



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA Y ADMINISTRACIÓN DE
PROYECTOS

ESTUDIO DEL MATERIAL CERÁMICO OXOSILICATO DE LITIO (Li_8SiO_6) PARA
LA CAPTURA DE DIOXIDO DE CARBONO (CO_2) DE CORRIENTES GASEOSAS
DE LA INDUSTRIA ENERGÉTICA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I. Q. PABLO RENÉ DÍAZ HERRERA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA,
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

MÉXICO, D. F. FEBRERO DEL 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidenta: DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ.

Secretaria: M. en C. LETICIA LOZANO RÍOS.

Vocal: DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS.

1^{er.} Suplente: DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO.

2^{do.} Suplente: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA.

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México

TUTOR DE TESIS:

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA.

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

*A mis padres: María Teresa Herrera Delgado y Carlos René Díaz Ramírez
por su confianza, cariño y apoyo en todo momento.*

*A mis hermanos: Juan Carlos e Isis Alejandra
por todos los gratos momentos que hemos compartido.*

*Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
por su apoyo y consejo, por su ejemplo de trabajo y tenacidad.*

*A mi amiga Pamela Tomski
por su apoyo y consejo.*

*A todos y todas mis compañeros de laboratorio por el apoyo brindado y
por hacer aún más agradable mi estancia en la UNAM.*

*A las Doctoras Issis Claudette Ibarra y Margarita Judith Ramírez Moreno,
por su paciencia, apoyo y consejo para la realización de este trabajo.*

*A mi primo Álvaro Díaz Ruelas
por su buena compañía y amistad.*

El presente trabajo se realizó bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Para el desarrollo de este trabajo se contó con el financiamiento de los proyectos SENER-CONACYT 150358 y PAPIIT-UNAM IN102313. Asimismo, agradezco el apoyo técnico otorgado por la M. en C. Adriana Tejeda y el Dr. Omar Novelo.

Finalmente, quiero agradecer a CONACYT y PAPIIT por las becas otorgadas para la realización de mis estudios de maestría.

ÍNDICE

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción, hipótesis y objetivos.....	3
1.1. Impactos asociados a las emisiones de dióxido de carbono (CO ₂).....	3
1.2. Principales fuentes de emisiones de CO ₂	6
1.3. Tecnologías, procesos y materiales empleados para la captura de CO ₂	10
1.3.1. Tecnologías para la captura de CO ₂ de emisiones de plantas de generación eléctrica.	10
1.3.2. Clasificación de los procesos y sus materiales asociados para la captura de CO ₂	14
1.4. Aplicación de los cerámicos de litio en la captura de CO ₂	18
1.4.1. Efecto de la humedad y de la alta presión en el proceso de quimisorción de CO ₂ en los cerámicos de litio.....	21
1.4.2. El oxosilicato de litio (Li ₈ SiO ₆) como material captor de CO ₂	23
1.5. Hipótesis y objetivos	26
Capítulo 2. Experimentación.....	27
2.1. Síntesis del Li ₈ SiO ₆	27
2.2. Método experimental para la determinación de la capacidad de sorción de CO ₂ en Li ₈ SiO ₆ en presencia de humedad a presión atmosférica.....	28
2.3. Método experimental para la determinación de la capacidad de sorción de CO ₂ en Li ₈ SiO ₆ en atmósfera seca a alta presión	29
2.4. Técnicas empleadas para la caracterización de la fase de Li ₈ SiO ₆ y de los productos de sorción del CO ₂	30
2.4.1. Difracción de rayos X.....	30
2.4.2. Adsorción en nitrógeno	31
2.4.3. Análisis termogravimétrico	32
2.4.4. Microscopía electrónica de barrido	34
2.4.5. Espectroscopia infrarroja.....	35

Capítulo 3. Resultados y discusión..... 37

3.1. Determinación de la capacidad de sorción de CO₂ en Li₈SiO₆ en presencia de humedad a presión ambiental 37

3.1.1. Síntesis y caracterización del Li₈SiO₆ 37

3.1.2. Análisis termogravimétrico dinámico 39

3.1.2.1. Rampas de humedad relativa y de temperatura en atmósfera de N₂. 39

3.1.2.2. Rampas de humedad relativa y de temperatura en atmósfera de CO₂. 44

3.1.2.3. Caracterización de los productos de sorción de CO₂ 47

3.1.3. Análisis termogravimétrico isotérmico 53

3.1.3.1. Isotermas de CO₂ a diferentes humedades relativas. 53

3.1.3.2. Cuantificación de la capacidad de sorción de CO₂ en el Li₈SiO₆. 56

3.2. Determinación de la capacidad de sorción de CO₂ en Li₈SiO₆ en atmósfera seca a alta presión..... 59

3.2.1. Síntesis y caracterización del Li₈SiO₆ 59

3.2.2. Isotermas de sorción de CO₂ a alta presión..... 61

3.2.3. Caracterización de los productos de sorción de CO₂..... 64

3.2.3.1. Difracción de rayos X 64

3.2.3.2. Adsorción en N₂..... 67

3.2.3.3. Microscopía electrónica de barrido..... 71

Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones 74

Bibliografía 76

RESUMEN.

En este trabajo se evaluó el efecto de la humedad y de la alta presión sobre la captura de dióxido de carbono (CO_2) en el cerámico oxosilicato de litio (Li_8SiO_6). Para ello, se sintetizó Li_8SiO_6 por reacción en estado sólido, y posteriormente se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y adsorción en nitrógeno.

Para el estudio del efecto de la humedad, se realizaron diferentes experimentos termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno (N_2) y de CO_2 en presencia de humedad (H_2O) a bajas temperaturas (30-80 °C) y presión atmosférica. Los productos fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopia infrarroja y DRX. Para los experimentos en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$, el Li_8SiO_6 mostró dos tipos de procesos de sorción de agua: sorción física del agua e hidroxilación superficial del material (sorción química). En los experimentos en atmósfera de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, se observaron procesos de carbonatación en el cerámico, dando lugar a la formación de los compuestos carbonato de litio (Li_2CO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4). Este resultado sugiere claramente que el CO_2 fue capturado químicamente, siendo capaz un mol de Li_8SiO_6 de reaccionar con 2 moles de CO_2 .

Adicionalmente, se observó que el efecto de la humedad favoreció significativamente la quimisorción de CO_2 en el Li_8SiO_6 . Esto se debe a la formación de especies hidroxiladas sobre la superficie del cerámico, principalmente de enlaces Li-OH y Si-OH, los cuales activan la superficie del cerámico, mejorando así la capacidad de captura de CO_2 . Los resultados mostraron que el Li_8SiO_6 puede capturar químicamente hasta 8.0 mmol de CO_2/g de cerámico. Mientras que, en condiciones secas y a presión atmosférica, esta capacidad de captura solamente se obtiene a temperaturas superiores a los 500 °C.

Por otra parte, diferentes experimentos isotérmicos fueron realizados para evaluar el efecto de la alta presión sobre la captura de CO_2 en el Li_8SiO_6 . Los productos de los experimentos fueron analizados por DRX, adsorción en N_2 , microscopia electrónica de barrido (MEB) y calorimetría diferencial de barrido (CDB). Los resultados evidenciaron claramente que el CO_2 fue capturado de forma física y química.

Además, se observó que la quimisorción de CO_2 en el Li_8SiO_6 está en función de la temperatura, pudiendo reaccionar este cerámico con 2 moles de CO_2 ó menos. Para el caso de la reacción no estequiométrica (< 2 moles de CO_2), el Li_8SiO_6 reacciona con el CO_2 produciendo una capa externa compuesta por Li_4SiO_4 , Li_2CO_3 y Li_2O . Independientemente de la composición de la capa externa, la superficie específica y el volumen de poro incrementaron en función de la temperatura, favoreciendo la captura física del CO_2 .

Los resultados mostraron que el efecto de alta presión mejoró la captura de CO_2 en el Li_8SiO_6 , registrando una capacidad de captura de CO_2 de hasta 6.8 mmol de CO_2/g de cerámico a 350 °C y 1 MPa. Mientras que, a presión atmosférica, esta capacidad de captura sólo se alcanza a temperaturas mayores de 500 °C.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

1.1. Impactos asociados a las emisiones de dióxido de carbono (CO₂).

Es bien conocido que las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera es la principal causa del fenómeno de efecto invernadero, que a su vez está asociado a la problemática de cambio climático o también conocido como calentamiento global. En la Figura 1.1 se muestra la representación esquemática del fenómeno del efecto invernadero. Se puede observar que a lo largo del día la superficie terrestre absorbe la energía proveniente del Sol, y por la noche, dicha energía es remitida en forma de radiación infrarroja. Una parte de esta radiación logra atravesar la atmósfera terrestre y ser remitida hacia el espacio exterior; otra fracción es absorbida por moléculas de CO₂, metano (CH₄) y vapor de agua, entre otros gases, y es remitida parcialmente hacia la Tierra.

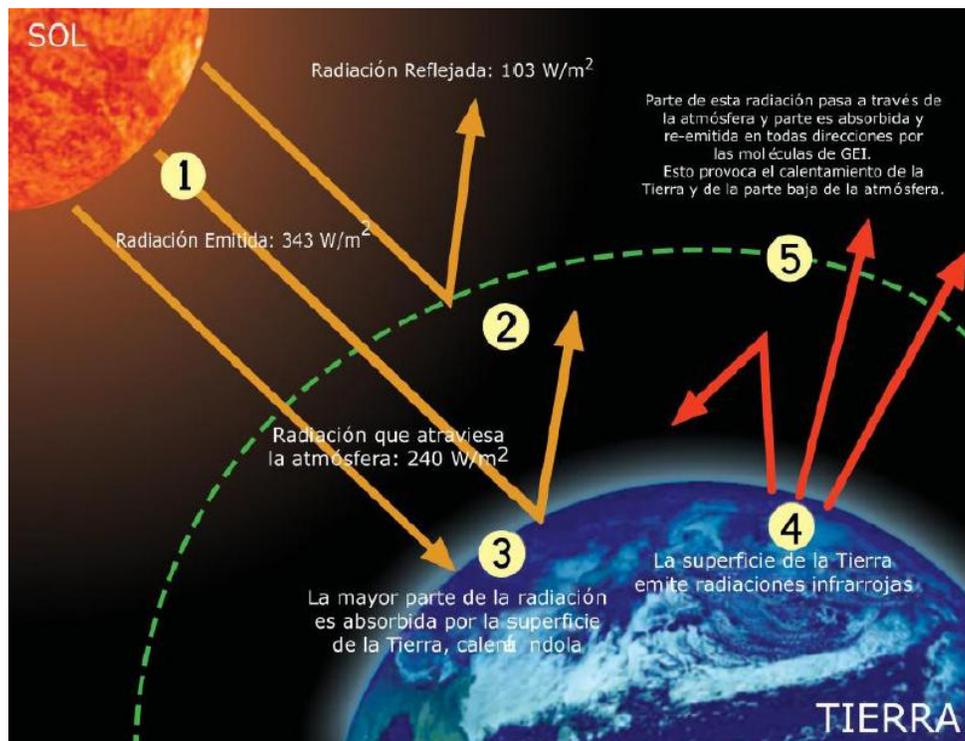


Figura 1.1. Representación esquemática del fenómeno del efecto invernadero.

Si bien la presencia de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) en la atmósfera es un proceso natural y su presencia es indispensable para el equilibrio térmico de la Tierra, y de la propia atmósfera, se tiene que una concentración en exceso de estos gases hace más opaca la atmósfera a la radiación infrarroja, produciendo un desequilibrio que se compensa con un aumento de temperatura en la tropósfera y en la superficie terrestre. Como antecedente a este fenómeno, se tiene que a partir de la era industrial, mediados del siglo XVIII, la concentración de CO₂ en la atmósfera y la temperatura promedio de la Tierra ha estado incrementándose considerablemente ^[1-4]. Por ejemplo, en el año 2005 la concentración de CO₂ en la atmósfera fue de 379 partes por millón volumétricas (ppmv), lo cual representó un aumento del 35% en comparación con el de la era preindustrial ^[1]. De acuerdo a reportes elaborados por el Panel Intergubernamental de Cambio Climático de las Naciones Unidas ^[3, 4] (IPCC, por sus siglas en inglés), las estimaciones de este grupo de expertos indican que en el presente siglo la temperatura promedio de la Tierra podría incrementarse en alrededor de 3 °C, provocando impactos importantes en los ecosistemas marinos y terrestres del planeta.

Por otro lado, otros de los efectos perjudiciales al medioambiente asociado a las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera es el fenómeno de la lluvia ácida. La presencia del CO₂ en contacto con el vapor de agua presente en la atmósfera forma diluciones del compuesto ácido carbónico (H₂CO₃), el cual eventualmente precipita en forma de lluvia, de ahí que se denomine como *lluvia ácida*. Las diluciones de H₂CO₃ en medio acuoso provocan la acidificación de suelos, cuerpos de agua y de los mantos acuíferos, así como pérdida de cosechas, deterioro de monumentos y edificaciones de zonas urbanas, entre otros ^[5-7].

Además de los problemas ambientales asociados a las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera, existen otros de tipo de salud pública, específicamente, las afectaciones a la salud humana por contaminación atmosférica. De acuerdo con información de la Organización Mundial de la Salud (OMS), la contaminación del aire en la atmósfera por la quema de combustibles fósiles está ampliamente vinculada con daños a la salud por infección respiratoria, problemas neurológicos y cardíacos principalmente ^[8]. Según la Secretaría de Salud, en México la contaminación ambiental del aire es responsable del 30 % de las consultas

médicas, y del 20 % de las defunciones en el hogar por infección respiratoria en niños y adultos mayores ^[9].

Asimismo, no sólo es conveniente la remoción o captura del CO₂ por lo antes mencionado, sino que también este compuesto se le atribuyen problemas técnicos en la industria del procesamiento de gas natural, refinación del petróleo, energética, química y afines. Específicamente, en la industria de procesamiento de gas natural, la presencia de CO₂ en corrientes gaseosas de hidrocarburos contribuye a la disminución del valor calórico del energético; favorece la formación de los caltratos hidratos, éstos son unas estructuras sólidas que obstruyen la red de tuberías dificultando el procesamiento y el transporte de petrolíferos ^[10-12]; y promueve la corrosión en las redes de tubería y en los equipos industriales.

En la Figura 1.2 se muestran los principales impactos al medio ambiente, a la salud humana y, no menos importante, al sector industrial que están asociados a las emisiones de CO₂ provenientes de la quema de combustibles fósiles.

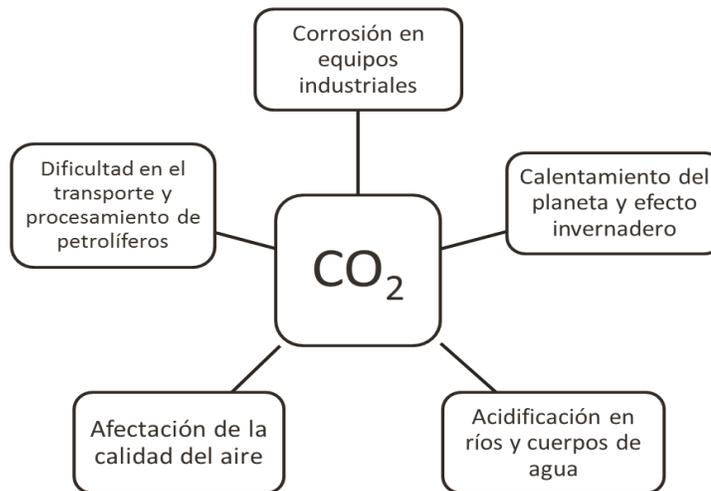


Figura 1.2. Principales impactos asociados a las emisiones de CO₂ provenientes de la quema de combustibles fósiles.

1.2. Principales fuentes de emisiones de CO₂.

El sector energético suele ser el más importante de los inventarios de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y, comúnmente, aporta más del 90 por ciento de las emisiones de CO₂ y 75 % del total de las emisiones de GEI de los países desarrollados ^[1, 13-15, 26]. El CO₂ normalmente representa el 95 % de las emisiones del sector energético, mientras que el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O) son responsables del porcentaje restante ^[1, 15].

La combustión estacionaria normalmente representa un 70 % de las emisiones de GEI del sector energético ^[1, 13-16, 26]. Alrededor de la mitad de estas emisiones se relaciona con la combustión de las industrias de la energía, principalmente de las centrales eléctricas y las refinerías. La combustión móvil (el tránsito terrestre y otro) provoca alrededor de un tercio de las emisiones del sector energético ^[14].

Con base en la información de la Agencia Internacional de Energía ^[11] (EIA, por sus siglas en inglés), las emisiones mundiales de CO₂ hacia la atmósfera se estimaron en 29 giga toneladas (Gt) durante el 2009. En la Figura 1.3 se muestra la distribución de las emisiones mundiales de CO₂ por sector. De este gráfico, se puede observar claramente que el sector de la generación de electricidad y de calor fue el que produjo la mayor cantidad de las emisiones mundiales de CO₂, con 45.8%; a continuación le siguen las categorías de Transporte con 22.6%; el Industrial con un 20.2%; Residencial con el 6.5%; y finalmente, la sección Otros con el 4.9%, que incluyen a las actividades comerciales, las de servicios públicos, pesqueras, forestales, entre otras no especificadas.

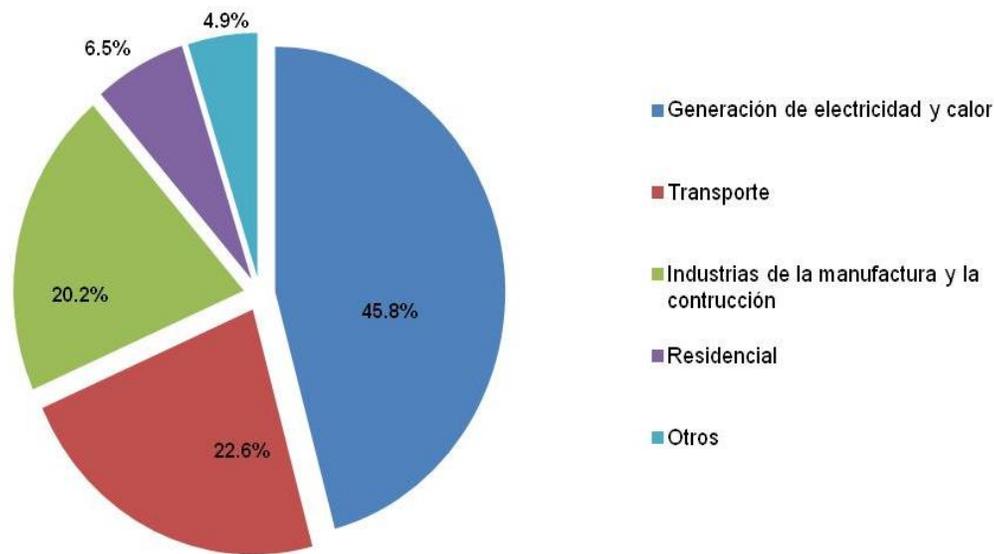


Figura 1.3. Emisiones mundiales de CO₂ por sector en el 2009 ^[1].

Para el caso de México, las emisiones de CO₂ durante el 2009 se estimaron en 400 megatoneladas (Mt), éstas representan el 1.4 % de las emisiones globales de CO₂ ^[1]. En la Figura 1.4 se muestra la distribución de estas emisiones por sector. De este gráfico se puede observar claramente que el sector de generación de electricidad y calor es el que está en mayor proporción, el cual representa el 42.4 % de las emisiones; le siguen las categorías de transporte con el 36.9%; industria de manufactura y construcción con el 13.0%; de tipo residencial con 4.6% y finalmente, la sección Otros con el 3.2%, que incluyen a las actividades comerciales, las de servicios públicos, pesqueras, forestales, entre otras no especificadas. Además, con base en información de la Secretaría de Energía (SENER) ^[16], se tiene que el CO₂ es el principal GEI que se emite durante los procesos de generación de energía, con el 96.4%; le siguieron el N₂O, con una participación de 3.2% y el CH₄, con 0.4% del total.

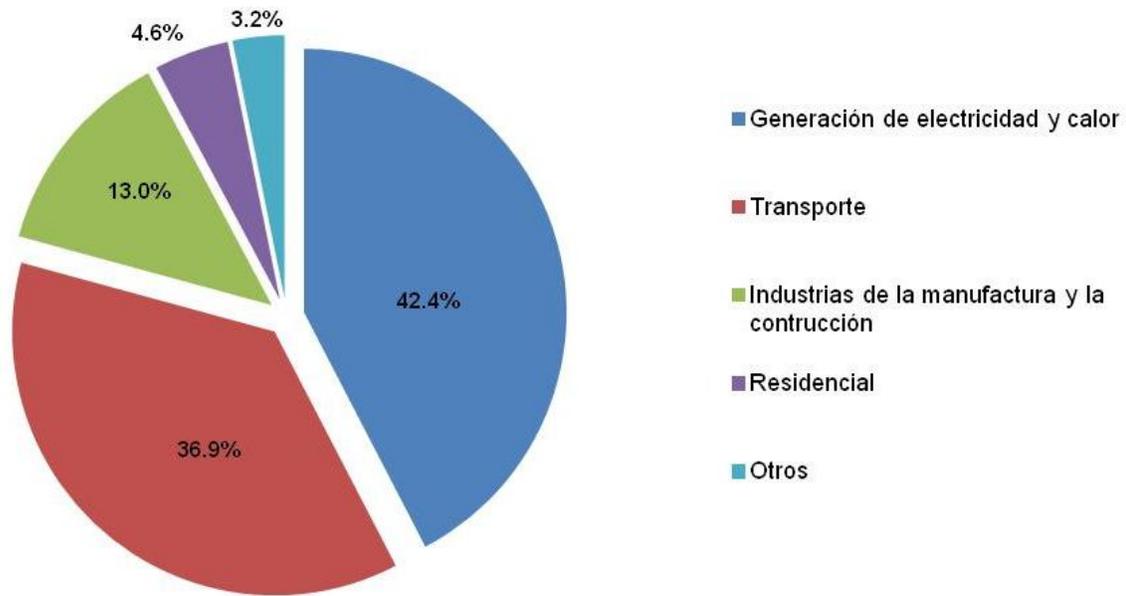


Figura 1.4. Distribución de las emisiones de México de CO₂ por sector en el 2009 ^[1].

De las Figuras 1.3 y 1.4 se puede observar que, tanto a nivel mundial como en el caso específico de México, el sector energético es el mayor contribuyente de las emisiones de CO₂, esto se debe a que aproximadamente el 90% de la demanda mundial de energía es suministrada por la quema de combustibles fósiles ^[14, 17-19, 26].

En la Figura 1.5 se muestra la distribución de las fuentes de generación eléctrica en México durante el 2011. Para este año, se estimó una producción eléctrica de 259.2 TWh, siendo el gas natural el combustible con mayor aportación de producción, con el 50.4%; le siguen el combustóleo con el 15.9%; la fuente hidroeléctrica con el 13.8%, en menor producción, el carbón con el 12.9%; la nuclear mediante el uso de uranio con el 3.9%, y finalmente, las fuentes eólica, geotermia y diesel aportan el 3.04 % restante ^[13, 20, 21].

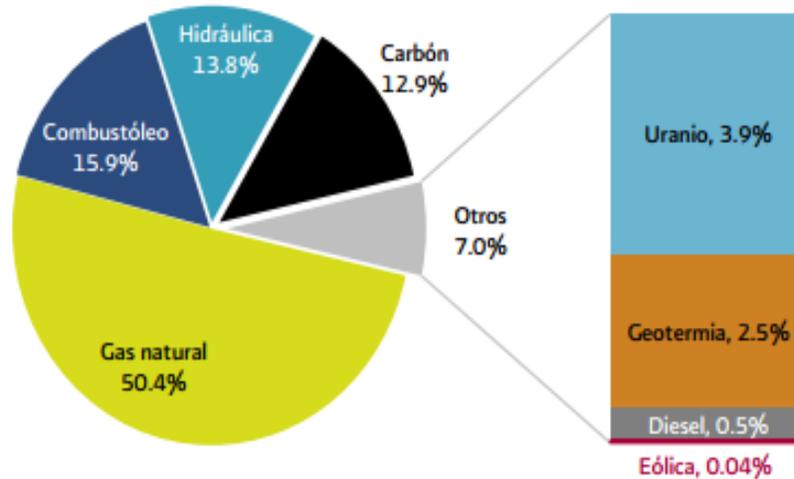


Figura 1.5. Fuentes primarias de energía producidas en México en el 2011 ^[20].

Vale la pena mencionar que en el año 1997 se firmó el Protocolo de Kioto, acuerdo internacional por el cual la mayoría de los países desarrollados se propusieron a evitar y/o reducir las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) hacia la atmósfera con el fin de mitigar el fenómeno del calentamiento global. Debido a que la proporción de emisiones de CO₂ de la industria energética es mucho mayor que la de otros sectores de las economías, en este protocolo se propusieron diferentes alternativas para contrarrestarlas y reducirlas, entre las cuales se destacan: el uso de nuevos tipos de energía renovable, cambio de combustibles, medidas de eficiencia energética y el desarrollo de nuevas tecnologías para la captura y almacenamiento de CO₂ provenientes de fuentes fijas ^[22].

A pesar de contar con diferentes medidas de mitigación de CO₂, entre las cuales destacan el uso de energía renovable (e.g. eólica y solar) y la transición de combustibles fósiles hacia energéticos renovables, se pronostica que el suministro de energía primaria seguirá estando dominando por los combustibles fósiles hasta, al menos, mediados de siglo en curso ^[23].

Por otro lado, según información del Tercer Informe de Evaluación (TIE) del IPCC ^[24], se indican que las opciones de mitigación de CO₂ podrían alcanzar un amplio margen de niveles de estabilización atmosférica, pero la puesta en marcha requeriría cambios socioeconómicos y culturales de fondo.

Una de las alternativas viables para la reducción y control de las emisiones de CO₂ es la tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ (CCS, por sus siglas en inglés). Esta tecnología es la ruta más factible que puede permitir al mundo continuar disfrutando de los beneficios de emplear combustibles fósiles al corto y mediano plazo, mientras que drásticamente se reducen las emisiones asociadas con su combustión ^[23, 25, 26]. Sin embargo, la mayor barrera del despliegue de las tecnologías de captura de CO₂ está asociada a sus altos costos de inversión en capital fijo y costos operacionales de las plantas industriales ^[19, 23, 26, 27].

Diversas instituciones del sector público, privado y gubernamental a nivel mundial, incluyendo México ^[27-29], están concentrando sus esfuerzos en el desarrollo científico y tecnológico de nuevos materiales y tecnologías para el control y/o reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera que permitan desarrollar procesos de generación de energía eléctrica más ecológicos y rentables para la sociedad. Prueba de ello, es la SENER, la cual desde 2008 ^[27] ha emprendido diversas acciones con la intención de poder implantar la tecnología de captura, uso y almacenamiento de CO₂ (CCUS, por sus siglas en inglés). Específicamente, México tiene planeado el diseño y ejecución de proyectos de tecnología CCUS a escala piloto y comercial para la próxima década ^[27].

