4.48 A) mostró que la fase de Na_{0.74}CoO₂ está presente después de los tres ciclos de carbonatación-descarbonatación con una pérdida de cristalinidad importante. Como DRX solo proporciona información sobre el volumen de los productos, se realizó un análisis más cualitativo y superficial. El espectro de IR-ATR (Figura 4.48 B) mostró la presencia de diferentes bandas de vibración, las cuales se atribuyeron a especies carbonato e hidroxilo. Las bandas localizadas en 698, 833, 881, 1042, 1362, 1442, 1658, 1729, 2097 y 2351 cm⁻¹ corresponden a los enlaces C-O y C=O asociados al NaHCO₃ y Na₂CO₃, cuyas bandas deben estar convolucionadas. La banda de vibración localizada en 671 cm⁻¹ corresponde al enlace Co-O. Además, se identificaron distintas bandas de vibración en 611 y 3300 cm⁻¹, las cuales corresponden a las especies Na-O y O-H, respectivamente. Estos análisis sugieren que los ciclos de carbonatación-descarbonatación tienen lugar de acuerdo con las reacciones 4.21 y 4.22. Sin embargo, como la descomposición del Na₂CO₃ puede ocurrir solo a temperaturas mayores a 600 °C, la etapa de descarbonatación debe llevarse a cabo únicamente mediante la descomposición del NaHCO₃ a Na₂CO₃. Si esta descomposición ocurre como se propuso en la reacción 4.23, la mayor parte del producto analizado debería ser Na₂CO₃ y de esta manera el NaCoO₂ se desactivaría rápidamente, lo cual no fue observado en el análisis cíclico. Por lo tanto, la etapa de descarbonatación debe estarse llevando a cabo mediante las siguientes reacciones:



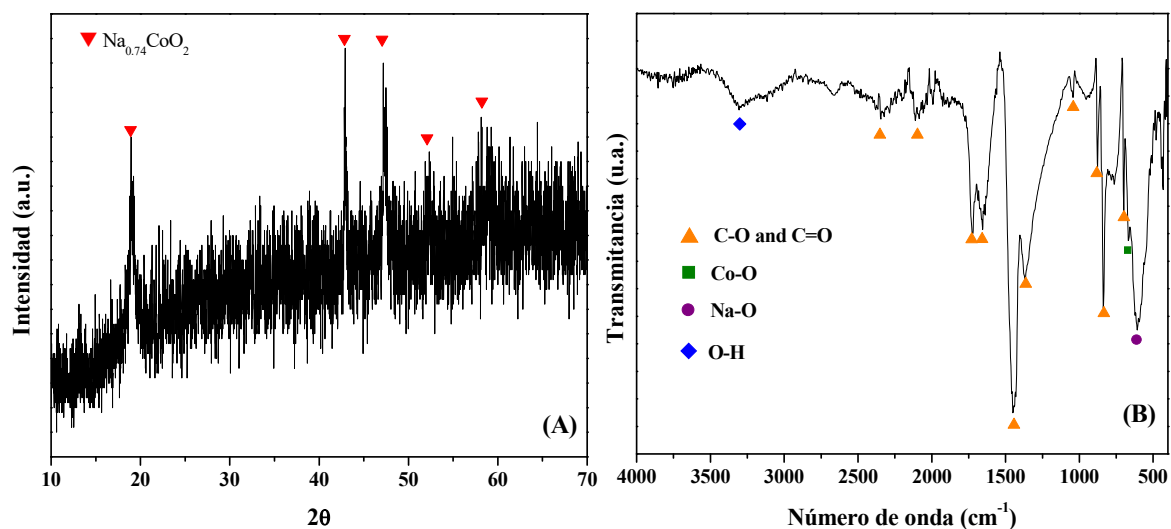
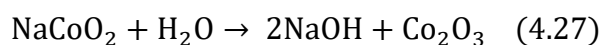


Figura 4.48. Difractogramas de rayos X (A) y espectros IR-ATR (B) del producto de los análisis cíclicos de captura-desorción a bajas temperaturas para el NaCoO_2 .

La reacción 4.25 es la reacción opuesta al proceso de carbonatación (ver reacción 4.21) y si la etapa de descarbonatación ocurriera así, el producto de los análisis cíclicos debería ser NaCoO_2 en su mayoría y vapor de agua. Por otra parte, la reacción 4.26 propone que la descarbonatación y los subsecuentes procesos de captura ocurren solo mediante NaHCO_3 y una fase intermediaria, hidróxido de sodio (NaOH). Por lo tanto, para determinar proceso de reacción más factible, se calcularon algunas propiedades termodinámicas para las carbonataciones del NaCoO_2 y el NaOH (reacciones 4.25 y 4.26), así como para el proceso de hidroxilación:



La Figura 4.49 muestra las entalpías de reacción (ΔH) de las reacciones 4.25 a 4.27, mostrando que todas ellas corresponden a procesos exotérmicos. Por otra parte, de acuerdo con las energías libres de Gibbs (ΔG), la hidroxilación del NaCoO_2 no es espontánea, mientras que la carbonatación en presencia de vapor de agua es estable hasta 237°C . Este resultado concuerda con los análisis previos, en los que se encontró que NaHCO_3 se forma como producto de la carbonatación. Por lo tanto, la descomposición de NaHCO_3 corresponde a la reacción 4.26 en ausencia de vapor de agua, donde el equilibrio de reacción debe estar invertido. Además, este proceso es más estable y necesita menos energía para ser llevado a

cabo que la reacción 4.25 de acuerdo con las ΔG calculadas. Por lo tanto, la fase de NaCoO_2 que se observó mediante XRD debe corresponder a NaCoO_2 que no reaccionó.

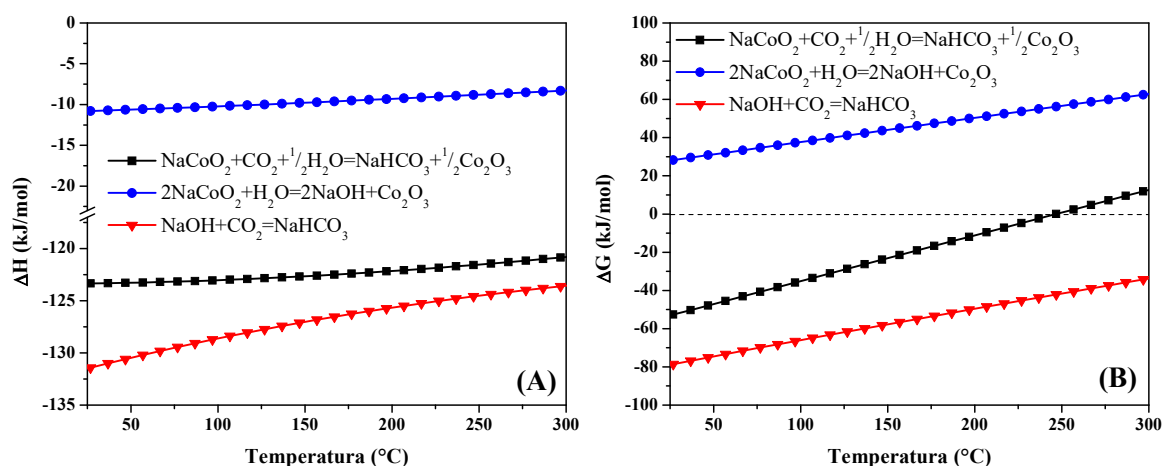


Figura 4.49. Propiedades termodinámicas calculadas para las posibles reacciones de carbonatación del NaCoO_2 en presencia de vapor de agua. (A) entalpía de reacción y (B) energía libre de Gibbs.

De esta manera, el proceso cíclico de captura-desorción a bajas temperaturas en el NaCoO_2 se lleva a cabo mediante la formación y descomposición del NaHCO_3 hacia NaOH y CO_2 (reacción 4.26). Si bien se ha reportado que el proceso cíclico de carbonatación-descarbonatación puede llevarse a cabo en distintos cerámicos alcalinos, este no ha sido reportado previamente a bajas temperaturas (menores a $100\text{ }^\circ\text{C}$). Por lo tanto, el hecho de que el NaCoO_2 presente un buen comportamiento cíclico a bajas temperaturas es importante, pues uno de los objetivos es la aplicación de nuevos captadores de CO_2 a gran escala, donde el comportamiento cíclico es un factor determinante.

4.4.2 Captura de CO_2 a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua en los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$.

El efecto del vapor de agua en la captura de CO_2 a bajas temperaturas fue evaluado en los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$ ($M=\text{Fe}$, Ni y Cu) utilizando las mejores condiciones de captura encontradas para el NaCoO_2 . La Figura 4.50 muestra las isotermas de adsorción-desorción usando flujos de CO_2 y N_2 (solo en el compuesto Fe-NaCoO_2) a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Las isotermas de adsorción presentaron un comportamiento exponencial que tendió a incrementar en función de la HR utilizada. Todos los compuestos $M\text{-NaCoO}_2$ presentaron incrementos de

peso mayores al obtenido para el NaCoO_2 en por lo menos 4.1 %, sin embargo, los incrementos de peso comenzaron a mayores HR. Los compuestos con Ni y Cu presentaron incrementos finales de peso de 18.8 y 19.3 %, mientras que el compuesto Fe10 presentó el mayor incremento de peso, 22.6 %. De esta manera, los pesos finales incrementaron en función del catión utilizado: $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co}$. Además, se realizó la isoterma de adsorción-desorción bajo las mismas condiciones, pero utilizando N_2 como gas de arrastre en el compuesto Fe- NaCoO_2 . En este caso se observó un incremento de peso de solo 3.1 %. Como se mostró en la sección 4.4, bajo las mismas condiciones el NaCoO_2 no mostró ningún incremento de peso, por lo que la adición de Fe a NaCoO_2 indujo la adsorción química del vapor de agua. Por lo tanto, la adición de los iones metálicos induce el incremento de la afinidad del agua en el NaCoO_2 , así como su afinidad hacia CO_2 . Cabe destacar que los incrementos de peso obtenidos para la captura de CO_2 a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua en los compuestos M- NaCoO_2 , siguieron la misma tendencia que la observada a altas temperaturas, donde la adición de Fe produjo las mayores quimisorciones.

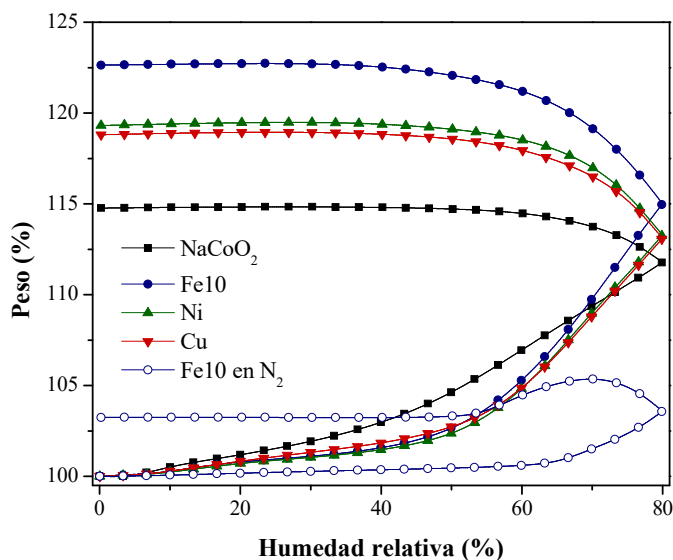


Figura 4.50. Isotermas de adsorción-desorción de los compuestos M- NaCoO_2 a 40 °C variando la HR utilizando CO_2 y N_2 (solo para el compuesto Fe- NaCoO_2).

Como la muestra con Fe presentó los mayores incrementos de peso, los análisis de captura isotérmicos en presencia de vapor de agua se realizaron únicamente con los compuestos Fe10, Fe20 y Fe30. Las isotermas se realizaron a 40 °C y 80 % de HR (Figura 4.51). Todas las isotermas presentaron un comportamiento exponencial y sus incrementos

finales variaron entre 24.9 y 30.8 %, entre Fe10 y Fe30, respectivamente. Al comparar estas isotermas con las realizadas con NaCoO_2 , se puede observar que el Fe10 tiene una cinética similar durante los primeros 18 minutos sin embargo la isoterma realizada con NaCoO_2 alcanza el equilibrio, mientras que el peso sigue incrementando en el compuesto Fe10. Las isotermas de los compuestos Fe20 y Fe30 presentaron comportamientos similares, donde el Fe20 presentó una cinética de captura más rápida, sin embargo, cuando estuvo cerca de alcanzar el equilibrio, la isoterma realizada con el compuesto Fe30 presentó mayor incremento de peso. El hecho de que la adición de los metales de transición incremente la afinidad de CO_2 hacia NaCoO_2 puede estar atribuida a los cambios de densidad de carga en el enlace O-Na, como ocurrió a altas temperaturas.

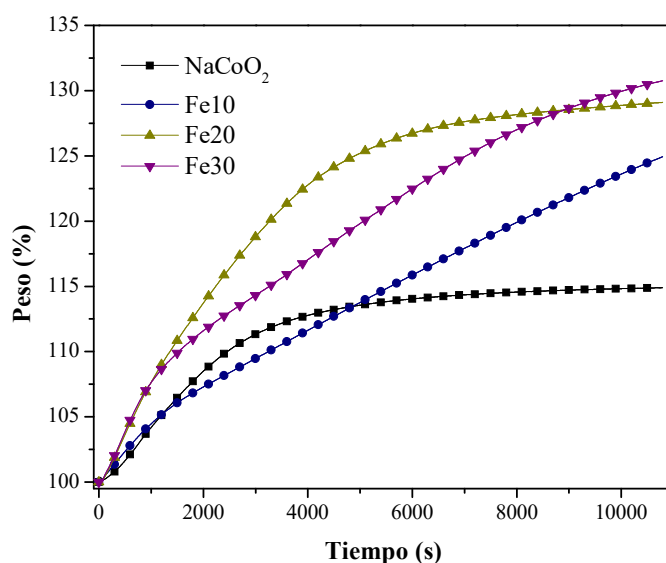


Figura 4.51. Análisis isotérmicos de CO_2 de los compuestos Fe- NaCoO_2 realizados a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y 80 % de HR. El análisis del NaCoO_2 se incluye con fines comparativos.

Los resultados anteriores mostraron que el NaCoO_2 es capaz de capturar CO_2 a temperaturas menores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ siempre que haya presente vapor de agua en el flujo. El proceso de carbonatación se lleva a cabo mediante la formación de NaHCO_3 y Na_2CO_3 a partir de la producción de hidroxilos en la superficie. Además, debido a la formación del NaHCO_3 , la captura se ve incrementada dos veces respecto a condiciones en seco, logrando capturar al menos $3.7\text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Adicionalmente, se encontraron las condiciones adecuadas de captura para poder realizar análisis cíclicos de captura-desorción, mostrando que estos se llevan a cabo mediante la formación y descomposición del NaHCO_3 . Por lo

tanto, el NaCoO_2 puede ser utilizado en ciclos de captura-desorción tanto a altas como a bajas temperaturas, mostrando que es un material versátil que puede ser aplicado en un amplio intervalo de temperaturas en distintas condiciones. Como en el caso de altas temperaturas, se evaluó el efecto de la adición de Fe, Ni y Cu al NaCoO_2 durante la captura a bajas temperaturas. Contrario al caso de altas temperaturas, la adición de cualquiera de los iones genera mayores capturas de CO_2 debido al incremento de la afinidad entre NaCoO_2 y vapor de agua. Cabe destacar, que el compuesto con Fe presentó el mejor comportamiento y como en todas las condiciones evaluadas en las secciones anteriores, la captura de CO_2 incrementó en función del contenido de Fe.

Cabe destacar que los experimentos realizados a bajas temperaturas fueron elaborados utilizando presiones saturadas de CO_2 . Sin embargo, como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, en condiciones reales de captura las P_{CO_2} son usualmente bajas. Por esta razón, es importante evaluar el comportamiento del NaCoO_2 y Fe30 como captores a bajas temperaturas y bajas P_{CO_2} en presencia de vapor de agua.

4.4.3 Efecto de las presiones parciales en la captura de CO_2 a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua.

Finalmente, la captura de CO_2 a bajas temperaturas fue evaluada utilizando valores de P_{CO_2} de 0.1 y 0.2. La Figura 4.52 muestra las isotermas de adsorción-desorción usando CO_2 como gas de arrastre para los compuestos NaCoO_2 y Fe30. Los análisis fueron realizados a $40\text{ }^\circ\text{C}$, pues a esta temperatura se obtuvieron las mayores capturas de CO_2 . Las isotermas de adsorción mostraron un comportamiento exponencial creciente para ambos compuestos en función de la HR. Para ambos compuestos, las ganancias de peso incrementaron en función de la P_{CO_2} ; además el Fe30 mostró mayores incrementos que el NaCoO_2 independientemente de la P_{CO_2} utilizada. Los incrementos finales obtenidos para el Fe30 fueron 12.6, 15.5 y 28.7 % para P_{CO_2} de 0.1, 0.2 y 1, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, el uso de bajas P_{CO_2} disminuye la capacidad de captura del NaCoO_2 y el Fe30, reduciendo la eficiencia a casi la mitad de la obtenida a presión saturada. Como se mencionó, los incrementos de peso

deben estar asociados a la formación de especies OH físisorbidas así como a la quimisorción del CO_2 .

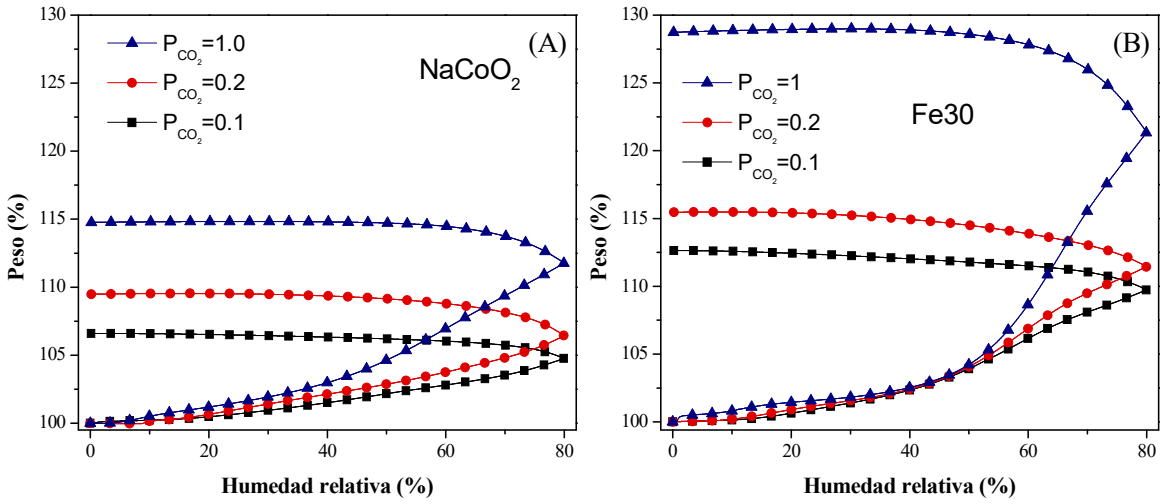


Figura 4.52. Análisis isotérmicos de CO_2 de los compuestos Fe-NaCoO_2 realizados a 40°C y 80 % de HR. El análisis del NaCoO_2 se incluye con fines comparativos.

El análisis de captura a bajas temperaturas y P_{CO_2} en presencia de vapor de agua fue complementado mediante isothermas de adsorción de CO_2 , las cuales fueron realizadas a 40°C usando distintas HR (40, 60 y 80 %) durante tres horas. La Figura 4.53 presenta las isothermas obtenidas, las cuales mostraron un comportamiento exponencial y ninguna alcanzó el equilibrio.

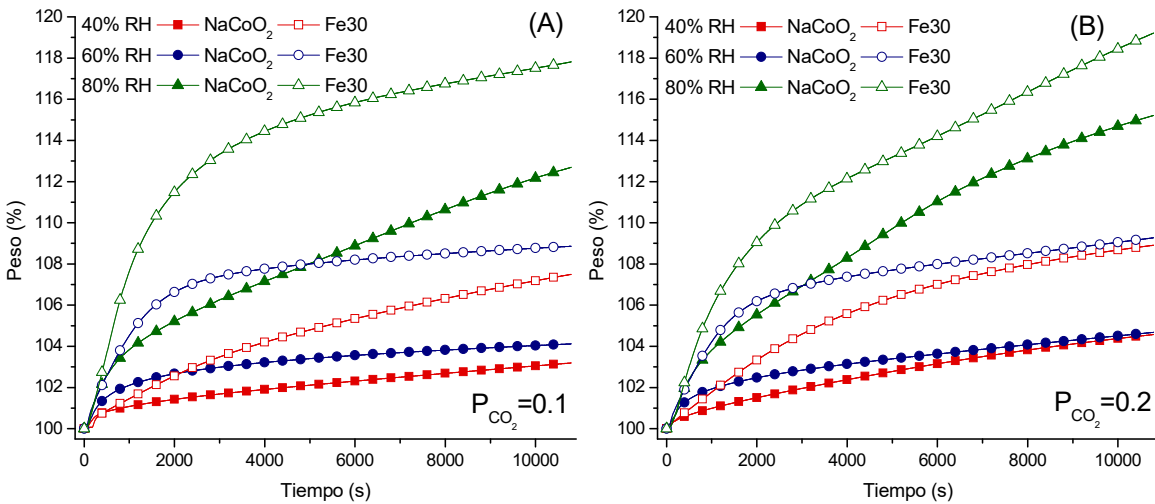


Figura 4.53. Análisis isotérmicos de quimisorción CO_2 de los compuestos NaCoO_2 y Fe_3O_4 realizados a 40°C y 80 % con (A) $P_{\text{CO}_2}=0.1$ y (B) $P_{\text{CO}_2}=0.2$ a diferentes HR.

Las ganancias finales de peso aumentaron en función de la HR utilizada. Para el NaCoO_2 usando P_{CO_2} de 0.2, los incrementos finales variaron de 4.6 a 15.2 % entre 40 y 80 % de HR, respectivamente. Además, para todas las condiciones utilizadas, el Fe_3O_4 presentó mayores incrementos de peso que el NaCoO_2 en por lo menos 4 %. La mayor diferencia entre incrementos de peso se observó usando P_{CO_2} de 0.1 y HR de 80 %, donde el NaCoO_2 y Fe_3O_4 obtuvieron ganancias de 12.7 y 17.8 %, respectivamente. Algunos productos de los análisis isotérmicos fueron posteriormente caracterizados por espectroscopia infrarroja (Figura 4.54). Los análisis mostraron la presencia de bandas asociadas a CO_3^{2-} (1453 y 847 cm^{-1}) y al enlace Co-O (676 y 569 cm^{-1}), los cuales pueden estar asociados a la formación de Na_2CO_3 o NaHCO_3 y a óxidos de cobalto, respectivamente. Además, los productos de las isoterms con el Fe_3O_4 presentaron bandas asociadas a O-H (3200 y 1674 cm^{-1}), indicando mayor grado de hidratación, lo cual concuerda con los resultados obtenidos a atmósfera saturada de CO_2 .

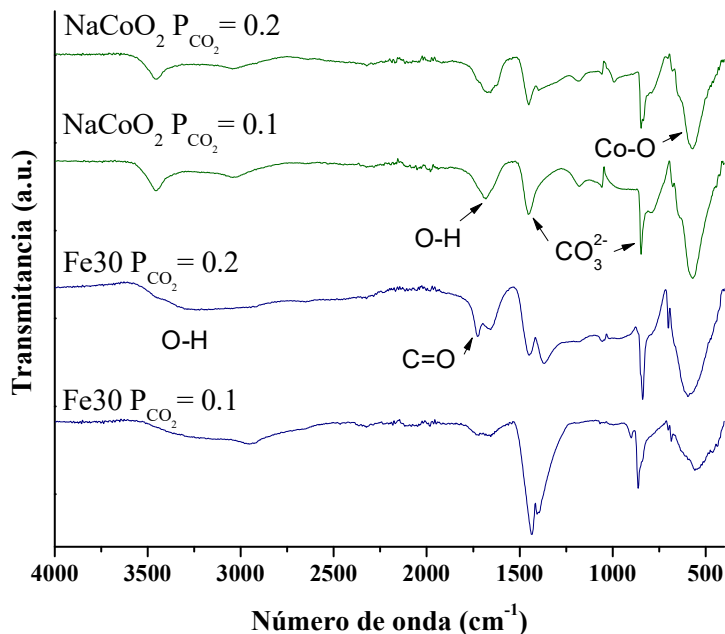


Figura 4.54. Espectros IR-ATR de algunos productos isotérmicos del NaCoO_2 y Fe_3O_4 obtenidos a 40°C y 80 % con $P_{\text{CO}_2}=0.1$ y $P_{\text{CO}_2}=0.2$.

La caracterización se complementó mediante la descomposición de los productos por análisis termogravimétrico en atmósfera de N_2 . La Figura 4.55 muestra los análisis de los productos isotérmicos realizados con el Fe30 a 40 °C, 80 % HR y P_{CO_2} de 0.2. Los termogramas presentaron decrementos de peso en tres intervalos de temperatura. Inicialmente, se observó un doble decremento de peso entre 50 y 120 °C, el cual pudo ser asociado a los procesos de deshidratación y descomposición de $NaHCO_3$, como en los análisis previos. Posteriormente, entre 250 y 390 °C, se observó un segundo decremento de peso asociado al proceso de deshidroxilación.

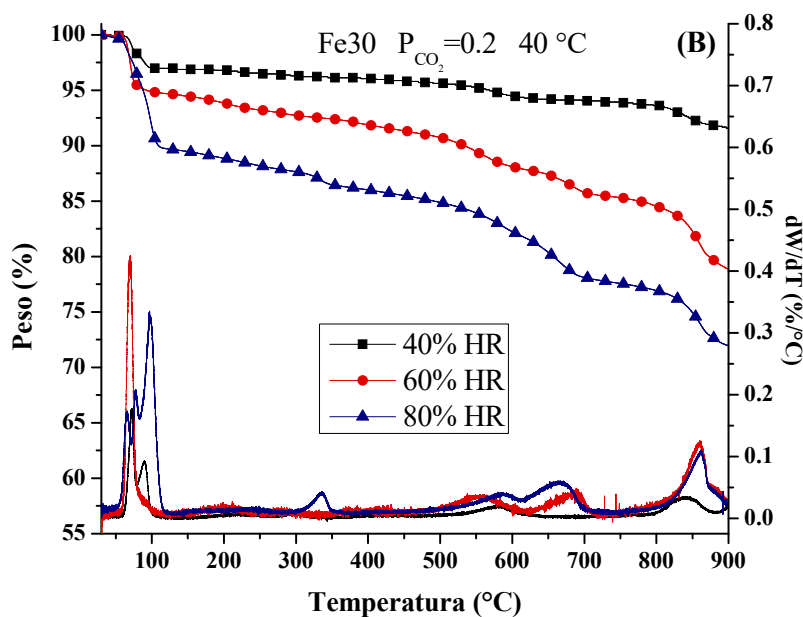


Figura 4.55. Descomposiciones termogravimétricas y derivadas correspondientes de los productos isotérmicos del Fe30 obtenidos a 40 °C y 80 % con una P_{CO_2} de 0.2.

Por arriba de 500 °C, todos los decrementos de peso se asociaron a las descarbonataciones superficial y volumétrica, así como a la liberación de oxígeno provocada por las reducciones de los óxidos de Co y Fe formados durante el proceso de captura. La Tabla 4.7 presenta los decrementos de peso asociados a cada proceso de descomposición. Los decrementos de peso asociados con la descomposición del $NaHCO_3$ variaron entre 0.3 y 6.8 % (0.06 y $1.5 \text{ mmol}_{CO_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$). En general, la captura de CO_2 en el compuesto Fe30 tendió a ser ligeramente mayor que en el $NaCoO_2$. A pesar de que la captura tendió a incrementar en función de la HR, a 60 % de HR, ninguna de las muestras presentó pérdidas de peso asociadas a la descomposición de $NaHCO_3$ (excepto por el $NaCoO_2$ a P_{CO_2} de 0.2). Este

comportamiento puede estar asociado a bloqueo superficial producido por vapor de agua, que debe inhibir la quimisorción en vez de promoverla, esto es superado cuando la HR se incrementa a 80 %.

Cabe destacar que el uso de presiones parciales tuvo una influencia significativa en la formación de NaHCO_3 . A 80 % de HR, los incrementos de peso en el NaCoO_2 variaron de 1 a 2.6 % al usar P_{CO_2} de 0.1 y 0.2, respectivamente, mientras que estos valores variaron de 1.1 a 6.8 % en el caso de Fe30. Considerando que a P_{CO_2} de 1 la captura de CO_2 (producida por la formación de NaHCO_3) es $3 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, la eficiencia disminuyó de 37.5 a 19.4%. Por lo tanto, para ambas muestras la captura de CO_2 disminuyó cuando la P_{CO_2} disminuyó a 0.1 y 0.2.

Tabla 4.7. Pérdidas de peso asociadas a los diferentes procesos térmicos para el NaCoO_2 y Fe30 variando P_{CO_2} . Todos los valores corresponden a porcentajes en peso (%).

P_{CO_2}	HR (%)	NaCoO ₂	Fe30	NaCoO ₂	Fe30	NaCoO ₂	Fe30	NaCoO ₂	Fe30
		Deshidratación		NaHCO ₃		Deshidroxilación		Na ₂ CO ₃ /óxidos de Co y Fe	
0.1	40	2.9	3.8	0.3	0.4	0.5	0.6	11.3	11.2
	60	3.2	4.4	-	-	0.5	0.5	11.3	12.1
	80	6.9	3.0	1.0	1.1	2.7	1.1	12.4	9.7
0.2	40	2.6	1.6	2.1	1.2	1.3	0.4	11.6	4.0
	60	3.0	4.9	1.1	-	1.2	0.9	12.1	11.9
	80	6.7	3.3	2.6	6.8	2.9	1.7	12.7	12.9

Estos resultados mostraron que, si bien la capacidad de captura se vio disminuida al usar bajas presiones parciales de CO_2 , tanto en el NaCoO_2 como en el Fe30, siguen siendo capaces de capturar CO_2 . Además, se observaron las mismas tendencias que a altas temperaturas: i) la disminución de P_{CO_2} generó una disminución en la eficiencia de captura y ii) el Fe30 presentó mejores capacidades de captura que el NaCoO_2 .

En las secciones anteriores se evaluó independientemente el efecto que la adición de Fe, Ni o Cu en el NaCoO_2 tiene en sus propiedades de captura de CO_2 a altas temperaturas, oxidación-quimisorción de CO y captura de CO_2 a bajas temperaturas. Los resultados obtenidos mostraron que, en general, los tres procesos se ven mejorados por la adición de Fe al incrementar la eficiencia de captura de CO_2 , así como al reducir la temperatura de conversión de CO. Los compuestos con Ni y Cu solo mostraron disminuir la capacidad de captura en condiciones de alta temperatura y presiones saturadas, pues en los otros procesos

también presentaron mejores capacidades de captura y oxidación que el NaCoO_2 . La Figura 4.56 (A) muestra las máximas capturas observadas para las distintas condiciones experimentales en que se evaluó la captura de CO_2 utilizando presiones saturadas. Al evaluar únicamente la captura de CO_2 a altas temperaturas, el compuesto con Fe fue el que presentó las mayores ($2.4 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$), pues tanto Ni como Cu redujeron la captura de CO_2 . Además, cuando se agregó oxígeno, la captura se incrementó en $0.4 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, mostrando que la presencia de oxígeno es benéfica a altas temperaturas. De todos los casos evaluados en presiones saturadas, el NaCoO_2 presentó las mayores capturas a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua, logrando capturar al menos $3 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Posteriormente, la captura se evaluó a bajas presiones parciales de CO_2 (Figura 4.56 B) para evaluar el comportamiento del Fe30 en condiciones cercanas a las reales. A altas temperaturas, la captura presentó valores de 2.4 y 2.5 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ en ausencia y presencia de O_2 , indicando que la quimisorción de CO_2 se vio ligeramente reducida respecto a altas P_{CO_2} . Por su parte, la captura del CO_2 a partir de la oxidación de CO fue 1.6 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Además, la captura a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua se vio significativamente reducida, mostrando 0.6 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Sin embargo, en las mismas condiciones el Fe30 presentó mayor captura, 1.6 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Estos resultados sugieren que el compuesto Fe30 puede ser utilizado en condiciones reales de captura de CO_2 en un amplio intervalo de temperatura y en presencia de distintos gases de combustión.

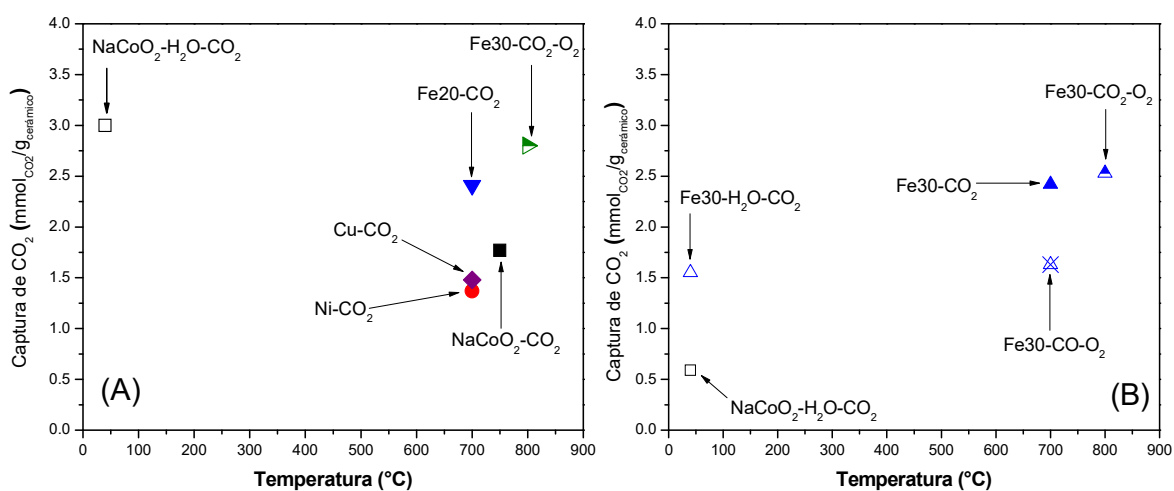


Figura 4.56. Capturas máximas experimentales obtenidas en el NaCoO_2 y los compuestos con Fe, Ni y Cu, utilizando distintos flujos de CO_2 a altas (A) y bajas (B) presiones parciales (P_{CO_2} de 0.2).

Capítulo 5

Conclusiones

El NaCoO_2 y los compuestos modificados con Fe, Ni y Cu fueron sintetizados por reacción en estado sólido sustituyendo menos de 10 % en mol de Co por los iones mencionados. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas estructuralmente por DRX y superficialmente por adsorción-desorción de N_2 , XPS, MEB, mapeo EDS y TPD de CO_2 . De acuerdo con la caracterización realizada, los diferentes iones se incorporaron parcialmente en la estructura del NaCoO_2 , mientras que otra parte de ellos se localizó en la superficie en forma de óxidos metálicos.

