



**SÍNTESIS DE ZIRCONATO DE SODIO COMO ABSORBENTE SÓLIDO PARA
CAPTURA DE CO₂**

POR:

I. I. JESÚS MANUEL SALINAS GUTIÉRREZ

**Tesina presentada como requisito parcial para obtener el grado de
Maestría en Ecología y Medio Ambiente**

**Universidad Autónoma de Chihuahua
Facultad de Zootecnia y Ecología
Secretaría de Investigación y Posgrado**

Chihuahua, Chih., México

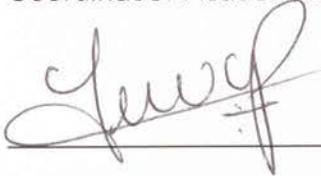
Julio de 2016

Síntesis de zirconato de sodio como absorbente sólido para captura de CO₂.
Tesina presentada por Jesús Manuel Salinas Gutiérrez como requisito parcial
para obtener el grado de Maestría en Ecología y Medio Ambiente, ha sido
aceptada y aprobada por:

M. C. Luis Raúl Escárrega Preciado
Director de la Facultad de Zootecnia y Ecología

M. C. Antonio Humberto Chávez Silva
Secretario de Investigación y Posgrado

D. Ph. Pablo Fidel Mancillas Flores
Coordinador Académico



Dra. Leonor Cortés Palacios
Presidente

JULIO 06 - 2016

Fecha

Comité:

Dra. Leonor Cortés Palacios
Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez
Dr. Gilberto Sandino Aquino de los Ríos
Ph. D. Sandra Rodríguez Piñeros

© Derechos Reservados
**JESÚS MANUEL SALINAS
GUTIÉRREZ**
DIRECCIÓN: PERIFÉRICO
FRANCISCO R. ALMADA KM. 1,
CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO
C.P. 31453

JULIO 2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios que, con su misericordia, su infinita bondad y estar siempre a mi lado me dio salud, fortaleza, responsabilidad y sabiduría para permitirme culminar una etapa más en mi vida.

A mis Padres, Hortensia Gutiérrez y Julián Salinas^(†) por haberme dado la vida, por sus palabras que siempre me han guiado por buenos caminos y estar en los momentos más difíciles.

A mis hermanos, Armando, Graciela, Ma. Teresa, Guadalupe, Carlos ^(†), Rosario, Alberto, Julián y José Manuel que con su ejemplo y su entusiasmo me han alentado a seguir adelante con mi vida profesional.

A mi hija Paulina Alejandra por su comprensión y paciencia para seguir adelante con mi preparación como profesionista.

A Vicky que con su valor y entrega me ha dado la fortaleza y apoyo en los momentos más difíciles, sobre todo con su compañía, cariño incondicional y su confianza en mí.

A mis asesoras la Dra. Leonor Cortés Palacios y la Dra. Virginia Collins Martínez por toda su dedicación, paciencia y sus conocimientos para la realización de este proyecto.

A mis sinodales Dr. Gilberto Sandino Aquino de los Ríos, y Dra. Sandra Rodríguez Piñeros por sus sugerencias y valiosa aportación para la elaboración de este proyecto.

Al Dr. Alejandro López, por todo su apoyo, consideración y paciencia para la elaboración de este proyecto.

A la Maestra Elsa Gpe. Meléndez Rivas y sus hijas Elsa, Lilia y Korina por contar siempre con su ayuda.

A la Universidad Autónoma de Chihuahua en especial a la Facultad de Zootecnia, Ecología y Medio Ambiente por abrirme sus puertas para continuar con mi preparación profesional.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzado, S. C., por permitirme el uso de su infraestructura y su equipamiento de investigación para realizar las pruebas necesarias durante el desarrollo de este proyecto. Especialmente a los M en C. Karla Campos Venegas, Ernesto Guerrero Lestarjette, Roberto Camarillo Cisneros, Iván Templeton Olivares e Ings. Miguel Meléndez Zaragoza y Wilber Antúnez Flores.

A mis Maestros y compañeros (Ely, Arturo y Yair) por su ayuda durante el proceso de preparación en la maestría.

A la Ing. Blanca Cristina Hernández Majalca por su valiosa colaboración en la escritura de este proyecto.

Al Ing. Carlos Boney Aguilar Collins por su apoyo técnico durante el desarrollo de la maestría.

Al C.P. Efraín Ramos, Dr. Roberto Martínez, M.A. Nathanael Martínez y al Sr. Ángel Gutiérrez Derma por su valiosa amistad y palabras de aliento.

CURRICULUM VITAE

El autor nació el 14 de enero 1971 en la Ciudad de Chihuahua; Chih. México

2006-2009 Ingeniero Industrial y de Mantenimiento Universidad
Interamericana del Norte. Chihuahua; Chih.

2004-2006 Preparatoria en el Centro Educativo Cuauhtémoc
Chihuahua; Chih.

2001– 2016 Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Técnico Titular A

Miembro de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno (SMH).

RESUMEN

SÍNTESIS DE ZIRCONATO DE SODIO COMO ABSORBENTE SÓLIDO PARA CAPTURA DE CO₂

POR:

I. I. JESÚS MANUEL SALINAS GUTIÉRREZ

Maestría en Ecología y Medio Ambiente

Secretaría de Investigación y Posgrado

Facultad de Zootecnia y Ecología

Universidad Autónoma de Chihuahua

Presidente: Dra. Leonor Cortés Palacios

Es primordial la captura del dióxido de carbono (CO₂) proveniente de la corriente de los gases de combustión para mitigar el calentamiento global. A pesar de las diversas tecnologías de captura de CO₂ existentes, la mayoría de estas técnicas aún no son aptas para ser empleadas a gran escala. Los óxidos mixtos son fuertes candidatos para la captura de CO₂ a altas temperaturas (600 a 800 °C) en un proceso industrial. El CO₂ se combina con los óxidos para formar carbonatos, estos carbonatos al regenerarse a óxidos liberan un flujo de CO₂ de alta pureza. Los criterios de selección para los óxidos potenciales y ser utilizados como absorbentes, se encuentran entre otros; la capacidad de captura de CO₂, estabilidad térmica, temperatura de regeneración, costo y propiedades estructurales. El objetivo del estudio describe un nuevo método de síntesis de química suave por sol gel de un zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) que pueda ser utilizado para la captura de CO₂ en un proceso post-combustión a

escala industrial. Este trabajo describe al Na_2ZrO_3 como un material potencial para la captura de CO_2 , mostrando una mejor capacidad de absorción y un método de síntesis menos costoso. Los resultados obtenidos de la evaluación del material fueron favorables, obteniendo una absorción de CO_2 de 22 wt% que representa aproximadamente 93 % de su capacidad teórica y una alta estabilidad térmica bajo multiciclos absorción/desorción. La reducción de CO_2 durante la quema total de aserrín bajo un proceso post-combustión fue de 37 %.

ABSTRACT

SODIUM ZIRCONATE SYNTHESIS AS SOLID ABSORBENT FOR CO₂ CAPTURE

BY:

JESUS MANUEL SALINAS GUTIERREZ

The capture of carbon dioxide (CO₂) from exhaust gas streams is of paramount importance to mitigate global warming. Despite several existing technologies to capture CO₂, most of them are not suitable to be used on a large scale. Mixed oxides are strong candidates for CO₂ capture at high temperatures (600-800 °C). CO₂ is combined with oxides to form carbonates and these oxides, when regenerated, release a high purity CO₂ flow. Selection criteria for potential oxides to be used as absorbents, among others, are; the ability to capture CO₂, high thermal stability, low regeneration temperature, low cost and adequate structural properties. The study is aimed to describe a new soft-chemistry synthesis method of sodium zirconate (Na₂ZrO₃) through a sol-gel technique that can be used to capture CO₂ in a post-combustion process at industrial scale. This work shows Na₂ZrO₃ as a potential material for CO₂ capture, resulting in high CO₂ absorption and in a less expensive synthesis method. Results found in the evaluation of the material were highly favorable, obtaining a CO₂ absorption of 22 wt%, which approximately represents 93 % of its theoretical capacity and high thermal stability under a multi-cycle absorption/desorption operation. A 37 % CO₂ reduction was achieved during complete combustion of sawdust under a post-combustion process.



CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE CUADROS.....	xii
LISTA DE GRÁFICAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIACIONES.....	xv
INTRODUCCIÓN.....	1
REVISIÓN DE LITERATURA.....	4
Problemática.....	5
Síntesis Sol-Gel.....	12
Análisis Termogravimétrico.....	16
Estudios Previos.....	18
Selección de Materiales Utilizados como Absorbentes de CO ₂ en Procesos Industriales de Post Combustión.....	19
Comparación de las Propiedades de Diferentes Óxidos metálicos con el Zirconato de Sodio Sintetizado.....	21
Dolomita calcinada CaCO ₃ -MgCO ₃ (material natural).....	21
CaO caliza (material natural).....	23
CaO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (material sintético).....	24
Li ₂ ZrO ₃ (material sintético).....	24
Li ₄ SiO ₄ (material sintético).....	25
Na ₂ ZrO ₃ (material sintético obtenido en el presente	



trabajo).....	26
MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
Procedimiento.....	29
Método de Síntesis.....	29
Caracterización del Material.....	31
Difracción de Rayos X.....	31
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	32
Evaluación del Material como Absorbente de CO ₂	32
Capacidad de Absorción de CO ₂	32
Comportamiento a Través de Multiciclos.....	33
Sistema Postcombustión.....	33
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
Temperatura de Síntesis.....	36
Caracterización del Material.....	36
Difracción de rayos X (DRX).....	36
Tamaño de cristal.....	39
Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	39
Análisis elemental.....	41
Evaluación como Absorbente de CO ₂	41
Capacidad de absorción/desorción mediante termogravimetría.....	41
Estabilidad del Na ₂ ZrO ₃ bajo multiciclos absorción/desorción mediante análisis termogravimétrico.....	45
Desempeño del Na ₂ ZrO ₃ como absorbente de CO ₂ en un sistema postcombustión.....	48



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	51
LITERATURA CITADA.....	52



LISTA DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Costos correspondientes a los componentes de un sistema de CAC (Informe Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático).....	20
2	Comparación general de las propiedades de diferentes absorbentes de CO ₂ a temperatura alta.....	22



LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica		Página
1	Emisiones de dióxido de carbono mundiales relacionadas con la energía por año (1a) y por tipo de combustible (1b)....	6
2	Barrido de temperatura por termogravimetría de los polvos de la muestra sintetizada por sol gel sin tratamiento térmico..	37
3	Patrón de difracción de rayos X del Na_2ZrO_3 sintetizado por sol gel y calcinado a 600 °C (3 h) y 900 °C (1 h).....	38
4	Capacidad de absorción/desorción de CO_2 en porcentaje (%) con respecto al peso y utilizando el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) sintetizado.....	43
5	Comportamiento bajo multiciclos absorción/desorción de CO_2 del Na_2ZrO_3	47



LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Propiedades de los absorbentes solidos de CO_2 MO (s) + CO_2 (g) = MCO_3 (s) a 300 °K.....	9
2	Esquema general del proceso sol-gel y sus aplicaciones.....	14
3	Variantes del proceso sol-gel propuesto por Brinker (1990).....	17
4	Esquema del método de síntesis del material.....	30
5	Arreglo experimental del sistema de post-combustión.....	34
6	Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido del Na_2ZrO_3 obtenido por sol gel y calcinado.....	40
7	Imagen SEM de la muestra sintetizada y el análisis EDS de las áreas seleccionadas.....	42
8	Cromatogramas del gas producto de la reacción de combustión del aserrín sin absorbente (inferior), con absorbente (central) y un comparativo (superior) mostrando únicamente la señal del CO_2	49

**LISTA DE ABREVIACIONES**

Abreviación	Unidad
K	Kelvin
°C	Grados Celsius
kg/m ³	Kilogramo por metro cubico
ppmv	Partes por millón en volumen
ppm	Partes por millón
T<	Temperatura menor
T>	Temperatura mayor
cm ³ /min	Centímetros cúbicos por minuto
min	Minuto
%	Porcentaje
wt%	Por ciento peso
≥	Mayor o igual
€	Euro
CAC	Captura y Almacenamiento de Carbono
MO	Óxidos metálicos
(g)	Gas
(s)	Sólido
CO-ductos	Ductos de dióxido de carbono
GEI	Gases de Efecto Invernadero
IEO	International Energy Outlook
OECD	Organization for Co-operation and Development
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
XRD	Difractometro de RX
θ	Teta
°	Grados
SEM	Microscopia electronica de Barrido
Å	Amstrong
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva
TGA	Análisis Termogravimétrico
GC	Cromatografía de Gases
µm	Micra
nm	Nanómetro
µV	Micro Volts
β	Tamaño promedio de cristal
k	Factor de forma del cristal y su valor es de 0.94
λ	Longitud de onda de la radiación utilizada 1.5406 Å
θ	Posición del pico de difracción característico
FWHM (S)	Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra



INTRODUCCIÓN

La necesidad de reducir las emisiones de CO₂ para satisfacer las exigencias de sostenibilidad que la sociedad actual reclama, está obligando a la industria mundial a buscar desarrollos tecnológicos que permitan una reducción drástica de éstas emisiones, sin que la producción industrial se vea afectada. La captura y almacenamiento de CO₂ se centra dentro de este esfuerzo y es una de las líneas de investigación donde mayores avances se están produciendo. Sin embargo, las técnicas de captura y almacenamiento de carbono (CAC) no están exentas de inconvenientes técnicos, económicos y sociales, lo que en la actualidad obstaculiza su aplicación inmediata.

Cuando se habla de captura, se hace referencia a aquel proceso, ya sea químico o físico, que separa moléculas de CO₂ de una corriente gaseosa determinada, reduciendo así su concentración. Por otro lado, se obtiene un flujo de CO₂ relativamente puro y listo para ser comprimido y almacenado de forma permanente. Además, debido a los procesos que generan estas emisiones, es necesario desarrollar nuevos materiales que sean capaces de conservar un buen comportamiento de captura de CO₂ a altas temperaturas.

