



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**“ Estudio cinético del proceso de desorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado utilizando escorias metalúrgicas”**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero Químico**

**P R E S E N T A**

Vanessa Hernández Tapia

**DIRECTORA DE TESIS**

Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez



Ciudad de México, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

- PRESIDENTE:** Lagos Chávez Cuauhtémoc
- VOCAL:** Alcántar Vázquez Brenda Cecilia
- SECRETARIO:** Echavarrieta Albíter Cresenciano
- 1er. SUPLENTE:** Almazán Ruíz Francisco Javier
- 2º SUPLENTE:** Mendoza Vizcaya Ricardo

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015

No. de Certificado CMX C SGC 209 2020, válido en el período del 12 de noviembre de 2020 al 11 de noviembre de 2023.

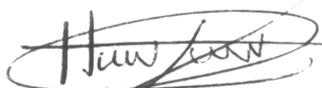
**ASESOR DEL TEMA:**



---

Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez

**SUSTENTANTE:**



---

Vanessa Hernández Tapia

## **Agradecimientos**

*A mi querida UNAM y sobre todo a mi FES Zaragoza, por haberme permitido ser parte de ella. A los profesores que me formaron el amor por la Ingeniería y que, con cada uno de sus consejos y experiencias compartidas, me ayudaron a ser una mejor persona y forjaron en mí un modelo profesional a seguir.*

*En especial, a mi Directora de Tesis. Gracias Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez por todo su apoyo, su inmensa paciencia, el conocimiento compartido y por guiarme en este proyecto. A pesar del momento difícil que atravesaba al mundo, confió en mí y me motivó para culminar este gran paso.*

*Al proyecto de investigación PAPIIT-UNAM IA100520 por su apoyo para la realización de este trabajo.*

## Dedicatorias

*Sin duda, la razón principal por la que todo esto pudo ser posible, fue por mis padres Diana y Alejandro. Gracias por todo el apoyo brindado a lo largo de este tiempo, desde que supieron que iría a la UNAM, se alegraron y me acompañaron en los momentos buenos y no tan buenos, siempre me animaron a seguir adelante, a no darme por vencida y a luchar por terminar la carrera a pesar de saber que no sería tan fácil.*

*Gracias a mis hermanos Diana Laura y Alejandro, por siempre hacerme reír cuando estaba estresada, por acompañarme cuando me quedaba despierta para hacer tareas y por esos días que veíamos películas con palomitas e incluso cuando peleábamos por cosas sin sentido. Espero les sirva de ejemplo, que vean que todo sueño se hace realidad con dedicación y el apoyo de la familia que nunca te dejará solo.*

*A esa persona que desde tercer semestre me ha acompañado y ayudado siempre que lo necesito, por hacerme reír y sobre todo por siempre decirme que todo estará bien y que no debo preocuparme. Por todas las experiencias bonitas que hemos vivido, personales y escolares, y sin duda, porque quiero que sigamos compartiendo nuestras vidas por muchos años más. Gracias Edgar Lobato.*

*Al resto de mi familia, que siempre me ofreció una palabra de aliento y aconsejaron cuando lo necesité, por su cariño y simplemente por ser parte de mi vida en reuniones y momentos especiales. Sigamos siendo tan unidos por mucho tiempo más como nos han enseñado desde niños.*

## Índice

Resumen.....	7
Introducción.....	8
Capítulo 1 . Antecedentes.....	10
1.1 Generalidades del dióxido de carbono.....	10
1.1.1 Emisiones de CO <sub>2</sub> .....	10
1.1.2 Problemática ambiental.....	11
1.2 Acciones para reducir las emisiones de CO <sub>2</sub> .....	12
1.2.1 Tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> .....	14
1.3 Captura de CO <sub>2</sub> en sólidos.....	20
1.3.1 Adsorción física.....	21
1.3.2 Adsorción química.....	21
1.3.3 Clasificación de los sólidos adsorbentes.....	21
1.3.4 Adsorción de CO <sub>2</sub> en cerámicos alcalinos.....	23
1.3.5 Desorción en cerámicos alcalinos.....	24
1.4 Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> como adsorbente sólido.....	25
1.4.1 Mecanismo propuesto de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	26
1.4.2 Síntesis de Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> a partir de residuos y subproductos industriales.....	27
1.5 Desorción de CO <sub>2</sub> en Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> .....	28
1.5.1 Mecanismo propuesto de desorción de CO <sub>2</sub> .....	28
1.5.2 Cinética del proceso de desorción.....	29
1.6 Calculo de la energía de activación del proceso de desorción.....	34
1.7 Planteamiento del trabajo.....	35
1.8 Hipótesis.....	35
1.9 Objetivos.....	35
1.9.1 Objetivo general.....	35
1.9.2 Objetivos específicos.....	35
Capítulo 2. Metodología.....	37
2.1 Modelo de Avrami – Erofeev.....	38
2.2 Modelo de orden cero.....	40
2.3 Energía de activación.....	40
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	42
3.1 Modelo de Avrami – Erofeev.....	42
3.1.1 Efecto de la temperatura.....	42

3.1.2 Ciclos consecutivos de adsorción/desorción .....	50
3.2 Modelo de orden cero.....	66
3.2.1 Efecto de la temperatura .....	66
3.2.2 Ciclos consecutivos de adsorción/desorción .....	72
Capítulo 4. Conclusiones .....	82
Referencias.....	84

## Resumen

En el presente trabajo se realizó el estudio cinético del proceso de desorción de CO<sub>2</sub> en silicatos de litio preparados con escorias metalúrgicas provenientes de dos industrias mexicanas a fin de evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de desorción, así como su estabilidad después de varios ciclos consecutivos de adsorción/desorción. Ambos silicatos se sometieron a pruebas termogravimétricas para estudiar el proceso de desorción con atmósfera de N<sub>2</sub> y temperaturas de 650, 700, 750 y 800 °C. Además, la cinética del proceso de desorción se evaluó durante 20 ciclos consecutivos de adsorción/desorción utilizando concentraciones de 5 y 20% de CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa de adsorción. Los parámetros cinéticos se calcularon utilizando los modelos Avrami – Erofeev y de orden cero y la energía de activación de cada material adsorbente se obtuvo con la ecuación de Arrhenius.

Los resultados muestran que a temperaturas menores a 750 °C no se alcanza la desorción completa del CO<sub>2</sub>, utilizando N<sub>2</sub> en la corriente gaseosa, mientras que a temperaturas  $\geq$  750 °C, la máxima desorción se alcanza después de 25 y 15 minutos para cada silicato, respectivamente. El uso de ambos silicatos durante 20 ciclos de adsorción/desorción tiene un efecto significativo en la cinética del proceso de desorción, y la capacidad de adsorción disminuye un 40% debido a la sublimación del litio a la temperatura de desorción. Es importante destacar que ambos modelos, Avrami – Erofeev y de orden cero, se ajustaron bien a los resultados experimentales de los dos silicatos,  $R^2 = 0.93$  y  $0.99$ , respectivamente. Los valores calculados para la energía de activación de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> de Alto Horno y Nardo, fueron de  $1.07E+08$  J/mol y  $3.45E+07$  J/mol con el modelo Avrami – Erofeev, respectivamente, mientras que con el modelo de orden cero fueron de  $8.27E+07$  J/mol y  $3.22E+07$  J/mol, respectivamente.

## Introducción

En los últimos años, el cambio climático ha sido el mayor reto mundial a resolver, al ser la causa de los diversos cambios que se han presentado en el planeta. En 2017, se descubrió que la temperatura media global de la superficie terrestre estaba aproximadamente 1 °C por encima de los valores preindustriales y aumentaba 0.2 °C por década (Bruhwiler, y otros, 2021). Esto provoca diversas consecuencias que, de no ser tratadas podrían afectar de manera permanente e irreversible la existencia de los seres vivos. Aunque son muchos los aspectos comprendidos en este ámbito, las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) son la principal preocupación ambiental. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos internacionales, la reducción de las emisiones de los GEI no ha sido suficiente y la concentración de los mismos continúa aumentando rápidamente (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2013).

Dentro de los GEI, el CO<sub>2</sub> es el compuesto que contribuye en gran medida al cambio climático, al ser producido mayormente por los seres humanos mediante la quema de combustibles fósiles y su inevitable dependencia hacia ellos. Desde la revolución industrial hasta diciembre de 2020 las emisiones de CO<sub>2</sub> han incrementado de 280 a 416 ppm (National Oceanic and Atmospheric Administration, 2021). Para contribuir en la reducción de estas emisiones, se han implementado algunas tecnologías para la captura, almacenamiento y utilización de CO<sub>2</sub> (CCUS por sus siglas en inglés), que abarcan absorción con aminas, destilación criogénica, separación con membranas y adsorción con sólidos. Sin embargo, las primeras tres posibilidades son costosas en la utilización de equipos y operación, por lo tanto, la adsorción con sólidos es una de las mejores alternativas para captura de CO<sub>2</sub> ya que es un proceso que no genera residuos ambientales, los adsorbentes pueden reutilizarse y hay una amplia variedad de adsorbentes disponibles, además de tener altas capacidades de adsorber CO<sub>2</sub>.

Uno de los adsorbentes más prometedores es el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, que ha demostrado una capacidad teórica de captura de CO<sub>2</sub> de 36.7% en peso, valor significativo con respecto, por ejemplo, al Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> con 28.7% en peso. El Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> tiene excelente estabilidad después de varios ciclos de adsorción/desorción, en un amplio intervalo de temperaturas, de igual manera posee alta selectividad al CO<sub>2</sub> y sus costos son razonables (Zhang, y otros, 2019).

A pesar de su gran importancia, tanto del proceso completo de adsorción/desorción del CO<sub>2</sub> como del uso de los adsorbentes, se ha prestado mayor atención solo a la etapa de adsorción, dejando de lado el análisis de la desorción. La etapa de desorción comprende la regeneración del adsorbente

sólido, desde el punto de vista técnico – experimental, el mecanismo de reacción y la cinética del proceso. Es por ello, que el presente trabajo se enfoca en estudiar el proceso desorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con dos escorias metalúrgicas como fuente sílice, en particular, evaluar la cinética con dos modelos cinéticos: Avrami – Erofeev y de orden cero, para conocer los efectos que la temperatura puede tener sobre la desorción, así como su estabilidad cíclica y, por ende, su facilidad de regenerarse para volver a ser utilizado.

## Capítulo 1 . Antecedentes

### 1.1 Generalidades del dióxido de carbono

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas inodoro e incoloro compuesto por dos átomos de oxígeno unidos a un átomo de carbono mediante enlaces covalentes; se produce a partir de la combustión de carbón o hidrocarburos, la fermentación de líquidos, la respiración de humanos y animales y la descomposición de hojas, raíces y compuestos orgánicos. Puede encontrarse de manera natural debajo de la tierra en superficies donde la corteza terrestre es delgada (Energy Institute, 2010); de igual forma se encuentra en la atmósfera. Es fundamental para la continuación de la vida terrestre, ya que es necesario para la fotosíntesis que alimenta a las plantas, que sirven como principal fuente de alimento para todos los seres humanos y animales, y producen oxígeno que es esencial para la respiración humana (Asgari & Queen, 2018).

Se utiliza en gran variedad de industrias, para purificar polímeros o fibras animales y vegetales, la carbonatación de bebidas gaseosas y como hielo seco para controlar procesos y ser extintor de incendios (Energy Institute, 2010).

En la siguiente tabla se muestran algunas propiedades fisicoquímicas del  $\text{CO}_2$  (Liley, Thomson, Friend, Daubert, & Buck):

*Tabla 1.1- Propiedades fisicoquímicas del  $\text{CO}_2$ .*

Peso molecular (g/mol)	44.01	
Color	Incoloro	
Estado	Gaseoso	
Gravedad Especifica	Líquido a $-87^\circ\text{C}$	1.101
	Sólido a $-79^\circ\text{C}$	1.56
Punto de Fusión ( $^\circ\text{C}$ )	A 5.2 atm	-56.6
Punto de Ebullición ( $^\circ\text{C}$ )	Sublima	-78.5

#### 1.1.1 Emisiones de $\text{CO}_2$

El petróleo, el carbón y el gas natural seguirán siendo las fuentes de energía dominantes del mundo durante las próximas décadas, causando que las emisiones de  $\text{CO}_2$  lleguen a niveles insostenibles (International Energy Agency, 2008).

Se ha alcanzado un máximo histórico global de 33.5 Gt en 2018, siendo China e India los principales causantes de tal aumento. Dos terceras partes del total de las emisiones son debidas principalmente a la generación de energía, ya que alrededor del 90% de las emisiones relacionadas

con ese sector se derivan de la oxidación del carbono produciendo CO<sub>2</sub>, mientras que el restante lo ocuparon los sectores industrial y de construcción (International Energy Agency, 2020).

Mientras tanto en México, en el año 2017 se emitieron 0.489446 Gt de CO<sub>2</sub>, que correspondieron al sector energético, las industrias química y de fabricación y quema de combustibles (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2017).

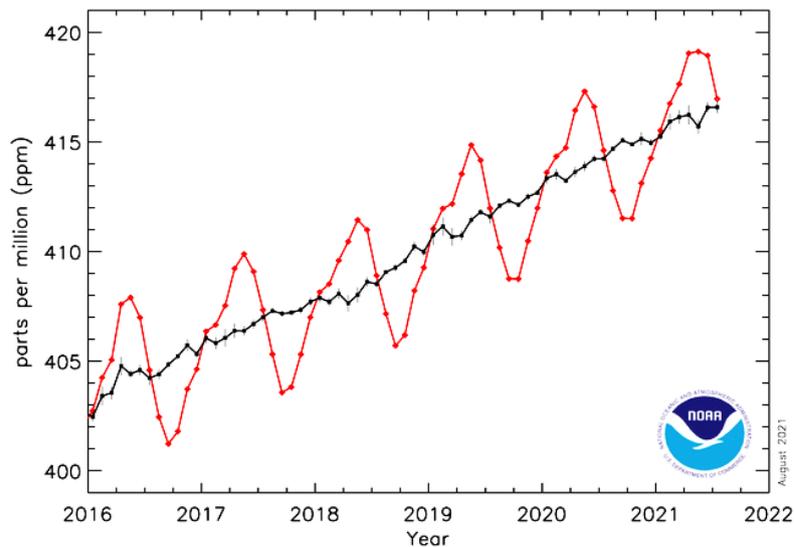
### **1.1.2 Problemática ambiental**

Se entiende como gases de efecto invernadero (GEI) a todos aquellos componentes gaseosos de la atmósfera, tanto naturales como antropógenos, que absorben y reemiten radiación infrarroja (ONU, 1992), los principales son:

- Hidrofluorocarbonos (HFC)
- Perfluorocarbonos (PFC)
- Hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>)
- Vapor de agua
- Metano (CH<sub>4</sub>)
- Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O)
- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

Todos ellos no contribuyen de la misma manera al cambio climático global, pues el vapor de agua es el contaminante más abundante en la atmósfera y el que produce más efectos negativos al ambiente, sin embargo, el CO<sub>2</sub> es el responsable de la mayor parte del efecto invernadero al ser uno de los principales contaminantes producido por actividades humanas (Tan, Carbon Capture and Storage, 2014).

Desde el comienzo de la Revolución Industrial en 1750, la concentración de CO<sub>2</sub> ha aumentado desde 280 ppm a 416.96 ppm en julio de este año (National Oceanic and Atmospheric Administration, 2021). La actividad humana relacionada con la producción de energía está generando una abundancia de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, pues este ya no puede ser equilibrado por los ciclos naturales de la Tierra. Esto provoca efectos perjudiciales en el medio ambiente, como: el derretimiento de los casquetes polares, el aumento del nivel del mar, fuertes cambios en los patrones climáticos, la acidificación de los océanos, el agotamiento de la capa de ozono, la mala calidad del aire y la desertificación (Asgari & Queen, 2018).



*Figura 1.1.- Registro de CO<sub>2</sub> de los últimos cinco años. Las líneas rojas representan los valores medios mensuales, centrados a la mitad de cada mes. Las líneas negras incluyen la corrección para el ciclo estacional promedio (National Oceanic and Atmospheric Administration, 2021)*

Se proyecta que las emisiones de CO<sub>2</sub> del sector energético aumentarán en un 130% para 2050 como resultado del aumento en el uso de combustibles fósiles, lo que podría provocar un aumento de la temperatura de 4 – 7 °C, provocando grandes impactos en la actividad ambiental y humana (International Energy Agency, 2008).

## 1.2 Acciones para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>

La primera vez que se consideró al cambio climático como una amenaza real para el planeta fue en 1979 cuando se celebró la Primera Conferencia Mundial sobre el Clima y conforme la preocupación pública por las cuestiones ambientales aumentaba los gobiernos comenzaron a proponer soluciones a este problema, como lo fue la resolución 43/53 del Gobierno de Malta que pedía la protección del clima para las generaciones actuales y futuras y fue aprobada en 1988 por la Asamblea General de las Naciones Unidas.

Durante ese mismo año, la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, crearon el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) cuyo objetivo principal era asumir la función de evaluar lo relacionado con el cambio climático y proporcionar una fuente de información científica que permite conocer el estado actual y de años anteriores de todo lo relacionado con las emisiones de gases de efecto invernadero y otros relacionados con el medio ambiente publicando su primer informe en 1990.

Posteriormente, el 21 de marzo de 1994 entró en vigor la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), donde se acuerda estabilizar las concentraciones de GEI en

la atmósfera. Además, se concluyó que las disposiciones de los gobiernos no serían suficientes para resolver el problema en todos sus aspectos, por lo que en 1997 se aprobó una ampliación de la CMNUCC, nombrada como el Protocolo de Kioto y entró en vigor el 16 de febrero de 2005. El Protocolo de Kioto comprometía a los países industrializados a limitar y reducir las emisiones de GEI mediante la adopción de políticas y medidas de mitigación.

Finalmente, en noviembre de 2016 entró en vigor el Acuerdo de París inmerso dentro de la CMNUCC, con el objetivo central de fortalecer la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático manteniendo el aumento de la temperatura media mundial por debajo de los 2 °C y realizando esfuerzos para limitar el aumento de la misma a 1.5 °C (Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 2007) (Nakao, Yogo, Goto, Kai, & Yamada, Advanced CO2 Capture Technologies: Absorption, Adsorption and Membrane Separation Methods, 2019).

Las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera solo pueden estabilizarse a largo plazo si las emisiones netas globales, tras alcanzar un máximo, disminuyen hasta ser nulas (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015); el cero neto requiere que cualquier CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera por la actividad humana se equilibre con una cantidad equivalente que se elimine, ya sea a través de soluciones basadas en la naturaleza o soluciones tecnológicas que almacenan permanentemente el CO<sub>2</sub> capturado (directamente o indirectamente) de la atmósfera (International Energy Agency , 2020). Para lograrlo, las estrategias energéticas sin carbono y con bajas emisiones de carbono deben implementarse a una escala masiva en todos los sectores de la economía y en los países en todas las etapas de desarrollo económico. Las estrategias pueden agruparse en cinco categorías: (Socolow, Hotinski, Greenblatt, & Pacala, 2015).

**Tabla 1.2- Estrategias para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>.**

<b>Estrategia</b>	<b>Características</b>
<b>Conservación de la energía</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumentar la eficiencia energética en automóviles y equipos de centrales eléctricas.</li> <li>• Limitar el uso de vehículos.</li> </ul>
<b>Energías renovables</b>	Para generación de energía: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrotérmica</li> <li>• Eólica</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geotérmica</li> <li>• Solar</li> <li>• Fotovoltaica</li> <li>• De biomasa</li> </ul> Biocombustibles a partir de: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Azúcar de caña</li> <li>• Maíz</li> <li>• Trigo</li> <li>• Girasol</li> <li>• Madera</li> <li>• Residuos agrícolas</li> </ul>
<b>Sumideros naturales mejorados</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Labranza de conservación (evita la aireación del suelo).</li> <li>• Reducir la deforestación (crear plantaciones en zonas no pobladas).</li> </ul>
<b>Energía nuclear</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de energía eléctrica mediante la fisión del núcleo de átomos como el uranio o plutonio.</li> </ul>
<b>Gestión de carbono fósil</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cambio en la mezcla de combustibles (hidrógeno y gas natural).</li> <li>• Captura, Almacenamiento y Utilización de CO<sub>2</sub> (CCUS por sus siglas en inglés).</li> </ul>

### 1.2.1 Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>

Las tecnologías de Captura, Almacenamiento y Utilización de CO<sub>2</sub> o CCUS por sus siglas en inglés son una serie de prácticas disponibles para mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub> proveniente de fuentes fijas, tales como plantas de energía eléctrica, de fabricación de acero y cemento, etc. (Nakao, Yogo, Goto, Kai, & Yamada, Advanced CO<sub>2</sub> Capture Technologies: Absorption, Adsorption and Membrane Separation Methods, 2019). Se define como un proceso en el cual el CO<sub>2</sub> es removido, transportado, almacenado (secuestrado) en un lugar donde este aislado de la atmósfera (Zheng, 2011) y/o utilizado.

Las CCUS se han utilizado principalmente en áreas como el procesamiento de gas natural o la producción de fertilizantes, donde el CO<sub>2</sub> se puede capturar a un costo relativamente bajo, aunque, en otras áreas, incluidos el cemento y el acero, las CCUS se encuentra en una etapa inicial de desarrollo (International Energy Agency , 2020).

Existen tres tipos principales de tecnología para la captura del CO<sub>2</sub>; cuyo objetivo principal es generar CO<sub>2</sub> que pueda almacenarse en una formación geológica o incorporarse a algún proceso

productivo como materia prima; se nombran en función del momento en que se elimina el carbono (Wilberforce, Baroutaji, Soudan, Al-Alami, & Olabi, 2019):

- Pre – combustión: utilizada principalmente en plantas de gasificación integrada de carbón de ciclo combinado.
- Post – combustión: preferida para centrales eléctricas de carbón y gas natural.
- Oxi – combustión: se puede realizar con aire enriquecido en oxígeno u oxígeno con una pureza cercana al 100%.

#### *Pre – combustión*

Un combustible sólido (generalmente carbón) es gasificado haciéndolo reaccionar con oxígeno y/o vapor de agua a alta temperatura y presión para producir un combustible gaseoso formado principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), después se emplea una reacción de desplazamiento de gas-agua para convertir el CO y el agua en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (Zheng, 2011). Finalmente, el CO<sub>2</sub> es eliminado con adsorbentes físicos o se retira el hidrógeno utilizando membranas (International Energy Agency, 2008).

Existe también el proceso llamado ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC por sus siglas en inglés) en el que una vez que el carbón es gasificado, se puede recuperar hasta el 99.5% de azufre como elemento puro y el syngas o gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, producto de la gasificación del carbón) obtenido se combina con una turbina de gas para producir energía (Zheng, 2011).

**Tabla 1.3.- Ventajas y desventajas del proceso de Pre-combustión.**

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se consiguen altas purzas en el CO<sub>2</sub>.</li> <li>• Para las plantas de IGCC, existe alta flexibilidad del combustible con posibilidad de generar otros productos además de la energía.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altos costos de inversión.</li> <li>• El diseño de nuevas plantas de IGCC se ve obstaculizada dada la complejidad de estas en comparación con las centrales eléctricas convencionales.</li> </ul>

#### *Post – combustión*

Se aplica en una amplia gama de procesos de fabricación industrial, refinamiento y procesamiento de gases y plantas de energía. El CO<sub>2</sub> es capturado de la corriente gaseosa que contiene de 4 a 8%

de CO<sub>2</sub> para centrales eléctricas de gas natural y de 12 a 15% de CO<sub>2</sub> para centrales eléctricas de carbón (International Energy Agency, 2008).

**Tabla 1.4.- Ventajas y desventajas del proceso de Post-combustión.**

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnología que ofrece el mayor grado de pureza para el CO<sub>2</sub> capturado (&gt;99.99%).</li> <li>• Amplia experiencia en el lavado de aminas para procesos industriales químicos.</li> <li>• No requiere cambios drásticos en los procesos de las plantas de energía, se puede adaptar a las centrales existentes.</li> <li>• Todos los componentes están disponibles comercialmente y no son necesarios desarrollos nuevos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los costos de inversión aún son bastante altos.</li> <li>• Se desconoce con qué flexibilidad se puede operar una central eléctrica equipada con tecnología de post-combustión.</li> </ul>

#### *Oxi – combustión*

Utiliza oxígeno puro para la combustión del combustible, por lo que implica la eliminación de nitrógeno del aire en la corriente oxidante, de este modo se produce un gas de combustión enriquecido en CO<sub>2</sub> (70 al 80%) y listo para el secuestro una vez que el agua se condensa y se eliminan otras impurezas (International Energy Agency, 2008).

Se compone principalmente de:

- Unidad de separación de aire (USA): provee el oxígeno para la combustión.
- Horno: donde se lleva a cabo la combustión.
- Intercambiadores de calor.
- Unidad de captura y compresión de CO<sub>2</sub>.

Convencionalmente el boiler se implementa para preparar y combinar el combustible, y transferir el calor de la combustión a un fluido de trabajo (típicamente vapor) para generar electricidad, por lo que una gran parte del gas de combustión se recicla de regreso al horno para controlar la temperatura en la llama y reconstruir el volumen de los gases de combustión para garantizar una adecuada transferencia de calor (Zheng, 2011).

**Tabla 1.5.- Ventajas y desventajas del proceso de Oxi-combustión.**

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Todos los componentes técnicos necesarios están disponibles comercialmente.</li> <li>• Se pueden utilizar grandes volúmenes de oxígeno.</li> <li>• No es necesaria la eliminación de subproductos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aún no se establece si se pueden adaptar a centrales eléctricas existentes.</li> <li>• Costos de inversión relativamente altos.</li> <li>• Se desconoce la flexibilidad del modo de operación de una planta de oxi - combustible.</li> </ul>

Para estas tecnologías pueden contemplarse varios procesos para la separación de CO<sub>2</sub> contenido una mezcla de gases (procesos de captura), los cuales se determinan por la pureza y estado del gas en relación a las condiciones de operación que rodean al CO<sub>2</sub>. Aunque todos ellos no son equivalentes ni están en la misma etapa de desarrollo, ya son una vía real para la captura a gran escala (Wilberforce, Baroutaji, Soudan, Al-Alami, & Olabi, 2019). Los principales procesos de separación de CO<sub>2</sub> se enlistan en la Tabla 1.5:

**Tabla 1.6.- Procesos de separación de CO<sub>2</sub>.**

Proceso	Tipos	Características	Ventajas (x) y Desventajas (-)
<b>Absorción</b> Proceso volumétrico donde un gas penetra en la estructura de un líquido, comúnmente por difusión.	<b>Física</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El disolvente absorbe un gas dado en condiciones de alta presión parcial y lo desorbe en condiciones de presión más baja.</li> <li>• Usa disolventes inorgánicos y orgánicos para absorber CO<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Disminuye impurezas.</li> <li>× Aumenta la concentración del producto.</li> <li>× Elimina material gaseoso toxico.                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Para presiones parciales de CO<sub>2</sub> superiores a 8 bar.</li> <li>▪ Baja capacidad de absorción.</li> </ul> </li> </ul>
	<b>Química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método de separación de mezcla de gases que tienen baja presión de CO<sub>2</sub>.</li> <li>• Utiliza soluciones a base de carbonatos, NaOH, NH<sub>3</sub> y aminas (MEA, DEA, TEPA, MDEA)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Utilizado para bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> (&lt;14%).</li> <li>× Preferible para presiones parciales de CO<sub>2</sub> inferiores a 8 bar.</li> <li>× Ofrece una captura con alta eficiencia y selectividad.</li> </ul>

			<ul style="list-style-type: none"> <li>× Consumo bajo de energía.</li> </ul>
<p><b>Membranas</b> Barrera que solo permite el paso de una especie seleccionada.</p>	<p><b>Orgánicas, poliméricas y enzimáticas</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se forma haciendo una película delgada de material de barrera.</li> <li>• El CO<sub>2</sub> se disuelve y se difunde a una velocidad proporcional a la presión parcial.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Más efectivo en conjunto con disolventes químicos.</li> <li>× Existen membranas modificadas rellenas de algún polímero.</li> <li>▪ Impacto de polvo y vapor.</li> <li>▪ Degradación física.</li> </ul>
<p><b>Destilación criogénica</b></p>	<p><b>Química, física e híbrida</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produce CO<sub>2</sub> líquido.</li> <li>• Usa agentes químicos de separación baratos, resistentes a la corrosión y con menos efecto ambiental.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Puede sustituir al lavado con aminas.</li> <li>× Para CO<sub>2</sub> en altas concentraciones.</li> <li>▪ Consumo alto de energía.</li> <li>▪ No apto para volúmenes bajos de CO<sub>2</sub> y a presión atmosférica.</li> <li>▪ Baja temperatura de operación.</li> <li>▪ Formación de hielo que bloquea tuberías.</li> </ul>
<p><b>Adsorción</b> Proceso en el que las moléculas de gas son atraídas a la superficie de un sólido.</p>	<p><b>Física y Química</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ambos pueden ocurrir simultáneamente.</li> <li>• Existen tres formas de adsorber el CO<sub>2</sub>: PSA, TSA y PTSA.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× El CO<sub>2</sub> tiene una alta capacidad de adsorción en muchos sólidos de áreas superficiales elevadas.</li> <li>▪ No es adecuada para procesar flujos de gas muy elevados y con muchas impurezas.</li> </ul>

\* PSA: Adsorción por cambio de presión. TSA: Adsorción por cambio de temperatura. PTSA: Adsorción por cambio de presión y temperatura.