Los análisis de captura de CO_2 a altas temperaturas mostraron que la adición de Ni y Cu disminuyó la capacidad de quimisorción de CO_2 , mientras que el Fe mejoró significativamente la captura en el NaCoO_2 . La mejora en la quimisorción en las muestras con Fe fue atribuida a dos factores: i) el Fe tiene el mismo estado de oxidación (3+) que Co, comparado con el Ni y Cu (2+) y ii) los valores de electronegatividad produjeron cambios estructurales en las densidades de carga del enlace $\text{M}_{\frac{1}{8}}\text{O}_{\frac{1}{8}}\text{Na}$ cambiando en función del ión utilizado: $\text{Ni}_{\frac{1}{8}}\text{O} < \text{Cu}_{\frac{1}{8}}\text{O} < \text{Co}_{\frac{1}{8}}\text{O} < \text{Fe}_{\frac{1}{8}}\text{O}$, por lo que la densidad de carga del enlace $\text{O}_{\frac{1}{8}}\text{Na}$ incrementó en los casos de Cu y Ni pero disminuyó en el caso de Fe. Basado en estos resultados, se sintetizaron y caracterizaron otros compuestos Fe- NaCoO_2 donde el contenido de Fe se varió entre 10 y 30% en mol. Como en el caso de los compuestos M- NaCoO_2 , el Fe solo se incorporó parcialmente en la estructura del NaCoO_2 mientras que una parte significativa se localizó en la superficie en forma de FeO y NaFeO_2 , indicando una reducción parcial de Fe. Los compuestos presentaron mayor captura de CO_2 en comparación con el NaCoO_2 independientemente del contenido de Fe, la captura se observó entre 100 y 800 °C. Los productos de la quimisorción fueron Na_2CO_3 , Fe_3O_4 y óxidos de cobalto (Co_3O_4 o CoO) y se logró una eficiencia máxima de 69.9 % ($2.4 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$) a 700 °C, la cual fue mayor que la obtenida con NaCoO_2 a la misma temperatura (55.9 %). Mediante el cálculo de las constantes cinéticas de reacción para el Fe20 (entre 1.29×10^{-4} y $4.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) se obtuvo el valor de $\Delta H^\ddagger = 17.9 \text{ kJ/mol}$. En el NaCoO_2 , se obtuvieron dos valores de ΔH^\ddagger , 52.8 y 48.8 kJ/mol, lo cual se asoció a factores como equilibrio de sorción-desorción, procesos de

difusión intercrystalina y reducción del cobalto. El cambio en el valor obtenido indicó que la adición de Fe disminuye la dependencia de la temperatura en el proceso de captura de CO₂, además, de que estabiliza al NaCoO₂ al modificar tanto los procesos de difusión intercrystalina como al desplazar la reducción de Co a mayor temperatura. Posteriormente, se evaluó la adición de oxígeno durante la captura de CO₂ en estos materiales. Los resultados mostraron una mejora en la cinética y eficiencia de captura, así como en la estabilidad térmica, donde el Fe actuó como especie catalítica en un triple proceso de oxidación-disociación de oxígeno-reducción que mejora las propiedades de captura de CO₂ en el NaCoO₂. Por otra parte, se realizaron análisis cíclicos de captura-desorción, los cuales mostraron que tanto NaCoO₂ como las muestras con Fe pueden utilizarse en condiciones cíclicas con una buena estabilidad térmica siempre que se utilice oxígeno en el flujo para compensar la pérdida por las reducciones de Co y Fe.

La captura de CO₂ evaluada a bajas presiones parciales de CO₂ en el NaCoO₂ y los compuestos con Fe indicó que la quimisorción no se ve significativamente reducida para P_{CO₂} mayor o igual a 0.1, contrario a lo que sucede en otros cerámicos, como Li₄SiO₄, donde la capacidad de captura disminuye a bajas P_{CO₂}. Además, independientemente de la P_{CO₂}, los compuestos Fe-NaCoO₂ presentaron siempre mayor captura de CO₂. La presencia de oxígeno durante la captura también fue evaluada utilizando presiones parciales similares a las del CO₂. Contrario al caso de presiones saturadas, la adición de oxígeno inhibió parcialmente la captura de CO₂, pues debido al uso de presiones parciales similares, el oxígeno compite por los sitios activos de sorción.

Adicionalmente, se realizaron análisis para evaluar el doble proceso de oxidación-quimisorción de CO utilizando los compuestos M-NaCoO₂ como materiales bifuncionales. La conversión de CO se observó entre 250 y 900 °C, donde la conversión completa fue desplazada a menores temperaturas, de 696 a 570 °C en los compuestos con Ni y Fe, respectivamente. Además, las propiedades de captura del CO₂ generado fueron similares a las obtenidas en condiciones saturadas de CO₂, donde la adición de Ni y Cu redujeron la capacidad de captura, mientras que el Fe la incrementó. Los análisis realizados mostraron que la adición de Fe en NaCoO₂ estabiliza la reducción de especies catalíticas evitando la desactivación de los materiales. El mecanismo de reacción es del tipo Mars van Krevelen,

donde Fe y Co son las especies catalíticas activas. Como la mayor parte de Fe se localizó en la superficie del material, este pudo ser re-oxidado fácilmente, contrario al Co que se localizó en el volumen del material y por tanto redujo su estado de oxidación gradualmente. Además, distintos análisis de selectividad de sorción realizados con mezclas de CO-CO₂ y CO-CO₂-O₂ mostraron que la oxidación y subsecuente quimisorción del CO es preferencial sobre la captura directa de CO₂ en ausencia o presencia de oxígeno.

Finalmente, el NaCoO₂ se evaluó como captor de CO₂ a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua. Los análisis mostraron que el compuesto es capaz de capturar CO₂ en las condiciones señaladas produciendo NaHCO₃ y Na₂CO₃ como productos de la carbonatación, de tal manera que el vapor de agua actúa como intermediario que favorece el proceso de carbonatación en el NaCoO₂ mediante la formación de especies superficiales Na-OH para la formación de carbonatos. Además, el NaCoO₂ puede trabajar en ciclos de captura-desorción a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua, manteniendo una buena estabilidad térmica; el proceso cíclico se lleva a cabo mediante la formación y descomposición de NaHCO₃, pues por efectos de estabilidad térmica, no se puede realizar mediante Na₂CO₃. Al evaluar los compuestos M-NaCoO₂ en las mismas condiciones fisicoquímicas, se encontró que la captura de CO₂ mejoró en todos los casos, y al igual que en los análisis anteriores, el compuesto con Fe mostró las mejores capacidades de captura, lo cual se asoció al hecho de que la adición de los metales de transición incremento la afinidad del agua en la superficie del NaCoO₂ y consecuentemente la quimisorción de CO₂. Finalmente se encontró que tanto NaCoO₂ como los compuestos con Fe son capaces de capturar CO₂ a bajas presiones parciales, pero con una reducción significativa de la eficiencia de captura.

Los resultados anteriores sugirieron que la adición de Fe, Ni y Cu modificó la estructura, así como la superficie del NaCoO₂ resultando en la modificación de las propiedades de quimisorción de CO₂: mientras los compuestos con Fe mejoraron la captura, la adición con Ni y Cu la disminuyeron. Además, la oxidación de CO se vio mejorada debido a un efecto sinérgico entre el Co y Fe, donde este último estabiliza la reducción de las especies catalíticas evitando la desactivación de los materiales.

Referencias

- 1 H. B. Singh, *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- 2 J. Marshall and R. A. Plumb, *Atmosphere, Ocean and Climate Dynamics: An Introductory Text*, Elsevier Academic Press, Cambridge, 2008.
- 3 U. Schumann, *Atmospheric Physics*, Springer, Berlin, 2012.
- 4 J. Houghton, *Global Warming, The Complete Briefing*, Cambridge University Press, New York, Third Edit., 2004.
- 5 S. Solomon and D. Qin, *Climate Change 2007. The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, Canadá, 2013, vol. 53.
- 6 <http://apps.sepa.org.uk/sripa/pages/substancesearch.aspx>. 2019.
- 7 C. Lee, R. V. Martin, A. Van Donkelaar, H. Lee, R. R. Dickerson, J. C. Hains, N. Krotkov, A. Richter, K. Vinnikov and J. J. Schwab, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2011, **116**, 1–13.
- 8 <http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg1/140.html> 2019.
- 9 <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases> 2019.
- 10 <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/carbondioxide.pdf> 2019.
- 11 <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/12> 2019.
- 12 http://www.windows2universe.org/physical_science/chemistry/carbon_monoxide.html&edu=high 2019.
- 13 <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/co/coh.htm> 2019.
- 14 M. Usman, W. M. A. Wan Daud and H. F. Abbas, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **45**, 710–744.
- 15 S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei and M. Fan, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 22739–22773.
- 16 M. Dias De Oliveira, B. Vaughan and E. Rykiel, Jr, *Bioscience*, 2005, **55**, 593–602.
- 17 S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796–854.
- 18 J. Wilcox, *Carbon Capture*, Springer, New York, 2012.
- 19 J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O’Hare and Z. Zhong, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3478–3518.
- 20 F. Su, C. Lu, S. C. Kuo and W. Zeng, *Energy and Fuels*, 2010, **24**, 1441–1448.
- 21 J. Zhang, R. Singh and P. A. Webley, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **111**, 478–487.
- 22 P. Xiao, J. Zhang, P. Webley, G. Li, R. Singh and R. Todd, *Adsorption*, 2008, **14**, 575–582.
- 23 S. U. Rege and R. T. Yang, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 3781–3796.

- 24 N. A. Rashidi and S. Yusup, *J. CO₂ Util.*, 2016, **13**, 1–16.
- 25 L. Yangyang, W. Zhiyong U and Z. Hong-Chai, *Greenh. Gases Sci. Technol.*, 2012, 239–259.
- 26 Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 42–55.
- 27 L. K. G. Bhatta, S. Subramanyam, M. D. Chengala, S. Olivera and K. Venkatesh, *J. Clean. Prod.*, 2015, **103**, 171–196.
- 28 B. P. Mandal and S. S. Bandyopadhyay, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61**, 5440–5447.
- 29 A. Arenillas, K. M. Smith, T. C. Drage and C. E. Snape, *Fuel*, 2005, **84**, 2204–2210.
- 30 E. Gallei and G. Stumpf, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1976, **55**, 415.
- 31 M. R. Liebl and J. Senker, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 970–980.
- 32 L. Y. Meng and S. J. Park, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **386**, 285–290.
- 33 S. M. Hong, S. H. Kim and K. B. Lee, *Energy and Fuels*, 2013, **27**, 3358–3363.
- 34 H.-B. Zhang, J.-W. Wang, Q. Yan, W.-G. Zheng, C. Chen and Z.-Z. Yu, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 5392.
- 35 E. Ochoa-Fernández, T. Zhao, M. Rønning and D. Chen, *J. Environ. Eng.*, 2009, **135**, 397–403.
- 36 E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, X. Yu, T. Grande and D. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 434–442.
- 37 I. C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros and H. Pfeiffer, *Thermochim. Acta*, 2013, **567**, 118–124.
- 38 J. Ortiz-Landeros, I. C. Romero-Ibarra, C. Gómez-Yáñez, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 6303–6311.
- 39 B. Alcántar-Vázquez, C. Diaz, I. C. Romero-Ibarra, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16483–16491.
- 40 Y. Wang, Y. Zhou, C. Liu and L. Zhou, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2008, **322**, 14–18.
- 41 D. A. Torres-Rodríguez, E. Lima, J. S. Valente and H. Pfeiffer, *J Phys Chem A*, 2011, **115**, 12243–12250.
- 42 S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni and Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 17913–17920.
- 43 J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080–1084.
- 44 B. Alcántar-Vázquez, P. R. Díaz Herrera, A. Barrera González, Y. Duan and H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 6884–6892.
- 45 J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez and H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 2257–2262.
- 46 G. G. Santillán-Reyes and H. Pfeiffer, *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2011, **5**, 1624–1629.

- 47 T. L. Ávalos-Rendón and H. Pfeiffer, *Energy & Fuels*, 2012, **26**, 3110–3114.
- 48 A. Sánchez-Rueda and H. Pfeiffer, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, **111**, 1385–1390.
- 49 R. Rodríguez-Mosqueda and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 2–11.
- 50 H. a. Lara-García, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan and H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 34157–34165.
- 51 J. A. Mendoza-Nieto and H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 66579–66588.
- 52 L. Mart.ñez-dlCruz and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9453–9458.
- 53 B. Alcántar-Vázquez and H. Pfeiffer, in *Carbon Dioxide Capture Processes, Technology and Environmental Implications*, ed. J. Albo Sánchez, Nova Science Publishers, New York, 1st edn., 2016, pp. 123–147.
- 54 H. a. Lara-García, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan and H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 34157–34165.
- 55 H. Pfeiffer, in *Lithium. Technology, Performance and Safety*, ed. F. L. Tabarés, Nova Science Publishers, New York, 2013, pp. 171–192.
- 56 R. Rodríguez-Mosqueda, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- 57 S. K. Verma and P. L. Walker, 1992, **30**, 837–844.
- 58 H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 442–447.
- 59 J. Liu, J. Tian, P. K. Thallapally and B. P. McGrail, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 9575–9581.
- 60 J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi and C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2902–2903.
- 61 S. C. Lee, B. Y. Choi, C. K. Ryu, Y. S. Ahn, T. J. Lee and J. C. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 2006, **23**, 374–379.
- 62 G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian and A. H. Lu, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 853–857.
- 63 V. Jiménez, A. Ramírez-Lucas, J. A. Díaz, P. Sánchez and A. Romero, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 7407–7414.
- 64 J. Wang, H. Chen, H. Zhou, X. Liu, W. Qiao, D. Long and L. Ling, *J. Environ. Sci.*, 2013, **25**, 124–132.
- 65 Z. Tang, Z. Han, G. Yang and J. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **277**, 47–52.
- 66 R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, E. P. Fisher and J. A. Poston, *Energy & Fuels*, 2001, **15**, 279–284.
- 67 K. S. Walton, M. B. Abney and M. D. LeVan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **91**, 78–84.
- 68 E. Díaz, E. Muñoz, A. Vega and S. Ordóñez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 412–418.
- 69 F. Brandani and D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **1**, 8339–8344.
- 70 Z. Liang, M. Marshall and A. L. Chaffee, *Energy Procedia*, 2009, **1**, 1265–1271.

- 71 A. O. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis and R. Q. Snurr, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1425–1430.
- 72 A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998–17999.
- 73 P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. S. Chang, D. Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jhung and G. Férey, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245–7250.
- 74 C. R. Wade and M. Dinca, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 7931–7938.
- 75 S. Lee, T. P. Filburn, M. Gray, J. W. Park and H. J. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 7419–7423.
- 76 W. R. Alesi and J. R. Kitchin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 6907–6915.
- 77 X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller and A. W. Scaroni, *Energy and Fuels*, 2002, **16**, 1463–1469.
- 78 G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, X. Duan, N. Anako, A.-H. A. Park, W. Li, C. W. Jones and E. P. Giannelis, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 444–452.
- 79 Exhaust and Outlet Temperatures for Some Common Fuels – Natural Gas, Liquefied Petroleum, Diesel and More. [Http://Www.Engineeringtoolbox.Com/Fuels-Exhaust-Temperatures-D_168.Html](http://Www.Engineeringtoolbox.Com/Fuels-Exhaust-Temperatures-D_168.Html). 2019.
- 80 H. Pfeiffer, *ACS Symp. Ser.*, 2010, **1056**, 233–253.
- 81 K. and T. O. Nakagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 1344.
- 82 X.-S. Yin, M. Song, Q.-H. Zhang and J.-G. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 6593–6598.
- 83 B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa and T. Yamaguchi, *Prog. Mater. Sci.*, 2009, **54**, 511–541.
- 84 I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 6520–6525.
- 85 M. T. Rodríguez and H. Pfeiffer, *Thermochim. Acta*, 2008, **473**, 92–95.
- 86 M. J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla and H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 2407–2412.
- 87 K. Oh-ishi, Y. Matsukura, T. Okumura, Y. Matsunaga and R. Kobayashi, *J. Solid State Chem.*, 2014, **211**, 162–169.
- 88 H. A. Lara-García, M. J. Ramírez-Moreno, J. Ortiz-Landeros and H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 57880–57888.
- 89 M. Kato, K. Essaki, K. Nakagawa, Y. Suyama and K. Terasaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2005, **686**, 684–686.
- 90 P. Sánchez-Camacho, I. C. Romero-Ibarra, Y. Duan and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19822–19832.
- 91 T. Ávalos-Rendón, J. Casa-Madrid and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6919–6923.
- 92 H. Pfeiffer, C. Vázquez, V. H. Lara and P. Bosch, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 922–926.

- 93 J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez, L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 3163–3171.
- 94 S. Holguín Quiñones and D. J. M. Estrada Guerrero, *El oxígeno, el azufre y teorías ácido-base*, Universidad Autónoma Metropolitana, Mexico City, 1st edn., 2007.
- 95 J. Ida and Y. S. Lin, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 1999–2004.
- 96 J. Ida, R. Xiong and Y. S. Lin, *Sep. Purif. Technol.*, 2004, **36**, 41–51.
- 97 G. Pannocchia, M. Puccini, M. Seggiani and S. Vitolo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 6696–6706.
- 98 M. Kato, K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo and Y. Hagiwara, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, **2**, 467–475.
- 99 H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch and H. Pfeiffer, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2307–2310.
- 100 X.-S. Yin, M. Song, Q.-H. Zhang and J.-G. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 6593–6598.
- 101 X. Yin, Q. Zhang and J. Yu, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2844–2850.
- 102 L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 9675–9680.
- 103 R. Xiong, J. Ida and Y. S. Lin, *Chem. Eng. Sci.*, 2003, **58**, 4377–4385.
- 104 J. L. Ewbank, L. Kovarik, C. C. Kenvin and C. Sievers, *Green Chem.*, 2014, **16**, 885.
- 105 K. Choi, Y. Korai and I. M. Ñ, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 924–925.
- 106 R. B. Khomane, B. K. Sharma, S. Saha and B. D. Kulkarni, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61**, 3415–3418.
- 107 I. Yanase, T. Maeda and H. Kobayashi, *Chem. Eng. J.*, 2017, **327**, 548–554.
- 108 H. Yu, X. Wang, Z. Shu, M. Fujii and C. Song, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2018, **12**, 83–93.
- 109 F. Wang, C. Gunathilake and M. Jaroniec, *J. CO₂ Util.*, 2016, **13**, 114–118.
- 110 J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez, L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 3163–3171.
- 111 P. Sánchez-Camacho, I. C. Romero-Ibarra and H. Pfeiffer, *J. CO₂ Util.*, 2013, **3–4**, 14–20.
- 112 I. C. Romero-Ibarra, F. Durán-Muñoz and H. Pfeiffer, *Greenh. Gases Sci. Technol.*, 2014, 145–154.
- 113 M. T. Flores-Martínez and H. Pfeiffer, *Greenh. Gases Sci. Technol.*, 2015, **5**, 802–811.
- 114 L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 9038–9042.
- 115 H. A. Lara-García and H. Pfeiffer, *Chem. Eng. J.*, 2017, **313**, 1288–1294.
- 116 P. Olavarría, E. Vera, E. J. Lima and H. Pfeiffer, *J. Energy Chem.*, 2017, **26**, 948–955.
- 117 H. A. Lara-García, P. Sanchez-Camacho, Y. Duan, J. Ortiz-Landeros and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 3455–3462.
- 118 S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, M. Yashima and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.*, 2017, **94**, 134–139.

- 119 Q. Zhang, D. Peng, S. Zhang, Q. Ye, Y. Wu and Y. Ni, 2017, **63**, 2153–2164.
- 120 S. Ueda, R. Inoue, K. Sasaki, K. Wakuta and T. Ariyama, *ISIJ Int.*, 2011, **51**, 530–537.
- 121 P. Sánchez-Camacho, J. F. Gómez-García and H. Pfeiffer, *J. Energy Chem.*, 2017, **26**, 919–926.
- 122 A. Alihoseinzadeh, A. A. Khodadadi and Y. Mortazavi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 2056–2066.
- 123 J. S. Moura, J. D. S. L. Fonseca, N. Bion, F. Epron, T. D. F. Silva, C. G. Maciel, J. M. Assaf and M. D. C. Rangel, *Catal. Today*, 2014, **228**, 40–50.
- 124 G. A. Somarjai and Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, Second Edi., 2010.
- 125 M. S. Chen, Y. Cai, Z. Yan, K. K. Gath, S. Axnanda and D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, 2007, **601**, 5326–5331.
- 126 X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta and W. Shen, *Nature*, 2009, **458**, 746–749.
- 127 L. Cai, Z. Hu, P. Branton and W. Li, *Chinese J. Catal.*, 2014, **35**, 159–167.
- 128 J.-L. Cao, G.-J. Li, Y. Wang, G. Sun, X.-D. Wang, B. Hari and Z.-Y. Zhang, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 477–483.
- 129 Y. Lou, X.-M. Cao, J. Lan, L. Wang, Q. Dai, Y. Guo, J. Ma, Z. Zhao, Y. Guo, P. Hu and G. Lu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6835.
- 130 U. R. Pillai and S. Deevi, *Appl. Catal. B Environ.*, 2006, **64**, 146–151.
- 131 J. E. Park and E. D. Park, *Catal. Letters*, 2014, **144**, 607–614.
- 132 R. Soltani, M. A. Rosen and I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 20266–20275.
- 133 B. Li, X. Xu and S. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 890–900.
- 134 I. G. Osojnik Črnivec, P. Djinović, B. Erjavec and A. Pintar, *Chem. Eng. J.*, 2012, **207–208**, 299–307.
- 135 D. J. Suh, C. Kwak, J. H. Kim, S. M. Kwon and T. J. Park, *J. Power Sources*, 2005, **142**, 70–74.
- 136 W. Han, P. Zhang, Z. Tang and G. Lu, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2014, **92**, 822–827.
- 137 C.-B. Wang, C.-W. Tang, H.-C. Tsai and S.-H. Chien, *Catal. Letters*, 2006, **107**, 223–230.
- 138 S. Tubota, D. Cunningham, Y. Bando and M. Haruta, in *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*, 1993, vol. 04, pp. 325–328.
- 139 S. D. Lin, S. D. Lin, M. Bollinger, M. Bollinger, M. a Vannice and M. a Vannice, *Science (80-.)*, 1993, **17**, 245–262.
- 140 F. Boccuzzi, a Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa and M. Haruta, *J. Catal.*, 2001, **202**, 256–267.
- 141 R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7634–7642.
- 142 R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *J. Catal.*, 2004, **222**, 357–367.

- 143 V. Rodríguez-González, R. Zanella, L. A. Calzada and R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 8911–8917.
- 144 R. Zanella, V. Rodríguez-gonz, Y. Arzola, A. Moreno-rodriguez and D. F, 2012, 1–11.
- 145 E. M. McCash, *Surface Chemistry*, Oxford University Press, Cambridge, 2002.
- 146 H. K. Rusten, E. Ochoa-Fernández, H. Lindborg, D. Chen and H. A. Jakobsen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 8729–8737.
- 147 A. W. Smith, *J. Catal.*, 1965, **4**, 172–174.
- 148 S. H. Taylor and C. Rhodes, *Catal. Today*, 2006, **114**, 357–361.
- 149 P. Mars and D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 1954, **3**, 41–59.
- 150 H. Lara-Garcia, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 3798–3806.
- 151 C. Doornkamp and V. Ponc, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2000, **162**, 19–32.
- 152 A. M. Vandembroucke, Leiden University, 2016.
- 153 J. Gao, C. Jia, L. Zhang, H. Wang, Y. Yang, S. F. Hung, Y. Y. Hsu and B. Liu, *J. Catal.*, 2016, **341**, 82–90.
- 154 T. Li, G. Xiang, J. Zhuang and X. Wang, *Chem. Commun. (Camb)*, 2011, **47**, 6060–6062.
- 155 J. S. Elias, M. Risch, L. Giordano, A. N. Mansour and Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17193–17200.
- 156 M. Zhou, L. Cai, M. Bajdich, M. García-Melchor, H. Li, J. He, J. Wilcox, W. Wu, A. Vojvodic and X. Zheng, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 4485–4491.
- 157 B. Alcántar-Vázquez, E. Vera, F. Buitron-Cabrera, H. A. Lara-García, H. Pfeiffer, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 480–482.
- 158 B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan and H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 9880–9886.
- 159 E. Vera, B. Alcántar-Vázquez and H. Pfeiffer, *Chem. Eng. J.*, 2015, **271**, 106–113.
- 160 E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan and H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 2162–2170.
- 161 H. A. Lara-García, E. Vera, J. A. Mendoza-Nieto, J. F. Gómez-García, Y. Duan and H. Pfeiffer, *Chem. Eng. J.*, 2017, **327**, 783–791.
- 162 C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 1973.
- 163 D. O. Demchenko and D. B. Ameen, *Comput. Mater. Sci.*, 2014, **82**, 219–225.
- 164 P. Villars, PAULING FILE: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (sd_1907396), Springer, Heidelberg.
- 165 P. Villars, PAULING FILE: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (sd_1412716), Springer, Heidelberg.
- 166 R. Gupta and A. Manthiram, *J. Solid State Chem.*, 1996, **121**, 483–491.
- 167 B. L. Cushing and J. B. Wiley, *J. Solid State Chem.*, 1998, **141**, 385–391.

- 168 Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii and T. Kajitani, *J. Solid State Chem.*, 2002, **166**, 177–181.
- 169 A. K. Rai, L. T. Anh, J. Gim, V. Mathew and J. Kim, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 2411–2417.
- 170 D. Monti, E. Jónsson, M. R. Palacín and P. Johansson, *J. Power Sources*, 2014, **245**, 630–636.
- 171 C. T. Lin, D. P. Chen, A. Maljuk and P. Lemmens, *J. Cryst. Growth*, 2006, **292**, 422–428.
- 172 H. Muller-Buschbaum, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2012, **638**, 1932–1957.
- 173 Y. Lei, X. Li, L. Liu and G. Ceder, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 5288–5296.
- 174 J. Chenavas, J. C. Joubert and M. Marezio, *Solid State Commun.*, 1971, **9**, 1057–1060.
- 175 F. A. Kröger, *Chemistry of imperfect crystals*, Amsterdam, North-Holland, 1964.
- 176 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 177 N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 1521–1529.
- 178 G. Ji, M. Z. Memon, H. Zhuo and M. Zhao, *Chem. Eng. J.*, 2017, **313**, 646–654.
- 179 I. Ham-Liu, J. A. Mendoza-Nieto and H. Pfeiffer, *J. CO₂ Util.*, 2018, **23**, 143–151.
- 180 J. F. Gomez-Garcia and H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 112040–112049.
- 181 J. F. Gómez-García and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 21162–21171.
- 182 M. B. I. Chowdhury, M. R. Quddus and H. I. DeLasa, *Chem. Eng. J.*, 2013, **232**, 139–148.
- 183 P. Sánchez-Camacho, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- 184 R. Rodríguez-Mosqueda and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 13452–13461.
- 185 C. K. Huang and P. F. Kerr, *Am. Mineral.*, 1960, **45**, 311–324.
- 186 F. Durán-Muñoz, I. C. Romero-Ibarra and H. Pfeiffer, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3919.
- 187 W. Jander, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1927, **163**, 1–30.
- 188 *HSC Chemistry, versión 6.1*, Outotec Research Oy, Pori, Finland, 2006, <http://www.outotec.com/hsc>.
- 189 Y. Duan and D. C. Sorescu, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 074508.
- 190 B. Zhang, Y. Duan and K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 064516.
- 191 M. W. J. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 4th edn., 1998.
- 192 Y. Duan, B. Zhang, D. C. Sorescu, J. Karl Johnson, E. H. Majzoub and D. R. Luebke, *J. Phys. Condens. Matter*, 2012, **24**, 325501.
- 193 J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244–13249.
- 194 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 195 K. Parlinski, *Software PHONON, Computing for Materials*, Krakow, Poland, 2006.

Apéndice I

Modelos matemáticos para la obtención de las constantes cinéticas

En este apéndice se presentan los modelos matemáticos a los que se ajustaron las isotermas de captura para determinar las constantes de rapidez cinética en los distintos procesos de captura de CO₂. Se utilizaron dos modelos: i) primer orden para los casos de presiones saturadas y ii) modelos de Jander-Zhang para el caso de bajas presiones parciales.

1. Modelo de Primer Orden

Como los productos de las isotermas termogravimétricas obtenidas para la captura de CO₂ mostraron que se llevan a cabo distintos procesos durante el proceso de captura (quimisorción superficial y volumétrica, reducción del Co y Fe, así como liberación de oxígeno) los datos obtenidos fueron ajustados a un modelo matemático de primer orden. Además, este modelo se utilizó en los experimentos que se llevaron a cabo bajo una atmósfera saturada de CO₂, donde únicamente se consideraron los primeros instantes de la reacción, en que esta se puede considerar de primer orden por el exceso de CO₂ en el flujo de gas.¹⁸⁶ De acuerdo con la reacción 4.5, la rapidez de reacción entre el Fe-NaCoO₂ y el CO₂ se puede expresar como:

$$r = [\text{NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2]^\alpha [\text{CO}_2]^\beta \quad (\text{A1.1})$$

donde α y β son los órdenes de reacción y $[\text{NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2]$ y $[\text{CO}_2]$ son las concentraciones del Fe-NaCoO₂ y el CO₂ respectivamente. Considerando $\alpha=1$ y $\beta=0$, la expresión para la rapidez de reacción es la siguiente:

$$\frac{d[\text{NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2]}{dt} = -kt \quad (\text{A1.2})$$

donde k es la constante de rapidez de reacción y t es el tiempo. De tal manera que la ecuación para la reacción de primer orden se puede expresar como:

$$\ln[\text{NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2] = -kt \quad (\text{A1.3})$$

2. Modelo Jander-Zhang

Pocos modelos cinéticos de reacciones sólido-gas consideran el efecto de la presión parcial del gas utilizado en la cinética de reacción. El modelo Jander incluye el término de presión parcial y asume que la reacción está cinéticamente controlada por la difusión de masa y que el perfil de concentración del gas se considera lineal.¹⁸⁷ La ecuación del modelo se puede expresar como:

$$F(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = kp_{CO_2}^{n_1} t \quad (A1.4)$$

donde α es el valor de la conversión del cerámico (en este caso el Fe-NaCoO₂) al tiempo t , k es la constante cinética que depende de la temperatura, p_{CO_2} es la presión parcial de CO₂ y n_1 es un parámetro cinético. Sin embargo, este modelo no puede simular reacciones gas-sólido en una partícula esférica en la mayoría de los casos, especialmente cuando el valor de conversión es mayor a 30 %.

El modelo modificado de Jander-Zhang¹¹⁹ considera estas limitaciones y está basado en el modelo Jander y el mecanismo de reacción de doble capa, donde se tomaron en cuenta tres nuevas consideraciones, tomando al Li₄SiO₄ como ejemplo:

- i) Durante la reacción de quimisorción, se produce una estructura de doble capa formada por Li₂CO₃ (capa externa) y Li₂SiO₃ (capa intermedia), y el CO₂ se solo se difunde en la capa externa de Li₂CO₃.
- ii) Todo el proceso de captura está controlado por la difusión de CO₂ y el perfil de difusión del CO₂ en la capa de Li₂CO₃ no fue lineal.
- iii) El perfil de concentración de la capa de productos puede ser simplificado a la expresión siguiente:

$$\frac{dC_{CO_2}}{dX} = -\frac{RC_0}{L^2} \quad (A1.5)$$

donde C_{CO_2} es la concentración de CO₂, X es la distancia medida desde la superficie externa hacia la interfase de la capa de difusión, R es el diámetro de la partícula de Li₄SiO₄ y L es la profundidad de difusión del CO₂.

La ecuación del modelo se puede expresar como:

$$F(\alpha) = (1 - (1 - Z\alpha)^{1/3})^3 = kp_{CO_2}^{n_1} t \quad (A1.6)$$

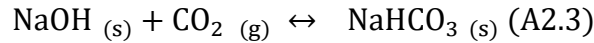
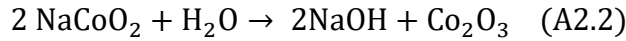
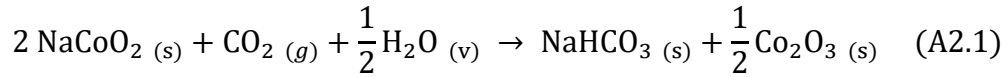
donde α es el valor de conversión del cerámico al tiempo t , Z es la proporción de Li_2CO_3 en la capa de productos, k es la constante de reacción (que depende de la temperatura), n_1 es un parámetro cinético y P_{CO_2} es la presión parcial utilizada.

Apéndice II

Cálculos teóricos de las propiedades termodinámicas

Los cálculos teóricos termodinámicos fueron realizados en colaboración con el Dr. Yuhua Duan del Laboratorio Nacional de Energía y Tecnología (NETL, por sus siglas en inglés), del Departamento de Energía de Estados Unidos.

Se realizaron cálculos termodinámicos *ab initio* en las reacciones A2.1 y A2.2, combinando teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) con dinámica de fonones de la red, mientras que para la reacción A2.3 se obtuvieron con el programa HSC Chemistry.¹⁸⁸



En las reacciones, el CO₂ y H₂O fueron tratados como gases ideales. Por lo tanto, la diferencia entre la energía libre de Gibbs (ΔG°) de las fases sólidas de los reactivos y productos puede ser aproximada por la diferencia en sus energías totales (ΔE_{DFT}), las cuales fueron obtenidas directamente de los cálculos DFT y las energías libres vibracionales de los fonones. Al ignorar la contribución PV de los sólidos, la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) para las reacciones en función de la temperatura y presión puede ser expresada como:

$$\Delta G(T, P) = \Delta G^\circ(T) - RT \ln(P_{\text{gas}}/P_0) \quad (\text{A2.4})$$

donde:

$$\Delta G^\circ(T) \approx \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta E_{\text{ZP}} + \Delta F_{\text{PH}}(T) - \Delta G^\circ_{\text{gas}}(T) \quad (\text{A2.5})$$

donde ΔE_{DFT} es la diferencia de energías DFT entre los reactivos y los productos de captura, ΔE_{ZP} es la diferencia de la energía del punto cero entre los reactivos y productos y puede ser obtenida directamente de los cálculos fonónicos, ΔF_{PH} es el cambio en la energía libre del fonón, excluyendo la energía del punto cero, entre los reactivos y productos en fase sólida. P_{gas} es la presión parcial de CO_2 y P_0 es la presión de referencia estándar, la cual se consideró de 1 bar. La entalpía de reacción $\Delta H^{\text{cal}}(T)$ puede ser evaluada a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta H^{\text{cal}}(T) = \Delta G^0 + T (\Delta S_{\text{PH}}(T) - S_{\text{gas}}(T)) \quad (\text{A2.6})$$

donde ΔS_{PH} es la diferencia de entropías entre los productos y los reactivos sólidos. La energía libre del CO_2 (G^0_{gas}) puede ser obtenida mediante mecánica estadística estándar^{189,190} y la entropía S_{gas} se puede encontrar en bases de datos de termodinámica empírica.¹⁹¹

Más detalles sobre los cálculos termodinámicos se pueden encontrar en las referencias:^{192–195}

Producción científica generada

1) *Estancia de Investigación*

Como parte del doctorado, se realizó una estancia de investigación en el Centro de Investigación para Soluciones del Carbono (RCCS por sus siglas en inglés) de la Escuela de Ingeniería y Ciencias Físicas en la Universidad Heriot-Watt, Reino Unido bajo la asesoría de la Dra. Susana García López. Durante la estancia de investigación se desarrollaron materiales bifuncionales para su aplicación como captores de CO₂ y catalizadores reacciones de conversión de CO₂. Se sintetizaron y caracterizaron dos tipos de materiales: i) compuestos de estructura tipo hidrotalcita (HTLc, por sus siglas en inglés) con distintas composiciones de NiMgAl y ii) compositos de Li₄SiO₄ y NiO. Estos materiales fueron inicialmente evaluados como captores de CO₂. Posteriormente, se trabajó en la implementación de un dispositivo para evaluar las capacidades catalíticas de los compuestos, el cual consistió en el acoplamiento de un equipo de análisis de temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés) con un espectrómetro de masas. La reacción de metanación de CO₂ fue evaluada utilizando los materiales sintetizados como catalizadores. Después se realizaron experimentos en los que la captura y conversión de CO₂ se realizó en un solo paso. Se obtuvieron importantes resultados experimentales con los cuales se determinaron las condiciones ideales de operación de los materiales. Además, será posible la publicación de al menos dos artículos de investigación como resultado del trabajo experimental realizado.

2) *Artículos derivados del trabajo de tesis*

1. **Vera E.**, Gómez-García J. F., Pfeiffer H., Enhanced CO₂ chemisorption at high temperatures via oxygen addition using (Fe, Cu or Ni)-containing sodium cobaltates as solid sorbents, *Journal of CO₂ utilization* 25 (2018) 147-157.