Dentro de este contexto, en los últimos años, se han hecho progresos importantes en la investigación y desarrollo de materiales sólidos para la captura de CO₂. Estos materiales se pueden dividir en tres grupos principales: (i) absorbentes a baja temperatura ($T < 200$ °C), (ii) absorbentes a temperatura moderada (200 a 400 °C), y (iii) absorbentes de alta temperatura ($T > 400$ °C). (Kenarsari *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014). Entre los diversos materiales



estudiados como absorbentes de alta temperatura se encuentran los óxidos alcalinos, (Kumar 2014; Bhatta *et al.*, 2015). Algunos de estos, son los óxidos metálicos binarios (cerámicos), que contienen al menos un elemento alcalino y son considerados como materiales potenciales para la captura de CO₂. Los cerámicos más estudiados han incluido a los silicatos de litio (Li₄SiO₄ y Li₈SiO₆), aluminato de pentalítico (Li₅AlO₄), zirconatos de litio (Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O y Li₈ZrO₆), cuprato de litio (Li₂CuO₂) y zirconato de sodio (Na₂ZrO₃), así como otros. (Fujishiro *et al.*, 2012; Bhatta *et al.*, 2015).

Los sistemas de captura de CO₂ se suelen clasificar en: pre-combustión, oxi-combustión parcial y total, y post-combustión. El desafío en la CAC se centra en la reducción de los costos de inversión, en minimizar los consumos auxiliares y en alcanzar eficiencias de captura superiores al 90 %. Con estas premisas se estima que hacia el año 2020, el costo por captura se pueda reducir a 15 a 35 € por tonelada de CO₂ (Muñoz, *et. al.* 2011).

La parte más importante del presente trabajo, es la de comprobar la capacidad del Na₂ZrO₃ para capturar CO₂ y compararlo con otros materiales que han sido reportados en la literatura como absorbentes de CO₂ en condiciones de operación similares a las utilizadas en esta investigación. Asimismo, corroborar el comportamiento de captura del Na₂ZrO₃ en un proceso post-combustión, de tal manera que se verifiquen las propiedades absorbentes del material.

Finalmente se presenta un planteamiento de los costos que pueden surgir de la implementación de este material en un sistema a escala industrial.



El objetivo del presente trabajo se centra en la síntesis de un material sólido como absorbente de CO₂ a temperaturas altas, su repetitividad en ciclos de absorción/desorción en un proceso postcombustión y que pueda ser reutilizado en procesos industriales y su evaluación en un proceso postcombustión. El estudio se enfoca a obtener los resultados necesarios para realizar una futura aplicación en procesos industriales.

Los objetivos específicos son:

- 1) Estudiar las condiciones óptimas de síntesis del material.
- 2) Caracterizar el material sintetizado.
- 3) Evaluar la capacidad de captura de CO₂ bajo condiciones típicas del material y determinar su comportamiento en nuevas condiciones.



REVISIÓN DE LITERATURA

El cambio climático se ha revelado en las últimas dos décadas del siglo XX, como uno de los problemas globales más apremiantes a los que la sociedad actual debe enfrentarse. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC 2011) considera que “el calentamiento global es indiscutible y, con una probabilidad superior al 90 %, su origen es antropogénico”. Por su parte, la Unión Europea considera que “para evitar los efectos negativos que el cambio climático podría tener sobre nuestro modo de vida actual, la temperatura media global superficial de la Tierra no debería exceder en más de 2 °C a los niveles preindustriales”. Este objetivo implica que la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, debería mantenerse por debajo de las 450 partes por millón en volumen (ppmv).

El análisis de datos revela que se ha producido un cambio relativamente brusco en las tendencias naturales de las evoluciones del clima, en algunas regiones del planeta. Para ubicarse en el contexto, se definirá inicialmente qué se entiende por cambio climático: la variación del estado del clima de forma natural o provocada directamente por la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempo comparables. Además, puede ser identificada y persistir durante un periodo prolongado de tiempo que puede llegar hasta décadas (Bernstein *et al.*, 2007). Gran parte del cambio climático y el aumento de la temperatura global se ha atribuido a la creciente concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, en especial la emisión



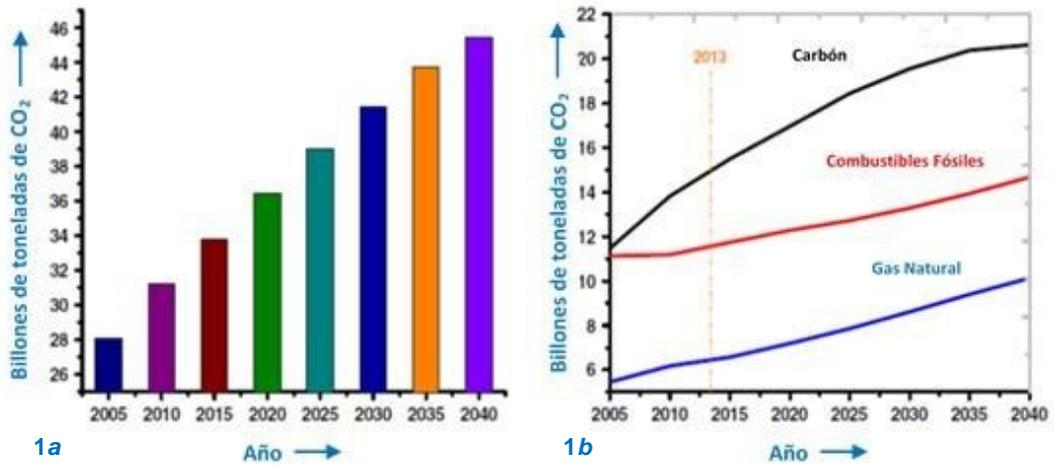
masiva de CO₂ proveniente de la industria, transporte, energía, etc. El principal gas de efecto invernadero en la atmósfera terrestre, que contribuyen de forma alarmante a este efecto, es el CO₂.

“A pesar de las diversas tecnologías de captura de CO₂ que ya existen, la mayoría de estas técnicas todavía no son aptas para ser empleadas en procesos a gran escala, los criterios de evaluación y selección de óxidos metálicos potenciales para la captura de CO₂, cinética de absorción/desorción, estabilidad térmica, el costo y las propiedades estructurales son características esenciales para determinar su viabilidad como absorbente de CO₂ en procesos de combustión que utilizan combustibles fósiles” (Sushant *et al.*, 2014).

Problemática

La concentración atmosférica de CO₂ aumentó de 280 ppm en el año de 1800 a 397.8 ppm en el 2014. En la Gráfica 1-1a muestra las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía (Kumar y Saxena, 2014); el aumento de las emisiones fue de 31.2 billones de toneladas métricas en 2010; para 2040 se estima que el aumento sea de 45.5 billones de toneladas métricas. Este crecimiento es atribuido a los países desarrollados (Organization for Economic Co-operation and Development, OECD). Estos países dependen en gran medida del suministro de combustibles fósiles para satisfacer su demanda de energía. Las emisiones de CO₂ provenientes de diferentes tipos de combustibles como el carbón, combustibles líquidos y gas natural se muestran en la Gráfica 1-1b.

Las emisiones de CO₂ en el 2010 fueron de 44 % y para el 2020 al 2030



Gráfica 1. Emisiones de dióxido de carbono mundiales relacionadas con la energía por año (1a) y por tipo de combustible (1b). Kumar y Saxena (2014)



se estima que aumenten a 47 %, antes de disminuir a 45 % en el 2040. Los combustibles líquidos tienen el crecimiento más lento, implicando un incremento de 3.5 billones de toneladas métricas de CO₂ del 2010 al 2040. El consumo mundial de gas natural está creciendo más rápidamente que el de carbón o combustible líquido. La proyección de la contribución de las emisiones de CO₂ relacionadas con la generación de energía en el mundo, se estima en 22 % para el 2040 (Kumar y Saxena, 2014).

Recientemente, Duan *et al.* (2012) propusieron una metodología de selección teórica para identificar los candidatos posibles más prometedores como materiales absorbentes de CO₂, a partir de la amplia gama de materiales sólidos. La metodología busca utilizar los principios funcionales termodinámicos de la base de datos y el cálculo teórico de la densidad de los materiales para seleccionar el material idóneo como absorbente de CO₂ en un proceso industrial post-combustión.

Las propiedades termodinámicas de los materiales sólidos se utilizan para calcular las condiciones de equilibrio de la reacción termodinámica del ciclo de absorción/desorción de CO₂ con base en el análisis de reacción química y del potencial de calor.

La selección propuesta por Duan *et al.* (2012) se basa en las tecnologías y las condiciones de pre y post-combustión en centrales eléctricas y procesos industriales. Esto incluye sólo aquellos materiales sólidos que pueden ser candidatos como absorbentes de CO₂, además que puedan ser tomados en cuenta para su validación experimental siempre y cuando cumplan con los



siguientes criterios: reducción en el costo de energía para el proceso de captura y regeneración, que puedan funcionar en las condiciones deseadas de presión y temperatura del CO₂.

Las propiedades termodinámicas y la capacidad de absorción de los materiales no pueden ser los únicos factores para seleccionar un absorbente para realizar estudios experimentales. La Figura 1 presenta otros parámetros importantes como su disponibilidad o costo, temperatura de regeneración, cinética, reversibilidad y durabilidad, también deben ser cuidadosamente considerados antes de la selección de cualquier óxido metálico para su aplicación a gran escala (Kumar y Saxena, 2014).

La captura de dióxido de carbono tras la combustión (post-combustión) es una de las técnicas más desarrolladas en la actualidad. Consiste en la separación del CO₂ de los gases de combustión emitidos por métodos físicos y químicos. Probablemente la técnica más utilizada, por ser la más económica, sean las membranas de adsorción y de absorción química, las cuales son capaces de retener el CO₂ presente en el gas emitido, aunque su rendimiento suele ser bajo por lo que necesitan de la recirculación del mismo en varias ocasiones. La productividad de las membranas depende de la presión relativa en las mismas, de su espesor y superficie.

Aparte de las membranas, la separación del CO₂ de los gases de salida también se puede llevar a cabo mediante disolventes de compuestos de amoníaco que fijan el dióxido de carbono, mediante procesos de separación criogénica o mediante ciclos de absorción-desorción y su destilación posterior.

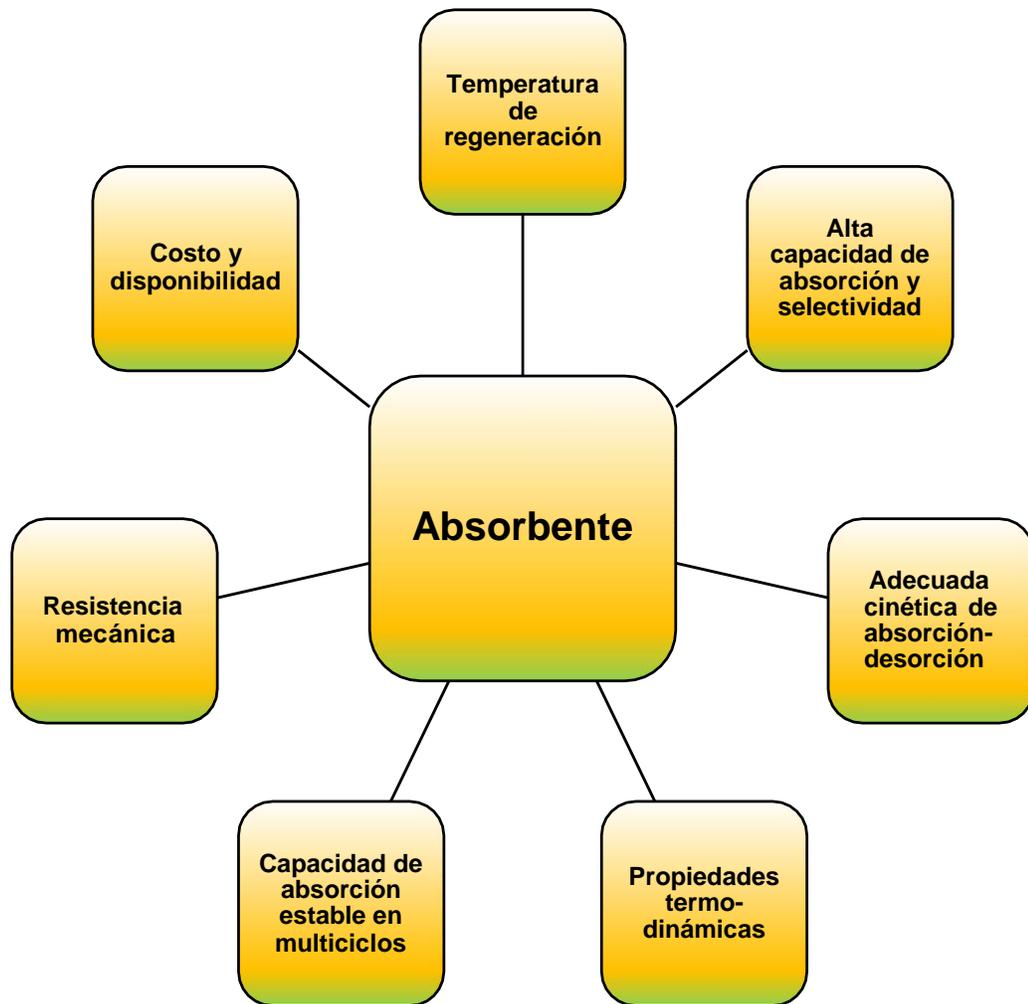


Figura 1. Propiedades de los absorbentes solidos de CO_2 $\text{MO (s)} + \text{CO}_2 \text{(g)} = \text{MCO}_3 \text{(s)}$ a 300 °K.
Kumar y Saxena (2014)



Una vez capturado, es necesario transportar el CO₂ al lugar donde será depositado de manera permanente. Para transportar el dióxido de carbono es necesario que se encuentre en el denominado estado supercrítico (densidad de 760 kg/m³ a 21.1 °C). El sistema de transporte más común es por tubería, en los denominados CO-ductos (ductos de dióxido de carbono), y es el único realmente rentable. En caso de que este tipo de transporte no fuera posible, se pueden utilizar camiones cisterna o ferrocarriles y barcos con contenedores estancos.