Una vez capturado, el CO<sub>2</sub> se comprime y envía o canaliza para almacenarlo (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015); la retención de CO<sub>2</sub> se logra mediante el mecanismo de captura siguiente:

- a) Estratigráfico y estructural: debajo de los sellos de rocas de baja permeabilidad.
- b) Residual: usando la presión capilar del agua, se logra a través de la roca.
- c) Solubilidad: atrapando gas residual
- d) Mineralización: cambiando la topología del espacio poroso.

Para que cualquier lugar de almacenamiento sea adecuado para almacenar CO<sub>2</sub>, se requiere de:

- La formación del sitio debe ser porosa y permeable para facilitar la inyección de grandes volúmenes de CO<sub>2</sub>.
- Debe tener capas de roca para el aprisionamiento de CO<sub>2</sub> y la prevención de cualquier fuga (Wilberforce, Baroutaji, Soudan, Al-Alami, & Olabi, 2019)

Por ello existen tres formas de almacenar el CO<sub>2</sub>:

- Suelo (almacenamiento geológico): consiste en inyectar el CO<sub>2</sub> en formaciones geológicas como depósitos recuperados de petróleo y gas natural, acuíferos salinos profundos y formaciones de lecho de carbón. Se almacena en forma de gas comprimido, líquido o en condiciones supercríticas.
- Océano: No se ha probado a gran escala.
- Carbonatación mineral (secuestro de minerales): implica la reacción de CO<sub>2</sub> con óxidos metálicos como los de magnesio y calcio para formar carbonatos.

Siendo este último un recurso considerado también para la utilización de CO<sub>2</sub> cuando el carbonato obtenido se utiliza como material, por ejemplo, para la industria de la construcción; otros procesos considerados con doble función son la recuperación mejorada de petróleo (EOR por sus siglas en inglés) y la recuperación mejorada de metano en capas de carbón (ECBM por sus siglas en inglés) (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015)

Dado que el CO<sub>2</sub> es una materia prima potencialmente valiosa, tiene un perfil de aplicación interesante y puede mejorar las cadenas de valor para la industria química (Kuckshinrichs, 2015); como alternativa, el CO<sub>2</sub> capturado se puede utilizar como producto comercial, ya sea directamente o después de la conversión. Algunas de sus aplicaciones son:

- Utilización directa: como agente carbonatante, conservante, gas envasado, disolvente para extracción de aromas, intermedio en la síntesis de fármacos.
- Recuperación mejorada de petróleo y metano en capas de carbón: implica la inyección de diferentes agentes en el yacimiento, incluido el CO<sub>2</sub> para eliminar el petróleo atrapado en las rocas; el segundo aún no está disponible comercialmente.
- Conversión de CO<sub>2</sub> en productos químicos y combustibles: se logra mediante reacciones de carboxilación, donde la molécula de CO<sub>2</sub> se utiliza como precursora de compuestos orgánicos como carbonatos, acrilatos y polímeros, o por reacciones de reducción que producen sustancias químicas como metano, metanol, gas de síntesis, urea y ácido fórmico.

- Carbonatación mineral: comprende una serie de reacciones que pueden tener lugar en una o varias etapas (carbonatación directa e indirecta).
- Biocombustibles de microalgas: las microalgas tienen la capacidad de fijar el CO<sub>2</sub> directamente de los gases de combustión; la conversión en combustibles puede realizarse mediante conversión termoquímica (gasificación, licuefacción, pirólisis) o bioquímica (digestión anaerobia, fermentación, esterificación) (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

### 1.3 Captura de CO<sub>2</sub> en sólidos

Los procesos de adsorción utilizan novedosos adsorbentes sólidos capaces de capturar de forma reversible el CO<sub>2</sub> de las corrientes de gases de combustión; en comparación con otras técnicas de separación, como la absorción con aminas. Destacan las siguientes ventajas:

- Energía reducida para la regeneración del adsorbente.
- Mayor capacidad de adsorción.
- Facilidad de manipulación.
- Alta selectividad hacia el CO<sub>2</sub>.

Los materiales adsorbentes deben satisfacer los siguientes criterios para ser económicos y operativos en procesos de captura de CO<sub>2</sub>:

- Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>: representado por su isoterma de adsorción de equilibrio, dicta la cantidad de adsorbente requerida, así como su volumen.
- Selectividad para el CO<sub>2</sub>: relación entre la capacidad del CO<sub>2</sub> frente a otros componentes (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y vapor de agua). Los buenos adsorbentes deben exhibir una alta selectividad y tiene un impacto directo en la pureza del CO<sub>2</sub>.
- Cinética de adsorción/desorción: controla el tiempo de un ciclo de un sistema de adsorción. La cinética general del proceso global de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> sobre un adsorbente sólido está influenciada por la transferencia de masa o resistencia a la difusión de la fase gaseosa a través de las estructuras del adsorbente.
- Resistencia mecánica de las partículas adsorbentes: el adsorbente debe mostrar microestructuras y estabilidad morfológica, y retener la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> durante el ciclo múltiple entre los pasos de adsorción/desorción.
- Regeneración del adsorbente: debe regenerarse a través de una vía adecuada mientras se mantiene una capacidad de adsorción eficaz durante los ciclos de adsorción/desorción (Samanta, Zhao, Shimizu, Sarkar, & Gupta, 2011).

### 1.3.1 Adsorción física

Fenómeno de superficie donde el adsorbato permanece en la superficie del adsorbente y opera a temperaturas inferiores a 100 °C. Para este caso se espera que el mejor adsorbente se caracterice por tener una alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a baja presión, alta selectividad hacia el mismo, una rápida cinética de adsorción/desorción, buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad hidrotérmica y química (Tan, Principles of Gas Separation , 2014). Además, el adsorbente puede ser utilizado repetidamente desorbiendo y regenerando el CO<sub>2</sub> cambiando la temperatura y presión durante la adsorción.

Típicamente en el proceso, el CO<sub>2</sub> se adsorbe a un adsorbente específicamente selectivo al mismo, posteriormente se desorbe por descompresión o calentamiento para separar y recuperar el CO<sub>2</sub> concentrado (Nakao, Yogo, Goto, Kai, & Yamada, CO<sub>2</sub> Capture with Adsorbents, 2019).

### 1.3.2 Adsorción química

Proceso impulsado por una reacción química que toma lugar en la interfase adsorbato – adsorbente, como resultado se genera una nueva especie química en dicha interfaz. Funciona en un rango de temperaturas de 400-600 °C para la captura de CO<sub>2</sub> (Tan, Principles of Gas Separation , 2014). Utiliza materiales porosos inorgánicos como soportados con aminas, de óxido de calcio, silicatos de litio y similares, a menudo los procesos ocurren a temperaturas más altas que con los adsorbentes físicos (Nakao, Yogo, Goto, Kai, & Yamada, CO<sub>2</sub> Capture with Adsorbents, 2019).

### 1.3.3 Clasificación de los sólidos adsorbentes

A diferencia de los absorbentes líquidos, los adsorbentes sólidos se pueden usar en un intervalo de temperaturas más amplio, desde temperatura ambiente hasta 700°C, además de que estos producen menos desechos durante el proceso y después de ser usados pueden ser eliminados sin riesgo de contaminar el ambiente. Así, se pueden clasificar en dos categorías considerando su temperatura de operación (Wang, Luo, Zhong, & Borgna, 2011):

*Tabla 1.7.-Adsorbentes para baja temperatura.*

Baja temperatura: <200 °C		
A base de	Características	Ventajas (x) y Desventajas (•)
<b>Carbono (Carbón activado)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Temperatura de adsorción: 50 – 120 °C.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>× Bajo costo.</li><li>× Alta área de superficie.</li><li>× Alta facilidad para la modificación de estructura de los poros.</li><li>× Facilidad de regeneración.</li></ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adsorción física y débil.</li> <li>▪ Sensibles a la temperatura.</li> <li>▪ Baja selectividad.</li> </ul>
<b>Zeolitas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Su estructura consiste en tetraedros entrelazados de <math>\text{SiO}_4</math> y <math>\text{AlO}_4</math> unidos a través de átomos de oxígeno.</li> <li>• Utilizados principalmente en la adsorción física.</li> <li>• Su capacidad de adsorción disminuye rápidamente al aumentar la T por encima de <math>30^\circ\text{C}</math> y puede volverse nula por encima de <math>200^\circ\text{C}</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Selectividad baja con respecto a <math>\text{N}_2</math>, <math>\text{CH}_4</math>, <math>\text{H}_2\text{O}</math>).</li> <li>▪ El agua perjudica la estabilidad en su estructura.</li> <li>▪ Es necesario aplicar un pretratamiento para eliminar el agua.</li> </ul>
<b>Estructuras órgano-metálicas (MOF'S)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiales porosos contruidos a partir de iones o grupos de iones metálicos unidos entre sí por ligandos orgánicos.</li> <li>• El <math>\text{CO}_2</math> se desorbe a temperaturas superiores a <math>30^\circ\text{C}</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Alta porosidad y área de superficie.</li> <li>× Funcionalidad química ajustable.</li> <li>▪ Interacción débil con el <math>\text{CO}_2</math>.</li> <li>▪ Alta sensibilidad al agua.</li> </ul>
<b>Carbonatos metal-alcalinos (<math>\text{NaCO}_3</math>, <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Captura eficaz dentro del rango entre <math>50</math>-<math>100^\circ\text{C}</math>.</li> <li>• Se regenera entre <math>120</math>-<math>200^\circ\text{C}</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Pueden capturar <math>\text{CO}_2</math> bajo condiciones húmedas.</li> <li>× Pueden operar a presión atmosférica.</li> <li>▪ Baja capacidad de adsorción (3-11% peso)</li> </ul>
<b>Materiales mesoporosos (SBA-15, MCM-41)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presentan una estructura altamente ordenada que da lugar a un tamaño de poro definido.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Menor costo de capital.</li> <li>× Consumo bajo de energía para su regeneración.</li> <li>▪ Estabilidad hidrotérmica débil.</li> </ul>

**Tabla 1.8.- Adsorbentes para alta temperatura.**

<b>Alta temperatura: &gt;400 °C</b>		
<b>A base de</b>	<b>Características</b>	<b>Ventajas (x) y Desventajas (-)</b>
<b>Óxidos de calcio y magnesio (CaO, MgO)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de carbonatación entre 600 y 700 °C.</li> <li>• Temperatura de regeneración superior a 950 °C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Alta reactividad con el CO<sub>2</sub>.</li> <li>× Alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.</li> <li>× Bajo costo de material.</li> <li>▪ Alto consumo de energía y regeneración.</li> </ul>
<b>Cerámicos alcalinos (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, NaZrO<sub>3</sub>, etc.)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Usan temperaturas de adsorción entre 400 – 700 °C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Buena capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.</li> <li>× Alta selectividad.</li> <li>× Menor consumo de energía.</li> <li>× Buena estabilidad térmica.</li> </ul>

Varios estudios señalan que los adsorbentes cerámicos que contienen litio tienen algunas ventajas que los hacen ser candidatos ideales para los procesos de adsorción/desorción, como se describe a continuación (Zhang, y otros, 2019) (Zhang, y otros, 2017) (Pfeiffer, 2010).

#### **1.3.4 Adsorción de CO<sub>2</sub> en cerámicos alcalinos**

Los cerámicos alcalinos definidos como un óxido de metal binario, donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino como Li, K y Na, parecen presentar una reactividad similar o incluso mejor que los óxidos alcalinotérreos (MgO y CaO). Estos materiales poseen una alta selectividad al CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas, al igual que una cinética adecuada, buena ciclabilidad para los procesos de adsorción / desorción, y tienen buenas propiedades hidrotermales y mecánicas, lo que los hace ideales como captadores de CO<sub>2</sub>.

Después de notar que los óxidos alcalinos puros presentaban problemas de adsorción, Nakagawa y Ohashi encontraron que el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> era capaz de capturar CO<sub>2</sub> a temperaturas relativamente altas, desde entonces comenzaron a realizarse más investigaciones enfocadas a dicho material y conforme pasó el tiempo se desarrollaron estudios con otros cerámicos alcalinos. Los materiales ampliamente más estudiados son: zirconatos de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), silicatos de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), metacirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) y en menor escala cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>), aluminatos de litio (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>2</sub>), ferritas de litio (Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>, LiFeO<sub>2</sub>) titanatos de sodio, potasio y litio (Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>) y antimonita de sodio (Na<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub>) (Pfeiffer, 2010).

Algunos autores han reportado datos acerca de la adsorción de algunos cerámicos alcalinos:

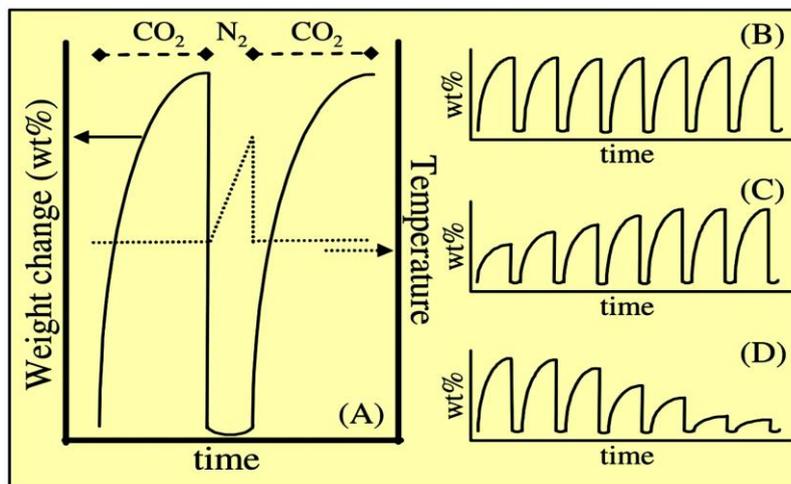
*Tabla 1.9.- Datos reportados para adsorción de CO<sub>2</sub> de algunos cerámicos alcalinos.*

Adsorbente	Número de ciclos	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Condiciones del gas	Captura máxima (g <sub>CO2</sub> /g <sub>mat</sub> )	Referencia
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> dopado con K	30	575 500	1 0.65	N <sub>2</sub> y mezclas de N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> de 0 a 45% vol. de CO <sub>2</sub> 100 ml/min	0.22 0.21	(Peltzer, Múnera, Cornaglia, & Strumendo, 2018)
Li <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	500 550	1.3	N <sub>2</sub> , aire y CO <sub>2</sub>	0.22 0.23	(Pfeiffer, Heriberto; Bosch, Pedro, 2005)
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	1	150 - 700	1.013	N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>	0.20	(Alcérreca & Fregoso, 2008)
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	10	475-650	0.0506-0.0010	N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>	<b>0.15</b>	(Zhang, y otros, 2017)

### 1.3.5 Desorción en cerámicos alcalinos

Una vez que se logra la saturación del adsorbente, se vuelve inútil para usos posteriores, generando desechos, un nuevo problema ambiental si no se atiende adecuadamente, por lo que se requiere de un proceso que logre principalmente: la regeneración del adsorbente haciéndolo reutilizable en varios ciclos eficientes y la recuperación del adsorbato. La desorción es un fenómeno por el cual una sustancia se libera desde o a través de una superficie y se produce cuando existe un aumento en la presión parcial del gas o de temperatura, sin llegar a fundir el adsorbente. Durante el proceso se genera un cambio de masa entre la superficie y el gas a desorber, pues al calentar la muestra ésta va perdiendo volumen conforme pasa el tiempo, logrando que solo quede el material inicial antes de adsorber. Las condiciones para los procesos de desorción eficientes dependen de cada caso particular, pero principalmente de la naturaleza del material adsorbente y del tipo de interacción adsorbente-adsorbato. Para estudiar dicho proceso, típicamente se hace uso de ciclos consecutivos de adsorción/desorción (ciclabilidad) que consisten en adsorber el CO<sub>2</sub> a distintas condiciones de temperatura, flujo de gas, presión parcial de CO<sub>2</sub>, etc. Para luego, regenerar el adsorbente cambiando el flujo del gas a un gas inerte (generalmente N<sub>2</sub>) y se aumenta la temperatura lo que produce la desorción de CO<sub>2</sub> e hipotéticamente la regeneración de la cerámica (Piol, y otros, 2019) (Pfeiffer, 2010). Como se muestra en la Figura 1.2, se pueden observar algunos comportamientos diferentes durante el proceso de desorción de CO<sub>2</sub>:

- A. En el primer caso, la adsorción se mantiene durante los ciclos, lo que se significa una estabilidad alta.
- B. Se produce la activación del material cerámico, es decir, no hay cambios significativos en ninguno de los ciclos. Tanto la adsorción como lo la desorción se mantienen estables.
- C. El adsorbente presenta alguna expansión – contracción durante los ciclos iniciales, produciendo fracturas que aumentan la superficie externa, por lo que la adsorción aumenta.
- D. Corresponde a la desactivación del material, la adsorción disminuye en cada ciclo y puede ocasionar la descomposición térmica del material o en algunos casos el proceso de desorción no puede producirse.



*Figura 1.2.- Posibles escenarios durante la desorción de CO<sub>2</sub> (Pfeiffer, 2010).*

#### 1.4 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> como adsorbente sólido

El Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es el material a base de litio más estudiado en los últimos años, está bien documentado que ha alcanzado una capacidad máxima de captura teórica de 36.7% en peso, alta estabilidad térmica desde ocho ciclos e incluso durante procesos de hasta 250 ciclos de adsorción / desorción, una tasa de adsorción / desorción más rápida entre 450 y 700°C y con concentraciones de CO<sub>2</sub> de 5-100% en volumen (Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020) (Pfeiffer, 2010) (Liu, y otros, 2019). Sin embargo, aún cuenta con algunas limitaciones como que tiene estructura densa, con gran tamaño de partícula y estructuras no porosas y su capacidad de regeneración disminuye después de múltiples ciclos debido a la sinterización de partículas.

El ortosilicato de litio puede sintetizarse de distintas formas, entre las que destacan los métodos de reacción en estado sólido, sol – gel, precipitación por impregnación, solvoplasma, secado por aspersión y combustión (Tabla 1.9) (Zhang, y otros, 2019).

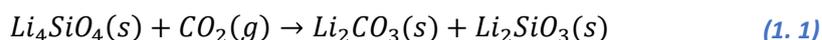
**Tabla 1.10.- Métodos de síntesis de  $Li_4SiO_4$**

Método de síntesis	Características
Reacción de estado sólido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto rendimiento.</li> <li>• Bajo costo</li> <li>• Proceso de operación simple.</li> <li>• Baja área superficial del producto.</li> </ul>
Sol - Gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja temperatura de síntesis.</li> <li>• Se obtiene un producto con tamaño de partícula pequeño, con morfología y microestructura controlable.</li> </ul>
Precipitación por impregnación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tamaño de partícula más pequeño.</li> <li>• Altas tasas de adsorción.</li> </ul>
Solvoplasma	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación por plasma de precursores de sílice.</li> </ul>
Secado por aspersión	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso lento.</li> <li>• Alto consumo de energía.</li> </ul>
Combustión	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se basa en el principio de descomposición explosiva de mezclas de nitrato-combustible.</li> </ul>

#### 1.4.1 Mecanismo propuesto de adsorción de $CO_2$

En general, la adsorción de  $CO_2$  en  $Li_4SiO_4$  se explica mediante el modelo de doble capa, ampliamente aceptado tanto para  $Li_4SiO_4$  como para otras cerámicas alcalinas y consta de dos etapas (Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020) (Ortiz-Landeros, Ávalos-Rendón, Gómez-Yáñez, & Pfeiffer, 2012):

- 1) Las partículas del cerámico reaccionan con el  $CO_2$  en la superficie de la partícula, lo que implica la formación de una capa externa compuesta de  $Li_2CO_3$  y  $Li_2SiO_3$  (puede formarse una fase secundaria de litio que dependerá de la composición inicial del  $Li_4SiO_4$ , de acuerdo a:



- 2) Una vez que se completa la primera etapa, se deben activar los procesos de difusión, por lo que esta segunda etapa los reactivos se difunden a través de la capa externa para reaccionar entre sí y comienza el proceso de difusión, el  $CO_2$  continúa reaccionando con las partículas de  $Li_4SiO_4$  que permanecen sin reaccionar (Figura 1.3).



*Figura 1.3.- Etapas propuestas en la adsorción de CO<sub>2</sub> (Pfeiffer, 2010).*

Se han propuesto dos perspectivas por las que se puede explicar la segunda etapa: algunos autores sugieren que está controlada por la difusión de iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}_2^-$  mientras que otras investigaciones proponen que es debida a la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la capa externa.

#### 1.4.2 Síntesis de $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ a partir de residuos y subproductos industriales

Recientemente el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  se ha sintetizado a partir de desechos sólidos y/o subproductos de distintas industrias como fuente de sílice, como lo son cenizas volantes, escorias metalúrgicas, cenizas de cáscara de arroz, cenizas de biomasa, cenizas de madera, diatomita, vermiculita, entre otros, los cuales ayudan a reducir costos y reducir contaminantes ambientales no deseados en la atmósfera. El producto obtenido a partir de estos ha demostrado obtener una capacidad de adsorción similar o incluso mayor en comparación con  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sintetizado a partir de sílice comercial (Zhang, y otros, 2019).

La utilización de estos materiales de desecho como fuente de sílice para sintetizar  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  puede ayudar a reducir el costo del adsorbente y la energía utilizada en la captura, pues algunas otras fuentes de sílice requieren un complejo y caro pretratamiento ácido, lo que se traduce en corrosión de equipos y por ende la generación de contaminación ambiental. Algunas investigaciones orientadas a la síntesis de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  han obtenido resultados que bien podrían incluso reemplazar al  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sintetizado con reactivos puros.

*Tabla 1.11.- Informes sobre  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado a partir de residuos o materias primas alternativas.*

Material	Condiciones de adsorción	Condiciones del gas	Capacidad de adsorción ( $\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ )	Referencia
Diatomita	620 °C por 100 min	50 ml/min en 50% vol. $\text{CO}_2$	303 al final de 10 ciclos.	(Shan, y otros, 2012)

<b>Cenizas volantes (filtro ciclónico)</b>	600 °C por 1 h 600 °C por 2 h	95 ml/min en 100% vol. CO <sub>2</sub>	38 y 44 Después de 10 ciclos.	(Sanna, Ramli, & Maroto-Valer, 2015)
<b>Vermiculita (provincia de China)</b>	650 °C por 30 min	100% vol. CO <sub>2</sub>	187 después de 20 ciclos.	(Zhang, Yu, Louis, & Wang, 2018)
<b>Cenizas volantes (central eléctrica de Estonia)</b>	600 °C por 120 min	50 ml/min en 92% vol. CO <sub>2</sub>	73 (con Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ). 113 (con LiOH).	(Izquierdo, Gasquet, Sansom, Ojeda, & Garcia, 2018 )
<b>Cenizas volantes (central eléctrica de carbón)</b>	600 °C por 25 min	100 ml/min en 100% vol. CO <sub>2</sub>	275 después de 10 ciclos.	(Zhang, Liang, Peng, & Zhu, 2018)
<b>Escorias metalúrgicas de acero y hierro (alto horno y horno de arco eléctrico)</b>	580 °C - 700 °C por 180 min	60 ml/min en 20% mol CO <sub>2</sub>	Acero: 115.8 (P <sub>CO2</sub> = 0.2 bar) y 99.7 (P <sub>CO2</sub> = 0.05 bar) Hierro: 130.8 (P <sub>CO2</sub> = 0.2 bar) y 115.8 (P <sub>CO2</sub> = 0.05 bar)	(Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020)

### 1.5 Desorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

Comprender el proceso que ocurre durante la captura de CO<sub>2</sub> es muy importante para una correcta aplicación de un adsorbente. La posibilidad de regenerar el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y así mismo ser reutilizado, hacen que el proceso de desorción sea tan importante como la adsorción. Sin embargo, la mayoría de los autores han informado acerca de la adsorción de CO<sub>2</sub> tanto en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> como en otros adsorbentes sólidos, en tanto que solo algunos reportes se enfocan en la tasa de desorción de CO<sub>2</sub> (Peltzer, Múnera, Cornaglia, & Strumendo, 2018) (Amorim, Domenico, Dantas, José, & Moreira, 2016).

#### 1.5.1 Mecanismo propuesto de desorción de CO<sub>2</sub>

La desorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es una reacción sólido-sólido y es más lenta que la reacción de adsorción que es de tipo gas-sólido (Amorim, Domenico, Dantas, José, & Moreira, 2016). De acuerdo a la ec. (1.2) los iones de Li<sup>+</sup> y O<sup>2-</sup> se difunden a través de la capa sólida de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y el CO<sub>2</sub> a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En contraste a la adsorción, la desorción tiene como principal objetivo la regeneración del adsorbente.



La desorción de CO<sub>2</sub> nunca ocurrirá por debajo de 250 °C y la conversión de la reacción aumenta con la temperatura (250 – 395 °C). Cuando la temperatura de desorción es superior a 395 °C, la conversión teórica de la reacción de desorción es del 100%. Por lo tanto, la temperatura de desorción de CO<sub>2</sub> puede variar de 395 a 1000 °C (Zhang, Han, Liu, Qian, & Zibin, 2012).

### 1.5.2 Cinética del proceso de desorción

Un modelo es una descripción matemática teórica de lo que ocurre experimentalmente. En reacciones de estado sólido, un modelo puede describir un tipo de reacción particular y traducir eso matemáticamente en una ecuación de velocidad; hasta ahora se han propuesto distintos modelos para este tipo de procesos, de los cuales algunos se han desarrollado basándose en supuestos mecanicistas mientras que otros tienen una base más empírica. Por lo tanto, a partir de estos modelos se producen diferentes expresiones para la tasa; los estudios a realizar generalmente se dirigen a obtener constantes de velocidad que se pueden usar para describir el progreso de una reacción; generalmente, se investiga el mecanismo de reacción y los cambios constantes de velocidad con la temperatura, la presión o la relación reactivo/producto, lo que es muy útil para describir tal mecanismo (Khawam & Flanagan, 2006).