2. **Vera E.**, Duan Y., Pfeiffer H., CO₂-H₂O capture and cyclability on sodium cobaltate at low temperatures (30-80 °C): Experimental and theoretical analysis, *Energy Technology* 7 (2019) 1800527.

3. **Vera E.**, García S., Maroto-Valer M. M., Pfeiffer H., CO₂-CO capture and kinetic analyses of sodium cobaltate under various partial pressures, *Adsorption* 7 (2019) doi: 10.1007/s10450-019-00167-6

3) *Congresos*

· Segundo Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica, *Análisis termogravimétrico de la oxidación-quimisorción de CO en el cobaltato de sodio (NaCoO₂)*, Puebla, México, 6-8 de abril 2016.

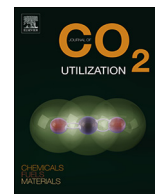
· 14th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, *Sodium cobaltate as a bifunctional material for CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption*, Sheffield, Reino Unido, 11-15 de septiembre 2016.

· Summer School and Workshop in Calorimetry 2017, *Thermogravimetric analysis of sodium cobaltate (NaCoO₂) for a bifunctional application: CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption*, Lyon, Francia, 18-24 de junio 2017.

· 2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment, *Sodium cobaltate for different energy-environmental applications*, Universidad de Oviedo, España, 25-27 de julio 2018.

· Chem Eng Day 2019, *NiMgAl hydrotalcite-like compounds for CO₂ capture and utilization*, Universidad Heriot-Watt, 8-9 de abril, 2019.

· 2019 North America Catalysis Society Meeting, *Bifunctional application of Fe-containing sodium cobaltates as catalysts of CO oxidation reaction and subsequent CO₂ captors*, Chicago, Estados Unidos, 23-28 de junio, 2019.



Enhanced CO₂ chemisorption at high temperatures via oxygen addition using (Fe, Cu or Ni)-containing sodium cobaltates as solid sorbents



Elizabeth Vera, J. Francisco Gómez-García, Heriberto Pfeiffer*

Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán C.P. 04510, Ciudad de México, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Alkaline ceramic
Sodium cobaltate
CO₂ chemisorption
Cyclability

ABSTRACT

Sodium cobaltates containing Fe, Cu or Ni were synthesized, characterized and evaluated for CO₂ capture at high temperatures. Initially, NaCoO₂ and metal-containing samples were characterized by XRD, XPS, SEM and N₂ adsorption-desorption, where it was probed that Fe, Cu and Ni were partially incorporated into the NaCoO₂ structure. All these ceramics were able to trap CO₂, but only Fe-containing sample presented an important CO₂ chemisorption improvement in comparison to the pristine NaCoO₂ sample. Based on these results, a second set of samples was prepared and characterized, varying the iron concentration (10, 20 and 30 mol%). Results showed that CO₂ chemisorption was improved by iron addition up to 20 mol%, but higher amounts of iron did not continue enhancing the chemisorption process. Afterwards, the gas flow was modified adding oxygen (P_{CO₂} = 0.95 and P_{O₂} = 0.05), resulting in higher CO₂ chemisorption efficiencies and kinetics. These analyses were complemented by CO₂ cyclic experiments, where different gas flows were used, analyzing thermal stability and efficiency evolution.

1. Introduction

Since Nakagawa and Ohashi published in 1998 that lithium metazirconate (Li₂ZrO₃) reacts with carbon dioxide (CO₂) at high temperatures [1], different reports have shown that several alkaline-containing ceramics, especially lithium and sodium ones, are able to chemically trap CO₂ in a wide temperature range [2–20]. Moreover, it has been proposed that these ceramics would be used in different bifunctional sorption-catalytic processes, such as the sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR), which involves the catalytic steam methane reforming (SMR) and water-gas shift reaction processes, as well as carbon monoxide or dioxide sorption by a solid sorbent [21–24]. Within this context, the use of alkaline-containing ceramics, where the heteroatom is supposed to present active catalytic properties, is becoming an important issue. For example, sodium cobaltate (NaCoO₂) was recently reported as a possible bifunctional ceramic for the CO oxidation and subsequent CO₂ chemical capture, where different cobalt phases are responsible of the catalytic process [25,26].

Based on the importance of having heteroatoms on the crystal structure of alkaline ceramics, the solid solution syntheses have been evaluated [27–32], where the heteroatom can be an alkaline element (for example Na_{2-x}Li_xZrO₃) [32] or other metal or metalloid element (for example NaZr_{1-x}Al_xO₃) [33]. When these solid solutions are tested

as CO₂ captors, in general, most of them improve different physico-chemical properties, such as CO₂ capture temperature range, kinetic and efficiency, among others. The improvements observed on solid solutions are attributed to specific modifications in the crystal structure of ceramics or secondary phases formation [5]. Most of crystal structure modifications imply the formation of crystal point defects, which induce better atomic diffusion and release processes [17,20]. On the contrary, formation of different secondary phases usually modifies microstructural and diffusion properties of the external shell [5,7]. For example, Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ solid solution importantly improved the CO₂ capture temperature range and chemisorption kinetics, in comparison to Li₄SiO₄ [29]. In this case, carbonation process produces Li₂SiO₃ and LiAlO₂ as secondary phases, where LiAlO₂ has a better lithium diffusion coefficient than Li₂SiO₃, improving the bulk carbonation processes.

In the same way, as it was already mentioned above, NaCoO₂ was recently reported as a possible CO₂ and CO captor material [25,26]. CO₂ capture in NaCoO₂ presented an efficiency of 55.9% at 700 °C. Moreover, NaCoO₂ catalytic activity was evidenced during the CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption. Furthermore, this ceramic has a hexagonal crystal system composed of (CoO₂)¹⁻ pillared layers with sodium atoms at the interlayers [25]. This kind of structure should favor the introduction of different heteroatoms, which consequently may modify CO₂ capture and catalytic properties.

* Corresponding author.

E-mail address: pfeiffer@iim.unam.mx (H. Pfeiffer).

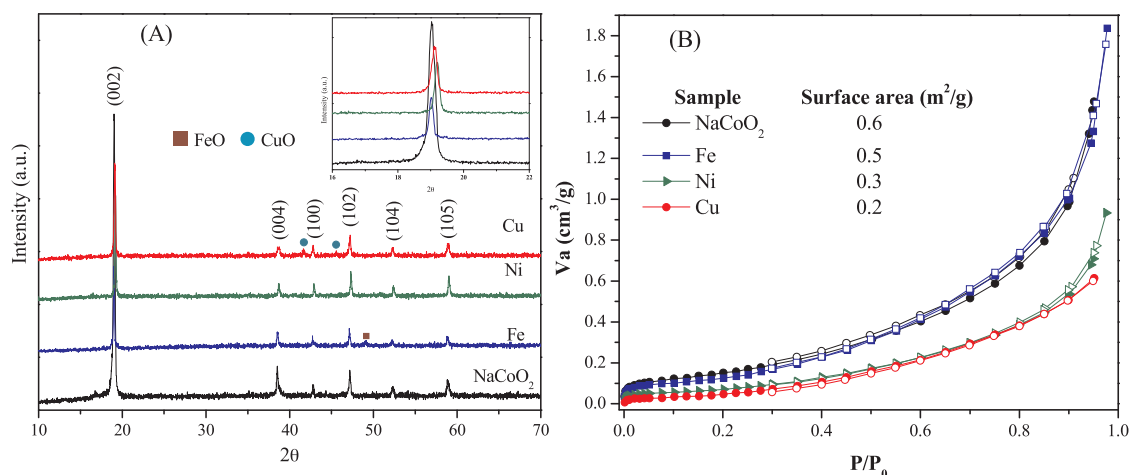


Fig. 1. XRD patterns (A) and N₂ adsorption-desorption isotherms (B) of pristine NaCoO₂ and M-NaCoO₂ samples (M = Fe, Ni or Cu).

Hence, it has been reported that alkaline ceramics, structural and chemically modified, enhance different CO₂ chemisorption properties, such as kinetics and capture temperature range, among others. Based on that, the aim of this work was to synthesize, characterize and evaluate as CO₂ captors different materials with NaCo_{1-x}M_xO₂ chemical composition (M = Cu, Fe or Ni). CO₂ capture process was performed in absence or presence of oxygen. This analysis may be considered an initial step for evaluating other alkaline ceramics as CO₂ captor materials to further utilize them as possible bifunctional catalytic-capture materials in different industrial processes, such as sorption enhanced reforming or H₂ enrichment from syngas flows.

2. Experimental

2.1. Sample synthesis

NaCo_{1-x}M_xO₂ (M = Fe, Ni, Cu) samples were synthesized by solid-state reaction method using sodium carbonate (Na₂CO₃, J.T. Baker), cobalt carbonate (CoCO₃, Aldrich), iron oxide (Fe₂O₃, MEYER), nickel oxide (NiO) obtained from the calcination of nickel nitrate hexahydrate at 600 °C for 4 h (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich) or copper oxide (CuO, Sigma Aldrich), adding 27 wt% excess of sodium carbonate to compensate the sublimation effect [33–35]. The corresponding stoichiometric amounts were mixed and calcined at 850 °C for 12 h, adding metallic heteroatom mole contents of x = 0.1 for Ni and Cu, while for Fe the mole content varied between 0.1 and 0.3. NaCoO₂ was also synthesized for comparison purposes.

2.2. Characterization techniques

All samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), nitrogen (N₂) adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XRD patterns were obtained in a D-5000 Siemens diffractometer coupled to Co-K_α anode working at 34 kV and 30 mA. This radiation was used in order to avoid iron fluorescence. Compounds were identified using the Powder Diffraction File (PDF) database. Then, N₂ (Praxair, grade 4.8) adsorption-desorption isotherms were obtained on a Bel-Japan Minisorp II instrument at 77 K with a multipoint technique. Respective specific surface areas were obtained using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model. Microstructural characterization was complemented by scanning electron microscopy, using an equipment JEOL JMS-7600F. Afterwards, XPS analysis was performed in an ESCA2000 Multilab equipment (VG Microtech, from UK) with UHV system, Al K X-ray (1486.6 eV) and CLAM4 MCD analyser. Sample surface was sputtered for 5 min with 0.33 μA/mm² argon ions produced at 4.5 kV. The peak

positions on the XPS spectra were referenced to C 1s core-level localized at 285.00 eV. XPS spectra were deconvoluted using SDP v4.1 software. The curve fitting procedure was performed as follows: (i) All spectra were calibrated to C 1s peak at 285.00 eV as carbon is ubiquitous and present on any surface; (ii) the linear method for background subtraction was employed in the binding energy (BE) range; (iii) the Gaussian-Lorentzian ratio was fixed to 0.95 to simulate peak profiles; (iv) the asymmetry factor was fixed to 0.2; (v) the peak positions for Co³⁺ 2p_{3/2} and Co³⁺ 2p_{1/2} were obtained from the first fit of data for x = 0 sample and then fixed for following analyses; (vi) the full width at half maximum (FWHM) was initially determined on the original sample and then used as initial parameter and; (vii) the best fit was selected by its minimum χ² value.

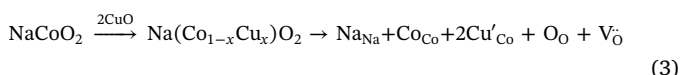
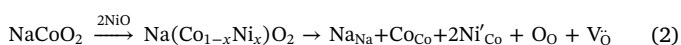
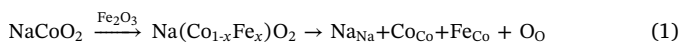
2.3. CO₂ chemisorption tests

CO₂ chemisorption was evaluated in a thermobalance (Q500HR, from TA Instruments) using dynamic, isothermal and cyclic experiments. Initially, NaCo_{1-x}M_xO₂ samples were dynamically heated from 30 to 900 °C (5 °C/min), under different gas flows; CO₂ (60 mL/min) or CO₂-O₂ (57-3 mL/min). For isothermal analyses, samples were heated up to desired temperature (between 200 and 800 °C, each 100 °C), under a N₂ flow (60 mL/min, Praxair grade 4.8). Then the gas flow was switched to CO₂ or CO₂-O₂ for 3 h. Finally, different cyclic experiments were performed at 700 °C. In these cases, sorption steps were produced into CO₂ (60 mL/min) or CO₂-O₂ (57-3 mL/min) for 90 min, while desorptions were produced with N₂ (60 mL/min) or N₂-O₂ (57-3 mL/min). Isothermal and cyclic products were characterized by XRD.

3. Results and discussion

XRD patterns of the synthesized compounds (NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂, where M = Ni, Cu or Fe) are shown in Fig. 1A. All these diffractograms matched to 01-087-0274 PDF file, which corresponds to Na_{0.74}CoO₂ phase, with a hexagonal crystal system. It is well known that sodium cobaltate is a non-stoichiometric phase [36,37]. While XRD pattern identification showed the Na_{0.74}CoO₂ phase, the sample was labeled as NaCoO₂ in the whole work. It was also observed that samples synthesized with Fe and Cu presented secondary phases; iron (II) oxide (FeO, 99-101-0507 PDF file) and copper (II) oxide (CuO, 01-089-5895 PDF file), respectively. Nevertheless, their intensities were very low compared to NaCoO₂. The square inset in Fig. 1A presents the XRD reflections corresponding to plane (0 0 2), located at 19.03° for NaCoO₂ and NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂ samples. Fe-containing NaCoO₂ sample presented a negligible shift (0.03°), as expected, since both Co³⁺ and Fe³⁺ cations possess the same oxidation state and ionic radius (0.55 Å). On the other hand, samples with Ni and

Cu presented shifts to 19.2 and 19.12°, respectively, indicating that NaCoO₂ cell is shrinking. This behavior was not expected, since Ni²⁺ (0.69 Å) and Cu²⁺ (0.73 Å) ionic radii are larger than Co³⁺. Sodium cobaltate unit cell should expand, although it is important to consider the different oxidation states of doping ions. In this case, for each two incorporated Ni or Cu ions, an oxygen must be released to compensate charge differences. Oxygen ionic radius is 1.35 Å, thus, while lattice tends to expand when adding larger ions, the loss of oxygen counteracts this effect and then lattice tends to shrink, as a larger ion is released. Thus, XRD peak shifts observed are associated to charge compensation caused by oxygen losses. Reactions (1)–(3) represent the changes in each NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂ arrangement using the Kröger-Vink notation (oxygen contents will be further discussed below).



The N₂ adsorption-desorption curves are shown in Fig. 1B. All these curves corresponded to isotherms type II according to the IUPAC classification [38], where none of them presented any hysteresis. These features are associated to non-porous or macroporous materials, which is in good agreement with the synthesis method utilized. The specific surface areas were estimated using the BET model, obtaining 0.6, 0.5, 0.3 and 0.2 m²/g for pristine NaCoO₂ and samples containing Fe, Ni or Cu, respectively. As it can be seen, the addition of different metals to NaCoO₂ did not modified the textural properties, as the N₂ adsorption-desorption isotherms and BET specific surface area did not change importantly. In addition, Fig. 2 shows sample morphological evolution for Fe, Ni or Cu containing samples, with respect to NaCoO₂. Initially, secondary electron image of sodium cobaltate shows well-defined polyhedral flake-like particles (Fig. 2A), varying in size from 2 to 8 μm, with 100–300 nm of thickness. In fact, flake-like particles tend to produce non-dense large agglomerates. This morphology is in good agreement with previous reports [25]. However, the addition of

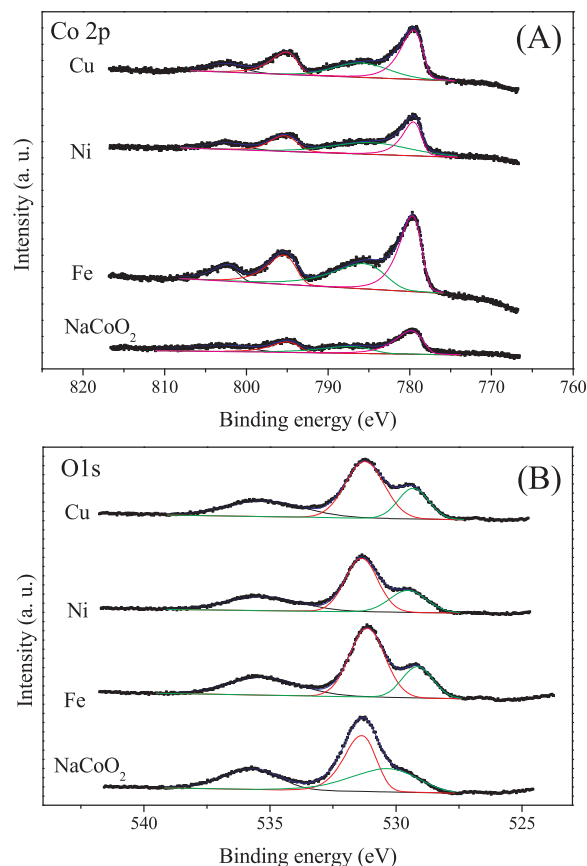


Fig. 3. XPS spectra of Co 2p (A) and O 1s (B) peaks for pristine NaCoO₂ and M-NaCoO₂ samples (M = Fe, Ni or Cu).

transition metals tended to modify NaCoO₂ particle morphology and size. Fe-addition presented a similar flake-like morphology (Fig. 2B), but in this case, particle size changed to a bimodal distribution. While

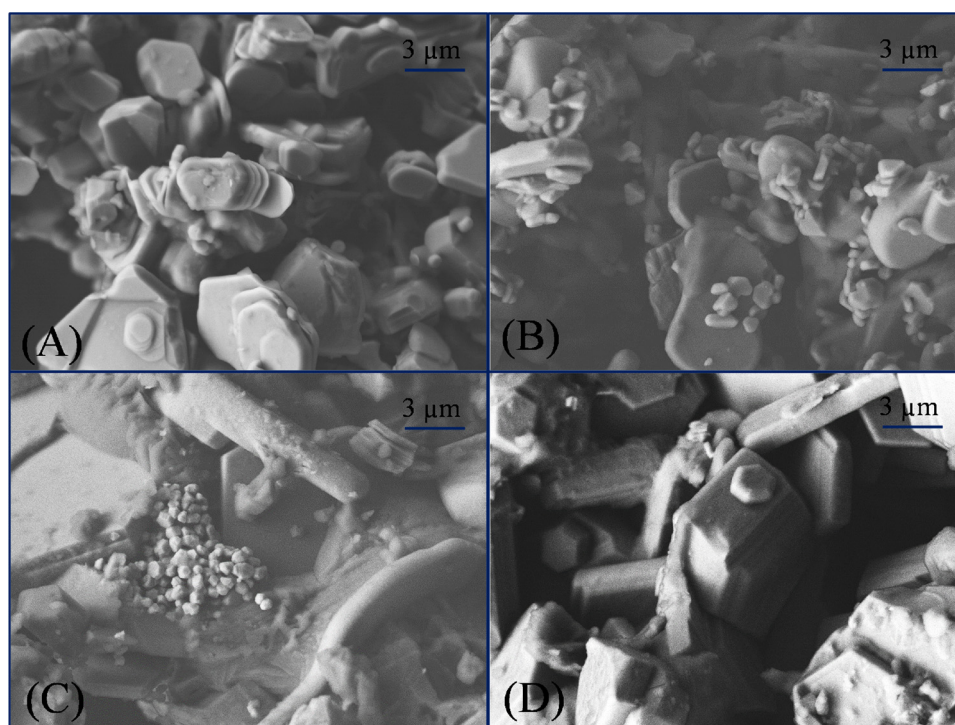


Fig. 2. Secondary electron microscopy images of pristine Na₂CoO₂ (A), Fe-NaCoO₂ (B), Ni-NaCoO₂ (C) and Cu-NaCoO₂ (D) samples.

Table 1
XPS peak positions for Co 2p, and O 1s signals in NaCoO₂ and NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂ samples.

Compound	XPS peak position (eV)				
	Co 2p		O 1s		
	3/2	1/2	A	B	C
NaCoO ₂	779.85	795.02	535.71	531.37	530.35
Fe-NaCoO ₂	779.54	795.46	535.24	531.14	529.14
Ni-NaCoO ₂	779.57	795.44	535.28	531.37	529.52
Cu-NaCoO ₂	779.57	795.16	535.21	531.24	529.31

some particles were 2–8 μm size, there was a second set of particles with sizes of ~1 μm. On the contrary, Ni and Cu-containing samples (Fig. 2C and D) morphology presented larger particles and denser agglomerates. This morphological evolution is in good agreement with specific surface areas determined for these samples, where Ni and Cu have slightly lower specific surface areas due to particle growth and densification.

To further analyze the surface and the influence of different cations on NaCoO₂, XPS analysis was performed. Fig. 3A shows the deconvoluted Co 2p XPS spectra of pristine NaCoO₂ and NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂ compounds. Pristine NaCoO₂ showed characteristic Co³⁺ 2p_{3/2} and Co³⁺ 2p_{1/2} peaks at 779.85 and 795.02 eV, respectively (Table 1). Peaks located at 785 and 803 eV were associated to satellite peaks. These peaks are present in all NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂ compounds with similar values, indicating that Co³⁺ binding energy is not affected by Fe³⁺, Ni²⁺ or Cu²⁺ addition. On the other hand, Fig. 3B displays deconvoluted O 1s XPS spectra for the same samples. All compounds showed three peaks labeled as A–C in the Table 1. In each compound, the highest binding energy values are present in peak A. This peak corresponds to a highly covalent character of O bonds, which can be associated to hydroxyl species or C–O bonds [39]. Additionally, pristine NaCoO₂ displayed a prominent peak, labeled as B, at 531.37 eV associated with Co–O bond. Peak C, at 530.35 eV, was associated to a Co–O satellite peak. NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂ samples displayed similar values for peaks B, indicating that Co–O binding energy is not affected by dopants. Nevertheless, the peaks labeled as C shifted to slightly lower energy values in doped compounds than that of pristine NaCoO₂, which implies that dopants are situated, preferably, at the surface of each material, where electrons lose energy, appearing as satellite signals.

Although, the strongest feature of NaCoO₂ is its capacity to work as bifunctional material in conversion reactions, the CO₂ chemisorption is a crucial step of the whole process. Therefore, CO₂ capture improvement may as well improve its catalytic behavior if it is doped with adequate transition metals. Based on that, CO₂ chemisorption was evaluated on pristine NaCoO₂ and M-NaCoO₂ compounds. According with previous studies [25,26], reaction between NaCoO₂ and CO₂ leads to produce sodium carbonate (Na₂CO₃) and cobalt oxides, whose composition varies on time. In the case of M-NaCoO₂ samples, the formation of each corresponding oxide M_xO_y (M = Fe, Ni or Cu) is also expected. Reactions (4)–(7) show the ideal carbonation process for pristine NaCoO₂ and the metal-containing compounds.

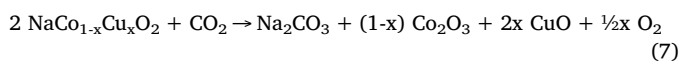
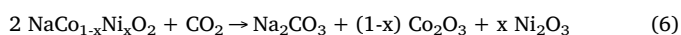
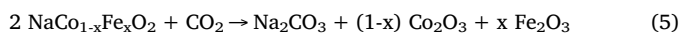
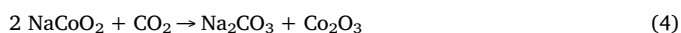


Fig. 4 presents the dynamic TG analysis of NaCoO₂ and metal-containing samples in a saturated CO₂ flow (60 mL/min), where it can be seen that all these thermograms exhibited a similar behavior. Initially, thermograms presented a continuous weight increase between

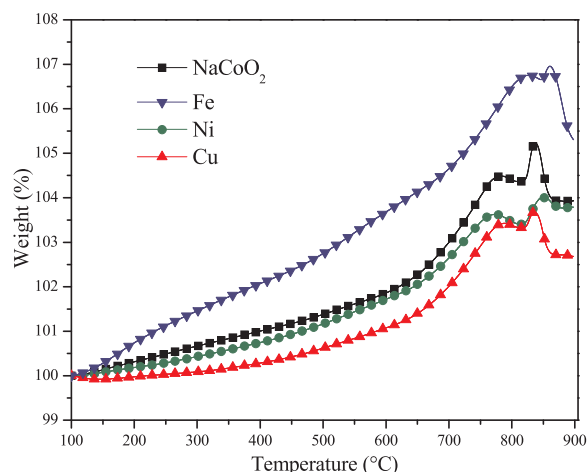


Fig. 4. NaCoO₂ and M-NaCoO₂ dynamic thermograms on CO₂ flow.

100 °C until decarbonation temperature. Pristine NaCoO₂ as well as Ni and Cu containing samples increase their weight in two steps. Between 100 and 650 °C, weight increment was associated with a superficial CO₂ chemisorption, while at higher temperatures, weight increment was associated with bulk chemisorption [10,13]. It could be also observed that decarbonation process was shifted from 840 °C in NaCoO₂ to 835 and 850 °C for Cu and Ni-NaCoO₂ samples, respectively. Besides, in the whole temperature range CO₂ chemisorption was always larger for NaCoO₂. In the Fe-NaCoO₂ case, weight increase could be divided in three steps, between 100 to 460 °C, then from 460 to 700 °C and finally from 700 to 860 °C, gaining 2.4, 2.2 and 2.3 wt%, respectively. The first and second steps can be associated to superficial and bulk chemisorption, respectively. Final weight increment, between 700 and 860 °C, can still be considered as a part of bulk chemisorption process, enhanced from a partial iron reduction, where oxygen should be released. These changes are not observed in none of the other samples, where there is no apparent change below 650 °C, where CO₂ volumetric chemisorption begins. This behavior may be associated with different oxidation state of cations, since iron can present more oxidation states. Thus, even the partial presence of FeO on Fe-NaCoO₂ samples may enhance CO₂ chemisorption process, as FeO may act as oxygen donor, with the consequent iron reduction.

According to these thermogravimetric results, only iron enhances CO₂ capture, in comparison to pristine NaCoO₂. Therefore, different Na (Co_{1-x}Fe_x)O₂ compounds were synthesized, with x values between 0.1 to 0.3 in order to analyze the effect of iron content on CO₂ chemisorption. These samples were labeled as Fe10, Fe20 and Fe30, accordingly to iron content in mole percentage. Fig. 5 presents the XRD patterns of Na(Co_{1-x}Fe_x)O₂ samples and NaCoO₂ as reference. All these diffractograms were identified according to 01-087-0284 PDF file, corresponding to Na_{0.74}CoO₂ and none of them presented 2θ shifts. As mentioned before, Fe10 sample presented FeO (99-101-0507 PDF) as a minor secondary phase. In Fe20 sample, a sodium ferrite phase (NaFeO₂, 01-076-2299 PDF) appeared. Both, FeO and NaFeO₂ tended to increase as a function of iron content, as it could be expected, indicating that iron was not completely incorporated into NaCoO₂ crystal structure, by means of a solid-state synthesis.

After the structural characterization, XPS analysis was performed on Fe-NaCoO₂ samples. From XPS data (Table 2), it is possible to observe that Co³⁺ 2p_{3/2} signal appeared between 779.22 eV and 779.85 eV. This slight fluctuation indicates a negligible influence of Fe³⁺ on Co³⁺ binding energy. Similar behavior was observed in the Co³⁺ 2p_{1/2} signal values. Additionally, Fe³⁺ 2p_{3/2} and Fe³⁺ 2p_{1/2} signal values varied more than Co analogous signals, but these fluctuations are within accepted values for Fe³⁺ signals [40,41]. Fig. 6 shows deconvoluted O 1s XPS spectra of pristine NaCoO₂ and Na(Co_{1-x}Fe_x)O₂ compounds, where

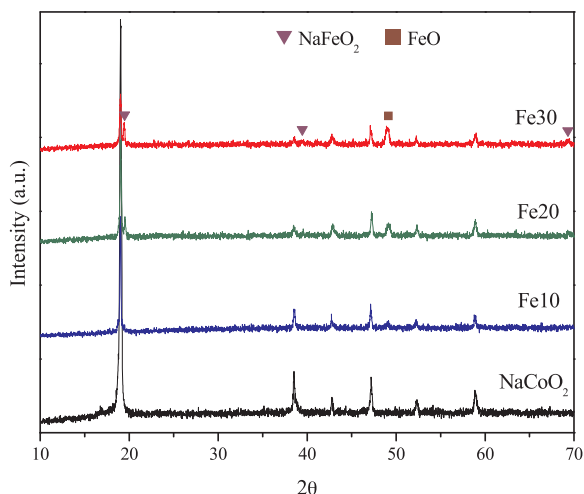


Fig. 5. XRD patterns of Fe-NaCoO₂ samples with different iron amounts; 10, 20 and 30 mol%. NaCoO₂ XRD pattern is shown for comparison purposes.

Table 2

XPS peak positions for Co 2p, O 1s and Fe 2p signals in iron containing NaCoO₂ samples.

Compound	XPS peak position (eV)						
	Co 2p		O 1s			Fe 2p	
	3/2	1/2	A	B	C	3/2	1/2
NaCoO ₂	779.85	795.02	535.71	531.37	530.35	–	–
Fe10-NaCoO ₂	779.54	795.46	535.24	531.14	529.14	710.86	720.91
Fe20-NaCoO ₂	779.72	795.46	534.79	531.13	529.28	711.02	722.31
Fe30-NaCoO ₂	779.22	794.98	535.02	530.88	528.74	709.82	723.65

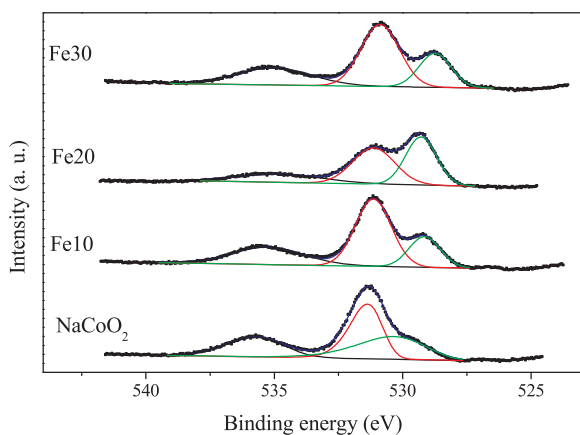


Fig. 6. XPS spectra of O 1s signal for pristine and Fe-containing NaCoO₂ sample.

as it was previously described, XPS spectra showed three different signals. Here, it can be observed that the intensity of peak C changed as a function of iron content. In Fe10 sample the peak C intensity is half of the peak B, while in Fe20 sample the intensity of peak C was higher than that of peak B. Peak C enhancement suggests that Fe concentration is mainly located at particle surface. However, in Fe30 sample this peak diminishes again to a similar intensity than that of Fe10 sample. It seems that iron was incorporated to NaCoO₂ structure in a higher concentration, which is in good agreement with the peak B shift, which is situated at 531.13 eV for Fe10 and Fe20 samples and at 530.88 eV for Fe30 sample (Table 2).

The dynamic TG analyses of the CO₂ capture on Fe-NaCoO₂ samples

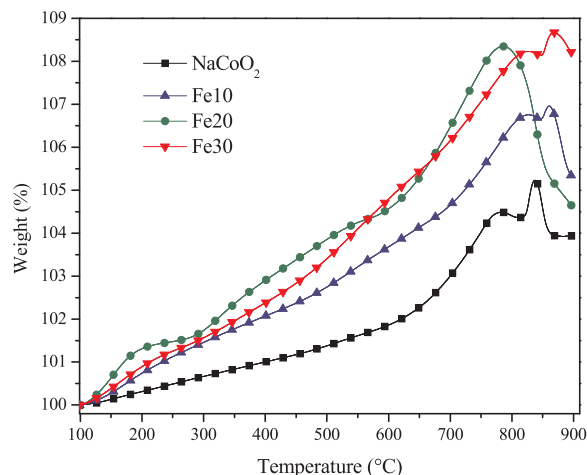


Fig. 7. Dynamic thermograms on CO₂ for Fe-NaCoO₂ samples. NaCoO₂ thermogram was included for comparison purposes.

are shown in Fig. 7. NaCoO₂ dynamic analysis is also shown for comparison purposes. Fe-NaCoO₂ samples presented higher CO₂ captures than NaCoO₂, in the whole experimental temperature range. As it was mentioned, these samples presented a continuous weight increase that could be divided in three processes. These processes were particularly visible in Fe20 sample: (1) from 100 to 290 °C corresponding to superficial CO₂ chemisorption, (2) from 290 to 600 °C which is bulk chemisorption and (3) from 600 to 790 °C still corresponding to bulk chemisorption but enhanced by oxygen release caused by iron reduction. These processes, along with decarbonation, were shifted to higher temperatures in Fe10 and Fe30 samples. The slopes of weight increases, corresponding to bulk chemisorption, were also different; 0.0189, 0.0182 and 0.0234 wt%/°C for Fe10, Fe20 and Fe30, respectively. This result suggests that CO₂ chemisorption kinetics is faster in Fe30 sample. In fact, while final weight increased as a function of iron content, it is important to note that Fe20 sample had higher weight increments in almost the whole temperature range. These results are in good agreement with XPS analyses previously mentioned, where it was observed that Fe20 oxygen ions have a different chemical environment than NaCoO₂ and other metal-containing samples, as most of iron is located at the particle surface. Therefore, different isothermal experiments were performed using Fe20 sample as CO₂ captor. The obtained products were analyzed by XRD to elucidate the reaction mechanism.

Fig. 8A shows the Fe20 isotherms performed at different temperatures into a CO₂ flow. The first isothermal experiment, performed at 200 °C, exhibited an exponential behavior that had a final weight increment of 2.7 wt% and it did not reach equilibrium after three hours. The consecutive isothermal analysis, performed between 300 and 700 °C, exhibited the same exponential behavior, where final weight increments increased as a function of temperature, from 3.6 wt% at 300 °C to 10.6 wt% at 700 °C, respectively. It has to be mentioned that none of these isotherms achieved equilibrium after three hours. Finally, isotherm performed at 800 °C exhibited an initial weight increase of 9.4 wt% during the first minutes of experiment, then it presented a partial CO₂ desorption. Thus, at T > 700 °C CO₂ chemisorption-desorption equilibrium is modified.

To elucidate the reaction mechanism between CO₂ and Fe20 isothermal products were characterized by XRD, which are presented in Fig. 8B. In the 200 °C isothermal product it was observed that intensity of XRD pattern corresponding to Na_{0.74}CoO₂ was reduced, which can be associated to loss of crystallinity. Besides, reflection corresponding to (002) plane, located at 19.03°, was shifted to lower angles. This behavior has been associated to a partial release of sodium from the crystalline cell [25]. The following XRD patterns (300–600 °C) exhibited the formation and gradual increase of Na₂CO₃ and cobalt oxide (Co₃O₄),

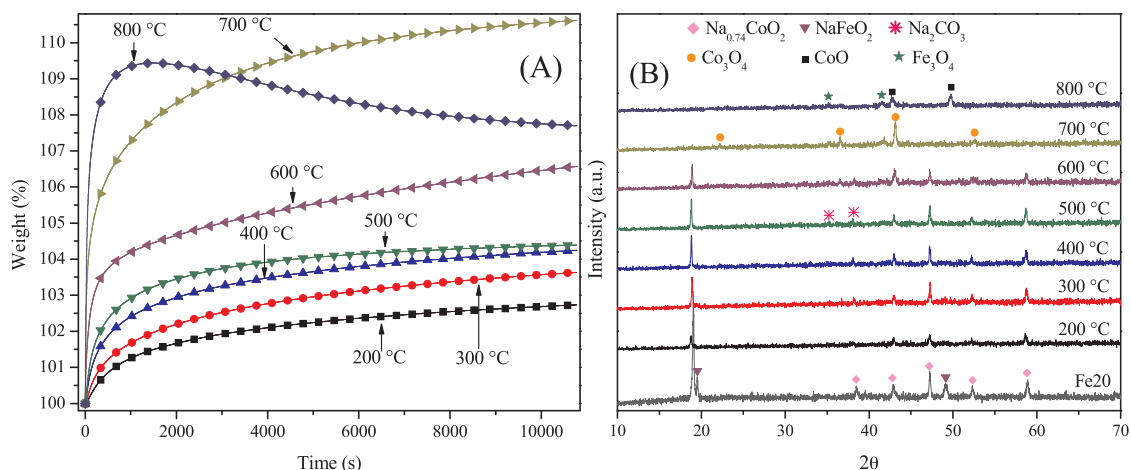
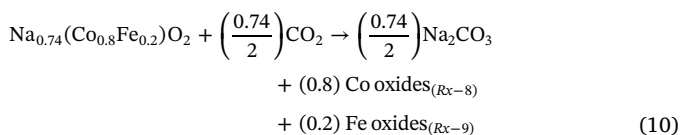
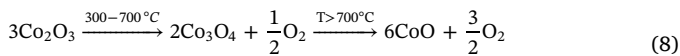


Fig. 8. CO₂ chemisorption isothermal analyses of Fe20 sample at different temperatures (A) and XRD patterns of corresponding products (B).

while Na_{0.74}CoO₂ phase remained constant (it did not seem to disappear). At $T \geq 700$ °C Na_{0.74}CoO₂ phase was no longer present on the diffraction patterns, and additionally, the formation of iron oxide (Fe₃O₄) was observed. Finally, at 800 °C a different cobalt oxide was formed (CoO). XRD results evidenced that cobalt and iron metals change their oxidation state during carbonation. Cobalt was reduced from Co³⁺ to Co²⁺ (Reaction (8)), while iron was partially reduced from Fe³⁺ to Fe²⁺ (Reaction (9)). Of course, these metallic reduction process must be accompanied with an oxidation process; the oxygen lattice release. Based on that, the corresponding reaction mechanism is proposed for Na_{0.74}(Co_{0.8}Fe_{0.2})O₂ carbonation process (Reaction (10), where cobalt and iron oxides evolutions were previously described in the Reactions (8) and (9)).



