



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO SOBRE LOS PROCESOS DE QUIMISORCIÓN DE CO₂ Y
OXIDACIÓN-QUIMISORCIÓN DE CO EN EL COBALTATO DE SODIO”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FÍS. ELIZABETH VERA BERNAL

TUTOR PRINCIPAL

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS, IPN

MÉXICO, D.F., JULIO DE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

Secretario: Dr. Diego Solís Ibarra

1er. Vocal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

2do. Vocal: Dr. José Ortiz Landeros

3er. Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorios L-E-101 y L-E-102, Edificio E
Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y a mi hermano, las personas más importantes de mi vida y quiénes me han apoyado incansablemente.

Este trabajo es por y para ustedes.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por su gran apoyo académico y por los ratos agradables.

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio, por hacer siempre amenos y divertidos los momentos que pasamos juntos.

A mi pequeño P.

El presente trabajo de tesis se realizó en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo de los proyectos de investigación SENER-CONACYT (150358) y PAPIIT-UNAM (IN-102313). Además, como becaria de maestría agradezco el apoyo de CONACYT, CVU: 553224, número de becario: 293188.

Adicionalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda Cruz, el Dr. Omar Novelo Peralta y el Fís. Josué Esau Romero Ibarra en el empleo de las distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

ÍNDICE

Resumen	1
Capítulo 1. Antecedentes	3
1.1 La atmósfera	3
1.1.1 Composición de la atmósfera	5
1.1.2 Contaminantes del aire	6
1.1.2.1 Dióxido de carbono	8
1.1.2.2 Monóxido de carbono	9
1.2 Problemática ambiental	10
1.2.1 Efecto invernadero	11
1.2.2 Cambio climático y calentamiento global	13
1.3 Acciones para la reducción de emisiones de CO ₂	16
1.4 Captura de CO ₂	17
1.5 Captura de CO ₂ en sólidos	18
1.5.1 Fisisorción	19
1.5.2 Quimisorción	19
1.6 Materiales utilizados para la captura de CO ₂	19
1.7 Cerámicos alcalinos para la captura de CO ₂	22
1.7.1 Mecanismo de reacción	24
1.7.2 Modificaciones en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de CO ₂	25

1.7.3 Aplicaciones de la captura de CO ₂ en cerámicos alcalinos	27
1.7.4 Reformado de metano	27
1.8 Oxidación catalítica de monóxido de carbono	28
1.8.1 Mecanismo de reacción de la oxidación de CO	30
1.8.2 Óxido de cobalto como catalizador de la oxidación de CO	32
1.9 Cobaltato de sodio	33
1.10 Planteamiento de trabajo de tesis	36
1.11 Hipótesis	36
1.13 Objetivos	37
Capítulo 2. Metodología	38
2.1 Síntesis del NaCoO ₂	38
2.2 Caracterización del NaCoO ₂	38
2.3 Estudios de la captura de CO ₂	39
2.4 Estudios de la oxidación catalítica de CO	41
Capítulo 3. Resultados y discusión	44
3.1 Síntesis y caracterización del NaCoO ₂	44
3.1.1 Difracción de rayos X y análisis elemental	44
3.1.2 Adsorción de N ₂	46
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	47
3.2 Evaluación de la captura de CO ₂	49
3.2.1 Análisis termogravimétricos dinámicos	49

3.2.2	Análisis termogravimétricos isotérmicos	52
3.2.3	Caracterización de los productos de las reacciones	57
3.2.3.1	Difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja	57
3.2.3.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	61
3.2.4.	Mecanismo de reacción	63
3.2.5	Análisis cinéticos de las isothermas de captura de CO ₂	64
3.3	Evaluación de la oxidación catalítica y captura química de CO	70
3.3.1	Análisis termogravimétrico dinámico	70
3.3.2	Análisis dinámicos con variación de masa	73
3.3.3	Análisis con variación de temperatura	78
3.3.3.1	Análisis dinámico	78
3.3.3.2	Análisis isotérmicos	80
3.3.3.3	Caracterización de los productos de las reacciones	84
3.3.3.3.1	Difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja	84
3.3.3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	87
3.3.4.	Mecanismo de reacción	88
3.3.5	Análisis de la captura del CO ₂ generado	89
3.3.5.1	Análisis isotérmicos	89
3.3.6	Análisis de la velocidad de captura de CO ₂ en distintos flujos	92
3.3.6.1	Análisis termogravimétrico dinámicos	92
3.3.6.2	Análisis termogravimétricos isotérmicos	94

3.3.6.3 Caracterización de los productos	96
3.3.6.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	96
Capítulo 4. Conclusiones	98
Bibliografía	100
Anexo CO ₂ chemisorption and evidence of the CO oxidation- chemisorption mechanisms on sodium cobaltate	111

Resumen

El dióxido de carbono (CO_2) es un importante gas de efecto invernadero que se encuentra naturalmente en la atmósfera. Sin embargo, muchas actividades humanas han aumentado considerablemente su concentración en los últimos años. Con el propósito de reducir las emisiones de CO_2 hacia la atmósfera, se han desarrollado diversos materiales para su captura. Entre estos materiales, destacan los cerámicos alcalinos, en los que ocurre una quimisorción reversible y son capaces de capturar CO_2 en amplios intervalos de temperatura. El proceso de captura de CO_2 en los materiales cerámicos alcalinos consiste de dos etapas, primero hay una reacción superficial del material con el CO_2 y una vez que esta se completa, la quimisorción de CO_2 continúa por procesos distintos de difusión. Por otra parte la oxidación de monóxido de carbono (CO) ha sido ampliamente estudiada como método de eliminación de este gas en la generación de gas de síntesis. Entre los materiales más utilizados para catalizar esta reacción, destacan los óxidos de metales de transición.