Los modelos comúnmente utilizados sólo se enfocan a la adsorción de CO<sub>2</sub>, mientras que las pocas investigaciones desarrolladas para el proceso de desorción han hecho uso de explicaciones basadas en los modelos siguientes (Zhang, y otros, 2019) (Zhang, y otros, 2017):

#### *Avrami – Erofeev*

Según este modelo en el proceso de desorción de CO<sub>2</sub> procede con la difusión Li<sup>+</sup> y O<sup>2-</sup> en la capa sólida de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020) (Zhang, y otros, 2019) (Zhang, Han, Liu, Qian, & Zibin, 2012).

Está asociado con el mecanismo de reacción de formación y crecimiento del producto y se basa en el modelo típico de reacciones gas – sólido:

$$\frac{d\alpha}{dt} = KF(\alpha) \quad (1.3)$$

Del cual (Zhang, y otros, 2019):

$$F(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{n-1/n} \quad (1.4)$$

Dónde:

$\alpha$  = grado de conversión.

$t =$  tiempo.

$K =$  constante cinética

$n =$  parámetro cinético.

Además:

$$\alpha = 1 - \exp(kt^n) \quad (1.5)$$

$$k = K^n \quad (1.6)$$

Por lo que, reajustando ecuaciones se obtiene:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (1.7)$$

$n < 1$ : la reacción está controlada por el proceso de difusión.

$n > 1$ : la reacción está controlada por la velocidad de formación y el crecimiento del producto formado.

#### *Jander con presiones parciales de CO<sub>2</sub>*

Se deriva aplicando la ley parabólica de difusión plana al proceso de difusión en una partícula esférica, supone que toda la reacción está controlada cinéticamente por la difusión y considera el perfil de concentración como lineal. Su expresión general es (Zhang, y otros, 2017):

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (1.8)$$

Dónde:

$\alpha =$  valor de la conversión al tiempo  $t$ .

$k =$  constante de velocidad que depende de la temperatura.

$t =$  tiempo.

Para la utilización de este modelo se requiere saber que:

$$k = 2D \frac{M_{pro}(C_0 - C_{eq})}{M_{CO_2} \rho_{pro} R^2} \quad (1.9)$$

Sustituyendo la ec. (1.9) en la ec. (1.8) se obtiene:

$$\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = 2D \frac{M_{pro}(C_0 - C_{eq})}{M_{CO_2} \rho_{pro} R^2} t \quad (1.10)$$

De los cuáles:

$D$  = coeficiente de difusión de  $CO_2$  en el producto.

$\rho_{pro}$  = densidad media de los productos.

$M_{pro}$  y  $M_{CO_2}$  = masa molar de los productos y  $CO_2$  respectivamente.

$R$  = radio de la partícula considerado como constante.

$C_0$  = concentración de  $CO_2$  en la interfaz gas/ $Li_4SiO_4$ .

$C_{eq}$  = concentración de equilibrio de  $CO_2$  en la interfaz de productos/ $Li_4SiO_4$  dada por:

$$C_{eq} = \frac{1.462 \times 10^{11}}{T} e^{-\frac{119130}{T}} \quad (1.11)$$

Dónde:

$T$  = temperatura

Como la concentración de  $CO_2$  varía con respecto a la presión parcial, se utiliza lo siguiente:

$$C_0 = \sigma_1 P_{CO_2}^{n_1} \quad (1.12)$$

Dónde:

$\sigma_1$  = parámetro cinético.

$n_1$  = parámetro cinético.

Redefiniendo ecuaciones:

$$k = 2D \frac{M_{pro}}{M_{CO_2} \rho_{pro} R^2} \sigma_1 \quad (1.13)$$

Finalmente, sustituyendo las ec. (1.12) y (1.13) en la ec. (1.10) se obtiene:

$$F(\alpha) = \left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = k P_{CO_2}^{n_1} t \quad (1.14)$$

### Basados en órdenes

Estos modelos son los más simples, pues son similares a los que se utilizan en la cinética homogénea. En estos modelos, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración,

cantidad o fracción restante de reactivo elevado a una potencia particular (integral o fraccional) que representa el orden de reacción.

Todos los modelos existentes se basan en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1.15)$$

Dónde:

$\frac{d\alpha}{dt}$  = velocidad de reacción.

$k$  = constante de velocidad.

$n$  = orden de reacción.

Para un modelo de orden cero, es decir, cuando la velocidad de reacción es independiente de la concentración,  $n = 0$  y la ecuación general se convertirá en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \quad (1.16)$$

Y:

$$\alpha = kt \quad (1.17)$$

#### **Núcleo contraído o retráctil (SCM)**

Puede explicar al adsorbente de dos maneras posibles (Quddus, Chowdhury, & de Lasa, 2015):

- a) Modelo de grano: describe a la fase sólida reactante como un grano no poroso de longitud característica uniforme.
- b) Modelo de poro: considera el sólido poroso como una colección de objetos huecos.

Aunque ambos se diferencian en la descripción de estructuras, uno y otro pueden formularse a partir de una ecuación generalizada y adaptarse a la estructura de cada material en específico, por lo tanto, asumiendo que la reacción de superficie es el paso de control de la velocidad, la concentración de  $Li_4SiO_4$  se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^{2/3} \quad (1.18)$$

Según este modelo, la solución algebraica que relaciona la conversión en función del tiempo para una partícula esférica está dada por (Amorim, Domenico, Dantas, José, & Moreira, 2016) (Stefanelli, Puccini, Vitolo, & Seggiani, 2020):

$$t = \frac{1}{S_m} X + \frac{1}{S_g} \left[ 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \right] + \frac{1}{S_r} \left[ 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (1.19)$$

Dónde:

$S_r$  = resistencia a la reacción química.

$S_g$  = resistencia dentro de la capa de productos de reacción.

$S_m$  = resistencia de masa externa.

$X$  = conversión fraccional que puede representarse como:

Los parámetros de la desorción o decarbonatación se calculan por separado de acuerdo con las ecuaciones presentadas en la Tabla 1.11 y considerando a la desorción como una reacción de orden cero.

**Tabla 1.11.- Expresiones utilizadas para el proceso de desorción con el modelo SCM.**

Parámetro	Decarbonatación
$S_m$	$\frac{3ck_{gd}C_{CO_2s}}{r\rho_{Li_2CO_3}}$
$S_g$	$\frac{6cD_{gd}C_{CO_2s}}{r^2\rho_{Li_2CO_3}}$
$S_r$	$\frac{bk_{sd}}{r\rho_{Li_4SiO_4}}$
$X$	$\frac{m_{d0} - m_d}{m_{fc}}$

De los cuáles:

$b$  = coeficiente estequiométrico determinado por la proporción de moles de  $Li_4SiO_4$  por mol de  $CO_2$  en la reacción de adsorción.

$c$  = coeficiente estequiométrico determinado por la proporción de moles de  $Li_2CO_3$  por mol de  $CO_2$  en la reacción de desorción.

$D_{gd}$  = coeficiente de difusión de  $CO_2$  a través de la capa de producto.

$k_{sd}$  = constante de velocidad de reacción de la desorción.

$k_{gd}$  = coeficiente de transferencia de masa en la capa de gas alrededor de la partícula.

$C_{CO_2s}$  = concentración inicial de  $CO_2$  en el gas que rodea la partícula en la desorción.

$r$  = radio promedio de la partícula.

$\rho_{Li_4SiO_4}$  y  $\rho_{Li_2CO_3}$  = densidad molar del ortosilicato de litio y carbonato de litio respectivamente.

$m_d$  = masa transitoria durante la desorción.

$m_{d0}$  = masa inicial de la desorción.

$m_{fc}$  = masa final del sólido carbonatado.

## 1.6 Cálculo de la energía de activación del proceso de desorción

La energía de activación ( $E_a$ ) representa la energía mínima necesaria para que las moléculas reaccionen, cuando los reactivos han adquirido esta energía y se hallan en condiciones de reaccionar para formar los productos se les dice que están en forma de complejos activados. De esta forma, la  $E_a$  es la diferencia entre la energía necesaria para activar la reacción y el nivel de energía de los reactivos. A una misma temperatura, las reacciones que tienen un alto valor de  $E_a$  se denominan reacciones lentas y en contraste, los valores pequeños indican reacciones rápidas (Galindo & Méndez, 2002) (Akasaki, Moraes, Silva, Fioriti, & Tashima, 2016).

Los modelos mencionados previamente hacen uso de relaciones para calcular la energía de activación del proceso de desorción con ayuda de las gráficas generadas al aplicar las ecuaciones de cada modelo cinético y se presentan a continuación:

### *Ecuación de Arrhenius*

Arrhenius señaló que durante el curso de una reacción las moléculas de reactivos se activan por colisiones mutuas y que existe un equilibrio entre aquellas que están sin reaccionar y las activadas.

De acuerdo con lo anterior, propuso una relación que proporciona información acerca de los mecanismos de reacción y que relaciona la constante de velocidad con la temperatura. La cual consiste en (Galindo & Méndez, 2002):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.20)$$

Dónde:

$A$  = factor pre-exponencial independiente de la temperatura.

$E_a$  = energía de activación aparente.

$T$  = temperatura absoluta.

$R$  = constante universal de los gases (8.134 J/molK)

## 1.7 Planteamiento del trabajo

La Agencia Internacional de la Energía (IEA) asegura que los combustibles fósiles seguirán siendo la principal fuente de energía primaria en las próximas décadas, lo que producirá un incremento cada vez más alto en las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera producto de la quema de los mismos. La tecnología de captura, secuestro y/o utilización de CO<sub>2</sub> (CCUS) utilizando adsorbentes sólidos permite el uso del CO<sub>2</sub> de forma estable y segura para aplicaciones como la medicina, la industria alimenticia, la extinción de incendios, como refrigerante natural para algunos procesos químicos, etc.

Dentro de los adsorbentes sólidos disponibles, el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es uno de los más prometedores para la captura de CO<sub>2</sub>, ya que posee diversas características que lo hacen el material adsorbente adecuado, como alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, estabilidad térmica a temperaturas mayores a 700°C y después de una cantidad significativa de ciclos y una buena cinética de adsorción/desorción.

Dentro de esta última, la mayoría de los autores solo han estudiado la cinética del proceso de adsorción y se ha dejado de lado la importancia que el proceso de desorción representa para cubrir un aspecto crítico: la regeneración y posible reutilización del adsorbente. Cada cerámica alcalina se comporta diferente, mientras unas poseen alta capacidad de regeneración otras no tienen esa posibilidad y se descomponen o transforman en otros materiales al ser sensibles a altas temperaturas de desorción.

## 1.8 Hipótesis

El proceso de desorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado a partir de escorias metalúrgicas presentará parámetros cinéticos comparables con el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado a partir de reactivos puros; demostrando ser un material adsorbente con propiedades de regeneración interesantes para posibles aplicaciones industriales.

## 1.9 Objetivos

### 1.9.1 Objetivo general

- Estudiar la cinética del proceso de desorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (preparado a partir de escorias metalúrgicas) mediante los modelos de Avrami – Erofeev y orden cero.

### 1.9.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la temperatura y la concentración de la corriente gaseosa en la cinética del proceso de desorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

- Calcular los parámetros cinéticos y la energía de activación del proceso de desorción mediante el modelo de Avrami – Erofeev.
- Calcular los parámetros cinéticos y la energía de activación del proceso de desorción mediante el modelo de orden cero.

## Capítulo 2. Metodología

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron los resultados de las pruebas experimentales de captura de CO<sub>2</sub> del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado a partir de escorias metalúrgicas obtenidas de dos industrias mexicanas. El Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> empleado como material adsorbente de CO<sub>2</sub>, fue previamente sintetizado por el método de reacción en estado sólido a partir de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y escorias de hierro y acero como fuente de sílice (Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020).

Mediante pruebas experimentales de captura y desorción de CO<sub>2</sub> realizadas por análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) fue posible evaluar tanto las propiedades de captura como de regeneración del absorbente analizando el comportamiento durante 20 ciclos consecutivos de adsorción/desorción. El TGA es la técnica comúnmente utilizada para el estudio de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, ya que nos permite medir la variación de peso de la muestra en función del tiempo y al ser sometida a distintas temperaturas y condiciones en la corriente gaseosa.

A partir de los datos experimentales recabados, se obtuvieron las curvas típicas de un TGA (*tiempo vs % en peso*) para las condiciones descritas en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.2.- Condiciones de operación del análisis TGA para Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sintetizado.**

Muestra	Condiciones
<b>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria Nardo</b>	Adsorción: 20 min a 650°C con 20% vol. de CO <sub>2</sub> . Desorción: 30 min. a 650, 700, 750 y 800°C en N <sub>2</sub> puro.
<b>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto Horno</b>	Adsorción: 30 min a 650°C con 20% vol. de CO <sub>2</sub> . Desorción: 30 min. a 650, 700, 750 y 800°C en N <sub>2</sub> puro.
<b>20 ciclos consecutivos</b>	Para cada ciclo: Adsorción: Aprox. 20 min a 650°C con una mezcla de 20% vol. de CO <sub>2</sub> y 80% vol. de N <sub>2</sub> . Desorción: Aprox. 30 min. a 750°C en N <sub>2</sub> puro.

La primera etapa de esta investigación consiste en estudiar el efecto de la temperatura sobre el proceso de desorción, para lo cual se calculó el porcentaje de desorción para cada condición estudiada utilizando la ec. (2.1).

$$Tasa\ de\ desorción\ de\ CO_2 = \frac{Captura_{máx} - m_t}{mg\ capturados\ de\ CO_2} * 100 \quad (2.1)$$

Dónde:

$Captura_{máx}$  = masa obtenida después de la etapa de adsorción, es decir, masa al inicio de la desorción.

$m_t$  = masa al tiempo  $t$ .

$$mg \text{ capturados de } CO_2 = Captura_{máx} - \text{masa inicial de la muestra} \quad (2.2)$$

Los resultados fueron expresados en un gráfico de *tiempo vs tasa de desorción*. En la segunda etapa se determinaron los parámetros cinéticos de las curvas experimentales de la etapa de desorción mediante dos modelos: Avrami – Erofeev y de orden cero. Los cálculos correspondientes a cada uno de estos modelos se presentan a continuación:

### 2.1 Modelo de Avrami – Erofeev

El modelo de Avrami – Erofeev está asociado con el mecanismo de reacción de la formación y crecimiento de los cristales del producto de reacción y se basa en el modelo típico de reacciones gas-sólido:

$$\frac{d\alpha}{dt} = KF(\alpha) \quad (2.3)$$

Dónde:

$$F(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{n-1/n} \quad (2.4)$$

De los cuales:

$\alpha$  = grado de conversión.

$t$  = tiempo.

$K$  = constante cinética

$n$  = parámetro cinético.

Considerando que:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2.5)$$

Dónde:

$m_0$  = masa inicial de la desorción.

$m_t$  = masa al tiempo  $t$ .

$m_f$  = masa final de la desorción.

y:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.6)$$

$$k = K^n \quad (2.7)$$

Al linealizar la ec. (2.6) aplicando  $\ln$  a ambos lados de la igualdad, se tiene:

$$\ln \alpha = \ln 1 - \ln e^{(-kt^n)} \quad (2.8)$$

$$\ln \alpha = \ln 1 + kt^n \quad (2.9)$$

Al ajustar la ec. (2.9) aplicando propiedades de logaritmos para linealizar  $n$ , se tiene:

$$\ln \alpha - \ln 1 = kt^n \quad (2.10)$$

$$\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad (2.11)$$

$$\ln [\ln(1 - \alpha)] = n \ln kt \quad (2.12)$$

Con lo que finalmente se obtiene la ecuación linealizada:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (2.13)$$

Se grafica la función de la ec. (2.13), esto es  $\ln t$  vs  $\ln [-\ln(1 - \alpha)]$ , cuya pendiente será el valor de  $n$ , que es un número fraccionario que explica los posibles cambios del mecanismo de desorción, de lo que se desprenden dos posibilidades:

$n < 1$ : la reacción está controlada por el proceso de difusión.

$n > 1$ : la reacción está controlada por la velocidad de formación y el crecimiento del producto formado.

Posteriormente se obtiene el valor de  $K$  despejando dicha constante de la ec. (2.7)

## 2.2 Modelo de orden cero

El modelo de orden cero parte del supuesto de que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración y /o a la cantidad o fracción restante de reactivo elevado a una potencia particular (integral o fraccionaria) que es el orden de reacción y se deriva de la ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2.14)$$

Dónde:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \text{velocidad de reacción.}$$

$k$  = constante de velocidad.

$n$  = orden de reacción.

Como  $n = 0$ , la ecuación para este modelo es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \quad (2.15)$$

Separando variables e integrando se obtiene la forma linealizada de la ecuación anterior:

$$\alpha = kt \quad (2.16)$$

Obteniendo  $\alpha$  como la ec. (2.5) y graficando  $t$  vs  $\alpha$  se obtiene una curva donde el valor de la pendiente ejerce el papel de la constante  $k$ .

## 2.3 Energía de activación

Posteriormente, con la ecuación de Arrhenius se obtiene el valor de la  $E_a$ , para el modelo Avrami – Erofeev la expresión utilizada fue:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.17)$$

\*La  $K$  es la que se calculó despejando de la ec. (2.7)

Y para el modelo de orden cero se utilizó:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.18)$$

\*La k es la obtenida de la ec. (2.16)

Dónde:

*A = factor pre-exponencial independiente de la temperatura.*

*E<sub>a</sub> = energía de activación aparente.*

*T = temperatura absoluta.*

*R = constante universal de los gases (8.134 J/molK).*

Para ello, se linealizan ambas ecuaciones aplicando *ln* a ambos lados de la igualdad, obteniéndose las formas linealizadas para el modelo Avrami – Erofeev (ec. 2.19) y modelo de orden cero (ec. 2.20).

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad (2.20)$$

Finalmente, se construye una gráfica de *1/T vs lnK ó lnk*, respectivamente. Dicha gráfica representa la dependencia de la constante de velocidad de cada modelo con la temperatura y en la cual, la pendiente de la curva permitirá obtener la E<sub>a</sub>.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

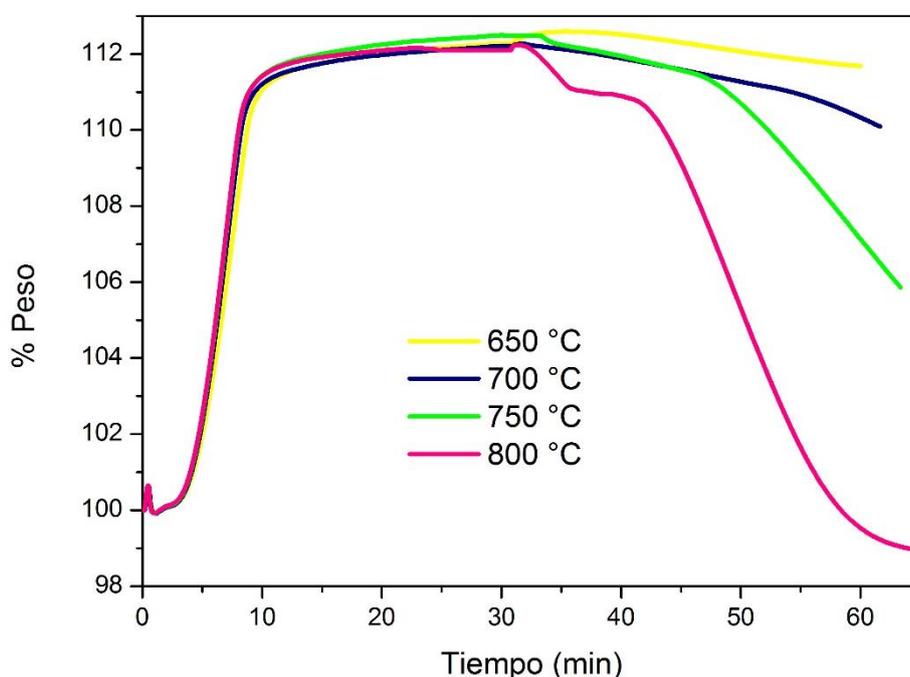
### 3.1 Modelo de Avrami – Erofeev

#### 3.1.1 Efecto de la temperatura

##### *Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria de Alto Horno*

Ambos silicatos preparados con las escorias Alto horno y Nardo, se evaluaron en un ciclo de adsorción/desorción variando la temperatura de desorción para identificar la temperatura necesaria para alcanzar la máxima desorción del CO<sub>2</sub> adsorbido. La adsorción se llevó a cabo con una concentración de 20% vol. de CO<sub>2</sub> a 650 °C durante 30 minutos y la desorción a cuatro temperaturas distintas: 650, 700, 750 y 800 °C en flujo de N<sub>2</sub> durante 30 minutos.

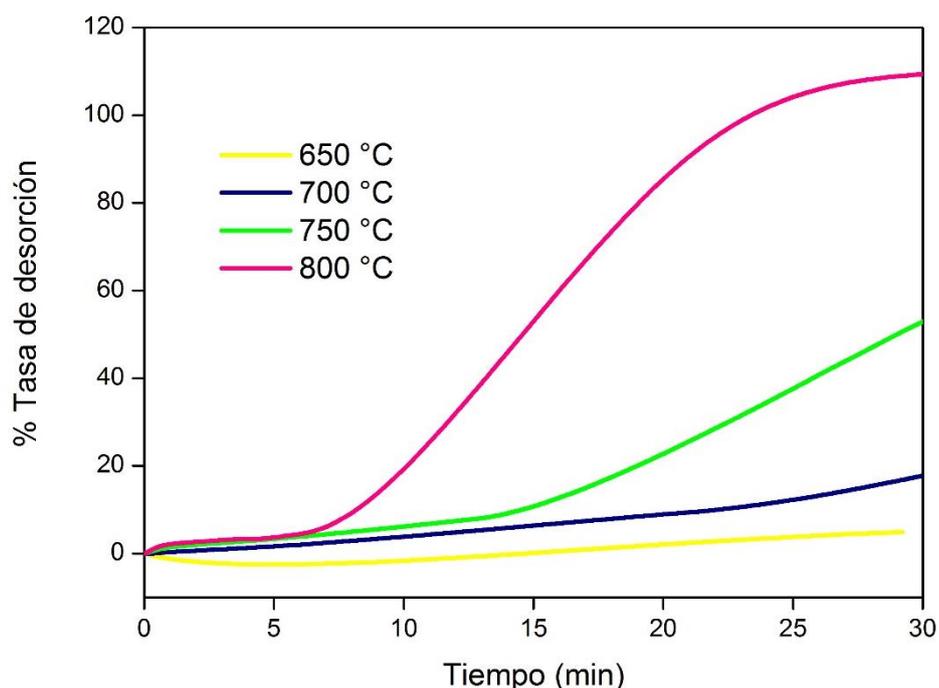
Con los datos experimentales obtenidos por análisis termogravimétrico, se construyeron las curvas de adsorción / desorción para las cuatro temperaturas y se obtuvo la tasa de desorción según la ec. (2.1) en cada uno de los ciclos realizados.



*Figura 3.2.- Curvas de adsorción / desorción obtenidas por análisis termogravimétrico para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto Horno.*

En la Figura 3.1 se presentan las curvas obtenidas para un ciclo de adsorción / desorción de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria de Alto horno para las cuatro temperaturas de desorción: 650, 700, 750 y

800 °C. En las cuatro curvas es posible observar los dos procesos (adsorción y desorción) muy definidos. El pequeño salto que se presenta al inicio de la desorción es debido al cambio de gas en la corriente gaseosa de proceso (cambiando de CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> puro). Además, es de destacar que para las primeras tres temperaturas (650, 700 y 750 °C) no se llega a una desorción completa, siendo la más escasa para 650°C. Por el contrario, a 800 °C se presenta una pérdida de peso del material inicial (2%) debido a la sublimación del litio (723 °C).



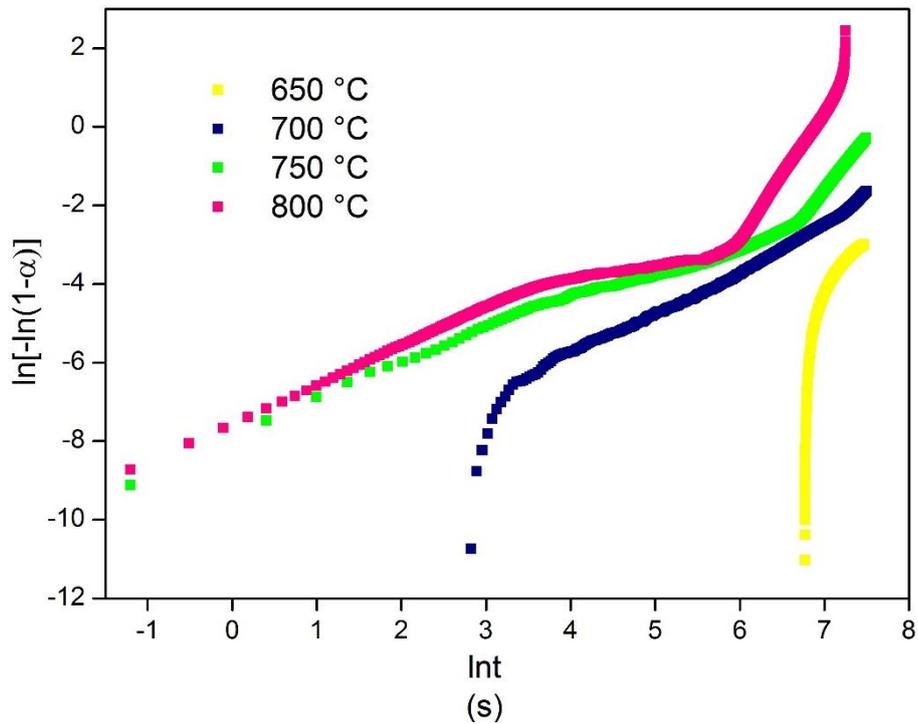
*Figura 3.3.- Tasas de desorción de CO<sub>2</sub> para Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto Horno.*

La Figura 3.2 muestra las tasas de desorción de CO<sub>2</sub> en función del tiempo a las cuatro temperaturas estudiadas. Como se mencionó previamente, la tasa de desorción más baja ocurrió a la temperatura de 650°C pues transcurridos los 30 minutos solamente alcanzó un 4.9%. Este resultado se debe a que la desorción de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo a la misma temperatura de adsorción, es decir, no hubo ningún aumento de temperatura al pasar de un proceso a otro, solo del gas de alimentación.

Cuando la temperatura de desorción aumentó a 700 y 750 °C, la tasa de desorción fue de 17.76% y 52.99% respectivamente. Finalmente, a 800 °C se alcanza una tasa de desorción mayor al 100% (109.32%), lo que se puede explicar como una pérdida de peso asociado a la sublimación del litio presente en el material adsorbente.

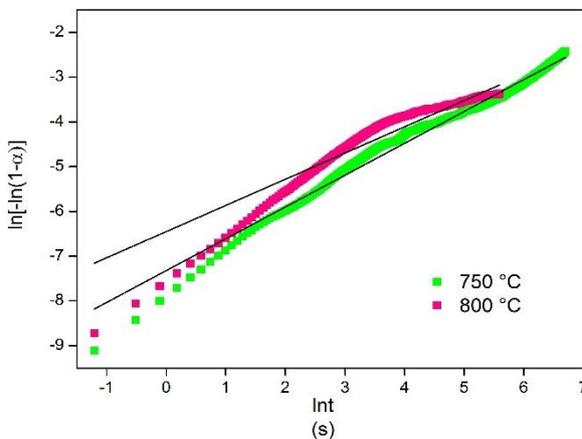
Con los datos experimentales del análisis termogravimétrico se continuó con el estudio cinético del proceso de desorción utilizando el modelo de Avrami – Erofeev siguiendo la metodología descrita

en el Capítulo 2. Como se muestra a continuación se obtuvieron los valores de  $\alpha$ ,  $n$ ,  $K$  y la energía de activación del proceso.