1.3. Tecnologías, procesos y materiales empleados para la captura de CO₂.

1.3.1. Tecnologías para la captura de CO₂ de emisiones de plantas de generación eléctrica.

Hay muchas combinaciones de tecnologías para la conversión de energía y captura de CO₂ concebibles, por lo cual surge la necesidad de clasificar de una forma más clara cada una de ellas. Dependiendo del tipo de configuración de la central de generación eléctrica, existen tres diferentes tecnologías para la captura de CO₂ de emisiones provenientes de plantas de generación eléctrica (Figura 1.6).

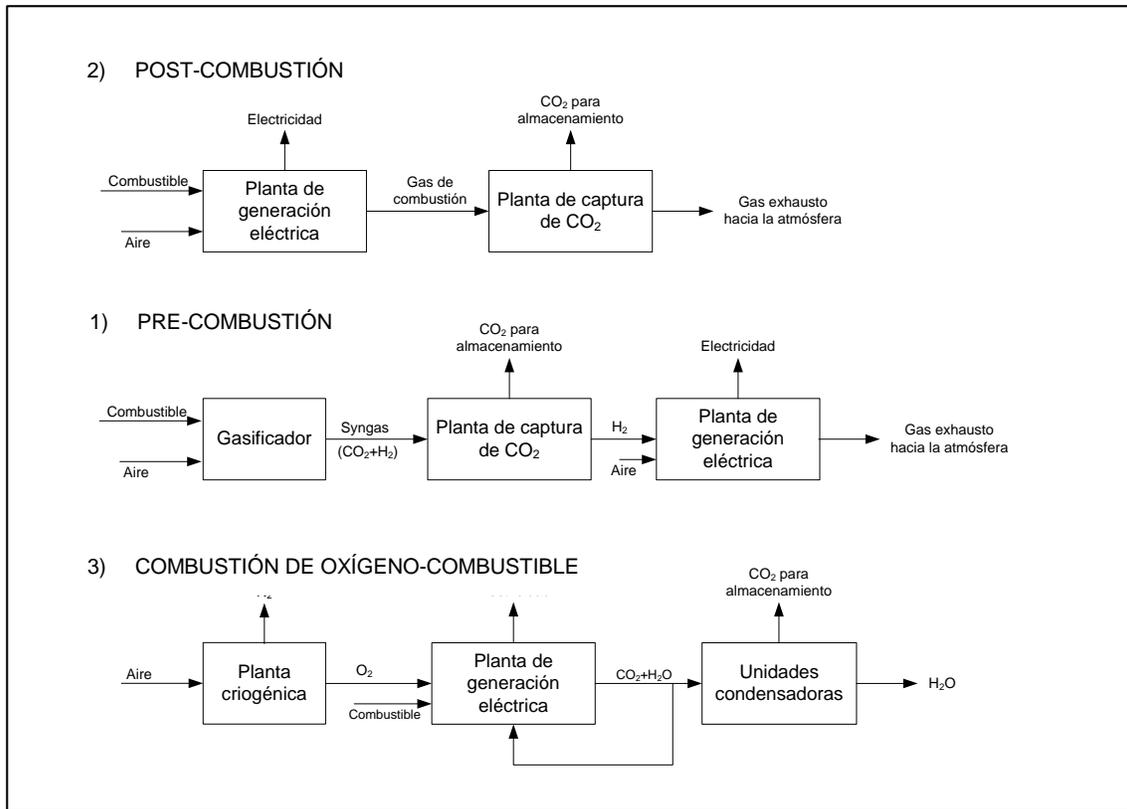


Figura 1.6. Diagrama de bloques que ilustran las tecnologías de captura de CO₂ en función del tipo de configuración de la planta de generación eléctrica ^[30].

- (1) *Proceso de post-combustión:* empleando materiales para la captura de CO₂ de las emisiones posteriores a la combustión, a condiciones de baja presión y baja concentración de CO₂, provenientes de las emisiones de gases de sistemas de desfogue y de las chimeneas de centrales de generación eléctrica;
- (2) *Proceso de pre-combustión:* gasificando el combustible para producir gas de síntesis, la cual es una mezcla gaseosa con una alta concentración de H₂ y CO₂ a alta presión, y posteriormente separar el CO₂ antes de alimentar la corriente al horno de combustión; ó
- (3) *Proceso de combustión de oxígeno-combustible (oxy-fuel process):* quemando los combustibles fósiles con oxígeno puro en exceso estequiométrico para producir una corriente gaseosa con una alta concentración de CO₂, de la cual éste puede ser separado más fácilmente de los demás gases.

En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de las principales características de las tecnologías de captura de CO₂ en función del tipo de configuración de la central de generación eléctrica.

Tabla 1.1. Principales características de las tecnologías de captura de CO₂ de emisiones provenientes de centrales de generación eléctrica [25, 30, 39-42].

Características	Post-combustión	Pre-combustión	Combustión de oxígeno-combustible
Fase de desarrollo de la tecnología	Madura	Demostración	Demostración
Gases removidos	CO ₂ , NO _x y SO _x	CO ₂	CO ₂ y NO _x
Capacidad de volumen de gas a tratar	Alto	Bajo	Bajo
Gases de combustión de central eléctrica comúnmente asociada	Ciclo combinado a base de gas natural	Ciclo combinado a base de gasificación de gas natural	Combustión carbón-oxígeno
Presión parcial de CO ₂	Baja	Media	Alta
Concentración de CO ₂ (% vol.)	<15	15-40	70-95
Presión en corrientes de proceso (psia)	15	950	No disponible
Intervalo de temperatura (°C)	40 – 200	~ 400	No disponible
Complejidad técnica	Baja	Media	Alta
Transformación química del combustible de alimentación	No	Sí	No
Aplicación a centrales eléctricas existentes	Sí	No	No

Como se puede apreciar de la Tabla 1.1, la tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ de tipo postcombustión, tiene la gran ventaja de que es una tecnología mucho más madura que las alternativas de precombustión y combustión oxyfuel [30-33]. Esta tecnología ha sido demostrada en el laboratorio y en plantas piloto durante muchos años, y se ha probado su viabilidad técnica en otros procesos (e.g. endulzamiento de gas natural [6, 33-36]). Además, esta tecnología permite la aplicación y adaptación de la planta de captura de CO₂ con centrales de generación eléctrica existentes y/u otras fuentes de emisiones de CO₂ (e.g. cementeras, acereras, refinerías); es decir, las reconfiguraciones que son requeridas en las plantas emisoras de CO₂ para su implementación son nulas o menores [27, 33, 42]. A pesar de su viabilidad técnica, actualmente no existen plantas de captura de CO₂ acopladas a centrales de generación eléctrica a escala comercial debido, principalmente, a los altos

costos que implica su construcción y operación [26, 27, 32, 37, 42, 53, 54]. Sin embargo, con el fin de estudiar su viabilidad económica y financiera, se encuentran en etapa de planeación y construcción plantas de CCS de postcombustión a gran escala en todo el mundo, entre los cuales destacan los proyectos: Petra Nova Project, Bow City Power Project, Sargas Texas Point, Comfort Project, entre otros [38].

Para todas las tecnologías anteriormente descritas, una vez que el CO₂ ha sido separado de los otros gases presentes en la corriente de combustión (típicamente compuesta por N₂, H₂O, NO_x, SO_x, CO y O₂) éste es luego comprimido y enviado por tuberías o transporte de buque-tanques a un reservorio geológico para su disposición a largo plazo, o incluso este gas es comprimido e inyectado en pozos de gas natural y de petróleo para incrementar su presión interna, y por consiguiente, aumentar el flujo de la producción de los petrolíferos (Figura 1.7). Esta tecnología es conocida por el nombre de “recuperación mejorada de petróleo por inyección de CO₂”, o por sus siglas en inglés, CO₂-EOR.

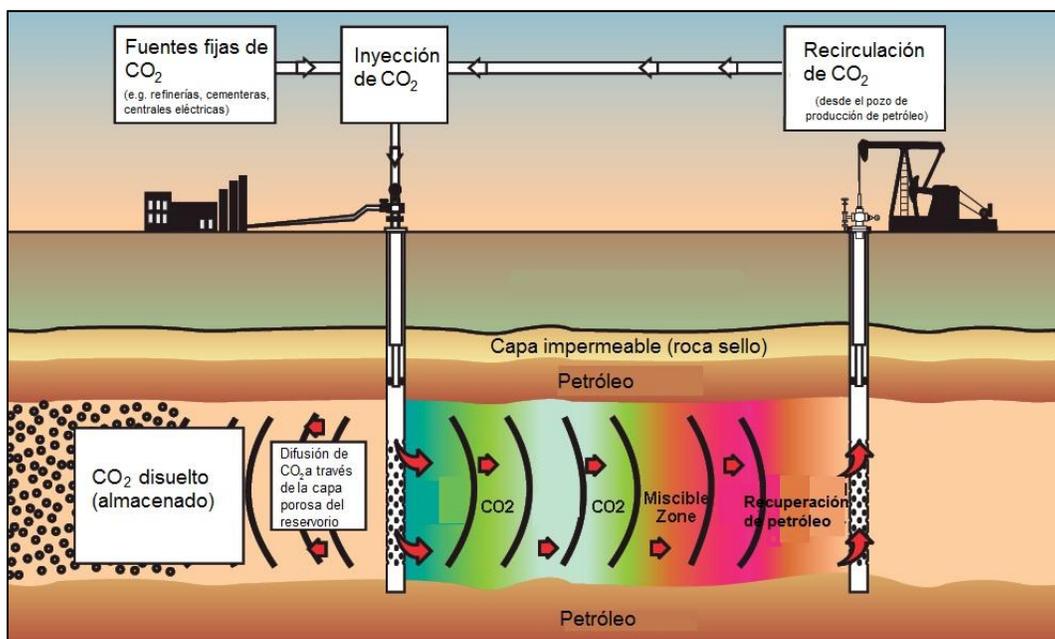


Figura 1.7. Diagrama de la tecnología de recuperación mejorada de petróleo por inyección de CO₂ (CO₂-EOR) [43].

1.3.2. Clasificación de los procesos y sus materiales asociados para la captura de CO₂.

Existe un amplio intervalo de procesos y materiales disponibles para la separación de CO₂ de corrientes gaseosas, las cuales están clasificadas de acuerdo a su mecanismo de separación en: absorción con disolventes, adsorción selectiva del gas en la superficie de un sólido, permeación en membranas, por procesos criogénicos y, recientemente, separación biológica [21, 34-36, 41]. En la Figura 1.8 se muestran la clasificación de los procesos y materiales empleados para la captura de CO₂.

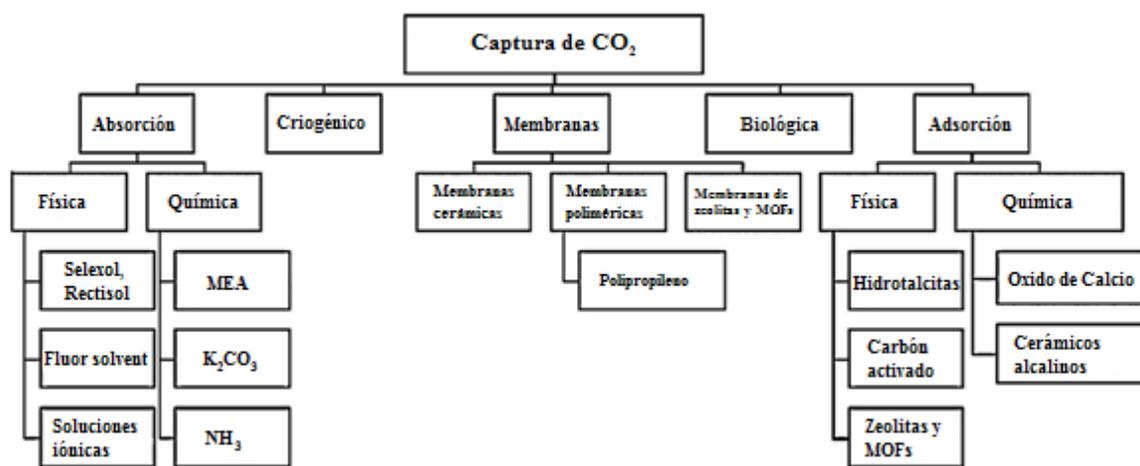


Figura 1.8. Clasificación de los procesos y materiales empleados para la captura de CO₂.

A continuación se hace una descripción de las principales características de los procesos y sus materiales asociados para la captura de CO₂:

- 1) **Adsorción.** Es la adhesión selectiva de uno o más componentes de un gas en la superficie de un sólido. Hay de dos tipos: Adsorción física o fisisorción: con adhesión al adsorbente sin reacción química; y Química o quimisorción: con adhesión al adsorbente con reacción química. La principal ventaja de este tipo de materiales es la estabilidad térmica a temperaturas bajas ($T \leq 100$ °C), moderadas (100-400 °C) y altas ($T \geq 400$ °C) [21, 34-36, 41]. A bajas temperaturas diferentes carbones activados, hidrotalcitas, zeolitas, y estructuras metal-orgánicas (MOFs, por

sus siglas en inglés) han sido probados como posibles captores de CO₂, presentando algunas ventajas y desventajas ^[41]. Por ejemplo, la zeolita posee una alta capacidad de captura de CO₂; sin embargo, su aplicación está limitada a temperaturas de operación bajas ^[41]. Debido a esta limitación en la estabilidad térmica, otros materiales han sido estudiados como posibles captores de CO₂ a temperaturas más altas para su aplicación en la industria energética, tal es el caso del óxido de calcio (CaO) y los cerámicos alcalinos (e.g. silicatos de litio y sodio) ^[31, 34, 44-47].

- 2) **Absorción gas-líquido.** Es la transferencia selectiva de un componente de la fase gaseosa a la fase líquida en el cual es soluble, su proceso contrario es la regeneración o desorción. La absorción se diferencia de la adsorción en que las moléculas del absorbato difunden a través del volumen del absorbente, no se trata de un fenómeno de superficie. Se emplean dos tipos de disolventes: Físicos: en donde no se presentan reacciones químicas. Los más comúnmente empleados son: Selexol, Rectisol, Purisol, y Fluor solvent; y los Químicos: se presenta reacción química. Los comúnmente empleados son: alcanolaminas: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diglicolamina (DGA), di-isopropanolamina (DIPA) y *N*-metildietanolamina (MDEA), carbonato de potasio caliente y mezclas de disolventes ^[21, 35, 36]. Ambos tipos de disolventes pueden eliminar grandes cantidades de CO₂ y tienen la capacidad de regenerarse.

- 3) **Membranas.** Es la permeación selectiva de uno o más compuestos de una mezcla gaseosa a través de una barrera o membrana. Los componentes son permeados en la superficie de la membrana y transportados a través de ésta como resultado de un gradiente de concentración. Son usadas para la remoción de CO₂ en muy altas concentraciones. Las membranas más comunes son: AVIR, Air Products, Cynara (Dow Chemical), DuPont, Grace, International Permeation y Monsanto ^[21, 49]. Las membranas son utilizadas muy poco en la industria de la purificación de gases, ocupan solamente el 5% del total del mercado mundial ^[48].

4) Separación criogénica. Este proceso consiste en la separación del CO₂ de la corriente de gas condensándolo a muy bajas temperaturas para producir CO₂ puro en fase líquida. Esto se lleva a cabo en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, en las cuales los componentes del gas se pueden separar posteriormente en una columna de destilación. La principal ventaja de este proceso es que permite obtener directamente CO₂ líquido facilitando considerablemente su transporte. Por el contrario, la desventaja más importante que presenta esta tecnología es la gran cantidad de energía requerida para llevar a cabo el proceso ^[30, 35, 36]. Adicionalmente, es necesario retirar el agua, previo a su enfriamiento, con el fin de evitar bloqueos en la red de transporte del sistema.

5) Separación biológica. El interés de capturar CO₂ empleando microalgas está aumentando rápidamente. Debido a que las microalgas son ricas en aceite, una de las ventajas de la biofijación de CO₂ es la producción de biocombustibles renovables. Sin embargo, uno de las desventajas significativas es la dificultad de operar estos sistemas biológicos a gran escala, por lo cual el estado actual de estos procesos se mantiene aún en fase de investigación básica en laboratorio ^[35, 49].

De los procesos de separación mencionados anteriormente, el más empleado para llevar a cabo la remoción de CO₂ a escala industrial es la absorción selectiva con mezclas acuosas de aminas o mejor conocido como "endulzamiento" de gas ácido ^[35, 36, 50]. Este proceso es preferible sobre los demás, ya que posee una mayor madurez tecnológica. Otras ventajas del proceso de absorción con aminas es su alta capacidad de absorción de CO₂ a presiones parciales bajas, su capacidad de regenerarse, su disponibilidad en el mercado, entre otras más ^[35, 36].

A pesar de las ventajas competitivas del proceso de absorción con aminas, ésta presenta inconvenientes, entre los cuales se encuentran ^[31, 34, 41]: a) baja capacidad de carga de CO₂, b) alta velocidad de corrosión en equipos de proceso, c) alto consumo de energía durante la regeneración del absorbente y d) degradación de la amina por arriba de los 200 °C. Es por ello que en los últimos años, el interés en la investigación y el desarrollo de materiales

cerámicos para la captura de CO₂ se ha ido incrementando debido a las ventajas que presentan sobre las aminas, entre las cuales se destacan ^[31, 34, 41]: a) alta capacidad de captura de CO₂, b) alta selectividad, c) alta estabilidad térmica, d) amplio intervalo de temperaturas de operación (Figura 1.9).

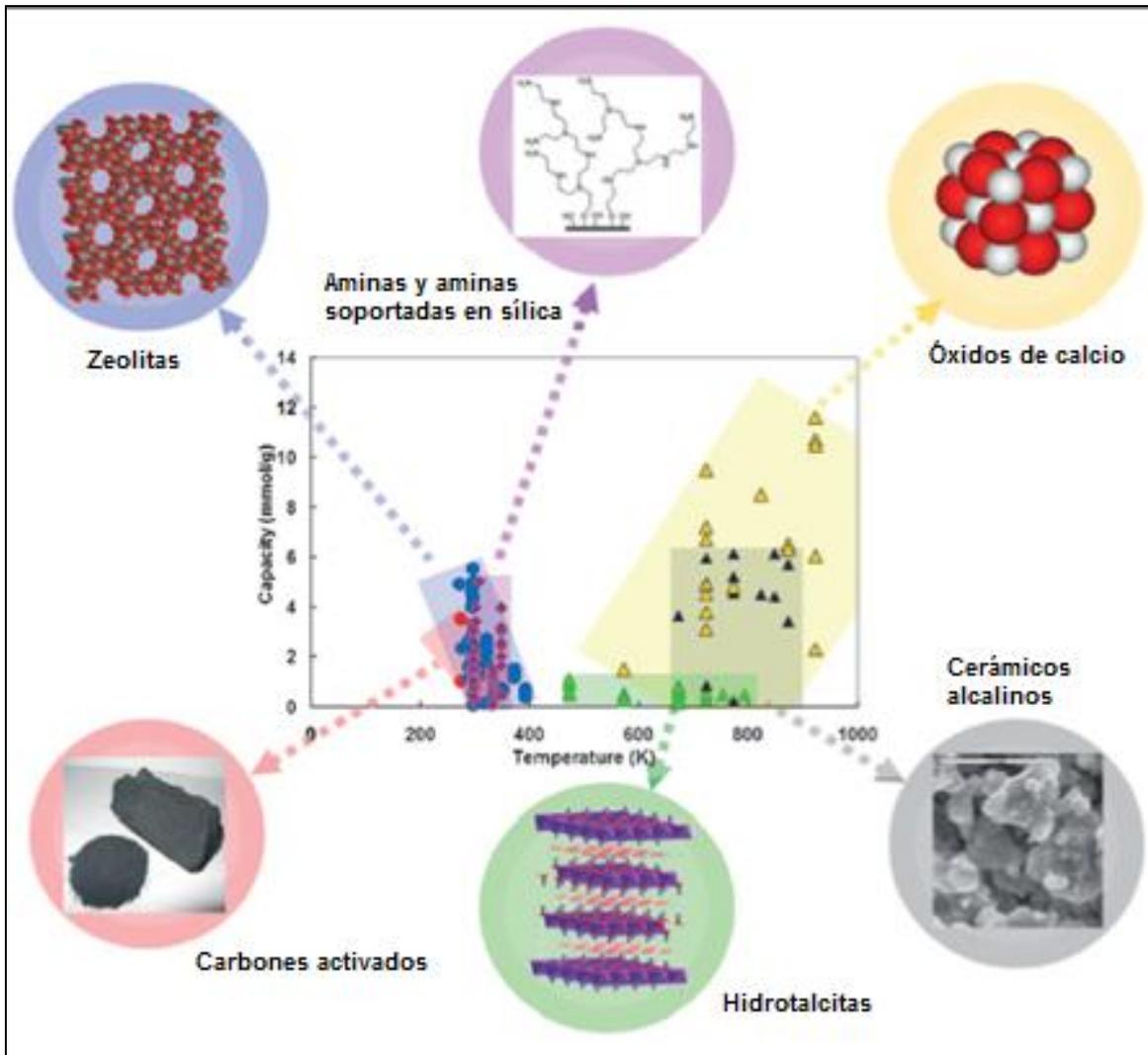
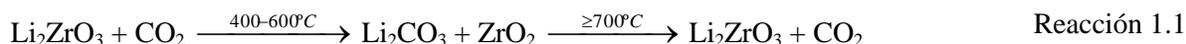


Figura 1.9. Capacidad de captura de CO₂ e intervalo de temperatura de operación de los materiales disponibles para la captura de CO₂ ^[41].

1.4. Aplicación de los cerámicos de litio en la captura de CO₂.

Los cerámicos de litio son un grupo de materiales que pueden ser potencialmente empleados como materiales captadores de CO₂ [34, 44-47, 51, 52]. En el año 1998 Nakagawa y Ohashi publicaron un artículo [51], en el cual se presentó un nuevo método de captura de CO₂ empleando el compuesto de metazirconato de litio (Li₂ZrO₃). En este trabajo se demostró que el Li₂ZrO₃ tiene la capacidad de capturar CO₂ a temperaturas relativamente altas, entre 400 y 600 °C (reacción 1.1). Además, se descubrió que este material es capaz de regenerarse a temperaturas más altas ($T \geq 700$ °C) ya que puede reaccionar reversiblemente con el CO₂, tal y como se muestra enseguida:



A partir de la publicación de Nakagawa y Ohashi, diferentes autores han efectuado diversos estudios sobre la captura de CO₂ en otros materiales cerámicos de litio. Los cerámicos que han sido principalmente estudiados son: los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇ y Li₈ZrO₆) [17, 25, 51, 56-58], silicatos de litio (Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄) [44, 46, 47, 59-63], aluminatos de litio (LiAlO₂ y Li₅AlO₄) [64-67], cuprato de litio (Li₂CuO₂) [68-70], ferrita de litio (LiFeO₂) [71, 72], titanato de litio (Li₄TiO₄) [73, 74], galato de litio (Li₅GaO₄) [75] y borato de litio (LiBO₂) [76].

Generalmente, es aceptado que el proceso de quimisorción de CO₂ en cerámicos de litio sucede en dos etapas:

1. *Quimisorción superficial de CO₂*. Inicialmente, la superficie de las partículas del cerámico de litio reacciona con el CO₂. Esta reacción superficial involucra la formación de una capa externa, compuesta por carbonato de litio (Li₂CO₃). Para la mayoría de estos materiales, además de la capa de Li₂CO₃, se crean fases secundarias de litio u óxidos metálicos en la superficie del cerámico.
2. *Quimisorción como resultado de procesos de difusión*. Una vez que la primera etapa finaliza, la captura de CO₂ depende de procesos de difusión en el cerámico.

Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar los procesos de difusión ^[46, 55]. Sin embargo, no hay un acuerdo en la literatura en cómo se produce este proceso. Mientras que algunos trabajos sugieren que la quimisorción de CO₂ es controlada por la difusión de litio del cerámico desde el interior hacia la superficie a través de la capa externa ^[61, 77, 78], otros trabajos sugieren que la quimisorción es controlada por la difusión del CO₂ ^[79, 80]. En el segundo caso, se ha propuesto que, una vez se produce la capa externa, los procesos de difusión están controlados por la difusión de CO₂ desde la superficie hacia el interior del cerámico a través de la capa externa.

A pesar de que existe información termodinámica que soporta la hipótesis de que la captura de CO₂ es controlada por la difusión del litio ^[47, 81-86], se tiene que el proceso de quimisorción de CO₂ en cerámicos de litio debido por procesos de difusión aún no está completamente claro. Es posible que este proceso no dependa de un factor sino de una combinación de varios factores, tales como: la estructura cristalina del material, el tipo de cerámico de litio, la composición de la capa externa, entre otros ^[46, 55]. Específicamente, se ha mostrado en trabajos previos ^[46, 87, 88] que la composición de la capa externa juega un papel importante en la quimisorción de CO₂ debida a procesos difusivos.

Dependiendo del tipo de cerámico de litio empleado para la captura de CO₂, la composición de la capa externa se puede dividir en tres tipos: (1) carbonato de litio (Li₂CO₃), (2) Li₂CO₃ mezclado con un óxido metálico (e.g. ZrO₂) y (3) Li₂CO₃ mezclado con una fase de litio secundaria (e.g. Li₄SiO₄). También es posible que se presenten mezclas con más de una fase de litio secundaria, tal es el caso del Li_{4+x}Si_{1-x}Al_xO₄, donde los compuestos de metasilicato de litio (Li₂SiO₃) y aluminato de litio (LiAlO₂) son producidos en la capa externa ^[46, 55].

A partir de la Figura 1.10 se puede ver que, la capa externa del cerámico de litio siempre contiene Li₂CO₃. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el Li₂CO₃ está mezclado con otras fases secundarias. Por lo tanto, la composición de la capa externa puede aumentar o inhibir la difusión del ión litio, y en consecuencia, mejorar o disminuir el proceso de captura del CO₂. Por ejemplo, cuando la capa externa se compone de Li₂CO₃ y un óxido

metálico, este último puede reducir la captura de CO_2 mediante la inhibición de la difusión de litio y la ocupación de los sitios superficiales en los cuales las moléculas de CO_2 podrían potencialmente reaccionar con el cerámico. Sin embargo, cuando la capa externa se compone de Li_2CO_3 y otras fases secundarias de litio, esta fase o fases pueden mejorar o reducir la difusión de litio, esto depende de la capacidad de difusión de litio de cada fase secundaria.