El presente trabajo muestra un estudio acerca de la evaluación de la captura de CO_2 en forma directa y mediante la oxidación de CO en el cobaltato de sodio (NaCoO_2), el cual posee una estructura laminar en la que los átomos de sodio se encuentran entre láminas de $(\text{CoO}_2)^{1-}$.

Dos diferentes composiciones químicas de cobaltato de sodio fueron sintetizadas por reacción en estado sólido. Ambas fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción de N_2 . La composición química de las fases se determinó por análisis elemental, indicando las siguientes composiciones: $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

La captura de CO₂ fue evaluada dinámica e isotérmicamente mediante análisis termogravimétricos, siendo el Na_{0.89}CoO_{1.95} la muestra que mostró mayores capacidades de captura de CO₂. Para elucidar el mecanismo de reacción, los productos de los análisis isotérmicos fueron reanalizados estructural y microestructuralmente por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido. Además, se realizó un análisis cinético de primer orden para determinar las constantes de velocidad de reacción superficial. Para ambos sistemas las constantes incrementaron en función de la temperatura en distintos intervalos. Estos valores se ajustaron al modelo de Eyring para obtener las entalpías de activación ΔH^\ddagger . Para el sistema Na_{0.69}CoO_{1.85}-CO₂ se encontró un valor de 72.7 kJ/mol en un intervalo de 450 a 765 °C. En el caso del sistema Na_{0.89}CoO_{1.95}-CO₂ se determinaron dos valores de ΔH^\ddagger , entre 400 y 600 °C, ΔH^\ddagger es de 48.8 kJ/mol y entre 650 y 765 °C, ΔH^\ddagger es de 52.8 kJ/mol.

Posteriormente, el proceso de oxidación de CO y consecuente quimisorción de CO₂ en el Na_{0.89}CoO_{1.95} fue evaluado mediante experimentos dinámicos e isotérmicos. En general, este cerámico pudo catalizar la reacción desde 120 y hasta 900 °C, presentando conversión total a partir de 450 °C. Se seleccionó la mejor relación flujo/masa y se realizaron distintos análisis isotérmicos. El análisis del proceso se complementó con el análisis estructural y microestructural de los productos de la reacción mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido. Finalmente, la oxidación-quimisorción de CO se estudió mediante análisis termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos. Estos resultados mostraron que el Na_{0.89}CoO_{1.95} es capaz de capturar el CO₂ producido en la reacción de oxidación de CO, desde 300 y hasta 700 °C, logrando capturar cantidades similares que en atmósferas saturadas de CO₂.

Capítulo 1. Antecedentes

En este capítulo se presenta la problemática ambiental que motiva el presente trabajo de tesis. Se analizan dos de los gases más contaminantes de la atmósfera y se propone el uso de materiales cerámicos para reducir su concentración en la ella.

1.1 La atmósfera

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea a la Tierra. Se encuentra bajo la influencia de la gravedad, la rotación de la Tierra y la radiación solar. Sus propiedades están relacionadas a su estado físico y composición química, y experimenta una variedad de procesos internos e interacciones externas que pueden mantener o alterar estas propiedades.

La atmósfera es muy delgada y se desvanece rápidamente con la altura. Alrededor del 99% de su masa total se encuentra contenida en los primeros 32 kilómetros de altitud. La atmósfera no es un sistema cerrado, pues intercambia masa y energía en sus fronteras inferior y superior. En su frontera inferior, con la superficie de la Tierra y los océanos, intercambia flujos de calor y humedad. Mientras que en su frontera superior, con el espacio, absorbe directamente una porción de la radiación emitida por el Sol.