Actualmente sólo el transporte marítimo en determinadas situaciones es capaz de competir con los CO-ductos, los camiones cisterna resultan excesivamente caros y sólo se utilizan en ocasiones puntuales. El dióxido de carbono capturado tiene una aplicación industrial que paulatinamente está incrementándose gracias a la implementación cada vez mayor en diversas industrias, no obstante, la mayor parte debe ser almacenado geológicamente en yacimientos de petróleo, acuíferos salinos o en lechos de carbono. La utilización de CO₂ para la extracción de petróleo o su almacenamiento en yacimientos abandonados es la técnica más desarrollada, pero son los acuíferos salinos los que tienen una mayor extensión a nivel mundial por lo que parecen la solución más adecuada. Por su parte, los lechos de carbono que contengan metano en su interior tienen la ventaja de que la inyección de CO₂ libera el metano, que puede ser capturado para su beneficio económico.

Actualmente se lleva a cabo un estudio de factibilidad técnica, ambiental y económica de los sistemas de captura de CO₂ para poderlos aplicar en la



industria. Esto conlleva a determinar la eficiencia de los materiales absorbentes que sería un avance para el futuro, y poder llevar estas tecnologías a escala industrial. Esto justifica para el desarrollo de las tecnologías de CAC la necesidad de realizar importantes inversiones en investigación con diferentes objetivos en función del enfoque de los trabajos, si se centra en la captura o el almacenamiento.

Los principales retos para los proyectos de captura de CO₂ son:

- Demostrar la viabilidad de las tecnologías de captura de CO₂ a escala industrial mediante el procesamiento de grandes cantidades de gases.
- Reducir el costo de los procesos de captura a precios que sean accesibles por las empresas interesadas en adquirir este tipo de tecnología.
- Minimizar la penalización energética del proceso, reduciendo igualmente las emisiones asociadas.

En lo referente al almacenamiento, los proyectos de I+D+i que se están realizando deben ser capaces de:

- Identificar los lugares geológicos donde es posible almacenar el CO₂ procedente de los procesos de captura.
- Cuantificar la capacidad de los almacenamientos, lo que implica estudiar la viabilidad de los mismos a escala industrial. Garantizar la estabilidad de los sitios de almacenamientos a lo largo del tiempo, asegurando que no se va a producir ningún tipo de fugas que puedan afectar a la población o al ecosistema.



Síntesis Sol-Gel

El método sol-gel es un proceso químico utilizado en la producción de diversos materiales, debido a su versatilidad, ya que pueden obtenerse fibras, monolitos, recubrimientos, materiales nanoparticulados y microesferas. El método sol-gel se desarrolló desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. El sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conllevan a la formación gradual de la red de fase sólida (Klein, 1988).

Inicialmente con el proceso sol-gel se producían sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los métodos de obtención tradicionales. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con la base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico (De León, 2008).

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede no ser usado, y depende básicamente de su aplicación final.



La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base (Figura 2). En esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol (Si OH) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (ROH). En la segunda etapa, los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación. Las ventajas que pueden obtenerse del proceso sol-gel para la síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan diferentes y múltiples aplicaciones. Así, se pueden obtener materiales sintetizados de soluciones a baja temperatura con alta pureza.

Estos materiales son destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada. Este control de síntesis nos lleva a establecer de entrada la estructura de poro y espesor de pared de poro; por lo que podemos predeterminar las que someterá el producto final como lo es, por ejemplo,

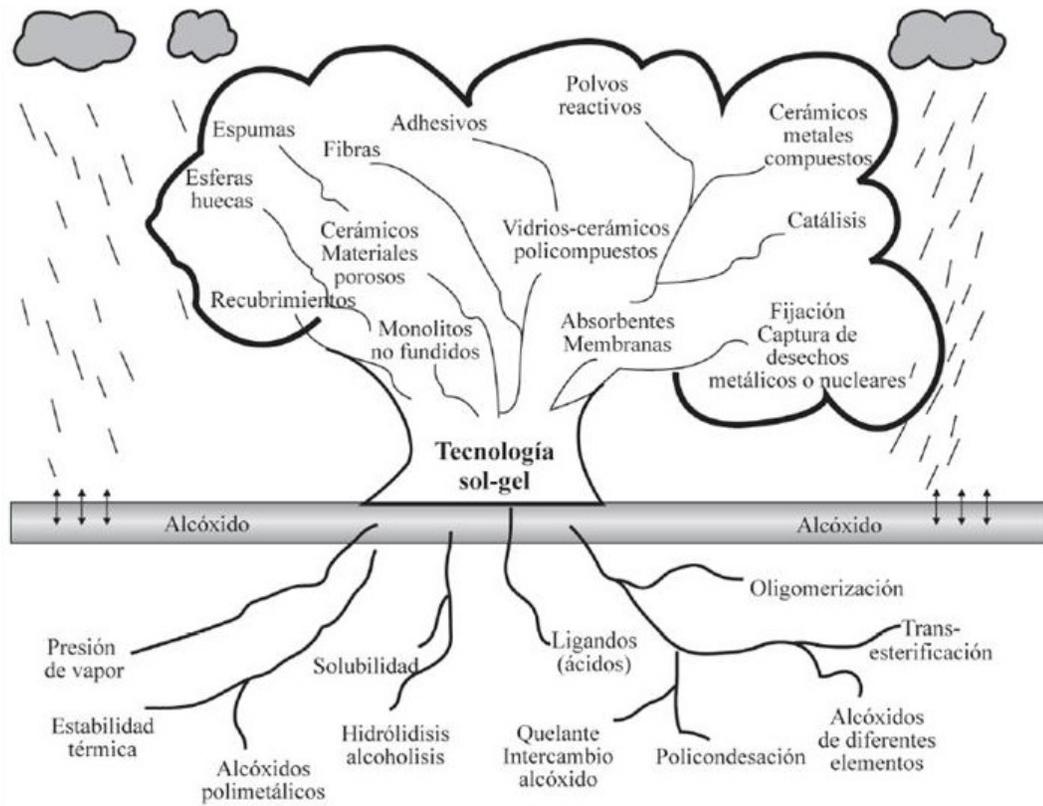


Figura 2. Esquema general del proceso sol-gel y sus aplicaciones.
De León, 2008



Preparación de películas y recubrimientos o polvos nanocristalinos compuestos inorgánicos/orgánicos versátiles y materiales ópticos de alta calidad, entre otras. El control del mecanismo y cinética de las reacciones químicas producidas nos permiten el diseño de estructuras y fases que acompañan el desarrollo de este proceso bien definido, puede monitorearse por diferentes técnicas físicas experimentales (Dimitirev *et al.*, 2008).

Otra característica importante del proceso es que la homogeneidad final es directamente obtenida en solución sobre una escala molecular. En la ruta del sol-gel, el gel húmedo puede en principio ser preparado en condiciones estequiométricas y con un grado de pureza que depende sólo de los “ingredientes” iniciales (Zarzycki, 1997).

De las ventajas más importantes, los precursores como los alcóxidos son frecuentemente volátiles y fáciles de purificar, contienen alta porosidad en los materiales que pueden ser tanto amorfos como nanocristalinos y facilitan el control para la modificación química del precursor (Uhlmann *et al.*, 1997).

El proceso sol-gel también presenta ciertas desventajas, por ejemplo, a pesar de que se lleva a cabo a bajas temperaturas, el costo de éste es alto en comparación con la síntesis de materiales sólido/sólido, el método sol-gel involucra varias etapas en el proceso de síntesis (Zarzycki, 1997). Otra desventaja de este proceso es que aún no hay mucha relación entre los desarrollos tecnológicos y el proceso sol-gel (Wright *et al.*, 2001). El tiempo de obtención del material absorbente es largo y particularmente requiere cuidado y



control del secado. Estas significativas limitaciones hacen énfasis en la necesidad de optimizar los materiales sol-gel, explotar todas sus ventajas y propiedades al máximo en diferentes aplicaciones.

Brinker (1990) estudió y dirigió el procesamiento de vidrios refractarios como el cuarzo a bajas temperaturas. Posteriormente, fijó su atención en la preparación de materiales porosos útiles para un amplio rango de aplicaciones incluyendo recubrimientos antireflejantes, sensores, membranas, adsorbentes y aislantes térmicos y acústicos (Figura 3). El grupo de trabajo de Sánchez (2011) realizó síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos por el método sol gel, elaborados por medio de un cuidadoso control de la interface sólido-líquido. Así, estas importantes contribuciones obtuvieron los diferentes pasos de Sol-Gel: hidrólisis, condensación, gelación, envejecimiento, secado y densificación. Los cuales pueden obtener diferentes polvos: microcristalinos, nanocristalinos, amorfos, monolitos, recubrimientos, películas y fibras. Además, se pueden obtener aerogeles: cristales, cerámicos y materiales híbridos.

Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico (TA) es un grupo de técnicas que estudia las propiedades de los materiales expuestos a diferentes cambios de temperatura.

En la práctica este análisis proporciona propiedades que expresan; la entalpía, capacidad térmica, los cambios de masa y el coeficiente de expansión térmica. El Análisis Termogravimétrico (TGA) mide la cantidad de cambio de peso de un material, ya sea como una función del aumento de la temperatura, o isotérmicamente como una función del tiempo, en una atmósfera de nitrógeno,

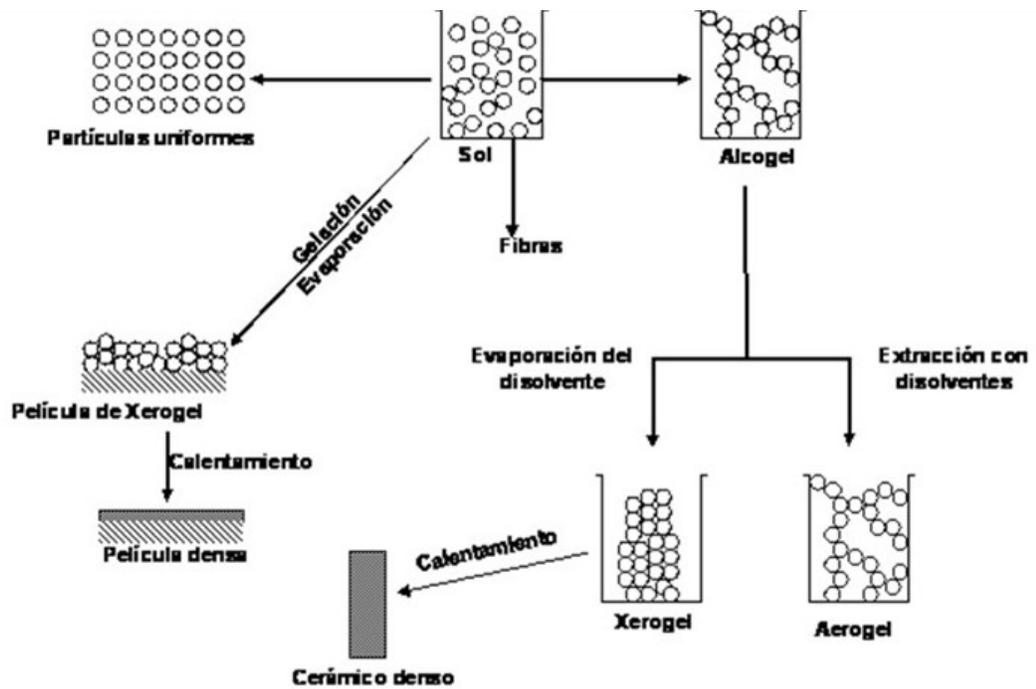


Figura 3. Variantes del proceso sol-gel propuesto por Brinker (1990).



helio, aire, otro gas o en vacío. El peso de la muestra puede variar de 1 mg a 150 Mg. Es conveniente utilizar muestras con un peso de 10 mg o más, sin embargo, se han obtenido excelentes resultados con muestras con un peso de 1 mg.

Las mediciones se utilizan principalmente para determinar la composición de los materiales y para predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000 °C. La técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. En estudios de química del estado sólido de materiales, se utiliza TGA para estudiar las reacciones en estado sólido, reacciones de la degradación térmica, transiciones de fase y diagramas de fase.

Estudios Previos

Perspectiva económica de las técnicas CAC.

Existe la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ para satisfacer las exigencias de sostenibilidad que la sociedad actual reclama y la legislación obliga. La captura y almacenamiento de CO₂ se encuadra dentro de este esfuerzo y es una de las líneas donde mayores avances se están produciendo (Aguinaco, 2008). Sin embargo, las técnicas de captura y almacenamiento (CAC) no están exentas de inconvenientes técnicos, económicos y sociales, lo que en la actualidad dificulta su aplicación. No obstante, el objetivo es que en el año 2020 se hayan superado los problemas técnicos y que el costo de captura y almacenamiento de una tonelada de CO₂ se situé entre los 15 y 35 €. Aparte del reto tecnológico, la implementación de las técnicas de CAC se enfrentan a



unas importantes barreras económicas, ya que el costo actual de estas tecnologías es elevado, se sitúa en un intervalo entre los 40 y 100 € por tonelada de CO₂ capturada, dependiendo del tipo de técnica utilizada. En el futuro, se espera que la investigación, el desarrollo tecnológico y económico permitan reducir el costo de las CAC significativamente. Se estima que el precio de la tonelada de CO₂ en el mercado de emisiones se pueda incrementar hasta los 35 € en un plazo relativamente corto. De ser aplicado al sector industrial significaría una pérdida de competitividad (Aguinaco, 2008). Además, el consiguiente riesgo sería la deslocalización de la industria a países no adheridos al protocolo de Kioto o con una menor exigencia que la que actualmente existe. Por este motivo, cualquier tipo de tecnología desarrollada con el objetivo de disminuir las emisiones de CO₂ debe situarse considerablemente por debajo del precio de la tonelada de esta sustancia en el mercado de emisiones.