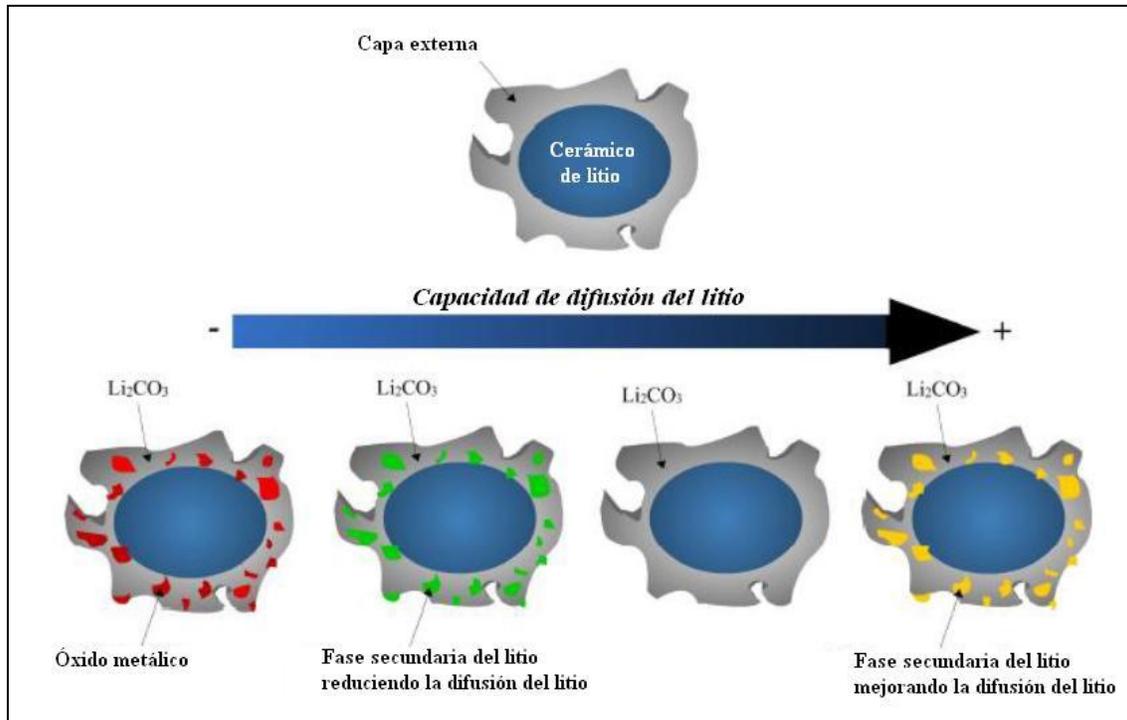


Figura 1.10. Esquema de los procesos de difusión de litio controlados por las diferentes composiciones de capa externas posibles. La difusión de litio aumenta de izquierda a derecha, tal como lo indica la flecha horizontal ^[55].

De las diferentes capas externas posibles que se pueden formar, resulta evidente que el tipo de cerámico más apropiado para la captura de CO_2 son aquellos que puedan formar fases secundarias de litio que mejoren los procesos difusivos del litio. En estudios previos ^[17, 60, 61, 71, 75, 82, 84] se ha propuesto que el Li_4SiO_4 y Li_5AlO_4 pueden ser dos de los cerámicos de litio promisorios para ser empleados como captadores de CO_2 . Esto debido a que sus fases secundarias poseen la capacidad de mejorar la difusión del litio, Li_2SiO_3 y LiAlO_2 , respectivamente, en diferentes intervalos de temperatura.

1.4.1. Efecto de la humedad y de la alta presión en el proceso de quimisorción de CO₂ en los cerámicos de litio.

Independientemente del mecanismo de reacción del proceso de quimisorción de CO₂, los cerámicos de litio pueden ser modificados física y/o químicamente para mejorar algunas propiedades para propósitos específicos, tales como: la cinética de sorción de CO₂, la eficiencia de captura de CO₂, el intervalo de la temperatura de operación, entre otras. Algunas de las principales modificaciones que han sido estudiadas para mejorar el proceso de quimisorción del CO₂ en los cerámicos de litio son: (1) el incremento de la superficie específica del material ^[57, 81, 84, 89, 90, 91], (2) dopaje o impregnación de compuestos químicos (e.g. carbonatos de sodio o potasio) en el cerámico de litio ^[79, 82, 92, 93], (3) efecto del flujo de gas ^[84], (4) composición y concentración de diferentes gases y vapores (e.g. vapor de agua) ^[17, 25, 63, 83, 94-96] y (5) una combinación de dos o más de los factores anteriores. En esta sección se limita a presentar el efecto de la humedad y de la presión parcial de CO₂ en el proceso quimisorción de CO₂ en los cerámicos de litio que ha sido reportado previamente en la literatura.

En los últimos años se ha analizado el efecto de la presencia de vapor de agua durante la quimisorción de CO₂ en los cerámicos de litio ^[17, 25, 63, 95-97]. Sin embargo, no hay suficientes trabajos que muestren el mecanismo de reacción de la quimisorción en los cerámicos de litio en presencia de vapor de agua ^[55]. En 2009, Chen y colaboradores ^[25] mostraron que el vapor de agua tiene un impacto importante en la cinética de sorción de CO₂ en el Li₂ZrO₃ a alta temperatura (575 °C), así como en la estabilidad y regeneración del cerámico. Más tarde, Pfeiffer y colaboradores ^[67, 96, 98] analizaron la sorción de agua en el α-Li₅AlO₄, Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄ a bajas temperaturas (30-80 °C). Estos resultados mostraron que el vapor de agua reacciona con la superficie de cerámico de litio para producir diferentes especies hidroxiladas (Li-OH y Zr-OH o Si-OH), éstas a su vez, reaccionan más activamente con CO₂ que las superficies del cerámico de litio original.

En la Figura 1.11 se muestra un esquema representativo propuesto por Pfeiffer y colaboradores ^[99] del mecanismo de quimisorción de CO₂ en los cerámicos de litio en presencia de humedad. A partir de ésta, se puede explicar el proceso de sorción de CO₂ en presencia de humedad bajo dos procesos: (1) quimisorción de CO₂ en la superficie hidroxilada del cerámico, y (2) quimisorción debida a la difusión del CO₂ a través de la interfase partícula– agua para llegar a la superficie hidroxilada del cerámico.

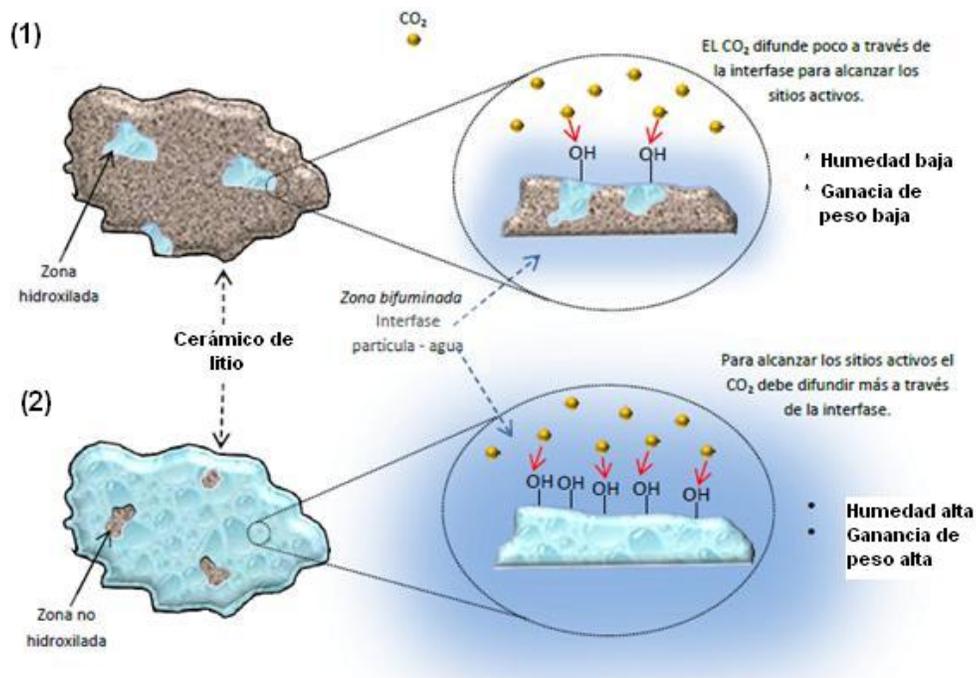


Figura 1.11. Esquema representativo propuesto por Pfeiffer y colaboradores del mecanismo de quimisorción de CO₂ en los cerámicos de litio en presencia de humedad. ^[99].

Mientras que algunos autores sugieren que la presencia de agua ayuda a mejorar la capacidad de captura de CO₂, los resultados publicados por Yamagushi y colaboradores ^[17] muestran que la presencia de agua en algunos cerámicos de litio inhibe la quimisorción de CO₂. Por lo tanto, a pesar de los esfuerzos hechos por diferentes autores, el proceso de captura de CO₂ en los cerámicos de litio en presencia de vapor de agua no se entiende totalmente.

Por otro lado, se tiene que hay muy pocos estudios relacionados con el efecto de la alta presión sobre la captura de CO₂ en adsorbentes. De hecho, hasta el momento no se han reportado trabajos relacionados con el efecto de alta presión sobre la captura de CO₂ en cerámicos de litio. De los trabajos publicados, se muestra que el efecto de la alta presión mejora la captura de CO₂ varias veces en comparación con las condiciones a presión atmosférica ^[100-102].

Adicionalmente, en el intervalo de temperatura entre 100 y 400 °C, no hay muchos materiales evaluados como posibles captores de CO₂. De hecho, los hidróxidos dobles laminares (LHD, por sus siglas en inglés) es uno de los pocos materiales que han sido evaluados en este intervalo de temperatura ^[41, 103].

1.4.2. El oxosilicato de litio (Li₈SiO₆) como material captor de CO₂.

En el año 2010, Ariyama y colaboradores ^[104] evaluaron las energías libres de Gibbs para diversos silicatos de litio (Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ y Li₂Si₂O₅). Sus resultados sugieren que estos compuestos tienen la capacidad de capturar una alta cantidad de CO₂, y dicha capacidad de captura está en función de la relación estequiométrica Li:Si.

Por otro lado, un estudio realizado por Duan y colaboradores ^[105], expone una breve revisión teórica de diferentes compuestos que podrían ser captores de CO₂. En dicho estudio, se propone al Li₈SiO₆ como uno de los mejores prospectos para la captura de CO₂ debido a su alta relación estequiométrica Li:Si en comparación con otros cerámicos de litio, lo cual podría propiciar que el Li₈SiO₆ capture altas cantidades de CO₂.

Recientemente, en un estudio ^[87] se mostró que el Li_8SiO_6 es capaz de capturar cantidades significativas de CO_2 a temperatura iguales o más altas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (52.3 % de ganancia en peso = 11.9 mmol de CO_2/g de Li_8SiO_6). Este valor corresponde a una eficiencia de captura del 53.4 % con respecto a su capacidad máxima teórica de captura (Figura 1.12).

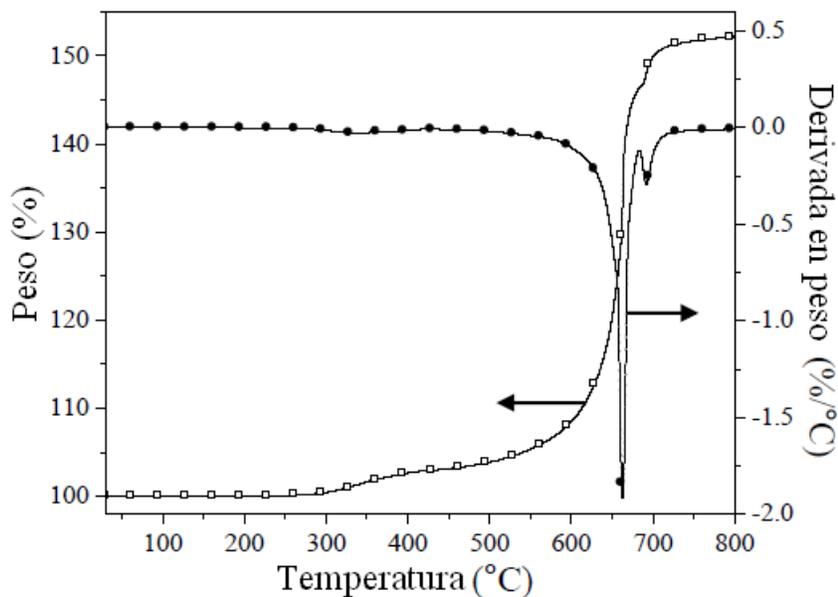


Figura 1.12. Análisis termogravimétrico dinámico, con su curva de derivada de peso correspondiente, de la muestra del Li_8SiO_6 en un flujo de CO_2 ^[87].

Además, este intervalo de temperatura puede ser modificado con la adición de carbonatos de sodio (9.3 mmol/g a $550\text{ }^\circ\text{C}$) y/o de potasio (7.5 mmol/g a $400\text{ }^\circ\text{C}$) ^[88]. Sin embargo, se observa que los valores más altos de la captura de CO_2 , en este cerámico, se producen sólo a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, debe señalarse que la quimisorción de CO_2 en Li_8SiO_6 depende de la temperatura de la siguiente manera ^[87]:



Estas reacciones muestran que el Li_8SiO_6 es capaz de reaccionar con diferentes cantidades de CO_2 , produciendo Li_2CO_3 y diferentes fases secundarias de litio: Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y SiO_2 . Además, a temperaturas entre 400 y 600 °C, el Li_4SiO_4 reacciona con el CO_2 ^[44, 46, 47, 90, 106-111]. Mientras que, el Li_2SiO_3 es capaz de capturar CO_2 a temperaturas inferiores a 250 °C ^[63]. Por lo tanto, la formación de estas dos fases puede mejorar la quimisorción total de CO_2 .

A pesar de que el Li_8SiO_6 forma fases de litio reactivas con el CO_2 en la capa externa, propiedad deseable para aumentar la quimisorción de CO_2 , son pocos los grupos de investigación que han estudiado la aplicación del Li_8SiO_6 como un posible captor CO_2 bajo diferentes condiciones fisicoquímicas (e.g. efecto de la humedad, presión, concentración con otros gases, etc.). Específicamente, se ha mostrado en trabajos previos que la presencia de vapor de agua, generalmente, mejora la eficiencia de la captura de CO_2 en los cerámicos de litio. Asimismo, se ha publicado que el efecto de alta presión sobre diferentes materiales incrementa significativamente la eficiencia de la captura de CO_2 ^[100-102]. Sin embargo, son casi nulos los trabajos que abordan el tema del efecto de la presión sobre las propiedades de captura de CO_2 en los cerámicos de litio.

Por lo tanto, el presente trabajo está enfocado a analizar el efecto de la humedad y de la presión parcial de CO_2 en el proceso de captura de CO_2 en el oxosilicato de litio (Li_8SiO_6), factores que pueden potencialmente incrementar la capacidad de captura de CO_2 .

1.5. Hipótesis y objetivos.

Hipótesis

Se tiene la expectativa que la presencia de vapor de agua mejore las propiedades de captura de CO₂ del cerámico Li₈SiO₆ a bajas temperaturas (30 - 80 °C). Asimismo, se analizará el efecto de la alta presión en la captura de CO₂ en dicho cerámico en atmósfera seca, con la suposición de que a una mayor presión parcial de CO₂, se aumente la eficiencia de las propiedades de captura a temperaturas moderadas (100 - 350 °C).

Objetivos

- Objetivos generales:

1. Estudiar el efecto de la humedad en el proceso de quimisorción de CO₂ en el Li₈SiO₆ a presión atmosférica.
2. Analizar el proceso de captura de CO₂ en el oxosilicato de litio (Li₈SiO₆) a alta presión (1000 kPa) en condiciones de sequedad y a temperaturas moderadas (100 - 350 °C).

- Objetivos particulares:

1. Sintetizar el Li₈SiO₆ por reacción en estado sólido.
2. Aplicar técnicas de caracterización de materiales, tales como: difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de barrido y determinación de la superficie específica por adsorción de N₂ al Li₈SiO₆ sintetizado y a los productos de las pruebas experimentales.
3. Realizar estudios experimentales de la captura de sorción de CO₂ a diferentes condiciones fisicoquímicas.

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN.

2.1. Síntesis del Li_8SiO_6 .

En el presente trabajo, el Li_8SiO_6 se sintetizó por reacción en estado sólido utilizando el óxido de litio (Li_2O , Sigma) y el óxido de silicio (SiO_2 , Merck) como reactivos. La reacción de síntesis planteada fue la siguiente:



Se pesaron las cantidades estequiométricas de SiO_2 y Li_2O , un exceso de Li_2O (15 % en peso) fue usado para reducir las pérdidas de litio ocasionadas por su sublimación. Enseguida, se mezclaron mecánicamente empleando un mortero hasta obtener partículas uniformes de tamaño pequeño. Es necesario mencionar que los reactivos se deben moler hasta tamaños de partícula pequeños y estar bien mezclados para maximizar el área de contacto y mejorar las propiedades de difusión ^[112, 113]. Después de ello, la mezcla se colocó en un crisol y se sometió a un proceso de calcinación a 800 ° C durante 8 horas.

Adicionalmente, ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) fue sintetizado para propósitos comparativos. En este trabajo, el Li_4SiO_4 fue también preparado por reacción en estado, usando óxido de silicio pirogénico (SiO_2 , Aldrich) y óxido de litio (Li_2O , Sigma). En este caso, la relación molar Li/Si fue igual a 4.1/1. Para la síntesis del Li_4SiO_4 , los polvos fueron mezclados mecánicamente y tratados térmicamente a 700 °C durante 6 horas.

Las síntesis del Li_8SiO_6 y el Li_4SiO_4 se llevaron a cabo en una mufla Thermolyne 48000 Furnace, con controlador digital de temperatura programable. Posteriormente, cada una de las muestras se volvió a moler por 45 minutos hasta obtener un polvo fino.

2.2. Método experimental para la determinación de la capacidad de sorción de CO₂ en Li₈SiO₆ en presencia de humedad a presión atmosférica.

En este trabajo se realizaron experimentos termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos, en presencia de humedad relativa bajo atmósfera inerte (N₂) y de CO₂.

Los experimentos dinámicos se realizaron con objeto de conocer si la muestra de Li₈SiO₆ captura CO₂ de forma significativa en presencia de humedad. Los experimentos dinámicos realizados fueron:

- Rampas de humedad relativa en atmósfera de N₂ a distintas temperaturas: 30, 50, 65, 70, y 80 °C.
- Rampas de humedad relativa de CO₂ a las siguientes temperaturas: 30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C.
- Rampas de temperatura en atmósfera de N₂ a distintos valores de humedad relativa: 20, 35, 40, 45, 60 y 80 % HR.
- Rampas de temperatura en atmósfera de CO₂ a distintos valores de humedad relativa: 30, 40, 60, y 80 % HR.

Mientras que, los experimentos isotérmicos se realizaron con el propósito de determinar la capacidad de sorción de CO₂ en el material. Se llevaron a cabo los siguientes experimentos:

- Isotermas en atmósfera de CO₂ a 40, 60 y 80 °C, cada una de estas temperaturas realizándose con 4 condiciones distintas de humedad: 20, 40, 60 y 80 % HR.

Los experimentos fueron realizados en una termobalanza de la marca TA Instruments, modelo Q5000SA, con cámara de control de humedad relativa, con un flujo volumétrico igual a 100 mL/min a presión atmosférica.

Para los experimentos dinámicos, en las rampas de humedad en atmósfera de CO₂ y de N₂, se varió el porcentaje de humedad de 0 a 80 % HR por un lapso de tiempo de 320 minutos. Mientras que, para los experimentos de rampas de temperatura, se fue cambiando la temperatura desde los 30 a 80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

2.3. Método experimental para la determinación de la capacidad de sorción de CO₂ en Li₈SiO₆ en atmósfera seca a alta presión.

Para la determinación de la capacidad de sorción de CO₂ en Li₈SiO₆ a presión moderada en atmósfera seca, se empleó un equipo Belsorp-HP instrument de la marca Bel-Japan basado en el método volumétrico.

El método volumétrico se basa en la medición del cambio de volumen de gas en la muestra contenida en un sistema hermético, comúnmente una celda, en función de los parámetros termodinámicos de presión-volumen-temperatura (P-V-T). Con base en estas variables termodinámicas, el equipo realiza los balances de masa de cada componente en la fase sólida y gaseosa en el equilibrio necesarios, y con esta información obtiene los diagramas de sorción sólido-gas.

El equipo empleado permite mantener un control de temperatura estable (desde 30 a 350 °C). Además, éste incluye un sistema de control que alimenta automáticamente, a través de un sistema de válvulas, la cantidad de gas necesaria a la celda para alcanzar la presión parcial deseada. Dependiendo del sistema de sorción bajo estudio, el equipo puede tardar el tiempo que le sea necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico para cada presión parcial programada.

A continuación, se muestra el procedimiento experimental realizado para la obtención de cada uno de los diagrama de sorción Li₈SiO₆-CO₂ en este trabajo:

Primero, se colocan aproximadamente 400 mg de muestra de Li_8SiO_6 en la celda de adsorción, y enseguida se conecta a la línea de alimentación del equipo. Luego, se inyecta un flujo de gas de helio a alta presión, tomando la lectura de la presión en intervalos de tiempo de 30 minutos para probar fugas en la conexión que une la línea de alimentación del equipo y la celda de adsorción el sistema. Cuando la lectura de presión se mantiene estable durante un tiempo considerable, se asume que no hay fuga de gas en el sistema.

Después de validar la prueba de fuga en el sistema, la celda es desgasada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas debido a que el material es sensible a la presencia de humedad y al CO_2 presente en el medio ambiente. Luego, se realiza la programación del procedimiento experimental y la alimentación de los parámetros termodinámicos en el software del equipo.

Los experimentos de adsorción se realizaron a temperaturas entre 30 y $350\text{ }^\circ\text{C}$ desde presión atmosférica hasta 1 MPa . Para la corrección del comportamiento no ideal de gas de CO_2 se emplearon los coeficientes de la ecuación del virial truncados al cuarto término. Los coeficientes viriales fueron calculados a partir de la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NITS) de los Estados Unidos de América con su respectivo valor de temperatura a una presión máxima de 1 MPa .

2.4. Técnicas empleadas para la caracterización de la fase de Li_8SiO_6 y de los productos de sorción del CO_2 .

2.4.1. Difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, también llamada “método de Hull–Debye–Scherrer” en honor a quienes la desarrollaron, se aplica para la determinación de estructura cristalina, defectos, desorden cristalino, identificación de soluciones sólidas a través de la medida de los parámetros de red, medida del tamaño de cristal, identificación de fases, análisis cuantitativo de fases, etc.

El análisis de DRX por el método de polvos es la técnica más utilizada para el análisis cualitativo de mezclas cristalinas. Cada fase cristalina de una mezcla produce un difractograma o patrón de difracción de rayos X, y consiste de un conjunto de puntos con distinta intensidad y posición (distancia d o ángulo de Bragg θ). Cada material presenta una serie de posiciones e intensidades características que están registradas en los patrones de difracción de la Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS).

La intensidad de los picos de difracción puede variar dependiendo del método de preparación de la muestra, de las posibles orientaciones de cristal de ésta y de las condiciones instrumentales y de operación del equipo.

Esta técnica fue utilizada en el presente estudio para determinar las fases cristalinas presentes en el material sintetizado y en las muestras obtenidas en los experimentos. Para tal fin, se utilizó un difractómetro de la marca Siemens modelo D5000, con una radiación $K_{\alpha 1}$ de cobalto (Co $K_{\alpha 1}$) con un voltaje de 34 kV e intensidad de 30 mA.

Los patrones de difracción fueron registrados y grabados en un intervalo de 2θ desde 10 a 80° con un paso de 0.02°. Las fases presentes se identificaron con el programa Match y EVA, éste último se incluye en la paquetería del equipo.

2.4.2. Adsorción en nitrógeno.

La superficie específica de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Entre más pequeña sea una partícula, ésta poseerá una mayor superficie específica, y por tanto, será mucho más reactiva.

Este método de medición de la superficie específica implica la determinación de la cantidad de gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de la muestra a una temperatura

criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el volumen de gas adsorbido y el diámetro promedio de la molécula de gas usada como adsorbato ^[114].

La medición de la superficie específica se lleva a cabo utilizando una celda de vidrio, la muestra es desgasificada y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar la cantidad de gas requerido para formar una capa con un espesor mono molecular (monocapa) sobre la superficie de la muestra a una temperatura criogénica. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas de N₂. El modelo matemático más utilizado para determinar la superficie específica de muestras sólidas es el método BET, denominado así en honor a sus desarrolladores Brunauer, Emmett y Teller ^[115].

En este proyecto se determinó la superficie específica del Li₈SiO₆ con un equipo de la marca Bel-Japan modelo Minisorp II a una temperatura de 77 K. La muestra fue previamente desgasificada a temperatura ambiente en una atmósfera de vacío durante 12 horas.

2.4.3. Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (ATG ó TGA por sus siglas en inglés) se basa en la medición del cambio de masa en una muestra al variar la temperatura y/o tiempo. Muestras de igual composición pueden exhibir diferentes comportamientos térmicos dependiendo de la preparación de las muestras. Existe diferencia al calentar un sólido en forma de cristales individuales, o como polvo o en masa. No es conveniente trabajar con grandes cantidades de masa, ya que se generan gradientes de temperatura en la muestra y por lo tanto el calentamiento no resulta homogéneo. La muestra, siempre que sea posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, con lo que facilita una homogeneidad térmica y el desprendimiento de gases. Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes o reductores.

En la Figura 2.1 se muestran distintas curvas obtenidas en un análisis termogravimétrico (ATG):

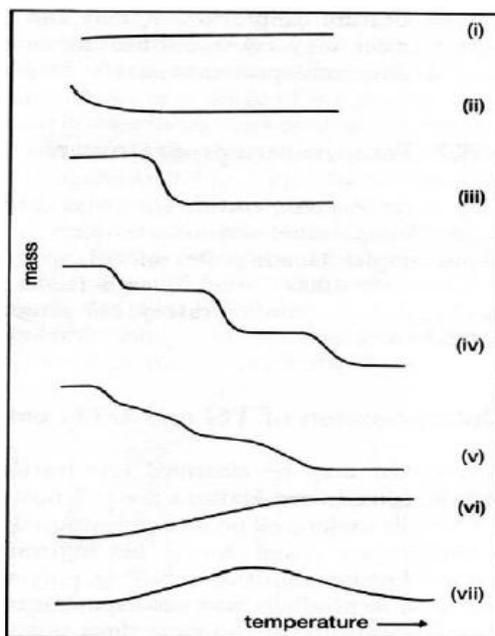


Figura 2.1. Principales tipos de curvas termogravimétricas obtenidas en un ATG ^[99].