La presión y densidad de la atmósfera decrecen con la altitud. Sin embargo, su temperatura varía con las capas verticales en que se compone la atmósfera (figura 1.1). En la tropósfera, que es la capa más cercana a la superficie terrestre y su extensión, desde la superficie, es del orden de 12 km, la temperatura decrece con la altitud, disminuyendo alrededor de 6.5 °C por cada kilómetro de altitud. Esta capa contiene alrededor del 75% de los gases en la atmósfera. En la siguiente

capa, la estratósfera (12 a 50 km de altitud), la temperatura permanece bastante constante (cercana a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) en la parte inferior, sin embargo, a partir de los 20 km de altitud, esta comienza a incrementar. La mesósfera, que comienza alrededor de los 47 km y se extiende hasta los 80 km, contiene aproximadamente el 0.1% de la atmósfera y es mucho más fría y de menor densidad que las dos anteriores. La temperatura decrece con la altitud y cae hasta el orden de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ cerca de la parte superior. La capa más alta es la termósfera, donde el aire es caliente y muy ligero. Comienza desde los 80 km de altitud y la temperatura incrementa con la altitud por ser directamente irradiada por el Sol. Sin embargo, en la parte baja, la temperatura desciende hasta $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que es la región más fría de la atmósfera.¹⁻⁵

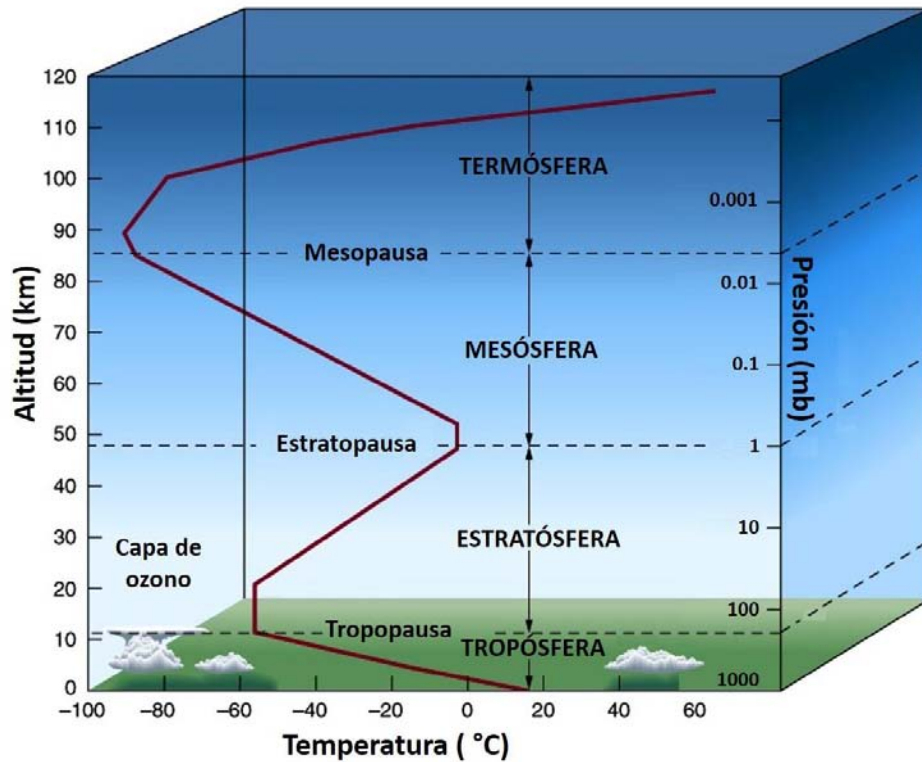


Figura 1.1.- Variación de la temperatura en las capas de la atmósfera.⁶

La estructura de la atmósfera determina la forma que esta se comporta y controla el desarrollo del clima cerca de la superficie de la Tierra.

1.1.1 Composición de la atmósfera

La atmósfera de la Tierra está compuesta principalmente por nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), argón (Ar) y vapor de agua (H_2O), los cuales constituyen el 99.6% de la atmósfera en volumen. La fracción restante incluye una multitud de gases traza en concentraciones que oscilan entre partes por millón (ppm) y partes por trillón (ppt). En la tabla 1.1 se resumen las proporciones de los principales gases atmosféricos.^{1,2}

Tabla 1.1. Concentraciones de los diferentes gases en la atmósfera.^{1,2,7}

Gas	Proporción media en volumen	Gas	Proporción media en volumen
N_2	78.1 %	O_3	0.50 ppm
O_2	20.1 %	N_2O	0.31 ppm
Ar	0.93 %	CO	0.12 ppm
H_2O (vapor)	0.50 %	NH_3	0.10 ppm
CO_2	399.96 ppm	NO_2	1 ppb
Ne	18 ppm	CCl_2F_2	480 ppt
He	5.20 ppm	CCl_3F	280 ppt
CH_4	1.70 ppm	SO_2	200 ppt
Kr	1.10 ppm	H_2S	200 ppt
H_2	0.60 ppm		

El vapor de agua atmosférico está presente en cantidades variables y reside casi en su totalidad en la tropósfera media y baja. Es, principalmente, el resultado de la evaporación de la superficie de los océanos. El vapor de agua es de gran importancia en la transferencia de radiación a través de la atmósfera, pues

absorbe y emite fuertemente en el infrarrojo, que es la región del espectro en que la Tierra irradia energía de vuelta al espacio.

La concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera está controlada por diversos procesos, como la fotosíntesis, la respiración, intercambios entre los océanos y la atmósfera y actividades antropogénicas. Su concentración es variable pues ha incrementado significativamente, principalmente, por causas antropogénicas.