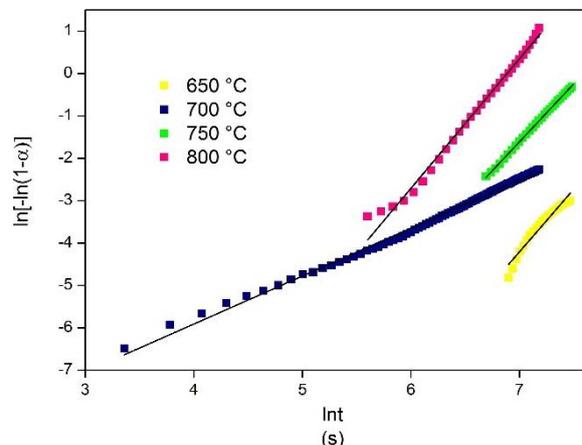


*Figura 3.4.- Datos experimentales ajustados al modelo cinético Avrami – Erofeev para  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno.*

La Figura 3.3 muestra las gráficas obtenidas al ajustar los datos experimentales al modelo de Avrami – Erofeev para la desorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria de Alto horno. Las curvas correspondientes a 650 y 700 °C son parecidas en tendencia y según el modelo solo cuentan con la segunda etapa de proceso. Mientras que para 750 y 800 °C, parecidas entre ellas, son casi rectas para la primera etapa y tienen su punto de inflexión aproximadamente a los 15 y 6 minutos de iniciada la desorción, respectivamente, donde inicia la segunda etapa del proceso.



*Figura 3.4.- Ajuste lineal de la primera etapa de desorción para dos temperaturas diferentes.*



*Figura 3.5.- Ajuste lineal de la segunda etapa de desorción para cuatro temperaturas diferentes.*

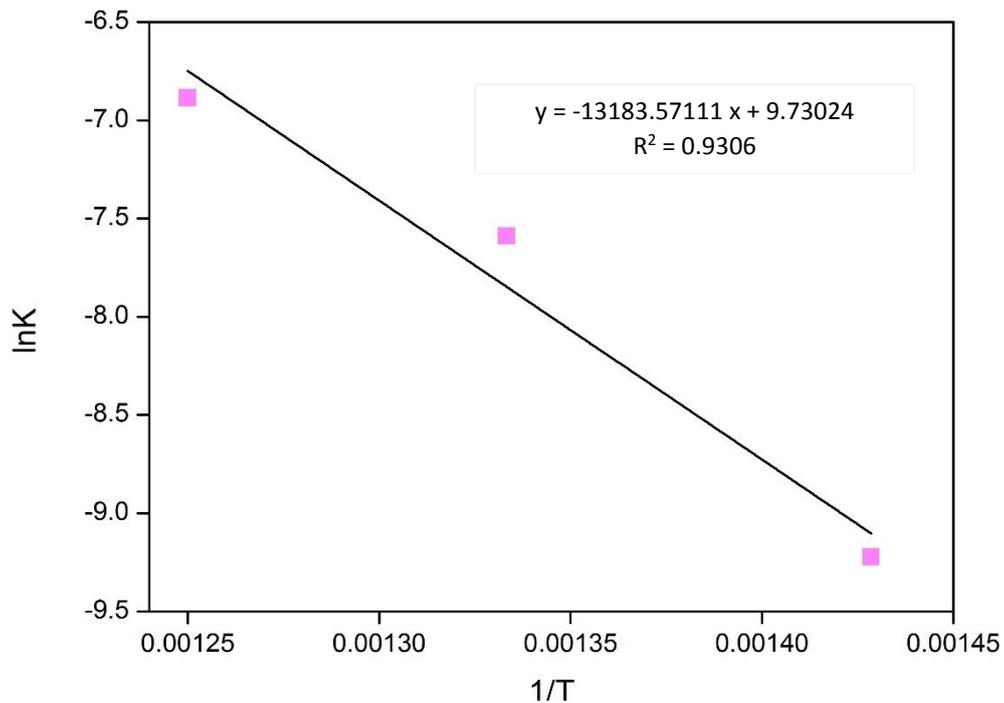
Cabe mencionar que las curvas se separaron en las dos etapas existentes para obtener de manera práctica las pendientes de cada etapa. Las Figuras 3.4 y 3.5 corroboran lo mencionado previamente, para la primera etapa del modelo de Avrami – Erofeev solo se presentan ajustes lineales para las temperaturas de 750 y 800 °C, mientras que para la segunda etapa se logró obtener el ajuste para las cuatro temperaturas. Ambas graficas permiten obtener los valores del parámetro cinético “*n*” y la constante cinética “*K*”, que se resumen en la Tabla 3.1. También se muestran los valores de  $R^2$ , que representan qué tanto se ajustan los datos a la regresión lineal.

**Tabla 3.3.- Parámetros cinéticos del proceso de desorción calculados con el modelo Avrami-Erofeev para el  $Li_4SiO_4$  preparado con escoria de Alto Horno.**

Temperatura de desorción (°C)	Etapa 1			Etapa 2		
	<i>n</i>	<i>K</i> (s <sup>-1</sup> )	$R^2$	<i>n</i>	<i>K</i> (s <sup>-1</sup> )	$R^2$
650	-----	-----	-----	2.9636	2.19E-04	0.9570
700	-----	-----	-----	1.1321	9.86E-05	0.9954
750	0.7113	3.37E-05	0.9833	2.7317	5.05E-04	0.9996
800	0.5855	1.64E-05	0.9059	3.0570	1.02E-03	0.9923

Los resultados obtenidos con el ajuste lineal para cada una de las etapas muestran que los valores de *n* para la primera etapa son menores a 1, lo que significa que el proceso está controlado por los procesos difusivos. En tanto que para la etapa 2 todos los valores son mayores a 1, indicando que dicha etapa está controlada por la formación y crecimiento de cristales del producto, que para este estudio es el  $Li_4SiO_4$ .

Los resultados son congruentes a lo que ocurre en la desorción, pues contrario a la adsorción primero el  $CO_2$  contenido en el adsorbente debe difundirse a través del mismo y una vez difundido se regenerará el silicato de litio inicial. Además, se puede notar que para 650 y 700 °C no existe la etapa 1 debido a que esas temperaturas nos son suficientes para activar la difusión del  $CO_2$ .

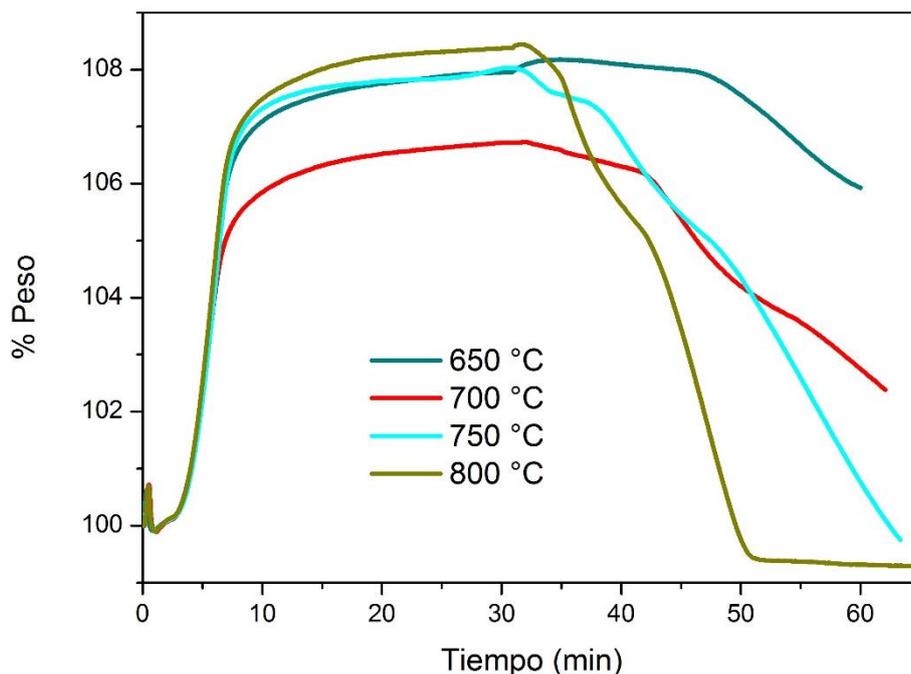


**Figura 3.6.- Datos linealizados con la ecuación de Arrhenius para la etapa 2 del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto horno.**

Una vez obtenidos los valores de  $K$  con diferentes temperaturas de desorción es posible calcular la Energía de activación ( $E_a$ ) del proceso utilizando la ecuación de Arrhenius, como se muestra en la Figura 3.6. Solamente se presenta la linealización para la segunda etapa del proceso (controlada por la formación y crecimiento de cristales), ya que para la primera solo se contaba con dos valores de  $K$ , insuficientes para obtener una buena pendiente (mínimo deben ser tres puntos). La  $E_a$  calculada para esta etapa fue de  $1.07\text{E}+08$  J/mol, es importante mencionar que solo se tomaron en cuenta los puntos para  $T_D$  de 700, 750 y 800 °C, ya que el punto correspondiente a la  $T_D$  de 650 °C estaba fuera de la tendencia lineal (se descartó).

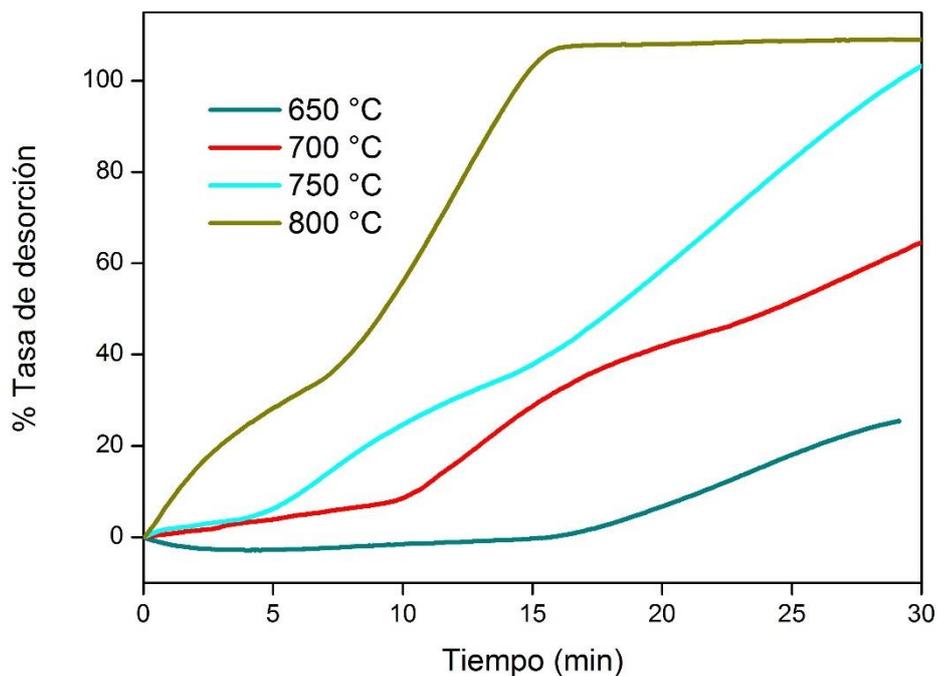
#### *$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ preparado con la escoria Nardo*

A continuación, se presenta el tratamiento de datos para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. La Figura 3.7 muestra las curvas de adsorción/desorción variando la temperatura de desorción (650, 700, 750 y 800 °C). Al igual que en el silicato preparado con la escoria de Alto Horno, en todas las curvas se observa el pequeño salto causado por el cambio de flujo y gas en la corriente gaseosa y que da paso al proceso de desorción.



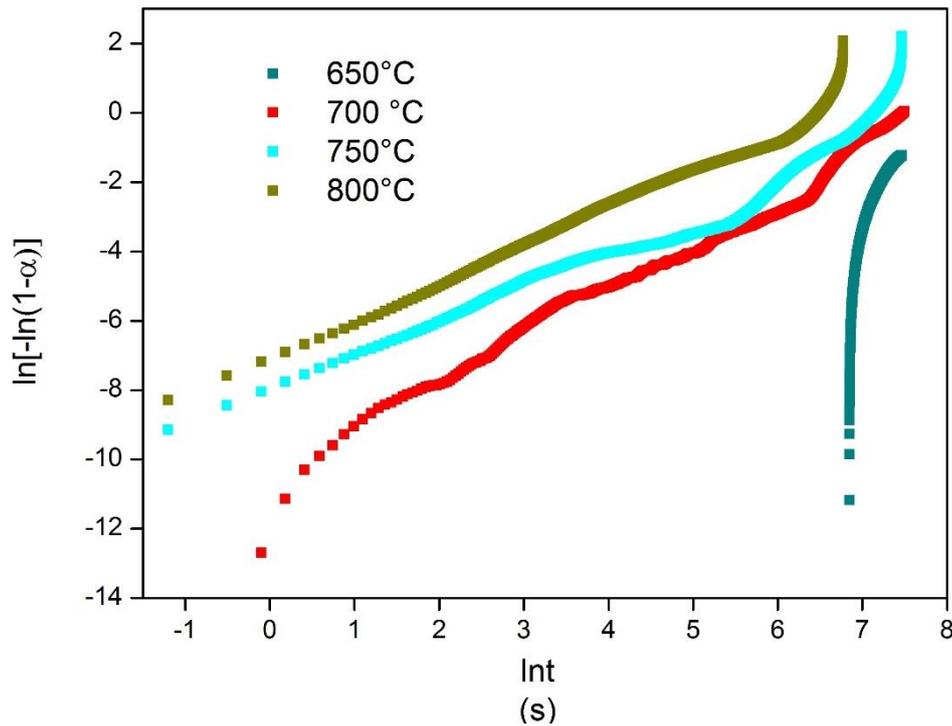
*Figura 3.7.- Curvas de adsorción / desorción obtenidas por análisis termogravimétrico para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo.*

A la  $T_D$  de 650 °C se encontró la desorción más baja, sin embargo, a 700 °C ocurre la menor ganancia de peso al momento de la adsorción, en comparación con las otras temperaturas, pero si logra una desorción un tanto mayor que a 650 °C. En tanto, para las  $T_D$  750 y 800 °C se logró una desorción de  $\text{CO}_2$  completa, inclusive se observa pérdida de peso del material inicial.



*Figura 3.8.- Tasas de desorción de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo.*

En la Figura 3.8 se puede observar que, después de transcurridos los 30 minutos del proceso, el porcentaje de desorción más bajo ocurrió a 650 °C con un 25.35%, seguido de un poco más del doble a 700 °C con el 64.61%. Mientras tanto, para las temperaturas de 750 y 800 °C se alcanzaron desorciones mayores al 100%, 103.19% y 109.02%, respectivamente. Esta pérdida de peso puede asociarse a la descomposición del adsorbente inicial por sublimación de litio a temperaturas mayores a 700 °C. Estas tasas de desorción también fueron calculadas con la ec. (2.1).



*Figura 3.9.- Datos experimentales ajustados al modelo cinético Avrami – Erofeev para Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria Nardo.*

La Figura 3.9 muestra las gráficas obtenidas al ajustar los datos experimentales al modelo de Avrami – Erofeev para la desorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria Nardo. En este caso, solo la curva de la T<sub>D</sub> de 650 °C no presenta la primera etapa. Las otras tres temperaturas presentan el punto inflexión aproximadamente a los 9 y 7 minutos de iniciado el proceso a 700 y 800 °C, respectivamente, y a los 4 minutos cuando la T<sub>D</sub> es 750 °C. Asimismo, es de destacar que las curvas de dichas temperaturas son parecidas en forma y tendencia.

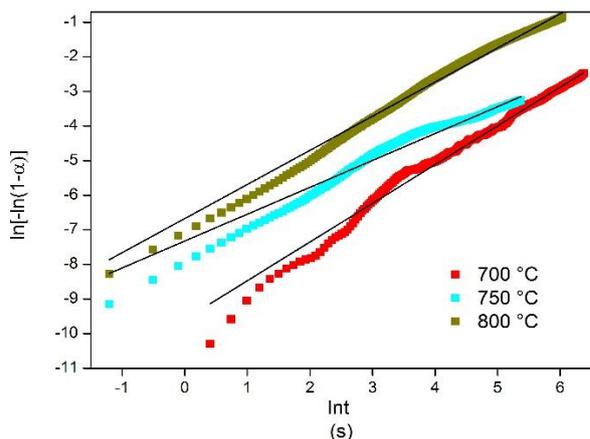


Figura 3.10.- Ajuste lineal de la primera etapa de desorción para tres temperaturas diferentes.

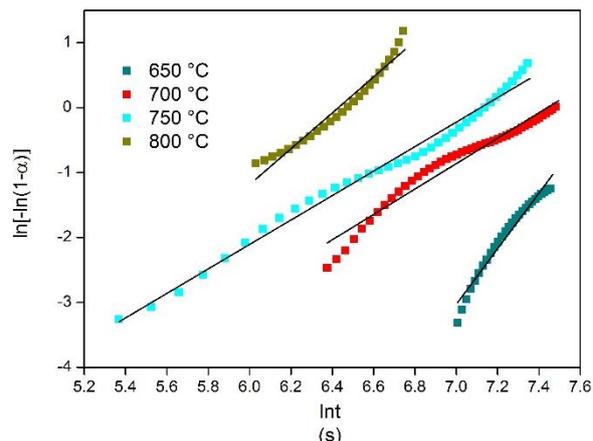


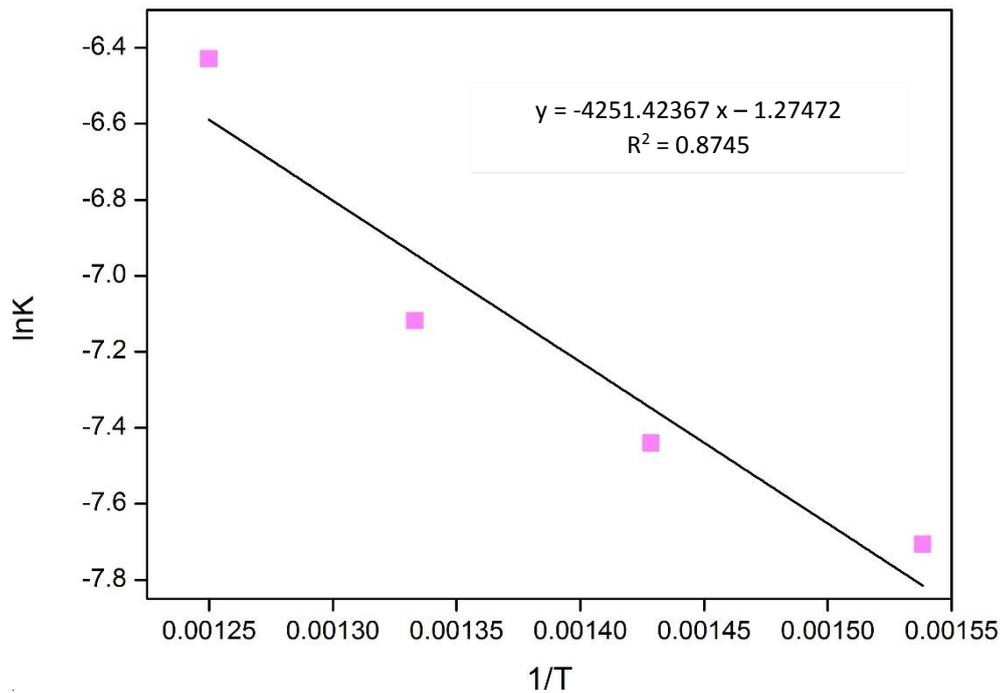
Figura 3.11.- Ajuste lineal de la segunda etapa de desorción para cuatro temperaturas diferentes.

Al igual que con el material anterior, se separaron ambas etapas en gráficos independientes para ajustar linealmente cada una de ellas y se presentan en las Figuras 3.10 y 3.11. Se puede observar que no se presenta la etapa 1 cuando la  $T_D$  es 650 °C, a diferencia de la etapa 2 visible en todas las temperaturas. De esta manera, se calculan los valores de  $n$  y  $K$  concentrados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.4.- Parámetros cinéticos del proceso de desorción calculados con el modelo Avrami-Erofeev para el  $Li_4SiO_4$  preparado con escoria Nardo.

Temperatura de desorción (°C)	Etapa 1			Etapa 2		
	$n$	$K (s^{-1})$	$R^2$	$n$	$K (s^{-1})$	$R^2$
650	-----	-----	-----	4.2837	4.49E-04	0.9705
700	1.1194	1.89E-04	0.9920	1.9549	5.86E-04	0.9590
750	0.7772	8.05E-05	0.9668	1.8849	8.10E-04	0.9870
800	0.9863	1.14E-03	0.9888	2.7654	1.61E-03	0.9576

Los resultados calculados mostraron que en la etapa 1 los valores de  $n$  son menores a 1 para  $T_D = 750$  y  $800$  °C, mientras que a  $700$  °C resultó mayor a 1, debido a que dicha temperatura no es la suficiente para que comience la difusión del  $CO_2$  a través del material adsorbente. En contraste, en la segunda etapa todos los valores son mayores a 1, confirmando que dicha etapa está gobernada por la formación y crecimiento de los cristales de producto ( $Li_4SiO_4$ ).



*Figura 3.12.- Datos linealizados con la ecuación de Arrhenius para la etapa 2 del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo.*

De igual manera, se calculó la  $E_a$  para este silicato con la ecuación de Arrhenius como se muestra en la Figura 3.12. Se obtuvo una  $E_a$  de  $3.45\text{E}+07$  J/mol, siendo una diferencia significativa en comparación con el silicato preparado con la escoria de Alto horno. Únicamente se tomó en cuenta la etapa 2, ya que los datos correspondientes a la etapa 1 no tenían buen ajuste lineal,  $R^2$  daba un valor negativo.

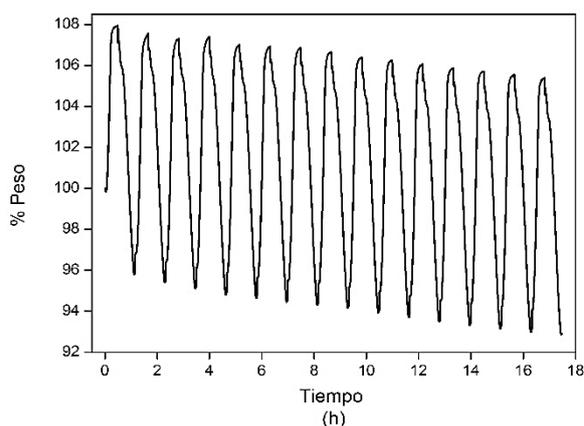
Como se mencionó anteriormente, la energía de activación del silicato preparado con la escoria de Alto Horno es mayor que la obtenida del silicato preparado con la escoria Nardo, es decir, será mucho más difícil regenerar el primer silicato en comparación con el segundo silicato aun cuando los experimentos se realizaron a las mismas  $T_D$ .

### 3.1.2 Ciclos consecutivos de adsorción/desorción

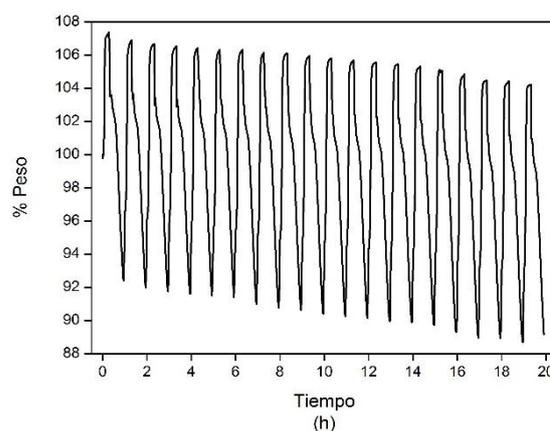
Para este apartado se utilizaron datos experimentales termogravimétricos de 20 ciclos consecutivos de adsorción/desorción de los  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparados con las dos escorias, con 5 y 20% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa durante la adsorción y atmósfera de  $\text{N}_2$  en la desorción. Se estudió la cinética del proceso de desorción en los ciclos 2, 5, 10 y 20. Como se verá más adelante, se descartó el primer ciclo ya que la desorción es mucho mayor a la adsorción y el sistema se va estabilizando conforme avanzan los ciclos.

### *Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria de Alto Horno*

En el experimento de la escoria de Alto Horno con 5% de CO<sub>2</sub> solamente se obtuvieron 15 ciclos de los 20 programados, ya que el equipo presentó un error de programación para los ciclos posteriores. Para la concentración de CO<sub>2</sub> de 20% si se obtuvieron datos para los 20 ciclos de estudio. La adsorción se llevó a cabo a 650 °C durante 20 minutos y la desorción durante 30 minutos a 750°C en flujo de N<sub>2</sub>.