- *Tipo (i).* La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado.
- *Tipo (ii).* Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.
- *Tipo (iii).* Representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.
- *Tipo (iv).* Se indica una descomposición multietapa con productos intermedios relativamente estables. Se pueden definir los límites de estabilidad del reactante y productos intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.
- *Tipo (v).* También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

- *Tipo (vi)*. Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- *Tipo (vii)*. El producto de una reacción con la atmósfera y su posterior descomposición a temperaturas más elevadas ^[114].

Esta técnica fue utilizada en este trabajo para los experimentos dinámicos e isotérmicos de los sistemas $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ (sección 2.2), y para la identificación y cuantificación de las especies químicas formadas en dichas muestras experimentales.

Para la identificación y cuantificación de productos, se utilizó un equipo termogravimétrico marca TA Instruments modelo Q500, el cual se trabajó en un intervalo de 30 a 900 °C, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Se colocaron muestras con una masa no mayor de 30 mg en un crisol de alúmina y el análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno.

2.4.4. Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido permite obtener información microestructural y morfológica de los materiales en un intervalo de medición desde micras a nanómetros. Este equipo utiliza un haz de electrones alineado por lentes condensadoras focalizado en un punto muy pequeño de la muestra a través de las lentes objetivas. Cuando el haz de electrones incidente interactúa con la muestra, se pueden emitir señales de electrones y de rayos X. Cuando se emiten electrones, se producen imágenes que proporcionan información sobre la morfología y microestructura de la muestra. Sin embargo, cuando se emiten rayos X, se obtiene la composición química del material.

Los electrones que son conducidos a la muestra a través de la columna pueden a su vez producir electrones retrodispersados y secundarios, dependiendo del tipo de choques elásticos o inelásticos, respectivamente, que se produzcan. Los detectores “recogen” estos electrones y los convierten en una señal que forma una imagen. La imagen consiste en millares de puntos de diversas intensidades que corresponden a la morfología de la muestra.

Las principales ventajas de la técnica del MEB son la alta resolución de las muestras (~ 1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y su la facilidad de la preparación de las muestras. A través de la técnica MEB se pueden realizar estudios de caracterización para distintos tipos de materiales (e.g. cerámicos, metálicos, polímeros, dispositivos electrónicos, biológicos, etc.) entre los que destacan: análisis morfológico superficial, determinación del tamaño de partículas, análisis elemental de la muestra y estudio de interfase de materiales.

En el presente estudio, el tamaño de partícula y morfología de las muestras de Li_8SiO_6 fueron determinadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo de la marca JEOL modelo JSM-6701F. Debido a que los materiales no son conductores, éstos se colocaron sobre una película de grafito para darle propiedades conductoras a la muestra, y sobre ésta, las micrografías fueron tomadas a distintas ampliaciones sobre cúmulos de partícula específicos.

2.4.5. Espectroscopia infrarroja.

En este trabajo se empleó el método de Reflectancia Total Atenuada (RTA). La técnica de RTA es una técnica de muestreo utilizada en el IR. El componente principal en los aparatos de RTA es un cristal, el cual transmita la luz infrarroja con un alto índice de refracción. Los espectros de infrarrojos se obtienen poniendo la muestra en contacto con un cristal.

En la Figura 2.2 se muestra el esquema de la técnica de espectroscopia de IR/RTA. Primero, la luz infrarroja entra al cristal, el cual permite una reflexión interna que crea una onda evanescente o tenue sobre la superficie del cristal que penetra a la muestra a una distancia corta ($\sim 1 \mu\text{m}$). Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, la cual finalmente registra el detector como el espectro de infrarrojo de la muestra.

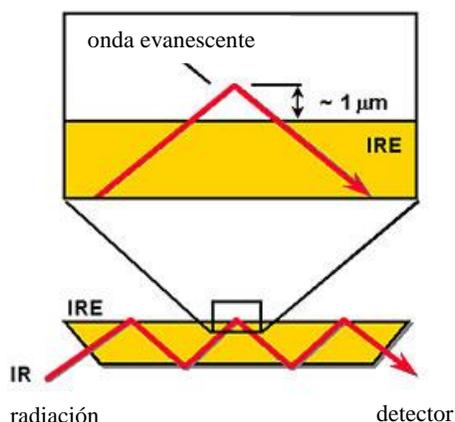


Figura 2.2. Esquema de la técnica de espectroscopia de IR/RTA.

La técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR) permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de 12,800 a 10 cm^{-1} . El espectrómetro de IR/RTA permite la obtención de espectros en la región infrarroja de forma rápida y precisa.

Para la caracterización por el método de espectroscopia de IR se utilizó un equipo de la marca Bruker modelo Alpha, haciendo 32 barridos por cada muestra en la zona del espectro infrarrojo (número de onda, $\lambda = 4000$ a 400 cm^{-1}) y con una resolución de 2 cm^{-1} .

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Determinación de la capacidad de sorción de CO_2 en Li_8SiO_6 en presencia de humedad a presión ambiental.

3.1.1. Síntesis y caracterización del Li_8SiO_6 .

Se sintetizó el Li_8SiO_6 por reacción en estado sólido, a partir de los óxidos de litio y silicio. En la Figura 3.1, se muestra el difractograma de polvos del producto obtenido. El patrón de difracción fue comparado con la base de datos de la JCPDS.

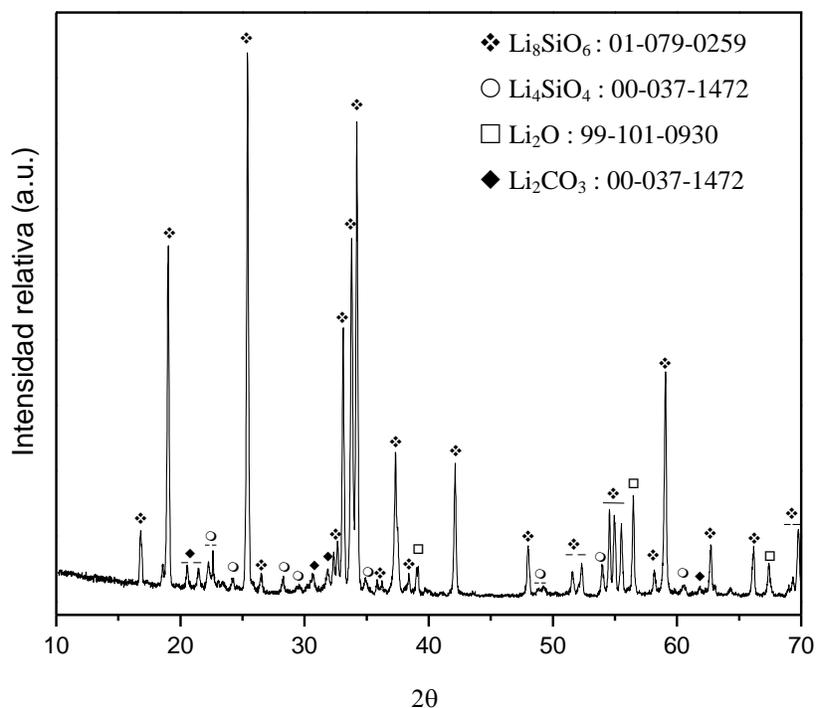


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de Li_8SiO_6 sintetizada.

Como se puede observar en la Figura 3.1, la muestra está constituida por cuatro diferentes compuestos. La fase que se encuentra en mayor proporción es el Li_8SiO_6 , en mucha menor concentración se encuentran el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), el carbonato de litio (Li_2CO_3) y el óxido de litio (Li_2O). De un estudio previo ^[87], se conoce que la presencia de las fases

Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 en la muestra se debe a que el Li_8SiO_6 posee la propiedad de capturar CO_2 a temperatura ambiental, dando lugar a los productos anteriormente mencionados.

En la Figura 3.2 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 de la muestra de Li_8SiO_6 sintetizada. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC ^[116], la isoterma obtenida es de tipo II, este comportamiento corresponde a los materiales no porosos. La superficie específica se determinó usando el método B.E.T, obteniéndose un valor de $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor es relativamente pequeño, el cual es esperado debido al método de síntesis empleado.

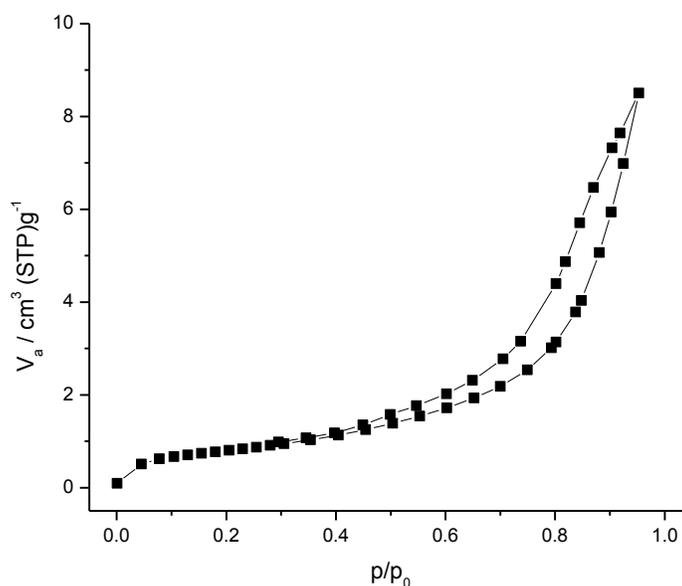


Figura 3.2. Isooterma de adsorción-desorción de N_2 de la muestra de Li_8SiO_6 sintetizada.

En la Figura 3.3, se muestran las micrografías del Li_8SiO_6 sintetizado. En la Figura 3.3A, se puede observar que el material está conformado por agregados de diversos tamaños, de 10 a $30 \mu\text{m}$. Mientras que, en la Figura 3.3B, se aprecia que estos agregados están conformados por partículas en forma de hoja con un tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$.

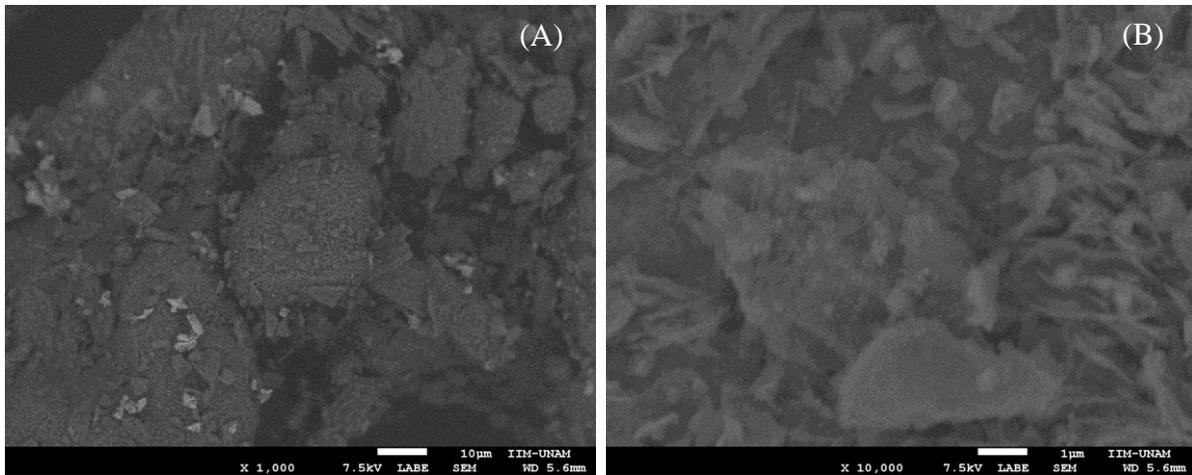


Figura 3.3. Micrografías de la muestra de Li_8SiO_6 sintetizada.

3.1.2. Análisis termogravimétrico dinámico.

3.1.2.1. Rampas de humedad relativa y de temperatura en atmósfera de N_2 .

En la Figura 3.4 se muestran las rampas de humedad en atmósfera de N_2 para los siguientes valores de temperaturas: 30, 50, 65, 70 y 80 °C.

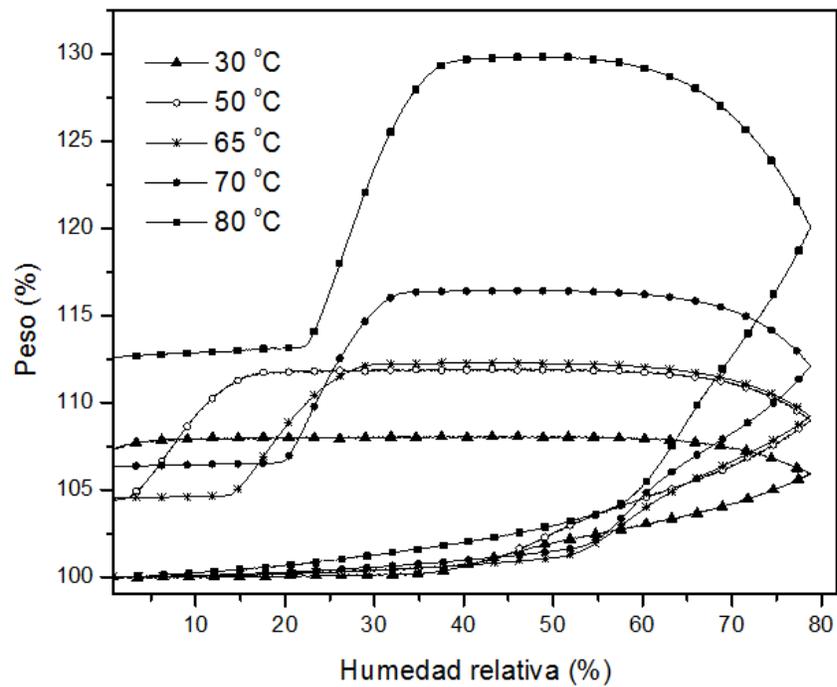


Figura 3.4. Rampas de humedad relativa en atmósfera de N_2 para diferentes valores de temperatura.

En la primer etapa del experimento, 0-80 % HR, se observa que las curvas de humedad se mantienen sin aumento de peso hasta un valor cercano al 15 % HR. A partir de este valor y hasta al cierre final de esta etapa (80 % HR), se observa que la ganancia en peso se aumenta a medida que la temperatura se incrementa, siendo la curva de 30 °C la más lenta y la de 80 °C la más rápida.

Durante la segunda etapa, 80-0 % HR, se registraron las ganancias máximas en peso; siendo la de 80 °C la más alta con 29.8 %, mientras que la menor fue para curva a 30 °C con 7.9 %. Sin embargo, estos valores no se mantuvieron al final de la segunda etapa del experimento (0 % HR). Tomando como referencia la curva a 80 °C, ésta mostró una ganancia final en peso de 12.6 %, valor que se encuentra muy por debajo de la ganancia máxima en peso (29.7 %). Adicionalmente, la menor ganancia final en peso la obtuvo la curva de 50 °C, con 4.3%. Las pérdidas de peso registradas durante la segunda etapa experimental, sugieren fuertemente que el proceso de sorción de agua en Li_8SiO_6 es parcialmente reversible, cuya interacción adsorbente-adsorbato es débil. De estudios previos [17, 45, 63, 96-98], se conoce que estas pérdidas de peso corresponden a la desorción física de agua sobre la superficie del material, también fenómeno conocido como fisisorción. Sin embargo, esto no indica que al final del experimento toda el agua “fisisorbida” se haya liberado [63]. Por lo tanto, el peso final registrado para cada curva está asociado tanto al remanente de agua fisisorbida, como a la formación de especies hidroxiladas en el cerámico, principalmente de grupos silanoides ($\text{SiO}_{4-n}(\text{OH})_n$) y de enlaces Li-OH.

Con el fin de analizar con más detalle el comportamiento de las curvas de sorción, se graficó la derivada del peso en función del tiempo ($d\% \text{ peso}/dt$) para cada una de ellas (Figura 3.5). La línea punteada horizontal representa el eje de las “x”. Se observa que a humedades relativas bajas, menores al 50 % ($t \leq 100$ min), la velocidad de sorción de H_2O se favorece a medida que la temperatura baja. Se tiene que la curva a 30 °C es la primera en registrar un pico, lo cual indica un cambio significativo en la velocidad de sorción (82.4 min). Mientras que, la curva a 80 °C es la última en presentarlo (131.6 min). A pesar de que

la velocidad de adsorción de H₂O se favorece al bajar la temperatura, la ganancia en peso (valor máximo de la derivada) se incrementa a medida que se aumenta la temperatura, lo cual se puede apreciar con mayor claridad al final de la etapa de sorción (160 min, 80 % HR).

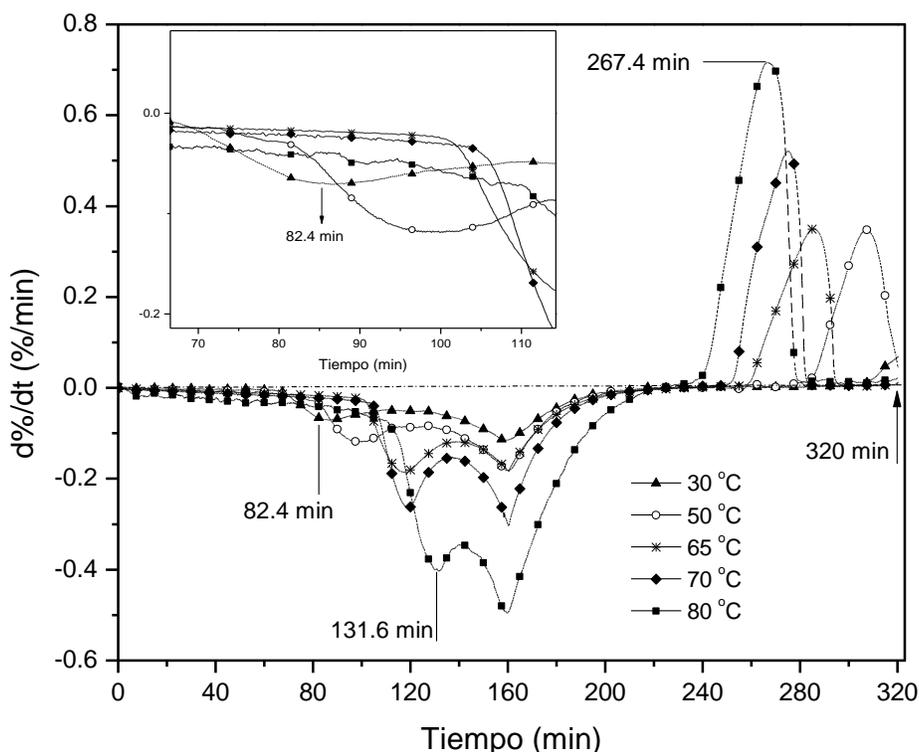


Figura 3.5. Derivada del peso en función del tiempo ($d\% \text{ peso}/dt$) de los termogramas dinámicos de Li_8SiO_6 en atmósfera de $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$.

Para las curvas de desorción (cambio de signo de la derivada), se observa que a medida que se aumenta la temperatura se acelera la evaporación del agua. La curva a 80 °C es la primera en registrar un pico de desorción (267.4 min), mientras que la de 30 °C es la última en presentarla (~ 320 min). Asimismo, puede verse que la pérdida de peso por desorción de H₂O se aumenta en función de la temperatura (valor máximo de la derivada).

Por otro lado, se realizaron rampas de temperatura en atmósfera de N₂ para los siguientes valores de humedad relativa: 20, 40, 60 y 80 % HR (Figura 3.6).

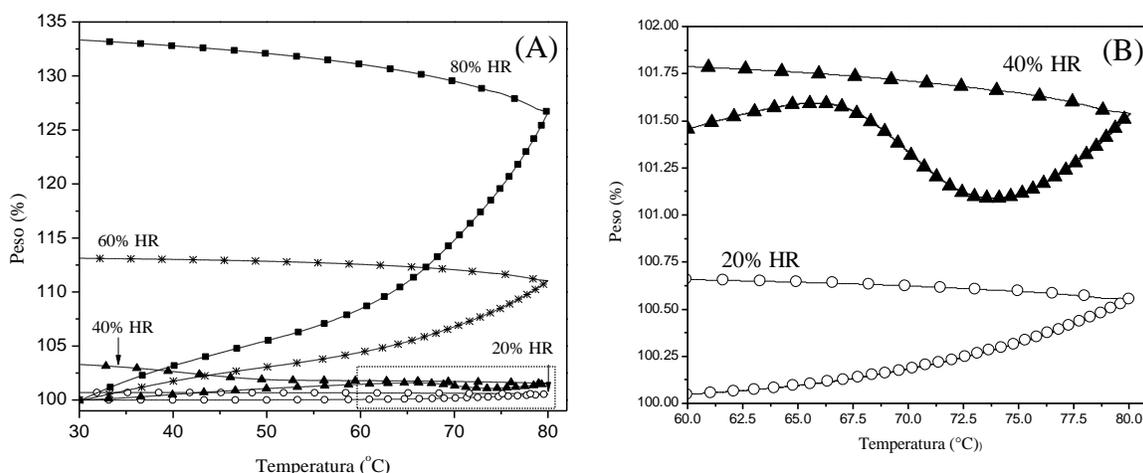


Figura 3.6. (A) Rampas de temperatura en atmósfera de N₂ para diferentes valores de humedad y (B) Acercamiento de las rampas de temperatura a 20 y 40 % HR.

De la Figura 3.6A puede verse que la ganancia en peso aumenta conforme se incrementa la temperatura. La máxima ganancia de peso fue para la curva de 80 % HR (33.3 %), mientras que la curva de 20 % HR mostró la ganancia mínima (0.7 %). Dicho resultado era de esperarse debido a que a mayor humedad en la atmósfera, el cerámico posee mayor cantidad de especies hidroxiladas en su superficie, las cuales promueven la captura del CO₂.

Por otro lado, en la Figura 3.6B, se muestra una ampliación de la zona que se representa a través del recuadro con línea punteada de la Figura 3.6A. En este gráfico se observa que la rampa de temperatura a de 40 % HR muestra un comportamiento diferente al de las demás curvas. Con el fin de elucidar el comportamiento en esta zona, se realizaron dos rampas de temperatura más a 35 y 45 % HR (Figura 3.7). Al trabajar a humedades entre 35 y 45 % HR, se presenta dos puntos de inflexión durante la etapa de calentamiento (de 0 a 80 °C). Por ejemplo, para la rampa de temperatura a 35 % HR se observa que la primera inflexión se presenta a los 58 °C con una ganancia en peso de 0.6 %; enseguida, a una temperatura de 66.8 °C se presenta una segunda inflexión con una disminución al 0.3 % en peso. Además, se observa que la curva de 45 % HR no muestra segunda inflexión (pérdida de peso), lo cual muy probablemente, se pudiera presentar a una temperatura mayor a los 80 °C.

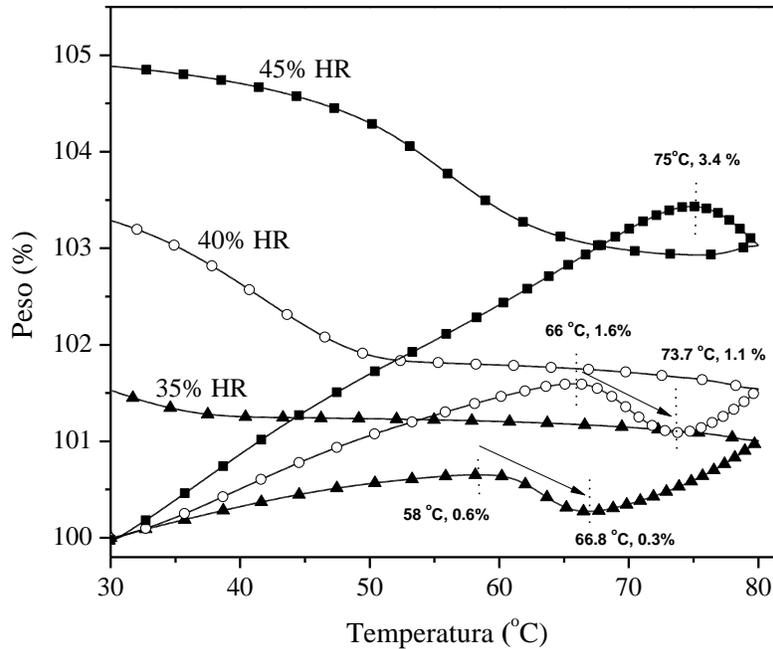


Figura 3.7. Rampas de temperatura en atmósfera de N₂ a humedades bajas.

Las pérdidas de peso que se observan a partir de los puntos inflexiones máximos hasta los mínimos en función de la temperatura (indicados por medio de una flecha) están asociadas a procesos de desorción física del agua, ya que se muestra que a medida que se aumenta la temperatura se favorece la evaporación del agua, la cual previamente fue adsorbida en el cerámico de forma física y/o química. Asimismo, se tiene que a medida que se aumenta la humedad relativa, la temperatura a la cual se comienza la desorción física se incrementa (máximos); siendo la rampa de 35 % HR la primera (58 °C) y la de 45 % HR la última (75 °C) en presentar la inflexión. Lo anterior tiene congruencia, ya que a valores más altos de humedad, se necesita mayor energía y tiempo para evaporar el agua fisisorbida en el cerámico.

Al finalizar el proceso de desorción se observan valores de inflexión (mínimos). Para las isoterms a 35 y 40 °C, se presentan los mínimos a una temperatura igual a 68.8 y 73.7 °C, respectivamente. Estos valores posiblemente están relacionados con la ganancia en peso de agua químicamente adsorbida en el cerámico. Esto conlleva a la formación de especies química (e.g. hidroxilos superficiales), los cuales no pueden ser desorbidos y/o descompuestos en el intervalo de temperatura experimental.

3.1.2.2. Rampas de humedad relativa y de temperatura en atmósfera de CO₂.

En la Figura 3.8A se muestran las rampas de humedad en CO₂ a diferentes temperaturas. Inicialmente, durante la primer etapa del experimento (0-80 % HR), la ganancia en peso de las curvas de humedad en CO₂ se incrementan como función de la temperatura. Posteriormente, al final de la segunda etapa del experimento (80-0 % HR) se registró la ganancia en peso máxima; siendo la curva de 80 °C la que presenta el mayor valor (40.1 %), mientras que curva de 30 °C es la que muestra la menor ganancia (11.5 %).

Adicionalmente, se realizaron rampas de temperatura a 30, 40, 60 y 80 % HR en atmósfera de CO₂ (Figura 3.8B). Dichas curvas muestran un comportamiento similar a las rampas de humedad. En ambos experimentos, la ganancia en peso de CO₂ y H₂O en el Li₈SiO₆ se favorece con un incremento de la temperatura y/o humedad.