El ozono (O_3) está presente principalmente en la estratósfera, donde puede presentar una concentración de hasta 10 ppm. La estratósfera contiene a la capa de ozono que absorbe la radiación ultravioleta proveniente del Sol, impidiendo que esta llegue a la superficie terrestre.

Con la altura, la atmósfera cambia su composición, disminuyendo la densidad de los gases hasta llegar a ser imperceptibles en las capas más altas de la atmósfera. Es importante resaltar que la proporción de algunos constituyentes, en especial las especies activas química o físicamente, es variable tanto en el espacio como en el tiempo. Además, los constituyentes que están presentes en concentraciones pequeñas (como H_2O , CO_2 y O_3) son muy sensibles a actividades antropogénicas.¹⁻³

1.1.2 Contaminantes del aire

La atmósfera contiene gases que, por sus altas concentraciones, representan un riesgo para el medio ambiente y los seres vivos, por lo cual son considerados como gases contaminantes. Los gases contaminantes son originados tanto por la naturaleza como por actividades antropogénicas. En la Tabla 1.2 se muestran algunos gases contaminantes de la atmósfera y sus características.

Tabla 1.2. Principales gases contaminantes de la atmósfera.^{1-3, 8-13}

Contaminante	Fuentes principales	Vida atmosférica (años)	Principales efectos en la salud y medio ambiente
CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Uso y quema de combustibles fósiles y biomasa ▪ Cambios en el uso de suelo ▪ Plantas eléctricas 	100-300	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gas de efecto invernadero
CO	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Emisiones de automóviles ▪ Combustión incompleta de sustancias orgánicas ▪ Oxidación atmosférica de hidrocarburos 	0.08-0.25	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reducción del transporte de oxígeno en la sangre
CH ₄	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Producción de gas y petróleo ▪ Agricultura ▪ Ganado 	10	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gas de efecto invernadero
Hidrocarburos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Quema de combustibles fósiles y biomasa 	0.008-10	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Afectaciones a la fauna local ▪ Posibles carcinógenos
SO ₂	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Quema de combustibles fósiles y biomasa ▪ Erupciones volcánicas ▪ Emisiones de Automóviles 	0.01	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Daño pulmonar ▪ Lluvia ácida
N ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Agricultura ▪ Quema de combustibles fósiles y biomasa ▪ Uso de automóviles 	114	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Daño pulmonar ▪ Lluvia ácida ▪ Gas de efecto invernadero
Compuestos volátiles orgánicos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Producción de gas y petróleo ▪ Emisiones de automóviles 	0.003-0.25	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cáncer ▪ Malformaciones genéticas

La naturaleza es capaz de eliminar estos contaminantes por distintos procesos, sin embargo, cuando los procesos de eliminación y emisión no se encuentran balanceados, las concentraciones de los gases contaminantes tienden a incrementar, generando problemas ambientales. Las tendencias crecientes también dependen del tiempo de vida atmosférica de los contaminantes, que es el tiempo promedio que una molécula reside en la atmósfera antes de ser removida por reacción química o deposición.¹⁴ Aunque las emisiones disminuyan o se detengan, los tiempos de vida pueden ser tan largos que solo una pequeña cantidad de contaminantes es removida anualmente.

La mayoría de los gases de traza de larga vida atmosférica son gases de efecto invernadero y tienen un impacto importante en el balance radiativo de la Tierra, la capacidad oxidativa de la atmósfera (capacidad de la atmósfera de oxidar los compuestos químicos en gases solubles en agua), la calidad del aire y consecuentemente la salud humana.

1.1.2.1 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los dos óxidos de carbono. A temperatura ambiente es un gas incoloro, inodoro y no inflamable que es soluble en agua. Sus puntos de fusión y ebullición son -55.6 y -78.5 °C, respectivamente. La molécula de CO_2 es lineal y está unida por enlaces covalentes, además, posee un peso molecular de 44.01 g/mol. Es un óxido ácido, al reaccionar con agua genera ácido carbónico H_2CO_3 , mientras que al reaccionar con alcalinos genera carbonatos.

El CO_2 se encuentra naturalmente en la atmósfera al ser un subproducto de la función celular. Forma parte del ciclo del carbono, que consiste en la circulación natural de CO_2 entre la atmósfera, los océanos, suelos, plantas y animales. Sin embargo, las actividades humanas están alterando este ciclo tanto por añadir CO_2

a la atmósfera como por alterar la habilidad de los sumideros naturales de eliminarlo de ella.

Su fuente antropogénica principal es la quema de combustibles fósiles para la producción de energía y transporte. Algunos procesos industriales como la producción de cemento y metales, así como la deforestación y el cambio de uso de suelo también son fuentes de emisión de CO₂.