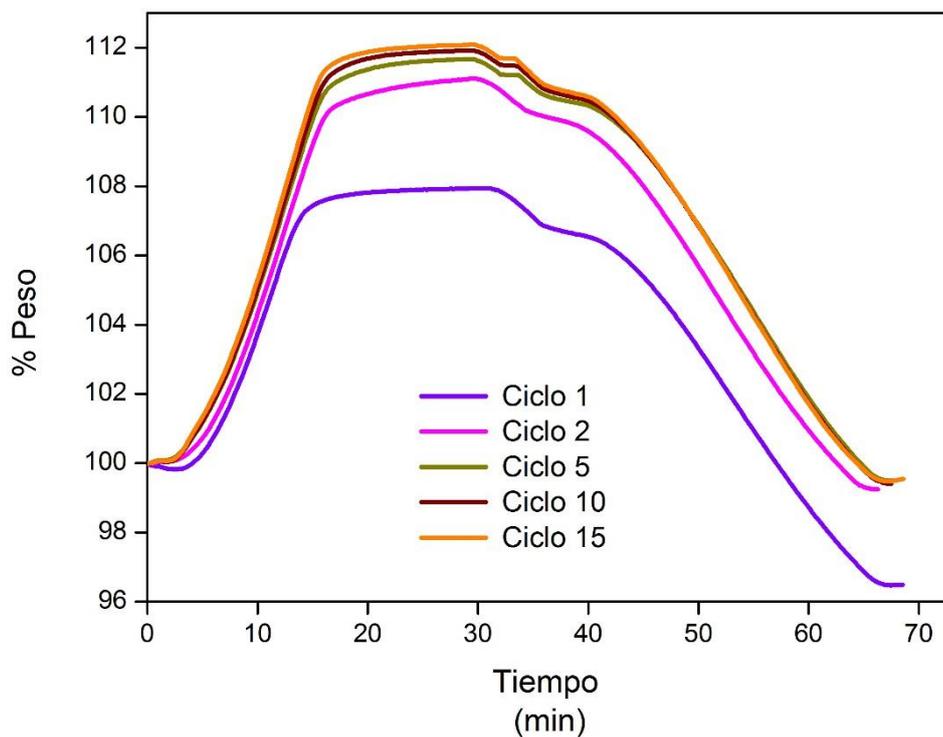
**Figura 3.13.- Ciclos de adsorción/desorción del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 5% de CO<sub>2</sub>, desorción: N<sub>2</sub>.**



**Figura 3.14.- Ciclos de adsorción/desorción del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 20% de CO<sub>2</sub>, desorción: N<sub>2</sub>.**

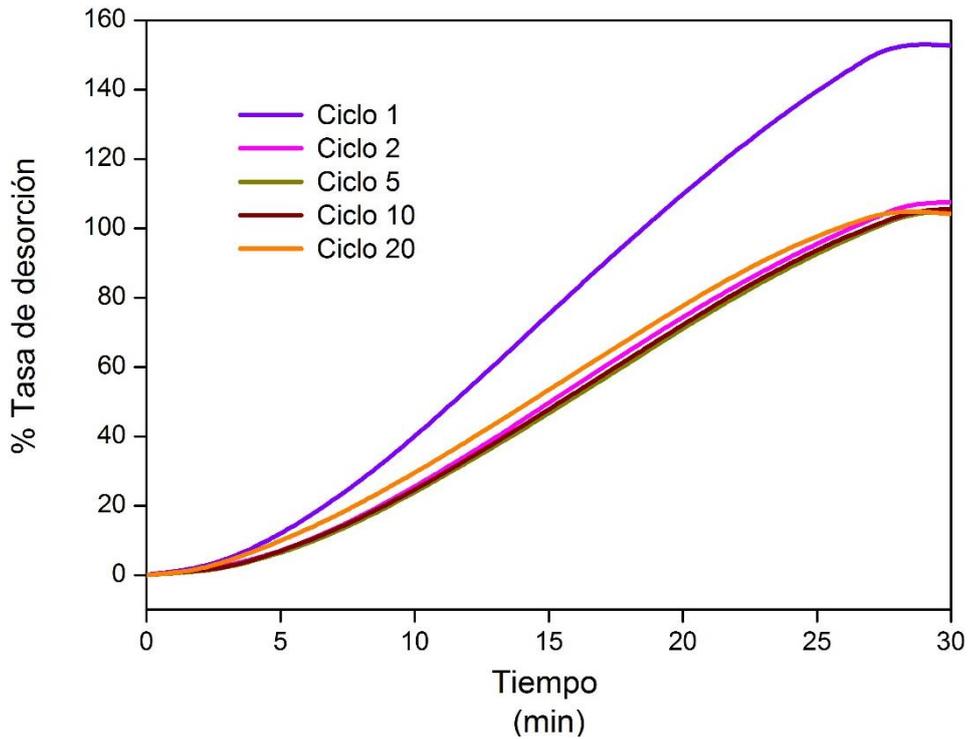
Las Figuras 3.13 y 3.14 muestran los 15 y 20 ciclos de adsorción/desorción del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria de Alto Horno con 5 y 20% de CO<sub>2</sub>, respectivamente. Se destaca que en ambas graficas la captura máxima fue en el ciclo uno y conforme los ciclos pasan va disminuyendo, sin embargo, no es tan significativa la diferencia en cada uno de ellos. Asimismo, se observa que la desorción más alta ocurrió en el ciclo uno con una pérdida de peso mayor al 40% del peso inicial.

De igual manera que en la sección anterior, se graficó el *tiempo vs %peso* para los ciclos 1, 2, 5, 10 y 15 (Figura 3.15), y posteriormente se calculó del porcentaje de desorción.



*Figura 3.15.- Curvas de adsorción/desorción obtenidas por análisis termogravimétrico para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción con 5% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa.*

Las curvas pertenecientes a los ciclos 1, 2, 5, 10 y 15, con 5% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa, coinciden en forma y tendencia, salvo una notable diferencia en el primer ciclo, donde la adsorción es del casi del 8% peso y en la desorción hay pérdida de peso de hasta el 4% peso. Así mismo, los ciclos posteriores adsorben cantidades mayores con respecto al ciclo 1 y alcanzan una desorción más que completa, es decir, todo el  $\text{CO}_2$  adsorbido se desorbe.



*Figura 3.16.- Tasas de desorción de CO<sub>2</sub> para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto horno. Adsorción: 5% de CO<sub>2</sub>.*

La Figura 3.16 representa el porcentaje de desorción para cada ciclo. Todos los ciclos son prácticamente iguales en forma y tendencia. La tasa de desorción en el ciclo 1 fue de 152.78%, valor mucho mayor a la adsorción que puede deberse a la estabilización del sistema, por lo que se descartó en los cálculos posteriores. A partir del ciclo 2 y hasta el 15, el comportamiento es prácticamente igual, se obtuvieron desorciones de 107.53, 104.80, 105.48 y 104.22% respectivamente, una diferencia demasiado pequeña entre ellos. Por lo tanto, podemos afirmar que el material es estable durante varios ciclos consecutivos de adsorción/desorción.

Así mismo, se calcularon los parámetros cinéticos de acuerdo al modelo Avrami – Erofeev a partir de la gráfica de  $\ln t$  vs  $\ln [-\ln (1-\alpha)]$  como se muestra a continuación:

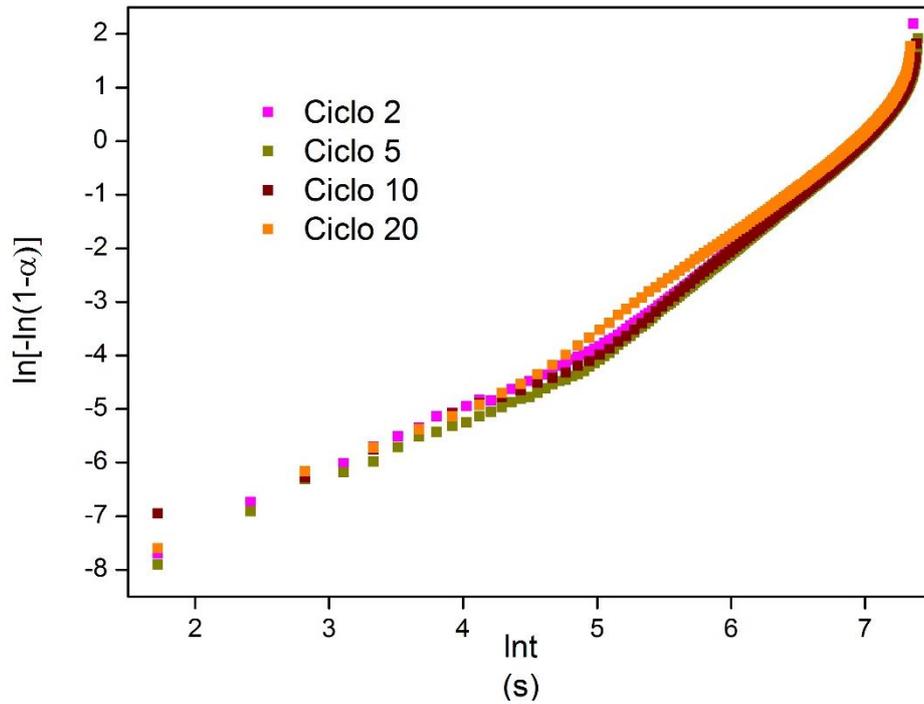


Figura 3.17.- Datos experimentales ajustados al modelo cinético Avrami - Erofeev.

Al graficar los datos del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria de Alto Horno se puede observar en la Figura 3.17 que en los cuatro ciclos estudiados se encontraron las dos etapas del modelo cinético, se parecen en forma y tendencia al estar casi una sobre la otra y tienen el punto de inflexión aproximadamente a los dos minutos de iniciado el proceso de desorción para los ciclos 5 y 10, mientras que para el ciclo 2 y 15 es a los 3 y 0.90 minutos respectivamente.

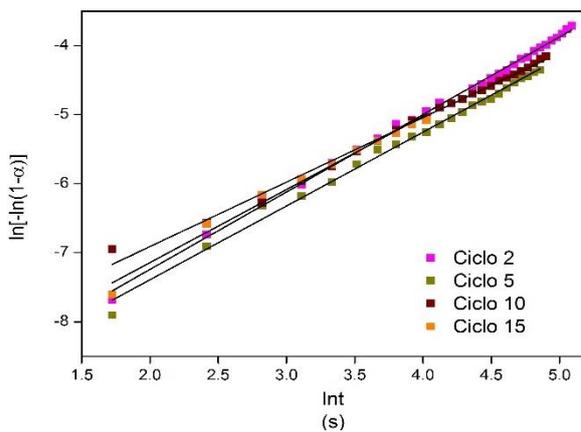


Figura 3.18.- Ajuste lineal de la primera etapa de desorción para cuatro ciclos diferentes.

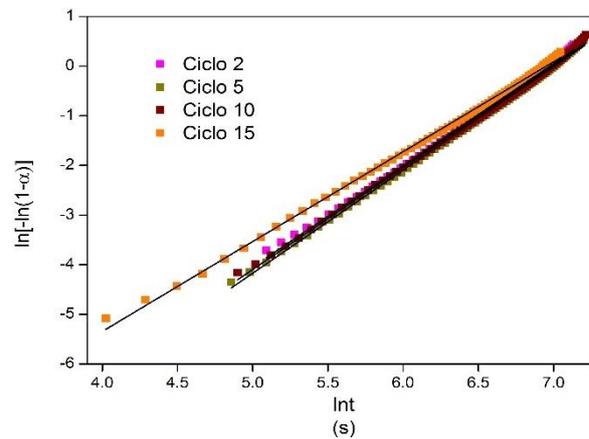


Figura 3.19.- Ajuste lineal de la segunda etapa de desorción para cuatro ciclos diferentes.

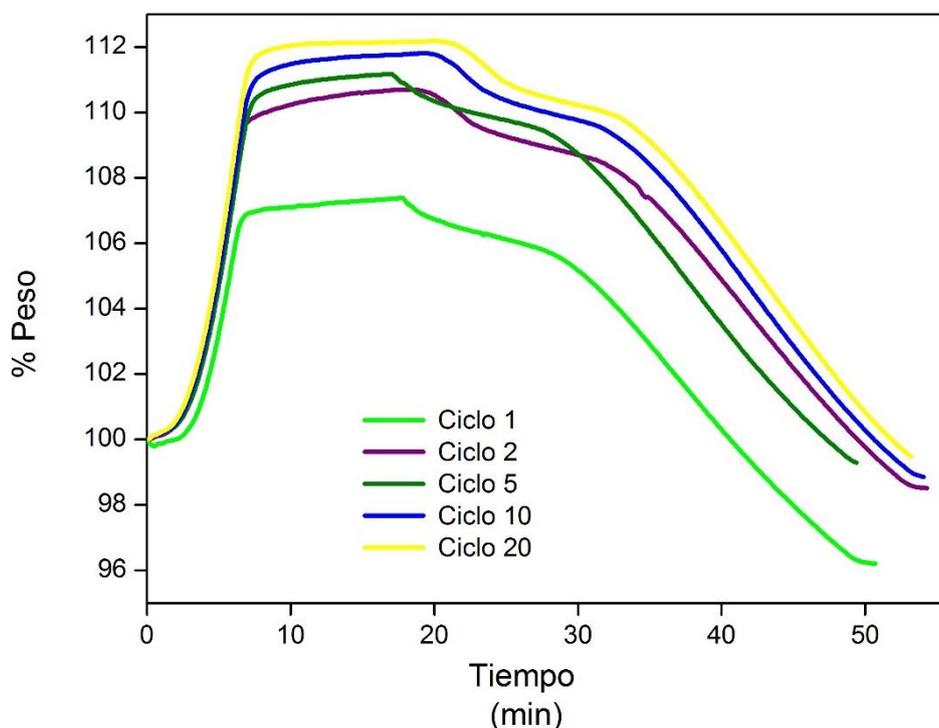
Las Figuras 3.18 y 3.19 presentan las dos etapas existentes ahora separadas en gráficos distintos para su linealización. Posteriormente se calcularon los parámetros cinéticos para cada etapa y se informan en la Tabla 3.3:

*Tabla 3.5.- Parámetros cinéticos del proceso de desorción calculados con el modelo Avrami-Erofeev para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 5% de  $\text{CO}_2$ .*

Ciclo	Etapa 1			Etapa 2		
	n	K (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	K (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2	1.1224	2.13E-04	0.9965	2.0487	9.34E-04	0.9985
5	1.0692	1.34E-04	0.9932	2.0808	9.06E-04	0.9988
10	0.9340	8.27E-05	0.9929	2.0601	9.21E-04	0.9983
15	1.0603	1.60E-04	0.9864	1.8111	9.56E-04	0.9986

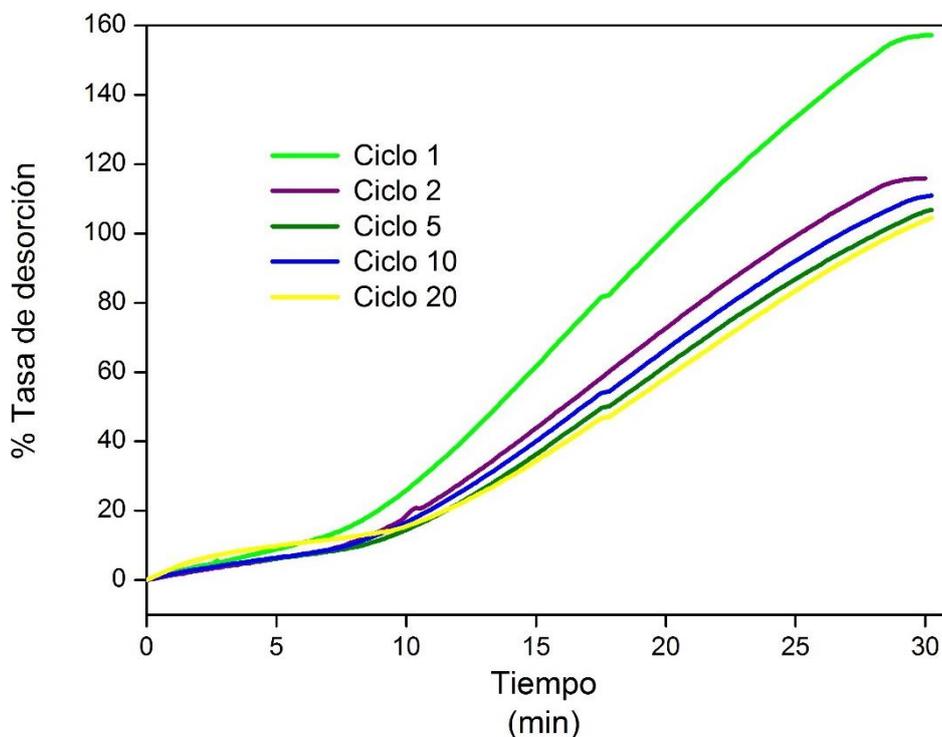
En dicha tabla se puede observar que solamente el ciclo 10 cumple con lo esperado teóricamente: en la etapa 1 el valor de  $n$  es menor a 1 y corresponde a que dicha etapa está controlada por la difusión del  $\text{CO}_2$  desde el seno de la partícula y por ende la etapa 2 estará controlada por el crecimiento y formación de los cristales del producto, es decir, la regeneración del material adsorbente. Mientras que para los otros ciclos (2, 5 y 15), en ambas etapas  $n$  tiene un valor mayor a 1 (aunque bastante cercano a 1), controlada únicamente a la formación del producto.

Para el caso de la desorción cuando la adsorción se realizó con el 20% de  $\text{CO}_2$  en el mismo material se presentó lo siguiente:



*Figura 3.20.- Curvas de adsorción/desorción obtenidas por análisis termogravimétrico para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción con 20% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa.*

En la Figura 3.20 se observa que el primer ciclo adsorbió menor cantidad que los otros ciclos y desorbió casi un 50% más puesto que aún no se estabilizaba el sistema. Los ciclos posteriores no se diferencian mucho en el porcentaje adsorbido y desorbido, sin embargo, desorbieron todo el CO<sub>2</sub> adsorbido inicialmente.



**Figura 3.21.- Tasas de desorción de CO<sub>2</sub> para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 20% de CO<sub>2</sub>.**

La Figura 3.21 muestra las curvas del porcentaje de desorción cuando el porcentaje de CO<sub>2</sub> durante la adsorción es del 20%. Se puede observar que para los ciclos 2, 5, 10 y 20 la tendencia es la misma y la diferencia entre ellas es pequeña siendo los porcentajes de desorción de 115.84, 106.72, 110.90 y 104.52%.

Comparando el comportamiento de desorción para las dos concentraciones de CO<sub>2</sub> en la corriente adsorción, las tasas de desorción fueron mayores con la concentración de 20% de CO<sub>2</sub>, se logró una desorción mayor al 104%, aún en el ciclo 20. Mientras que cuando la adsorción se realizó con 5% de CO<sub>2</sub> el porcentaje de desorción disminuyó un 10%. Además, al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> en la adsorción, el inicio de la desorción también se desplazó a tiempos casi cuatro veces mayores que con 5% de CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa.

Luego de realizar el cálculo de  $\ln [-\ln (1-\alpha)]$  se obtuvo la gráfica de la Figura 3.22, se identificaron las etapas del modelo cinético y se determinaron los valores de los parámetros y cinéticos.

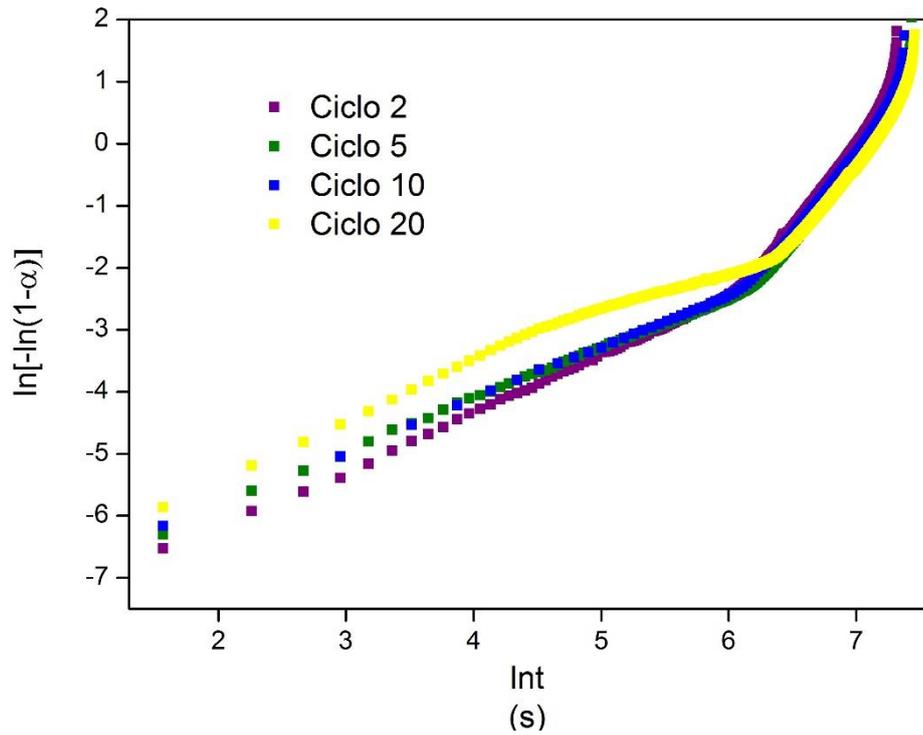


Figura 3.22.- Datos experimentales ajustados al modelo cinético Avrami – Erofeev.

Como se observa en la Figura 3.22 el cambio de pendiente para los ciclos 2, 5 y 10 se da aproximadamente a los nueve minutos de iniciado el proceso de desorción, en tanto que para el ciclo 20 aparece un poco después (10 minutos).

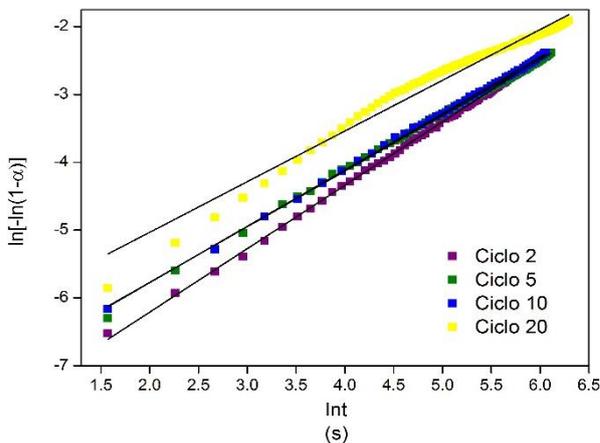


Figura 3.23.- Ajuste lineal de la primera etapa de desorción para cuatro ciclos diferentes.

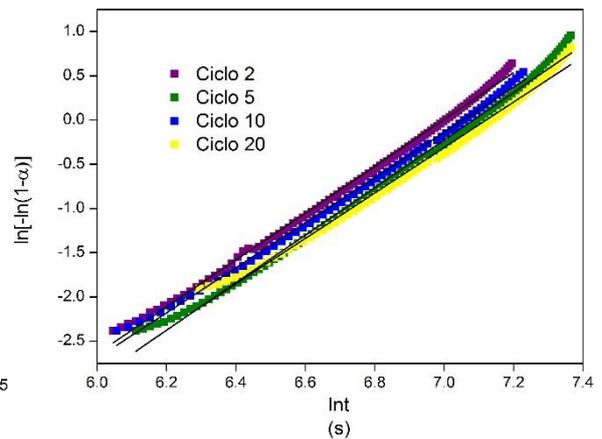


Figura 3.24.- Ajuste lineal de la segunda etapa de desorción para cuatro ciclos diferentes.

En las Figuras 3.23 y 3.24, se encuentran las curvas de la primera y segunda etapa del proceso de desorción graficadas por separado para ajustarlas linealmente. Se obtuvo un buen ajuste lineal y con la ecuación de las rectas se calcularon los valores de  $n$ ,  $K$  y  $R^2$  presentados en la Tabla 3.4.

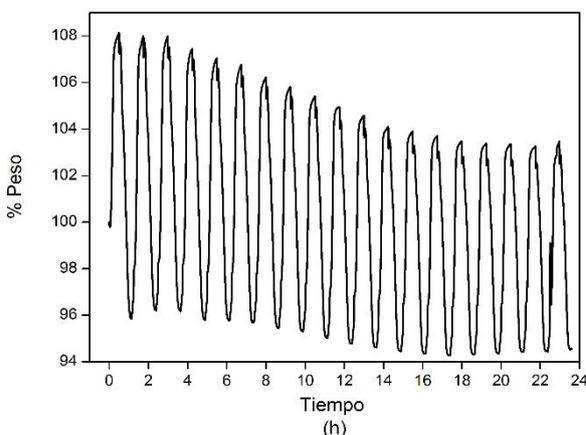
**Tabla 3.4.- Parámetros cinéticos del proceso de desorción calculados con el modelo Avrami-Erofeev para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$ .**

Número de ciclo	Etapa 1			Etapa 2		
	n	K ( $\text{s}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	n	K ( $\text{s}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
2	0.9358	1.77E-04	0.9993	2.6476	9.14E-04	0.9975
5	0.8220	1.20E-04	0.9984	2.6865	8.38E-04	0.9948
10	0.8319	1.30E-04	0.9994	2.5523	8.63E-04	0.9972
20	0.7472	1.60E-04	0.9745	2.5690	8.08E-04	0.9923

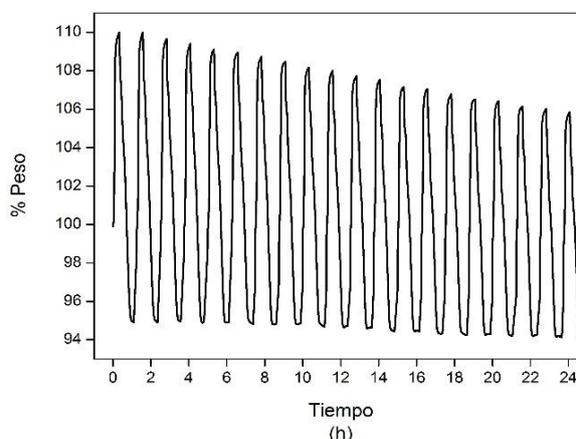
De acuerdo al modelo Avrami – Erofeev cuando la adsorción se realiza con el 20% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa, los valores de  $n$  para la primera etapa son menores a 1 y los de la segunda etapa mayores a 1. La  $K$  de ambas etapas se mantuvo en el mismo orden de magnitud para los cuatro ciclos estudiados, además de que la diferencia entre ellos es pequeña.

***$\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo***

Para el caso de los experimentos realizados al silicato preparado con la escoria Nardo, se obtuvieron 19 ciclos con 5% de  $\text{CO}_2$  y 20 ciclos con 20% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa de la adsorción. De igual manera, los ciclos evaluados se llevaron a las mismas condiciones de adsorción a 650 °C durante 20 minutos y desorción a 750 °C durante 30 minutos.



**Figura 3.25.- Ciclos de adsorción/desorción del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 5% de  $\text{CO}_2$ , desorción:  $\text{N}_2$ .**

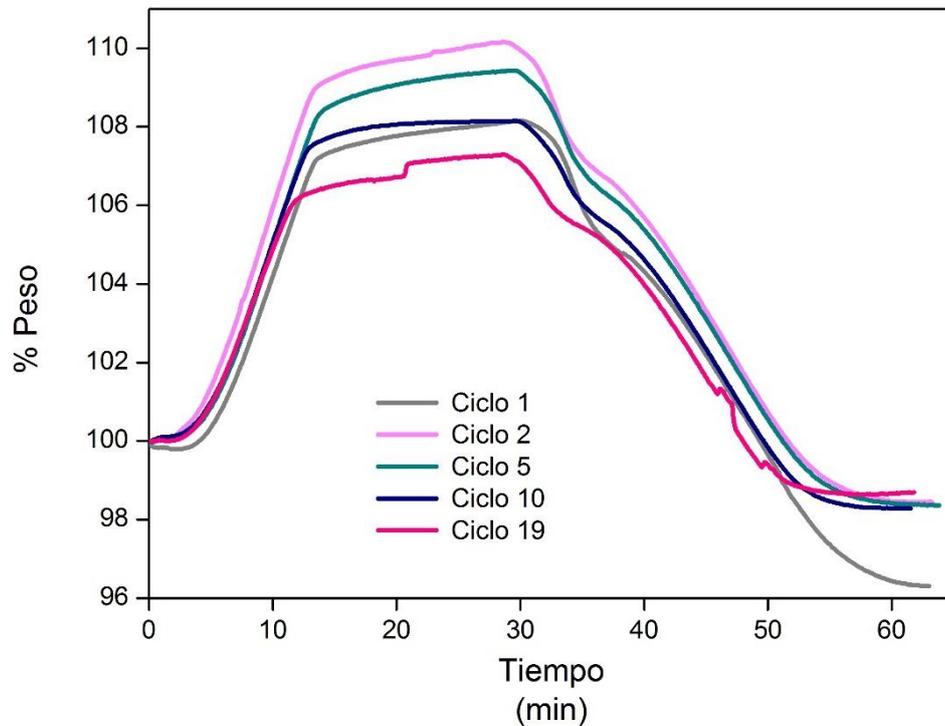


**Figura 3.26.- Ciclos de adsorción/desorción del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$ , desorción:  $\text{N}_2$ .**

Las Figuras 3.25 y 3.26 representan los 19 y 20 ciclos de adsorción/desorción del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo con 5 y 20% de  $\text{CO}_2$ , respectivamente. En la primera gráfica se observa un comportamiento desigual, conforme los ciclos pasan la adsorción disminuye y la desorción aumenta. En contraste a la segunda gráfica los ciclos van completamente a la baja en adsorción y la desorción se mantiene casi estable con muy poca diferencia entre cada ciclo. Además, con ambas

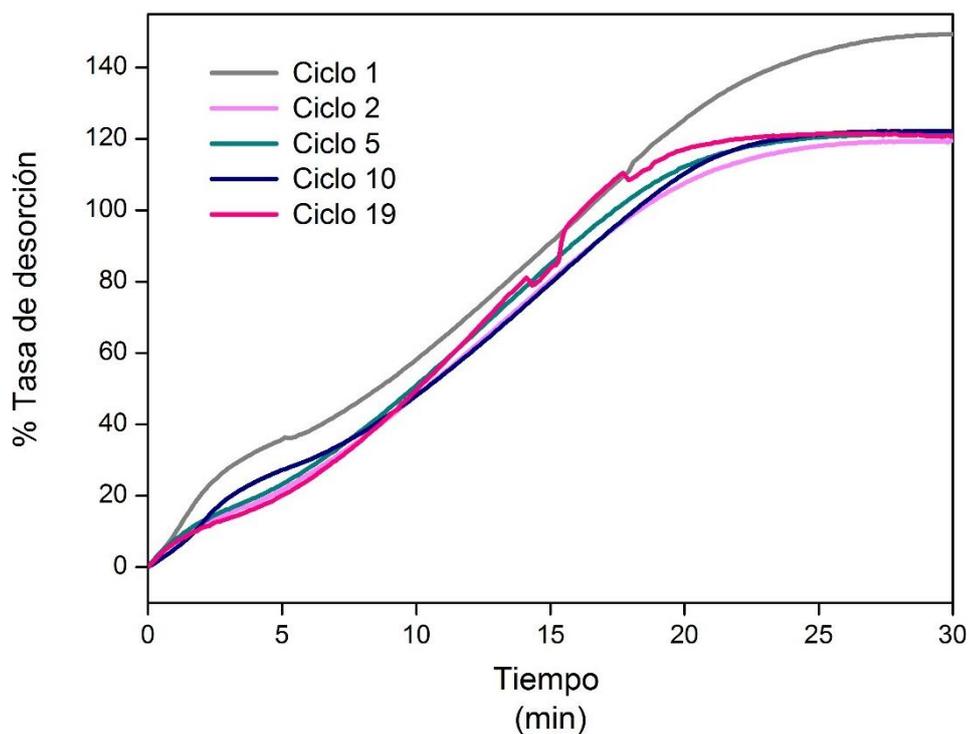
concentraciones la adsorción más alta ocurrió en el ciclo uno, al igual que la desorción fue más significativa al obtener una pérdida de peso de aproximadamente el 40% del peso inicial.