En el Cuadro 1 se muestra un resumen de los costos de las técnicas de captura de CO₂ (procesos de absorción), una de las diferentes etapas que componen los costos correspondientes de un sistema de CAC.

Selección de Materiales Utilizados como Absorbentes de CO₂ en Procesos Industriales de Post-Combustión

Actualmente se emplea la tecnología para el diseño y síntesis de materiales sintéticos a nivel laboratorio que puedan ser utilizados para la captura y almacenamiento de CO₂. Se espera que en un corto tiempo se puedan emplear en sistemas post-combustión.



Cuadro 1. Costos correspondientes a los componentes de un sistema de CAC (Informe Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático)

Componentes del sistema de CAC	Escala de costos
Captación del CO ₂ emitido en una central eléctrica a carbón o a gas	10 - 60 (€/ton CO ₂ capturado neto)
Captación del CO ₂ emitido en la producción de hidrógeno y amoníaco o el refinamiento de gas	4 - 40 (€/ton CO ₂ capturado neto)
Captación del CO ₂ emitido por otras fuentes industriales	20 - 90 (€/ton CO ₂ capturado neto)
Transporte	1 - 6 (€/ton CO ₂ capturado neto)
Almacenamiento geológico	0.5 - 6 (€/ton CO ₂ capturado neto)
Almacenamiento geológico: vigilancia y verificación	0.1 - 0.3 (€/ton CO ₂ capturado neto)
Almacenamiento oceánico	4 - 25 (€/ton CO ₂ capturado neto)
Carbonatación mineral	40 - 80 (€/ton CO ₂ capturado neto)



En el Cuadro 2 se muestran los diferentes materiales sólidos (óxidos/metálicos), naturales y sintéticos, que han sido evaluados y utilizados en sistema post-combustión. En el cuadro se observa, para cada uno de los materiales, la capacidad de absorción de CO₂ en gramos adsorbidos por gramos del material, la estabilidad térmica a altas temperaturas y la cinética de reacción durante la exposición a una atmósfera controlada de CO₂ en ciclos de absorción/desorción. Destacan las propiedades y estabilidad de los materiales en sistemas expuestos a alta temperatura (≥ 700 °C).

Comparación de las Propiedades de Diferentes Óxidos Metálicos con el Zirconato de Sodio Sintetizado

A continuación se describen las características importantes de los materiales absorbentes de CO₂ y su comparación con el material sintetizado. El estudio se enfoca en las cualidades de los materiales para su posible aplicación en un sistema post-combustión, tales como: Temperatura de síntesis, preparación del material, capacidad de absorción y cinética de absorción en multiciclos.

Dolomita CaCO₃-MgCO₃ (material natural). Para preparar la dolomita como material absorbente de CO₂, se aplica un tratamiento térmico a temperaturas de 900 °C por 4 horas para calcinarla y conseguir llegar a la fase necesaria (CaO-MgO) para esta aplicación. Su capacidad de absorción en peso es de 46 %, sin embargo, su cinética de reacción después de los primeros ciclos de absorción/desorción es tres veces más lenta que el Zirconato de sodio, ya que pierde estabilidad térmica en menos de 5 ciclos, por su

Cuadro 2. Comparación general de las propiedades de diferentes absorbentes de CO₂ a temperatura alta

Material absorbente	Tipo	Capacidad (g CO ₂ /g)	Estabilidad térmica	Cinética de absorción (%)	Regeneración (°C)
CaO-MgO Dolomita calcinada	Natural	0.46	Escasa	80	900
CaO Caliza	Natural	0.79	Muy Escasa	98	900
CaO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Sintético	0.45	Razonable	40	900
CaO/ γ -Al ₂ O ₃	Sintético	0.033	Razonable	40	900
Li ₂ ZrO ₃	Sintético	0.29	Escasa	20	747
Li ₄ SiO ₄	Sintético	0.36	Escasa	60	717
Na ₂ ZrO ₃	Sintético	0.24	Buena	98	777



tendencia a sinterizarse a altas temperaturas, entre 700 y 800 °C.

CaO caliza (material natural). El óxido de calcio puede ser un absorbente eficaz para separar CO₂ a altas temperaturas, su reacción de carbonatación es la base de los sistemas de captura de CO₂ por un sólido a temperaturas altas. Sin embargo, al igual que la dolomita, la síntesis del CaO se lleva a cabo arriba de 900 °C por 4 horas. El CaO, como un absorbente de CO₂, tiene tres limitaciones importantes.

1. Cinética de la reacción de absorción. A pesar de ser una reacción altamente exotérmica, se vuelve lenta después de la formación de la primera capa de carbonato debido a que la reacción está limitada por la difusión de CO₂ a través de la capa superficial delgada de CaCO₃, formado a partir del CaO en la superficie (Barker, R., *et al.* 1974; y Bhatia, S.K., *et al.* 1983). La cinética de captura de los absorbentes basados en CaO ha mejorado mediante métodos de síntesis o precursores innovadores (Lu, H., *et al.* 2009).
2. Etapa de regeneración. Es un proceso intensamente energético (900 °C para la descomposición de CaCO₃), presentándose una gran sinterización y falla mecánica del óxido. Este fenómeno conduce a una pérdida drástica de la actividad después de unos pocos ciclos de absorción y regeneración (Abanades, J.C., *et al.* 2003). Térmicamente es muy inestable y su capacidad de absorción disminuye drásticamente durante el proceso de absorción/desorción, reduciendo la cinética de absorción.
3. La disminución en la capacidad de absorción después de 5 ciclos es de 60 % para la piedra caliza.



4. Para que el CaO sea un absorbente eficaz, se requieren altas áreas superficiales tal como en un polvo, para lograr una adecuada exposición al CO₂. Los polvos se pueden utilizar en lechos fluidizados, pero la caída de presión asociada con ellos es muy grande, lo que conlleva un costo energético importante. Además, el uso de polvos finos puede ser problemático debido al arrastre en el flujo de proceso y el desgaste del material (Gruene, P., *et al.* 2011).

CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (material sintético). Catalogado como un absorbente sintético, presenta un rendimiento favorable hacia la captura de CO₂, ya que su base de CaO soportada sobre el aluminato de calcio en fase mayenita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), adquiere una estructura estable con relación a los materiales base CaO nanoparticulados, lo que retarda la sinterización de los sitios de CaO activos representados por subgranos de tamaño nanométrico (Li, Z. S., *et al.* 2005; y Dennis, J. S., *et al.* 2009), esto conlleva a un encarecimiento en costos. La evaluación de este material bajo ciclos absorción/desorción de CO₂ se ha realizado a una temperatura menor que la requerida (< 900 °C) (Anthony, E. J., *et al.* 2008; y Lu, D. Y., *et al.* 2008), para evitar disminución en su capacidad de absorción. Resultados posteriores (Manovic, V., *et al.* 2009), muestran que la degradación del absorbente es más pronunciada a altas concentraciones de CO₂ y a temperaturas de calcinación elevadas, provocando que su cinética de reacción disminuya en un 80 %. Esta característica limita su aplicación a cierto tipo de sistemas de post-combustión de emisión de CO₂ limitada.

Li₂ZrO₃ (material sintético). El Li₂ZrO₃ nanocrystalino se sintetiza por



el proceso de química suave. Los polvos tienen una estructura cristalina tetragonal, el material cuenta con excelentes propiedades, tanto para la captura de CO₂ como para su regeneración a temperaturas altas. La temperatura máxima de captura de CO₂ se mostró entre los 400 y 450 °C. Su capacidad de absorción en peso es de 29 % y su cinética de absorción es del 20 %, lo que se considera como lenta. Muestra deficiencia en la etapa de regeneración, su estabilidad térmica es muy baja y en ciclos de absorción/desorción pierde eficiencia, en comparación con el zirconato de sodio sintetizado en el presente trabajo.

Li₄SiO₄ (material sintético). La reacción sol-gel es uno de los métodos más comunes para el control de la morfología. Venegas, *et al.* (2007) desarrollaron un método sol-gel asistido por microondas para la síntesis de polvos de Li₄SiO₄. Sin embargo, el absorbente resultante contenía impurezas no deseables.

Wu, *et al.* (2009) y Adnan, *et al.* (2014) se enfocaron en emplear un sol-gel a base de ácido cítrico para obtener Li₄SiO₄ con una alta pureza y una estructura relativamente densa. Subha, *et al.* (2014) adaptaron partículas de Li₄SiO₄ con morfología de plaquetas utilizando una ruta de sol-gel a base de hidróxido de amonio. Durante las etapas del sol-gel, los precursores deben calentarse a altas temperaturas (>700 °C) para producir partículas Li₄SiO₄. Desafortunadamente, estas altas temperaturas dan como resultado el crecimiento indeseable de partículas y una morfología deteriorada afectando así la cinética de absorción de CO₂ (Wu, X., *et al.* 2009; y Xiang, M., *et al.* 2015).



Estas características dificultan la aplicación del Li_4SiO_4 en como método CAC y su posible uso en los sistemas post-combustión.

Na_2ZrO_3 (material sintético obtenido en el presente trabajo). La síntesis del material se llevó a cabo por el método de sol-gel. El material es expuesto a una temperatura de 600 °C. La máxima capacidad de absorción y de desorción se obtiene entre 750 y 900 °C. El zirconato de sodio ha ganado el interés debido a su favorable termodinámica y alta capacidad de absorción de CO_2 teórico (cerca de 24 % en peso; Pfeiffer, 2006; Pfeiffer, 2007; Zhao, 2007).

Los absorbentes basados en sodio (Na) se pueden utilizar como absorbentes sólidos de CO_2 a altas temperaturas. La estabilidad térmica del material es excelente, lo que se demuestra en los ciclos de absorción/desorción ya que se muestra estable en más de cinco ciclos, además, la cinética de reacción llega hasta el 98 % del teórico. Adicionalmente, es importante mencionar que el uso de óxidos a base de Na es más económico que los óxidos a base de litio. Estudios previos sugieren que el Na_2ZrO_3 puede tener una mejor velocidad de reacción en comparación con los absorbentes sintéticos como Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4 (López, *et al.* 2004). El Na_2ZrO_3 tiene una estructura laminar, donde los iones de sodio se encuentran entre las capas de zirconato, que permiten la difusión del Na. Además, ya se ha propuesto el mecanismo de quimisorción de CO_2 en Na_2ZrO_3 . Inicialmente, la superficie de las partículas de cerámicas alcalinas reacciona con CO_2 y forman carbonatos en la periferia. Una vez que la capa externa de carbonato está completamente formada, átomos de Na tienen que difundirse a lo largo de la superficie de carbonato



externa llegar a la superficie y ser capaz de reaccionar con CO_2 . En referencia a la investigación y revisión de literatura, basándose en el comportamiento del material sintetizado en el presente trabajo, y en los datos reportados en la literatura, el Na_2ZrO_3 en comparación con otros materiales absorbentes muestra importantes ventajas. Las características sobresalientes son: el desempeño del material cuando es expuesto a temperaturas altas y su estabilidad térmica que hace viable su aplicación en un proceso post-combustión.

Los materiales de origen natural dolomita (CaO-MgO) y caliza (CaO), son utilizados en procesos industriales como la elaboración de cemento y sus derivados. Para uso industrial, la aplicación como absorbentes de CO_2 está restringida. Además, que al igual que varios de los materiales sintéticos, la preparación de los materiales requiere de un tratamiento térmico de hasta 900°C . En la etapa de regeneración y expuestos a temperaturas altas en ciclos absorción/desorción, los materiales de origen natural pierden eficiencia y tienden a sinterizarse perdiendo drásticamente su capacidad de absorción.

En el caso del aluminato de calcio ($\text{CaO/Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), muestra una buena afinidad como absorbente de CO_2 (45 wt%) y su estabilidad térmica es razonable en comparación con los otros absorbentes. Sin embargo, la cinética de reacción en el proceso absorción/desorción es muy lenta. Otro punto desfavorable se aprecia en la etapa de la regeneración, se tienen que emplear temperaturas muy altas que oscilan entre los 850 y 950°C , energéticamente queda en gran desventaja en comparación con el material sintetizado en el



presente trabajo, Na_2ZrO_3 .

Para los materiales sintéticos base litio (Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4), su rendimiento es muy bajo cuando son expuestos a temperaturas altas donde el Li tiende a sublimarse, o agrandar sus partículas de litio, provocando que su estabilidad térmica se vea afectada y, por consiguiente, la cinética de reacción es relativamente lenta, disminuyendo su capacidad de absorción hasta un 20%. Éstas características dan desventaja con respecto al zirconato de sodio sintetizado en el presente trabajo.



MATERIALES Y MÉTODOS

Con el objetivo a largo plazo de desarrollar un sistema de captura de CO₂ basado en ciclos de absorción/desorción que utilice un óxido mixto de metal alcalino. Una característica indispensable es que el material deberá mantener su actividad y estabilidad a través de varios ciclos (al menos cinco), manteniendo la eficiencia del material como absorbente de CO₂ y su estructura, tomando como referencia la temperatura de exposición.

Procedimiento

El proceso de obtención debe partir del objetivo establecido, el obtener un material que sea capaz de capturar CO₂ a altas temperaturas, entre 600 °C y 800 °C, compuesto por un óxido mixto base Carbonato de Sodio y un Oxido de Zirconio, el cual no pierda eficiencia durante el proceso de absorción-desorción.