As it was mentioned, Co and Fe reductions lead to oxygen release, enhancing CO₂ chemisorption by making bulk chemisorption process less dependent on oxygen crystalline diffusion through NaCoO₂ crystalline cell [42]. It also seems that iron addition modifies cobalt reduction mechanism, since it takes place at higher temperatures than in NaCoO₂ [25]. According to this reaction mechanism, the highest chemisorption efficiency reached in the isothermal analyses was 69.9%, at 700 °C, which is larger than that of NaCoO₂ at the same temperature (55.9%).

Although Fe containing NaCoO₂ sample presented the best CO₂ chemisorption properties, similar analyses were performed on Cu- and Ni-NaCoO₂ samples to compare the CO₂ capture among them. Fig. 9 shows the final weight increments of these isothermal analyses. Trends observed for all samples were similar, where the maximum weight gained increased as a function of temperature, from 500 to 700 °C. At 800 °C, CO₂ chemisorption-desorption equilibrium was modified towards decarbonation, independently of the cation used. Similar to dynamic analyses (Fig. 5), Fe20 sample has a greater weight increment in the whole temperature range compared to other samples. The maximum weight increment in all samples is observed at 700 °C, where it varied from 6.1 wt% in Ni-NaCoO₂ to 10.6 wt% in Fe20. Since all these samples have similar surface areas, differences in CO₂ chemisorption are merely dependent on metal addition; Ni, Cu or Fe. Differences

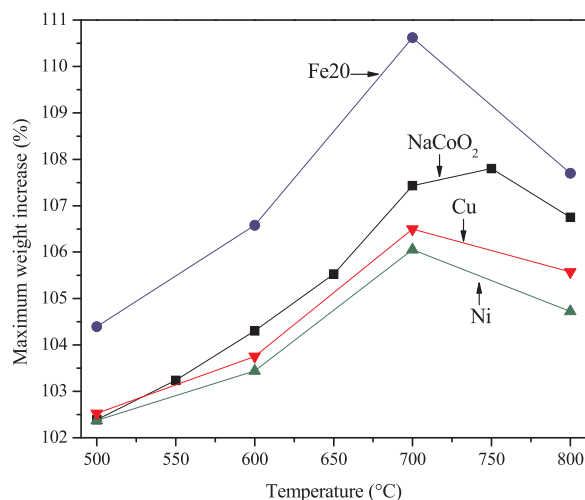


Fig. 9. Comparison of maximum weight increments of isothermal analyses at different temperatures for NaCoO₂ and M-NaCoO₂ (M = Fe, Ni or Cu) samples.

observed may be related to structural and chemical variations produced during cation additions. Iron presents the same oxidation state than cobalt, 3+. Conversely, copper and nickel have lower oxidation states (2+), which produced structural changes (described in the Kröger-Vink Reactions (2) and (3)). Moreover, $M_{\delta_1}O_{\delta_2}$ (where M = Co, Fe, Cu or Ni) bonding charge densities change as a function of cation as follows; $\text{Ni}_{\frac{2}{5}}\text{O} < \text{Cu}_{\frac{2}{5}}\text{O} < \text{Co}_{\frac{3}{5}}\text{O} < \text{Fe}_{\frac{3}{5}}\text{O}$ due to electronegativity and oxidation state values. The $O_{\frac{\delta_2}{\delta_1}}$ Na bond charge density is increased by Cu and Ni addition, but decreased by Fe addition on NaCoO₂. Therefore, Fe-NaCoO₂ samples have a larger oxygen availability to be released and sodium atom mobility during CO₂ chemisorption process than Ni- or Cu-NaCoO₂ samples, which are already oxygen deficient structures and where sodium atoms are strongly bounded.

To complement the isothermal analysis of Fe20 sample, a kinetic analysis was performed. As there are several processes involved during CO₂ capture, namely, superficial and bulk chemisorption as well as Co and Fe reduction, data was fitted to a first order reaction during the first moments of reaction. In this short time section, it can be assumed that the sole reaction taking place is related to Fe20 particles and CO₂, assuming a saturated atmosphere (60 mL/min). Therefore, the equation corresponding to rate of reaction can be written as:

$$\ln[\text{Na}_{0.74}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2] = -kt \quad (11)$$

where, $[\text{Na}_{0.74}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2]$ is the sample concentration, k is the

Table 3

Rate constants values (k) obtained for Fe20-NaCoO₂ sample from the first order reaction model, using CO₂ on the gas flow.

T (°C)	k (1/s)	R ²
200	1.29×10^{-4}	0.9962
300	3.12×10^{-4}	0.9998
400	6.18×10^{-4}	0.9997
500	8.92×10^{-4}	0.9999
600	1.84×10^{-3}	0.9976
700	2.41×10^{-3}	0.9949
800	4.19×10^{-3}	0.9968

reaction rate constant and t is time. Data were only fitted for the first 60 s to consider a superficial reaction. Table 3 shows the obtained k values, which had a linear trend as a function of temperature, varying from 1.2×10^{-4} to $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Rate constants were fitted to Eyring's model for heterogeneous reactions to calculate the activation enthalpy (ΔH^\ddagger) of reaction. Using this model, a ΔH^\ddagger value of 17.9 kJ/mol was obtained.

k and ΔH^\ddagger obtained values are comparable to other values of different Na and Li ceramics. For instance, the rate constant values of Fe20-NaCoO₂ and NaCoO₂ [25] samples were very similar among them (~5–10%), although ΔH^\ddagger values did vary. While ΔH^\ddagger value of NaCoO₂ was around 50 kJ/mol (between 400 and 750 °C), Fe20-NaCoO₂ reduced its ΔH^\ddagger to 17.9 kJ/mol. This result clearly shows that iron addition to sodium cobaltate reduces its temperature dependence of CO₂ chemisorption process, at least in the first moments of the whole process. Moreover, if k values are compared with Li₅AlO₄ and Li₅FeO₄, which present some of the best CO₂ chemisorption capacities, it can be seen that the corresponding Li₅AlO₄ rate constants oscillate between 7.3×10^{-4} and $7.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ while Li₅FeO₄ values varied from 1×10^{-3} to $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [40]. Thus, k constants obtained with Fe20-NaCoO₂ sample have the same order of magnitude. On the other hand, the activation enthalpy value obtained here is considerably low compared to Na₂TiO₃ (188.1 kJ/mol) [14] and Li₅FeO₄ (88.3 kJ/mol) [40], but similar to Na₂ZrO₃ (33 kJ/mol) [43] and Na₂(Zr_{0.7}Al_{0.3})O₃ (22–30 kJ/mol) [33]. Based on this comparison, it can be seen that iron-containing NaCoO₂ has similar rate constant values than other important alkaline ceramics, but it presents one of the lowest temperature dependence (ΔH^\ddagger) during CO₂ chemisorption. Moreover, it has to be mentioned that Fe-containing sodium cobaltate has shown the ability of trapping CO₂ at temperatures as high as 800 °C, which is something not so common on this kind of materials. Besides, it has to be noticed that few alkaline and earth-alkaline ceramics have reported CO₂ chemisorption improvements by the oxygen addition ($P_{\text{O}_2} \leq 0.2$) [42]. CO₂ chemisorption on sodium containing ceramics not only depends on CO₂ concentration, temperature and pressure, but on the Na¹⁺ and O²⁻ diffusion properties over the external shell. In this specific case, sodium atoms have to diffuse from NaCoO₂ to Na₂CO₃ and cobalt oxide core shell surface, but some oxygen atoms too. Previously, it was established that CO₂ chemisorption on iron-containing samples was enhanced due to oxygen release caused by metal reduction. Thus, oxygen presence on the gas flow must show a higher CO₂ chemisorption improvement on iron containing samples, than that of pristine NaCoO₂. Based on that, different dynamic and isothermal thermograms were performed on NaCoO₂ and iron containing samples (Fe10-, Fe20- and Fe30-NaCoO₂) with the following gas mixture; $P_{\text{CO}_2}:P_{\text{O}_2} = 0.95:0.05$.

Fig. 10 shows dynamic thermograms of the CO₂ capture, in presence of oxygen, on NaCoO₂ and Fe-containing samples. All samples presented continuous weight increments, as those thermograms obtained in absence of oxygen (see Fig. 7), although the following changes must be pointed out. (i) Fe-NaCoO₂ samples presented higher CO₂ captures than pristine NaCoO₂ in the whole temperature range; at superficial (150–300 °C) and bulk (400–800 °C) levels. In fact, weight increment was favored as a function of iron content, where Fe30-NaCoO₂ sample

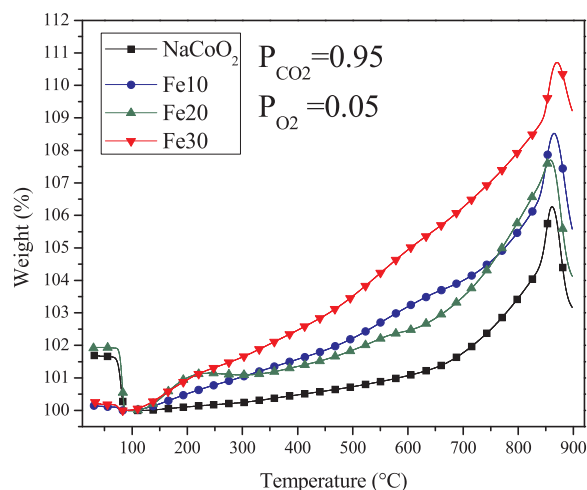


Fig. 10. Dynamic thermograms on CO₂-O₂ ($P_{\text{CO}_2}:P_{\text{O}_2} = 0.95:0.05$) flow for NaCoO₂ and Fe-NaCoO₂ samples. Weight percentages were normalized at 100 wt% after dehydration process ($T = 100^\circ\text{C}$).

presented the highest CO₂ chemisorption. (ii) Qualitatively, CO₂ chemisorption, in oxygen presence, was always higher than that obtained in oxygen absence, independently of iron content. (iii) CO₂ capture segmentation, as a function of temperature, was not so evident. Temperature segmentation had been attributed to iron reduction, which may not occur now, since oxygen was added.

Based on previous results, different isothermal experiments were performed on Fe30-NaCoO₂ (sample with the best qualitative performance) in presence of a CO₂-O₂ gas mixture ($P_{\text{CO}_2}:P_{\text{O}_2} = 0.95:0.05$, Fig. 11). At 500 °C, Fe30-NaCoO₂ sample gained 6.4 wt%, being the lowest CO₂ chemisorption. At higher temperatures, final weights increased as a function of temperature; 8.5, 10.6 and 12.3 wt% at 600, 700 and 800 °C, respectively. When CO₂ chemisorption was performed in oxygen absence (see Fig. 7) the maximum weight increments were always lower than those obtained with oxygen, except at 700 °C, where both isotherms captured 10.6 wt%. However, while in absence of oxygen this was the best CO₂ chemisorption temperature, CO₂ chemisorption was improved at 800 °C (12.3 wt%) in oxygen presence. Therefore, oxygen addition to gas flow enhances CO₂ chemisorption and thermal stability of carbonation process. Additionally, isothermal data was fitted to first order reaction model to obtain the corresponding k rate constant values (Table 4) and compare them with previous results obtained in oxygen absence (see Table 3). At any temperature, these k

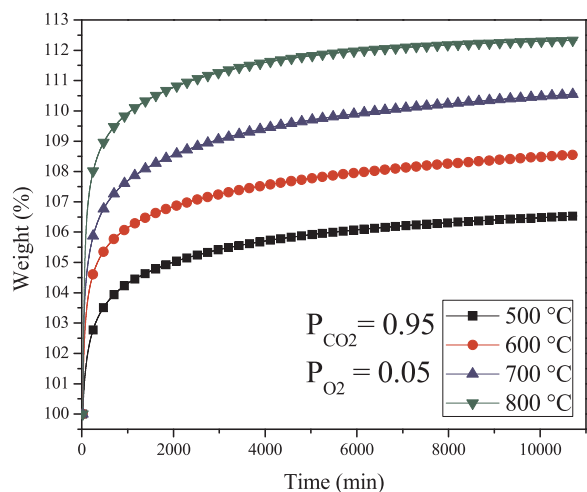


Fig. 11. CO₂ chemisorption isothermal analyses of Fe30-NaCoO₂ sample at different temperatures, with specific P_{CO_2} and P_{O_2} .

Table 4

Rate constants values (*k*) obtained for Fe₃₀-NaCoO₂ sample from the first order reaction model, using CO₂ and O₂ on the gas flow.

T (°C)	<i>k</i> (1/s)	R ²
500	1.78×10^{-3}	0.9958
600	3.04×10^{-3}	0.9944
700	4.86×10^{-3}	0.9756
800	7.87×10^{-3}	0.9986

values indicated faster CO₂ chemisorption in oxygen presence than those in oxygen absence; confirming that oxygen presence improves CO₂ chemisorption and thermal stability. As in the previous case, ΔH^\ddagger value was obtained from the Eyring's equation, obtaining a ΔH^\ddagger value of 26.3 kJ/mol, indicating that oxygen addition increases temperature dependence on whole process, in comparison to the same reaction process in oxygen absence (17.9 kJ/mol).

CO₂-O₂ isothermal products were analyzed by XRD (data not shown), to fully understand the variations produced by oxygen addition on reaction mechanism. XRD patterns obtained from these isothermal products at T ≤ 700 °C evidenced the formation of Na_{0.74}CoO₂, Na₂CO₃ and cobalt oxide (Co₃O₄), as sodium and cobalt phases, while Fe₃O₄ was the only iron-containing phase found. Only at 800 °C a different cobalt oxide phase was found, CoO, and Na_{0.74}CoO₂ was almost not present on this diffraction pattern. Moreover, as it was described above, metallic reduction is accompanied with oxygen release (oxidation process). Based on these results, oxygen presence must have modified the reaction mechanism as follows, where iron is working as intermediate and catalytic specie. Once oxygen diffusion and release began, iron may be reduced enhancing this process by releasing oxygen to form CO₃²⁻ ions, but at the same time iron acted as catalyst, dissociating oxygen molecules and housing new oxygen atoms. In such a way, iron must perform a triple-process cycle; reducing, oxygen dissociating and oxidizing, as it is schematized on Fig. 12. Cobalt could have a similar oxidation-reduction behavior; however, it is mostly located in the material's bulk (both in pristine and iron containing samples). On the other hand, as XPS results showed, iron is preferably located on the surface of samples, thus allowing a faster oxidation-reduction process, and consequently a faster and improved CO₂ chemisorption. This was confirmed by the kinetic values obtained before. Otherwise, if it were simply assumed that oxygen inhibits iron reduction, the presence of iron would be useless and pristine NaCoO₂ sample must have presented the best behavior, which did not happen. Of course, some iron atoms must be gradually reducing and stabilizing (deactivating oxygen interchange) due to the formation of chemisorption products, which

explains the Fe₃O₄ formation.

Based on previous comparison and proposal, one of the most important properties to be analyzed corresponds to CO₂ chemisorption-desorption properties. Thus, to evaluate and compare NaCoO₂ and Fe₂₀ in cyclic conditions, several sorption-desorption tests were performed (Fig. 13). These experiments were implemented in presence or absence of oxygen during CO₂ desorption step, as there are different papers showing that an oxidant specie, for example O₂ or H₂O, enhance desorption and ceramic regeneration [42,44]. The first set of analyses were carried out by carbonating samples at 700 °C during 90 min in a saturated flow of CO₂. Then, desorption stages were performed at the same temperature by changing the gas flow to only N₂ for 90 min. In both samples, CO₂ capture tended to decrease as a function of cycles, thus gradually reducing the efficiency of these materials. Each cycle tended to decrease exponentially (Fig. 13). This performance can be associated with reaction mechanism between CO₂ and NaCoO₂ or Fe₂₀. As previously mentioned, carbonation leads to partial reduction of Co and Fe (in the case of Fe₂₀), which results in oxygen release. While oxygen release enhances CO₂ chemisorption, after several cycles the sample becomes oxygen-deficient, making it less reactive towards CO₂ capture. To overcome this limitation a new set of sorption-desorption cyclic experiments were performed, where oxygen was added during desorption stage to recover the pristine stoichiometry of samples. Fig. 13A presents the cyclic experiments of NaCoO₂ and Fe₂₀ in presence of O₂ during desorption. Fe₂₀ presents an initial weight increase of 6.8 wt% with a consecutive weight decrease of 8.6 wt%. This difference may be attributed to previous carbonation of sample. In the last chemisorption cycle, a 5.3 wt% weight increase was achieved. For NaCoO₂, the first and last chemisorptions corresponded to weight increases of 6.3 and 5.4 wt%. The cycles performed in O₂ presence during sorption and desorption stages are presented in Fig. 13B. NaCoO₂ presented a similar behavior than that of the last experiment, however the loss of efficiency during cycles was slightly lower, passing from a weight increase of 5.7 to 5.3 wt% between first and last cycles. In the Fe₂₀ case, after the third decarbonation process, cycles tended to stabilize in a weight gain of 7.5 wt%, which is a higher CO₂ chemisorption than that obtained in absence of O₂ during carbonation step (5.3 wt%). Therefore, the presence of O₂ affects in two ways the cyclic behavior, (i) enhancing CO₂ chemisorption by aiding the oxidation-reduction cycle of iron and (ii) recovering the pristine sodium cobaltate phase before a new cycle begins.

Fig. 13C presents CO₂ capture efficiencies of all experiments described above. If no oxygen was supplied during desorptions, cycles showed a rapid decrement of sorption efficiency. However, it must be pointed out that Fe₂₀ sample always presents a higher efficiency than

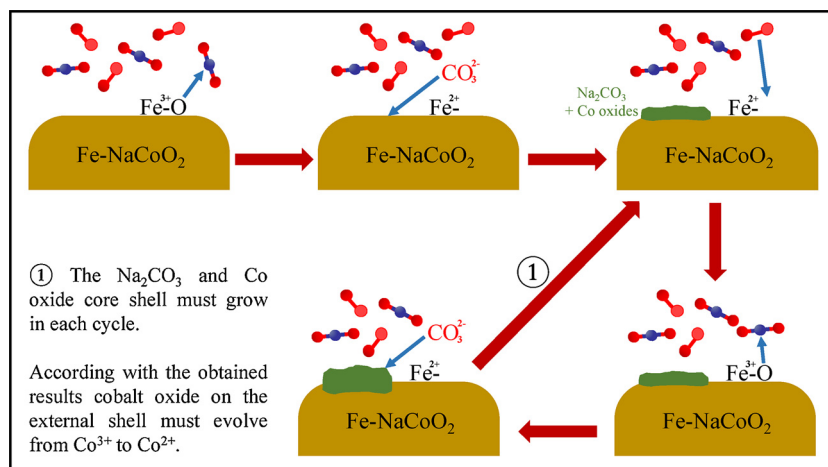


Fig. 12. Schematic representation of oxygen addition effect during CO₂ chemisorption on iron containing NaCoO₂ samples, where iron oxidation state changes as a function of oxygen dissociation and release.

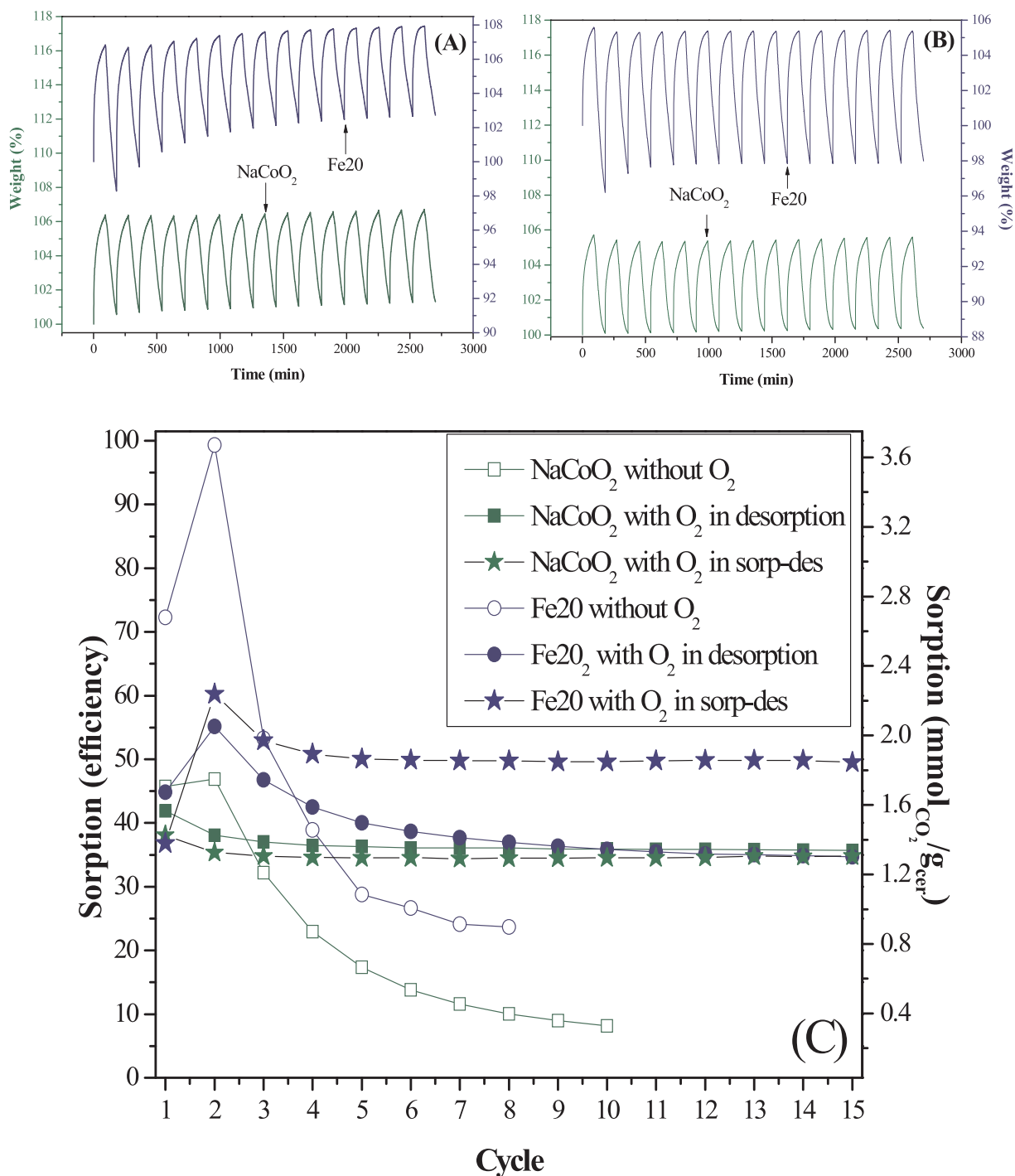


Fig. 13. CO₂ sorption-desorption (700–700 °C) cyclic tests of NaCoO₂ and Fe-NaCoO₂ performed with addition of oxygen during the sorption and/or desorption steps (A). Comparison of the NaCoO₂ and Fe-NaCoO₂ stabilities when oxygen was present, or not, during sorption steps (B).

NaCoO₂. In addition, this tendency does not seem to be stabilized even after 8 cycles. On the other hand, for cycles performed with oxygen, CO₂ capture tends to stabilize both samples. NaCoO₂ stabilizes at around 35% of efficiency (1.4 mmol_{CO2}/g_{cer}) on both experiments. In the case of Fe₂O₃, cycles performed with O₂ only in desorption, stabilize also at 35% of efficiency, but cycles performed in O₂ during all the experiment present a faster stabilization and greater efficiency, 50% (1.7 mmol_{CO2}/g_{cer}). In fact, these data can be adjusted to an exponential regression in order to calculate the minimum efficiency of samples after a large number of cycles. The equation corresponding to the decreasing exponential is:

$$y = A + B e^{-x/t} \tag{12}$$

where *y*, *x*, *A*, *B* and *t* correspond to the CO₂ efficiency that can be achieved, the number of cycles, the offset, amplitude and decay constant of the curve, respectively. For cycles without oxygen, the minimum sorption efficiencies are 7.4 and 21.3% for NaCoO₂ and Fe, respectively, while for cycles with oxygen during desorption steps, these values are 35.9 and 35.1%, and 34.6 and 49.7% for experiments with O₂ in the whole process, which are in good agreement with these experimental data.

To further analyze cyclic behavior, products of these analyses were characterized by XRD (data not shown). Cycles performed without

oxygen, evidenced Na₂CO₃, CoO and FeO (only in Fe20 sample). It is worth noting that when a single isotherm was performed at equal temperature, only Co₃O₄ and Fe₃O₄ were formed. Thus, performing several sorption-desorption cycles produce a progressive reduction of Fe and Co. On the other hand, products of cycles with oxygen on desorption steps, presented mainly Na_{0.74}CoO₂ phase, along with Na₂CO₃, Co₃O₄ and Fe₂O₃ (only in Fe20). Thus, despite some products remain after decarbonation step, pristine sample is regenerated. These results are in good agreement with the behavior observed in cyclic experiments. When oxygen is added to desorption step, compounds regenerate allowing to continue the cyclic CO₂ capture.

4. Conclusions

Pristine NaCoO₂ and other samples containing Fe, Cu or Ni (10 mol %) were synthesized by solid-state reaction. All these samples were characterized by structural (XRD) and superficial (XPS, SEM and N₂ adsorption-desorption) techniques. Based on the characterization results, it was determined that Fe, Cu and Ni are only partially incorporated into NaCoO₂ structure. The other metal portions are located over the NaCoO₂ particle surfaces as metal oxides. After the characterization process, samples were tested on CO₂ chemisorption, through dynamic thermogravimetric experiments. While Fe-containing sample highly improved CO₂ chemisorption, Cu- and Ni-containing samples reduced CO₂ chemisorption, in comparison to pristine NaCoO₂ sample. CO₂ chemisorption observed on iron containing sample was attributed to the following factors. Fe presents the same oxidation state than cobalt (3+), in comparison to Cu and Ni (2+). This fact, in addition to electronegativity values, produced structural changes on $M \frac{\delta_1}{\delta_2} O$ Na bond charge densities, as follows; $Ni \frac{\delta}{\delta} O < Cu \frac{\delta}{\delta} O < Co \frac{\delta}{\delta} O < Fe \frac{\delta}{\delta} O$. Thus, $O \frac{\delta_2}{\delta_2} Na$ bond charge density is increased on Cu and Ni cases, but decreased on the Fe case.

Based on these results, iron concentration was varied on Fe-NaCoO₂ sample (10, 20 and 30 mol%), and they were characterized by the same structural and superficial techniques. Characterization confirmed that only part of iron is located into NaCoO₂ structure and the other part formed iron (II) oxide (FeO) and sodium ferrite (NaFeO₂), indicating a partial iron reduction. Independently of iron content, Fe-NaCoO₂ samples presented a higher CO₂ chemisorption than pristine NaCoO₂. CO₂ chemisorption was observed from very low temperatures (~100 °C) to 800 °C. Thus, CO₂ isotherms were performed between 200 and 800 °C (each 100 °C), where carbonation process was confirmed, through CO₂ capture and partial cobalt and iron reductions. Moreover, kinetic parameter values (k) obtained for Fe20-NaCoO₂ reaction mechanism increased as a function of temperature, as it could be expected, showing some CO₂ desorption at 800 °C. Besides, ΔH^\ddagger value was determined; 17.9 kJ/mol. Therefore, CO₂ chemisorption dependence on temperature on NaCoO₂ is importantly reduced by iron addition, as ΔH^\ddagger of NaCoO₂ reported values are 52.8 and 48.8 kJ/mol. Based in all previous results, a second set of Fe-containing NaCoO₂ were evaluated modifying the gas flow composition to P_{CO₂}:P_{O₂} = 0.95:0.05, during CO₂ chemisorption. Results clearly showed that oxygen addition improves kinetics, efficiencies, thermal stability and reaction mechanism of CO₂ chemisorption on Fe-containing NaCoO₂ samples. All these changes were attributed to iron reduction-oxidation ability.

Finally, different cyclic experiments were performed on NaCoO₂ and Fe20-NaCoO₂ samples. Results clearly show that both samples are partially decomposed by oxygen release produced during CO₂ capture. Therefore, in order to avoid sample decomposition, a second set of cycles were performed adding oxygen during desorption step. In these cases, samples were regenerated and cyclic stability was highly improved. Finally, a set of cycles with oxygen during sorption and desorption stages were performed, showing the same stability and regeneration, with an enhancement of CO₂ chemisorption (only in the Fe20 sample) caused by oxidation-reduction cycle of iron.

Acknowledgements

E. Vera and J. F. Gómez-García thank to CONACYT and DGAPA-UNAM for personal financial supports, respectively. The present work was financially supported by project SENER-CONACYT (251801). Finally, authors thank to A. Tejada and L. Huerta for technical assistance.

References

- [1] K. Nakagawa, T. Ohashi, A novel method of CO₂ capture from high temperature gases, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344–1347, <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838462>.
- [2] L.K.G. Bhatta, S. Subramanyam, M.D. Chengala, S. Olivera, K. Venkatesh, Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review, *J. Clean. Prod.* 103 (2015) 171–196, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>.
- [3] N. Rashidi, S. Yusup, An overview of activated carbons utilization for post-combustion carbon dioxide capture, *J. CO₂ Util.* 13 (2016) 1–16, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.11.002>.
- [4] 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 CO₂ capture and new development trends, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3478–3518, <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE01647E>.
- [5] J. Ortiz-Landeros, T.L. Ávalos-Rendón, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, Analysis and perspectives concerning CO₂ chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 647–655, <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-2063-y>.
- [6] M.T. Dunstan, A. Jain, W. Liu, S.P. Ong, T. Liu, J. Lee, K.A. Persson, S.A. Scott, J.S. Dennis, C.P. Grey, Large scale computational screening and experimental discovery of novel materials for high temperature CO₂ capture, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1346–1360, <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03253A>.
- [7] S. Kumar, S.K. Saxena, A comparative study of CO₂ sorption properties for different oxides, *Mater. Renew. Sustain. Energy* 3 (2014), <http://dx.doi.org/10.1007/s40243-014-0030-9>.
- [8] F. Bamiduro, G. Ji, A.P. Brown, V.A. Dupont, M. Zhao, S.J. Milne, Spray-dried sodium zirconate: a rapid absorption powder for CO₂ capture with enhanced cyclic stability, *ChemSusChem* 10 (2017) 2059–2067, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201700046>.
- [9] A. Nambo, J. He, T.Q. Nguyen, V. Atla, T. Druffel, M. Sunkara, Ultrafast carbon dioxide sorption kinetics using lithium silicate nanowires, *Nano Lett.* 17 (2017) 3327–3333, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04013>.
- [10] G. Ji, M.Z. Memon, H. Zhuo, M. Zhao, Experimental study on CO₂ capture mechanisms using Na₂ZrO₃ sorbents synthesized by soft chemistry method, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 646–654, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.103>.
- [11] K. Wang, W. Li, Z. Yin, Z. Zhou, P. Zhao, High-capacity Li₄SiO₄-based CO₂ sorbents via a facile hydration-NaCl doping technique, *Energy Fuels* 31 (2017) 6257–6265, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03453>.
- [12] H. Takasu, J. Ryu, Y. Kato, Application of lithium orthosilicate for high-temperature thermochemical energy storage, *Appl. Energy* 193 (2017) 74–83, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.029>.
- [13] I. Ham-Liu, J.A. Mendonza-Nieto, H. Pfeiffer, CO₂ chemisorption enhancement produced by K₂CO₃- and Na₂CO₃-addition on Li₂CuO₂, *J. CO₂ Util.* 23 (2018) 143–151, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.009>.
- [14] P. Sánchez-Camacho, I.C. Romero-Ibarra, Y. Duan, H. Pfeiffer, Thermodynamic and kinetic analyses of the CO₂ chemisorption mechanism on Na₂TiO₃: experimental and theoretical evidences, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 19822–19832, <http://dx.doi.org/10.1021/jp504922e>.
- [15] J.S. Lee, C.T. Yavuz, Enhanced sorption cycle stability and kinetics of CO₂ on lithium silicates using the lithium ion channeling effect of TiO₂ nanotubes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 3413–3417, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04918>.
- [16] Q. Zheng, L. Huang, Y. Zhang, J. Wang, C.-Z. Zhao, Q. Zhang, W. Zheng, D. Cao, D. O'Hare, Q. Wang, Unexpected highly reversible topotactic CO₂ sorption/desorption capacity for potassium dititanate, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 12889–12896, <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA04117E>.
- [17] K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Z. Zhou, Z. Su, J. Sun, Development of metallic element-stabilized Li₄SiO₄ sorbents for cyclic CO₂ capture, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 4224–4232, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.058>.
- [18] Q. Zhang, D. Peng, S. Zhang, Q. Ye, Y. Wu, Y. Ni, Behaviors and kinetic models analysis of Li₄SiO₄ under various CO₂ partial pressures, *AIChE J.* 63 (2017) 2153–2164, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.15627>.
- [19] X. Yang, W. Liu, J. Sun, Y. Hu, W. Wang, H. Chen, Y. Zhang, X. Li, M. Xu, Preparation of novel Li₄SiO₄ sorbents with superior performance at low CO₂ concentration, *ChemSusChem* 9 (2016) 1607–1613, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201501699>.
- [20] X. Yang, W. Liu, J. Sun, Y. Hu, W. Wang, H. Chen, Y. Zhang, X. Li, M. Xu, Alkali-doped lithium orthosilicate sorbents for carbon dioxide capture, *ChemSusChem* 9 (2016) 2480–2487, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201600737>.
- [21] C. Yuming, Z. Yongchun, Z. Junying, Z. Chuguang, Hydrogen production through CO₂ sorption-enhanced methane steam reforming: comparison between different adsorbents, *Sci China Technol. Sci.* 54 (2011) 2999–3008, <http://dx.doi.org/10.1007/s11431-011-4587-6>.
- [22] H.K. Rusten, E. Ochoa-Fernández, H. Lindborg, D. Chen, H.A. Jakobsen, Hydrogen

- production by sorption-enhanced steam methane reforming using lithium oxides as CO₂-acceptor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8729–8737, <http://dx.doi.org/10.1021/ie070770k>.
- [23] M.H. Halabi, J.M. De Croon, J. Van Der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part II: effect of operational parameters, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 883–888, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.016>.
- [24] C. Wang, Y. Chen, Z. Cheng, X. Luo, L. Jia, M. Song, B. Jiang, B. Dou, Sorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production over a NiO/NiAl₂O₄ catalyst and Li₂ZrO₃-based sorbent, *Energy Fuels* 29 (2015) 7408–7418, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01941>.
- [25] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, H. Pfeiffer, CO₂ chemisorption and evidence of the CO oxidation–chemisorption mechanisms on sodium cobaltate, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 106–113, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.075>.
- [26] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, Bifunctional application of sodium cobaltate as a catalyst and captor through CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption processes, *RSC Adv.* 6 (2016) 2162–2170, <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA22749F>.
- [27] P.V. Subha, B.N. Nair, P. Hareesh, A.P. Mohamed, T. Yamaguchi, K.G.K. Warriar, U.S. Hareesh, CO₂ absorption studies on mixed alkali orthosilicates containing rare-earth second-phase additives, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 5319–5326, <http://dx.doi.org/10.1021/jp511908t>.
- [28] M. Xiang, Y. Zhang, M. Hong, S. Liu, Y. Zhang, H. Liu, C. Gu, CO₂ absorption properties of Ti- and Na-doped porous Li₄SiO₄ prepared by a sol–gel process, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 4698–4706, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-015-9020-2>.
- [29] J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez, L.M. Palacios-Romero, E. Lima, H. Pfeiffer, Structural and thermochemical chemisorption of CO₂ on Li_{4-x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ and Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄ solid solutions, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 3163–3171, <http://dx.doi.org/10.1021/jp3006298>.
- [30] S. Zhang, M.B.I. Chowdhury, Q. Zhang, H.I. de Lasa, Novel fluidizable K-doped HAC-Li₄SiO₄ sorbent for CO₂ capture preparation and characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 12524–12531, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03746>.
- [31] X. Chen, Z. Xiong, Y. Qin, B. Gong, C. Tian, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, High-temperature CO₂ sorption by Ca-doped Li₄SiO₄ sorbents, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 13077–13085, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.267>.
- [32] H. Pfeiffer, C. Vázquez, V.H. Lara, P. Bosch, Thermal behavior and CO₂ absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ solid solutions, *Chem. Mater.* 19 (2007) 922–926, <http://dx.doi.org/10.1021/cm0623965>.
- [33] J. Chenavas, J.C. Joubert, M. Marezio, Low-spin → high-spin state transition in high pressure cobalt sesquioxide, *Solid State Commun.* 9 (1971) 1057–1060, [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90462-5](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(71)90462-5).
- [34] L. Martínez-dCruz, H. Pfeiffer, Microstructural thermal evolution of the Na₂CO₃ phase produced during a Na₂ZrO₃-CO₂ chemisorption process, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9675–9680, <http://dx.doi.org/10.1021/jp301917a>.
- [35] B. Alcántar-Vázquez, C. Diaz, I.C. Romero-Ibarra, E. Lima, H. Pfeiffer, Structural and CO₂ chemisorption analyses on Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ solid solutions, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16483–16491, <http://dx.doi.org/10.1021/jp4053924>.
- [36] G.J. Shu, W.L. Lee, F.T. Huang, M.W. Chu, P.A. Lee, F.C. Chou, Oxygen non-stoichiometry and the origin of Na ion ordering in P2-Na_xCoO₂, *Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 1–6, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.054106>.
- [37] C. Schneider, P. Schichtel, B. Mogwitz, R. Straubinger, A. Beyer, M. Rohnke, K. Volz, J. Janek, Thermomigration and Sorlet effect in Na_xCoO₂ as thermoelectric material: preparation and characterization of sodium cobaltate thin films, *Phys. Status Solidi* 213 (2016) 1284–1295, <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201532725>.
- [38] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069, <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [39] N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1521–1529, <http://dx.doi.org/10.1021/ac50019a016>.
- [40] H.A. Lara-García, E. Vera, J.A. Mendoza-Nieto, J.F. Gómez-García, Y. Duan, H. Pfeiffer, Bifunctional application of lithium ferrites (Li₅FeO₄ and LiFeO₂) during carbon monoxide (CO) oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 783–791, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.135>.
- [41] J.F. Gomez-García, H. Pfeiffer, Structural and CO₂ capture analyses of the Li_{1+x}FeO₂ (0 ≤ x ≤ 0.3) system: effect of different physicochemical conditions, *RSC Adv.* 6 (2016) 112040–112049, <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA23329E>.
- [42] H.A. Lara-García, H. Pfeiffer, High and efficient Li₂CuO₂-CO₂ chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 1288–1294, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.029>.
- [43] I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, CO₂ absorption on Na₂ZrO₃: a kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6520–6525, <http://dx.doi.org/10.1021/jp710475g>.
- [44] W. Gao, T. Zhou, Q. Wang, Controlled synthesis of MgO with diverse basic sites and its CO₂ capture mechanism under different adsorption conditions, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 710–720, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.025>.