Después de graficar el *tiempo vs %peso* se obtuvo lo mostrado en la Figura 3.27:



*Figura 3.27.- Curvas de adsorción/desorción obtenidas por análisis termogravimétrico para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Adsorción con 5% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa.*

Las cuatro curvas de la figura anterior pertenecientes a los ciclos 1,2, 5, 10 y 19 con 5% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa de adsorción hacen notar a simple vista que el ciclo que más adsorbió  $\text{CO}_2$  fue el 2 y el más desorbió fue el ciclo 1. Todos los ciclos alcanzaron una desorción más que completa y puede señalarse, que conforme se avanza en los ciclos disminuye la adsorción de  $\text{CO}_2$  y la desorción se mantiene en el mismo rango.



*Figura 3.28.- Tasas de desorción de CO<sub>2</sub> para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 5% de CO<sub>2</sub>.*

La Figura 3.28 muestra las tasas de desorción calculadas para cada ciclo. El porcentaje más alto correspondió al ciclo 1 con 149.36% debido a que el sistema se está estabilizando, también se descartó para las gráficas posteriores. Los ciclos 2, 5, 10 y 19 presentaron diferencias mínimas en los porcentajes de desorción, siendo 119.60, 121.78, 122.28 y 120.63%, respectivamente.

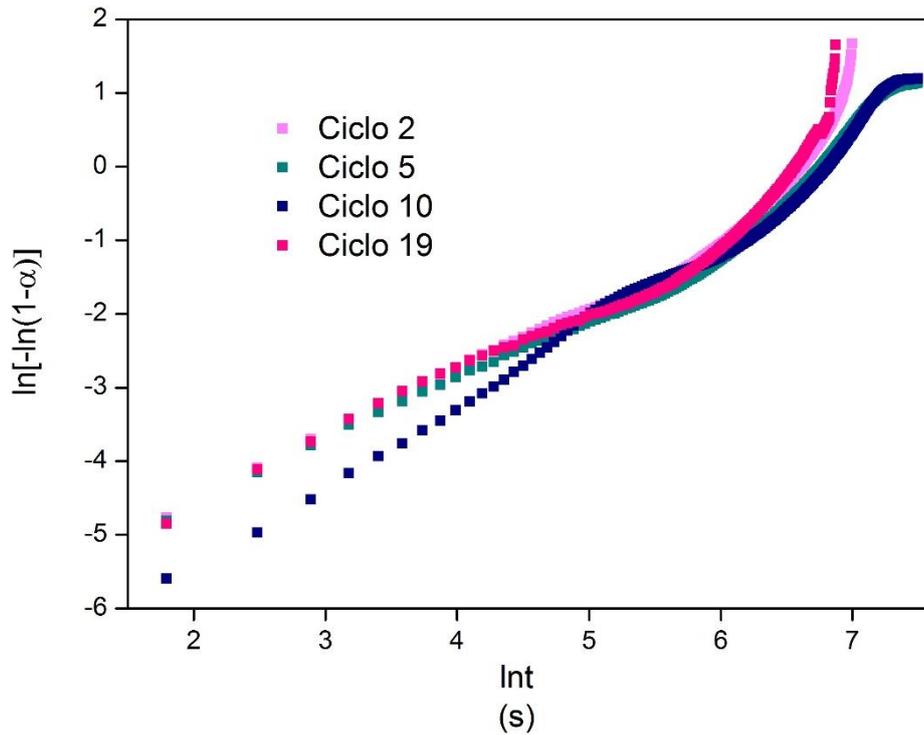


Figura 3.29.- Datos experimentales ajustados al modelo cinético Avrami – Erofeev.

Al ajustar los datos experimentales al modelo de estudio (Figura 3.29), los cuatro ciclos presentaron las dos etapas del modelo cinético Avrami – Erofeev, con puntos de inflexión cercanos a los cinco minutos para los ciclos 2, 5 y 19, mientras que para el ciclo 10 el punto de inflexión fue llegando a los seis minutos de iniciada desorción. Además, se destaca que las curvas de los ciclos 2 y 19 son parecidas en forma y tendencia, del mismo modo que las curvas de los ciclos 5 y 10.

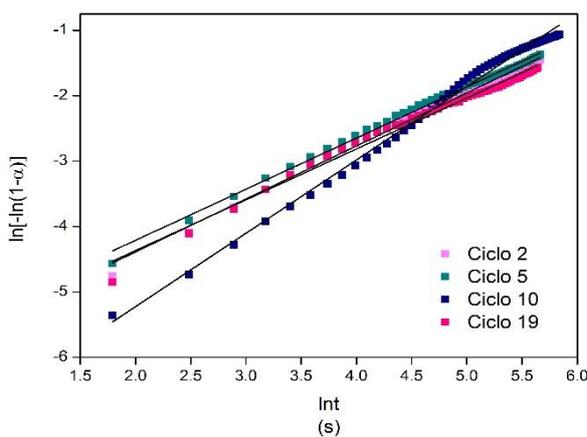


Figura 3.30.- Ajuste lineal de la primera etapa de desorción para cuatro ciclos diferentes.

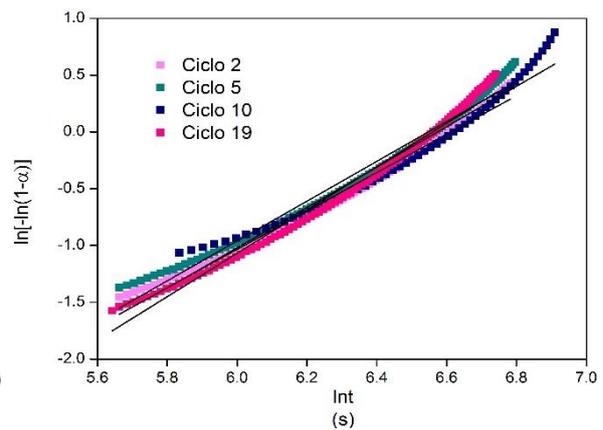


Figura 3.31.- Ajuste lineal de la segunda etapa de desorción para cuatro ciclos diferentes.

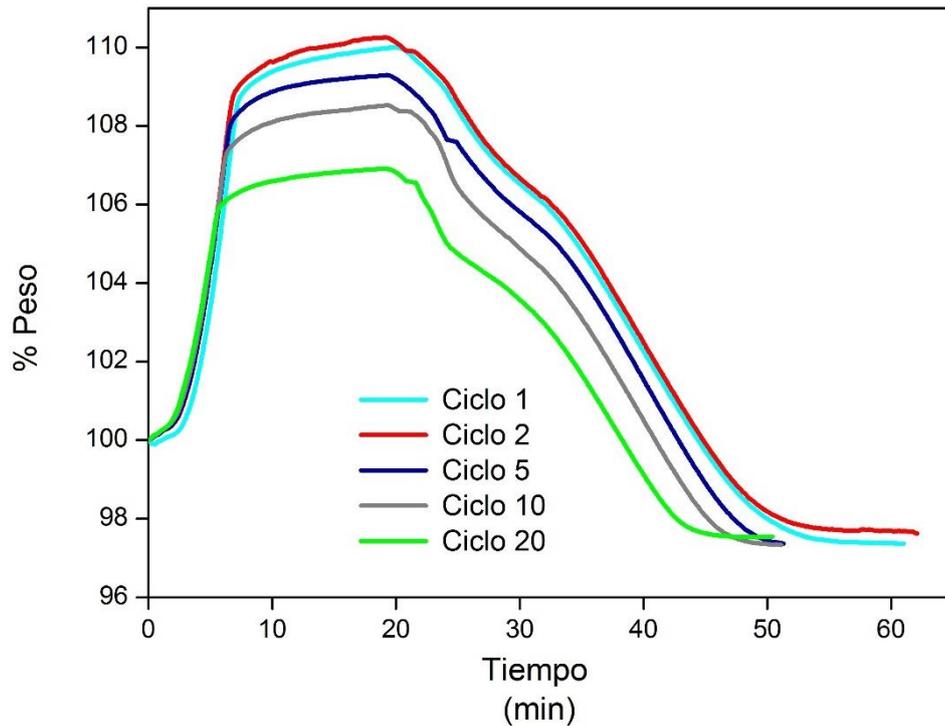
El ajuste lineal de las dos etapas se muestra en las Figuras 3.30 y 3.31. Para la primera etapa, las pendientes para los ciclos 2, 5 y 19 presentan un buen ajuste lineal, contrario al ciclo 10 que presenta una pequeña curva. Los parámetros cinéticos obtenidos se presentan en la Tabla 3.5:

*Tabla 3.5.- Parámetros cinéticos del proceso de desorción calculados con el modelo Avrami-Erofeev para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 5% de  $\text{CO}_2$ .*

Número de ciclo	Etapa 1			Etapa 2		
	n	K ( $\text{s}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	n	K ( $\text{s}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
<b>2</b>	0.8106	6.02E-04	0.9943	1.6914	1.34E-03	0.9863
<b>5</b>	0.7820	6.20E-04	0.9954	1.7538	1.43E-03	0.9817
<b>10</b>	1.1221	1.28E-03	0.9937	1.7778	1.39E-03	0.9608
<b>19</b>	0.7772	4.90E-04	0.9876	1.9083	1.41E-03	0.9835

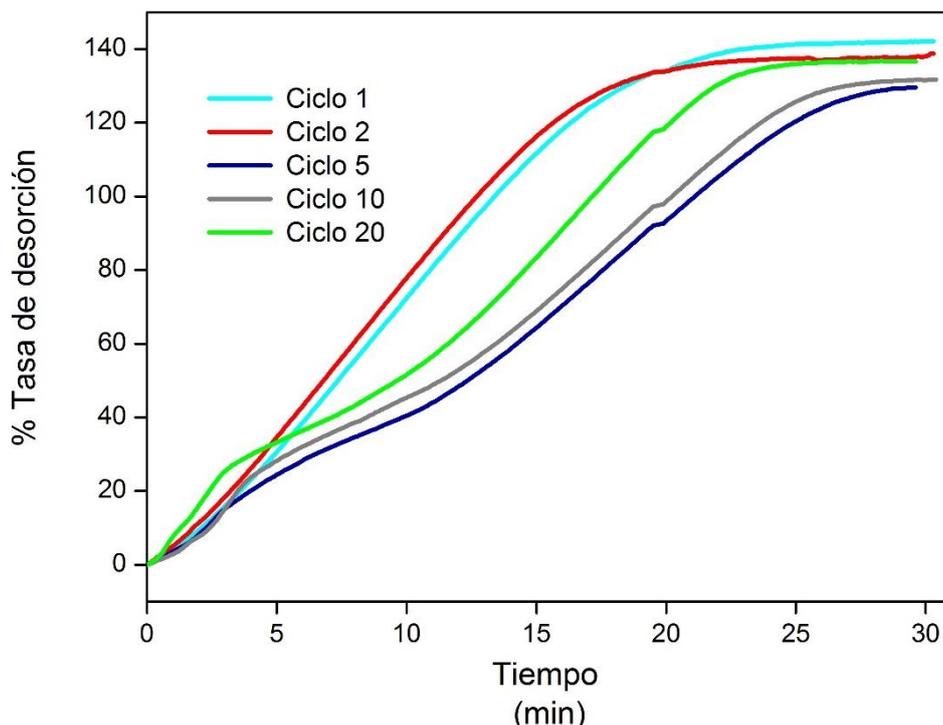
La tabla anterior resume los valores calculados de los parámetros cinéticos del modelo Avrami - Erofeev, los cuales son congruentes a lo que dicho modelo propone. En la etapa 1 las  $n$  son menores a 1 en los ciclos 2, 5 y 19 indicando que dicha etapa está controlada por los procesos difusivos del  $\text{CO}_2$ . Por su parte, los valores de  $n$  para la etapa 2 son mayores que 1, coincidiendo en que esa etapa está controlada por el crecimiento y formación de los cristales de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Los valores de  $K$  son parecidos y se mantienen en el mismo orden de magnitud.

Finalmente, para el estudio de la desorción en el experimento del mismo silicato, cambiando la concentración en la adsorción de 20% de  $\text{CO}_2$  se obtuvo lo siguiente:



*Figura 3.32.- Curvas de adsorción/desorción obtenidas por análisis termogravimétrico para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa.*

La Figura 3.32 muestra los ciclos de adsorción/desorción evaluados para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Según lo obtenido, el ciclo que más adsorbió fue el 2 con 10%, colocándose casi de la misma forma que el ciclo 1, tanto en adsorción como en desorción. En contraste, el que menos adsorbió fue el ciclo 20. Como en figuras anteriores, a medida que avanzan los ciclos el sistema se estabiliza, de este modo, todos los ciclos muestran un comportamiento parecido alcanzando una desorción más que completa.



*Figura 3.33.- Tasas de desorción de CO<sub>2</sub> para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria Nardo. Adsorción: 20% de CO<sub>2</sub>.*

Como se puede observar en la Figura 3.33, el ciclo 1 tuvo el mayor porcentaje de desorción con un 142.09% debido a que el sistema no se había estabilizado, sin embargo, la desorción en el resto de los ciclos no estuvo tan alejada, presentando porcentajes de 138.75, 129.59, 131.71 y 136.56% (2, 5, 10 y 20, respectivamente).

Del mismo modo que el silicato preparado con la escoria de Alto Horno, al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa de adsorción, el porcentaje de desorción aumentó en todos los ciclos evaluados. Con una concentración de 5% de CO<sub>2</sub> las tasas de desorción fueron de un poco más del 115% y aumentaron aproximadamente un 15% con una concentración de 20% de CO<sub>2</sub>.

Al ajustar al modelo cinético Avrami – Erofeev se obtuvo la gráfica presentada en la Figura 3.34.

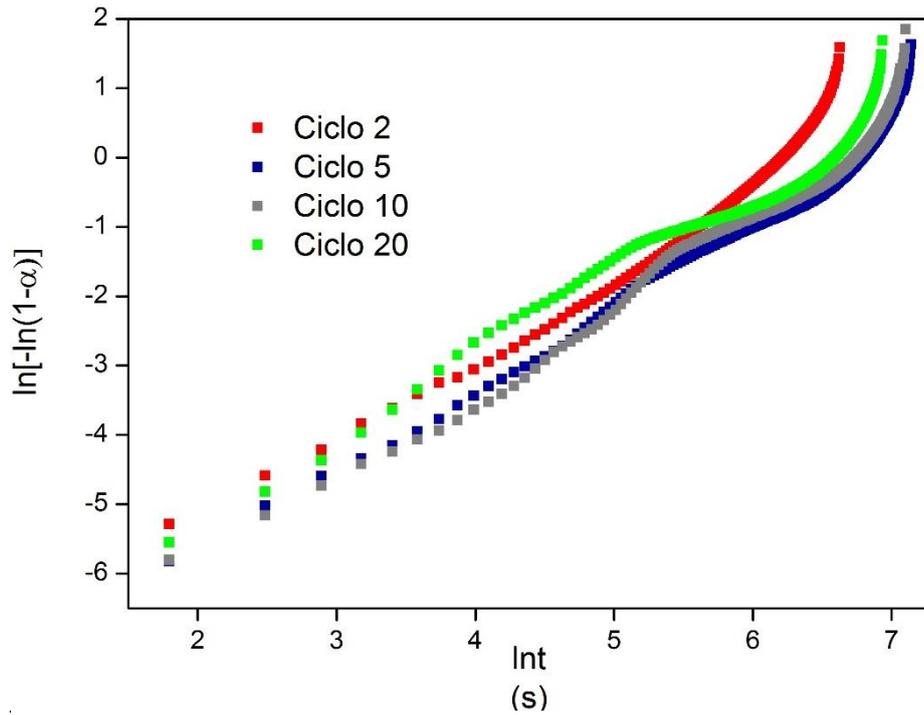


Figura 3.34.- Datos experimentales ajustados al modelo cinético Avrami – Erofeev.

Las curvas obtenidas con el modelo cinético exhibieron que los ciclos 5, 10 y 20 presentaron las dos etapas del modelo con puntos de inflexión aproximadamente a los 11 y 6 minutos de iniciada la desorción, respectivamente. Para el caso del ciclo 2 no se alcanzó a diferenciar si tiene algún punto de inflexión, por lo que se tomó como una sola pendiente perteneciente a la etapa 1.

Posteriormente, se linealizaron las curvas de ambas etapas obteniendo lo mostrado en las Figuras 3.35 y 3.36.

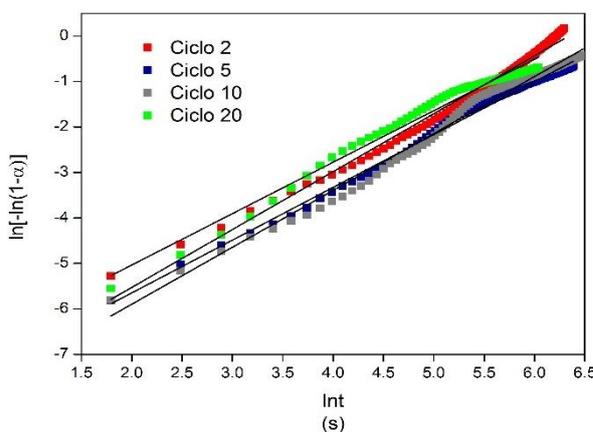


Figura 3.35.- Ajuste lineal de la primera etapa de desorción para cuatro ciclos diferentes.

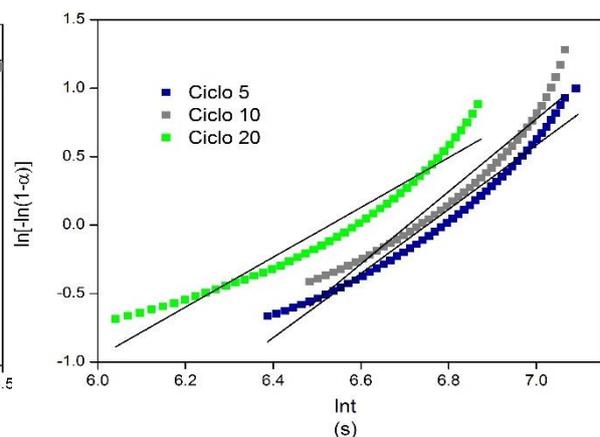


Figura 3.36.- Ajuste lineal de la segunda etapa de desorción para tres ciclos diferentes.

Como se mencionó anteriormente, los cuatro ciclos cuentan con la primera etapa, mientras que el ciclo 2 ya no aparece en la segunda gráfica debido a que no se encontró un punto de inflexión que indicara la existencia de la segunda etapa. Asimismo, se calcularon los parámetros cinéticos del modelo con las pendientes obtenidas y se resumen en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6.- Parámetros cinéticos del proceso de desorción calculados con el modelo Avrami-Erofeev para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$ .**

Ciclo	Etapa 1			Etapa 2		
	n	K (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	K (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2	1.2737	1.76E-03	0.9878	-----	-----	-----
5	1.1614	1.04E-03	0.9937	2.3467	1.17E-03	0.9662
10	1.2519	1.21E-03	0.9862	2.6479	1.22E-03	0.9507
20	1.1317	1.58E-03	0.9776	1.8214	1.46E-03	0.9410

Con esta concentración de  $\text{CO}_2$  todos los valores de  $n$  resultaron mayores a 1 en ambas etapas, es decir, están controladas por la formación y crecimiento de los cristales de producto ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), esto puede significar que hubo poca difusión de  $\text{CO}_2$  hacia la superficie de la partícula o que se sublimó el litio presente en el material adsorbente. Sin embargo, los ajustes lineales fueron buenos y los valores de la constante cinética se mantuvieron en el mismo orden de magnitud.

### 3.2 Modelo de orden cero

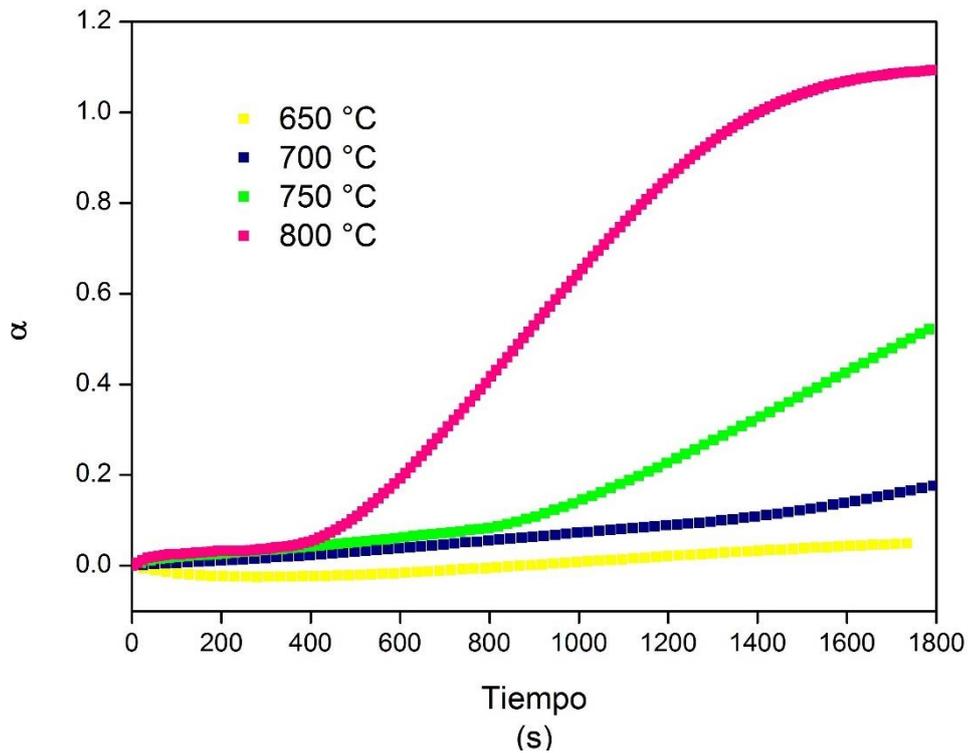
#### 3.2.1 Efecto de la temperatura

##### *$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ preparado con la escoria de Alto Horno*

Los datos obtenidos por análisis termogravimétrico de los silicatos preparados con las dos escorias también se evaluaron con el modelo de orden cero ( $T_D = 650, 700, 750$  Y  $800$  °C).

Según (Peltzer, Múnera, Cornaglia, & Strumendo, 2018) la desorción ocurre en dos etapas, una etapa de conversión rápida seguida de una segunda etapa con conversiones casi constantes. Es por ello, que se requiere prestar atención a la selección de los datos que se ajustarán. Para este modelo, se evaluaron solamente los segmentos de curva de la etapa de conversión rápida, es decir, desde donde comienza a incrementar la conversión hasta el inicio de la segunda etapa de desorción.

Primeramente, se graficó *tiempo vs  $\alpha$*  para cada  $T_D$ . Las curvas son iguales a las obtenidas al graficar la tasa de desorción contra el tiempo en el modelo Avrami – Erofeev, ya que la tasa de desorción es equivalente a la conversión de productos a reactivos, la diferencia es que el primero es presentado en porcentaje, mientras que el segundo se expresa en fracción molar.

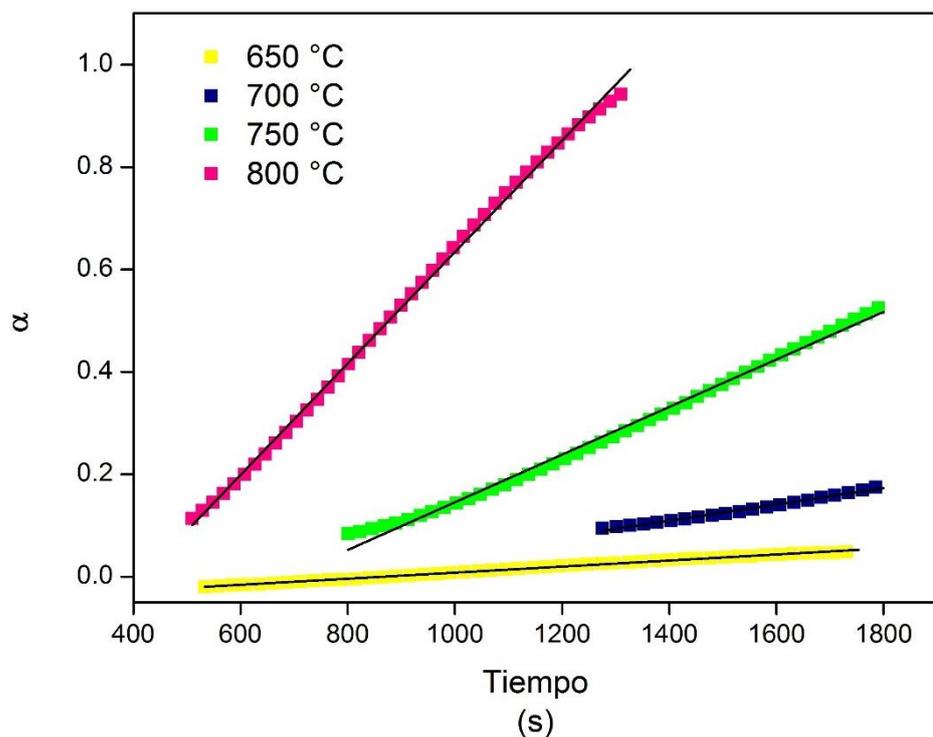


*Figura 3.37.- Conversiones de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno.*

Al igual que en el modelo Avrami – Erofeev, a la  $T_D$  de 650 °C la conversión de productos a reactivos fue demasiado pequeña, aproximadamente de 0.04. A la  $T_D$  de 700 °C se obtuvo una conversión de 0.17.