A pesar de que una gran cantidad de CO₂ es absorbido por diversos ecosistemas, sus emisiones y eliminación no están en equilibrio, por lo que la concentración de CO₂ en la atmósfera ha tenido cambios considerables, tendiendo a incrementar la concentración anual media cada año. Este incremento ha sido observado desde la revolución industrial, pasando de 280 ppm en 1750 a 399.96 ppm en enero de 2015.^{2,7,9,15-19}

1.1.2.2 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) es, a temperatura ambiente, un gas incoloro, inodoro y altamente inflamable. Sus puntos de fusión y ebullición son -205 y -191.5 °C, respectivamente. Es una molécula lineal en la que el carbono se encuentra ligado al oxígeno por un triple enlace, dos covalentes y uno covalente donador. El enlace tiene una longitud de 112.8 pm.

Es un gas particularmente tóxico para todos los seres que respiran oxígeno, pues reemplaza las moléculas de O₂ en la hemoglobina, haciendo imposible el transporte de O₂ a las células y causando, consecuentemente, sofocación en un tiempo corto. Es tóxico a niveles de 1000 ppm.

El CO es uno de los óxidos de carbono que pueden formarse durante la combustión del carbono. Cuando la combustión es completa el producto es principalmente CO₂, pero cuando la combustión es incompleta (no hay oxígeno

suficiente o hay demasiado carbono) se genera CO. Por esta razón, los hornos pueden generar altas concentraciones de CO en espacios poco ventilados.

La mayor parte del CO en la atmósfera proviene de procesos de combustión. De la concentración total de CO, aproximadamente el 60% proviene de fuentes antropogénicas. Las principales fuentes antropogénicas de CO son la oxidación de gas natural, los gases de escape de los automóviles y la quema de combustibles de hidrocarburos. Las fuentes naturales del CO atmosférico incluyen volcanes (cuyos gases contienen entre 0.01 y 2% de CO) e incendios forestales. El CO contribuye indirectamente a la formación de algunos gases de efecto invernadero en la tropósfera, pues reacciona con algunos químicos que, de otra manera, destruirían el metano y el ozono. Por otra parte, el CO es un fuerte agente reductor de óxidos metálicos y tiene una afinidad notable por los metales de transición.^{1, 20-22}

1.2 Problemática ambiental

El rápido incremento de la población humana ha ocasionado cambios significativos en la superficie de la Tierra así como perturbaciones en los balances globales de los gases traza. Los cambios que han ocurrido en los últimos cientos de años no tienen precedentes y la velocidad con que han ocurrido es mucho mayor a la velocidad con que ocurrirían por ciclos naturales. Estos cambios están directamente relacionados con actividades humanas y son antinaturales e insalubres.¹

Antes de la revolución industrial los niveles de los gases contaminantes eran relativamente pequeños y las fuentes eran mayoritariamente naturales. Sin embargo, el desarrollo tecnológico ha traído consigo una contaminación atmosférica que deriva en distintos problemas ambientales. Uno de los procesos naturales que se ha visto mayormente influenciado es el efecto invernadero.

1.2.1 Efecto invernadero

El Sol emite radiación que irradia a la Tierra, cuando esta radiación llega a la atmósfera, alrededor del 6% es reflejada de vuelta al espacio por moléculas atmosféricas, cerca del 10% es reflejada de vuelta al espacio desde las superficies terrestres y oceánicas, y el 84% restante permanece en la Tierra para calentar su superficie. Para equilibrar esta energía entrante, la Tierra debe radiar, en promedio, la misma cantidad de energía de vuelta al espacio en forma de radiación térmica, la cual depende tanto de la temperatura de su superficie como de su capacidad de absorber esta radiación. La temperatura de emisión de la Tierra es de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ y por tanto emite en la región del infrarrojo. Sin embargo, esta temperatura es mucho menor a la temperatura media global de la Tierra que, durante todo el año, oscila los $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta diferencia de temperaturas se explica con el efecto invernadero, que es un proceso natural en el que algunos gases presentes en la atmósfera irradian de vuelta a la Tierra tanto la radiación que esta emite como la que recibe y refleja del Sol. Un esquema general se muestra en la Figura 1.2.