CO₂–H₂O Capture and Cyclability on Sodium Cobaltate at Low Temperatures (30–80 °C): Experimental and Theoretical Analysis

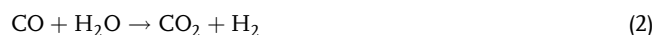
Elizabeth Vera, Yuhua Duan, and Heriberto Pfeiffer*

Sodium cobaltate (NaCoO₂) is analyzed for the CO₂ cyclic carbonation–decarbonation process at low temperatures (30–80 °C) with relative humidity (RH) values between 0% and 80%, using water vapor as a catalytic intermediate. The presence of H₂O clearly enhances the CO₂ capture at $T < 100$ °C, compared with dry conditions, where the amount of CO₂ captured increases as a function of RH. These improvements are attributed to the formation of NaHCO₃ and Na₂CO₃ during carbonation. In the case of NaHCO₃, water vapor becomes a part of carbonation, favoring reactivity. After the carbonation analysis, the decarbonation process is analyzed using a N₂ flow, where results evidence that only NaHCO₃ decomposition takes place at low temperatures, producing NaOH and CO₂. This result indicates that NaCoO₂ can be partially regenerated, suggesting a possible CO₂ cyclic carbonation. CO₂ carbonation–decarbonation tests are performed, confirming the cyclic capacity and stability. Moreover, the NaCoO₂ sample is modified by adding different transition metals (Fe, Cu, and Ni) to improve CO₂–H₂O sorption under similar physicochemical conditions. Results indicate that Fe-containing samples present the best properties. Finally, the effect of CO₂ partial pressure on NaCoO₂ and Fe-containing samples is analyzed using similar RHs.

Moreover, as the use of fossil fuels is expected to remain as the main source of energy in the next decades, anthropogenic CO₂ emissions are likely to increase.^[3] Therefore, several methods are being developed to mitigate CO₂ emissions, among which its capture and storage represent a viable process.

CO₂ capture and storage have been studied at low ($T < 200$ °C), moderate ($T = 200$ – 400 °C), and high ($T > 400$ °C) temperatures with different materials, including zeolites, hydrotalcites, porous carbons, amines, calcium oxides, alkaline ceramics, and metal–organic frameworks (MOFs).^[3–9] All these materials have good CO₂ capture capacities, and they can be used in different temperature ranges for different industrial processes. The low-temperature capture is mainly applied in refinery processes during hydrogen production. Here, CO₂ is produced through two reactions, steam methane reforming and water gas shift [reactions (1) and (2)], and it accounts for

5–20 vol% of the total CO₂ produced during hydrogen production in petroleum refining.^[10]



In this process, hydrogen production and purification can be achieved using pressure swing absorption. By this process, flue gas has a low CO₂ concentration in the gas stream (30%–45%), and it exits at 20–40 °C.^[10]

On the other hand, it is important to consider the flue gas composition resulting from different fossil fuel combustion processes because the presence of other gases may inhibit or modify CO₂ capture capacity of materials previously described. Typically, a postcombustion flue gas contains N₂ (76%–77%), CO₂ (12.5%–12.8%), water vapor (6.2%), O₂ (4.4%), and traces of other gases, such as CO, NO_x, and SO₂.^[1] Particularly, the effect of water vapor addition has been studied in different materials, especially at low temperatures.^[3,11–14] Table 1 summarizes the total CO₂ capture capacities and cyclability conditions for different alkaline ceramics in the presence of water vapor as well as other materials in dry and wet conditions.^[2,4,14–44] Among alkaline ceramics, Li₅AlO₄ and Li₈SiO₆ present high

1. Introduction

Fossil fuels have become an essential source of energy in the modern era. Nevertheless, the combustion of these materials, along with the diverse activities that produce high amounts of CO₂, has led to a drastic increase in the atmospheric concentration of CO₂. From 1960 to 2014, the atmospheric concentration of CO₂ has increased from 310 to 400 ppm, contributing directly to the greenhouse effect and global warming.^[1,2]

E. Vera, H. Pfeiffer
Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS)
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, C.P. 04510,
Ciudad de México, México
E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx

Y. Duan
National Energy Technology Laboratory
United States Department of Energy
626 Cochrans Mill Road, Pittsburgh, PA 15236, USA

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/ente.201800527>.

DOI: 10.1002/ente.201800527

Table 1. CO₂ chemisorption capacities obtained at low temperatures for several solid sorbents at different physicochemical conditions.

Materials	Temperature [°C]	Experimental chemisorption capacity [mmol _{CO₂} g _{sorbent} ⁻¹] ^{a)}	Cycles	Last CO ₂ chemisorption [mmol _{CO₂} g _{sorbent} ⁻¹]	Conditions	References
Li–Na ceramics						
K-Li ₂ ZrO ₃	60	6.0	–	–	60% RH	[15]
Li ₂ CuO ₂	80	6.7	–	–	80% RH	[16]
α-Li ₅ AlO ₄	80	8.4	–	–	80% RH	[17]
Li ₈ SiO ₆	80	7.9	–	–	80% RH	[2]
Na ₂ SiO ₃	40	4.6	–	–	80% RH	[18]
Na ₂ ZrO ₃	60	5.4	–	–	30% RH	[57]
Na ₂ ZrO ₃	80	13	8	10.73	80% RH	[20]
NaCoO ₂	80	3	3	–	80% RH	This work
Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	60	0.16	–	–	57% RH	[21]
Carbon-based sorbents						
N ₂ -doped porous carbon	25	3.13	3	3.13	Dry	[22]
N ₂ -doped porous carbon	60	1.64	–	–	Wet	[22]
Graphene nanoplates	25	56.4	–	–	Dry	[23]
Carbon nanofibers	26	16.7	–	–	Dry	[24]
APTS-modified graphite	30	1.16	7	1.04	Dry	[25]
Mesoporous carbon	70	4.43	10	4.28	Dry	[26]
Mesoporous carbon	75	6.36	–	–	Wet	[26]
Nanoporous carbon	75	1.01	5	0.2	Dry	[27]
Zeolites						
13X	25	3.64	9	2.5	Dry	[28]
4A	25	3.07	9	2.8	Dry	[28]
Li-treated X	25	5.6	–	–	Dry	[29]
Na-treated Y	25	5.2	–	–	Dry	[29]
TEPA-modified Y	60	2.6	20	2.34	Dry	[4]
TEPA-modified Y	60	4.24	–	–	Wet	[4]
Na-treated Y	50	2.7	2	2.36	Dry	[30]
Na-treated Y	50	2.3	–	–	Wet	[30]
Cs-treated Y	50	2.42	2	2.22	Dry	[30]
Cs-treated Y	50	2.64	–	–	Wet	[30]
CaX	50	2.5	–	–	Wet	[31]
CaX	50	0.1	–	–	Wet	[31]
MOFs						
Ni/DOBC	25	3.74	–	–	Dry	[32]
Ni/DOBC	25	2.2	–	–	Wet	[32]
Cu-BTC	25	5	–	–	Dry	[33]
Cu-BTC	25	4.5	–	–	Dry	[34]
Cu-BTC	25	7.9	–	–	Wet	[34]
MOF-177	25	33.5	–	–	Dry	[35]
Mesoporous MIL-101	30	40	–	–	Dry	[36]
NOTT-400	30	4.2 wt%	–	–	Dry	[14]
NOTT-400	30	10.2 wt%	–	–	Wet	[14]
NOTT-401	30	1.47 wt%	–	–	Dry	[37]
NOTT-401	30	9.9 wt%	–	–	Wet	[37]
Ni ₃ (BTC) ₂	40	2.5	–	–	Dry	[38]

Table 1. (Continued).

Materials	Temperature [°C]	Experimental chemisorption capacity [mmol _{CO₂} g _{sorbent} ⁻¹] ^{a)}	Cycles	Last CO ₂ chemisorption [mmol _{CO₂} g _{sorbent} ⁻¹]	Conditions	References
Amine-based sorbents						
TEPAN	23	10.21	3	10.03	Wet	[39]
E-100AN	23	11.26	3	10.88	Wet	[39]
Amine-functional ion-exchange resin	50	1.3	18	1.1	Dry	[40]
MCM-41-PEI	75	3	7	3	Dry	[41]
TEPA impregnated SiO ₂ capsules	75	7.9	–	–	Wet	[42]

^{a)}CO₂ sorption capacities are converted and presented in mmol g⁻¹, although other units may have been used originally in each reference.

chemisorption capacities, which have been attributed to high Li/M (M = Al or Si) atomic ratio. Carbon-based adsorbents present similar capture capacities. Nevertheless, in the presence of water vapor, most of the carbon-based materials tend to decrease their CO₂ capture capacity, which has been associated with a gradual oxidation of the carbon surface.^[45] On the other hand, CO₂ capture properties of zeolites in the presence of water vapor can be either favorable or detrimental, depending on the CO₂ concentration in the feed gas. In addition, zeolites exchanged with alkali cations seem to have an improvement in their CO₂ capture capacities due to the influence of cations in the electric field inside pores and the available pore volume.^[46] Hydrotalcite-like compounds are often used in moderate-temperature range, and their capture capacities as well as their stability are, in general, enhanced in the presence of water vapor due to magnesium and aluminum hydroxides formation, which are more reactive to CO₂ than their respective oxides.^[12] Such behavior is also presented in the low-temperature range, where CO₂ capture capacity of some hydrotalcites is improved in the presence of water.^[12,47,48] MOFs interaction with CO₂ is normally weak; hence, these materials begin to desorb CO₂ at $T > 30$ °C. In some cases, it has been shown that small amounts of water increase CO₂ adsorption due to confinement effects induced by H₂O,^[14,37] but in the majority of these cases, water addition has a detrimental effect as these materials are saturated with water.^[9,32] The CO₂ capture capacity of amines is increased in the presence of water, which is associated with the formation of bicarbonate and carbonate species.^[39–42,49] However, it has to be mentioned that amines are mostly used on the liquid phase, whereas all other materials are used as solids. Recently, sodium carbonate (Na₂CO₃) has been used as solid particles for the so called dry carbonate process, to separate CO₂. This process is carried out at low temperatures ($T \leq 100$ °C), achieving high CO₂ captures. Thus, the dry carbonate process does not require large amounts of energy, and it is a cheap CO₂ capture mechanism.^[50–53]

Within the context of using alkaline elements for CO₂ capture, as it is previously described for Na₂CO₃, different alkaline ceramics have shown high CO₂ sorption capacities as well as good kinetics, selectivity, and cyclability in a wide temperature range.^[54,55] In these materials, CO₂ capture at the low-temperature range and in dry conditions is usually poor, achieving improvements only when the particle surface area is highly increased or when their chemical surface is modified.^[56] Nevertheless, it has been reported that these ceramics

are able to trap more CO₂ at low temperatures in the presence of water vapor.^[2,16–19] The alkaline ceramics that have been studied under these conditions are Li₂ZrO₃, Na₂ZrO₃, Li₅AlO₄, CaO, Li₄SiO₄, Na₂SiO₃, and more recently Li₈SiO₆ and Li₂CuO₂.^[2,13,16–19,57,58] When reacting with CO₂, in the presence of water vapor, these alkaline ceramics produce lithium carbonate (Li₂CO₃) or sodium carbonate and/or bicarbonate (Na₂CO₃ or NaHCO₃). In most of these reports, lithium or sodium ceramics have shown an increment in their CO₂ sorption capacities compared with dry conditions at temperatures lower than 100 °C.^[16–20] The improvement in CO₂ chemisorption capacity under these physicochemical conditions has been associated with the production of superficial hydroxyl species, which increase the affinity between the ceramic surface and CO₂.^[2,15,16,20]

On the other hand, sodium cobaltate (Na_xCoO₂) compounds are layered-structural materials used in thermoelectric applications, where their structural and transportation properties have been mainly studied.^[59–62] Recently, this material has been probed as a possible CO₂ captor, showing that it is able to chemisorb up to 2.2 mmol_{CO₂} g_{ceramic}⁻¹, between 150 and 740 °C, producing Na₂CO₃ and different cobalt oxides. In addition, its bifunctionality, as a catalyst in the CO oxidation reaction and subsequent CO₂ capture, has been reported.^[63,64] Furthermore, it was recently reported that Fe, Ni, or Cu addition into NaCoO₂ modifies its CO₂ chemisorption, where Fe presents higher CO₂ capture capacities, in comparison with pristine NaCoO₂.^[65] According to those studies, sodium cobaltate and metal-containing phases are not able to chemisorb CO₂ at low temperatures ($T < 150$ °C) in dry conditions. As previously mentioned, water vapor improves CO₂ capture on different alkaline ceramics at low temperatures.^[2,15–20] Therefore, addition of water vapor may enhance CO₂ chemisorption capacity on NaCoO₂ at such a low-temperature range. Hence, the aim of this work is to study, theoretically and experimentally, the CO₂–H₂O chemisorption–desorption process on NaCoO₂ and metal-containing phases (Fe, Ni, and Cu), between 30 and 80 °C, giving special attention to the water addition effect.

2. Results and Discussion

Previous works have shown that sodium cobaltate has different physicochemical CO₂ capture properties and other catalytic processes involving carbon oxides, such as carbon monoxide

oxidation, water gas shift, and reforming reactions,^[64,65] although this ceramic does not have a Na/Co molar ratio as high as other alkaline ceramics.^[46,54] Therefore, it is important to understand the CO₂ capture properties of this ceramic at low temperatures, induced by the presence of water vapor, as under dry conditions NaCoO₂ is not able to trap CO₂ chemically at temperatures lower than 200 °C.

2.1. NaCoO₂–CO₂–H₂O Chemisorption

As it was already described, the presence of water vapor increases the CO₂ capture on alkaline ceramics at low temperatures. Thus, NaCoO₂ was exposed to water vapor at different temperatures (30–80 °C) using N₂ or CO₂ as carrier gases. **Figure 1** shows water vapor sorption/desorption isotherms using CO₂ and only one experiment in the presence of N₂, for comparison purposes. All these sorption isotherms present exponential growing trends during relative humidity (RH) increments, from 0% to 80%. Weight increments observed during this sorption stage may be attributed to CO₂ and/or H₂O sorption on NaCoO₂, as it has been already shown for other alkaline ceramics.^[15–19] In addition, final sorptions varied as a function of temperature between 30 and 60 °C. At 70 °C, final sorption was slightly lower than that obtained at 60 °C. Then, at 80 °C, final weight increased slightly. This behavior may be attributed to surface saturation, which inhibits, at $T > 60$ °C, a further physisorption of H₂O or CO₂. Moreover, if N₂ and CO₂ experiments are compared at 80 °C, the final weight in the CO₂ adsorption experiment was of 15.2 wt%, whereas the N₂ experiment did not present a final weight increment. These results clearly show that final sorption depends both on temperature and carrier gas, where CO₂ increases sorption capacity. According to the literature, the final weight gained can be attributed to H₂O that is physisorbed and/or chemically (formation of Na–OH species) trapped and the CO₂ chemically trapped.^[18–20]

Figure 2 shows NaCoO₂–H₂O–CO₂ sorption isotherms performed at 40, 60, and 80 °C, using different RH (20%, 40%, 60%, and 80%). These experiments show exponential behaviors

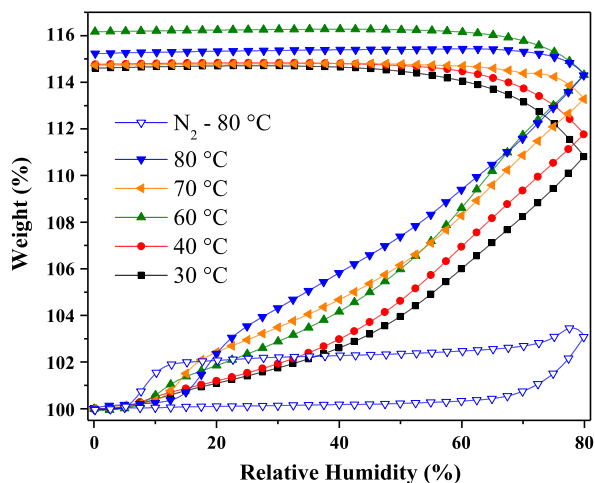


Figure 1. Water vapor sorption–desorption isotherms of NaCoO₂ at different temperatures using CO₂ and N₂ (80 °C) as carrier gases.

tending to increase as a function of RH. On the contrary, temperature did not seem to modify the sorption process. For example, at 60 °C (Figure 2B), NaCoO₂ treated with 20% and 40% of

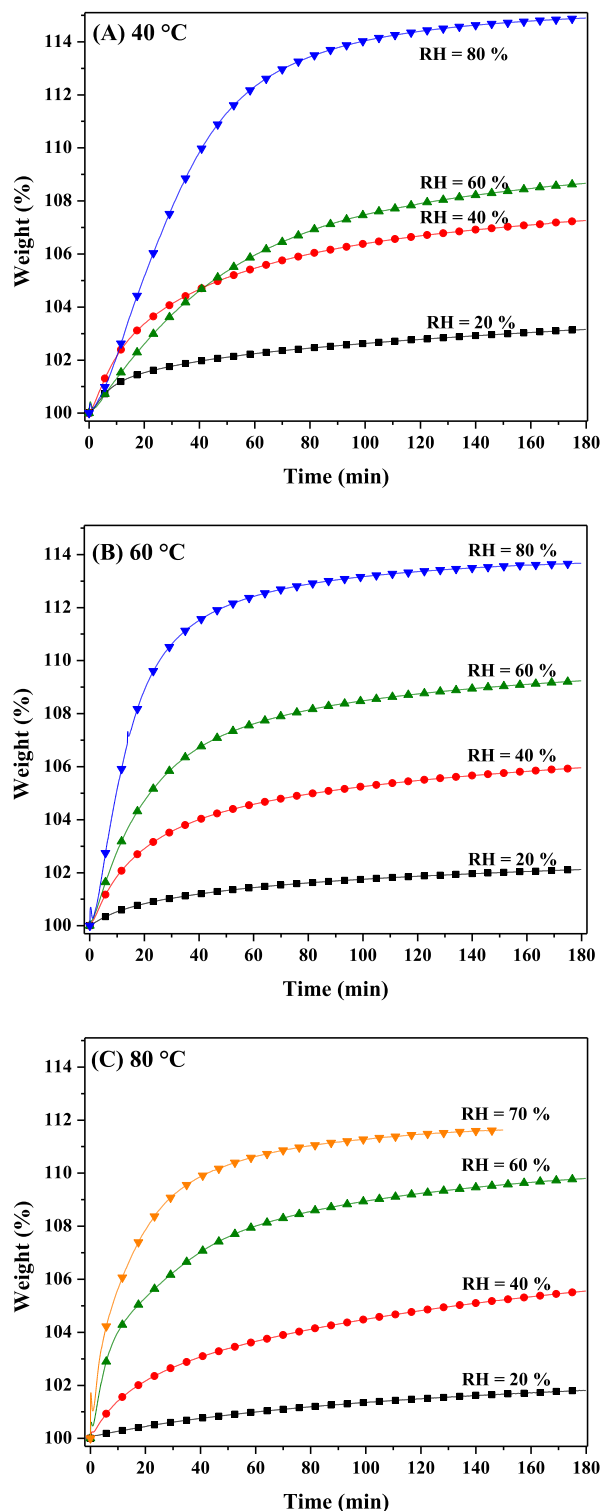
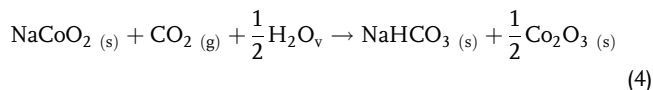
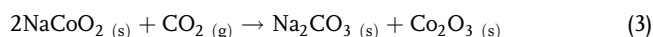


Figure 2. CO₂ chemisorption isothermal analyses of NaCoO₂ conducted at different temperatures (40, 60, and 80 °C) and RH (20%, 40%, 60%, and 70% or 80%).

RH increased in 2.1 and 5.9 wt% after 3 h, without reaching equilibrium. Then, when the RH was increased to 60%, weight increment was equal to 9.2 wt% in the same time. Finally, at 80% of RH, the final weight increment was 13.7 wt%. On the other hand, if the final weight increments are compared at 40, 60, and 80 °C using 60% of RH (8.7, 9.2, and 9.8 w%, respectively), it is evident that there is only a slight variation among these values. This means that RH has a higher influence in final weight increments than temperature, at least in this temperature range. If these results are compared with other lithium and sodium ceramics on similar physicochemical conditions,^[15–19] it can be established that NaCoO₂ presents similar CO₂ captures and in some cases even better kinetics than Na₂SiO₃ and Li₄SiO₄, although NaCoO₂ has a lower Na molar ratio content.

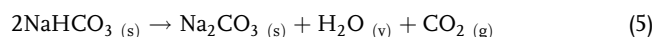
To identify and quantify sorption products, isothermal products are analyzed using attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and thermogravimetric (TG) decomposition. **Figure 3** shows ATR-FTIR spectra obtained for isothermal products treated at 60 °C and different RHs. As it can be seen, spectra are similar, where the presence of sodium bicarbonate (NaHCO₃) is mostly detected. Vibration bands located at 655, 687, 832, 989, 1031, 1046, 1274, 1452, 1617, 1661, 1926, 2089, and 2444 cm⁻¹ can be associated with NaHCO₃, whereas at lower RH, the vibration band located at 693 m⁻¹ fits to Na₂CO₃ and the band at 665 cm⁻¹ corresponds to Co—O vibration.^[66] The presence of NaHCO₃ and Na₂CO₃ corroborates the following NaCoO₂—H₂O—CO₂ chemisorption reactions



Even when the Co—O vibration band is detected using ATR-FTIR, this can be from unreacted NaCoO₂ or a cobalt oxide. Therefore, in reactions (3) and (4), the formation of a cobalt oxide is proposed, as for this type of alkaline ceramics, CO₂ capture always leads to the formation of carbonates and the

corresponding metal oxide.^[3,54–56] As stated in the literature,^[64,65] NaCoO₂ does not chemisorb CO₂ at temperatures lower than 200 °C, on dry conditions. Thus, water vapor highly activates CO₂ chemisorption at lower temperatures, forming two different carbonate phases, Na₂CO₃ (as in dry conditions) and NaHCO₃. In addition, two other aspects must be mentioned from these reactions: 1) based on reaction (4), NaHCO₃ formation implies that NaCoO₂ can trap twice more CO₂ than that obtained through the Na₂CO₃ formation and 2) it has been reported that cobalt may be partially reduced during the carbonation process, at high temperatures, releasing oxygen. In this case, these reactions are established assuming that cobalt did not vary its oxidation state, since CO₂ capture is performed at *T* < 100 °C using an oxidant environment. Thus, any metal reduction process would not be expected.

After isothermal product characterization, powder products were thermally decomposed by thermogravimetric analysis (TGA) to determine the total CO₂ captured as NaHCO₃ and Na₂CO₃. **Figure 4** shows TG and DTG curves corresponding to thermal decomposition of samples previously treated at 40 °C with different RHs. These thermograms evidenced different weight decrements. Initially, samples presented a double weight loss between 60 and 140 °C, which can be attributed to dehydration and NaHCO₃ decomposition [reaction (5)]. In fact, NaHCO₃ decomposition increased as a function of RH, whereas the dehydration process seemed to diminish, indicating higher water reactivity and lower water condensation, as it could be expected. Thus, water present into the system reaction should tend to react with NaCoO₂ producing NaOH, which subsequently reacts to produce NaHCO₃. The hydroxylation process is confirmed by the second weight loss evidenced between 290 and 420 °C. Finally, at *T* ≥ 550 °C, samples presented the last weight decrement associated with superficial and bulk decarbonation processes and/or cobalt oxide reduction, as it has been previously reported.^[63,64]



Based on thermal decomposition experiments, CO₂ captured by NaCoO₂ was quantified through NaHCO₃ and Na₂CO₃

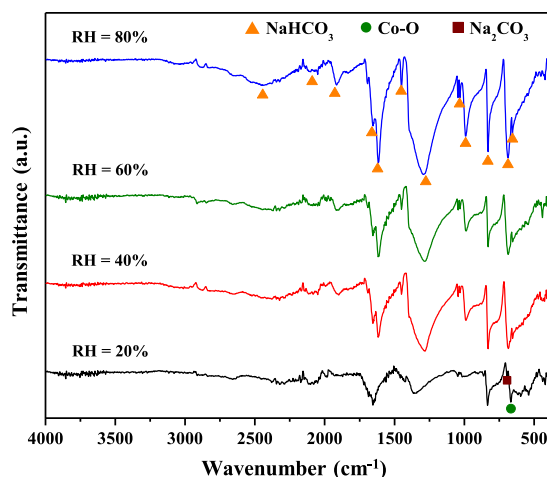


Figure 3. ATR-FTIR spectra of NaCoO₂ products isothermally treated at 60 °C and different RH into a CO₂ flow.

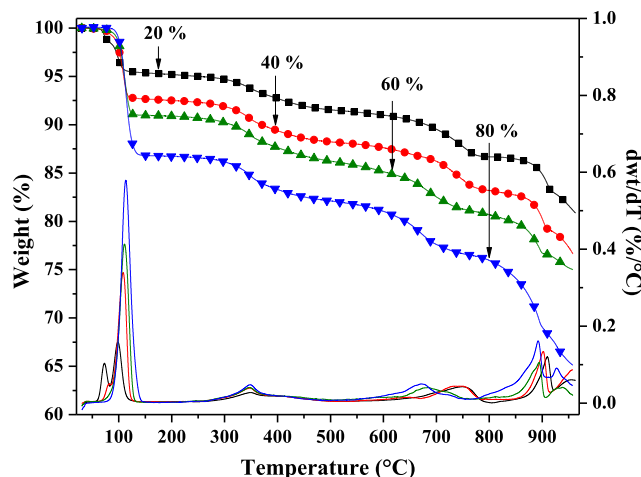


Figure 4. TG and DTG analyses of NaCoO₂ products isothermally treated at 40 °C and different RH (20%, 40%, 60%, and 80%).

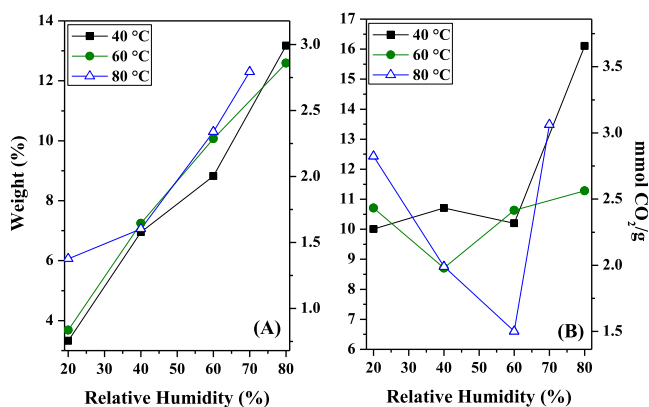


Figure 5. Quantification of CO₂ desorbed during TG analyses from A) NaHCO₃ between 100 and 110 °C, and B) Na₂CO₃ at T ≥ 500 °C at different CO₂-H₂O sorption temperatures and RH.

decomposition processes at different temperatures (Figure 5). While NaHCO₃ decomposes at around 100–110 °C (Figure 5A), Na₂CO₃ decomposes at T ≥ 500 °C (Figure 5B). Thus, it is clear that water vapor importantly increased CO₂ capture capacity through NaHCO₃ formation, independent of temperature. In fact, the maximum weight increments were obtained at 80% of RH (12.3–13.2 wt%), corresponding to 2.8–3.0 mmol_{CO₂} g_{ceramic}⁻¹. According to reaction (4), these values correspond to 37.5% of efficiency. However, according to ATR-FTIR spectra, part of NaCoO₂ reacted with CO₂ to produce Na₂CO₃. Thus, NaHCO₃ decomposition quantifies only half of the total CO₂ trapped [reaction (5)]. Complementarily, Na₂CO₃ decomposition was analyzed by considering weight decrements at T > 500 °C. Nevertheless, it must be noted that at this temperature not only Na₂CO₃ decomposes, as it has been reported that cobalt oxide is reduced on these physicochemical conditions, releasing O₂.^[63,64] Thus, if all cobalt is reduced from Co₂O₃ to CoO, weight decrement recorded corresponds both to CO₂ desorbed and O₂ released [reaction (6)].^[63]



High-temperature quantification (CO₂ and O₂) is shown in Figure 5B. In this case, CO₂ capture did not follow any specific or clear trend, as in the previous case. Decompositions varied between 1.5 and 3.7 mmol_{CO₂} g_{ceramic}⁻¹. Although not all CO₂ captured can be quantified, CO₂ chemisorption on NaCoO₂ seems to be highly improved by the presence of water vapor at low temperatures, in comparison with dry conditions where CO₂ chemisorption is only produced at T ≥ 200 °C. Among Li and Na ceramics, CO₂ chemisorption capacity of NaCoO₂ under humid conditions is comparable to Li₂CuO₂, Na₂ZrO₃, and Na₂SiO₃ (Table 1).

2.2. Cyclic NaCoO₂-CO₂-H₂O Chemisorption-Desorption

After isothermal analysis and CO₂ quantification, the decarbonation process was investigated varying RH, temperature, and gas flows (Figure 6). Initially, NaCoO₂ was isothermally treated at 40 °C and 80% of RH using CO₂ as a carrier gas, which according

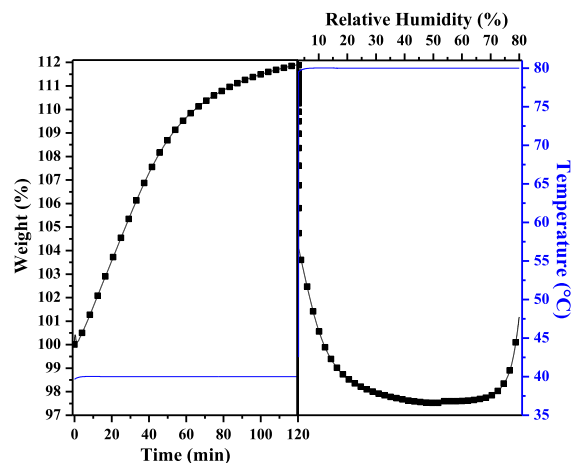


Figure 6. Carbonation-decarbonation analysis conducted in CO₂ (40 °C and 80% RH for 2 h) and N₂ (80 °C and RH variation from 0% to 80%), respectively.

to the results described earlier are the best CO₂ chemisorption conditions. After 2 h, the sample showed a weight increment of 11.9 wt%. Then, the carbonated-NaCoO₂ sample was exposed to the following conditions: N₂ flow and 3% RH, while increasing the temperature up to 80 °C, where the sample evidenced a sudden weight decrement of 7.8 wt%. Then, RH was increased from 3% to 80% at 0.5% min⁻¹, where 4.1 wt% (from the total gained weight) was desorbed as a function of RH. From this curve, it is clear that a total desorption process was reached when RH was equal to 11.8%, suggesting the cyclic carbonation-decarbonation possibility. The excess of weight lost must be attributed to NaCoO₂ sample hydration or carbonation produced before the experiment. Decarbonation (weight decrement) must be produced by temperature, although it must be mentioned that a different desorption process was tested in the absence of water vapor, but decarbonation was not totally obtained (data not shown). These results corroborate the water necessity for the whole desorption process.