Conforme aumentó la temperatura el inicio de la desorción se presentó a tiempos más cortos, cuando se utilizó una  $T_D$  de 750 °C, el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  comenzó a desorber después de 13 minutos y con 800 °C inició casi a los 7 minutos. Las conversiones alcanzadas de carbonato de litio a  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  fueron de 0.52 y 1.09, respectivamente, siendo esta última la temperatura con la cual se obtuvo una desorción más que completa.

Por lo que, los segmentos seleccionados para cada  $T_D$  se graficaron y posteriormente se linealizaron para encontrar el valor de la constante cinética  $k$ , como se muestra en la Figura 3.38.



*Figura 3.38.- Ajuste lineal de la conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cuatro temperaturas diferentes, de acuerdo al modelo de orden cero.*

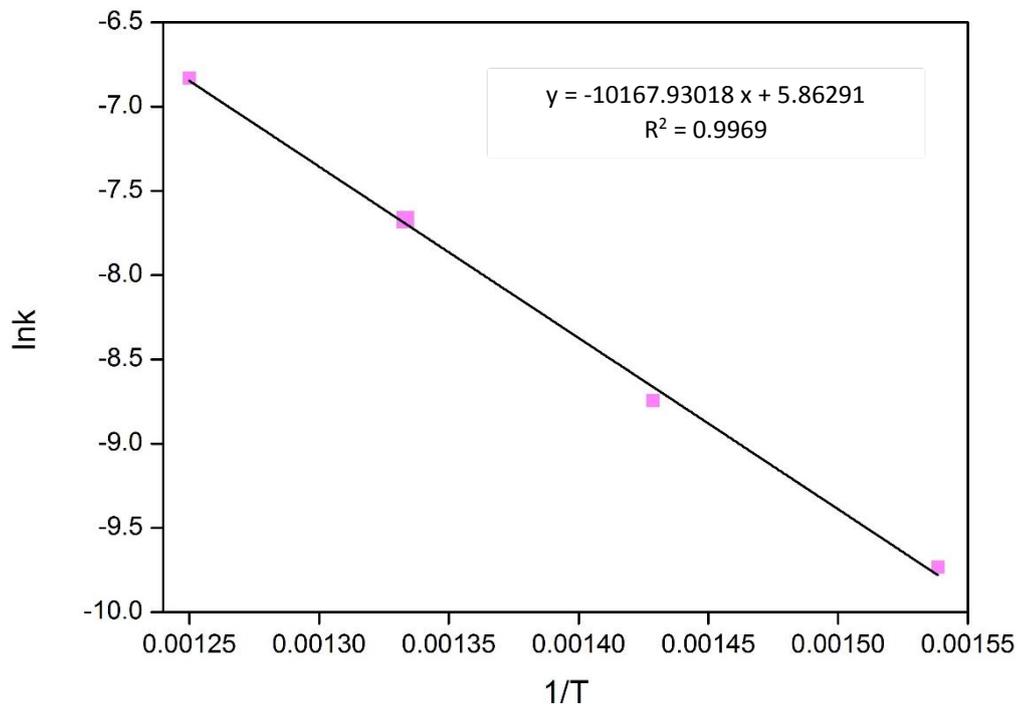
La Figura 3.38 presenta los segmentos ajustados linealmente de las cuatro  $T_D$  evaluadas para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria de Alto Horno de acuerdo al modelo de orden cero. Recordando que para obtener un mejor ajuste se tomó el segmento en donde la desorción se incrementa rápidamente y hasta donde se mantiene prácticamente constante. Se puede observar que el parámetro  $\alpha$  tiene una tendencia lineal respecto al tiempo para las cuatro  $T_D$  estudiadas. Los valores de la constante cinética  $k$  se muestran en la Tabla 3.7.

*Tabla 3.7.- Constante cinética del proceso de desorción calculada con el modelo de orden cero para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno.*

Temperatura de desorción (°C)	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
650	5.91E-05	0.9976
700	1.59E-04	0.9903
750	4.65E-04	0.9949
800	1.08E-03	0.9977

En la tabla anterior se muestran los valores obtenidos para la constante cinética  $k$ , así como su ajuste lineal ( $R^2$ ), se puede notar que todas las pendientes tuvieron un buen ajuste lineal. Es de destacar que los valores de  $k$  aumentan conforme aumenta la  $T_D$ .

A continuación, se calculó la Energía de activación, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, graficando  $1/T$  vs  $\ln k$  y se obtuvo lo siguiente:



**Figura 3.39.- Datos linealizados con la ecuación de Arrhenius para el  $Li_4SiO_4$  preparado con escoria de Alto Horno.**

Así, el silicato preparado con la escoria de Alto Horno como fuente de sílice obtuvo una  $E_a$  de  $8.27E+07$  J/mol. En esta ocasión los cuatro puntos se ajustaban muy bien a la linealidad, por lo que, no se descartó ningún punto.

#### *$Li_4SiO_4$ preparado con la escoria Nardo*

En cuanto al estudio cinético del silicato preparado con la escoria Nardo se utilizaron los mismos datos obtenidos por análisis termogravimétrico y los resultados se presentan a continuación:

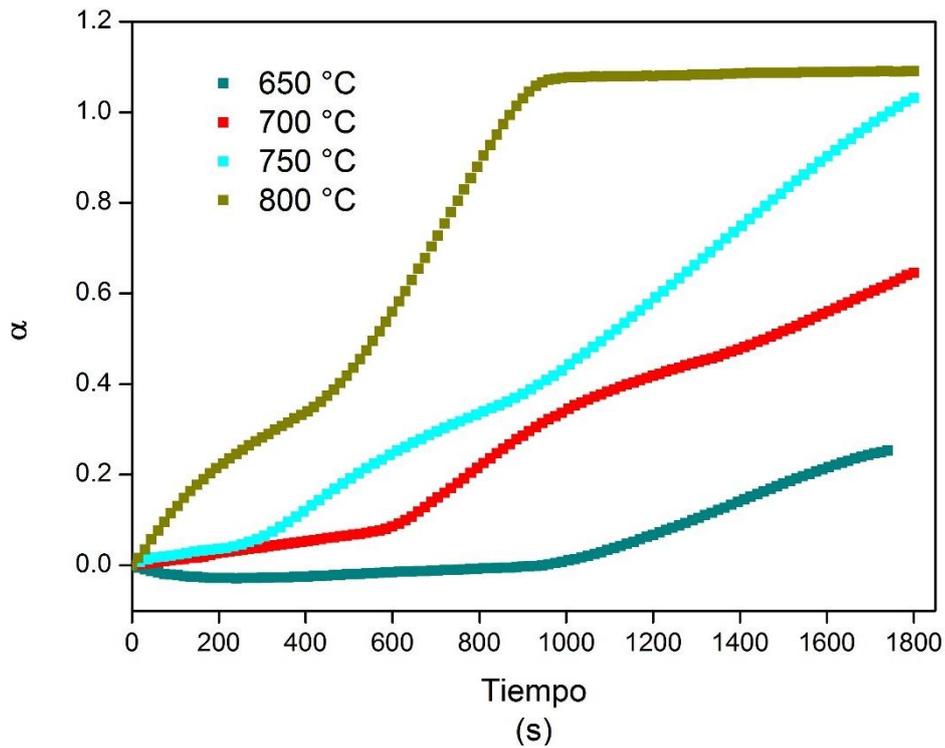
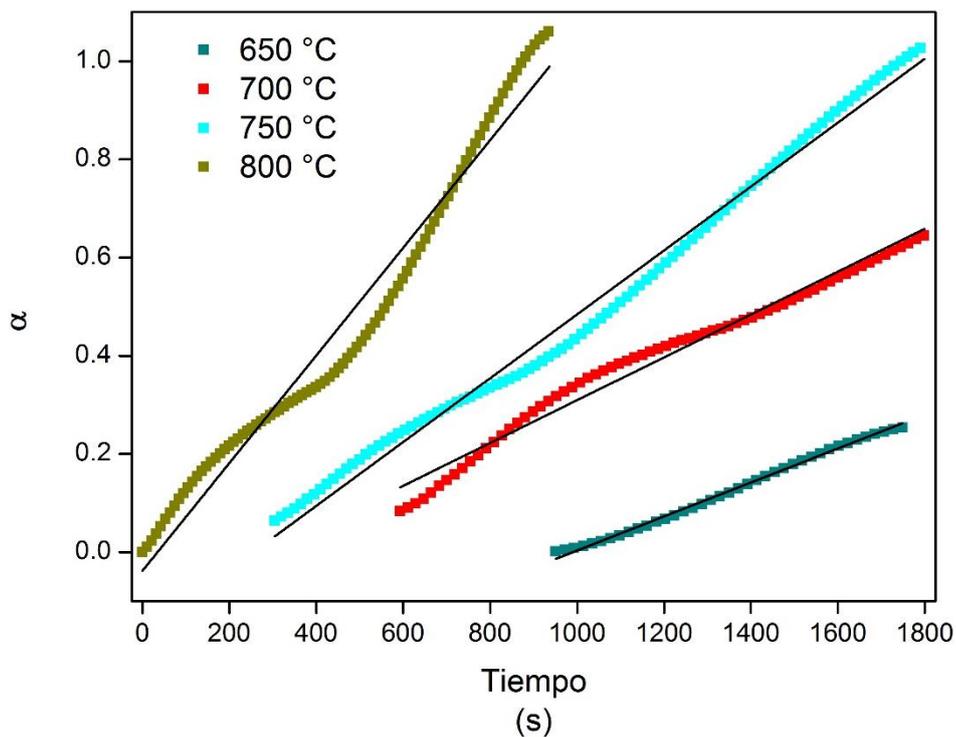


Figura 3.40.- Conversiones de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo.

Las curvas de *tiempo vs α* del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo se presentan en la Figura 3.40, donde se puede notar que a la  $T_D$  de 800 °C inició más rápido la desorción en comparación con las otras temperaturas, casi inmediatamente, lo que se traduce en una conversión de carbonato de litio más que completa (1.09). A una  $T_D$  de 750 °C, la desorción inició a los 5 minutos y se alcanzó una conversión de 1.03. En tanto, la  $T_D$  de 650 °C es la que tardó más tiempo en iniciar la desorción de  $\text{CO}_2$ , alrededor de 15 minutos, casi la mitad del tiempo programado de desorción, además, no desorbió alguna cantidad notable de  $\text{CO}_2$  (0.25).

Al linealizar los tramos de desorción se obtuvo lo presentado en la Figura 3.41.



*Figura 3.41.- Ajuste lineal de la conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cuatro temperaturas diferentes de acuerdo al modelo de orden cero.*

En esta Figura se muestran los segmentos linealizados para cada  $T_D$  evaluada, se puede señalar que las curvas tuvieron un buen ajuste lineal y los valores de la constante cinética  $k$  y  $R^2$  obtenidos se resumen en la Tabla 3.8.

*Tabla 3.8.- Constante cinética del proceso de desorción calculada con el modelo de orden cero para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo.*

Temperatura de desorción (°C)	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$
650	3.45E-04	0.9967
700	4.36E-04	0.9784
750	6.50E-04	0.9901
800	1.10E-03	0.9670

Cabe resaltar que los valores de  $k$  a 650, 700 y 750 °C permanecieron en el mismo orden de magnitud, mientras que a 800 °C se obtuvo el valor mayor, 1.10E-03, es decir, conforme aumenta la  $T_D$  incrementa también el valor de  $k$ .

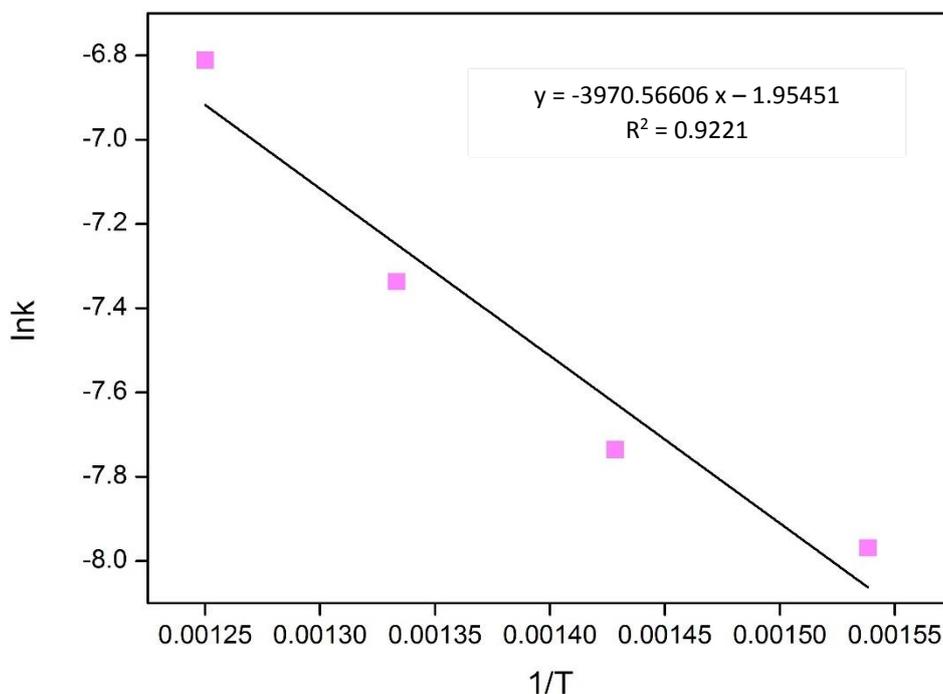


Figura 3.42.- Datos linealizados con la ecuación de Arrhenius para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria Nardo.

La Figura 3.42 muestra la gráfica de  $1/T$  vs  $\ln k$  para calcular la  $E_a$  de acuerdo a la ecuación de Arrhenius se notan un poco dispersos, el ajuste lineal de los puntos resultó ser mayor a 0.90, siendo la  $E_a$  de  $3.22 \times 10^7$  J/mol, valor del mismo orden de magnitud, aunque ligeramente menor que el obtenido con el silicato preparado con la escoria de Alto Horno.

De acuerdo a lo anterior, se puede observar que las curvas de conversión obtenidas de ambos silicatos cuentan con las dos etapas de desorción propuestas. Además, se puede afirmar que conforme aumenta la  $T_D$  la duración de la primera etapa disminuye y la conversión aumenta.

Ambos materiales adsorbentes muestran una desorción más que completa a una  $T_D$  de  $800^\circ\text{C}$  y duran 30 y 15 minutos, respectivamente, siendo el más rápido el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo.

En cuanto a la  $E_a$ , el silicato preparado con la escoria Nardo tiene la energía de regeneración más pequeña, en comparación con el silicato preparado con la escoria de Alto Horno, aunque se encuentran en el mismo orden de magnitud ( $E+07$  J/mol).

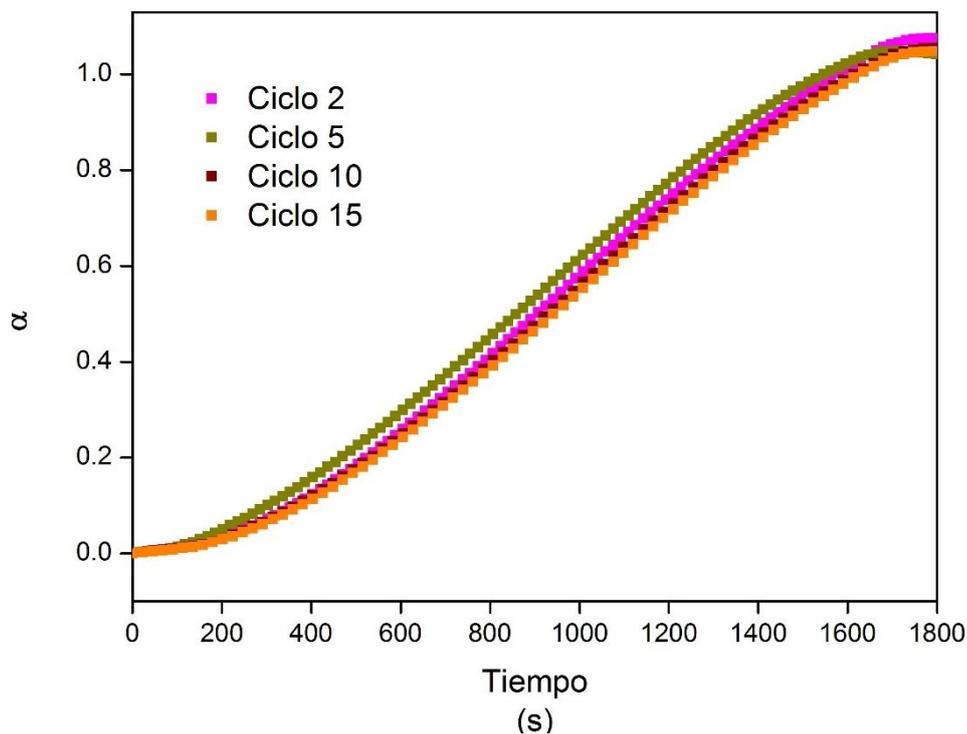
### 3.2.2 Ciclos consecutivos de adsorción/desorción

El modelo de orden cero también se utilizó para estudiar la cinética del proceso de desorción de los datos termogravimétricos de los ciclos consecutivos de adsorción/desorción de los silicatos preparados con ambas escorias y con concentraciones de 5 y 20% de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa

de adsorción. Del mismo modo que con el modelo anterior (Avrami – Erofeev) los ciclos evaluados fueron 2, 5, 10 y 20.

#### *Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria de Alto Horno*

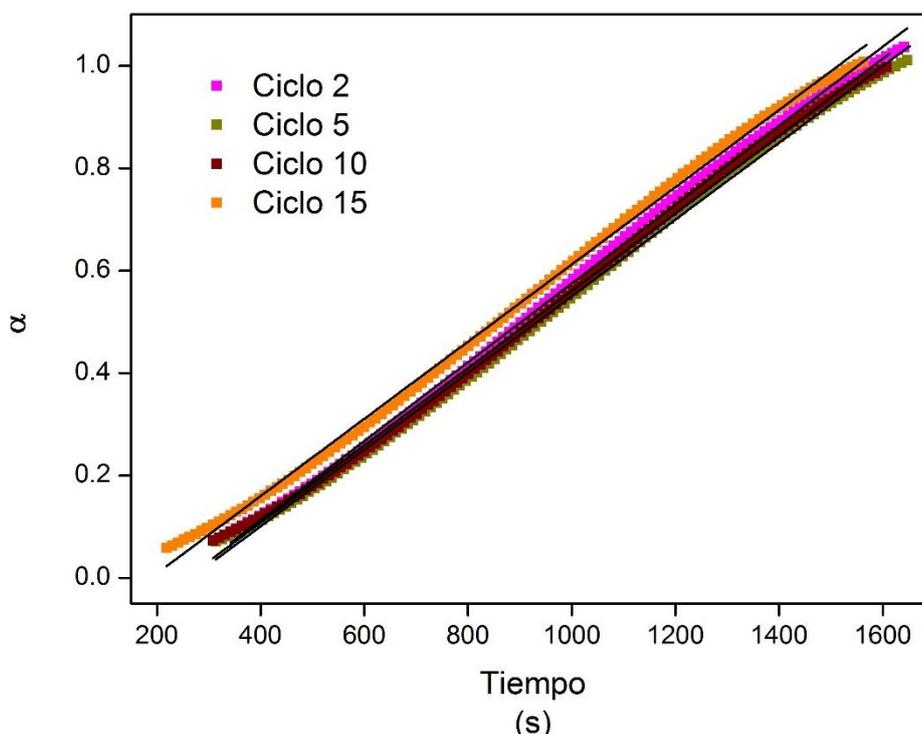
En primera instancia, se graficaron los datos del experimento del silicato preparado con la escoria de Alto Horno para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> con 5% de CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa de adsorción (Figura 3.43 tiempo vs  $\alpha$ ). Recordando que para esta concentración solamente se obtuvieron 15 ciclos.



*Figura 3.43.- Conversiones de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 5% de CO<sub>2</sub>.*

Como se puede observar, todos los ciclos evaluados, además de ser parecidos en tendencia y forma, inician la desorción al mismo tiempo, aproximadamente a los 3 minutos de proceso. A simple vista parece que todos obtuvieron una conversión completa, 1.07 y 1.04 para los ciclos 2 y 15, mientras que los ciclos 5 y 10 coincidieron con 1.05 de conversión del carbonato de litio formado.

A continuación, se graficaron los segmentos de recta, como se mencionó anteriormente, Figura 3.44.



*Figura 3.44.- Ajuste lineal de la conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cuatro ciclos diferentes de acuerdo al modelo de orden cero.*

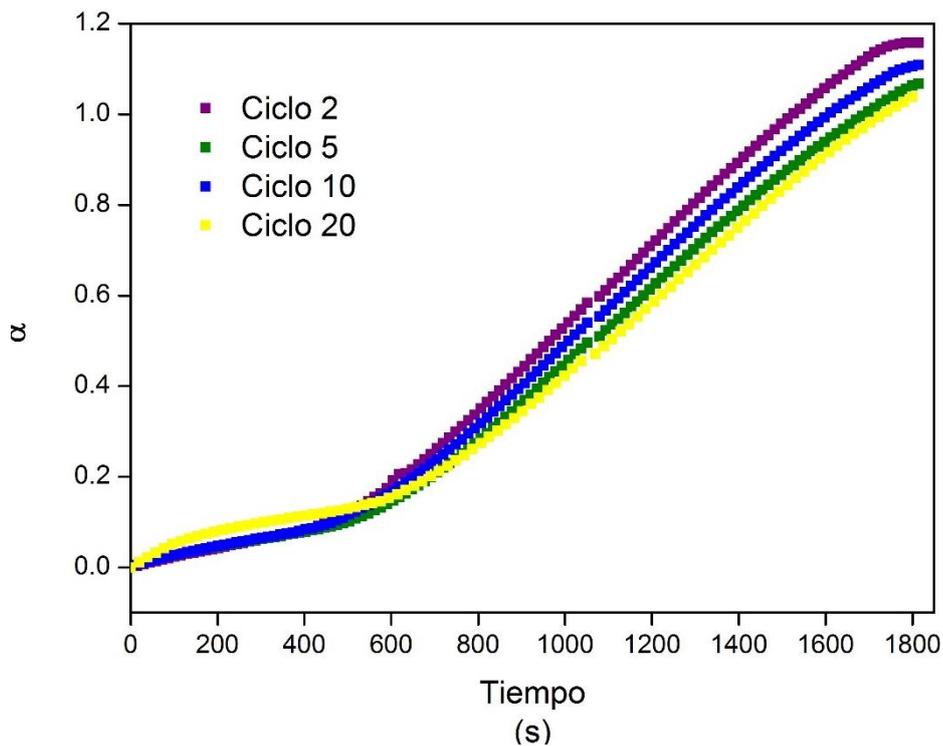
La Figura 3.44 muestra las pendientes resultantes al linealizar los segmentos de desorción. Se presenta un buen ajuste lineal y los valores de la constante cinética  $k$  se pueden consultar en la Tabla 3.9.

*Tabla 3.9.- Constante cinética del proceso de desorción calculada con el modelo de orden cero para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 5% de  $\text{CO}_2$ .*

Número de ciclo	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$
<b>2</b>	7.70E-04	0.9983
<b>5</b>	7.49E-04	0.9984
<b>10</b>	7.54E-04	0.9983
<b>15</b>	7.54E-04	0.9981

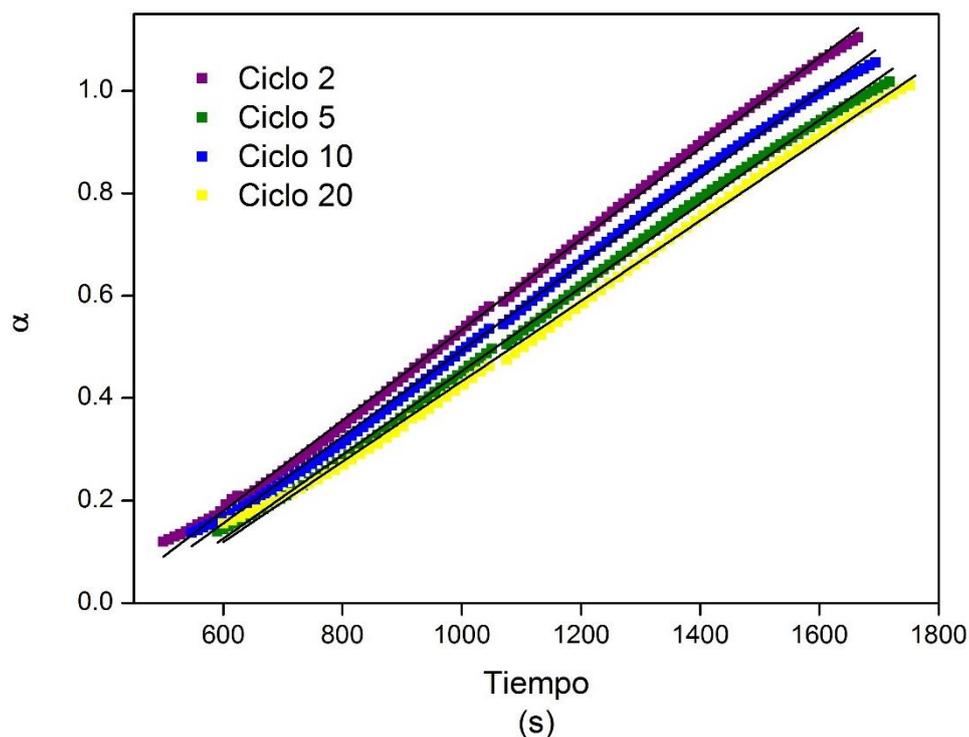
En esta tabla se puede confirmar que los ajustes lineales ( $R^2$ ) de cada pendiente fueron buenos, no se alejaron tanto de la idealidad de una línea recta y la constante cinética de cada ciclo tiene prácticamente el mismo valor numérico, no hay mucha diferencia entre ellos, así como corresponden al mismo orden de magnitud.

Continuando con los experimentos del silicato preparado con la escoria de Alto Horno, se evaluó el proceso de desorción cuando la concentración en la corriente gaseosa de adsorción fue de 20% de  $\text{CO}_2$ , en esta ocasión se obtuvieron 20 ciclos consecutivos.



*Figura 3.45.- Curvas de conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria de Alto Horno. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$ .*

De acuerdo a la Figura 3.45, la conversión máxima fue cercana a 1.2. Para los ciclos 2 y 5 se presentó una conversión de 1.15 y 1.06 respectivamente, mientras que los ciclos 10 y 20 alcanzaron una conversión de 1.10 y 1.04, respectivamente. De igual manera, se puede ver que la desorción inicia aproximadamente a los 8 minutos del proceso para los tres primeros ciclos, en tanto que para el ciclo 20 comienza solo dos minutos después de los anteriores.



*Figura 3.46.- Ajuste lineal de la conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cuatro ciclos diferentes de acuerdo al modelo de orden cero.*

A partir de las curvas presentadas en la Figura 3.46, se linealizaron los segmentos de desorción y la pendiente resultante proporcionó el valor de la constante cinética  $k$ . El ajuste lineal mostrado fue bueno y no tan alejado de ser una línea prácticamente recta. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.10.