Para la síntesis del material se utilizó el método de sol-gel. Posteriormente se evaluó el material utilizando métodos como el análisis termogravimétrico con el fin de estudiar la capacidad del material como absorbente, utilizando CO₂ como gas reactivo, además de cromatografía de gases. Estas técnicas pueden mostrar el comportamiento del proceso de absorción/desorción de CO₂.

Método de Síntesis

En la Figura 4 se muestra un esquema de la preparación de la síntesis del material absorbente (Na₂ZrO₃), en la cual se mezclaron los dos precursores (Na₂CO₃ + ZrO₂ (OCH₂CH₂CH₃)₄) utilizando ácido acético como catalizador de la hidrólisis; el residuo es expuesto a una temperatura de 70 °C durante 2 horas

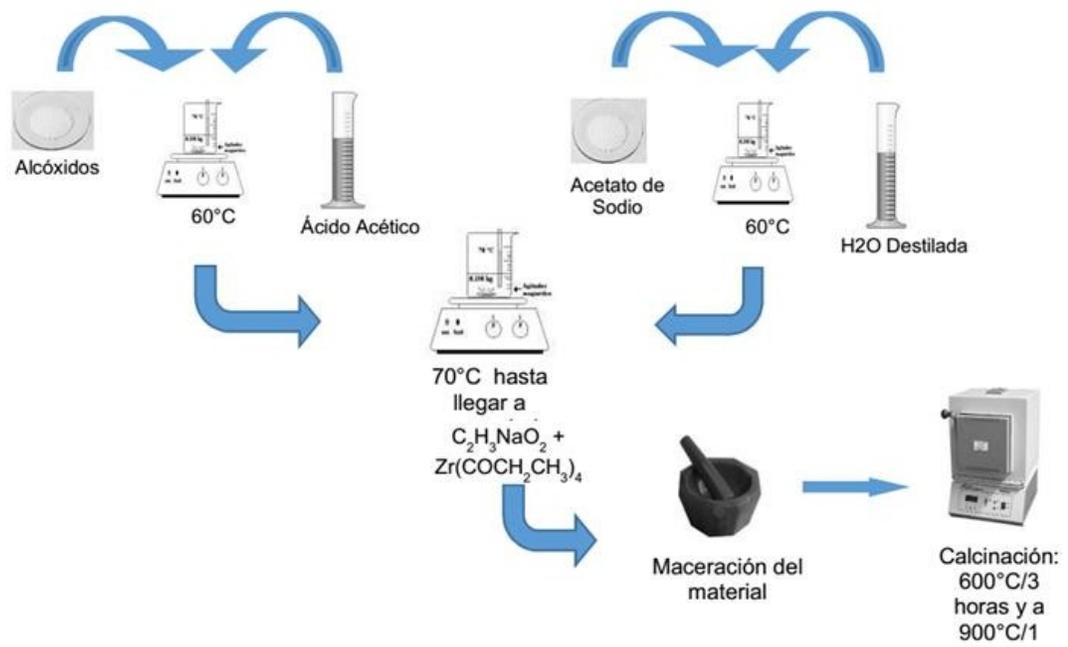


Figura 4. Esquema del método de síntesis del material.



hasta llegar a sequedad. Enseguida a la etapa del secado y es necesario conocer la temperatura que se requiere para calcinar y alcanzar la fase del absorbente. El material fue expuesto a un barrido de temperatura desde ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una atmósfera de aire controlado por un flujo de 60 cm³/min. El criterio de selección de la temperatura de síntesis para su calcinación se basa en el límite de temperatura alcanzada al momento en que el material llega a su estabilidad con respecto al peso. Ya determinada la temperatura de síntesis, finalmente se calcina en un horno Thermolyne modelo 62730, a 600 °C por 3 horas y 1 hora a 900 °C. El material se deja enfriar hasta temperatura ambiente para posteriormente ser caracterizado y evaluado como absorbente.

Caracterización del Material

Difracción de Rayos X

Se empleó la técnica por rayos X (XRD) para determinar la estructura cristalina del material sintetizado, el equipo empleado fue un Difractómetro de Rayos X PANalytical con X'PERT PRO con una fuente de radiación CuK α ($\lambda=1.5406$ Å). Para obtener los patrones de difracción se realizó un barrido angular en el intervalo de 2θ desde 20° hasta 80°, con paso de 0.05° y tiempo de exposición de 120 s. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 0.5 a 2 Å sobre la muestra. El rayo es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción 2θ . La determinación del tamaño de cristal del material se obtuvo utilizando los datos



del patrón de difracción de Rayos X y la ecuación de Scherrer, la cual relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del espectro de XRD:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos\theta}$$

donde:

β es el tamaño promedio de cristal

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.94

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}) ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)

θ es la posición del pico de difracción

$FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico del patrón de difracción de la muestra.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización por SEM se realizó para estudiar la morfología, composición elemental y determinar el tamaño de partícula de los polvos resultantes, utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5800 LV equipado con un detector basado en espectrometría de energía dispersiva para el análisis elemental.

Evaluación del Material como Absorbente de CO₂

La evaluación del material como absorbente de CO₂ se llevó a cabo a través de la determinación de su capacidad de absorción, su comportamiento durante multiciclos y su desempeño en un sistema postcombustión.

Capacidad de Absorción de CO₂



La capacidad de absorción de CO_2 del material sintetizado se determinó utilizando un analizador termogravimétrico (TGA), Q500 de TA instruments, equipado con una termobalanza, termopar y canastilla de platino, donde se deposita una muestra de aproximadamente 15 mg, la cual se calienta a la temperatura de absorción ($600\text{ }^\circ\text{C}$). La muestra se expone a una atmósfera de CO_2 al 80 % en balance con Argón (Ar) y se deja bajo estas condiciones hasta que se estabiliza el peso. Este peso expresado en porcentaje es considerando como la capacidad máxima experimental del material para absorber CO_2 . Posteriormente, el material se lleva a la temperatura de desorción entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$, bajo una atmósfera de 60 % aire/Ar hasta alcanzar el peso inicial.

Comportamiento a Través de Multiciclos

El comportamiento a través de multiciclos consiste en exponer el material en forma repetida a ciclos de absorción/desorción. Esta evaluación se realizó bajo el procedimiento descrito anteriormente y es repetido hasta completar 5 ciclos el de absorción/desorción.

Sistema Postcombustión

Para el sistema de postcombustión se ha acondicionado un arreglo experimental de dos reactores principales, Figura 5 Se utilizaron dos reactores de acero inoxidable (diámetro interno de 2.5 cm y una longitud de 50 cm), los cuales cuentan con un portamuestras cilíndrico de malla de acero inoxidable centrado en el horno, en donde es colocada la muestra (aserrín de madera de pino, en el primero para la combustión y Na_2ZrO_3 en el segundo para la absorción de CO_2). Cada reactor está ubicado vertical (primero) y

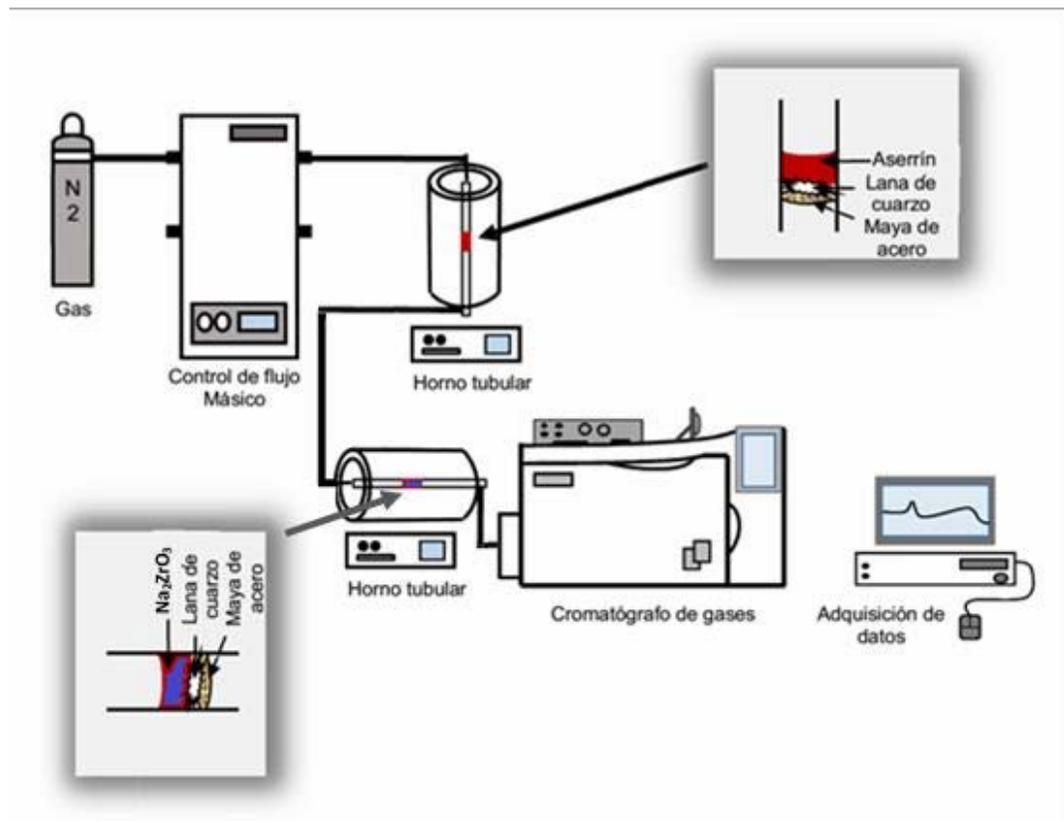


Figura 5. Arreglo experimental del sistema de post-combustión.



horizontalmente en un horno tubular eléctrico Tube Furnace 21100 marca Termolyne, equipado con un termopar, monitor y controlador de temperatura. Para realizar la combustión se abasteció de aire seco utilizando un controlador de flujo másico y manteniendo un flujo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

La mezcla fue utilizada como oxidante y gas de arrastre de los gases producto que se generan en la reacción de combustión del aserrín. Estos gases fueron analizados por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer, modelo Clarus 500 equipado con detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada con Porapak Q. En la Figura 6 se muestra el sistema de postcombustión para la evaluación del material. Para esta prueba, 2 g de Na_2ZrO_3 son compactados para formar una pastilla, la cual es desquebrajada y tamizada para homogenizar el tamaño de partícula del material a $600 \mu\text{m}$ y poder ser utilizado en el reactor sin riesgo de presurizarlo.

La cantidad de aserrín a quemar fue de 4 g. Para realizar esta evaluación primero se llevó a cabo la combustión del aserrín ($600 \text{ }^\circ\text{C}$), sin pasar el gas producto por el absorbente y midiendo la cantidad de CO_2 mediante cromatografía de gases. Posteriormente, se lleva a cabo otra reacción de combustión de aserrín y el gas producto se pone en contacto con el absorbente ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e igualmente se mide la cantidad de CO_2 que lleva el producto.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

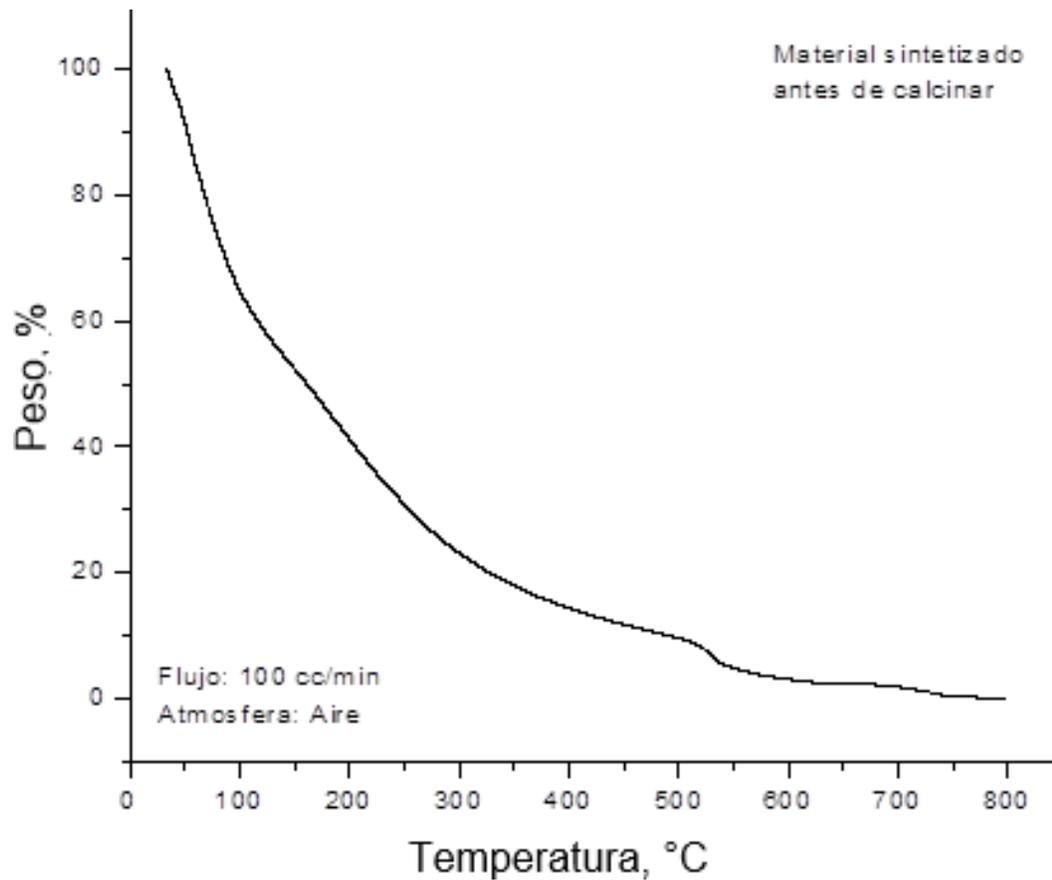
Temperatura de Síntesis

La primera parte de los resultados se enfocan en la síntesis del Na_2ZrO_3 cristalino. Para esto, inicialmente se presenta el resultado de la determinación de la temperatura de calcinación obtenida por el barrido de temperatura realizado en el analizador termogravimétrico. En la Gráfica 2 se presenta el termograma del material obtenido después del secado del proceso de síntesis.