To corroborate this result and study the possible cyclic behavior, a set of experiments were conducted with specific carbonation (40 °C, 80% of RH and CO₂) and decarbonation (3% RH until reaching 80 °C and then gradually increase the RH up to 10% in N₂) conditions. The cyclic behavior is shown in Figure 7. TG cyclic profiles presented the following behavior. In the first cycle, a maximum weight increment of 12 wt% was obtained, showing a complete desorption. However, from the second carbonation cycle, the desorption process was not completed, which can be associated with an incomplete regeneration. A similar effect was further evidenced on the third cycle. After that, to verify the final sample structure after the cyclic process, the cycled NaCoO₂ sample product was analyzed using X-ray powder diffraction (XRD) and ATR-FTIR (Figure 8). The XRD pattern (Figure 8A) shows that NaCoO₂ is still present after three carbonation-decarbonation processes. However, as the XRD technique only gives bulk information about products, a more qualitative and superficial analysis was conducted. ATR-FTIR evidenced the presence of different vibration bands, which are attributed to carbonate and hydroxyl species (Figure 8B).

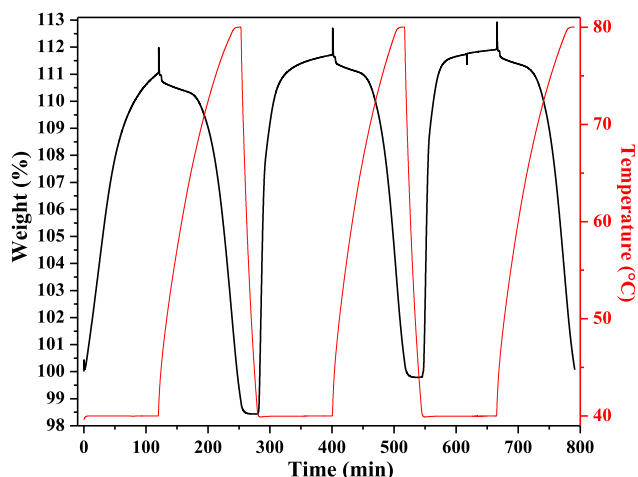


Figure 7. Cyclability analysis for CO₂ carbonation (40 °C and 80% RH for 2 h) and N₂ decarbonation (80 °C and RH variation from 0% to 10%).

Vibration bands located at 698, 833, 881, 1042, 1362, 1442, 1658, 1729, 2097, and 2351 cm⁻¹ correspond to C–O and C=O bonds associated with NaHCO₃ and Na₂CO₃, whose bands may be convoluted between them. The vibration band located at 671 cm⁻¹ corresponds to bond Co–O. In addition, new and different bands at 611 and 3300 cm⁻¹ were identified, corresponding to Na–O and O–H species, respectively. This analysis suggests that the cycle carbonation is taking place according to reactions (3) and (4). However, as Na₂CO₃ decomposition can occur only at $T > 600$ °C, the decarbonation step must be only performed by NaHCO₃ decomposition. If this decomposition took place as proposed by reaction (5), most of the product should be Na₂CO₃. Consequently, NaCoO₂ would be easily deactivated, which is not observed within three cycles. Therefore, the decarbonation step must be taking place via the following reactions

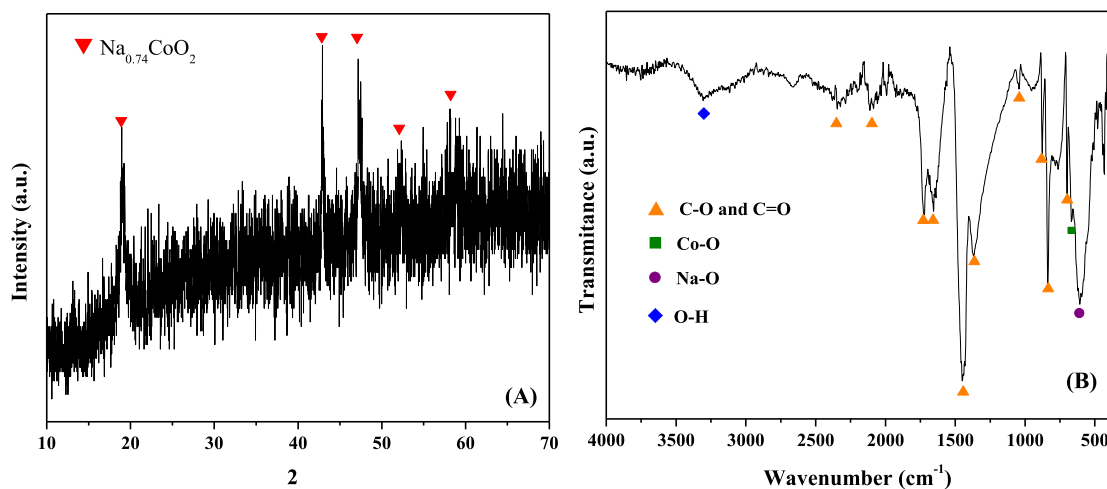
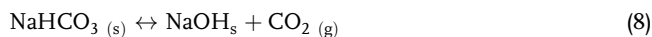


Figure 8. A) XRD pattern and B) ATR-FTIR spectra of cyclic sample product.



It should be pointed that one of the main points of developing new CO₂ sorbents is to apply them to large-scale applications, where CO₂ cyclic behavior is a critical factor. Among alkaline ceramics, several papers have shown that CO₂ cyclic carbonation–decarbonation is correctly carried out at high temperatures ($T > 500$ °C).^[15,54,65,67] Nevertheless, the CO₂ cyclic carbonation–decarbonation process at low temperatures ($T \leq 100$ °C) had not been analyzed.^[20] Therefore, the CO₂ cyclic behavior observed here is important.

Coming back to the cyclic reaction process, it should be mentioned that reaction (7) is the opposite reaction of the carbonation process [reaction (4)]. If it were the case, most of cycle product must be NaCoO₂ and physisorbed water. On the other hand, in reaction (8), it is proposed that decarbonation and further carbonation steps occur just between NaHCO₃ and an intermediary phase, sodium hydroxide (NaOH). Thus, to elucidate the most feasible NaCoO₂–CO₂–H₂O reaction process, some thermodynamic properties were calculated for NaCoO₂ and NaOH carbonations [reactions (7) and (8)], as well as NaCoO₂ hydroxylation [reaction (9)].

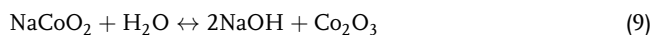


Figure 9 shows the heats of reaction (ΔH) of involved reactions, showing that all of them are exothermic processes. Moreover, according to Gibbs free energies (ΔG), NaCoO₂ hydroxylation is not spontaneous, while carbonation in the presence of water vapor is stable up to 237 °C. This result agrees with the previous analysis, where NaHCO₃ formation as a product of carbonation is found. From here, it can be established that the decomposition reaction for NaHCO₃ corresponds to reaction (8) in the absence of water vapor, where reaction equilibrium must be inverted. In addition, this process is more stable and needs less energy input than reaction (7), according to calculated ΔG . Therefore, NaCoO₂, still visible by XRD, should mainly correspond to unreacted NaCoO₂. Then, the cycle process is carried out by the formation and decomposition of NaHCO₃ to NaOH and CO₂ [see reaction (8)].

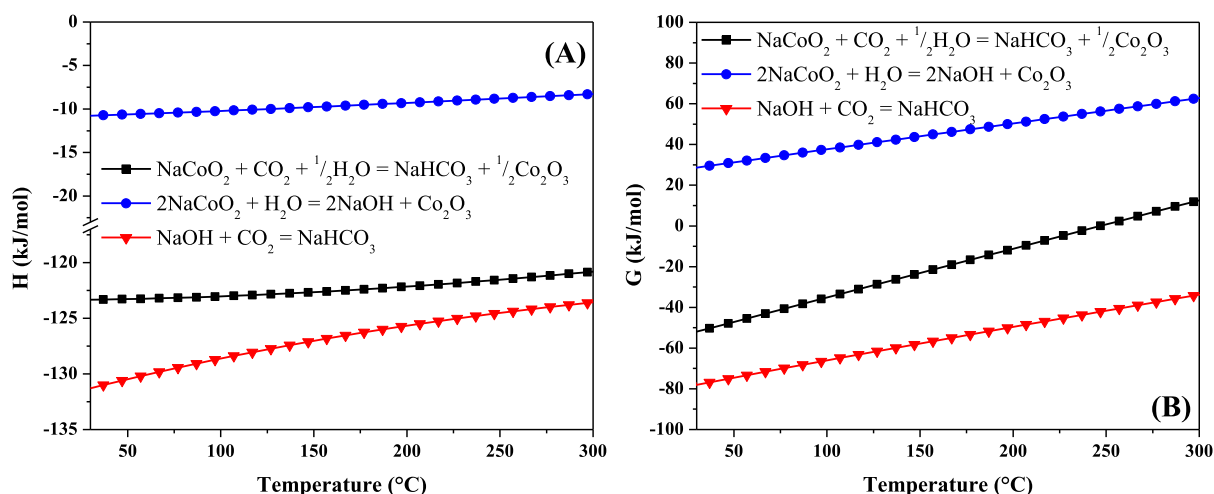


Figure 9. Calculated thermodynamic properties for different NaCoO_2 carbonation reactions in the presence of water vapor. A) Heat of reaction and B) free Gibbs energy.

2.3. Effect of Metal Addition on NaCoO_2

The water effect on CO_2 capture was evaluated on different metal-containing samples, where 10 mol% of Co was replaced by Fe, Ni, or Cu ($\text{NaCo}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$), using only the best CO_2 chemisorption conditions found for NaCoO_2 . **Figure 10A** shows sorption–desorption isotherms, using flows of CO_2 and N_2 (only for Fe-containing sample) at 40 $^{\circ}\text{C}$, where isotherms present exponential growing trends during RH increments. Metal-containing samples presented higher weight increments than NaCoO_2 , at least in 4.1 wt%, although weight increments began at higher RH values. Samples with Cu and Ni presented final weight increments of 18.8 and 19.3 wt%, whereas the Fe-containing sample presented the highest weight increment, 22.6 wt%. The final weight increased as a function of each cation as follows: $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co}$ in $\text{NaCo}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$. The Fe-containing isotherm performed in N_2 was included for comparison purposes, where a weight increment of 3.1 wt% was observed. Moreover, if this isotherm is compared with the $\text{NaCoO}_2\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ case, it can be seen that iron addition induced water chemical sorption, as the Fe-containing isotherm presented a final weight increment, something not observed on the NaCoO_2 case (Figure 1). Thus, the addition of ions seems to increase water affinity in NaCoO_2 while increasing its affinity toward CO_2 . This result shows that CO_2 and H_2O are absorbed synergistically. It must be pointed out that $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ weight increments obtained in metal-containing NaCoO_2 samples presented the same trend than that reported for CO_2 capture at high temperatures, where Fe addition produced the highest CO_2 chemisorption.^[65]

As the Fe-containing sample presented the highest weight increase, $\text{H}_2\text{O--CO}_2$ sorption isotherms were performed only in samples where the iron content was varied between 10 and 30 mol%. These samples were labeled as Fe10, Fe20, and Fe30. Isotherms were performed at 40 $^{\circ}\text{C}$ and 80% RH (Figure 10B). All these isotherms presented exponential behaviors and their

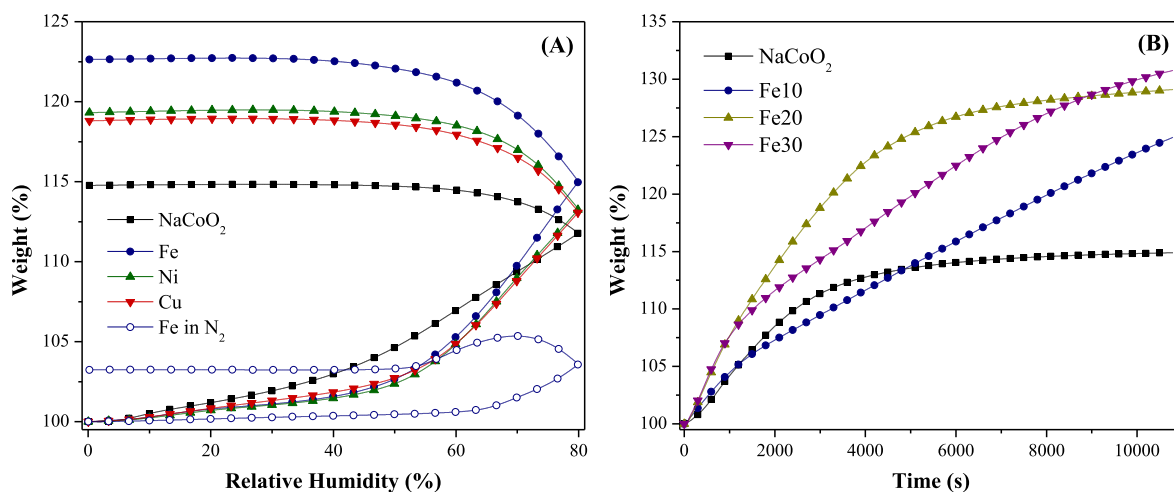


Figure 10. A) Sorption–desorption isotherms of metal-containing (Fe, Cu, or Ni) NaCoO_2 at 40 $^{\circ}\text{C}$ varying RH, using CO_2 or N_2 (Fe) as carrier gases. B) Kinetic isotherms performed at 40 $^{\circ}\text{C}$ and 80% RH using a CO_2 flow on different iron-containing NaCoO_2 samples.

final weights varied between 24.9 and 30.8 wt%. However, none of them reached equilibrium. By comparing these isotherms to NaCoO₂, Fe10 seems to have similar kinetics during the first 18 min, but NaCoO₂ isotherm reaches the equilibrium, while the weight increment in the other sample keeps increasing. Similar processes happened between Fe20 and Fe30 isotherms, where Fe20 presents faster kinetics, but once it begins to reach equilibrium, it is surpassed by the weight increment in Fe30 sample. As it was mentioned before, the addition of a transition metal in NaCoO₂ may increase the affinity to CO₂. This behavior can be attributed, as previously reported,^[65] to density changes of O–Na bonds caused by iron addition and its catalytic activity.

2.4. Effect of P_{CO_2} on NaCoO₂ and Fe30 Sorption Properties

CO₂ capture in the presence of water vapor was evaluated using P_{CO_2} values of 0.1 and 0.2, and these results were compared with those obtained using a CO₂ saturated atmosphere ($P_{\text{CO}_2} = 1.0$). **Figure 11** presents the water vapor sorption–desorption isotherms using CO₂ as a carrier gas for Fe30 and NaCoO₂. These analyses were conducted at 40 °C as this is the temperature for the highest capture efficiencies in NaCoO₂. The sorption isotherms showed exponential growing trends for both compounds during RH increments. The Fe30 sample presented higher weight increments than NaCoO₂, independently of the P_{CO_2} used and final sorptions increased as a function of CO₂ partial pressures. The obtained values were 12.6, 15.5, and 28.7 wt% when using P_{CO_2} of 0.1, 0.2, and 1, respectively. Based on these results, the use of low partial pressures of CO₂ diminishes the capture, reducing the efficiency to nearly half of that achieved at a saturated atmosphere. As for other alkaline ceramics, weight increments can be attributed to the formation of physisorbed –OH species that enable the physisorption and/or chemisorption of CO₂ at such low temperatures.

To further analyze CO₂ capture at low partial pressures in the presence of water vapor, H₂O–CO₂ sorption isotherms were performed at 40 °C using different RH (40%, 60%, and 80%) for 3 h (**Figure 12**). All these isotherms presented an exponential behavior, and none of them reached equilibrium. Besides, the final

weight gains increased as a function of RH. For example, in the system NaCoO₂–H₂O–CO₂, using a $P_{\text{CO}_2} = 0.2$, the final weight gains varied from 4.6 to 15.2 wt% at 40% to 80% of RH, respectively. In addition, it is evident that at all these conditions, Fe30 presented higher weight gains than NaCoO₂, in at least 4 wt%. The greatest difference was observed at 80% of RH and P_{CO_2} of 0.1, where NaCoO₂ and Fe30 captured 12.7 and 17.8 wt%, respectively.

To identify sorption products, some of them were analyzed using ATR-FTIR. The analyses of products obtained at 80% of RH are shown in **Figure 13A**. They mainly present bands associated with CO₂³⁻ (1453, 847 cm⁻¹) and Co–O bond (569 and 676 cm⁻¹), which can be associated with the formation of Na₂CO₃ or NaHCO₃, and cobalt oxides, respectively. In addition, Fe30 products presented bands associated with O–H bond (3200, 1674 cm⁻¹), indicating a higher degree of hydration, which is in good agreement to results obtained at $P_{\text{CO}_2} = 1$.

To further analyze sorption products, they were decomposed by TG analysis to quantify the CO₂ captured as Na₂CO₃ or NaHCO₃. **Figure 13B** shows TG and DTG curves of Fe30 treated at different RH and using a P_{CO_2} of 0.2. These thermograms presented weight decrements in three different temperature ranges. Initially, a double weight decrement was observed between 50 and 120 °C, which can be associated with dehydration and NaHCO₃ decomposition, as described previously. Then, between 250 and 390 °C, a second weight loss occurred, associated with dehydroxylation of samples. Above 500 °C, all the weight decrements were associated with superficial and bulk decarbonation. At this temperature range, the reduction of the cobalt and iron oxides formed during the capture process takes place, releasing some oxygen. **Table 2** presents all the weight losses associated with each decomposition process. Decrements associated with NaHCO₃ decomposition varied between 0.3 and 6.8 wt% (0.06 and 1.5 mmol_{CO₂} g_{ceramic}⁻¹). In general, CO₂ capture of Fe30 tended to be slightly greater than that of NaCoO₂. Although CO₂ capture seemed to increase as a function of RH, at 60% RH none of the samples presented decomposition of NaHCO₃ (except for NaCoO₂ at $P_{\text{CO}_2} = 0.2$). This behavior may be associated with a superficial blockage produced by water

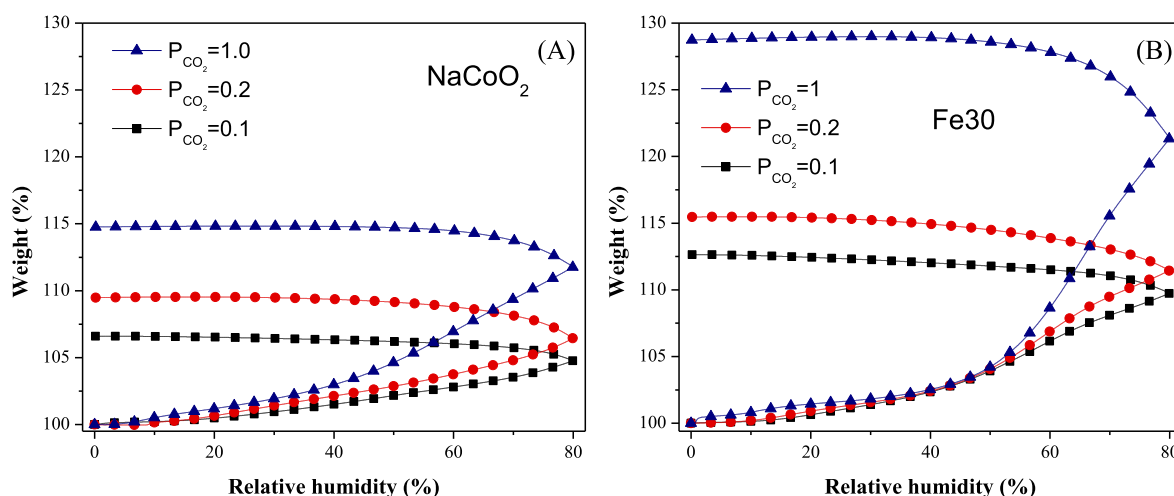


Figure 11. Water vapor sorption–desorption isotherms of NaCoO₂ A) and Fe–NaCoO₂ B) at 40 °C using CO₂ as a carrier gas at different partial pressures.

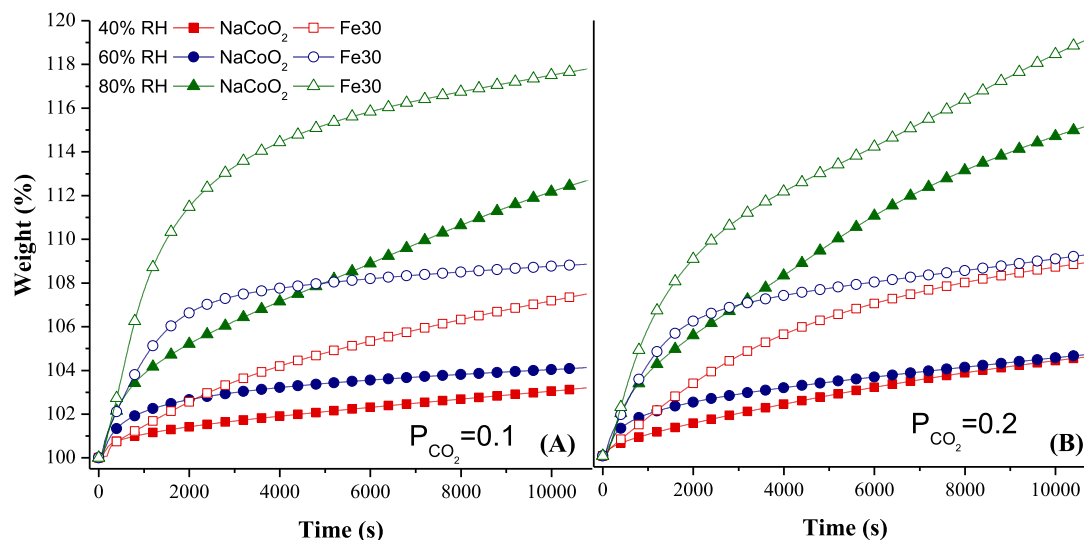


Figure 12. CO₂ chemisorption isothermal analyses of NaCoO₂ and Fe₃O₄ samples performed with A) $P_{CO_2} = 0.1$ and B) $P_{CO_2} = 0.2$ at 40 °C and different RH.

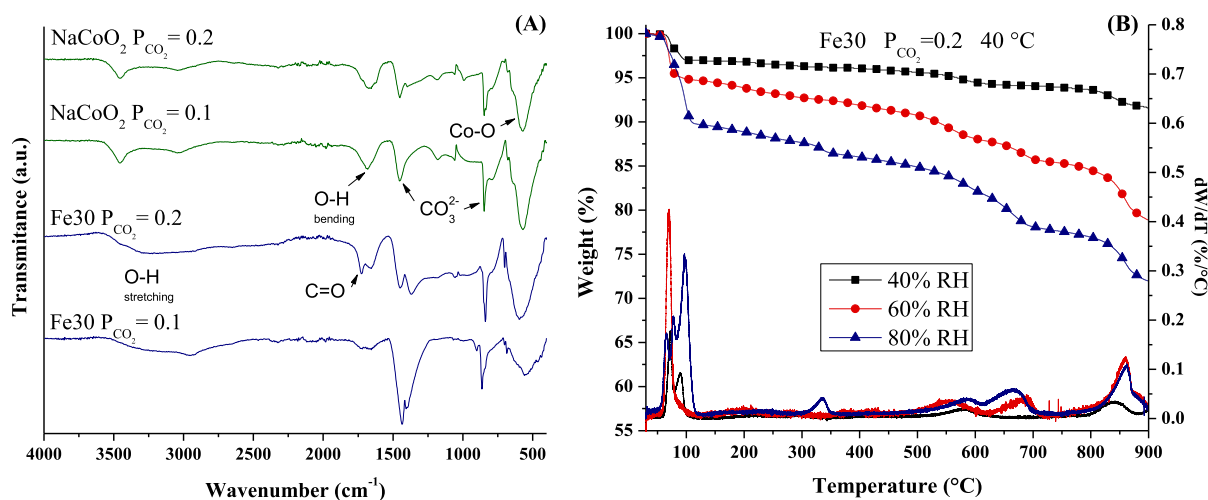


Figure 13. A) ATR-FTIR spectra of selected products isothermally treated at 40 °C and 80% RH. B) TG and DTG analyses of Fe–NaCoO₂ products isothermally treated at 40 °C and $P_{CO_2} = 0.2$.

Table 2. Weight losses associated with different thermal processes for NaCoO₂ and Fe₃O₄ samples varying P_{CO_2} . All values correspond to weight percentages (wt%).

		NaCoO ₂	Fe ₃ O ₄	NaCoO ₂	Fe ₃ O ₄	NaCoO ₂	Fe ₃ O ₄	NaCoO ₂	Fe ₃ O ₄
RH [%] at different CO ₂ partial pressures		Dehydration		NaHCO ₃		Dehydroxylation		Na ₂ CO ₃ +Co/Fe oxides decomposition	
$P_{CO_2} = 0.1$	40	2.9	3.8	0.3	0.4	0.5	0.6	11.3	11.2
	60	3.2	4.4	–	–	0.5	0.5	11.3	12.1
	80	6.9	3.0	1.0	1.1	2.7	1.1	12.4	9.7
$P_{CO_2} = 0.2$	40	2.6	1.6	2.1	1.2	1.3	0.4	11.6	4.0
	60	3.0	4.9	1.1	–	1.2	0.9	12.1	11.9
	80	6.7	3.3	2.6	6.8	2.9	1.7	12.7	12.9

vapor, which inhibits CO₂ chemisorption instead of promoting it. The blockage is surpassed once RH is increased to 80%.

It should be pointed out that the use of partial pressures had a significant influence in the formation of NaHCO₃. For example, at 80% RH, the weight increments in NaCoO₂ varied from 1 to 2.6 wt% when using P_{CO_2} of 0.1 and 0.2, respectively, whereas these values passed from 1.1 to 6.8 wt% using Fe₃₀. Considering that at $P_{\text{CO}_2} = 1$ CO₂ capture (produced by NaHCO₃ formation) is 3 mmol_{CO₂} g_{ceramic}⁻¹, efficiency diminished from 37.5% to 19.4%. It is evident that for both samples weight decrements are greater when P_{CO_2} is increased from 0.1 to 0.2.

3. Conclusions

Sodium cobaltate was tested for CO₂ carbonation and then for carbonation–decarbonation processes in the presence of water vapor at low temperatures (30–80 °C). The results show that it is possible for NaCoO₂ to capture CO₂ at low temperatures in the presence of water vapor and then desorb it in a cyclic carbonation–decarbonation stage. As a result of the carbonation process, a mixture of NaHCO₃ and Na₂CO₃ was produced, meaning that water vapor is partially incorporated in reaction products, through the NaHCO₃ formation, whereas in the case of Na₂CO₃, water is not incorporated, but acts as a catalytic intermediate favoring NaCoO₂ carbonation, based on the fact that under dry conditions NaCoO₂ is not carbonated in this temperature range. Based on these results, it can be established that water vapor has an important effect during CO₂ capture at low temperatures, as it acts as an intermediate species (forming Na–OH) for NaHCO₃ and Na₂CO₃ formation. Otherwise, NaCoO₂ is not able to trap any CO₂ at this temperature range (30–100 °C). Ideally, water vapor must react to produce Na–OH superficial species, but it should not be condensed. Thus, temperature must play an important role, favoring a dynamic H₂O–NaCoO₂ reaction equilibrium (producing Na–OH species), without allowing water condensation. It means that temperature must be as high as possible.

On the other hand, according to the CO₂ cyclic characterization, it can be concluded that water vapor importantly improves carbonation and decarbonation processes of NaCoO₂. When different metals (M = Fe, Cu, or Ni) were incorporated into sodium cobaltate structure (NaCo_{0.9}M_{0.1}O₂), CO₂–H₂O sorption was increased. Among them, Fe addition in sodium cobaltate achieves the best CO₂ capture capacity even at low P_{CO_2} . Iron addition, and in general metal additions, increased water affinity on NaCoO₂ surface, and consequently CO₂ chemisorption was increased, showing that CO₂ and H₂O are sorbed synergistically. Finally, it was proved that NaCoO₂ and Fe-containing NaCoO₂ are still able to capture CO₂ at low partial pressures, although capture efficiency is reduced.

4. Experimental Section

Sodium cobaltate (NaCoO₂) was synthesized by the solid-state reaction method at 850 °C for 12 h. Sample was characterized, structurally and microstructurally, using XRD and nitrogen (N₂) adsorption–desorption (details of synthesis and characterization techniques are reported elsewhere).^[63] Although sodium cobaltate sample was labeled as NaCoO₂, its chemical composition was determined by elemental analysis, showing the following composition, Na_{0.89}CoO_{1.95}.^[63]

Different experiments were carried out in a humidity-controlled thermobalance (Q5000SA from TA Instruments) varying temperature and/or RH. Experiments were conducted using distilled water as vapor precursor, and two different carrier gases, N₂ (Praxair, grade 4.8) or CO₂ (Praxair, grade 3.0). The total gas flow used in all these experiments was 100 mL min⁻¹, and the RH percentages were automatically controlled by the instrument. Initially, experiments were conducted varying RH from 0% to 80% and then from 80% to 0% at a rate of 0.5% min⁻¹, using different temperatures (30, 40, 60, 70, and 80 °C) into N₂ and CO₂ flows. Then, a set of isothermal experiments was conducted at different temperatures (40, 60, and 80 °C) setting RH at certain values (20%, 40%, 60%, and 80%) for each temperature, using CO₂ as a carrier gas for 3 h.

Some metal-containing NaCoO₂ samples were tested thermogravimetrically in N₂ and CO₂ at 40 °C, varying RH from 0% to 80% and then from 80% to 0% at a rate of 0.5% min⁻¹. Then, only the best metal-containing sample (Fe–NaCoO₂) was analyzed isothermally. These experiments were conducted at 40 °C setting RH at a certain value (80%), using CO₂ as a carrier gas for 3 h. In addition, the CO₂ partial pressure effect was analyzed, as described previously, using CO₂ partial pressures (P_{CO_2}) of 0.2 and 0.1.

To identify sample evolution during sorption processes, some of them were characterized by TGA and ATR-FTIR. TGA experiments were carried out in a temperature-controlled thermobalance (Q500HR from TA Instruments) under an N₂ atmosphere using a heating rate of 5 °C min⁻¹, from 30 to 960 °C. ATR-FTIR analyses were conducted using an Alpha Platinum infrared spectrometer (Bruker).

Then, different carbonation/decarbonation experiments were conducted as follows. First, pristine NaCoO₂ sample was isothermally carbonated for 2 h at 40 °C and 80% RH. Subsequently, temperature was increased to 80 °C, varying RH from 0% to 80%, using a ramp of 0.5% min⁻¹ and N₂ as a carrier gas. From this experiment, ideal carbonation/decarbonation conditions were obtained to perform a cyclic experiment. For this test, three carbonation steps were performed isothermally at 40 °C and 80% RH for 2 h, whereas decarbonation steps were performed by changing carrier gas to N₂ and setting RH at 3% until the temperature reached 80 °C, followed by the increase of RH up to 10%, using a ramp of 0.5% min⁻¹. The NaCoO₂ regeneration product was evaluated using an X-ray diffractometer (D5000 from Siemens) coupled to a Co-K α (1.7903 Å) radiation source.

In addition, thermodynamic properties of NaCoO₂ and NaOH capturing CO₂ under vapor condition were calculated, where calculation details are given in our previous studies.^[64–66,68,69] Ab initio thermodynamic calculations were performed by combining density functional theory (DFT) with lattice phonon dynamics.^[70] In this study, the Vienna ab initio simulation package^[70,71] was used to optimize solid (NaCoO₂, CO₂O₃, NaOH, NaHCO₃) structures involved in this study, to obtain their DFT energies. Then, supercells were created for phonon calculations. In the phonon calculations, displacements of 0.03 Å of nonequivalent atoms were generated. After that, DFT calculations were performed again, to obtain the force on each atom due to displacements. These forces were carried back to PHONON package^[72] to calculate the phonon dispersions and densities, from which the partition function can be carried out and used to obtain free energies and entropies. From calculated DFT energy, phonon-free energy and entropy of each reactant and product, thermodynamic properties [$\Delta H(T)$, $\Delta G(T)$, $\Delta S(T)$] of capture reactions and their temperature–CO₂ pressure relationships can be obtained and used for evaluating the reactions of this study.

Acknowledgements

This work was financially supported by the project SENER-CONACYT (251801). The authors thank Adriana Tejeda for technical assistance.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

CO₂ capture, sodium cobaltate, thermodynamic analysis

Received: June 18, 2018

Revised: August 18, 2018

Published online: March 6, 2019

- [1] S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei, *RSC Adv.* **2013**, 3, 22739.
- [2] B. Alcántar-Vázquez, P. R. Díaz-Herrera, A. Barrera-González, Y. Duan, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 6884.
- [3] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare, Z. Zhong, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3478.
- [4] F. Su, C. Lu, S. C. Kuo, W. Zeng, *Energy Fuels* **2010**, 24, 1441.
- [5] J. Zhang, R. Singh, P. A. Webley, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 111, 478.
- [6] L. Chen, N. Qian, *Fuel Proc. Technol.* **2018**, 177, 200.
- [7] S. U. Rege, R. T. Yang, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 3781.
- [8] N. A. Rashidi, S. J. Yusup, *J. CO₂ Util.* **2016**, 13, 1.
- [9] X. Kou, C. Li, Y. Zhao, S. Wang, X. Ma, *Fuel Proc. Technol.* **2018**, 177, 210.
- [10] P. Bains, P. Psarras, W. Wilcox, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, 63, 146.
- [11] Y. Wang, Y. Zhou, C. Liu, L. Zhou, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, 322, 14.
- [12] D. A. Torres-Rodríguez, E. Lima, J. S. Valente, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 12243.
- [13] S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni, Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 17913.
- [14] J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora, I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 1080.
- [15] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 9453.
- [16] H. Lara-García, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, *RSC Adv.* **2015**, 5, 34157.
- [17] T. L. Ávalos-Rendón, H. Pfeiffer, *Energy Fuels* **2012**, 26, 3110.
- [18] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 116, 2.
- [19] G. G. Santillán-Reyes, H. Pfeiffer, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, 5, 1624.
- [20] J. A. Mendoza-Nieto, H. Pfeiffer, *RSC Adv.* **2016**, 6, 66579.
- [21] S. C. Lee, B. Y. Choi, C. K. Ryu, Y. S. Ahn, T. J. Lee, J. C. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, 23, 374.
- [22] G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, A. H. Lu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 853.
- [23] L. Y. Meng, S. J. Park, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 386, 285.
- [24] V. Jiménez, A. Ramírez-Lucas, J. A. Díaz, P. Sánchez, A. Romero, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 7407.
- [25] S. M. Hong, S. H. Kim, K. B. Lee, *Energy Fuels* **2013**, 27, 3358.
- [26] J. Wang, H. Chen, H. Zhou, X. Liu, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *J. Environ. Sci.* **2013**, 25, 124.
- [27] Z. Tang, Z. Han, G. Yang, J. Yang, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 277, 47.
- [28] R. V. Sirdardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. A. Poston, *Energy Fuels* **2001**, 15, 279.
- [29] K. S. Walton, M. B. Abney, M. D. LeVan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 91, 78.
- [30] E. Díaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordóñez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 412.
- [31] F. Brandani, D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 41, 8339.
- [32] J. Liu, J. Tian, P. K. Thallapally, B. P. Mcgrail, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 9575.
- [33] Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, *Energy Procedia* **2009**, 1, 1265.
- [34] A. O. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis, R. Q. Snurr, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1425.
- [35] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17998.
- [36] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. S. Chang, D. Y. Hong, Y. K. Hwang, *Langmuir* **2008**, 24, 7245.
- [37] H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima, I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 442.
- [38] C. R. Wade, M. Dinca, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7931.
- [39] S. Lee, T. P. Filburn, M. Gray, J. W. Park, H. J. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 7419.
- [40] W. R. Alesi, J. R. Kitchin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 6907.
- [41] X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Energy Fuels* **2002**, 16, 1463.
- [42] G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, X. Duan, N. Anako, A. H. A. Park, W. Li, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 444.
- [43] R. Babarao, J. Jiang, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1088.
- [44] J. Yu, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3383.
- [45] S. K. Verma, P. L. Walker, *Carbon* **1992**, 30, 837.
- [46] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, 2, 796.
- [47] H. Pfeiffer, T. L. Ávalos-Rendón, E. Lima, J. S. Valente, *J. Environ. Eng.* **2011**, 33, 1058.
- [48] H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, J. S. Valente, *Langmuir* **2010**, 26, 4074.
- [49] J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2902.
- [50] R. R. Kondakindi, S. Aleksic, W. Whittenberger, M. A. Abraham, *Top. Catal.* **2013**, 56, 1944.
- [51] D. Bonaventura, R. Chacartegui, J. M. Valverde, J. A. Becerra, C. Ortiz, J. Lizana, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 82, 1796.
- [52] D. Bonaventura, R. Chacartegui, J. M. Valverde, J. A. Becerra, V. Verda, *Energy Convers. Manage.* **2017**, 149, 860.
- [53] T. O. Nelson, L. J. I. Coleman, D. A. Green, R. P. Gupta, *Energy Procedia* **2009**, 1, 1305.
- [54] B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, *Prog. Mater. Sci.* **2009**, 54, 511.
- [55] P. Sanchéz-Camacho, J. F. Gómez-García, H. Pfeiffer, *J. Energy Chem.* **2017**, 26, 919.
- [56] E. M. Briz-López, M. J. Ramírez-Moreno, I. C. Romero-Ibarra, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, J. Ortiz-Landeros, *J. Energy Chem.* **2016**, 25, 754.
- [57] J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 2257.
- [58] P. Olavarria, E. Vera, E. J. Lima, H. Pfeiffer, *J. Energy Chem.* **2017**, 26, 948.
- [59] D. O. Demchenko, D. B. Ameen, *Comput. Mater. Sci.* **2014**, 82, 219.
- [60] J. J. Ding, Y. N. Zhou, Q. Sun, X. Q. Yu, X. Q. Yang, Z. W. Fu, *Electrochim. Acta* **2013**, 87, 388.
- [61] A. K. Rai, L. T. Anh, J. Gim, V. Mathew, J. Kim, *Ceram. Int.* **2014**, 40, 2411.
- [62] C. Schneider, P. Schichtel, B. Mogwitz, R. Straubinger, A. Beyer, M. Rohnke, K. Volz, J. Janek, *Phys. Status Solidi* **2016**, 213, 1284.
- [63] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, H. Pfeiffer, *Chem. Eng. J.* **2015**, 271, 106.
- [64] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, *RSC Adv.* **2016**, 6, 2162.
- [65] E. Vera, J. F. Gómez-García, H. Pfeiffer, *J. CO₂ Util.* **2018**, 25, 147.
- [66] C. K. Huang, P. F. Kerr, *Am. Mineral.* **1960**, 45, 311.
- [67] M. Zhao, H. Fan, F. Yan, Y. Song, X. He, M. Z. Memon, S. K. Bhatia, G. Ji, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 9038.
- [68] Y. Duan, B. Zhang, D. C. Sorescu, J. K. Johnson, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 304.
- [69] Y. Duan, B. Zhang, D. C. Sorescu, J. Karl Johnson, E. H. Majzoub, D. R. Luebke, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, 24, 325501.
- [70] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169.
- [71] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15.
- [72] K. Parlinski, Software PHONON, <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/> (accessed: August 2018).