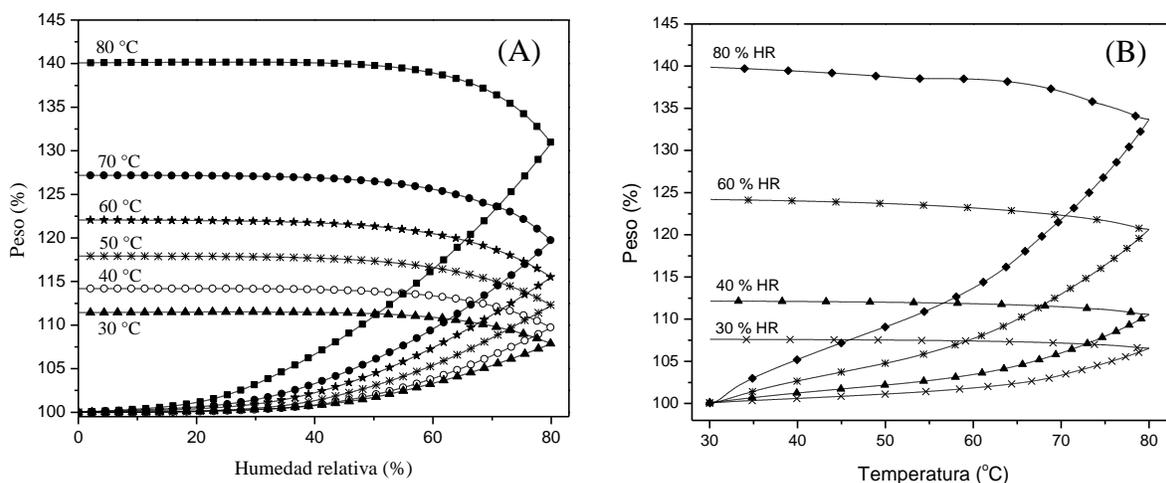


Figura 3.8. (A) Rampas de humedad y (B) Rampas de temperatura del sistema Li₈SiO₆-CO₂-H₂O a presión atmosférica.

Por otro lado, se compararon las rampas de humedad de los sistemas Li₈SiO₆-CO₂-H₂O y Li₈SiO₆-N₂-H₂O (Figura 3.9). A diferencia de las rampas de humedad del sistema Li₈SiO₆-N₂-H₂O, las curvas del sistema Li₈SiO₆-CO₂-H₂O no registraron pérdidas de peso durante la segunda etapa experimental (80-0 % HR). Por ejemplo, tomando como referencia las

isotermas a 80 °C, se observa claramente que la ganancia en peso final del sistema $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (40.1 %) es mayor en comparación a la del sistema $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ (12.6 %), lo cual equivale a una amplia diferencia en peso igual a 27.5 %. En la Tabla 3.1 se muestran las diferencias de las ganancias en peso finales de las rampas de humedad entre los sistemas $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ a las distintas temperaturas realizadas.

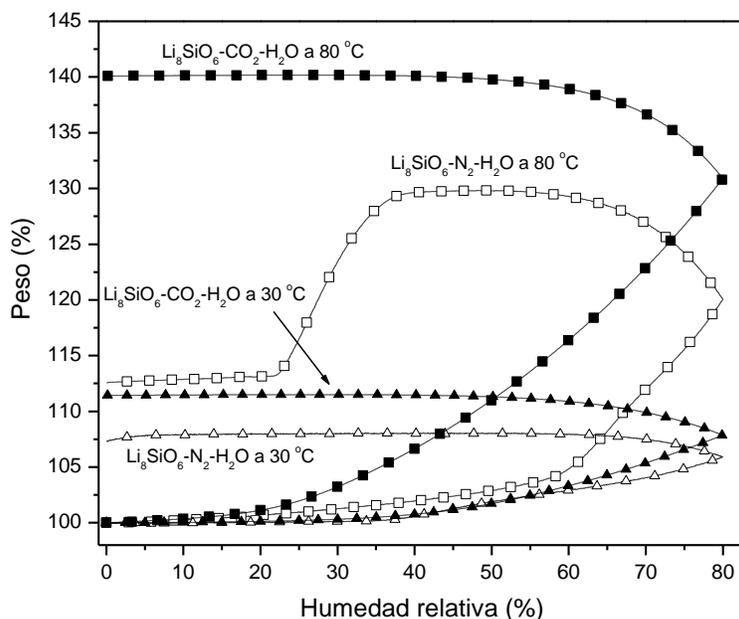


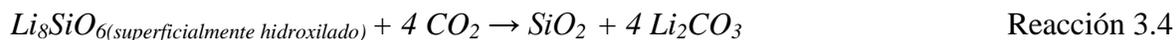
Figura 3.9. Comparación entre las rampas de humedad de los sistemas: $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 80 y 30 °C.

Tabla 3.1. Diferencia de las ganancias en peso finales entre las rampas de humedad de $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Ganancia en peso final del sistema $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	Ganancia en peso final del sistema $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$	Diferencia de la ganancia en peso
30	11.4	7.3	4.1
40	14.2	5.3	8.9
50	17.4	4.4	13
60	22.1	9.1	13
70	27.2	6.3	20.9
80	40.1	12.6	27.5

Los resultados anteriores evidencian que la presencia de humedad mejora la adsorción (física y/o química) del CO₂ en el Li₈SiO₆. Lo anterior coincide con estudios previos en la literatura, [45, 63, 97, 98], en los cuales se muestra que la presencia de humedad favorece la capacidad de captura de CO₂ en los cerámicos de litio a bajas temperaturas (30-100 °C). Esto es sumamente relevante, ya que se ha reportado previamente que el Li₈SiO₆ no captura más del 1 % de su peso de CO₂ en condiciones secas a bajas temperaturas (Figura 1.12).

Se puede suponer que, una vez que la superficie del cerámico se encuentra parcial o completamente hidroxilada, la temperatura pueda influir en los procesos de captura de CO₂ en el Li₈SiO₆, dando lugar a las siguientes reacciones:



Estas reacciones muestran que el Li₈SiO₆ puede ser capaz de reaccionar con diferentes cantidades de CO₂, produciendo Li₂CO₃ y diferentes fases secundarias de litio: Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ y SiO₂. Adicionalmente, se conoce por estudios previos [44, 46, 47, 90, 106-111] que el Li₄SiO₄ reacciona con el CO₂ a temperatura ambiente en condiciones de humedad. Mientras que en otro trabajo [63], se muestra que el Li₂SiO₃ mejora significativamente sus propiedades de captura CO₂ en presencia de humedad a temperaturas bajas (30-80 °C). Por lo tanto, la formación de estas dos fases puede mejorar la captura de CO₂.

3.1.2.3. Caracterización de los productos de la sorción de CO₂.

Algunos de los productos de las rampas de humedad de CO₂ fueron analizados por espectroscopia infrarroja (IR) con el fin de determinar los enlaces de especies químicas formadas (Figura 3.10). Como era de esperarse, se mostraron bandas de vibración que sugieren fuertemente la formación del Li₂CO₃ (863, 1436 y 1477 cm⁻¹) [45, 63, 99]. Asimismo, se registraron bandas asociadas al enlace Si-O (732 y 476 cm⁻¹), resultado de la hidroxilación superficial de la muestra [45, 63, 99]. Cabe mencionar que las bandas localizadas a 863 cm⁻¹ y 476 cm⁻¹ se atribuyeron al Li₂CO₃ y al enlace Si-O, respectivamente. Sin embargo, la banda a 863 cm⁻¹ se superpone con una asociada al enlace O-Si-O⁻; mientras que, la banda a 476 cm⁻¹ se traslapa con una relacionada con el enlace Li-O [117].

De forma general, se puede observar que no existe una diferencia significativa entre las intensidades de las bandas de vibración de los espectros de cada una de las muestras. Una posible explicación a ello podría deberse a que la medición de IR se hizo tiempo después de haber terminado el proceso de medición de captura de CO₂, y es probable que durante este lapso de tiempo las muestras hayan capturado CO₂ de la atmósfera, dificultando la medición cuantitativa de las intensidades del IR, más no la identificación de las especies químicas.

Después de la caracterización por IR, a estas muestras se les realizó análisis termogravimétrico en atmósfera de N₂. En la Figura 3.11 se presentan los termogramas de descomposición de los productos de los experimentos de las rampas de humedad en CO₂ a 30, 50 y 80 °C y la derivada del peso con respecto a la temperatura para los mismos.

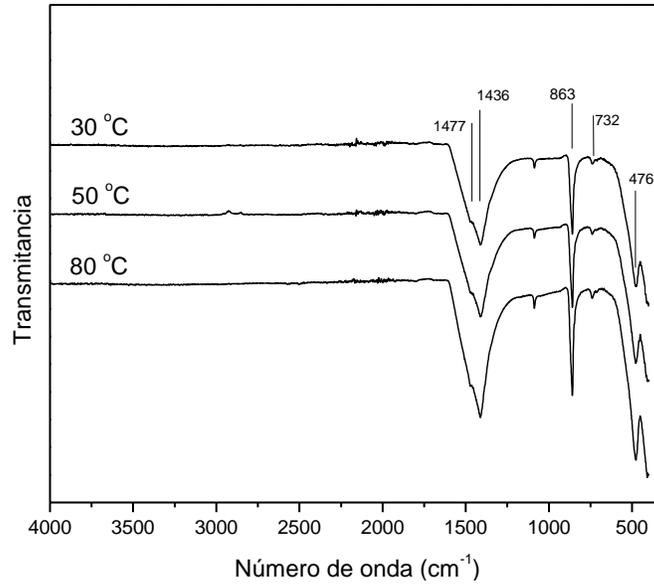


Figura 3.10. Espectros de IR de productos de las rampas de humedad de Li_8SiO_6 usando CO_2 como gas de arrastre a 30, 50 y 80 °C.

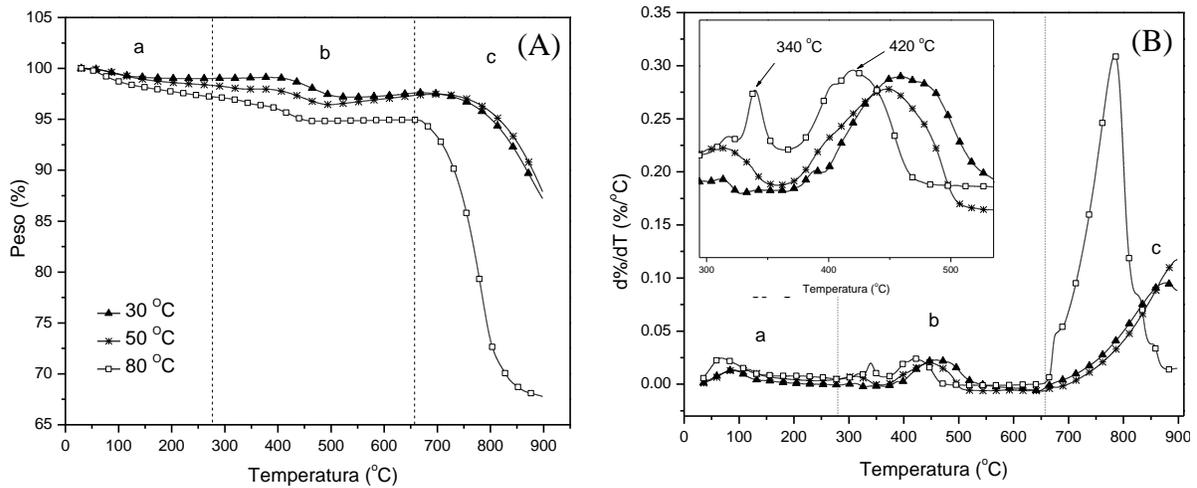


Figura 3.11. (A) Termogramas de descomposición de los productos de las rampas de humedad en CO_2 a 30, 50 y 80 °C. (B) Derivadas del peso con respecto a la temperatura para los mismos termogramas.

En la Figura 3.11A, se puede observar que la pérdida de peso y la velocidad de descomposición (pendiente de las curvas) se incrementan como función de la temperatura a lo cual se realizaron los experimentos. Esto es congruente con el comportamiento de las rampas de humedad en atmósfera de CO_2 previamente descrito (Figura 3.8).

Además, en la Figura 3.11B se puede observar claramente 3 pérdidas en peso:

(a) Estas pérdidas en peso están asociadas al agua adsorbida superficialmente en el cerámico (fisisorción).

(b) Por estudios previos ^[96-98] se conoce que estas pérdidas en peso corresponden a la deshidroxilación superficial del litio y/o el silicio. Con base en los valores de energía de enlace del Li-OH (427 kJ/mol) y/o Si-OH (452 kJ/mol) ^[17], se puede asumir que las pérdidas en peso registradas entre 300 y 360 °C están asociadas a la descomposición térmica de los enlaces Li-OH; mientras que, las pérdidas entre 360 y 550 °C corresponden a la de los enlaces Si-OH (silanoles). Por ejemplo, tomando como referencia la curva a 80 °C (ver acercamiento), se puede observar que a 340 °C se presenta la deshidroxilación de litio superficial (Li-OH), mientras que a 420 °C se corresponde la descomposición de los silanoles.

(c) Por estudios previos ^[17, 45, 63, 96-98], se sabe que las reacciones de descomposición del Li_2CO_3 se encuentran en un intervalo de temperatura de 600-900 °C. Por lo tanto, los resultados sugieren contundentemente que los decrementos en esta zona corresponden a la descomposición del Li_2CO_3 .

Con el fin de conocer qué procesos de descomposición se presentan más allá de 900 °C, se realizaron una serie de experimentos de descomposición térmica desde 30 hasta 1000 °C para la isoterma a 80 °C a tres diferentes humedades: 20, 60 y 80 % HR. En la Figura 3.12, se muestran las derivadas del peso con respecto a la temperatura de los termogramas de los experimentos anteriormente mencionados. En el intervalo de temperatura entre 900 y 980 °C, se observaron nuevas pérdidas de masa. Tomando como referencia las isotermas a 80 °C a 20% y 80% HR (acercamiento de la Figura 3.12), se registraron pérdidas en peso a 924 y 943 °C, respectivamente. Estos picos podrían estar asociados al Li_4SiO_4 , debido a que la descomposición de este cerámico se encuentra por arriba de los 900 °C ^[17, 118].

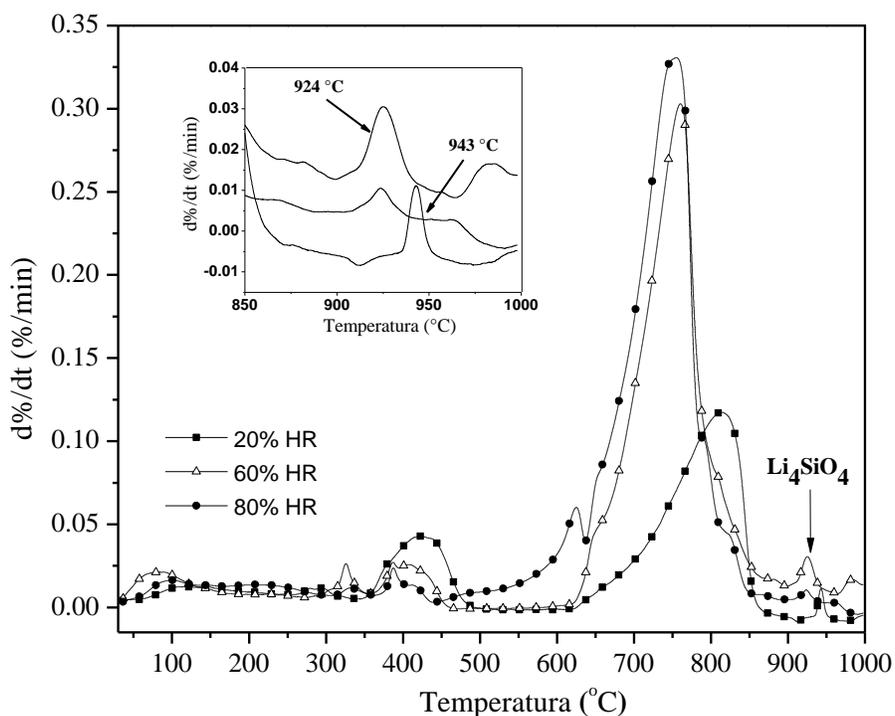


Figura 3.12. Derivadas del peso con respecto a la temperatura de los termogramas de descomposición de los productos de la isoterma en CO_2 a 80°C a diferentes humedades relativas.

Con el fin de corroborar los productos de reacción del sistema $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, se realizó un experimento isotérmico a 60°C y 80% HR. La muestra fue caracterizada por DRX antes y después del experimento (Figura 3.13). Como era de esperarse, se identifica la presencia de Li_2CO_3 y del Li_4SiO_4 . Se puede observar que, la intensidad de los picos del Li_2CO_3 después del experimento, aumentó significativamente en comparación a los de la muestra original. Asimismo, en la Figura 3.13B se observa una reducción de la intensidad de los picos asociados al Li_8SiO_6 y la aparición de otros nuevos correspondientes al Li_4SiO_4 .

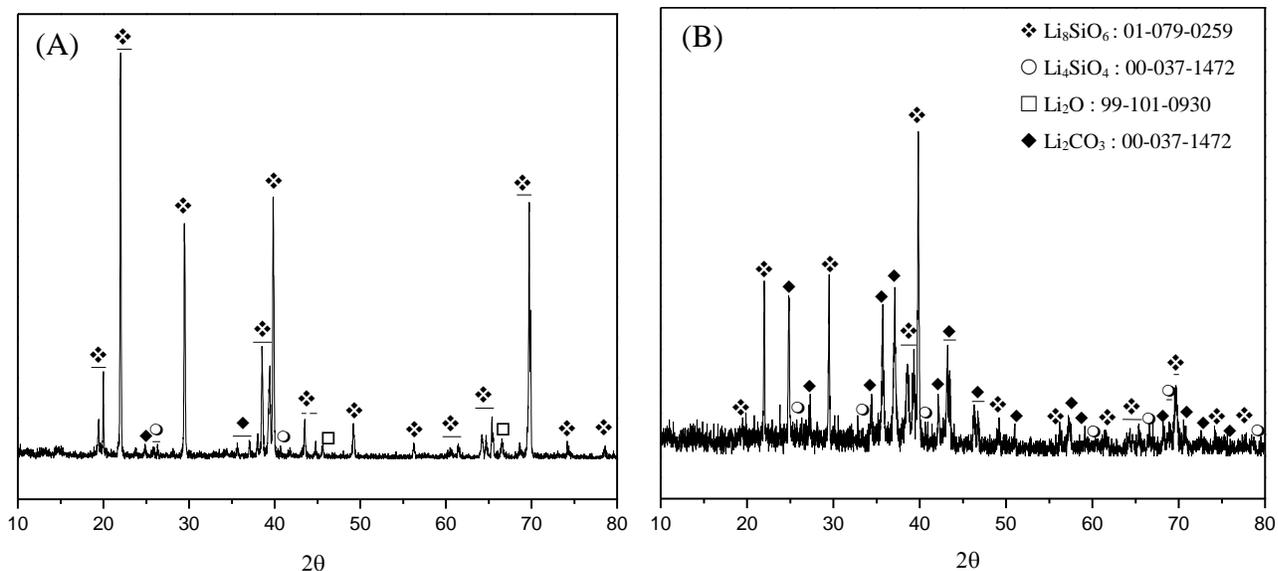
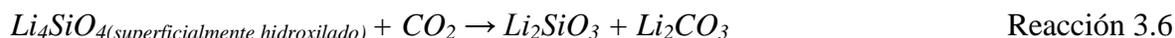
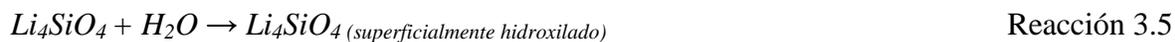


Figura 3.13. Difractogramas de la muestra de Li_8SiO_6 : (A) antes y (B) después del experimento isotérmico a $60\text{ }^\circ\text{C}$ -80 % HR en atmósfera de $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$.

Por lo tanto, se corrobora que el Li_8SiO_6 reacciona con el CO_2 a temperaturas bajas ($30\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$) de acuerdo a la reacción 3.2, lo cual da lugar a la formación de Li_2CO_3 y del Li_4SiO_4 . Sin embargo, se conoce que el Li_4SiO_4 reacciona con el CO_2 a temperaturas entre 30 y $80\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones de humedad ^[17, 59, 84, 96]. La presencia del Li_4SiO_4 podría modificar las propiedades de captura de CO_2 del sistema de reacción bajo estudio de la siguiente manera:



Por tal razón, se evaluó el proceso de quimisorción del CO_2 en Li_4SiO_4 a $65\text{ }^\circ\text{C}$ variando la HR (Figura 3.14). Se puede ver que el Li_4SiO_4 solamente obtuvo una ganancia en peso de cercana a los 2.5 %, lo cual sugiere fuertemente que el Li_4SiO_4 está reaccionando con el CO_2 sólo a nivel superficial. Con base en este resultado, se asume que, en condiciones de humedad, un mol de Li_8SiO_6 reacciona sólo con 2 moles de CO_2 en el intervalo de temperatura entre 30 y $80\text{ }^\circ\text{C}$ a presión atmosférica (reacciones 3.1 y 3.2).

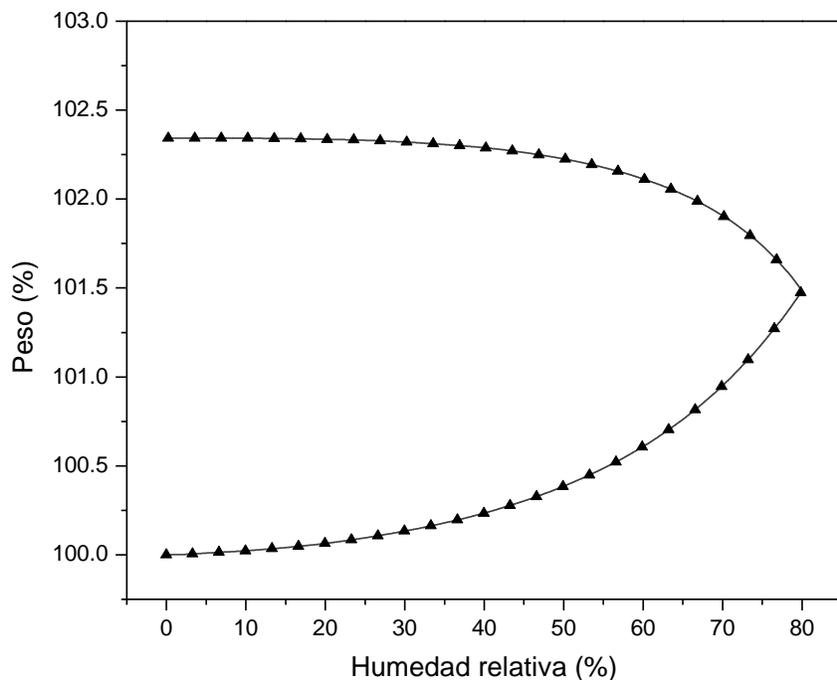


Figura 3.14. Rampa de humedad del Li_4SiO_4 en atmósfera de CO_2 a $65\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 en presencia de humedad es similar a aquellos que han sido observados para otros cerámicos de litio [17, 45, 46, 55, 63, 87, 82]. En estos materiales, el proceso de quimisorción de CO_2 se lleva a cabo mediante dos procesos. Inicialmente, el Li_8SiO_6 produce sitios activos producto de la hidroxilación del cerámico (reacción 3.1), y posteriormente la superficie del cerámico reacciona con el CO_2 (reacción 3.2), lo cual produce una capa de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 que recubre al Li_8SiO_6 , proceso que llamaremos como quimisorción directa del CO_2 en la superficie. Aunque el Li_4SiO_4 producido tiene la capacidad de seguir capturando CO_2 a temperatura ambiente y en presencia de humedad [17, 59, 84, 96], éste solamente reacciona con el CO_2 a nivel superficial (Figura 1.10).

3.1.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO ISOTÉRMICO.

3.1.3.1. Isotermas de CO₂ a diferentes humedades relativas.

Con el propósito de elucidar el proceso de quimisorción del CO₂ en el Li₈SiO₆ en presencia de vapor de agua, se realizaron isotermas de CO₂ 40, 60 y 80 °C a diferentes valores de humedad relativa (Figura 3.15).

Para todas las isotermas, el incremento de peso es proporcional a la humedad, las condiciones de humedad máxima (80 % HR) fueron las que obtuvieron las máximas ganancias en peso, como era de esperarse. Además, se observa que a medida que se aumenta la temperatura, la ganancia en peso se incrementa, lo cual es congruente con los resultados obtenidos previamente (Figura 3.8). Por lo tanto, se asume que a medida que aumenta la temperatura y la humedad se favorece la quimisorción del CO₂ en el Li₈SiO₆.

Posteriormente, se realizaron descomposiciones térmicas a los productos de sorción de las isotermas de CO₂ (Figura 3.16). Como era de esperarse, se observa que las pérdidas de peso asociadas al Li₂CO₃ (la cual está representada por las bandas con líneas punteadas) son proporcionales a la humedad.

Con base en los resultados, se infiere que la humedad influye significativamente en la quimisorción de CO₂ a través de la formación de especies hidroxiladas, Li-OH y silanoles (Si-OH), principalmente, las cuales activan o catalizan la superficie del cerámico y, al ponerse en contacto con CO₂, promueven la formación del Li₂CO₃.

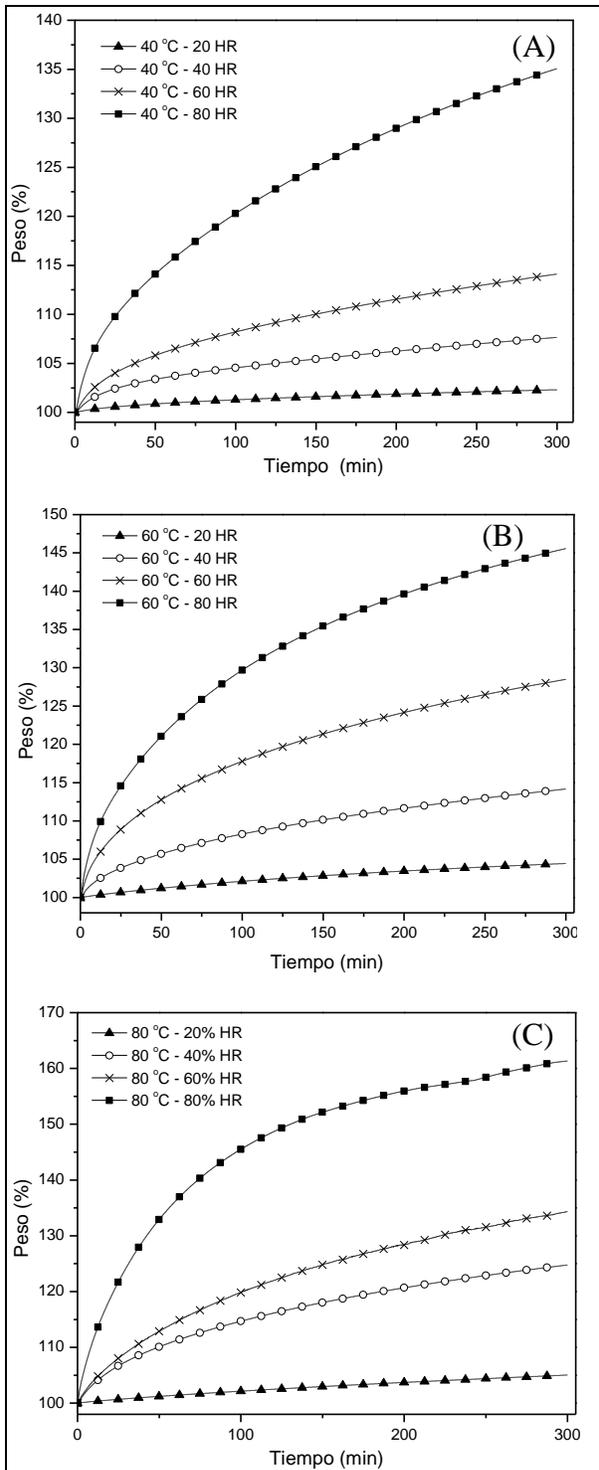


Figura 3.15. Isothermas en atmósfera de CO₂ a diferentes humedades relativas.