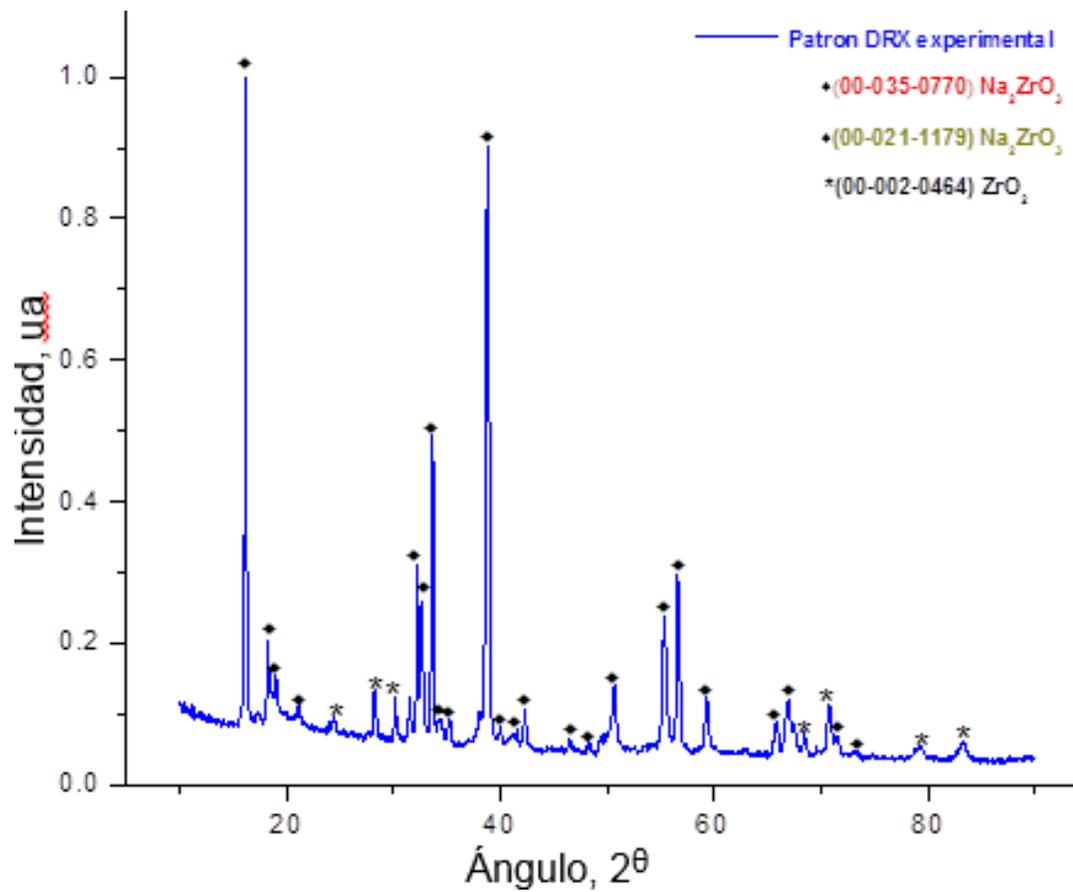
De esta Gráfica se puede apreciar que a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ la pérdida de peso que sufre el material es despreciable y a los $800\text{ }^\circ\text{C}$ se considera que el material mantiene estabilidad térmica y se encuentra en la fase de zirconato de sodio. Tomando en cuenta estos resultados, se utiliza un sistema de temperaturas y tiempos para calcinar el material, el cual consiste en exponerlo a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas y a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. Esta última garantiza que se alcanza la estabilidad estructural del material de acuerdo a lo que reporta Castillo Villa (2015).

Caracterización del Material

Difracción de rayos X (DRX). La Gráfica 3 presenta el patrón de difracción de rayos X de los polvos de la muestra sintetizada por sol gel. En esta Figura se aprecia un patrón de difracción de rayos X de un material cristalino, el cual se ajusta principalmente a las fichas 35-0770 y 21-1179 marcadas en la Figura con (\blacklozenge), de la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Compounds Powder Diffractions Standards), que corresponden a la fase de Na_2ZrO_3 . Este resultado indica la fase cristalina mayoritaria presente



Gráfica 2. Barrido de temperatura por termogravimetría de los polvos de la muestra sintetizada por sol gel sin tratamiento térmico.



Gráfica 3. Patrón de difracción de rayos X del Na_2ZrO_3 sintetizado por sol gel y calcinado a 600 °C (3 h) y 900 °C (1 h).



en la muestra correspondiente al Na_2ZrO_3 . Sin embargo, en esta misma Gráfica también se identificaron trazas de ZrO_2 , marcadas en la Gráfica con (*), cuyas señales se identificaron con la ficha 02-0464, de la misma base de datos. Este resultado puede ser atribuido a una segregación de fases generada durante el proceso de calcinación, donde las especies pueden migrar y quedar aisladas durante el tratamiento de estabilización térmica (900 °C). Estos resultados concuerdan con lo reportado por Castillo Villa *et al.* (2015).

Tamaño de cristal. Para determinar el tamaño del cristal del material sintetizado se utilizó el pico mayoritario que se encuentra localizado a 16.175° de 2θ con un ancho de pico a la altura media de 0.189° y un factor de forma del cristal con valor de 0.94. Después de realizar las conversiones correspondientes a radianes se obtiene que el tamaño del cristal se encuentra alrededor de 50 nm. Este valor al estar por debajo de 100 nm por convención se puede clasificar como un material nanocristalino. Este resultado de tamaño de cristal es de esperarse ya que el tratamiento térmico aplicado al material para alcanzar la fase cristalina, puede considerarse como moderado, el cual evita la sinterización interparticular.

Microscopia electrónica de barrido (SEM). La Figura 6 (a y b) presenta las imágenes tomadas por microscopia electrónica de barrido a 20,000 X. Estas imágenes muestran la morfología del Na_2ZrO_3 sintetizado, donde se puede observar partículas poligonales con un tamaño que se encuentra entre 0.8 a 0.2 μm y espesores que pueden variar entre 0.2 a 0.30 μm . No obstante que se utiliza un método de síntesis que favorece la generación de nanopartículas, el

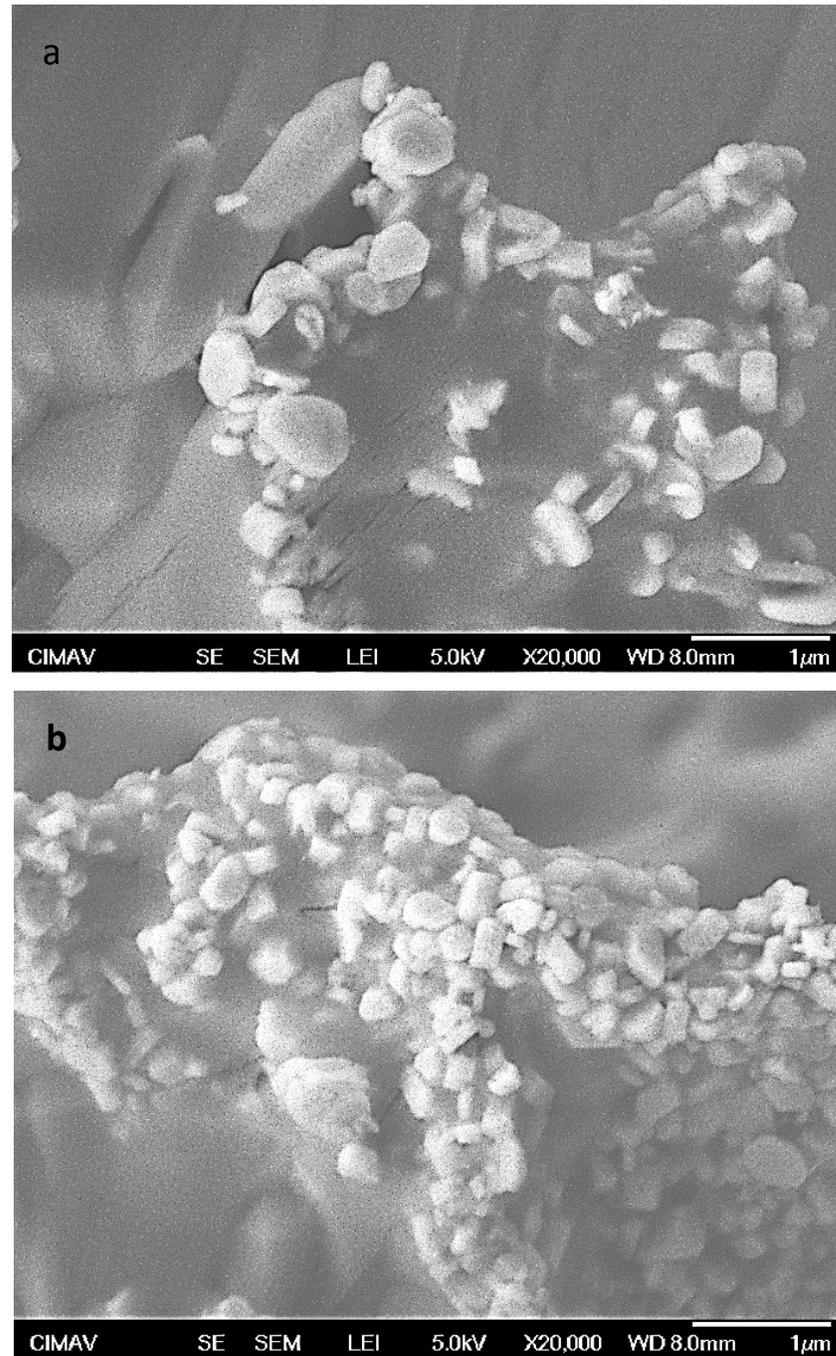


Figura 6. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido el Na_2ZrO_3 obtenido por sol gel y calcinado.



tratamiento térmico al que se expone el material para alcanzar la fase cristalina, promueve el crecimiento de estas partículas, pero no se observa evidencia de sinterización entre ellas.

Análisis elemental. En la Figura 7 se presenta la imagen de SEM tomada del Na_2ZrO_3 sintetizado, donde se indican las áreas donde fueron obtenidos los espectros de energía dispersiva (EDS). Esta técnica utiliza los rayos X emitidos por la muestra sólida bombardeada con un haz enfocado de electrones para obtener un análisis químico localizado, se considera que este análisis es semi-cuantitativo con una buena aproximación.

En esta misma Figura (7) también se presenta la medición en las áreas seleccionadas de las intensidades de las líneas para cada elemento en la muestra y esta intensidad se mide por el conteo de fotones (espectros y porcentajes en peso y atómicos).

El cálculo del porcentaje en peso teórico para cada elemento del Na_2ZrO_3 es: para el oxígeno 25.9 %; para el sodio 24.9 % y para el zirconio 49.2 %.

Comparando estos porcentajes teóricos con los resultados obtenidos del análisis por EDS, se puede considerar que estos resultados están muy cercanos a los esperados. Lo que confirma también los resultados obtenidos por difracción de Rayos X, donde la principal fase encontrada es la del Na_2ZrO_3 .

Evaluación como Absorbente de CO_2

Capacidad de absorción/desorción mediante termogravimetría. En la Gráfica 4 se muestra el comportamiento que presenta el material Na_2ZrO_3 sintetizado durante un ciclo de absorción y desorción de CO_2 .