CO₂–CO capture and kinetic analyses of sodium cobaltate under various partial pressures

Elizabeth Vera^{1,2} · Susana García² · M. Mercedes Maroto-Valer² · Heriberto Pfeiffer¹

Received: 28 March 2019 / Revised: 5 July 2019 / Accepted: 16 September 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

Sodium cobaltate and some Fe-containing samples were evaluated on the CO, CO₂ and CO–CO₂ sorption at high temperatures and low CO₂ partial pressures, in the presence and absence of oxygen. Initially, CO₂ chemisorption on these samples was analyzed using different P_{CO₂}. Results indicated that all the samples were able to chemisorb CO₂ (if P_{CO₂} ≥ 0.2), where Fe-containing NaCoO₂ samples clearly showed higher CO₂ chemisorption efficiencies than pristine NaCoO₂. These results were explained by the partial iron reduction and the consequent oxygen release. When oxygen was added the chemisorption process was improved as a result of an iron reduction–oxidation mechanism. These results were confirmed kinetically by the Jander-Zhang and Eyring models. The temperature for complete CO catalytic conversion was shifted to lower temperatures as a function of iron content. Finally, simultaneous CO₂ and CO sorption as well as catalytic experiments were tested (in absence or presence of O₂). These results showed that CO was mainly oxidized and chemically captured, over the CO₂ direct capture, in oxygen absence and presence. Iron is able to release and capture oxygen by reduction–oxidation effect and facilitates oxygen dissociation for the carbonation process, through the Mars van Krevelen reaction mechanism.

Keywords CO₂ chemisorption · CO oxidation · Sodium cobaltate · Catalysis · Kinetics · Thermogravimetric analysis · Jander-Zhang model

1 Introduction

In the last decades, different materials have been proposed as CO₂ sorbents (Wang et al. 2014; Webley 2014; Bhatta et al. 2015). Among them, alkaline ceramics present good properties at high temperatures, where most of these studies analyze the CO₂ sorption process varying temperature, sample chemical composition and/or microstructural modifications or the addition of other chemical elements or compounds,

trying to improve one or more CO₂ capture properties (Izquierdo et al. 2018a, b). However, these analyses are usually performed using a saturated CO₂ atmosphere (P_{CO₂} = 1), although CO₂ partial pressure on real capture gas systems is far from saturated conditions.

Combustion gases usually contain CO₂ partial pressures between 0.1 and 0.2, where CO₂ is mixed with many other active and inert gases (Kenarsari et al. 2013; Wai et al. 2016; Dou et al. 2016). Based on that, CO₂ capture analysis on alkaline ceramics using low P_{CO₂} is an important issue. Within this context, in the last years some authors have tested some alkaline ceramics varying this important physicochemical condition (Kaniwa et al. 2017, 2018; Ochoa-Fernández et al. 2009; Oh-Ishi et al. 2014; Zhang et al. 2017, 2018; Lara-García and Pfeiffer 2017; Izquierdo et al. 2018a, b). For example, Kaniwa et al. (2017) analyzed the CO₂ chemisorption on lithium orthosilicate (Li₄SiO₄), where CO₂ capture decreased as a function of P_{CO₂}, determining the Ellingham diagram for this reaction process. Results fitted very well at P_{CO₂} close to 1, but an important deviation was obtained at low P_{CO₂}. However, when Li₄SiO₄ with smaller particle size was analyzed this

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10450-019-00167-6>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Heriberto Pfeiffer
pfeiffer@materiales.unam.mx

¹ Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Del. Coyoacán, C.P. 04510 Ciudad De México, Mexico

² Research Centre for Carbon Solutions (RCCS), Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, UK

deviation was reduced, indicating that CO₂ capture process highly depends on kinetics. In a different work, Oh-Ishi et al. (2014) compared reactivity of CO₂ with Li₂CuO₂ and Li₄SiO₄ using different P_{CO₂}. Kinetically, Li₂CuO₂ and Li₄SiO₄ did not show any significant variations at T ≤ 660 °C, but at higher temperatures Li₂CuO₂ presented a superior kinetic behavior than that of Li₄SiO₄, independently of P_{CO₂}. In fact, Li₂CuO₂ did not present significant CO₂ capture decrements at low P_{CO₂}, while Li₄SiO₄ decreased its CO₂ capture capacity in more than 90%.

On the other hand, the use of a CO₂ saturated atmosphere implies that some oxygen atoms present on the alkaline ceramic crystal structure must be released to produce the corresponding carbonate (Li₂CO₃ or Na₂CO₃) (Bhatta et al. 2015; Lara-García et al. 2017; Izquierdo et al. 2018a, b). Therefore, oxygen diffusion and reactivity are importantly involved on CO₂ chemisorption in this kind of ceramics. Finally, the sorption competition of different gases is an important issue that must be taken into account for gas separation systems (Webley 2014; Regufe et al. 2018; Yañez-Aulestia et al. 2018). For example, Yañez-Aulestia et al. (2018) showed that although CO and CO₂ compete for their sorption on lithium cuprate, CO is preferentially chemisorbed. All these results clearly showed that oxygen diffusion, release and reactivity are important factors during alkaline ceramic carbonation processes.

Based on the aforementioned studies, recent works have reported the use of alkaline ceramics for CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption (Vera et al. 2015, 2016; Alcántar-Vázquez et al. 2016; Lara-García et al. 2017; Vera et al. 2018). For example, it has been probed that Li₅FeO₄ is able to oxidize CO to CO₂ and then trap it chemically, in the presence or even absence of oxygen. This reaction process may be used for developing new gas separation systems on biogas, syngas or other processes (Stonor et al. 2015; Zhao et al. 2018). For example, there are different syngas or biogas effluents containing CO–CO₂ mixtures, in addition to other gases such as methane and/or hydrogen (Stonor et al. 2015), where the carbon oxides sorption and/or separation separations are ideally desired. Finally, pristine sodium cobaltate (NaCoO₂) and other transition metal-containing materials (Fe–, Cu– and Ni–NaCoO₂) have been recently proposed as new CO₂ or CO oxidant and subsequent CO₂ chemisorbents (Vera et al. 2018, 2015, 2016). In this context, NaCoO₂ has shown different interesting properties during CO₂ chemisorption, always performed with P_{CO₂} = 1. Based on that, the aim of the present work was to study, through dynamic and isothermal thermogravimetric and catalytic analyses, the CO₂ and CO chemisorption of pristine NaCoO₂ and Fe-containing NaCoO₂ samples under different partial pressures, in absence or presence of oxygen.

2 Experimental section

Pristine sodium cobaltate and iron-containing sodium cobaltate samples were synthesized by solid-state reaction using sodium carbonate (Na₂CO₃, J. T. Baker), cobalt carbonate (CoCO₃, Aldrich) and iron oxide (Fe₂O₃, Meyer) as reagents. The corresponding amounts of each reagent were mechanically mixed and the resulting powder was calcined at 850 °C for 12 h to synthesize NaCo_{1-x}Fe_xO₂, where the Fe/Co mole contents were x = 0, 0.1, 0.2 and 0.3. These samples were labeled as NaCoO₂, Fe10, Fe20 and Fe30, respectively. The reproducibility of the synthesis was verified more than twice. Then, samples were characterized by powder X-ray diffraction to confirm the sodium cobaltate production. The crystal identification of the samples was performed using different powder diffraction files (PDF) reported on literature. Additionally, Fe-containing NaCoO₂ microstructures were analyzed by scanning electron microscopy using a JEOL JMS-7600F.

CO₂ chemisorption was performed in a thermogravimetric balance (Q500HR, TA Instruments) by dynamic and isothermal analyses. The experiments were carried out using a total flow of 60 mL/min with different CO₂ partial pressures (Praxair grade 3) in presence or absence of O₂ (Praxair, grade 2.4), diluted in N₂ (Praxair grade 4.8). Initially, samples were dynamically heated from 30 to 900 °C at 5 °C/min. Then, isothermal experiments were performed only with the Fe30 sample, heating the sample in N₂ up to the desired temperature and then changing the flow to the CO₂–O₂–N₂ mixture.

CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption experiments were performed and evaluated in a catalytic reactor as well as in a thermogravimetric balance. In the catalytic reactor (Bel-Rea, from Bel Japan) 200 mg of sample were used with a gas mixture of 5 vol% O₂, 5 vol% CO and N₂ as balance, using a total flow of 60 mL/min. These volumes were selected in order to have a molar relation CO/O₂ = 1, which guarantees that CO oxidation takes place. Gas products were analyzed in a GC-2014 gas chromatograph, from Shimadzu, using a Carboxen-1000 column. Two types of experiments were carried out, dynamic and isothermal. In dynamic analysis, samples were heated from 30 to 900 °C at 5 °C/min. Then, for isothermal analysis, samples were heated up to the desired temperature in N₂ (300–800 °C, each 100 °C) at a heating rate of 15 °C/min and exposed to CO–O₂ gas flow for 3 h. Some isothermal products were further characterized by XRD. Finally, CO₂ chemisorption, produced after the CO oxidation, was determined in a Q500HR thermobalance (TA Instruments). Dynamic and isothermal experiments were carried out using similar conditions than those utilized in the catalytic reactor. Finally, different sorption

experiments with CO–CO₂ or CO–CO₂–O₂ N₂ balanced to 60 mL flows were performed following the same procedure used for CO catalytic and sorption analysis described above.

3 Results and discussion

3.1 Synthesis and characterization

XRD patterns of all the synthesized compounds were identified with the 01-087-0274 PDF file database corresponding to Na_{0.74}CoO₂ hexagonal phase (supplementary information, Fig. S1). Additionally, the presence of NaFeO₂ (01-076-2299 PDF) and FeO (99-101-0507 PDF) were evident on 20 and 30 mol% Fe-content samples, making composite materials in those cases. Backscattered electron images of Fe-containing NaCoO₂ are shown in Fig. 1. Samples formed polyhedral flat flake-like particles. Particle sizes varied from 1 to 10 μm, where the smallest particles were located at the surface. Besides, they presented an initial slightly carbonation (dark phase), possibly corresponding to Na₂CO₃. Energy dispersive spectroscopy (EDS) showed that iron is homogeneously dispersed in all samples, although tiny superficial particles seem to contain more iron, which may correspond to NaFeO₂ or FeO phases previously detected by XRD. Therefore, while part of Fe is incorporated into the structure of NaCoO₂, another significant part is located on the particle surface.

3.2 CO₂ capture in presence of low CO₂ and O₂ partial pressures

As previously mentioned, a recent study showed that Fe-containing NaCoO₂ presents an improved CO₂ chemisorption behavior compared to NaCoO₂ (Vera et al. 2018). However, these results were obtained using a saturated atmosphere. Therefore, in this work, the use of different partial pressures is presented and analyzed. Since Fe30 showed the highest CO₂ sorption capacities (Vera et al. 2018), first analyses on the effect of low CO₂ partial pressures (P_{CO2}) were performed with this sample. Figure 2a presents the results from TG analyses performed on this sample and using five different P_{CO2} (0.05, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.8). In general, trends followed similar behaviors to previous ones reported for other alkaline ceramics (Zhang et al. 2018; Lara-García et al. 2017; Kenarsari et al. 2013), where superficial and bulk chemisorption stages are identified. These materials present, initially, a CO₂ superficial chemisorption, producing an external shell composed by the corresponding alkaline carbonate (Na₂CO₃, in this case) and secondary phases. After that, different diffusion processes must be activated in order to continue the CO₂ chemisorption on the ceramic bulk. Of course, all these phenomena produces limitations and changes in the reaction kinetics (Zhang et al. 2019). In this case, Fe30–NaCoO₂ presents a continuous weight increase from 100 to 805 °C. This weight increment can be attributed to NaCoO₂ superficial and bulk CO₂ chemisorption, as well as to an enhanced CO₂ capture produced by Fe and Co reductions (Vera et al. 2018), which implies an oxygen release. It must be pointed out that CO₂ capture

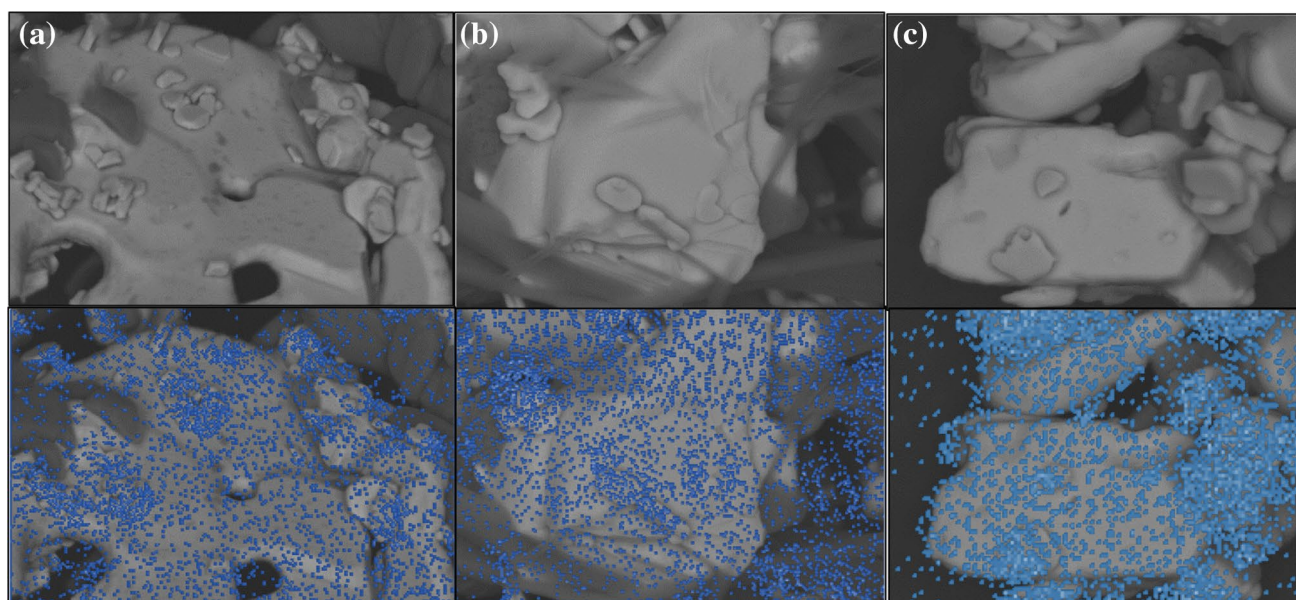


Fig. 1 Backscattered electron images and iron EDS mapping distribution on Fe10–NaCoO₂ (a), Fe20–NaCoO₂ (b), Fe30–NaCoO₂ (c)

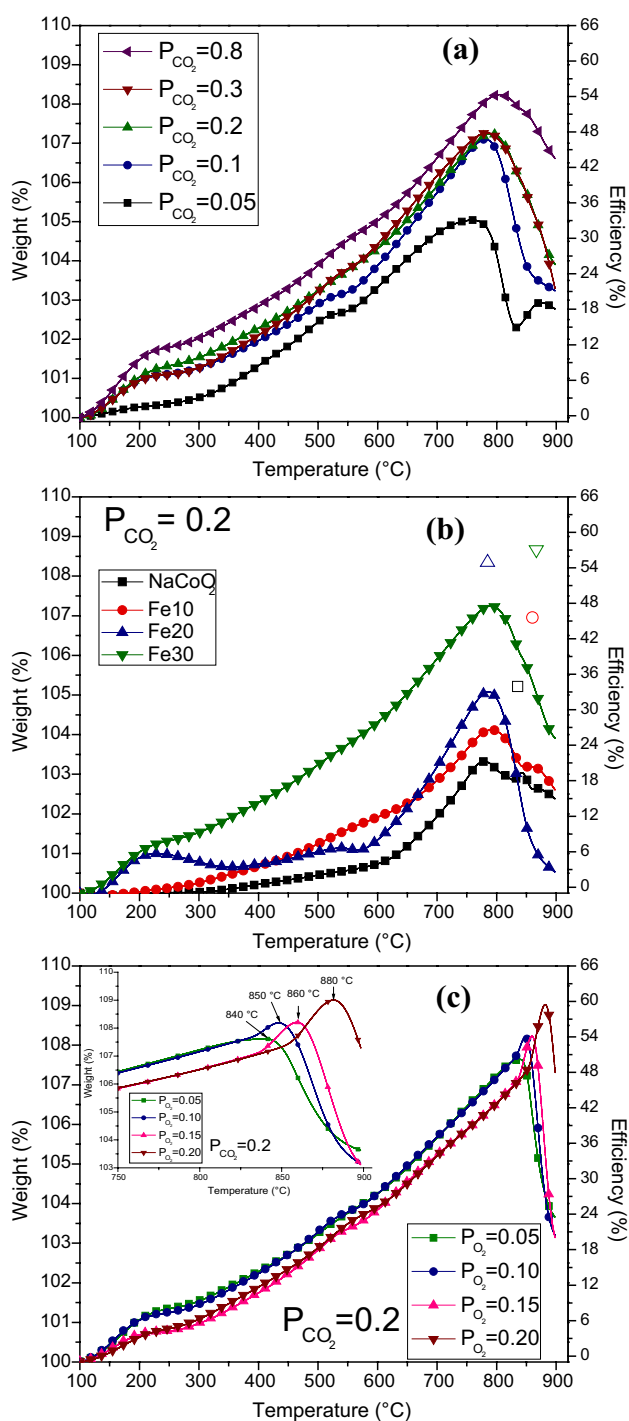


Fig. 2 Dynamic TG analyses of Fe30–NaCoO₂ using different P_{CO_2} (a), pristine NaCoO₂ and iron-containing samples using a P_{CO_2} of 0.2 (b, independent labeled points correspond to maximum weight increments using a saturated CO₂ atmosphere) and Fe30–NaCoO₂ using a P_{CO_2} of 0.2 and different P_{O_2} (c). The maximum theoretic CO₂ chemisorption on NaCoO₂ is 115 wt%

capacities were modified under different P_{CO_2} values, which also affected the maximum weight increments and chemisorption temperatures. CO₂ maximum chemisorption, using

a P_{CO_2} of 0.8, was 8.2 wt% and it was produced at 805 °C. Then, and as it would be expected, CO₂ chemisorption is lower as P_{CO_2} decreases, ranging from 7.3 to 5 wt% at 0.3 to 0.05 P_{CO_2} , respectively. Moreover, desorption temperature was shifted to lower values when P_{CO_2} decreased, from 805 to 765 °C when P_{CO_2} changed from 0.3 to 0.05. Even in the $P_{CO_2} = 0.05$ case, the desorption processes reached different equilibriums due to the solid–gas interface concentration. This finding follows previously reported trends, where inversion temperatures for different sorbents are reported for different P_{CO_2} (Chowdhury et al. 2013). This behavior is quite relevant for the integration of sorbents in plants, as it implies a less-energy-intensive regeneration-step. As it can be seen, weight uptake differences for experiments under P_{CO_2} between 0.1 and 0.3 are negligible. Therefore, the following experiments were performed using only a P_{CO_2} of 0.2 to evaluate the effect of a non-saturated P_{CO_2} in the chemisorption process on Fe30–NaCoO₂.

The Fe concentration effect during CO₂ chemisorption was studied (Fig. 2b). As in a saturated atmosphere, Fe-containing samples showed a higher CO₂ chemisorption under a P_{CO_2} of 0.2 than that of pristine NaCoO₂. These samples presented continuous weight increments, as in the previous case, where the maximum weight uptakes varied from 7.2 to 4.1 wt% for Fe30 and Fe10, respectively, while pristine NaCoO₂ only presented a maximum weight increment of 3.3 wt%. Additionally, it can be seen that the weight increase slope, between 600 and 780 °C, is greater for Fe20 sample (0.02314 wt%/°C) than those of Fe30 and Fe10 (both present a very similar slope; 0.01682 wt%/°C). This effect can be associated to iron availability on NaCoO₂ particle surface. It has been reported that iron concentration is mainly located on Fe20 particle surfaces (Vera et al. 2018), while on Fe10 and Fe30 iron atoms are incorporated mainly into the NaCoO₂ structure. In the Fe10 case, iron reduction might be hindered, as well as its capacity to dissociate oxygen, leading to a slower sorption process. However, since Fe30 has a higher iron concentration the overall chemisorption is the best in all the cases. Additionally, Fig. 2b shows the maximum weight increments of iron containing samples with a saturated CO₂ atmosphere ($P_{CO_2} = 1.0$). As it could be expected, CO₂ capture was higher on saturated CO₂ atmosphere, in comparison to the weight increments obtained with a $P_{CO_2} = 0.2$. Moreover, desorption temperatures were reduced using the low P_{CO_2} . These results are in good agreement with the Le Châtelier equilibrium principle.

Then, the addition of oxygen into the feed stream was studied thermogravimetrically on Fe30 sample, using a P_{CO_2} of 0.2 and varying P_{O_2} between 0.05 and 0.2 (Fig. 2c). The most important changes were observed in the quantity of captured CO₂ as well as in shifts in temperature, compared to the experiments performed in oxygen absence. The highest CO₂ capture value was

observed when using a P_{O_2} of 0.2 (9.0 wt%), which is higher than the value obtained in oxygen absence, even under a saturated CO_2 flow ($P_{CO_2}=0.8$). While surface and bulk chemisorption processes remained at nearly the same temperature, the desorption process was shifted to higher temperatures compared to an atmosphere without oxygen, where desorption took place at 790 °C. In fact, desorption temperature increased linearly with the P_{O_2} , varying from 840 to 880 °C for P_{O_2} of 0.05 and 0.2, respectively (see square inset of Fig. 2c). To further analyze CO_2 capture at low partial pressures, different isothermal tests were performed ($P_{CO_2}=0.2$) in presence or absence of oxygen, between 500 and 800 °C, using two different P_{O_2} : 0.05 and 0.2 (Fig. 3). All these isotherms presented an exponential behavior and none of them reached the equilibrium after 3 h. In oxygen absence, weight increased as a function of temperature going from 5.6 (efficiency, $\varepsilon = 36.8\%$, see Eq. 1) to 10.6 wt% ($\varepsilon = 69.7\%$) at 500 and 700 °C, respectively. However, at 800 °C the final weight decreased to 8 wt% ($\varepsilon = 52.6\%$). This behavior is in agreement with changes on the CO_2 chemisorption–desorption equilibrium, since at this temperature the desorption process has already begun (see Fig. 2a).

$$\varepsilon = \frac{100 \times W_G}{CO_2 \text{ theoretical capacity}} \quad (1)$$

where, W_G is the weight gained on each isotherm and CO_2 theoretical capacity of this specific process is 115 wt%; the maximum CO_2 that $NaCoO_2$ is able to trap in weight.

In oxygen presence, weight gains increased as a function of temperature as well, but in these cases CO_2 chemisorption trends were maintained over the whole temperature range (500–800 °C). Weight increments varied from 5.7 ($\varepsilon = 37.5\%$) at 500 °C to 11.1 wt% ($\varepsilon = 73\%$) at 800 °C using a $P_{O_2}=0.05$, while those increments varied from 5.3 ($\varepsilon = 34.8\%$) to 11.1 wt% ($\varepsilon = 73\%$) with an increased

P_{O_2} of 0.2. Furthermore, it can be observed that weight increments were slightly higher (~ 0.5 wt%) under a P_{O_2} of 0.05 than those for P_{O_2} of 0.2. It is also worth noting that according to these results, at $T < 700$ °C the final weight gains were always higher in absence of oxygen, indicating that oxygen addition into the stream is only beneficial at $T > 700$ °C. This behavior is opposite to that obtained when using saturated pressures of CO_2 , where addition of oxygen leads to higher CO_2 captures (Vera et al. 2018). This finding might be due to the fact that when using similar partial pressures of CO_2 and O_2 , oxygen may hinder or even compete for active sorption sites, reducing the overall CO_2 chemisorption. When P_{O_2} is reduced ($P_{O_2}=0.05$ case), CO_2 capture improves with respect to $P_{O_2}=0.2$, but not enough to compensate its presence or even enhance the chemisorption. This is a similar behavior to that previously reported for Li_2ZrO_3 , where a competition between CO_2 and O_2 for the active sorption sites was observed, resulting in a decrease in the maximum CO_2 chemisorption as a function of the oxygen content. In this case, however, the difference is more noticeable as a low P_{CO_2} is being used. Moreover, the general kinetic behavior presented by this process can be considered as good, due to the use of low P_{CO_2} , which in other cases hinder the CO_2 capture efficiency and kinetics. Perhaps, the most clear example of this typical problem presented on alkaline ceramics is lithium orthosilicate (Li_4SiO_4 , Oh-Ishi et al. 2014), which loses most of its CO_2 capture capacities by decreasing the CO_2 concentration.

To identify isothermal chemisorption products, some of them were characterized by XRD. Figure 4 shows the XRD patterns of isothermal products obtained at 700 and 800 °C with three different P_{O_2} . At 700 °C and without oxygen, XRD pattern evidenced the formation of sodium carbonate (Na_2CO_3 , 99-100-9289 PDF file), cobalt oxide (Co_3O_4 , 03-065-3103 PDF file) and iron oxide (Fe_3O_4 , 99-100-7425 PDF file), where both metal oxides have mixed oxidation

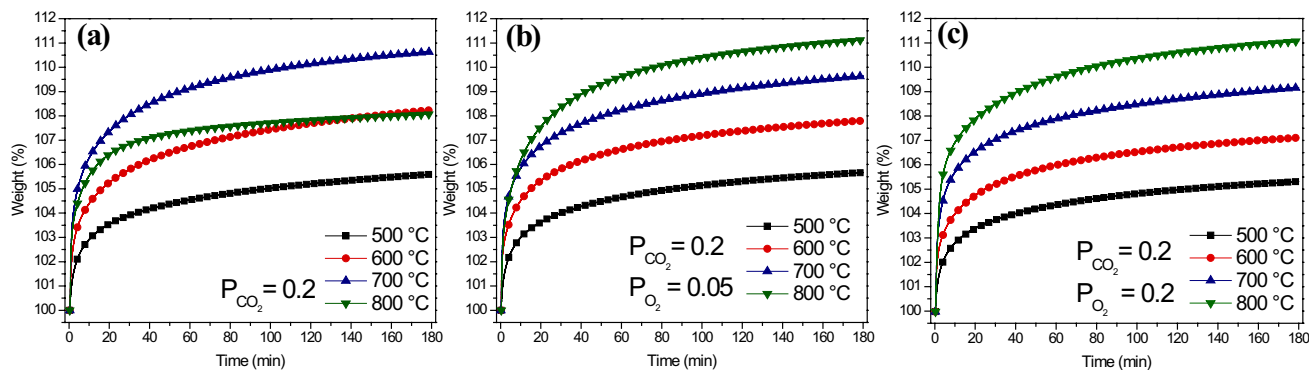


Fig. 3 Thermogravimetric isothermal analyses of $Fe_{30}\text{-NaCoO}_2$ samples at different temperatures, using different gas mixtures; $P_{CO_2}=0.2$ (a), $P_{CO_2}=0.2$ and $P_{O_2}=0.05$ (b) and P_{CO_2} and P_{O_2} equal to 0.2 (c). All the gas mixtures were N_2 balanced

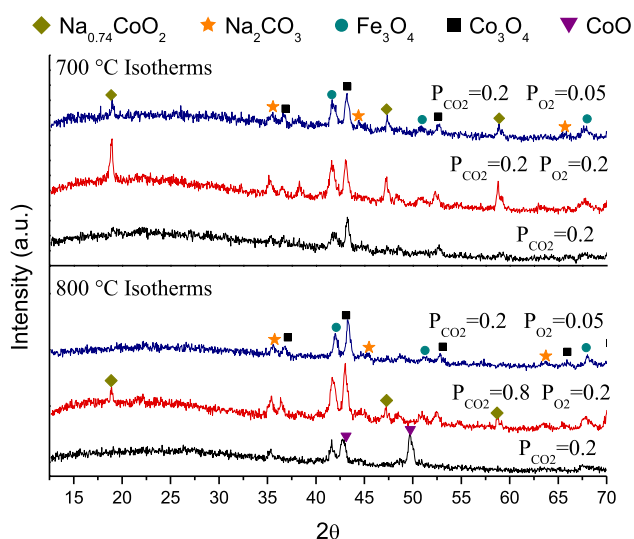


Fig. 4 XRD patterns of isothermal products obtained at 700 and 800 °C with different P_{CO_2} and P_{O_2}

states; 2+ and 3+. Additionally, when oxygen was added into the stream, the $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ phase was still present, while in absence of oxygen it was no longer visible in the patterns. When temperature was increased to 800 °C, products included Na_2CO_3 and the same iron oxide (Fe_3O_4), although only the product evaluated with $P_{\text{O}_2}=0.2$ preserved the sodium cobaltate reflections. In absence of oxygen, a different cobalt oxide was produced: CoO (99-101-0489), indicating that cobalt is

being reduced and consequently oxygen is released. According to these results, the addition of oxygen inhibits the gradual reduction of both Co and Fe, where they are re-oxidized by adsorbed gas-phase oxygen molecules. Moreover, it would seem that the increment of the P_{O_2} hinders the pristine phase reactivity, even at high temperatures.

To further complement these analyses, data obtained from isothermal curves were fitted to the Jander-Zhang model (Eq. 2, (Zhang et al. 2017)). This model has been recently reported as adequate for low CO_2 partial pressures, where the reaction is considered to be kinetically controlled by mass diffusion.

$$(1 - (1 - Z\alpha)^{1/3})^3 = k(P_{\text{CO}_2})^{n_1}t \quad (2)$$

where α is the conversion value of $\text{NaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ (with respect to the maximum theoretical value of 15 wt%) at time t , Z is the proportion of Na_2CO_3 in the product shell, k is the rate constant (which depends on temperature), n_1 represents a kinetic parameter and P_{CO_2} is the partial pressure used. According to the XRD results, Na_2CO_3 is formed along with Fe_3O_4 and Co_3O_4 . In these cases, Z was adjusted to 0.5, which is the theoretical proportional part of Na_2CO_3 in all the products. However, when CoO was formed instead of Co_3O_4 , Z was fixed to 0.3 (see reactions 3 and 4). Figure 5 shows the fitting results compared to the experimental conversion (α). It is observed that the calculated conversion curves are consistent with the experimental values, suggesting that this model accurately describes the CO_2 capture behavior at low partial pressures.

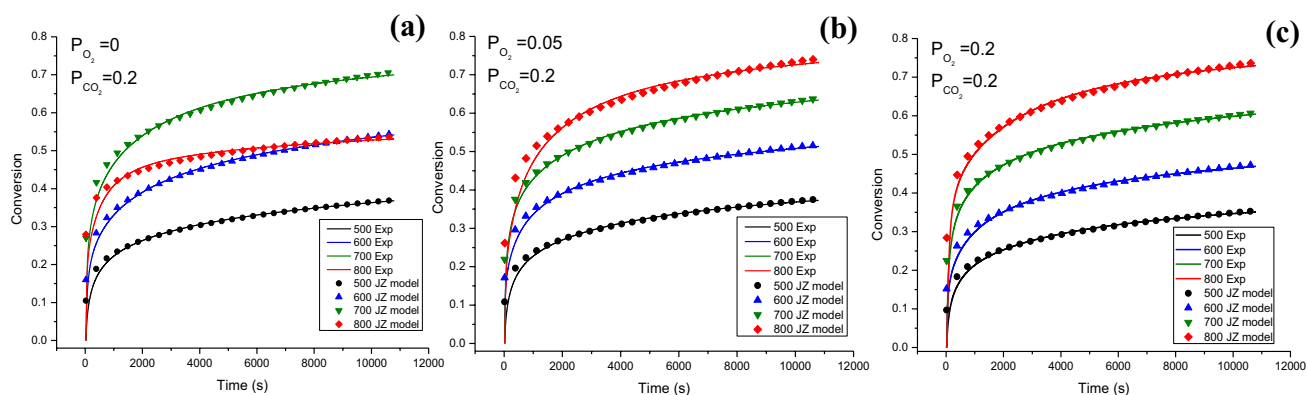
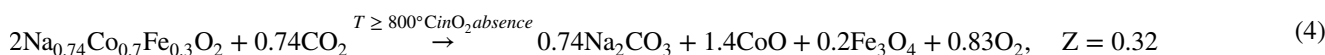
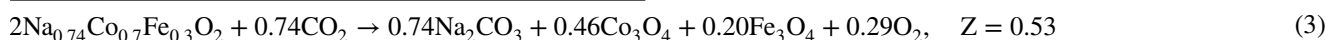


Fig. 5 Experimental (lines) and fitted conversion values (points) using the Jander-Zhang model for the different gas mixtures; $P_{\text{CO}_2}=0.2$, $P_{\text{CO}_2}=0.2$ and $P_{\text{O}_2}=0.05$ (b) and P_{CO_2} and P_{O_2} equal to 0.2 (c)

Table 1 Rate constant values (*k*) obtained for Na_{0.74}Co_{0.7}Fe_{0.3}O₂ from Jander-Zhang modified model using different gas mixtures

Temperature (°C)	P _{CO2} =0.2 P _{O2} =0		P _{CO2} =0.2 P _{O2} =0.05		P _{CO2} =0.2 P _{O2} =0.2	
	k (1/s)	R ²	k (1/s)	R ²	k (1/s)	R ²
500	8.9 × 10 ⁻⁷	0.9975	1.1 × 10 ⁻⁶	0.9956	9.2 × 10 ⁻⁷	0.9955
600	3.1 × 10 ⁻⁶	0.9975	6.5 × 10 ⁻⁶	0.9943	3.9 × 10 ⁻⁶	0.9942
700	2 × 10 ⁻⁵	0.9916	2 × 10 ⁻⁵	0.9958	2 × 10 ⁻⁵	0.9957
800	9.2 × 10 ⁻⁶	0.9638	2 × 10 ⁻⁵	0.9847	3 × 10 ⁻⁵	0.9924

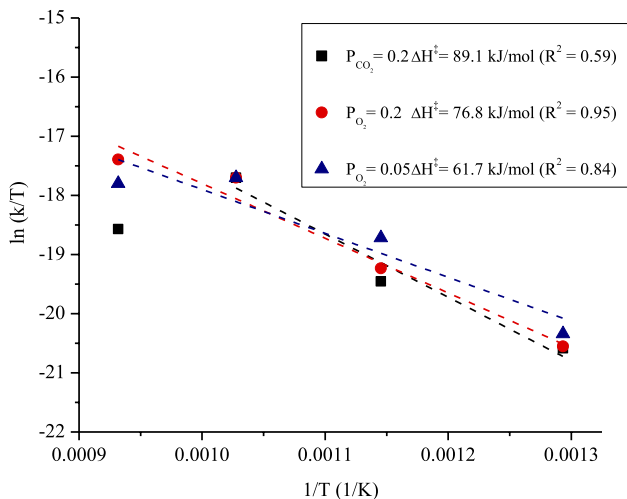


Fig. 6 Eyring-type plot of ln (*k*/*T*) versus 1/*T* for the different P_{O2} (dashed lines) using the data obtained from the Jander-Zhang model (points)

Table 1 shows the obtained *k* values for these three conditions. In all cases, values tended to increase as a function of temperature between 500 and 700 °C, varying from 8.9 × 10⁻⁷ to 2 × 10⁻⁵ s⁻¹, respectively and with higher values always for the P_{CO2}=0.05 case. However, at 800 °C and in absence of oxygen, the rate constants diminished to 9.2 × 10⁻⁶ s⁻¹. In contrast, in oxygen presence, the rate constants either did not increase (P_{O2}=0.05) or continued increasing (P=0.2). These results suggest that even when the presence of oxygen hinders the CO₂ uptake of Fe-NaCoO₂ at low P_{CO2}, the CO₂ kinetics of the reaction is faster. This behavior is similar to that reported for Li₂CuO₂ or Li₂ZrO₃, where the carbonation process is kinetically favored by the presence of oxygen.