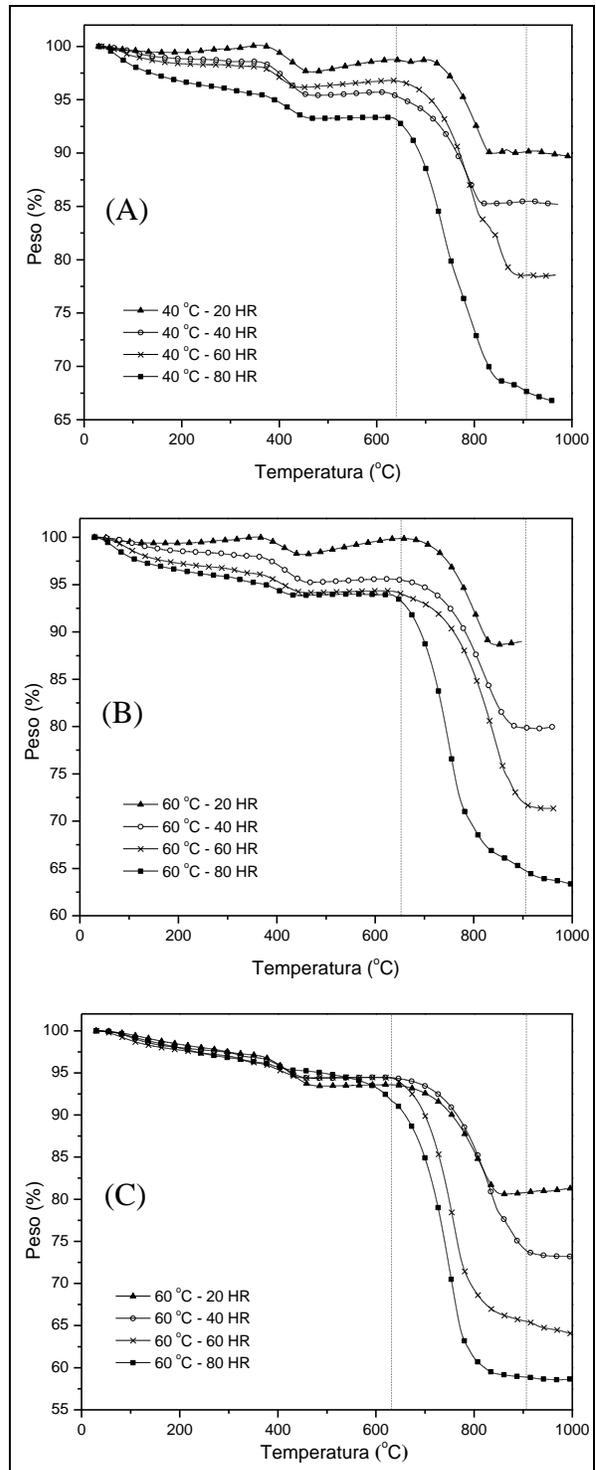


Figura 3.16. Descomposiciones térmicas de las isothermas de sorción de CO₂

Por otro lado, con el fin de corroborar que la influencia de humedad favorece la quimisorción de CO_2 , se realizaron espectros de IR a los productos de sorción de CO_2 de las isoterms de $80\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 3.17 se observa que prácticamente no se presenta la banda asociada al enlace OH^- ($3100\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$). Además, se puede ver que medida que aumenta la humedad, se favorece el crecimiento de las bandas de vibración relacionadas con el Li_2CO_3 (863 , 1436 y 1477 cm^{-1}), así como el de las bandas asociadas al enlace Si-O (476 y 732 cm^{-1}). El anterior resultado muestra que existe una proporción directa entre la cantidad de especies hidroxiladas y la cantidad de Li_2CO_3 formado. Por lo tanto, se corrobora la hipótesis de que la presencia de humedad promueve la quimisorción del CO_2 .

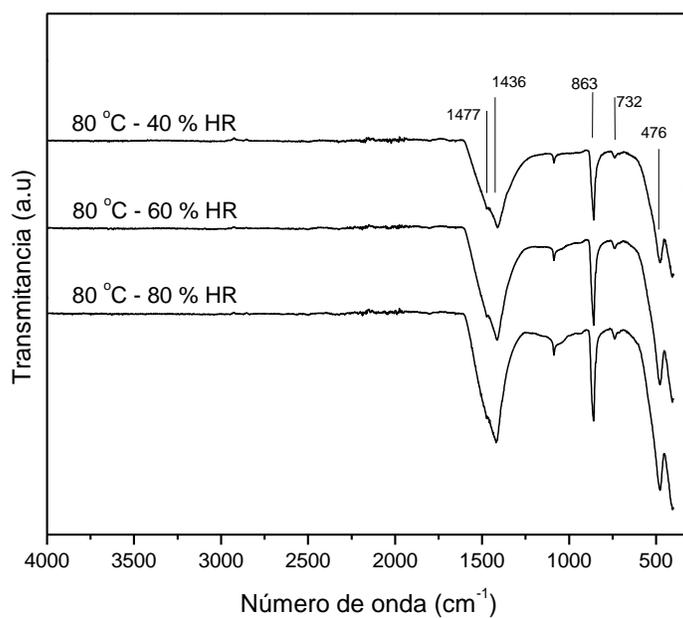


Figura 3.17. Espectros de IR de los productos de la isoterma de sorción de CO_2 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes valores de humedad.

3.1.3.2. Cuantificación de la capacidad de sorción de CO₂ en el Li₈SiO₆.

Con la finalidad de identificar las pérdidas de peso asociadas al Li₂CO₃, y posteriormente determinar la capacidad de captura de CO₂ en el Li₈SiO₆, se graficaron las derivadas de las pérdidas del porcentaje en peso en función de la temperatura ($d\%/dT$) de los termogramas de la Figura 3.16. A continuación, en la Figura 3.18 se limita a mostrar las derivadas de las pérdidas de peso en función de la temperatura de las descomposiciones térmicas de los productos de las isoterma a 60 °C a distintas humedades relativas.

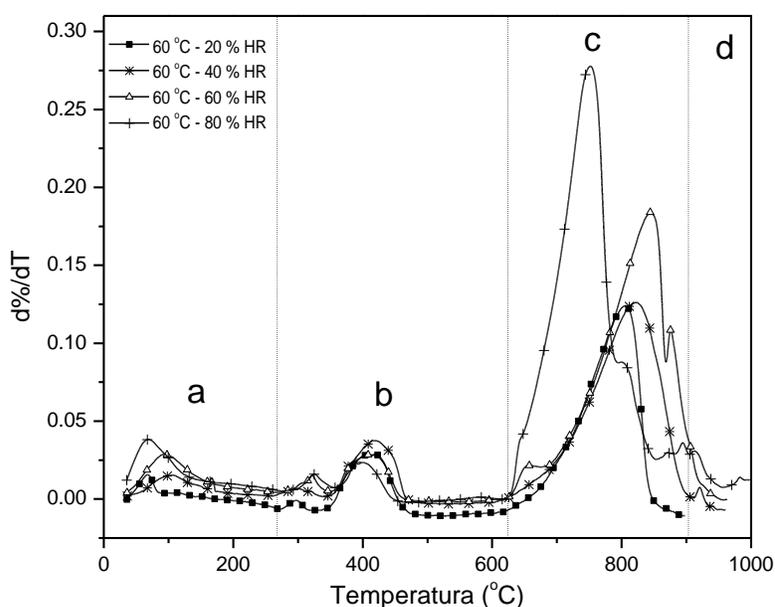


Figura 3.18. Derivadas del peso con respecto a la temperatura de los termogramas de la Figura 3.16B.

De la figura anterior, se identifican 4 zonas asociadas a los siguientes procesos:

- Secado de la muestra.* En el intervalo de temperatura de 30 a 275 °C se registran las pérdidas de peso asociadas a la adsorción física del agua (fisisorción). Se observan decrementos de peso considerables entre 30 a 120 °C, los cuales son atribuidos a la evaporación superficial del agua. Adicionalmente, las intensidades de los picos aumentan en función de la humedad, siendo la máxima para la isoterma a 80 % HR y la mínima para 20 % HR.

- b) *Deshidroxilación superficial.* En el intervalo de temperatura de 275 a 618 °C se observan las pérdidas de peso de las especies hidroxiladas y silanoles. Como se mencionó en la sección 3.2.1.3, el primer decremento se atribuye a la descomposición térmica de la hidroxilación del litio, mientras que el segundo corresponde a la deshidroxilación de los silanoles (Si-OH).
- c) *Descarbonatación.* En el intervalo de temperatura de 600 a 900 °C se registran la descomposición térmica del Li_2CO_3 . Del gráfico anterior, se observa que la intensidad de los picos asociados al proceso de descarbonatación es significativamente mayor que a los que se registraron en las demás zonas. Adicionalmente, la intensidad de estos picos aumentan a medida que la humedad lo hace. Esto es congruente con la tendencia de la ganancia en peso de isoterma de la Figura 3.15B.
- d) *Descomposición térmica del Li_4SiO_4 .* Finalmente, por arriba de los 900 °C se observan las pérdidas de peso atribuidas a la descomposición térmica del Li_4SiO_4 . La intensidad de los picos en esta zona son los de menor proporción, lo cual sugiere fuertemente que la descomposición térmica del Li_4SiO_4 ocurre sólo a nivel superficial.

En la Figura 3.19, se muestra la cantidad de CO_2 liberado para cada grupo de isoterma a distintas humedades relativas. Para ello, se tomó en cuenta la cantidad de CO_2 liberado en la etapa de descarbonatación del material (zona c), la cual está asociada a la captura química del CO_2 . De forma general, se puede ver que el proceso de quimisorción del CO_2 en el Li_8SiO_6 se favorece a medida que aumenta la humedad en este intervalo de temperatura. Este resultado indica que, bajo condiciones de humedad, el Li_8SiO_6 es capaz de alcanzar una ganancia en peso de hasta 35.1 % (8.0 mmol de CO_2 / g de Li_8SiO_6), lo cual corresponde a una eficiencia igual al 35.8% con respecto a la capacidad máxima teórica (22.3 mmol de CO_2 / g de Li_8SiO_6)^[105].

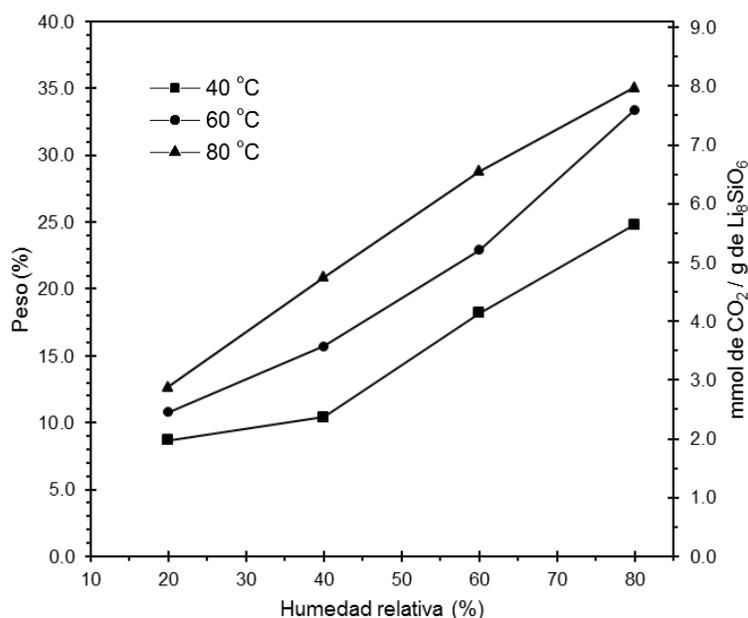


Figura 3.19. Porcentaje en peso de CO₂ capturado para cada isoterma en función de la humedad relativa. Nota: Las curvas en líneas punteadas se leen en el eje de la derecha.

Con base en los resultados anteriores, se tiene que la quimisorción de CO₂ en el Li₈SiO₆ a bajas temperaturas (40-80 °C) se mejora significativamente por la presencia de humedad, ya que estudios previos reportan que, a presión atmosférica, el Li₈SiO₆ puro y Li₈SiO₆ dopado con K₂CO₃ y Na₂CO₃ sólo capturan ~ 1 mmol de CO₂/g en el mismo intervalo de temperatura ^[88]. Mientras que, a presión atmosférica, el Li₈SiO₆ sólo puede capturar más de 6 mmol de CO₂/g a temperaturas superiores a 500 °C (Figura 1.12). Por lo tanto, el efecto de la humedad mejora significativamente la captura de CO₂ a través de la formación de especies hidroxiladas sobre la superficie del cerámico, principalmente de enlaces Li-OH y de silanoles, las cuales favorecen la reactividad de CO₂ de las superficies activadas.

3.2. Determinación de la capacidad de sorción de CO₂ en atmósfera seca a alta presión.

3.2.1. Síntesis y caracterización del Li₈SiO₆.

Se realizaron un conjunto de isothermas a temperaturas bajas y moderadas (entre 30 y 350 °C) en atmósfera de CO₂ en condiciones de sequedad. Para tal propósito, el Li₈SiO₆ fue sintetizado nuevamente por reacción en estado sólido usando óxido de silicio (SiO₂, Merck) y óxido de litio (Li₂O, Aldrich). Adicionalmente, el ortosilicato de litio (Li₈SiO₆) fue sintetizado para propósitos comparativos.

En la Figura 3.20 se muestra el difractograma de los polvos sintetizados de: (A) Li₈SiO₆ y (B) Li₄SiO₄. Como se puede ver en la Figura 3.20-A, los polvos de Li₈SiO₆ están constituidos por cuatro fases: Li₈SiO₆, Li₄SiO₄, Li₂CO₃ y Li₂O. Siendo el Li₈SiO₆ el compuesto que está en mayor proporción y, en mucha menor, se encuentran el Li₄SiO₄, Li₂CO₃ y Li₂O. Por otro lado, en la Figura 3.20B se observa que el Li₄SiO₄ se obtiene casi puro, con impurezas de Li₂CO₃ en muy baja concentración.

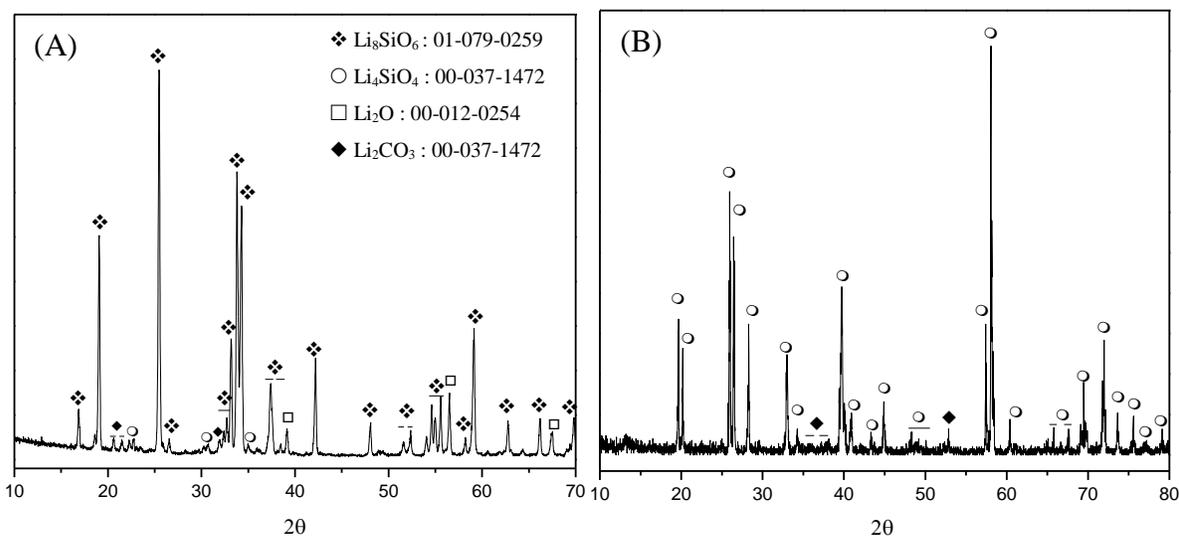


Figura 3.20. Patrón de difracción de los polvos sintetizados de: (A) Li₈SiO₆ y (B) Li₄SiO₄.

En la Figura 3.21 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de la muestra de Li_8SiO_6 sintetizado. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC ^[116], la muestra presentó una isoterma de tipo II, lo cual es indicativo de que el Li_8SiO_6 es un material no poroso. A partir de la isoterma obtenida, se empleó el método BET para determinar la superficie específica del Li_8SiO_6 . El valor obtenido fue de $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor es relativamente pequeño, el cual era de esperarse debido al método de síntesis utilizado (reacción en estado sólido).

Por otra parte, en la Figura 3.22 se muestra la micrografía de la muestra de Li_8SiO_6 sintetizada. El tamaño promedio de las partículas es de $10\text{-}20 \mu\text{m}$, lo cual es consistente con el método de síntesis usado (reacción en estado sólido). La superficie es corrugada, con partículas densificadas en forma de hojuelas. Esta morfología coincide con un reporte previo publicado en la literatura ^[87].

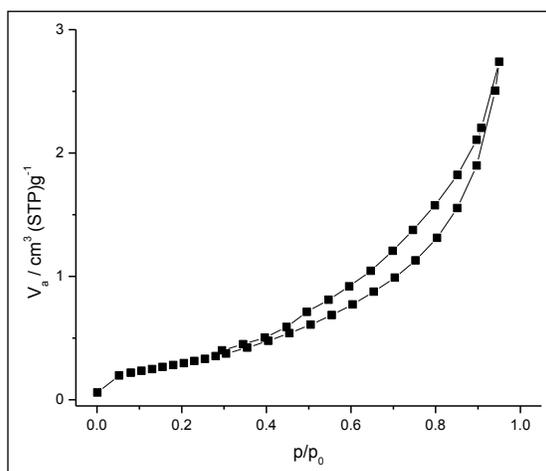


Figura 3.21. Curva de adsorción-desorción en N_2 de la muestra de Li_8SiO_6 .

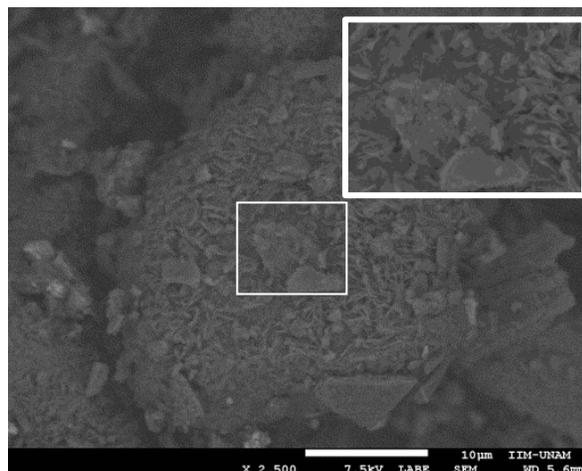


Figura 3.22. Micrografía de la muestra de Li_8SiO_6 .

3.2.2. Isotermas de sorción de CO₂ a alta presión.

Después de la caracterización estructural y microestructural, el material fue sometido a pruebas de adsorción isotérmicas (30-350 °C) empleando un equipo volumétrico (HP Bel – Japan) con el fin de determinar su capacidad de sorción de CO₂ en atmósfera seca a alta presión (hasta 1200 kPa, 174 psi).

En la Figura 3.23 se muestran las isotermas de sorción de CO₂ en Li₈SiO₆ a diferentes temperaturas (30-350 °C) y altas presiones (5-1000 kPa) en atmósfera seca. A 30 °C, la sorción de CO₂ fue considerablemente baja (0.2 mmol/g). Sin embargo, a 100 °C la sorción de CO₂ aumentó hasta 2.45 mmol/g. Cabe mencionar que el CO₂ capturado, en este intervalo de temperatura, es sustancialmente mayor a lo observado en trabajos anteriores para el sistema Li₈SiO₆-CO₂ a presión atmosférica ^[87]. De hecho, en el mejor de los casos, el proceso de captura de CO₂ comenzó a temperaturas superiores a los 300 °C. Por lo tanto, el efecto de presión favorece significativamente la sorción de CO₂ en el Li₈SiO₆, ya sea de tipo física (fisisorción) y/o química (quimisorción).

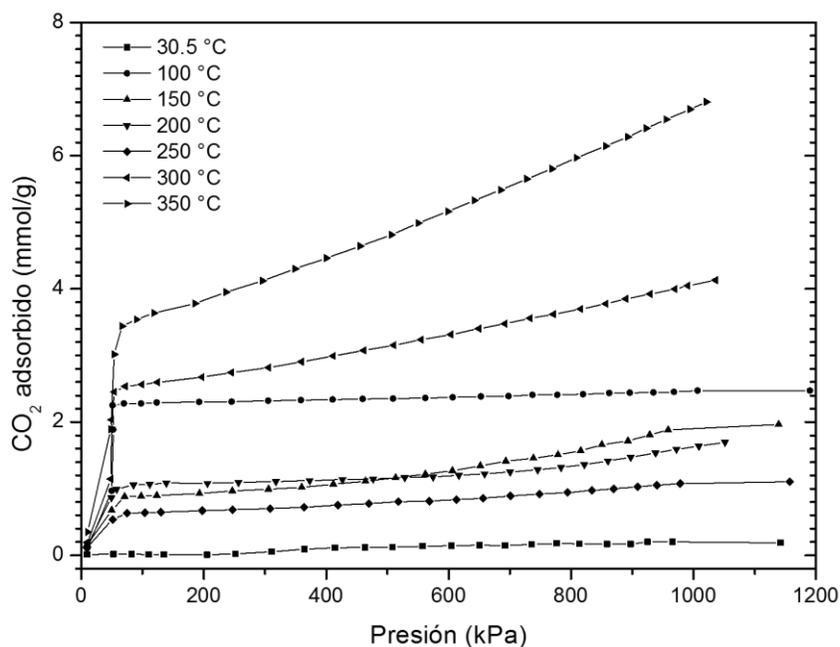


Figura 3.23. Curvas de sorción de CO₂ en Li₈SiO₆ en atmósfera seca a alta presión a diferentes temperaturas.

A temperaturas entre 150 y 250 °C, la sorción de CO₂ disminuyó en función de la temperatura, desde 1.9 a 1.1 mmol de CO₂/g. Este comportamiento sugiere que el proceso de captura de CO₂ está controlado por un proceso de adsorción de tipo físico, donde el equilibrio de adsorción del sistema CO₂-Li₈SiO₆ se desplaza en función de la temperatura. Estas isothermas de capturan CO₂ en dos etapas diferentes. Inicialmente, a presiones cercanas a la atmosférica (~100 kPa), el Li₈SiO₆ captura cantidades significativas de CO₂. Este proceso de captura de CO₂ debe estar asociado al proceso de quimisorción de CO₂ sobre las superficies de las partículas Li₈SiO₆, en donde se producen Li₂CO₃ y diferentes fases secundarias de litio (ver reacciones 1.1-1.3). Luego, a presiones más altas (100-1000 kPa) esta isothermas presentan ligeros incrementos, los cuales pueden ser atribuidos a algún tipo de adsorción física de CO₂ sobre la capa externa, en el cual el equilibrio de adsorción se favorece por el incremento de la presión.

A temperaturas por encima de los 250 °C, la captura de CO₂ se favoreció a medida que se incrementó la temperatura. Para las isothermas a 300 y 350 °C, la captura de CO₂ obtenida fue de 4.1 y 6.8 mmol/g, respectivamente. En comparación a las isothermas a baja temperatura, las curvas a 300 y 350 °C mostraron una captura de CO₂ significativa. En estas últimas, se observa que cerca de la mitad del CO₂ que capturaron se obtuvieron a presiones inferiores a los 100 kPa; mientras que la otra mitad, se alcanzó hasta los 1000 kPa. La capacidad de captura obtenida a presiones inferiores a los 100 kPa se debe a procesos de quimisorción del CO₂ en el Li₈SiO₆. Mientras que, en el intervalo de presión entre 100 kPa y 1000 kPa, el valor de la captura de CO₂ corresponde a procesos de fisorción.

Adicionalmente, a presiones superiores a 100 kPa, se puede ver que el valor de las pendientes de las isothermas mayores a los 250 °C, son más altas en comparación a las curvas a más baja temperatura. De hecho, la isoterma a 100 °C tiene una pendiente cercana a cero, lo cual indica que, independientemente de la cantidad de CO₂ que se alimenta al sistema, la muestra mantiene una capacidad de captura de CO₂ constante, lo que sugiere claramente que se alcanzó la saturación de la muestra.

Por otra parte, con el fin de ver más claramente el efecto de la alta presión sobre la fisisorción y quimisorción del CO_2 en el Li_8SiO_6 , se compararon las curvas de sorción del CO_2 de las isobaras a 100 y 1000 kPa como función de la temperatura (Figura 3.24). Del gráfico anterior, se observa que la capacidad de captura de CO_2 de tipo física (área sombreada) se favorece por el incremento de la presión sólo a temperaturas superiores a 300 °C. Sin embargo, a temperaturas más bajas, el efecto la presión favorece en menor proporción a la captura física del CO_2 . De hecho, a 100 °C se observa que la contribución de la fisisorción en la capacidad total del Li_8SiO_6 por efecto de la alta presión es casi nula, como era de esperarse.