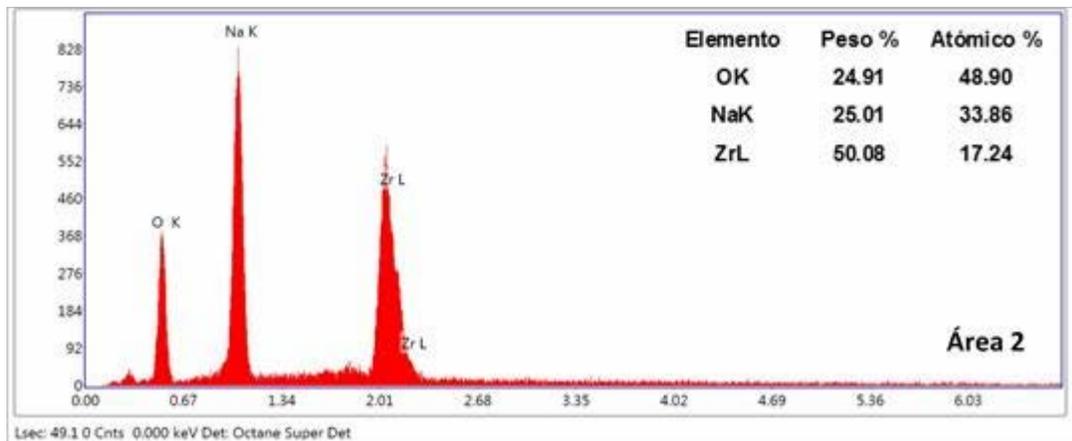
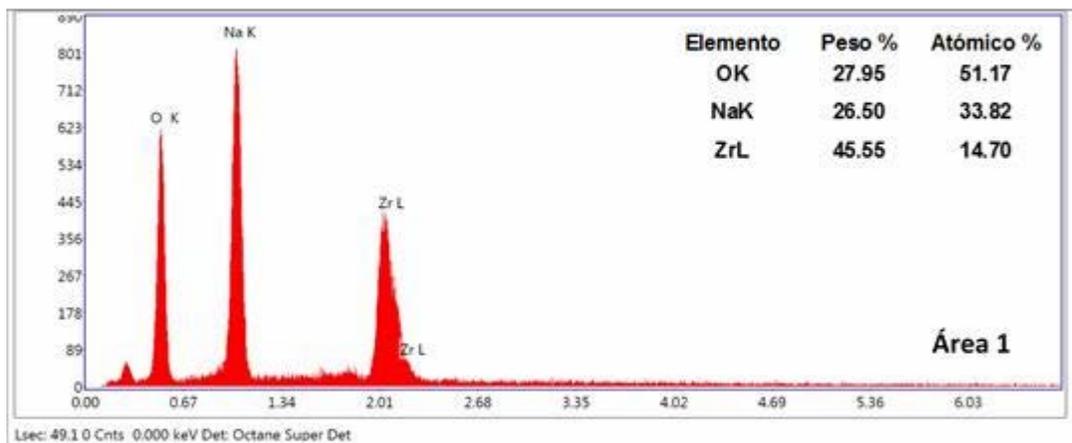
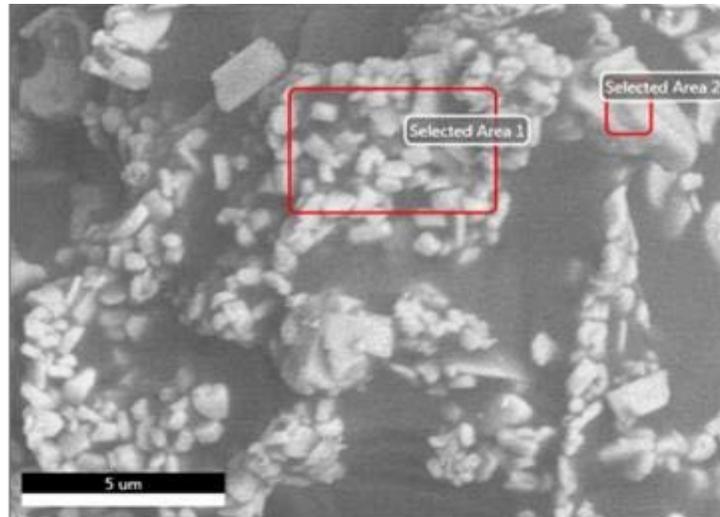
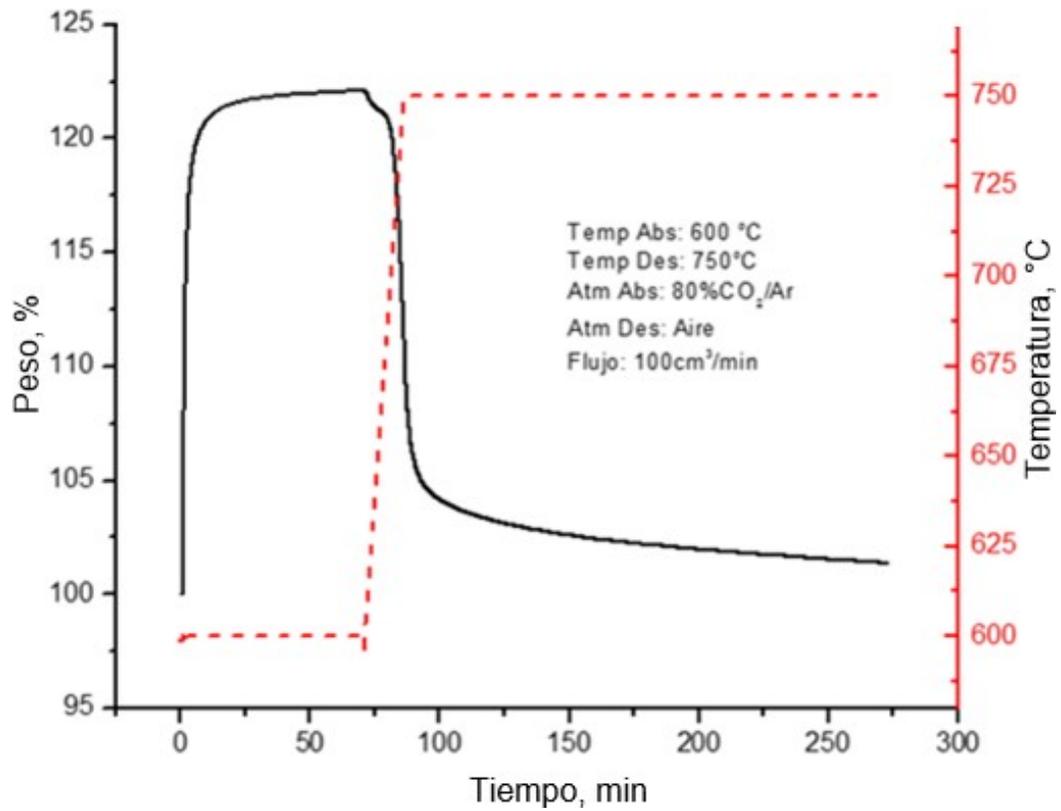


Figura 7. Imagen SEM de la muestra sintetizada y el análisis EDS de las áreas seleccionadas.



Gráfica 4. Capacidad de absorción/desorción de CO₂ en porcentaje (%) con respecto al peso y utilizando el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) sintetizado.



El eje de abscisas (x) es el tiempo (minutos), los ejes de las ordenadas son porcentaje en peso (en relación al peso inicial del material) y temperatura (°C). La línea continua registra el comportamiento de la absorción (peso %) y la línea punteada muestra la temperatura a la que se expone el material durante los procesos absorción/desorción.

En el proceso de absorción, el Na_2ZrO_3 es llevado a una temperatura de 600 °C bajo una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y alcanzada la temperatura (600 °C) se mantiene la isoterma por 60 min. Este proceso se realiza en una atmósfera controlada de CO_2 al 80 % y 20 % Argón (Gráfica 1). En esta etapa el Na_2ZrO_3 se comporta como absorbente y se deja bajo estas condiciones hasta que se estabiliza el peso, considerando el porcentaje en peso alcanzado como la capacidad máxima de absorción experimental.

El análisis de la Gráfica 4 muestra que la máxima capacidad de absorción de CO_2 experimental es ligeramente superior al 22.0 % en peso en un tiempo de aproximadamente 70 minutos. Tomando en cuenta que la capacidad máxima teórica es del 23.75 % en peso (Bryant, 1997), la eficiencia que alcanza el zirconato de sodio sintetizado es del 92.6 % con respecto a la capacidad teórica. Sin embargo, también se puede apreciar, en esta misma Gráfica, que, para un tiempo de 10 minutos, la capacidad que tiene el material para absorber CO_2 es de 20.62 % en peso, lo que corresponde a una eficiencia del 86.8 % con respecto a la teórica. Lo que, para fines prácticos y escalamiento, un material con una eficiencia de captura de CO_2 superior al 85 % en cortos es considerablemente atractivo.



En el proceso de desorción del CO_2 y regeneración del material, se utiliza una atmósfera controlada de aire de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Para esto, se emplea una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y se sostiene en isoterma ($750 \text{ }^\circ\text{C}$) por 180 min. Después de 20 min de mantener las condiciones de desorción, el material ha desorbido un 75 % con respecto a la máxima capacidad de absorción experimental. El 25 % restante lo alcanza a desorber en un tiempo considerablemente mayor a (180 min).

No obstante, que la mayoría de los trabajos se han enfocado en estudiar la capacidad de absorción de CO_2 de los materiales, la cinética de regeneración del material absorbente de CO_2 , también es muy importante, ya que influirá considerablemente en el tiempo de operación del material absorbente y su regeneración. Y, disminuir este tiempo de regeneración utilizando una mayor temperatura, podría aumentar la posibilidad de crecimiento de las partículas del absorbente, lo que influiría de forma negativa en la capacidad de captura de CO_2 del material y su regeneración.

Una alternativa que se propone para mejorar el proceso de absorción/desorción es operar a menor capacidad de absorción, en menor tiempo y el material tendrá una desorción total capturado en menor tiempo.

Estabilidad del Na_2ZrO_3 bajo multiciclos absorción/desorción mediante análisis termogravimétrico. Para evaluar la estabilidad del material bajo multiciclos de absorción/desorción, el Na_2ZrO_3 se expuso a las condiciones descritas anteriormente para estos procesos y operando bajo una eficiencia del 85 %, con respecto a la capacidad teórica.

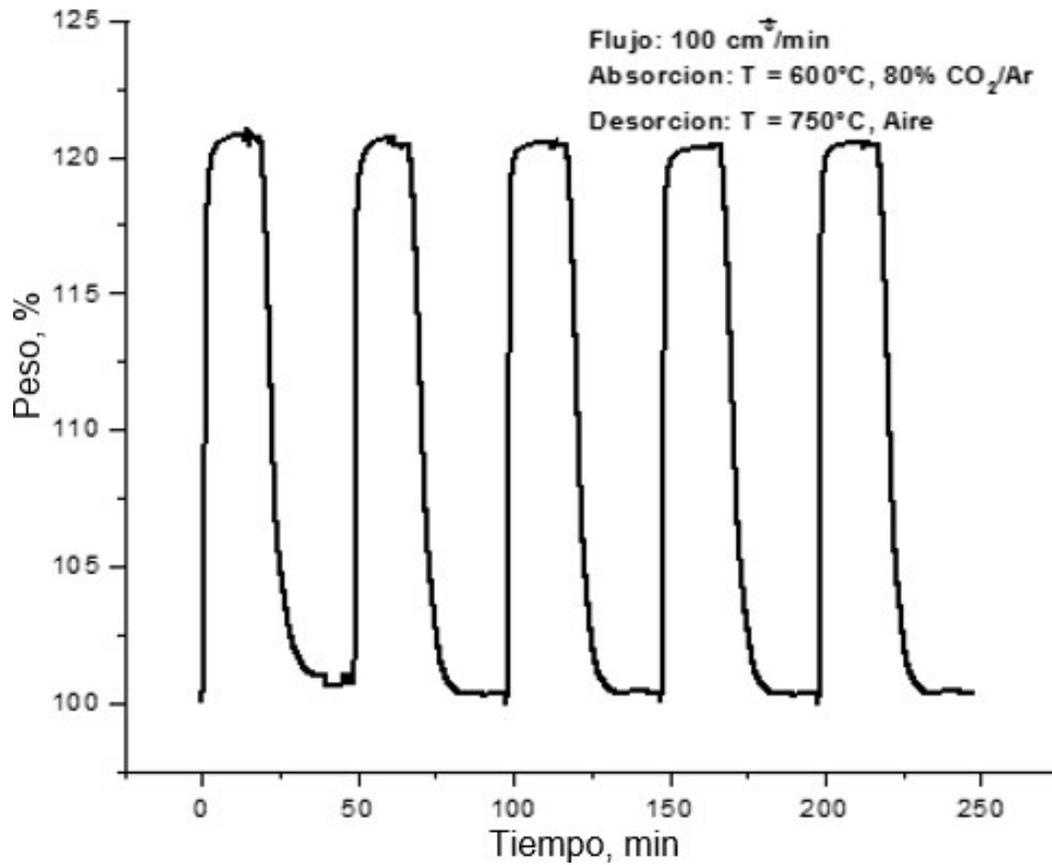


La Gráfica 5 muestra la exposición del Na_2ZrO_3 a un proceso de cinco ciclos continuos (multiciclos) de absorción/desorción (600 °C y 800 °C). El eje de abscisas es tiempo (minutos) y el eje de ordenadas es el porcentaje en peso (en relación al peso inicial del material).

El análisis de esta Gráfica muestra que el zirconato de sodio sintetizado, alcanza el mismo porcentaje de absorción en cada ciclo, siendo de: 20.83, 20.72, 20.56, 20.55 y 20.55 % peso, del primer al quinto ciclo, respectivamente, estos porcentajes de absorción corresponden a aproximadamente un 85 % de la capacidad teórica y fueron alcanzados en un tiempo menor a 15 minutos. También en esta Gráfica se puede apreciar que la desorción que logra el material en cada ciclo es del 100 % y el tiempo requerido para completar un ciclo completo absorción/desorción fue de 50 minutos (35 min para la desorción).

El comportamiento que se puede observar en esta prueba de multiciclos, claramente evidencia la estabilidad que presenta el material a la exposición de las condiciones de operación de los procesos absorción/desorción (temperatura y atmósferas cíclicas). Así mismo, estos resultados comprueban la propuesta de operar bajo una eficiencia del 85 %, logrando que el material trabaje en tiempos menores. Los resultados derivados de esta prueba indican que el Na_2ZrO_3 obtenido por sol gel puede ser un candidato potencial a ser utilizado en los procesos industriales pos-combustión.

Los resultados derivados de esta prueba indican que el Na_2ZrO_3 obtenido por sol gel puede ser un candidato potencial a ser utilizado en los procesos de



Gráfica 5. Comportamiento bajo multiciclos absorción/desorción de CO₂ del Na₂ZrO₃.



captura y secuestro de CO₂, debido principalmente a su capacidad de absorción, regenerabilidad y estabilidad térmica.

Desempeño del Na₂ZrO₃ como absorbente de CO₂ en un sistema postcombustión. En esta prueba el absorbente se expone a condiciones más cercanas a las de un proceso de post-combustión real. Bajo estas condiciones, además de temperatura (600 °C) vapor de agua y otros gases podrían interferir con el desempeño del material como absorbente. En la Figura 8 se presenta los cromatogramas del gas producto de la reacción de combustión del aserrín sin absorbente, con absorbente y un comparativo (superpuestos) mostrando únicamente la señal detectada por conductividad térmica del CO₂, donde se puede apreciar que su tiempo de retención se encuentra en el minuto 5.75. El eje de las x representa el tiempo de retención de cada uno de los compuestos separados por la columna que eluyen a diferentes tiempos; en la ordenada se presenta la diferencia de potencial entre el gas de referencia y el compuesto a detectar en μV . El cromatograma completo (no mostrado) muestra varios picos relacionados con los productos de combustión del aserrín: a 2.9 min se identificó aire; a 3.3 min se encontró el monóxido de carbono; a 4.1 min se detectó metano; a 5.7 min se encuentra el dióxido de carbono; a 7.8 minutos se detectó el agua de combustión y al minuto 9.0 corresponde a un hidrocarburo.