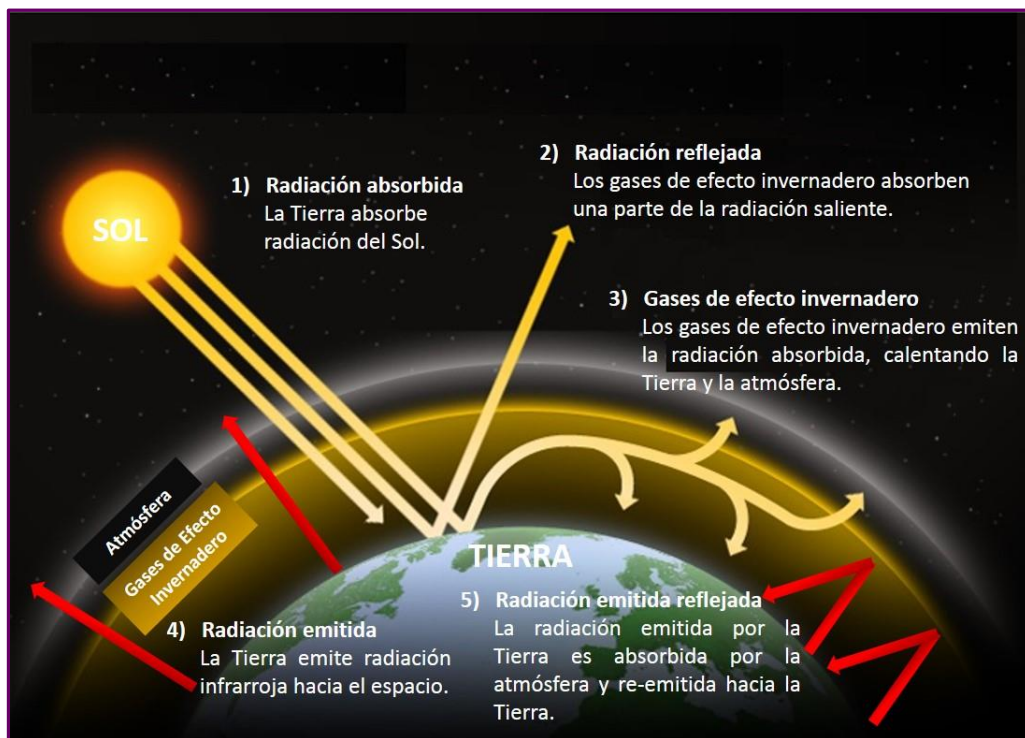


Figura 1.2. Esquema de los distintos procesos presentes en el efecto invernadero.²³

Algunas moléculas presentes en la atmósfera, como el vapor de agua y el CO_2 , tienen modos rotacionales y vibracionales fácilmente excitables por radiación infrarroja. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, son excitadas a estados vibracionales superiores de energía, este exceso de energía es transferido por colisiones a otras moléculas, ocasionando un incremento en la temperatura de la atmósfera. Así, la radiación que emana de la superficie de la Tierra es absorbida y reemitida en todas direcciones dentro de la atmósfera, por lo que esta es opaca a la radiación infrarroja. De esta manera, la radiación terrestre no es directamente radiada al espacio desde la superficie, sino que una parte es redirigida hacia la superficie de la Tierra.

Entonces, la Tierra no solo recibe la radiación solar neta, sino también la radiación infrarroja reemitida por la atmósfera. Como la superficie recibe más radiación de la que recibiría si la atmósfera no estuviera presente (o si fuese completamente transparente a la radiación infrarroja), esta incrementa su temperatura de emisión. Este es el efecto invernadero natural.

Los gases que ocasionan este efecto están presentes en pequeñas concentraciones pero juegan un papel clave en la absorción de radiación terrestre. Son conocidos como gases de efecto invernadero y los de mayor importancia son el vapor de agua, CO_2 , metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), O_3 y los clorofluorocarbonos.

No todos los componentes de la atmósfera contribuyen al efecto invernadero, pues para que puedan absorber radiación infrarroja, sus moléculas deben poder modificar su momento dipolar. De esta manera, el N_2 y O_2 , que conforman la mayor parte de la atmósfera, no absorben ni emiten radiación térmica, y por tanto no son gases de efecto invernadero. Como la concentración natural de los gases de efecto invernadero en la atmósfera es relativamente baja, son muy vulnerables a los cambios inducidos por actividades antropogénicas.^{1, 3, 24}

1.2.2 Cambio climático y calentamiento global

El efecto invernadero es un factor determinante en la temperatura media global, pues la opacidad de la atmósfera a la radiación infrarroja está determinada por la concentración de los gases de efecto invernadero presentes en ella, de tal manera que una mayor concentración de estos generará mayor absorción de radiación infrarroja y por tanto un aumento en la temperatura media global.

El vapor de agua presente en la atmósfera se origina principalmente por evaporación de la superficie oceánica, mientras que los gases de efecto invernadero directamente influenciados por actividades antropogénicas son el CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 y los clorofluorocarbonos.

El CO_2 tiene el mayor efecto en el calentamiento global, pues tiene un largo tiempo de vida y ha mostrado el mayor incremento en sus concentraciones tanto por actividades humanas como la deforestación de los bosques. Como se mencionó anteriormente, la concentración atmosférica global de CO_2 ha incrementado de un valor preindustrial de 280 a 399.9 ppm en enero 2015.¹⁹ Esta concentración excede por mucho el intervalo natural de los últimos 650 mil años, que osciló entre 180 y 300 ppm. La Figura 1.3 presenta el incremento de la concentración de CO_2 de los últimos 57 años. La velocidad de incremento de la concentración anual de CO_2 entre 1960 y 2005 es del orden de 1.4 ppm/año, mientras que en los últimos 15 años, esta velocidad ha aumentado hasta 1.9 ppm/año. Este incremento está provocando el calentamiento global de la superficie terrestre y consecuentemente cambios climáticos en la Tierra. De seguir así, y en ausencia de factores de control, las concentraciones de CO_2 podrían alcanzar hasta 560 ppm a finales del siglo presente. Estos niveles de concentración implicarían que la radiación térmica emitida de la atmósfera se originaría, en promedio, de mayor altitud y a temperaturas menores. Entonces, el equilibrio de radiación térmica se vería disminuido, pues habría más energía

entrante que saliente, y para restaurarlo, la superficie terrestre y la atmósfera baja se calentarían, elevando la temperatura media global en 1.2 °C.