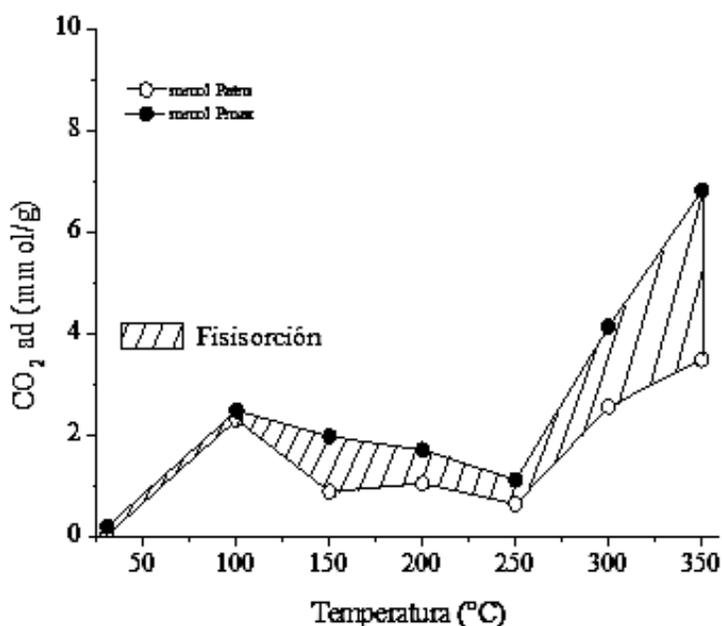


Figura 3.24. Curvas de sorción del CO_2 de las isobaras a 100 y 1000 kPa como función de la temperatura.

Los resultados obtenidos sugieren que el efecto de la alta presión favorece el proceso de captura del CO_2 en el Li_8SiO_6 , ya que estudios previos reportan que, a presión atmosférica, el Li_8SiO_6 puro y Li_8SiO_6 dopado con K_2CO_3 y Na_2CO_3 sólo capturan ~ 1 mmol de CO_2/g en el mismo intervalo de temperatura^[88]. Mientras que, a presión atmosférica, el Li_8SiO_6 sólo puede capturar más de 6 mmol de CO_2/g a temperaturas superiores a 500 °C^[87].

3.2.3. Caracterización de los productos de sorción de CO₂.

3.2.3.1. Difracción de rayos X.

Con el fin de determinar cualquier cambio estructural y composicional, los productos de sorción de las isothermas de CO₂ a alta presión se analizaron por difracción de rayos X (Figura 3.25).

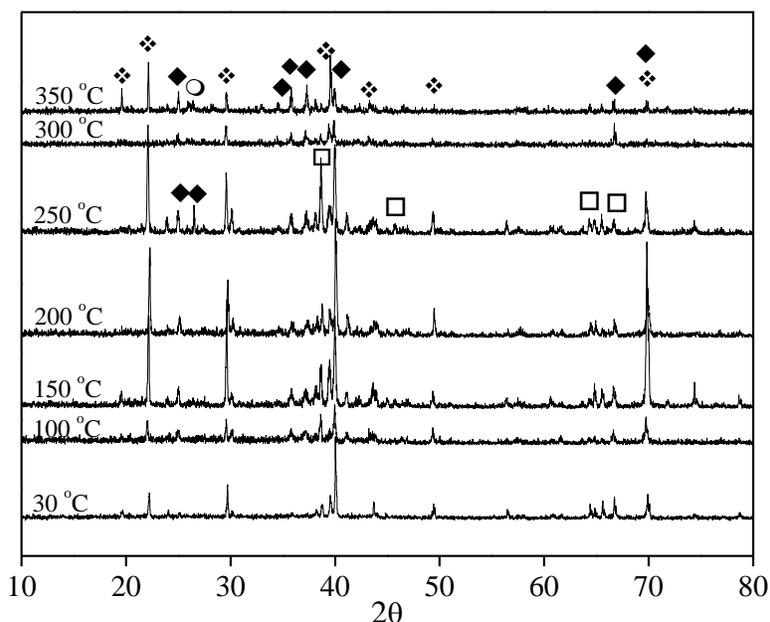
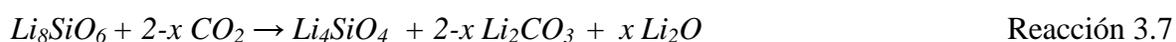


Figura 3.25. Patrones de difracción de rayos X de los productos de sorción de CO₂ a alta presión obtenidos a diferentes temperaturas. Las fases cristalinas fueron etiquetadas de la siguiente manera: ◆ Li₂CO₃, ○ Li₄SiO₄, □ Li₂O y ◆ Li₈SiO₆.

Como era de esperarse, el primer producto isotérmico (T = 30 °C) no presentó cambios estructurales en comparación con la muestra de Li₈SiO₆ pura. A esta temperatura, se considera que sólo un proceso de recristalización fue producido debido a que se presentaron intensidades más altas en los picos de difracción de todas las fases. Este resultado concuerda con la baja captura de CO₂ que se describió previamente. A temperaturas más altas, el proceso de recristalización continuó, pero al mismo tiempo se detectaron otras fases cristalinas. Entre 100 y 250 °C, fueron identificadas nuevas fases: carbonato de litio

(Li_2CO_3), ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) y óxido de litio (Li_2O). Aunque el Li_2O estuvo presente en el patrón de difracción de rayos X inicial, éste es mucho más evidente en estos productos isotérmicos. Por lo tanto, este resultado sugiere fuertemente que el Li_2O se produjo durante el proceso de captura de CO_2 . La presencia de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 confirmó que Li_8SiO_6 está reaccionando químicamente con el CO_2 , de acuerdo a la reacción 3.7.

En contraste, el aumento de Li_2O puede estar asociado a un proceso de reacción incompleta o no estequiométrica de la siguiente manera (reacción 3.7):



Este resultado sugiere que el efecto de la presión produce un proceso de captura de CO_2 parcial o incompleta en el intervalo de temperatura entre 100 y 250 °C. Si una parte de los átomos de litio ($2x$) se liberan de la estructura cristalina del Li_8SiO_6 ($0 < 2x < 2$) para reaccionar con el CO_2 , Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 se producen. Sin embargo, el resto de los átomos de litio ($0 < x < 1$) no se estabiliza en ninguna de estas nuevas fases cristalinas, produciendo Li_2O . En un trabajo anterior, se describió la quimisorción de CO_2 en Li_2O ^[86] que muestra experimentalmente que el Li_2O es capaz de capturar CO_2 superficialmente a temperaturas superiores a 200 °C. Sin embargo, la mayor capacidad de quimisorción de CO_2 se produce alrededor de los 650 °C, una vez que diferentes procesos de difusión son activados. Por lo tanto, el intervalo de temperatura de la formación y estabilización del Li_2O coinciden con los resultados obtenidos.

Volviendo a los patrones de difracción de rayos X, las muestras tratadas a 300 y 350 °C presentaron la siguiente composición: Li_8SiO_6 , Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 . En estos casos, el Li_2O no fue detectado más. Por lo tanto, en este intervalo de temperatura, la reacción alcanzó una conversión total. De hecho, se ha publicado previamente que el Li_8SiO_6 reacciona con el CO_2 en función de la temperatura (reacciones 1.2 y 1.3). Con base a las reacciones anteriores, el Li_8SiO_6 puede reaccionar con 2 ó 3 moles de CO_2 dependiendo de la temperatura.

En el intervalo de temperaturas de este trabajo (30-350 °C), se asume que el Li_8SiO_6 sólo reacciona con 2 moles de CO_2 , ya que, en los difractogramas de los productos de sorción fue detectado Li_4SiO_4 . Adicionalmente, se conoce que el Li_4SiO_4 reacciona con CO_2 a temperaturas superiores a 400 °C ^[87] de la siguiente manera:



Por la razón anterior, se evaluó el efecto de la alta presión sobre la quimisorción del CO_2 en el Li_4SiO_4 a 350 °C (Figura 3.26). Se muestra que el Li_4SiO_4 quimisorbió sólo 1.0 mmol de CO_2/g de cerámico. Esto sugiere que el Li_4SiO_4 está reaccionando con el CO_2 sólo a nivel superficial, por lo que su contribución a la quimisorción total de CO_2 podría no tomarse en cuenta. Por lo tanto, sólo la reacción 3.7 debe ser considerada para el sistema $\text{Li}_8\text{SiO}_6\text{-CO}_2$ a estas condiciones de presión y temperatura.

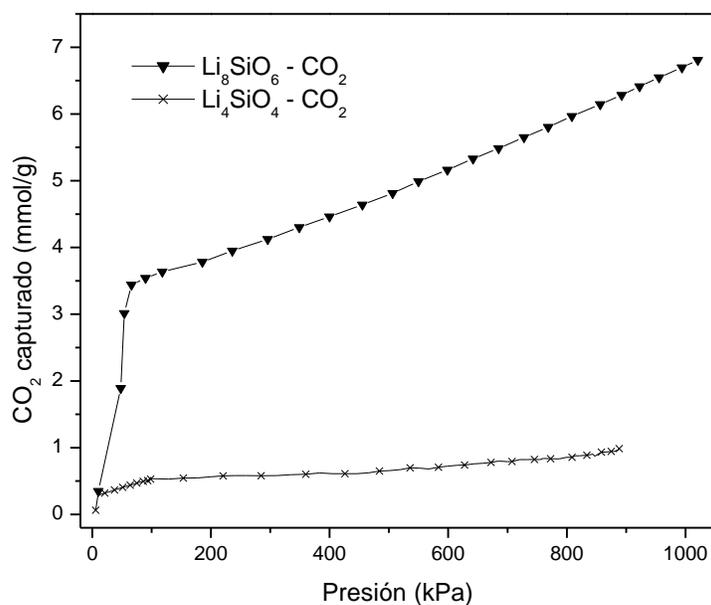


Figura 3.26. Isotermas de sorción de CO_2 en Li_8SiO_6 y Li_4SiO_4 a 350 °C a altas presiones.

3.2.3.2. Adsorción en N₂.

Después de análisis estructural y composicional, los productos de las isothermas de sorción de CO₂ fueron analizados por la técnica de adsorción en N₂. En la Figura 3.27A se muestra el análisis textural de los productos del Li₈SiO₆. Todas las muestras presentaron isothermas de tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC ^[116], las cuales corresponden a comportamientos de los materiales no porosos. Además, como puede verse, los ciclos de histéresis tendieron a aumentar en función de la temperatura de captura de CO₂.

Por otro lado, se tiene que la superficie específica del Li₈SiO₆ disminuyó después de haberse realizado el proceso isotérmico de la sorción de CO₂ entre 30 y 250 °C, desde 0.8 a 0.2 m²/g, respectivamente (Figura 3.27B). De hecho, todas estas áreas son menores que la de la muestra de Li₈SiO₆ pura (1.2 m²/g). Sin embargo, la superficie específica aumentó nuevamente hasta 3.5 m²/g para la muestra producto a 350 °C. Estos resultados sugieren contundentemente cambios en la microestructura de los productos de sorción del sistema Li₈SiO₆-CO₂.

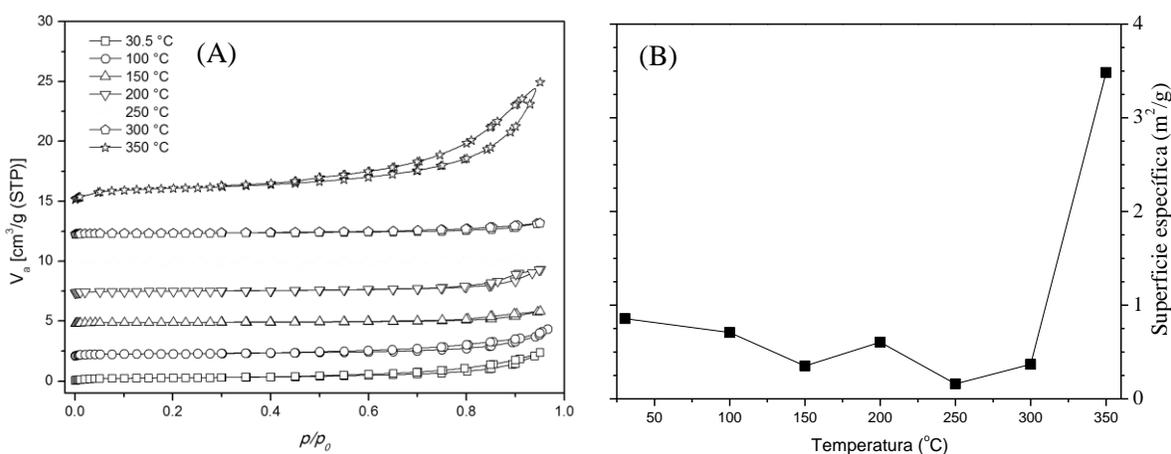


Figura 3.27. (A) Isothermas de adsorción-desorción en N₂ de los productos de sorción de CO₂ en el Li₈SiO₆. (B) Tendencia de la superficie específica de los productos como función de la temperatura.

Cabe recordar que, los resultados de DRX mostraron una quimisorción parcial o incompleta de CO₂ a temperaturas inferiores a 300 °C (reacción 3.7). Esto es congruente con la tendencia de la superficie específica mostrada. Por el contrario, a más altas temperaturas

(300-350 °C), la superficie específica aumentó de forma significativa, este resultado coincide con el proceso de quimisorción de CO₂ completo (reacción 1.2) previamente determinado por DRX. Por lo anterior, es probable que la magnitud de la superficie específica de los productos de sorción pueda estar en función de la composición química de la capa externa en la superficie del cerámico. A temperaturas por arriba de los 300 °C, el proceso de quimisorción de CO₂ se completa, favoreciendo la producción de Li₂CO₃ sobre el Li₂O en la superficie del cerámico, el Li₂CO₃ producido podría inducir a incrementos en la superficie específica, lo cual explicaría el aumento significativo del área del cerámico en este intervalo de temperatura.

Adicionalmente, a partir de datos del análisis textural, se graficó el volumen total poro de los productos de sorción en función de la temperatura (Figura 3.28). Se puede observar que entre 30.5 y 250 °C, hay variaciones poco significativas en el volumen total de poro. Sin embargo, a temperaturas superiores a 300 °C, el volumen total del poro se incrementa en una orden de magnitud respecto a los otros productos. Este cambio textural puede estar asociado al proceso de carbonatación completa del Li₈SiO₆ a nivel superficial, la cual conlleva a un aumento del volumen de poro debido a la formación una capa externa porosa compuesta de Li₂CO₃ y de Li₄SiO₄.

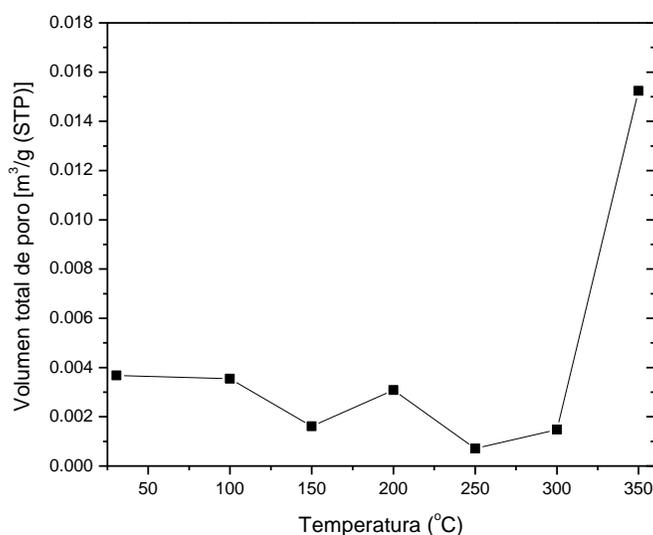


Figura 3.28. Tendencia del volumen de poro de los productos de las isotermas de sorción de CO₂ en función de la temperatura.

Anteriormente ^[46], se ha investigado que diferentes cerámicos de litio y de sodio producen capas externas mesoporosas, donde el CO₂ puede difundir a través de éstas para continuar reaccionando con el material cerámico inicial, Li₈SiO₆ en este caso. Por otra parte, la presencia de la formación de la capa externa de tipo mesoporosa también es evidente en las curvas de sorción de CO₂ (Figura 3.23), ya que las isotermas a 300 y 350 °C no alcanzaron un punto de saturación o captura máxima, por el contrario, se observó un incremento continuo de la adsorción (fisisorción). Esta idea es también corroborada cuando se muestra el proceso de desorción de CO₂ (Figura 3.29). Con base en este análisis, se puede decir que la captura de CO₂ se produce de forma química y física. Específicamente, a 350 °C, inicialmente el CO₂ reacciona químicamente con el Li₈SiO₆ (~3.5 mmol/g), lo cual conlleva a la formación de una capa externa compuesta de Li₂CO₃ y Li₄SiO₄. Esta capa superficial contiene mesoporos, en los cuales se da lugar el proceso de adsorción-desorción de CO₂ por efecto de la alta presión (3.3 mmol/g).

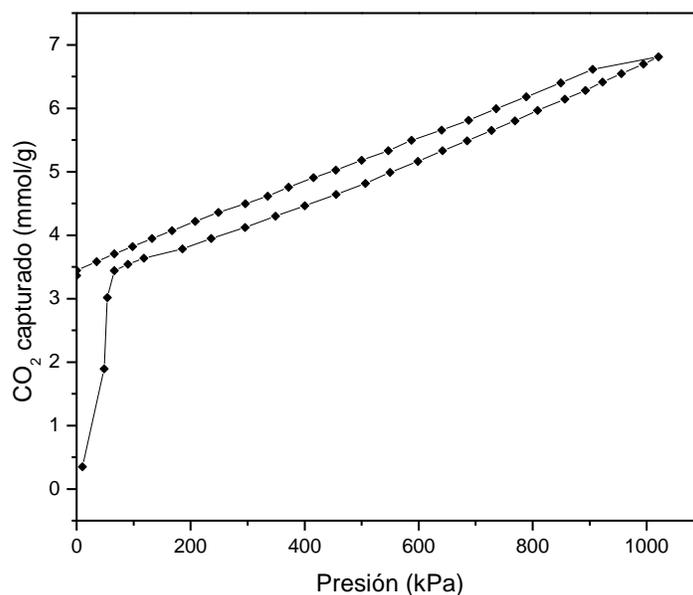


Figura 3.29. Curva de adsorción-desorción de CO₂ en Li₈SiO₆ a 350 °C a altas presiones.

Por otro lado, se realizaron experimentos en un calorímetro diferencial de barrido (CDB) con la finalidad de conocer los procesos endotérmicos y/o exotérmicos involucrados en el proceso de captura. En la Figura 3.30 se muestran los experimentos de sorción en el CDB que se realizaron a la muestra de Li₈SiO₆ pura bajo diferentes atmósferas y presiones.

En los experimentos realizados en atmósfera de N_2 y CO_2 a presión atmosférica, se observaron procesos endotérmicos, los cuales corresponden a la evaporación del agua en superficie ($T \sim 100$ °C). Luego, entre 100 y 333 °C, las muestras tratadas con CO_2 presentaron un proceso endotérmico mayor en comparación con la muestra tratada con N_2 . De hecho, en el termograma del Li_8SiO_6 bajo atmósfera de CO_2 a alta presión (1000 psig), este proceso endotérmico se incrementa significativamente. Por lo tanto, este proceso debe estar asociado a la quimisorción de CO_2 , la cual se promueve por efecto de la presión. A temperaturas más altas, todas las muestras presentaron dos picos endotérmicos a 357 y 389 °C. Estos picos pueden estar relacionados con los procesos de deshidroxilación superficial del Li_8SiO_6 , esto es posible debido a que los cerámicos de litio tienden a ser altamente higroscópicos [45, 63, 96-98]. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos en la descomposición de los productos de sorción del sistema $Li_8SiO_6-CO_2-H_2O$ (Figura 3.18). Por lo tanto, el primer pico está asociado a la degradación térmica de la hidroxilación del litio (Li-OH), mientras que el segundo corresponde a la descomposición de silanoles (Si-OH).

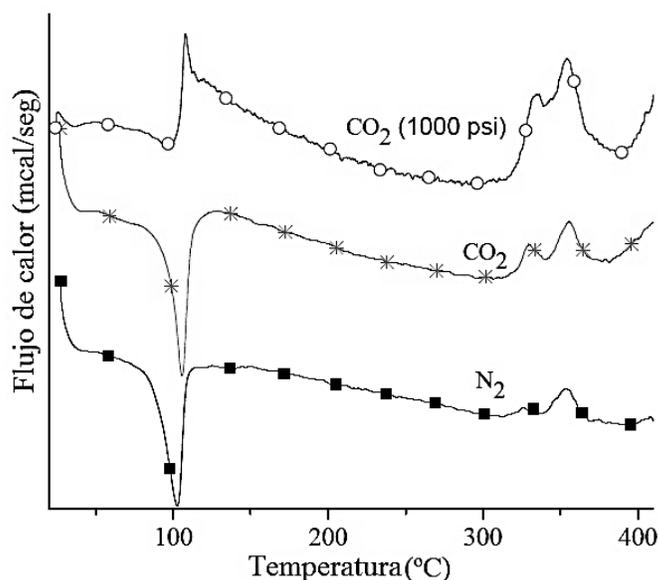


Figura 3.30. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido del Li_8SiO_6 bajo diferentes atmósferas y presiones.

3.2.3.3. Microscopia electrónica de barrido.

Finalmente, la caracterización microestructural se completó por microscopia electrónica de barrido (MEB). La Figura 3.31 se muestra las micrografías de la muestra Li_8SiO_6 pura y aquellas muestras tratadas en atmósfera de CO_2 a alta presión y a diferentes temperaturas.

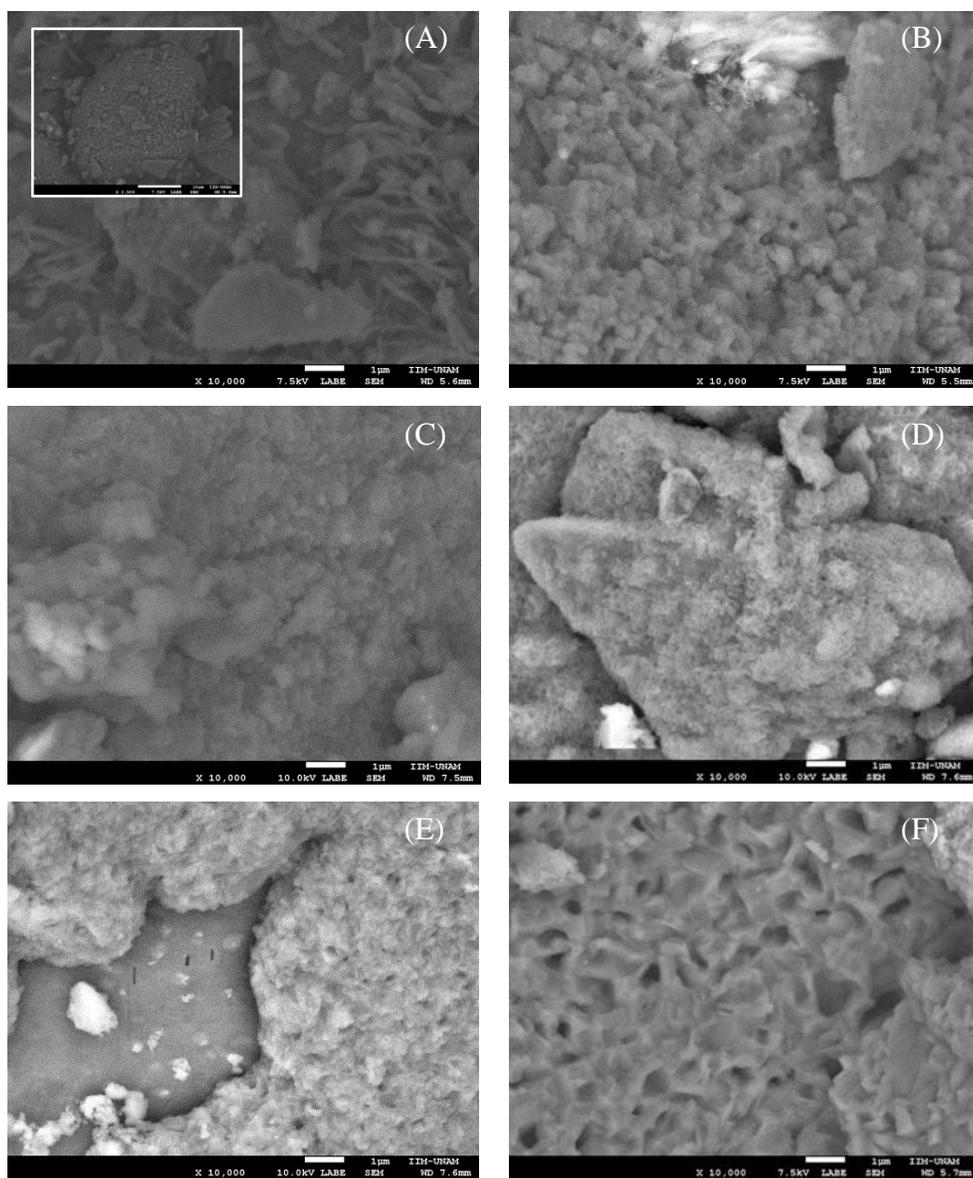


Figura 3.31. Micrografías del Li_8SiO_6 puro y sus correspondientes productos de sorción de CO_2 a alta presión a diferentes temperaturas: (A) Muestra de Li_8SiO_6 pura, (B) 30 °C, (C) 100 °C, (D) 200 °C, (E) 300 °C y (F) 350 °C.

En la Figura 3.31A pueden observarse algunas de las características morfológicas de la muestra de Li_8SiO_6 pura. El tamaño de las partículas se encuentran entre 10-20 μm (adjunto de la Figura 3.31A), cuyo resultado es consistente con el método de síntesis utilizado, por reacción en estado sólido. Adicionalmente, puede verse que la superficie de la partícula es corrugada, conformada por partículas densificadas en forma de hojuelas. De hecho, esta morfología coincide con un trabajo previo reportado en la literatura ^[87].

Por otro lado, se tiene que los productos de sorción de CO_2 isotérmicos a alta presión variaron su morfología en comparación con la muestra pura. Aunque el tamaño de partícula no parece variar de forma importante, la textura sí cambió. De forma general, puede verse que las partículas densificadas en forma de hojuelas desaparecieron cuando la muestra se expuso en la atmósfera de CO_2 , independientemente de la temperatura. Entre 30 y 300 ° C (Figuras 3.31B - E), la superficie se fue haciendo cada vez más corrugada y las partículas se hicieron más finas y densificadas. Como se explicó anteriormente, estos cambios deben ser atribuidos al proceso de quimisorción de CO_2 , donde diferentes fases son producidas (Li_4SiO_4 , Li_2O y Li_2CO_3). Sin embargo, a 350 ° C (Figura 3.31F), la morfología de la superficie cambió de forma importante. En este caso, la superficie es mucho más fina y densa que en los casos anteriores. Esto puede deberse a un efecto térmico, en el que el proceso de densificación es más significativo. Esta muestra evidencia la formación de algunos macroporos, que junto con los mesoporos, pueden asociarse con los procesos de adsorción física previamente descritos.