El primer cromatograma (parte inferior) presenta la señal del CO₂ obtenida por TCD del gas producto de la reacción de combustión del aserrín sin estar en contacto con el absorbente, generando un área bajo la curva de la

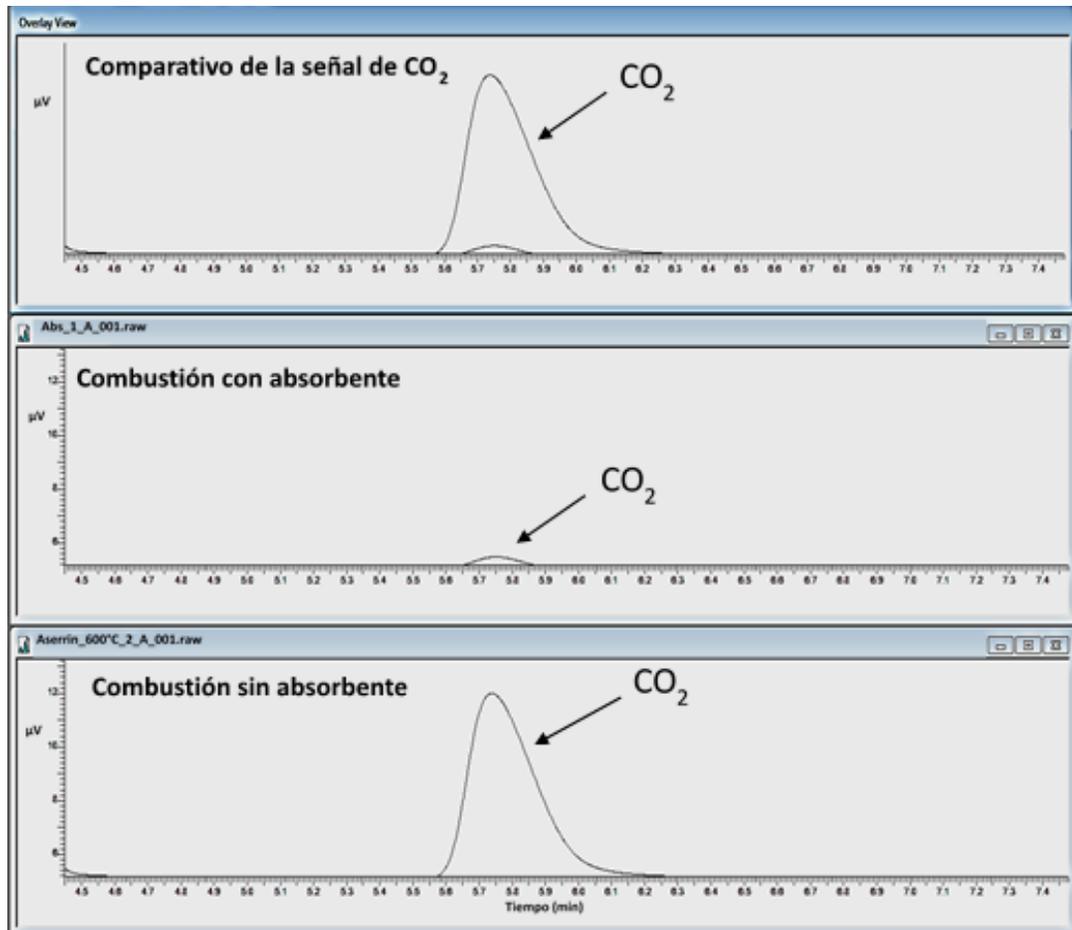


Figura 8. Cromatogramas del gas producto de la reacción de combustión del aserrín sin absorbente (inferior), con absorbente (central) y un comparativo (superior) mostrando únicamente la señal del CO₂.



señal de 460,177 μVs , la cual es proporcional a la concentración de CO_2 .

El cromatograma central muestra la señal del CO_2 del gas producto de la combustión del aserrín y estar en contacto con el absorbente, generando un área bajo la curva de la señal de 43,857 μVs , proveniente de la concentración de CO_2 .

El cromatograma superior de la Figura 8 presenta el comparativo con una superposición de las señales del CO_2 del gas producto de ambas reacciones. Donde claramente se puede observar el efecto del absorbente disminuyendo la concentración de CO_2 en esta primera etapa en un 90 %. Y durante todo el proceso de combustión del aserrín, el Na_2ZrO_3 reduce en promedio la emisión de CO_2 en un 37 %. Estas reducciones fueron estimadas en función a la relación de las mediciones de la concentración de CO_2 del gas producto de la reacción de combustión de aserrín al estar en contacto con el absorbente y sin la presencia de este.

Estos resultados en conjunto con los resultados de capacidad de absorción y de estabilidad bajo multiciclos de absorción/desorción del Na_2ZrO_3 sintetizado por sol gel y expuesto a un tratamiento térmico moderado indican que este material puede considerarse como candidato potencial para utilizarse como absorbente en procesos post-combustión.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logra obtener el Zirconato de Sodio por el método de síntesis sol-gel y un tratamiento térmico moderado de 600 °C por 3 horas y 900 °C por 1 hora. La fase cristalina mayoritaria obtenida es la del Na_2ZrO_3 , con un tamaño de cristal que oscila alrededor de 50 nm. El tamaño de partícula del Na_2ZrO_3 sintetizado se encuentra entre 0.3 a 0.8 μm . La capacidad de captura de CO_2 experimental fue del 22 % en peso, la cual corresponde a una eficiencia superior al 92 % con respecto a la capacidad teórica. El material mantiene actividad hacia la captura de CO_2 y estabilidad térmica bajo condiciones absorción/desorción durante cinco ciclos. Su desempeño en la captura de CO_2 en el proceso de post-combustión de la quema de aserrín, mostró una reducción en la emisión del 90% en la etapa inicial y una reducción promedio en las emisiones de CO_2 durante todo el proceso de combustión de un 37%.

La alta capacidad de captura de CO_2 , la estabilidad química y térmica durante multiciclos y el buen desempeño en la absorción de CO_2 durante la exposición a un proceso de post-combustión, hacen al Na_2ZrO_3 obtenido por sol gel, un candidato muy promisorio para ser utilizado como un absorbente sólido de CO_2 a alta temperatura. Determinar la cantidad emitida de CO_2 en volumen durante la reacción de combustión por peso de aserrín. Probar el absorbente con otro combustible (gaseoso, líquido, sólido o biomasa). Determinar la cantidad en peso de absorbente de acuerdo al CO_2 emitido por la reacción de combustión del aserrín y otros combustibles. Realizar un análisis de factibilidad del uso de Na_2ZrO_3 como absorbente sólido de CO_2 .



LITERATURA CITADA

- Abanades, J. C. y D. Alvarez. 2003. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. *Energy Fuels*. 17: 308–315.
- Adnan, S. y N. S. Mohamed. 2014. AC conductivity and dielectric studies of modified Li₄SiO₄ ceramic electrolytes, *Ceram. Int.* 40: 11441-11446.
- Aguinaco, V. J. 2008. Captura y almacenamiento de dióxido de carbono, Academia de Ingeniería, A.C.
- Anthony, E. J. 2008. Solid looping cycles: A New Technology for Coal Conversion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 1747.
- Barker, R. 1974. The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage. *J. Appl. Chem. Biotech.* 24: 221–227.
- Benson, S. M. y D. R. Cole. 2008. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. *Elements* 4: 325–331.
- Bernstein, P. L, O. Bosch, Z. Canziani y R. Chen. 2007. Climate change synthesis report; IPCC Plenary XXVII, 10-70.
- Bhatia, S. K. y D. D. Perlmutter. 1983. Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂ lime reaction. *Am. Instit. Chem. Eng. J.* 29: 79–86.
- Brinker, C. y G. Scherer. 1990. *Sol-gel science*. Boston: Academic Press.
- Bryant, E. 1997. *Climate process and change*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Castillo, V. A, J. Salinas, A. López, S. G. Aquino, M. Renteria, L. Cortés y V. Collins-M. 2015. Kinetic study of the CO₂ desorption process by carbonated Na₂ZrO₃ solid absorbent. *Int J Hydrogen Energy* 40: 17338-17343
- De León Santillán, A. 2008. Diseño y caracterización de nuevos materiales híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Zacatecas.



- Dennis, J. S. y R. Pacciani. 2009. The rate and extent of uptake of CO₂ by synthetic, CaO-Containing sorbent. *Chem. Eng. Sci.* 64: 2147– 2157.
- Dimitirev, Y, Y. Ivanova y R. Lordanova. 2008. “History of sol-gel science and technology (review)”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.* 43: 181-192
- Duan, Y, D. Luebke y H. Pennline. 2012. Efficient theoretical screening of solid sorbents for CO₂ capture applications. *Int. J. Clean Coal Energy.* 1: 1–11.
- Fujishiro, F, Y. Kojima y T. Hashimoto. 2012. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95: 3634–3637.
- Gruene, P, A. G. Belova, T. M. Yegulalp, R. J. Farrauto y M. J. Castaldi. 2011. Dispersed calcium oxide as a reversible and efficient CO₂—sorbent at intermediate temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 4042–4049.
- Kenarsari, S. D, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A, G. Russell, Q. Wei y M. Fan. 2013. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Adv.*, 3: 22739–22773.
- Klein L. C. 1988. *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes.* Ed. Noyes Publications, New Jersey, USA.
- Kumar S. K. y S. Surendra. 2014. A comparative study of CO₂ sorption properties for different oxides. *Mater Renew Sustain Energy*; 3: 30.
- Li, Z. S, N. S. Cai, Y. Y. Huang, y H. J. Han. 2005. Synthesis, Experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent. *Energy Fuels*, 19: 1447–1452.
- Lopez, O. A, R. N.G. Perez, R. A. Reyes y G. D. Lardizabal. 2004. Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides. *Sep. Sci. Technol.* 39: 3559–3572
- Lu, D. Y, R. W. Hughes y E. J. Anthony. 2008. Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. *Fuel Process. Technol.*, 89: 1386–1395.
- Lu, H, P.G. Smirniotis, F.O. Ernst, y S. E. Pratsinis. 2009. Nanostructured Ca-based sorbents with high CO₂ uptake efficiency. *Chem. Eng. Sci.* 64: 1936–1943.



- Manovic, V, D. Anthony, J. P. Charland, J. Blamey y P. S. Fennell. 2009. Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles. *Fuel*, 10: 1893–1900.
- Muñoz, C. B, P. M. Peris y J. D. Recalde-Rodríguez. 2011. Estado del arte de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ en la industria del cemento, 1ª Edición, Agrupación de fabricantes de cemento de España.
- Ochoa-Fernandez E, J. Zhao, T. M. Ronning y D. Chen. 2009. *J Environ Eng-Asce*, 6: 397.
- Pfeiffer, H, C. Vazquez, V.H. Lara y P. Bosch. 2007. Thermal behavior and CO₂ absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ solid solutions. *Chem. Mater.* 19: 922–926.
- Pfeiffer, H, E. Lima y P. Bosch. 2006. Lithium–sodium metazirconate solid solutions, Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2): a hierarchical architecture. *Chem. Mater.* 18: 2642–2647.
- Sanchez, C. 2002. *Organic/inorganic hybrid materials-2002*. Warrendale, Penn. Materials Research Society.
- Subha, V. P, B. N. Nair, P. Hareesh, A. P. Mohamed, T. Yamaguchi, K. G. K. Warriar y U. S. Hareesh. 2009. Enhanced CO₂ absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol–gel approach, *J. Mater. Chem. A* 2 2014. 12792–12798. *Mater.* 392: 471–475.
- Uhlmann, D. R, G. Teowee y J. Boulton. 1997. “The Future of Sol- Gel Science technology”, *Journal of Sol- Gel Science and Technology* 8: 1083–1091
- Venegas, M, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla y H. Pfeiffer. 2007. Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li₄SiO₄: study of the particle size effect, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 2407–2412.
- Wang J. L, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare y Z. Zhong. 2014. *Energy Environ. Sci.* 7: 3478–3518.
- Wright, John, D. Sommerdijk y A. J. M. Nico. 2001. “Sol-Gel materials chemistry and applications”, *crc Press*.
- Wu, X, X. W. Xu, X. Wang y J. Lin. 2009. Synthesis and characterization of Li₄SiO₄ nano-powders by a water-based sol–gel process, *J. Nucl. Mater.* 392: 471–475.



- Xiang, M, Y. Zhang, M. Hong, S. Liu, Y. Zhang, H. Liu y C. Gu. 2015. CO₂ absorption properties of Ti- and Na-doped porous Li₄SiO₄ prepared by a sol-gel process, J. Mater. Sci. 50: 4698–4706.
- Zhao, T, M. Ronning y D. Chen. 2007. Preparation and high-temperature CO₂ capture properties of nanocrystalline Na₂ZrO₃. Chem. Mater. 19: 3294–3301.
- Zhao, T, M. Ronning y D. Chen. 2013. Preparation of nanocrystalline Na₂ZrO₃ for high-temperature CO₂ acceptors: chemistry and mechanism. J Energy Chem, 22: 387-393.
- Zoelle, A, D. Keairns, M. Turner, M. Woods, N. Kuehn, V. Shah, V. Chou y B. A. Hamilton. 2015. Cost and performance baseline for fossil energy plants, Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity Final Report.