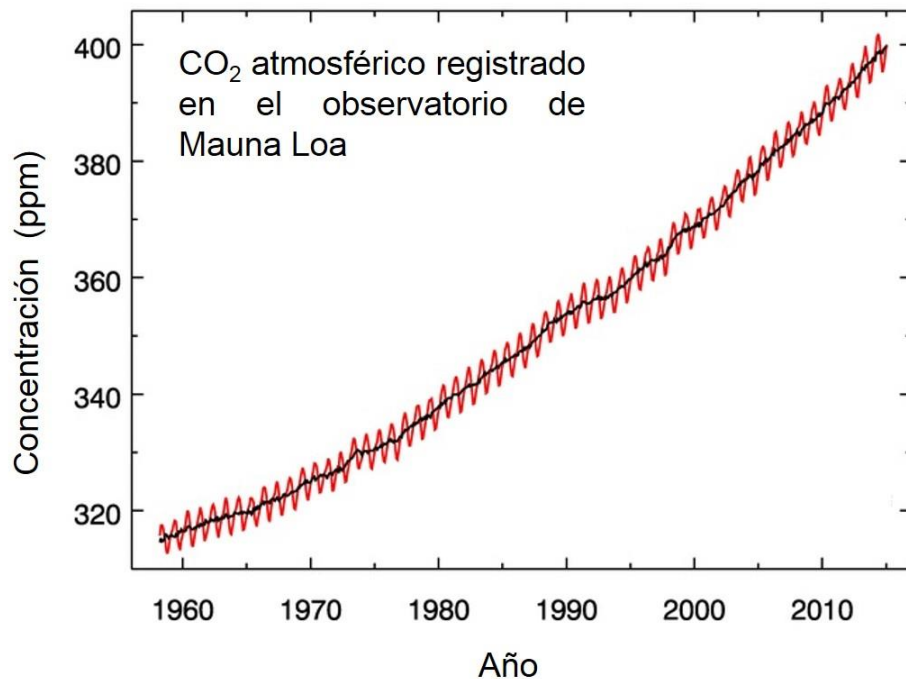


Figura 1.3. Evolución de la concentración atmosférica de CO₂. La curva roja presenta los registros medios mensuales y la curva negra los registros medios anuales.¹⁹

En realidad, muchos otros factores cambiarían, algunos contribuirían al calentamiento global mientras que otros lo reducirían. Considerando estos factores, la temperatura global media se elevaría hasta 2.5 °C en 100 años.²⁴

Durante el siglo XX, las décadas de 1980 y 1990 mostraron los años con las temperaturas más elevadas del siglo, siendo el más cálido el año de 1998. En la figura 1.4 se presenta la tendencia de la variación en la temperatura media del hemisferio norte en los últimos 1000 años, así como la variación de la temperatura media global desde 1860. Aunque algunas variaciones se originaron naturalmente, la mayor parte del calentamiento observado durante los últimos 50 años está asociada al incremento en las concentraciones de gases de efecto invernadero. Durante los últimos 100 años, ha habido un incremento de 0.6 °C, que por ser la temperatura promedio de la Tierra, representa un cambio muy grande.