En la Figura 3.32A se muestra una imagen ilustrativa de la formación de la capa externa de $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ y el núcleo de Li_8SiO_6 . Como puede observarse, la superficie del núcleo de Li_8SiO_6 tiene una morfología parecida a la de la muestra original (Figura 3.31A), lo cual es indicativo que en esta zona existe aún Li_8SiO_6 sin reaccionar con el CO_2 .

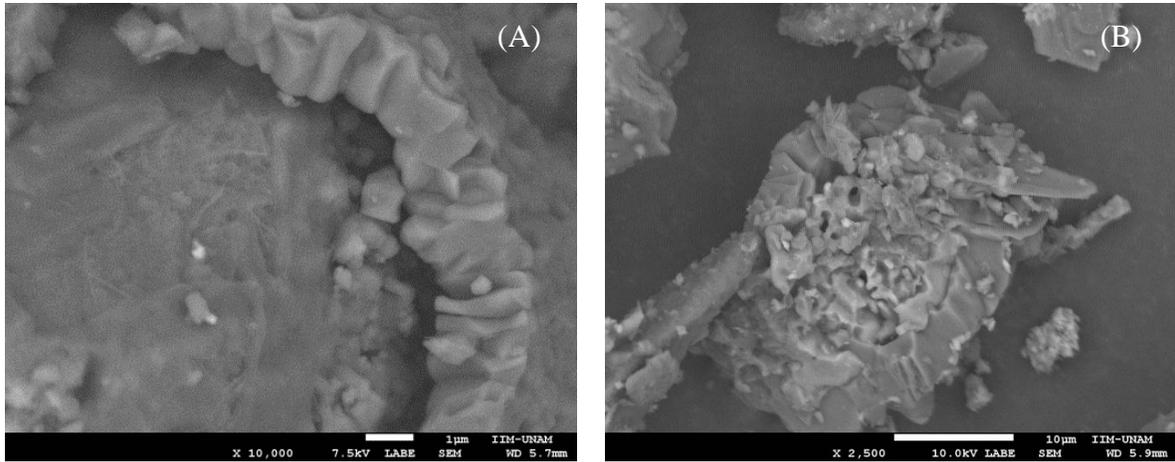


Figura 3.32. Micrografías de muestras de Li_8SiO_6 en atmósfera de CO_2 : (A) A 350 °C y 1 MPa; y (B) A 650 °C y presión atmosférica.

Por otra parte, la capa externa de Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 presenta las mismas características texturales descritas anteriormente. Sin embargo, en este caso, es posible observar su espesor (1-1.5 μm). La textura es similar a las que se observan en las partículas de Li_8SiO_6 cuando se exponen en la atmósfera de CO_2 , pero a más alta temperatura ($T = 650$ °C) y a presión atmosférica (Figura 3.32B), condiciones a las cuales se forma Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 [87]. Este resultado en la morfología coincide con el hecho de que la presión no está modificando el mecanismo de captura de CO_2 en el Li_8SiO_6 , pero sí su cinética de reacción. Con base en los resultados anteriormente descritos, el efecto de la presión favorece la captura (física y química) de CO_2 en el Li_8SiO_6 , ya que, a presión atmosférica, la captura de 6 mmol de CO_2/g de Li_8SiO_6 ocurre solamente a temperaturas cercanas a los 650 °C [87].

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Se determinó experimentalmente la sorción de CO_2 en Li_8SiO_6 en presencia de vapor de agua a bajas temperaturas (30-80 °C). Los resultados iniciales obtenidos mostraron que el Li_8SiO_6 es capaz de capturar agua física y químicamente. La reacción del H_2O con el Li_8SiO_6 produce la hidroxilación superficial del cerámico, la cual da lugar a la formación de enlaces Li-OH y Si-OH, los cuales se favorecen a medida que se incrementa la humedad.

Cuando se evaluó la captura de CO_2 en Li_8SiO_6 en presencia de humedad, se evidencian importantes cambios. Aunque el Li_8SiO_6 continuó capturando H_2O bajo las mismas condiciones, también se presentó un proceso de quimisorción de CO_2 , el cual conlleva a la formación de Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 , las cuales fueron detectadas de los termogramas de descomposición y espectroscopia de IR de las isothermas de sorción. Este resultado sugiere fuertemente el hecho de que el Li_8SiO_6 reacciona con dos moles de CO_2 .

Adicionalmente, se mostró que el proceso de quimisorción de CO_2 en el Li_8SiO_6 a bajas temperaturas (40-80 °C) se favoreció significativamente a través de la formación de especies hidroxiladas sobre la superficie del cerámico, principalmente de compuestos Li-OH y de Si-OH, los cuales mejoran la reactividad de CO_2 de las superficies activadas. El proceso de formación de estas especies hidroxiladas y, por consiguiente, la quimisorción de CO_2 se favorecieron en función de la temperatura y la humedad.

Por otro lado, se evaluó la captura de CO_2 en el Li_8SiO_6 a alta presión. Los resultados evidencian claramente que la captura de CO_2 es de tipo química y física. El efecto de la presión mejoró considerablemente el proceso de quimisorción y fisorción del CO_2 en el Li_8SiO_6 . Entre 30 y 250 °C, el Li_8SiO_6 reaccionó con menos de 2 moles de CO_2 por mol de Li_8SiO_6 . Esta reacción no estequiométrica o incompleta mostró claramente la formación de Li_2O , así como de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 . A temperaturas superiores a 250 °C, la reacción se completó, dando como resultado solamente la formación de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 . Independientemente de la composición de la capa externa producida por la quimisorción de

CO₂, ésta presenta diferentes propiedades texturales (superficie específica y volumen de poro) a temperaturas más altas (300-350 °C). De hecho, estas propiedades favorecieron la adsorción física de CO₂.

Con base en los resultados obtenidos, se concluye que la presencia de humedad y el efecto de la alta presión favorecen significativamente la captura (física y química) de CO₂ en el Li₈SiO₆ en el intervalo de temperatura entre 30 y 350 °C. De hecho, para el primer caso, el Li₈SiO₆ no es capaz de capturar CO₂ en el mismo intervalo de temperatura (40-80 °C) bajo condiciones de sequedad a presión atmosférica. Para el segundo caso, se conoce que a presión atmosférica y a 350 °C, el Li₈SiO₆ sólo captura aproximadamente 1 mmol de CO₂/g, mientras que, a altas presiones (1 MPa), el Li₈SiO₆ captura 6.8 mmol de CO₂ /g a la misma temperatura. Adicionalmente, a presión atmosférica, la captura de 6 mmol/g se alcanza sólo a temperaturas superiores a los 500 °C. Estas características fisicoquímicas del Li₈SiO₆ lo perfilan como un material promisor para ser empleado en el proceso de captura de CO₂ de las corrientes provenientes de la industria energética, específicamente, las de centrales eléctricas de postcombustión. Esto debido a que se favorece significativamente la captura de CO₂ en presencia de humedad y en condiciones de sequedad para un amplio intervalo de temperaturas (100-350 °C) y presiones (100-1000 kPa). Estas propiedades del Li₈SiO₆ podrían conducir a una disminución del alto costo asociado al consumo energético del proceso de captura de CO₂. Sin embargo, con el fin de demostrar la idea anterior, más estudios deben de realizarse, tales como: combinación del efecto de la alta presión con la humedad, ciclabilidad del material, captura de CO₂ en mezcla multicomponente (e.g. NO_x, SO_x), entre otros más.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Energy International Agency (EIA). IEA Statistic. CO₂ emissions from fuel combustion: Highlights (2011).
2. El cambio climático y sus impactos a largo y corto plazo en diferentes escenarios. http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/es/mains3.html. (Consulta: 08/14).
3. Energy International Agency (EIA). Energy technology perspectives: pathways to a clean energy system (2012).
4. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio climático (IPCC). Cambio climático 2007: Informe de síntesis (2007).
5. Eow J. S. Recovery of sulfur from sour acid gas: a review of the technology. *Environmental progress* (2002), 21, (3), 143-158.
6. Kidnay, A. J. y W.R. Parrish. Fundamentals of natural gas processing. Taylor & Francis Group (2006).
7. Fredric C. Menz y Hans M. Seip. Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environmental Science & Policy* (2004), 7, 253–265.
8. Organización Mundial de la Salud. Calidad del aire y salud, Reseña informativa N° 313, actualizada en septiembre de 2011.
9. Secretaría de Salud Jalisco. Datos de las infecciones respiratorias agudas. <http://ssj.jalisco.gob.mx/enfermedades/2264>. (Consulta 02/14).
10. Mendoza-Hernández, F.; Rebolledo-Libreros, M. A.; Trejo, A. Evaluación de inhibidores cinéticos de formación de hidratos utilizando equipos de baja y alta presión. *Memorias del XXVI Congreso Nacional de Termodinámica* (2011), 83-98.
11. Sánchez-Porras, F. J.; Rebolledo-Libreros, M. A.; Trejo, A.; Espinosa-Victoria, J. R. Evaluación de inhibidores de baja dosificación de hidratos de metano: método de absorción. *Memorias del XXIV Congreso Nacional De Termodinámica* (2009), 179-187.
12. Rebolledo-Libreros, M. E.; Trejo, A. Evaluación de inhibidores cinéticos en la formación de hidratos de metano utilizando equipo de alta presión. *Memorias del XXIII Congreso Nacional de Termodinámica* (2008), 211-223.
13. Miller, P. J. North American Power Plant Air Emissions. Commission for Environmental Cooperation of North America (2004). ISBN: 2-923358-11-2.
14. Eggleston, H.S.; Buendia, L.; Miwa, K.; Ngara, T.; Tanabe, K. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/spanish/index.html>. (Consulta 08/2014).
15. International Energy Agency (IEA). Key World Energy Statistics (2012).

16. Secretaría de Energía. Balance Nacional de Energía 2011. <http://www.sener.gob.mx/portal/default.aspx?id=1433>. (Consulta 08/14).
17. Nair, B.N.; Burwood, R.P.; Goh, V.J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation. *Progress in Materials Science* (2009), 54, (5), 511-541.
18. Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* (2008), 20, (1), 14-27.
19. Davison, J. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy* (2007), 32, (7), 1163-1176.
20. Secretaría de Energía. Prospectiva del Sector Eléctrico 2013-2027. (Consulta 09/14). [http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/Prospectiva del Sector Electrico 2013-2027.pdf](http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/Prospectiva_del_Sector_Electrico_2013-2027.pdf).
21. Díaz-Herrera P. R. Estudio de la solubilidad de CO₂ en mezclas acuosas de *N*-metildietanolamina y 1-amino-2-propanol (2012). Tesis de Licenciatura. Universidad de Guadalajara.
22. Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Naciones Unidas (1998).
23. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (2005). http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf. (Consulta 09/14).
24. IPCC. Cambio climático 2001: La base científica—Contribución del Grupo de trabajo I al Tercer Informe de Evaluación (2001).
25. Ochoa-Fernandez, E.; Zhao, T. J.; Ronning, M.; Chen, D. Effects of steam addition on the properties of high temperature ceramic CO₂ acceptors. *J Environ Eng-asce* (2009), 135, (6), 397-403.
26. David, J., & Herzog, H. The cost of carbon capture. In *Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Cairns, Australia (2000), 13-16.
27. SENER. Mapa de ruta tecnológica de CCUS. (Consulta 09/14). <http://www.semarnat.gob.mx/sites/default/files/documentos/mrtpublica.pdf>.
28. Revista Energía y debate. Página web: <http://energiaadebate.com/el-fondo-de-sustentabilidad-energetica-impulso-al-desarrollo-tecnologico/>. (Consulta 05/14).
29. Diario Oficial de la Federación (DOF), Título Segundo, Capítulo XII, de la Ley Federal de Derechos, publicado el 21 de diciembre de 2005.
30. Monoj Kumar; M.; Kumar B.; Varshney, P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy* (2012), 46, (1), 431-441.
31. Cheng-Hsiu Y.; Chih-Hung H.; Chung-Sung T. A Review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research* (2012), 745–769.
32. Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K., Sarkar, P., Gupta, R.. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2011), 51, (4), 1438-1463.

33. Freeman, B. C., y Bhowan, A. S. Assessment of the technology readiness of post-combustion CO₂ capture technologies. *Energy Procedia* (2011), 4, 1791-1796.
34. Sayari, A., Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal* (2011), 171, (3), 760-774.
35. Kohl, A., y R. Nielsen. Gas purification, fifth edition. Gulf Purification (1997).
36. Maddox, Robert N. Gas conditioning and processing (1982), Vol. 4.
37. World Economic Forum. Energy Vision Update 2009. Thirsty Energy: Water and Energy in the 21st Century (2009).
38. Página web de la Global CCS Institute. <http://www.globalccsinstitute.com/projects/browse>. (Consulta 09/14)
39. Olajire, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—A review. *Energy* (2010), 35, (6), 2610-2628.
40. Folger, P. Carbon capture: a technology assessment. Library of Congress Washington D.C. Congressional Research Service (2013).
41. Choi, S., Drese, J. H., & Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* (2009), 2, (9), 796-854.
42. Figueroa, J. D.; Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. Advances in CO₂ capture technology—The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control* (2008), 2, (1), 9-20.
43. Advanced Resources International and Melzer consulting. Optimization of CO₂ storage in CO₂ enhanced oil recovery projects (2010).
44. Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, I. C. Romero-Ibarra, D. C. Sorescu, D. R. Luebke, J. W. Halley. CO₂ capture properties of lithium silicates with different ratios of Li₂O/SiO₂: an *ab initio* thermodynamic and experimental approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013), 15, 13538-13558.
45. Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. High CO₂ capture in sodium metasilicate (Na₂SiO₃) at low temperature (30-60 °C) through the CO₂-H₂O chemisorption process. *J. Phys. Chem C.* (2013), 117, 13452-13461.
46. Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T. L.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Analysis and perspectives concerning CO₂ chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis,. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2012), 108, 647-655.
47. Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. Alkali promoted lithium orthosilicate for CO₂ capture at high temperature and low concentration. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* (2013), 17, 25-31.
48. Baker, R. W y Kaaeid, L. Natural gas processing with membranes: an overview. *Ing. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 2109-2121.

49. Rebolledo-Libreros, M. E. Estudio de solubilidad de dióxido de carbono y ácido sulfúrico en mezclas de sulfolano con alcanolaminas. Tesis de maestría, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México (1990).
50. Rebolledo-Libreros, M. E.; Trejo, A. Gas solubility of CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilibria* (2004), 218, 261-267.
51. Nakagawa, K., Ohashi, T. A novel method of CO₂ capture from high temperature gases. *Journal of the Electrochemical Society* (1998), 145, (4), 1344-1346.
52. D'Alessandro, D. M., Smith, B., Long, J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angewandte Chemie International* (2010), 49, (35), 6058-6082.
53. Rao, A. B. y Rubin, E. S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental Science & Technology* (2002), 36, (20), 4467-4475.
54. Herzog, H.; Meldon, J.; Hatton, A. Advanced post-combustion CO₂ capture. Clean Air Task Force (2009).
55. Tabares, F. L. Lithium: Technology, performance and safety. Nova Science Publishers, Incorporated, 1624176348, (2013).
56. Yin, X. S., Li, S. P.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. Synthesis and CO₂ Adsorption Characteristics of Lithium Zirconates with High Lithia Content. *J. Am. Ceram. Soc.* (2010), 93, 2837-2842.
57. Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. A citrate sol-gel method to synthesize Li₂ZrO₃ nanocrystals with improved CO₂ capture properties. *J. Mater. Chem.* (2011), 21, 3838-3842.
58. Duan, Y. J. *Renew. Sust. Ener.* (2011), 3, 013-102.
59. Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. CO₂ absorption by lithium silicate at room temperature. *J. Chem. Eng. Jpn.* (2004), 37, 772-777.
60. Essaki K, Kato M, Uemoto H. Influence of temperature and CO₂ concentration on the CO₂ absorption properties of lithium silicate pellets. *J Mater Sci.* (2005), (40), 18, 5017-5019.
61. Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. Novel CO₂ absorbents using lithium-containing oxide. *Int J Appl Ceram Technol.* (2005), 2, 467-475.
62. Ortiz-Landeros, J.; Contreras-García, M. E.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* (2011), 184, 1304-1311.
63. Ortiz-Landeros, J.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Surfactant-assisted hydrothermal crystallization of nanostructured lithium metasilicate (Li₂SiO₃) hollow spheres: II-Textural analysis and CO₂-H₂O sorption evaluation. *J. Solid State Chem.* (2011), 184, 2257-2262.
64. Korake P. V.; Gaikwad, A. G. Front. Capture of carbon dioxide over porous solid adsorbents lithium silicate, lithium aluminate and magnesium aluminate at pre-combustion temperatures. *Chem. Eng. China* (2011), 5, 215-226.

65. Tilekar, G.; Shinde, K.; Kale, K.; Raskar, R.; Gaikwad, A. Front. The capture of carbon dioxide by transition metal aluminates, calcium aluminate, calcium zirconate, calcium silicate and lithium zirconate. *Chem. Sci. Eng.* (2011), 5, (4), 477-491.
66. Inoue, R.; Ueda, S.; Wakuta, K.; Sasaki, K.; Ariyama, T. Thermodynamic consideration on the absorption properties of carbon dioxide to basic oxide. *ISIJ Inter.* (2010), 50, 1532-1538.
67. Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO_2 and Li_5AlO_4): a new option for the CO_2 absorption. *J. Phys. Chem. A.* (2009), 113, 6919-6923.
68. Matsukura, Y.; Okumura, T.; Kobayashi, R.; Oh-ishi, K. Synthesis and CO_2 absorption properties of single-phase Li_2CuO_2 as a CO_2 absorbent. *Chem. Lett.* (2010), 39, 966-967.
69. Palacios-Romero, L. M.; Pfeiffer, H. Lithium cuprate (Li_2CuO_2): a new possible ceramic material for CO_2 chemisorption. *Chem. Lett.* (2008), 37, 862-863.
70. Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. J. Structural Analysis and CO_2 Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates ($\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$). *Phys. Chem. A.* (2009), 113, 193-198.
71. Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K.; Suyama, Y.; Terasaka, K. *J. Ceram. Soc. Japan* (2005), 113, 684-688.
72. Yanase, I.; Kameyama, A.; Kobayashi, H. CO_2 absorption and structural phase transition of α - LiFeO_2 . *J. Ceram. Soc. Japan* (2010), 118, 48-51.
73. Togashi, M.; Okumura, T.; Oh-ishi, K. *J. Ceram. Soc. Japan* (2007), 115, 324-329.
74. Ueda, S.; Inoue, R.; Sasaki, K.; Wakuta, K.; Ariyama, T. *ISIJ Inter.* (2011), 51, 530-537.
75. Avalos-Rendon TL, Pfeiffer H. Evidence of CO_2 chemisorption at high temperature in lithium gallate (Li_5GaO_4). *Chem Lett.* (2011), 40, 504-576.
76. Roman-Tejeda, A.; Pfeiffer, H. $\alpha \rightarrow \gamma$ Lithium borate phase transition produced during the CO_2 chemisorption process. *J. Therm. Anal. Calor.* (2011), 110, (2), 807-811.
77. Pfeiffer H. Advances in CO_2 conversion and utilization. *ACS symposium series* (2010), 1056, 233-253.
78. Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. Synthesis and CO_2 capture properties of nanocrystalline lithium zirconate. *Chem. Mater.* (2006), 18, 6037-6046.
79. Ida J, Xiong R, Lin YS. Synthesis and CO_2 sorption properties of pure and modified lithium zirconate. *Sep. Purif. Technol.* (2004), 36, 41-51.
80. Ida, J.; Lin, J. Mechanism of high-temperature CO_2 sorption on lithium zirconate. *Environ. Sci. Technol.* (2003), 37, 1999-2004.
81. Venegas, M. J.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Kinetic and reaction mechanism of CO_2 sorption on Li_4SiO_4 : study of the particle size effect. *Ind Eng Chem Res.* (2007), 46, 2407-2412.

82. Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Textural, structural and CO₂ chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄). *Chem Mater.* (2008), 20, 7171–7176.
83. Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Effect of the oxygen addition on the thermokinetic properties of CO₂ chemisorption on Li₂ZrO₃. *Ind Eng Chem Res.* (2010), 49, 9038–9042.
84. Mosqueda-Rodríguez, R.; Pfeiffer, H. Thermokinetic analysis of the CO₂ chemisorption on Li₄SiO₄ by using different gas flow rates and particle sizes. *J Phys Chem A.* (2010), 114, 4535–4541.
85. Ávalos-Rendón, T. L.; Pfeiffer, H. Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): a new option for the CO₂ absorption. *J Phys Chem A.* (2009), 113, 6919–6923.
86. Mosqueda H.A.; Vazquez C, Bosch P, Pfeiffer H. Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O). *ChemMater.* (2006), 18, 2307–2310.
87. Durán-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO₂ chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li₈SiO₆): A new option for high-temperature CO₂ capture, *J. Mater. Chem A.* (2013), 1, 3919-3925.
88. Romero-Ibarra, I. C.; Durán-Muñoz, F.; Pfeiffer, H. Influence of the K-, Na- and K-Na-carbonate additions during the CO₂ chemisorption on lithium oxosilicate (Li₈SiO₆). *Greenhouse Gas Sci. Technol.* (2014), 4, 145-154.
89. Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. Citrate route to prepare K-doped Li₂ZrO₃ sorbents with excellent CO₂ capture properties *Chem. Eng. J.* (2011), 174, 231-235.
90. Wang, K; Guo, X.; Zhao, P.; Wang, F.; Zheng, C. High temperature capture of CO₂ on lithium-based sorbents from rice husk ash. *J. Hazard. Mater.* (2011), 189, 301-307.
91. Kang, S. Z.; Wu, T.; Li, X.; Mu. Low temperature biomimetic synthesis of the Li₂ZrO₃ nanoparticles containing Li₆Zr₂O₇ and high temperature CO₂ Capture. *J. Mater. Lett.* (2010), 64, 1404-1406.
92. Eitel, W.; Skalik, W.; Z. Anorg. U. *Allgem. Chem.* (1929), 183, 270-272.
93. Olivares-Marín, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO₂ capture at high temperatures. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* (2010), 4, 623-629.
94. Serna-Guerrero, R., Belmabkhout, Y., Sayari, A. Triamine-grafted pore-expanded mesoporous silica for CO₂ capture: Effect of moisture and adsorbent regeneration strategies. *Adsorption* (2010), 16, (6), 567-575.
95. Oda, T.; Oya, Y.; Olivares, R. U.; Tanaka, S. Reactivity of H₂O gas with the surface of polycrystalline Li₂O pellet. *Fusion Eng. Design* (2006), 81, 613-618.
96. Ortiz-Landeros, J.; Martínez-dlCruz, L.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li₄SiO₄). *Thermochimica Acta.* (2011), 515, (1), 73-78.

97. Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Toward understanding the effect of water sorption on lithium zirconate (Li_2ZrO_3) during its carbonation process at low temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C*. (2010), 114, (20), 9453-9458.
98. Ávalos-Rendón, T. L.; Pfeiffer, H. High CO_2 Chemisorption in $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ at Low Temperatures (30–80 °C): Effect of the Water Vapor Addition. *Energy & Fuels* (2012), 26, (5), 3110-3114.
99. Rodríguez-Mosqueda, R. Influencia de la humedad relativa en el proceso de captura de dióxido de carbono (CO_2) en el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) (2013). Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. Mexico D.F.
100. Reynolds, S. P.; Ebner, A. D.; Ritter, J. A. Carbon dioxide capture from flue gas by pressure swing adsorption at high temperature using a K-promoted HTlc: Effects of mass transfer on the process performance. *Environ. Prog.* (2006), 25, 334–342.
101. Maroño, M.; Torreiro, Y.; Gutierrez, L. Influence of steam partial pressures in the CO_2 capture capacity of K-doped hydrotalcite-based sorbents for their application to SEWGS processes. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* (2013), 14, 183-192.
102. Ding, Y.; Alpay, E. Equilibria and kinetics of CO_2 adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chem. Eng. Sci.* (2000), 55, 3461–3474.
103. Ramírez-Moreno, M. J.; Romero-Ibarra, I. C.; Hernández-Pérez, A.; Pfeiffer, H. CO_2 adsorption at elevated pressure and temperature on Mg-Al layered double hydroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014), 53, 8087-8094.
104. Inoue, R.; Ueda, S.; Wakuta, K.; Sasaki, K.; Ariyama, T. Thermodynamic consideration on the absorption properties of carbon dioxide to basic oxide. *ISIJ Internacional* (2010), 50, (11), 1532-1538.
105. Duan, Y.; Luebke, D.; Pennline, H. Efficient theoretical screening of solid sorbents for CO_2 capture applications. *International Journal of Clean Coal and Energy* (2012), 1, (1), 1-11.
106. Ortiz-Landeros, J. C.; Gómez-Yáñez, L.; Palacios-Romero, M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural and thermochemical chemisorption of CO_2 on $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ and $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ solid solutions, *J. Phys. Chem. A*. (2012), 116, 3163-3171.
107. Chowdhury, M. B. I.; Quddus, R.; DeLasa, H. I. CO_2 capture with novel solid fluidizable sorbent: Thermodynamics and temperature programmed carbonation-decarbonation. *Chem. Eng. J.* (2013), 232, 139-148.
108. Quddus, M. R.; Chowdhury, M. B. I; deLasa, H. I. Non-isothermal kinetic study of CO_2 sorption and desorption using a fluidizable Li_4SiO_4 , *Chem. Eng. J.* (2014). DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.055.
109. Zhang, Q.; Han, D.; Liu, Y.; Ye, Q.; Zhu, Z. Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li_4SiO_4 , *AIChE J.* (2013), 59, 901-911.
110. Mizanuma, M.; Tsuda, M.; Maruo, Y. Y.; Nakagaki, T. CO_2 capture system using lithium silicate for distributed power supply. *Ener. Proc.* (2013), 37, 1194-1201.

111. Shan, S. Y.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Li, Q. C.; Wang, Y. M.; Peng, J. H. Novel Li_4SiO_4 -based sorbents from diatomite for high temperature CO_2 capture, *Ceram. Inter.* (2013), 39, 5437-5441.
112. West, Anthony. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons, 1984, 1a ed.
113. Smart, L., Moore, E. Solid state chemistry, an introduction. Taylor & Francis Group, 3a. edición, 2005.
114. Sitio web: <http://www.si-mex.com.mx/BOLETINES/TecMicromeritics.pdf>. (consulta 10/13).
115. Fagerlund, Determination of specific surface by the BET method. *Materials and Structures*, 6, (3), 239-245.
116. Lowell, S.; Shiels, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, and Density; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands (2004).
117. Zhang, B.; Nieuwoudt, M.; Easteal, A. J. Sol–Gel Route to Nanocrystalline Lithium Metasilicate Particles *J. Am. Ceram. Soc.* (2008), 91, 1927–1932.
118. Cruz, D.; Bulbulian, S.; Lima, E; Pfeiffer, H. Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li_4SiO_4 and Li_2SiO_3), *J. Solid State Chem.* (2006), 179, (3), 909–916.