If the *k* values are compared to those obtained at saturated P_{CO2}, which lied between 1 × 10⁻⁴ and 7 × 10⁻³ s⁻¹ (Vera et al. 2018), it can be seen that the values diminished in at least two orders of magnitude, which would be expected as kinetics of this reaction diminishes as a consequence of the low CO₂ concentration. When the *k* values are compared to those obtained for other materials at low P_{CO2}, some differences are found. For example, the values

obtained for Li₅AlO₄ using a P_{CO2} of 0.2 were between 0.2 and 1.1 × 10⁻³ s⁻¹ under the best CO₂ capture conditions (700–750 °C) (Sánchez-Camacho et al. 2017), which are larger than the obtained for the Fe30–NaCoO₂. However, in the case of Li₄SiO₄ the *k* values were between 2 and 4 × 10⁻¹⁰ s⁻¹ (575–625 °C) (Zhang et al. 2017), suggesting that at low P_{CO2} the kinetics of reaction are faster for the Fe30–NaCoO₂ than those of Li₄SiO₄.

Based on these results, the rate constant values were adjusted to Eyring’s model (Fig. 6), in order to obtain the activation enthalpy values (Δ*H*[‡]). The following Δ*H*[‡] values were obtained 89.1, 76.8 and 61.7 kJ/mol for P_{O2} equal to 0.0 (absence of oxygen), 0.2 and 0.05, respectively. It must be mentioned that all these reactions correspond to endothermic processes. These results indicate that: (i) the Δ*H*[‡] value (in absence of oxygen) increases from 17.9 to 89.1 kJ/mol when P_{CO2} is reduced from 1 and 0.2, suggesting that at low P_{CO2}, the reaction becomes more temperature dependent. (ii) Contrary to saturated P_{CO2} conditions, the addition of O₂ into the stream yields reduced Δ*H*[‡] values in at least 12.3 kJ/mol, indicating that at low P_{CO2}, oxygen presence reduces the temperature dependence of this reaction. This behavior could be associated to the fact that the addition of O₂ improves the thermal stability of the material. Moreover, it must be pointed out the low data fitting, which may be correlated to the specific heat capacity variations presented in each temperature. The specific heat capacity changes as a function of the changing composition, described previously (see Fig. 4).

3.3 CO–O₂ oxidation chemisorption analyses

In order to further analyze CO₂ capture from flue gases, it is also important to consider the effect on CO₂ capture of other components that may be present in the flue gas stream. Hence, the following systems were analyzed; CO–O₂, CO₂–CO and CO₂–CO–O₂, at low partial pressures (P_{CO}=0.05, P_{CO2}=0.03, P_{O2}=0.03 or 0.05). Initially, CO oxidation and subsequent chemisorption were evaluated on Fe-NaCoO₂ samples (10, 20 and 30 mol% content) as well as in NaCoO₂, for comparison purposes. Figure 7a shows the dynamic experiments performed in a catalytic reactor. CO conversion was observed even at room temperature,

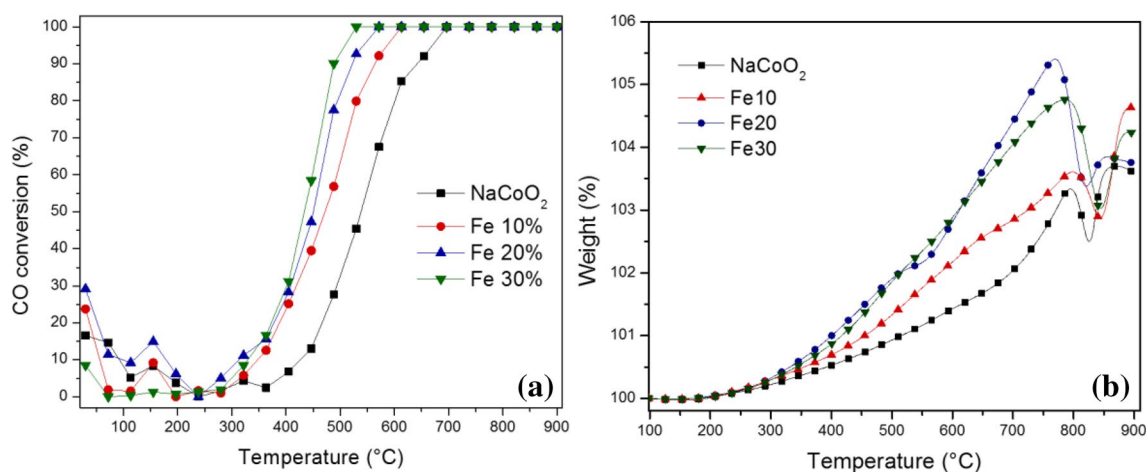


Fig. 7 Dynamic thermal evolution of CO conversion (a) and TG curves (b) of CO–O₂ capture for pristine NaCoO₂ and iron-containing samples as catalyst-sorbents

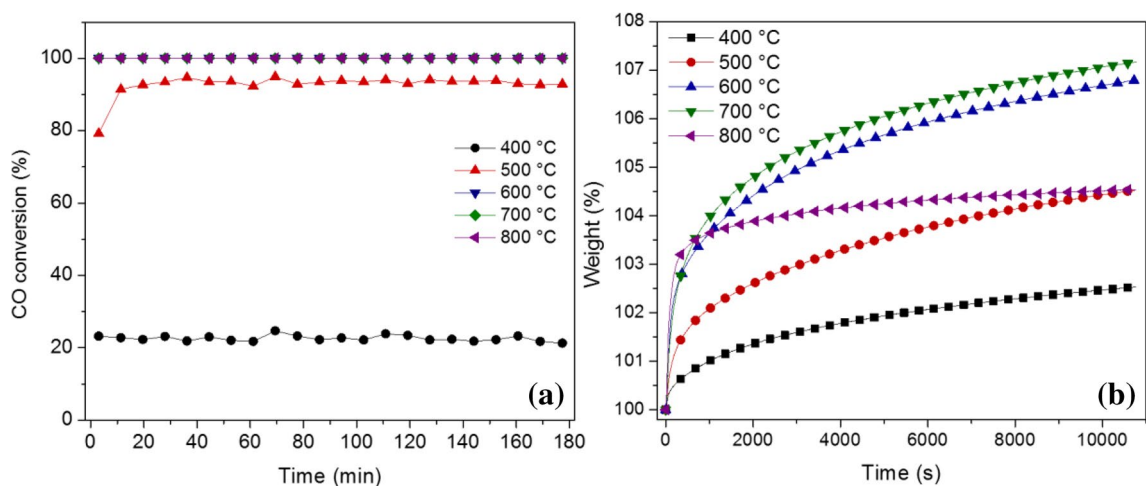


Fig. 8 Isothermal evolution of CO conversion (a) and TG curves of CO capture for Fe30–NaCoO₂ (b)

registering values between 10 and 30% of conversion, which gradually decreased to 0% at 240 °C. This trend may be due to the reduction of iron or cobalt ions located on the surface, which may facilitate the CO oxidation at $T < 200$ °C by an easy oxygen release. At the particle surface, the availability of iron or cobalt ions is limited, explaining the gradual reduction of conversion. Above 240 °C, CO conversion increased continuously as a function of temperature until it reached 100% of conversion. When using NaCoO₂, total conversion was achieved at 696 °C, and this temperature decreased as a function of Fe content to: 613, 571 and 530 °C for 10, 20 and 30 mol% content, respectively. Thus, Fe addition to NaCoO₂ shifts CO conversion to lower temperatures, as much as 166 °C when adding 30 mol% of Fe.

Subsequent chemisorption of CO₂ produced after CO oxidation was thermogravimetrically evaluated using the

same conditions as in catalytic experiments (Fig. 7b). None of the analyzed samples presented weight increments below 200 °C. In contrast, when using a $P_{\text{CO}_2} = 0.05$ (see Fig. 2, which would be the closest result to the previous conditions used), CO₂ chemisorption began from 100 °C. However, the thermograms performed under the CO–O₂ mixture are in good agreement with the preceding CO catalytic experiment, where CO conversion began at around 240 °C. Above this temperature, NaCoO₂, Fe10 and Fe30 samples presented a continuous weight increment up to decarbonation temperature: 790, 800 and 790 °C, respectively. On the other hand, for the Fe20 sample the weight increment could be more clearly divided in two stages: from 200 to 540 °C and from 540 to 770 °C, corresponding to superficial and bulk chemisorption, respectively. Overall, NaCoO₂ presented the lowest weight increment

capturing up to 3.3 wt%, whilst Fe-containing samples presented higher weight increments at any temperature. Fe20 presented the highest weight increment (5.4 wt%), while Fe10 and Fe30 samples had weight gains of 3.6 and 4.7 wt%, respectively. These values are close to 5.1 wt% of Fe30 at a P_{CO_2} of 0.05, suggesting that CO oxidation reaction on particle surface does not interfere with the CO_2 chemisorption on these materials.

Since Fe30 achieved the maximum CO conversion at the lowest temperature, further isothermal experiments between 300 and 800 °C were performed with that sample. Figure 8a presents CO conversion values versus time for isothermal experiments conducted in the catalytic reactor. CO conversion increased from 23 to 93% at 400 and 500 °C, respectively, remaining constant up to the end of each experiment. At 600, 700 and 800 °C CO conversion was 100% during the whole experiment.

Afterwards, the same isothermal analyses were performed in a thermogravimetric balance with the same conditions (Fig. 8b) to quantify the amount of produced CO_2 that was chemisorbed at each temperature. Between 400 and 700 °C curves presented an exponential behavior and none of them reached equilibrium after 3 h. The final weight gains increased as a function of temperature from 2.5 to 7.2 wt% at 400 and 700 °C, respectively. While at short times, the weight gains tended to increase as a function of temperature, the capture uptake diminished dramatically at 800 °C, achieving a final capture of 4.5 wt%. This value corroborates the change on sorption-desorption equilibrium, i.e. at 800 °C the desorption process has already begun (Fig. 7b).

Figure 9 presents the XRD characterization of isothermal products from the catalytic reactor and pristine Fe30 sample

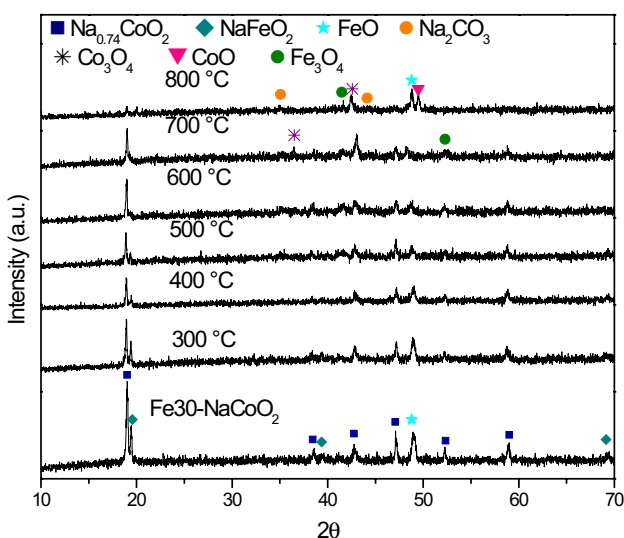


Fig. 9 XRD patterns of isothermal products from the catalytic reactor and unreacted Fe30 sample pattern, for comparison purposes

pattern, for comparison purposes. At 300 and 400 °C, the only visible change is the reduction of intensities for all phases, namely $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$, NaFeO_2 , Na_2CO_3 and FeO , which were also present in the products of the experiments carried out up to 800 °C but with a significant decrease in the intensity. Moreover, at 500 °C the XRD pattern exhibited the formation of Co_3O_4 (99-100-7004 PDF file) and Fe_3O_4 (99-100-6947 PDF file), whose intensities tended to increase (Co_3O_4) or remained (Fe_3O_4) constant at higher temperatures. Then, at 800 °C the formation of a different cobalt oxide phase (CoO , 01-072-1474 PDF file) phase was observed. According to these results, CO oxidation and its subsequent chemisorption produced the loss of crystallinity of pristine phase as a function of temperature. The formation of sodium carbonate as well as different crystalline phases of iron and cobalt oxides suggest that Fe30– NaCoO_2 sample must be carbonated as a result of CO_2 chemisorption. An interesting feature is the fact that $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ phase is conserved even at 800 °C for Fe30– NaCoO_2 sample, while in pristine NaCoO_2 this phase disappears at $T \geq 600$ °C (Vera et al. 2016). Based on XRD results, iron oxidation state does not seem to be reduced and original FeO located at particle surface is conserved. This behavior prompts that Fe– NaCoO_2 samples follow a Mars van Krevelen-like reaction mechanism for the CO oxidation, where Fe and Co are the catalytic active species. Gas-phase oxygen molecules may be dissociated at the surface by Fe or Co, creating a surface layer of Fe–O or Co–O. Once oxygen reacts with CO, CO_2 is released from the surface leaving an anionic vacancy, which can be filled by either oxygen from the bulk or from the stream. In the case of Fe, this mechanism can proceed with an initial partial reduction of this cation (3+ to mixed 3+ and 2+) that remains constant even at high temperatures. Moreover, as most of iron is located at the material surface, it is easy to be re-oxidized. On the other hand, as Co is mainly located on bulk, Fe gradually reduces its oxidation state (3+ to 2+). By virtue of this, it seems that the presence of Fe in NaCoO_2 tends to stabilize the reduction rate of catalytic species, avoiding the deactivation of these materials. Based on these results, and in a previous report about the NaCoO_2 and Fe– NaCoO_2 carbonation decarbonation processes [Vera et al. 2018], it can be assumed that cyclic processes can be achieved on these samples. In the previous report it was established that cyclic CO_2 sorption–desorption is favored on these samples when oxygen is added on the desorption process, as it re-oxidize both transition metals, completing the crystal structure regeneration.

3.4 CO_2 –CO selective chemisorption

After independent CO_2 and CO sorption and catalytic experiments, using low partial pressures, both carbon oxides were tested together (in absence or presence of O_2)

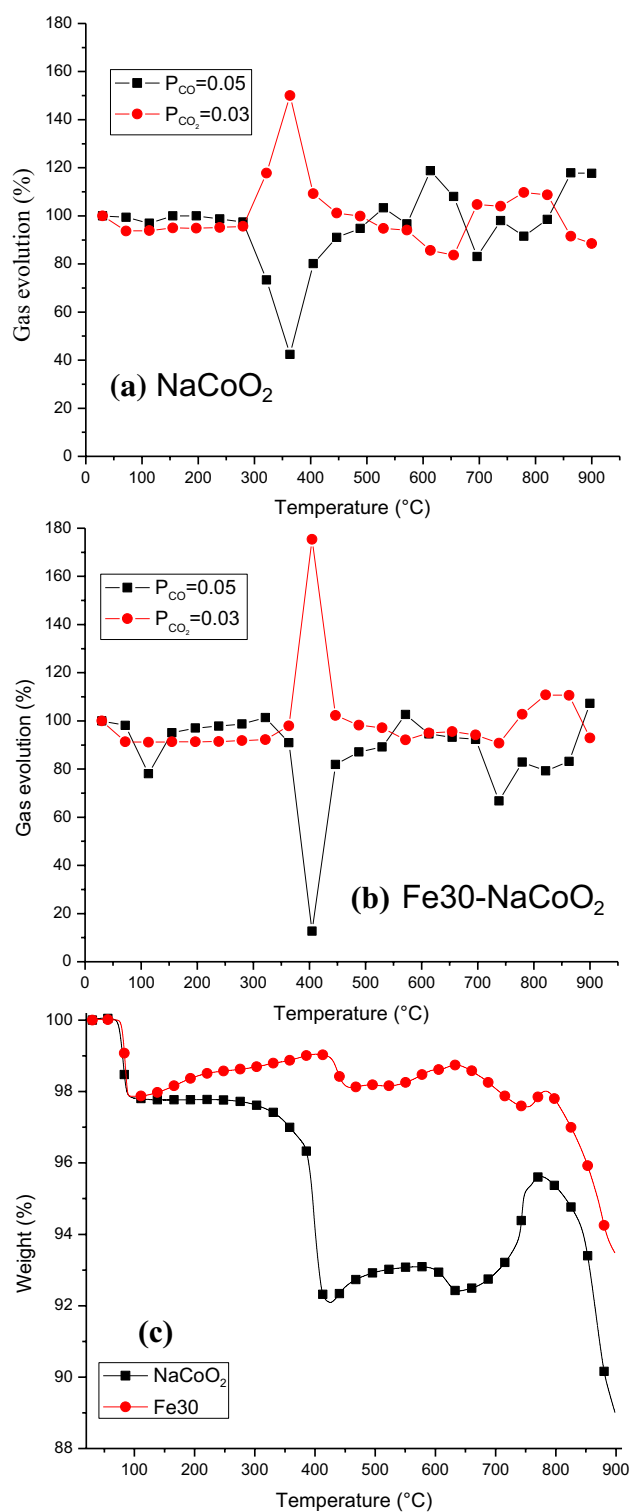
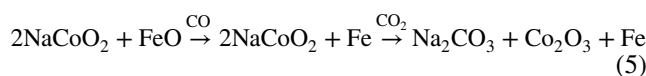


Fig. 10 Catalytic evolution of CO and CO₂ using pristine NaCoO₂ (a) and Fe30–NaCoO₂ (b), as well as dynamic thermogravimetric profile (c) of both samples

on NaCoO₂ and Fe30–NaCoO₂ samples. These experiments were performed in order to analyze the gas sorption selectivity and mechanism on these samples. As in the CO

analysis, different catalytic and thermogravimetric experiments were performed using CO–CO₂ or CO–CO₂–O₂ gas mixtures. Figure 10 shows the catalytic evolution and thermogravimetric analyses, using a CO–CO₂ gas mixture on pristine NaCoO₂ and Fe30–NaCoO₂. Gas evolution on the NaCoO₂–CO–CO₂ system clearly showed that CO is partially consumed between 280 and 500 °C, producing CO₂. Furthermore, in the same temperature range (280–500 °C), thermogravimetric analysis showed an important weight decrement (~6 wt%, Fig. 8c). Thus, NaCoO₂ must be catalyzing CO to CO₂, where oxygen atoms are being released from the NaCoO₂ crystal structure. Then, oxygen release must produce a cobalt partial reduction. Based on that, CO₂ produced by the CO oxidation is not chemisorbed, as it was detected in the gas evolution as an excess. According to the stoichiometric relation needed for CO oxidation and the obtained experimental CO decrements, CO₂ increments between 300 and 450 °C should be higher. However, a small part of this produced CO₂ must be captured by the material, as it happens in Fe20–NaCoO₂ case. At temperatures higher than 500 °C, CO and CO₂ gas evolutions seemed to vary randomly, but corresponding thermogram showed a weight increment of 3.4 wt% between 640 and 780 °C. This weight increment might be related to the CO₂ chemical capture, coming from the CO oxidation and/or from the direct CO₂ capture, which is produced in this temperature range (see Figs. 2 and 7). At T > 800 °C CO₂ concentration decreased, while CO was produced. This gravimetric and gas evolution trends indicate that a decarbonation process is taking place, where CO is produced and CO₂ tends to decrease. This could be associated to a partial CO₂ reduction towards CO caused as consequence of oxygen atoms being kept on the resultant solid phases previously reduced.

When the Fe30–NaCoO₂–CO–CO₂ system was used, although gas evolution was similar to pristine NaCoO₂ case at temperatures lower than 600 °C, thermogravimetric analysis was completely different. CO was almost totally consumed between 350 and 500 °C, producing CO₂. However, in this case, Fe30 sample did not lose weight (Fig. 10c), as in the pristine NaCoO₂ case. Here, Fe30 sample gained around 1 wt%. Thus, superficial iron oxide must be reduced producing CO₂, which was subsequently chemisorbed on NaCoO₂, as it is presented in reaction 5.



Based on that, it is evident that iron addition favors CO oxidation and chemisorption. This observation may be explained based on the Fe and Co reduction potentials; Fe (2+ → 0, 0.44 V) > Co (3+ → 0, 0.28 V), considering that Co³⁺ (3+ → 2+, –0.1 V) has even a lower reduction potential. According to these values, Fe has a greater tendency to be reduced than Co, hence it is easier for the

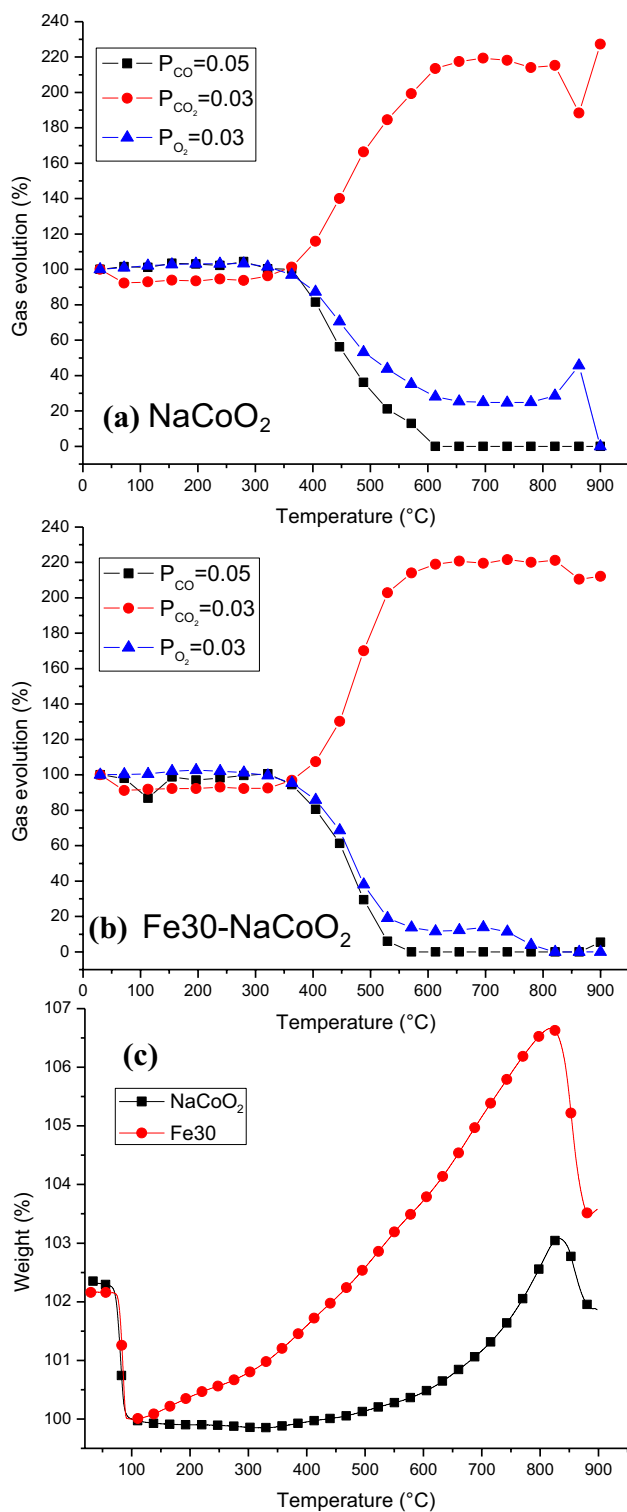


Fig. 11 Catalytic evolution of CO, CO₂ and O₂ using pristine NaCoO₂ (a) and Fe₃₀-NaCoO₂ (b), as well as dynamic thermogravimetric profile (c) of both samples

Fe₃₀-NaCoO₂ to donate lattice oxygen anions for the CO oxidation, than for the pristine NaCoO₂, leading to a higher

CO₂ production. As it could be expected, adding oxygen to the gas mixture totally changed the sorption and catalytic behaviors of both samples (Fig. 11). Both samples presented the CO oxidation process within the same temperature range, beginning at 360 °C and reaching a total conversion at around 560–600 °C. Correspondingly, CO₂ production was importantly high in both systems, reaching detection percentages of more than 220%, while oxygen consumption was equal to 78 and 89% for pristine NaCoO₂ and Fe₃₀-NaCoO₂ samples, respectively. At the same time, thermogravimetric curves (Fig. 11c) showed weight gains on both cases, and the Fe₃₀-NaCoO₂ sample always presented higher increments than pristine NaCoO₂ between 100 and 830 °C. Weight decrements observed at $T \leq 100$ °C simply correspond to a dehydration process. These results showed that, in oxygen presence, both ceramics are able to perform the CO oxidation without any important variations, but the iron-containing sample presents a higher CO₂ capture. It may be postulated that iron facilitates oxygen dissociation for the CO₂ and carbonate formation, through the Mars van Krevelen (1954) reaction mechanism.

4 Conclusions

The CO₂ chemisorption results, on pristine and Fe-containing NaCoO₂ samples, indicated that for $P_{\text{CO}_2} \geq 0.1$ CO₂ chemisorption was not significantly reduced. This result suggests that NaCoO₂ could be used in some combustion flows, with similar P_{CO_2} as energy requirements for the material regeneration would be lesser. Moreover, Fe-containing NaCoO₂ samples clearly showed that iron addition improved the CO₂ chemisorption efficiency, even at the lowest P_{CO_2} . It was explained by the partial iron reduction from Fe³⁺ to Fe²⁺ or Fe⁰, implying that iron oxides were able to release oxygen. Furthermore, when oxygen was added to the gas flow the chemisorption process was improved, as iron atoms presented a continuous reduction–oxidation mechanism. These results were kinetically analyzed by the Jander-Zhang and Eyring models. After the analyses performed in CO₂ and CO₂-O₂ flows systems, the effect produced by CO addition was studied. CO conversion was observed over a broad temperature range (240–900 °C), which was linked to iron reduction and simultaneous oxygen release. However, CO oxidation and chemisorption were reduced as a function of the iron availability. Finally, simultaneous CO₂ and CO sorption and catalytic experiments were conducted (in absence or presence of O₂), on pristine and Fe₃₀-NaCoO₂ samples. Gas evolution on the NaCoO₂-CO-CO₂ system clearly showed that CO was partially consumed producing CO₂ (280 and 500 °C), while thermogravimetric analysis showed an important weight decrement (~6 wt%). Thus, NaCoO₂ catalyzed CO to CO₂, where oxygen atoms are being released from the

NaCoO₂ crystal structure. At T > 500 °C, while CO and CO₂ gas evolutions seemed to vary randomly, the corresponding thermogram showed a weight increment corresponding to CO₂ chemical capture. Fe₃₀-NaCoO₂-CO-CO₂ presented a different behavior than pristine NaCoO₂ at high temperatures. In that case, CO was almost consumed between 350 and 500 °C, producing CO₂, but this sample did not lose weight. Thus, superficial iron oxide must be reduced producing CO₂, which was subsequently chemisorbed on NaCoO₂.

Acknowledgements E. Vera thanks to CONACYT for personal financial supports. This work was financially supported by Projects SENER-CONACYT (251801) and PAPIIT-UNAM (IN-201419). Authors thank to Adriana Tejada and Omar Novelo for technical assistant.

References

- Alcántar-Vázquez, B., Duan, Y., Pfeiffer, H.: CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption on alkaline zirconates: Li₂ZrO₃ and Na₂ZrO₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 9880–9886 (2016)
- Bhatta, L.K.G., Subramanyam, S., Chengala, M.D., Olivera, S., Venkatesh, K.: Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *J. Cleaner Prod.* **103**, 171–196 (2015)
- Chowdhury, M.B.I., Quddus, M.R., de Lasa, H.I.: CO₂ capture with a novel solid fluidizable sorbent: thermodynamics and temperature programmed carbonation-decarbonation. *Chem. Eng. J.* **232**, 139–148 (2013)
- Dou, B., Wang, C., Song, Y., Chen, H., Jiang, B., Yang, M., Xu, Y.: Solid sorbents for in situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 536–546 (2016)
- Izquierdo, M.T., Saleh, A., Sánchez-Fernández, E., Maroto-Valer, M.M., García, S.: High-temperature CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents: effect of CO₂ concentration and cyclic performance under representative conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 13802–13810 (2018a)
- Izquierdo, M.T., Turan, A., García, S., Maroto-Valer, M.M.: Optimization of Li₄SiO₄ synthesis conditions by solid state method for maximum CO₂ capture at high temperature. *J. Mat. Chem. A* **6**, 3249–3257 (2018b)
- Kaniwa, S., Yoshino, M., Niwa, E., Yashima, M., Hashimoto, T.: Analysis of chemical reaction between Li₄SiO₄ and CO₂ by thermogravimetry under various CO₂ partial pressures—clarification of CO₂ partial pressure and temperature region of CO₂ absorption or desorption. *Mater. Res. Bull.* **94**, 134–139 (2017)
- Kaniwa, S., Yoshino, M., Niwa, E., Hashimoto, T.: Evaluation of reaction kinetics of CO₂ and Li₄SiO₄ by thermogravimetry under various CO₂ partial pressures. *Mater. Res. Bull.* **97**, 56–60 (2018)
- Kenarsari, S.D., Yang, D., Jiang, G., Zhang, S., Wang, J., Russell, A.G., Wei, Q., Fan, M.: Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Adv.* **3**, 22739–22773 (2013)
- Lara-García, H.A., Vera, E., Mendoza-Nieto, J.A., Gomez-García, J.F., Duan, Y., Pfeiffer, H.: Bifunctional application of lithium ferrites (Li₅FeO₄ and LiFeO₂) during carbon monoxide (CO) oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis. *Chem. Eng. J.* **327**, 783–791 (2017)
- Lara-García, H.A., Pfeiffer, H.: High and efficient Li₂CuO₂-CO₂ chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition. *Chem. Eng. J.* **313**, 1288–1294 (2017)
- Mars, P., van Krevelen, D.W.: Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **3**, 41–59 (1954)
- Ochoa-Fernández, E., Zhao, T., Rønning, M., Chen, D.: Effects of steam addition on the properties of high temperature ceramic CO₂ acceptors. *J. Environ. Eng.* **135**, 397–403 (2009)
- Oh-Ishi, K., Matsukura, Y., Okumura, T., Matsunaga, Y., Kobayashi, R.: Fundamental research on gas–solid reaction between CO₂ and Li₂CuO₂ linking application for solid CO₂ absorbent. *J. Solid State Chem.* **211**, 162–169 (2014)
- Regufe, M.J., Ferreira, A.F.P., Loureiro, J.M., Shi, Y., Rodrigues, A., Ribeiro, A.M.: New hybrid composite honeycomb monolith with 13X zeolite and activated carbon for CO₂ capture. *Ads.* **24**, 249–265 (2018)
- Sánchez-Camacho, P., Gómez-García, J.F., Pfeiffer, H.: Thermokinetic and conductivity analyzes of the high CO₂ chemisorption on Li₅AlO₄ and alkaline carbonate impregnated Li₅AlO₄ samples: effects produced by the use of CO₂ partial pressures and oxygen addition. *J. Energy Chem.* **26**, 919–926 (2017)
- Stonor, M.R., Ferguson, T.E., Chen, J.G., Park, A.H.A.: Biomass conversion to H₂ with substantially suppressed CO₂ formation in the presence of group I & group II hydroxides and a Ni/ZrO₂ catalyst. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1702–1706 (2015)
- Vera, E., Alcántar-Vázquez, B., Pfeiffer, H.: CO₂ chemisorption and evidence of the CO oxidation–chemisorption mechanisms on sodium cobaltate. *Chem. Eng. J.* **271**, 106–113 (2015)
- Vera, E., Alcántar-Vázquez, B., Duan, Y., Pfeiffer, H.: Bifunctional application of sodium cobaltate as a catalyst and captor through CO oxidation and subsequent CO₂ chemisorption processes. *RSC Adv.* **6**, 2162–2170 (2016)
- Vera, E., Gomez-García, J.F., Pfeiffer, H.: Enhanced CO₂ chemisorption at high temperatures via oxygen addition using (Fe, Cu or Ni)-containing sodium cobaltates as solid sorbents. *J. CO₂ Util.* **25**, 147–157 (2018)
- Wai, L.T., Jeng, S.L., Haslenda, H., Azizul, M.A., Wai, S.H., Shin, H.: Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. *Appl. Energy* **183**, 1633–1663 (2016)
- Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y., Wang, Q., O'Hare, O., Zhong, Z.: Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3478–3518 (2014)
- Webley, P.A.: Adsorption technology for CO₂ separation and capture: a perspective. *Ads.* **20**, 225–231 (2014)
- Yañez-Aulestia, A., Gómez-García, J.F., Mendoza-Nieto, J.A., Duan, Y., Pfeiffer, H.: Thermocatalytic analysis of CO₂-CO selective chemisorption mechanism on lithium cuprate (Li₂CuO₂) and oxygen addition effect. *Thermochim. Acta* **660**, 144–151 (2018)
- Zhang, Q., Peng, D., Zhang, S., Ye, Q., Wu, Y., Ni, Y.: Behaviors and kinetic models analysis of Li₄SiO₄ under various CO₂ partial pressures. *AIChE J.* **63**, 2153–2164 (2017)
- Zhang, Y., Yu, F., Louis, B., Wang, Q.: Stable synthesis of the lithium silicate-based high-temperature CO₂ sorbent from inexpensive raw material vermiculite. *Chem. Eng. J.* **349**, 562–573 (2018)
- Zhang, Y., Gao, Y., Pfeiffer, H., Louis, B., Sun, L., O'Hare, D., Wang, Q.: Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A* **7**, 7962–8005 (2019)
- Zhao, M., Fan, H., Song, Y., He, X., Memon, M.Z., Bathia, S.K., Ji, G.: Kinetic analysis for cyclic CO₂ capture using lithium orthosilicate sorbents derived from different silicon precursors. *Dalton Trans.* **47**, 9038–9050 (2018)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.