*Tabla 3.10.- Constante cinética del proceso de desorción calculada con el modelo de orden cero para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con escoria de Alto Horno. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$ .*

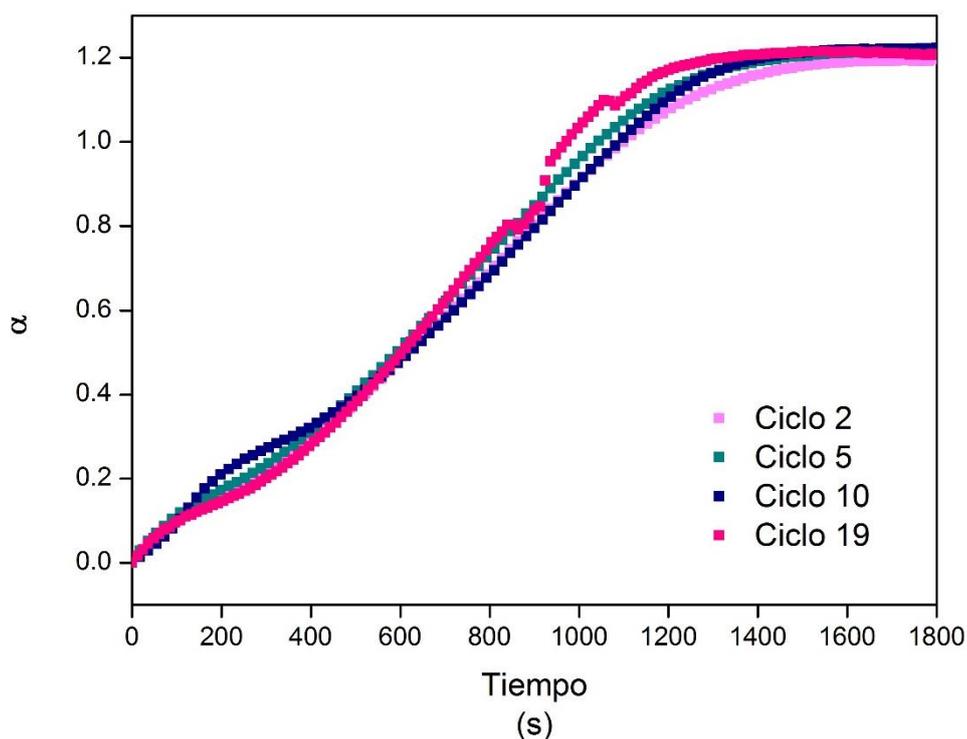
Número de ciclo	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$
<b>2</b>	8.85E-04	0.9991
<b>5</b>	8.17E-04	0.9990
<b>10</b>	8.44E-04	0.9989
<b>20</b>	7.84E-04	0.9985

El estudio cinético realizado a este silicato arrojó valores de  $k$  con diferencias muy pequeñas entre ellos y en el mismo orden de magnitud. Respecto al ajuste lineal, todas las  $R^2$  fueron muy cercanas a 1.

### *Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria Nardo*

Del mismo modo que con el silicato preparado con la escoria de Alto Horno, se estudió el proceso de desorción del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria Nardo evaluando la cinética con el modelo de orden cero con dos concentraciones de CO<sub>2</sub> (5 y 20%) en la corriente gaseosa de adsorción.

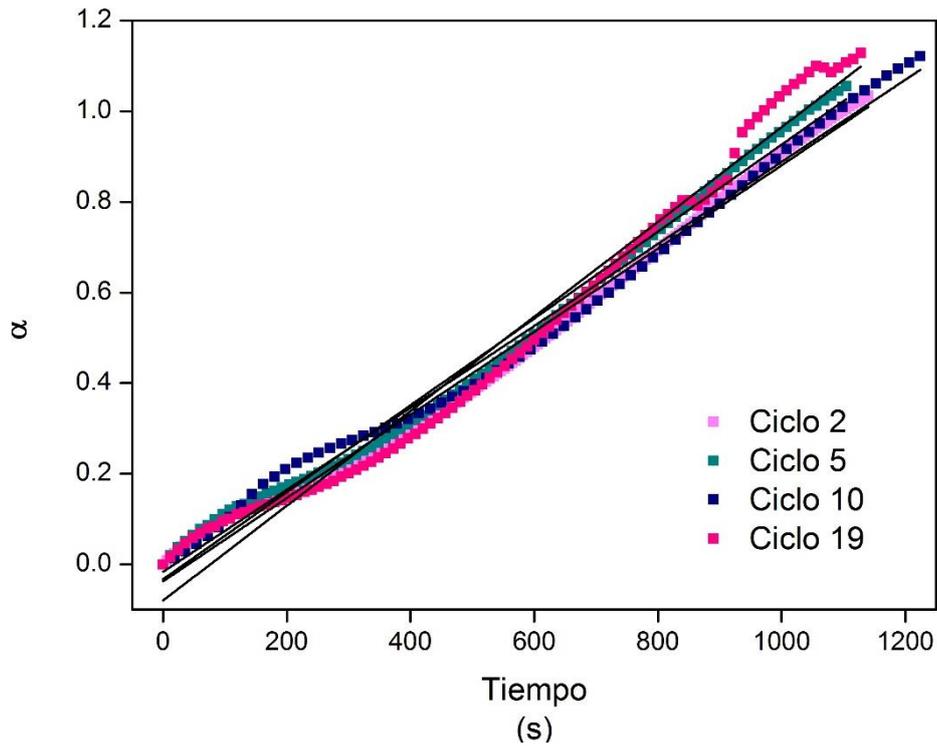
Se inició el estudio cinético para el proceso de desorción cuando la concentración de adsorción de CO<sub>2</sub> fue del 5%, (Figura 3.47 *tiempo vs α*), y recordando que para este experimento se recabaron datos para 19 ciclos de adsorción/desorción.



**Figura 3.47.- Conversiones de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 5% de CO<sub>2</sub>.**

La Figura 3.47 presenta las curvas de conversión de carbonato de litio formado después de la adsorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> preparado con la escoria Nardo (5% de CO<sub>2</sub> en la adsorción). En dicha gráfica se puede observar que los cuatro ciclos estudiados inician la desorción inmediatamente, ya que se nota un incremento en la conversión desde el minuto 1.

Así mismo, con esta concentración se obtuvieron conversiones completas del carbonato de litio formado, siendo mayores a 1.2, con valores de 1.21 y 1.22 para los ciclos 5 y 10, respectivamente, y de 1.19 y 1.20 para los ciclos 2 y 19.



*Figura 3.48.- Ajuste lineal de la conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cuatro ciclos diferentes de acuerdo al modelo de orden cero.*

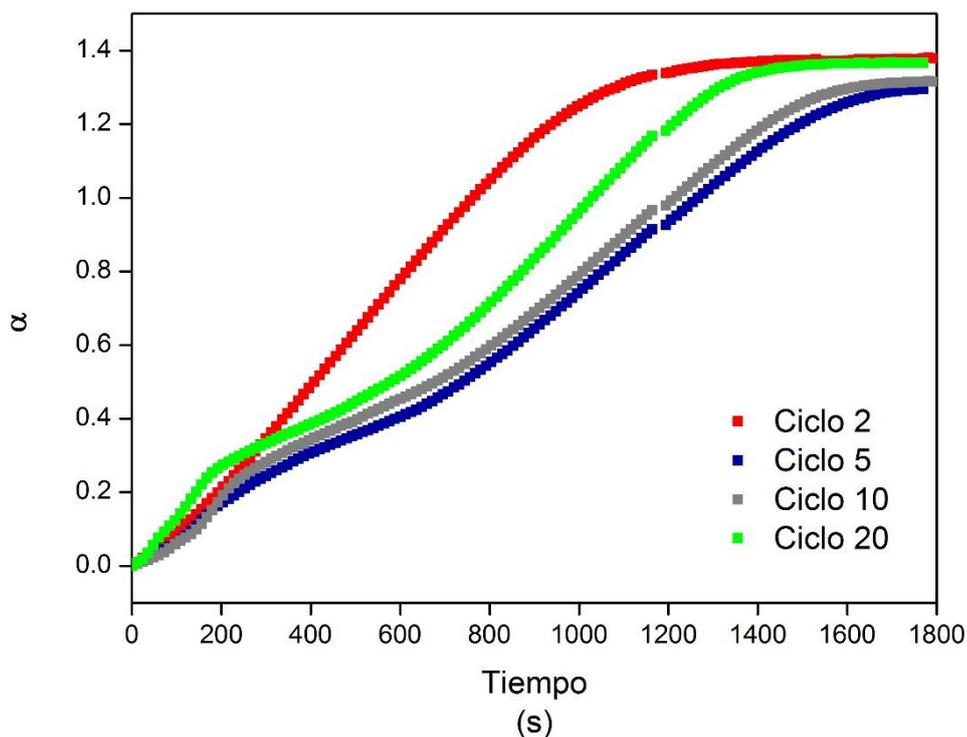
Posteriormente, al linealizar cada uno de los segmentos de desorción de los cuatro ciclos evaluados, se consiguieron las pendientes mostradas en la Figura 3.48. Los resultados se reportan en la Tabla 3.11.

*Tabla 3.11.- Constante cinética del proceso de desorción calculada con el modelo de orden cero para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 5% de  $\text{CO}_2$ .*

Número de ciclo	k ( $\text{s}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
<b>2</b>	9.18E-04	0.9902
<b>5</b>	9.59E-04	0.9896
<b>10</b>	9.04E-04	0.9908
<b>19</b>	9.06E-04	0.9781

La Tabla 11 presenta los resultados obtenidos para la constante cinética, así como su ajuste lineal, se puede notar que todos los valores de  $k$  son del mismo orden de magnitud y con diferencias muy pequeñas entre ellos, y los ajustes lineales fueron mayores a 0.97.

En cuanto al experimento con la misma escoria, pero ahora con 20% de  $\text{CO}_2$  en la adsorción, los datos exhibieron las curvas de la Figura 3.49.

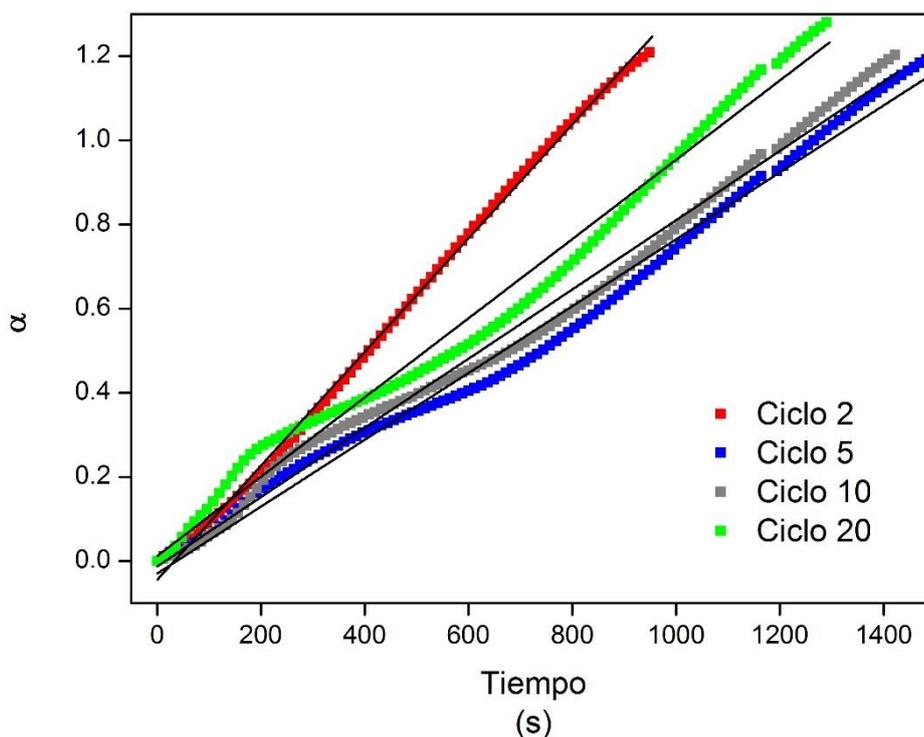


*Figura 3.49.- Conversiones de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$ .*

A simple vista, todas las curvas parecen haber iniciado la desorción inmediatamente, al presentar un incremento en la conversión de carbonato de litio formado desde el segundo 1.

En esta ocasión, se nota más la diferencia existente entre las conversiones de carbonato de litio formado durante la adsorción, para el ciclo 2 fue de 1.38, los ciclos 5 y 10 presentaron una conversión de 1.29 y 1.31, respectivamente, y, por último, el ciclo 20 con una conversión de 1.36, afirmando que el ciclo con la conversión mayor fue el 2.

Además, las curvas de los ciclos 5, 10 y 20 son parecidos en forma y tendencia, en contraste, la curva perteneciente al ciclo 2 no presenta las dos pequeñas curvas existentes en el resto de los ciclos.



*Figura 3.50.- Ajuste lineal de la conversión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cuatro ciclos diferentes de acuerdo al modelo de orden cero.*

En tanto a la linealización de los segmentos de cada ciclo, presentaron un buen ajuste lineal a pesar de las pequeñas desviaciones percibidas. Los valores de la constante cinética, así como de las  $R^2$  se resumen en la Tabla 3.12.

*Tabla 3.12.- Constante cinética del proceso de desorción calculada con el modelo de orden cero para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo. Adsorción: 20% de  $\text{CO}_2$ .*

Número de ciclo	k ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$
<b>2</b>	1.35E-03	0.9984
<b>5</b>	7.94E-04	0.9896
<b>10</b>	8.22E-04	0.9909
<b>20</b>	9.41E-04	0.9838

Al comparar los valores de la constante cinética de los cuatro ciclos, todos se encuentran en el mismo orden de magnitud siendo el ciclo 2 el que presentó el valor ligeramente mayor. Del mismo modo, el ajuste lineal fue bueno para todos los ciclos evaluados, manteniéndose mayor a 0.98.

En el estudio de la ciclabilidad, las curvas de conversión de ambos silicatos y con las dos concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa de adsorción también presentaron las dos etapas propuestas de la desorción.

Para los ciclos del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria de Alto Horno con 5% de  $\text{CO}_2$  se obtuvieron conversiones más pequeñas en comparación al experimento con 20% de  $\text{CO}_2$ , aunque con diferencias mínimas en los ciclos estudiados. Además, el silicato con ambas concentraciones de  $\text{CO}_2$  presentaron la segunda etapa de desorción llegando a los 30 minutos.

Mientras que para el estudio de ciclabilidad del silicato preparado con la escoria Nardo, también expuestos a dos concentraciones de  $\text{CO}_2$ , se obtuvieron conversiones mayores con la concentración de 20% de  $\text{CO}_2$  y con diferencias significativas. En cuanto al tiempo de desorción con una concentración de 5% se encontró la segunda etapa a los 18 y 21 minutos, en tanto con 20% de  $\text{CO}_2$  se presentó a tiempos más variados, 20, 23 y 26 minutos.

## Capítulo 4. Conclusiones

- Los silicatos preparados con las escorias metalúrgicas presentaron tasas de desorción mayores al 100%: 109.32% usando escoria de Alto Horno y 109.02% con escoria Nardo, ambos a una  $T_D$  de 800 °C. Mientras que a una  $T_D$  de 750 °C solo el silicato preparado con la escoria Nardo presentó una tasa de desorción de 103.19%, resultados debidos a la sublimación del litio, la cual ocurre aproximadamente a 723 °C. Así mismo, se puede afirmar que, al aumentar la temperatura, decreció el tiempo de inicio de la desorción para los dos silicatos evaluados. Para el silicato preparado con la escoria de Alto Horno disminuyó de 25 minutos a una  $T_D$  de 700 °C a 7 minutos a 800 °C. En tanto, para el silicato preparado con la escoria Nardo, a 700 °C la desorción inició a los 10 minutos, en comparación a 800 °C donde inició casi inmediatamente.
- Ambos silicatos mostraron buenas propiedades de estabilidad. Después de 20 ciclos consecutivos de adsorción/desorción mantuvieron la tasa de desorción del ciclo 2 sin cambios relevantes a lo largo de los ciclos posteriores, entre 104 y 115% para el silicato preparado con la escoria de Alto Horno y entre 120 y 138% para el silicato preparado con la escoria Nardo. Las concentraciones de  $CO_2$  utilizadas durante la adsorción afectaron el tiempo de desorción. En el silicato preparado con la escoria de Alto Horno el tiempo de inicio de la desorción incrementó, aproximadamente el triple al incrementar la concentración de  $CO_2$  en la corriente de adsorción del 5 al 20% v/v, de 3 a 8 minutos, respectivamente. Mientras tanto, la concentración de  $CO_2$  en la que se llevó a cabo la adsorción no fue relevante, en el proceso de desorción en el silicato preparado con la escoria Nardo, la desorción inició inmediatamente.
- Los resultados experimentales mostraron un buen ajuste de acuerdo al modelo Avrami – Erofeev, el cual propone que el proceso de desorción presenta dos etapas, la primera etapa controlada por la difusión de los iones  $Li^+$  y  $O^{2-}$  seguida de una etapa controlada por la formación de cristales de  $Li_4SiO_4$ . Es importante destacar que a  $T_D \leq 700$  °C no fue posible identificar las dos etapas del proceso ya que la desorción fue mínima.
- Todos los experimentos presentaron las dos etapas propuestas en el modelo cinético de orden cero, según lo presentado en las curvas de conversión de  $Li_2CO_3$  en función del tiempo, tanto para el estudio de las  $T_D$  y las dos concentraciones de  $CO_2$ .

- Finalmente, se encontró que la cinética del mecanismo de reacción del proceso de desorción de  $\text{CO}_2$  de los silicatos preparados con las escorias de Alto Horno y Nardo se ajusta muy bien y puede ser representado con ambos modelos cinéticos de estudio. Las energías de activación calculadas fueron  $1.07\text{E}+08$  J/mol y  $3.45\text{E}+07$  J/mol con el modelo Avrami – Erofeev y  $8.22\text{E}+07$  J/mol y  $3.22\text{E}+07$  J/mol con el modelo de orden cero para los silicatos preparados con de Alto Horno y Nardo, respectivamente. Con base en estos resultados podemos decir que el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  preparado con la escoria Nardo es el material adsorbente que requiere menos energía para su regeneración.

## Referencias

- Akasaki, J., Moraes, M., Silva, C., Fioriti, C., & Tashima, M. (2016). Evaluación del concepto de madurez en el hormigón con adición de cenizas de cascarilla de arroz. *Revista Ingeniería de Construcción*, 175-182.
- Alcántar-Vázquez, B.-C., & Ramírez-Zamora, R.-M. (2020). Lithium silicates synthesized from iron and steel slags as high temperature CO<sub>2</sub> adsorbent materials. *Adsorption*, 687-699.
- Alcérreca, I., & Fregoso, E. P. (2008). CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *Journal of Physical Chemistry C*, 6520-6525.
- Amorim, S., Domenico, M., Dantas, T., José, H., & Moreira, R. (2016). Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions. *Chemical Engineering Journal*, 388-396.
- Asgari, M., & Queen, W. (2018). Carbon Capture in Metal - Organic Frameworks. En T. A. Society, *Materials and Processes for CO<sub>2</sub> Capture, Conversion and Sequestration* (págs. 1-45). Wiley.
- Bruhwiller, L., Basu, S., Butler, J., Chatterjee, A., Dlugokencky, E., Kenney, M., . . . Stanitski, D. (2021). Observations of greenhouse gases as climate indicators. *Collection: National Indicators of Climate Changes, Impacts, and Vulnerability*, 18.
- Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. (Noviembre de 2007). Unidos por el Clima. *Guía de la Convención sobre el Cambio Climático y el Protocolo de Kyoto*.
- Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 82-102.
- Energy Institute. (Septiembre de 2010). Overview of Carbon Dioxide. *Good Plant Design and Operation for Onshore Carbon Capture Installations and Onshore Pipelines*. Energy Institute.
- Galindo, F., & Méndez, F. (2002). Determinación de la energía de activación para la reacción de H+H<sub>2</sub> mediante el cálculo de superficie de energía potencial. *Revista Mexicana de Física*, 264-270.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (Julio de 2017). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*. Obtenido de <https://datos.gob.mx/busca/dataset/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-inegycei>
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2020). *Acuerdos Internacionales*. México.
- International Energy Agency . (2020). *Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage*. International Energy Agency .
- International Energy Agency. (2008). CO<sub>2</sub> Capture and Storage: A key Carbon Abatement Option. 1-51. Paris.
- International Energy Agency. (2020). *CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion: Overview*.

- Izquierdo, M., Gasquet, V., Sansom, E., Ojeda, M., & Garcia, S. M.-V. (2018). Lithium-based sorbents for high temperature CO<sub>2</sub> capture: Effect of precursor materials and synthesis method. *Fuel*, 45-51.
- Khawam, A., & Flanagan, D. (2006). Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *Journal of Physical Chemistry A*, 17315-17328.
- Kuckshinrichs, W. (2015). Carbon Capture and Utilization as an Option for Climate Change Mitigation: Integrated Technology Assessment. En W. Kuckshinrichs, & J.-F. Hake, *Carbon Capture, Storage and Use* (págs. 1-67). Springer .
- Liley, P., Thomson, G., Friend, D., Daubert, T., & Buck, E. (s.f.). Physical and Chemical Data. En R. Perry, *Perry's Chemical Engineers Handbook* (pág. 58). McGraw-Hill.
- Liu, W., Song, L., Xu, C., Rohani, S., Liang, B., & Li, C. (2019). Combined synthesis of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbent high CO<sub>2</sub> uptake in the indirect carbonation of blast furnace slag process. *Chemical Engineering Journal*, 71-80.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. (Junio de 2015). Mitigación del Cambio Climático. *Guía resumida del Quinto Informe de Evaluación del IPCC*. Madrid, España.
- Nakao, S.-i., Yogo, K., Goto, K., Kai, T., & Yamada, H. (2019). *Advanced CO<sub>2</sub> Capture Technologies: Absorption, Adsorption and Membrane Separation Methods*. Springer.
- Nakao, S.-i., Yogo, K., Goto, K., Kai, T., & Yamada, H. (2019). CO<sub>2</sub> Capture with Absorbents. En S.-i. Nakao, K. Yogo, K. Goto, T. Kai, & H. Yamada, *Advanced CO<sub>2</sub> Capture Technologies: Absorption, Adsorption and Membrane Separation Methods* (págs. 23-25). Springer.
- Nakao, S.-i., Yogo, K., Goto, K., Kai, T., & Yamada, H. (2019). CO<sub>2</sub> Capture with Adsorbents. En S.-i. Nakao, K. Yogo, K. Goto, T. Kai, & H. Yamada, *Advanced CO<sub>2</sub> Capture Technologies: Absorption, Adsorption and Membrane Separation Methods* (págs. 45-56). Springer.
- National Oceanic and Atmospheric Administration. (Julio de 2021). *Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases*. Obtenido de <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html>
- ONU. (1992). Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático . *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático* , (págs. 1 - 6).
- Ortiz-Landeros, J., Ávalos-Rendón, T. L., Gómez-Yáñez, C., & Pfeiffer, H. (2012). Analysis and perspectives concerning CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 647-655.
- Peltzer, D., Múnera, J., Cornaglia, L., & Strumendo, M. (2018). Characterization of potassium doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> based CO<sub>2</sub> sorbents: Stability properties and CO<sub>2</sub> desorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* , 1-11.
- Pfeiffer, H. (2010). Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO<sub>2</sub> Captors . *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization*. ACS Symposium Series .
- Pfeiffer, Heriberto; Bosch, Pedro. (2005). Thermal stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). *Chemistry of Materials*, 1704-1710.

- Piol, N., Paricoto, M., Saralegui, A., Basack, S., Vullo, D., & Boeykens, S. (2019). Dolomite used in phosphate water treatment: Desorption processes recovery, reuse and final disposition. *Journal of Environmental Management*, 359-364.
- Quddus, M., Chowdhury, M., & de Lasa, H. (2015). Non-isothermal kinetic study of CO<sub>2</sub> sorption and desorption using a fluidizable Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 347-396.
- Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G., Sarkar, P., & Gupta, R. (2011). Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1438-1463.
- Sanna, A., Ramli, I., & Maroto-Valer, M. (2015). Development of sodium/lithium/fly ash sorbents for high temperature post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*, 197-206.
- Santa Cruz, Dalia. (2018). Separación y captura de CO<sub>2</sub> mediante una membrana zolítica. Tesis . Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales . (2013). *Estrategia Nacional de Cambio Climático. Visión 10-20-40*.
- Shan, S., Jia, Q., Jiang, L., Li, Q., Wang, Y., & Peng, J. (2012). Preparation and kinetic analysis of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents with different silicon sources for high temperature CO<sub>2</sub> capture . *Chinese Science Bulletin* , 2475-2479.
- Socolow, R., Hotinski, R., Greenblatt, J., & Pacala, S. (2015). Solving the Climate Problem: Technologies Available to Curb CO<sub>2</sub> Emissions . *Environment Science and Policy for Sustainable Development*, 8-19.
- Stefanelli, E., Puccini, M., Vitolo, S., & Seggiani, M. (2020). CO<sub>2</sub> sorption kinetic and modeling on doped-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> under different temperatures and CO<sub>2</sub> partial pressures. *Chemical Engineering Journal*, 1-9.
- Tan, Z. (2014). Carbon Capture and Storage. En Z. Tan, *Air Pollution and Greenhouse Gases* (págs. 349-375). Springer .
- Tan, Z. (2014). Carbon Capture and Storage. En Z. Tan, *Air Pollution and Greenhouse Gases* (págs. 349-375). Springer.
- Tan, Z. (2014). Principles of Gas Separation . En Z. Tan, *Air Pollution and Greenhouse Gases* (págs. 117-145). Springer.
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., & Borgna, A. (2011). CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends . *Energy & Environmental Science* , 42-55.
- Wilberforce, T., Baroutaji, A., Soudan, B., Al-Alami, A., & Olabi, A. (2019). Outlook of carbon capture technology and challenges . *Science of the Total Environment*, 56-72.
- Yamamoto, S., Mashida, H., Fujioka, Y., Higashii, T., & Kazama, S. (2012). Recent Advances in Post - Combustion CO<sub>2</sub> Capture Chemistry. *Novel Amine Solution Development for High Pressure CO<sub>2</sub> Capture and Application Examination to IGCC Gas*. Washintong, DC, Estados Unidos: ACS Symposium Series.
- Zhang, Q., Han, D., Liu, Y., Qian, Y., & Zhibin, Z. (2012). Analysis of CO<sub>2</sub> Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1-11.

- Zhang, Q., Liang, X., Peng, D., & Zhu, X. (2018). Development of a fly ash derived  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -based sorbent for  $\text{CO}_2$  capture at high temperatures. *Thermochimica Acta* , 80-87.
- Zhang, Q., Peng, D., Zhang, S., Ye, Q., Wu, Y., & Ni, Y. (2017). Behaviors and Kinetic Models Analysis of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  Under Various  $\text{CO}_2$  Partial Pressures. *AIChE Journal*, 2153-2164.
- Zhang, Y., Gao, Y., Pfeiffer, H., Louis, B., Sun, L., O'Hare, D., & Wang, Q. (2019). Recent advances in lithium containing ceramics based sorbents for high-temperature  $\text{CO}_2$  capture. *Journal of Materials Chemistry A*.
- Zhang, Y., Yu, F., Louis, B., & Wang, Q. (2018). Scalable synthesis of the lithium silicate-based high temperature  $\text{CO}_2$  sorbent from inexpensive raw material vermiculite. *Chemical Engineering Journal* .
- Zheng, L. (2011). Overview of Oxy-fuel Combustion Technology for Carbon Dioxide ( $\text{CO}_2$ ) Capture. En L. Zhen, *Oxy-fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide ( $\text{CO}_2$ ) Capture* (págs. 1-8). Canadá: Woodhead Publishing Limited.