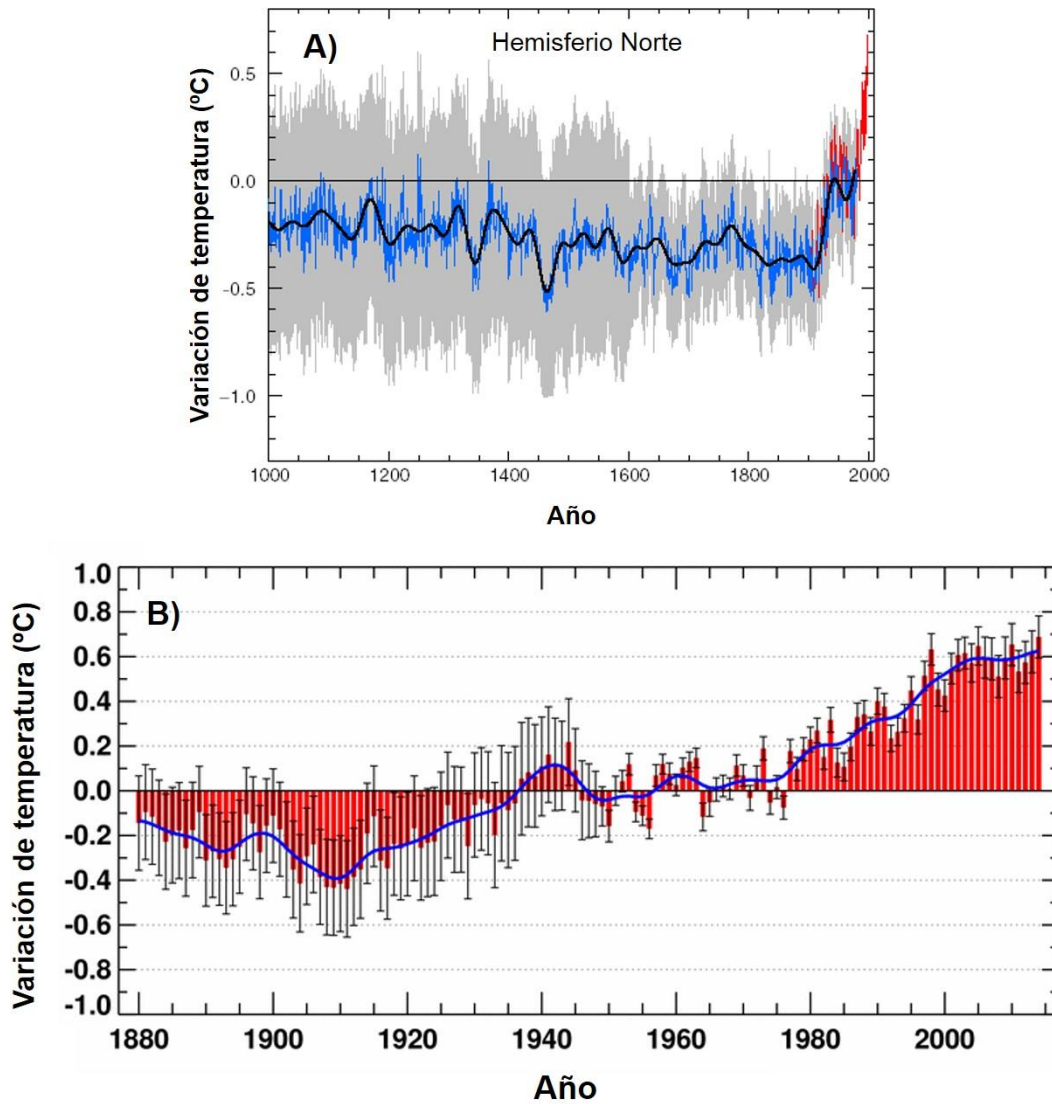


Figura 1.4. Variación de la temperatura media global de los últimos mil (A) y 130 años (B). Las barras negras indican incertidumbre. La línea azul sigue la variación en función del tiempo.^{25, 26}

Fuentes indirectas, como de muestras de hielo, proveen información para construir una historia sobre el clima en épocas pasadas. Esto ha permitido mostrar que las variaciones ocurridas en siglos pasados no están relacionadas con las causas del calentamiento observado a finales del siglo XX y principios del XXI. Esta información, junto con la obtenida de las capas de hielo polar, ha demostrado que las concentraciones de CO₂ están directamente relacionadas con la temperatura media global.^{1, 2, 9, 24}

1.3 Acciones para la reducción de emisiones de CO₂

Debido a las grandes escalas de tiempo involucradas en el desarrollo de nuevas energías y en la respuesta del clima a emisiones de CO₂, existe una urgencia para comenzar acciones que mitiguen este incremento desmesurado.

En este sentido, se han desarrollado distintos métodos para controlar y reducir la producción y emisión de CO₂ a la atmósfera. Existen principalmente cuatro métodos: el empleo de eficiencia energética, el uso de fuentes energéticas libres o reducidas de carbono, el uso de CO₂ y la captura y almacenamiento de carbono.²⁷

El empleo de eficiencia energética se refiere al uso responsable de todas las formas de energía. Las fuentes energéticas de emisión reducida o nula de CO₂ incluyen la energía solar, eólica, geotérmica, nuclear e hidrotérmica, así como el uso de biomasa. El CO₂ puede ser utilizado tanto industrialmente como en tecnologías que imiten a la naturaleza, como fotosíntesis artificial o fijación mejorada de CO₂ en biomasa acuática. Finalmente, la captura de CO₂, como su nombre lo indica, consiste en la reducción de emisiones de CO₂ a partir de la captura del CO₂ resultante de procesos industriales que llevan a cabo combustiones a gran escala.

Para que estos procesos sean efectivos, deben reducir las emisiones de CO₂ en la atmósfera así como ser económicamente viables. El CO₂ capturado está caracterizado por diferentes niveles de pureza de acuerdo a su origen y por tanto puede requerir una purificación extensa para ciertas aplicaciones. Ninguna de estas tecnologías puede proveer una solución por sí sola para reducir las emisiones de CO₂. Es la mezcla correcta de ellas la que logra la reducción en las emisiones.^{7, 27, 28}

1.4 Captura de CO₂

La captura de carbono permite el uso de fuentes fósiles con una reducción significativa de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, mitigando así el cambio climático. Como la concentración de CO₂ en la atmósfera es baja, no es práctico tratar de obtenerlo mediante su extracción del aire.¹⁷ La mayor parte se obtiene como subproducto de procesos industriales. Entre las mayores fuentes antropogénicas se encuentran las plantas de energía alimentadas por combustibles fósiles y diversos procesos industriales como la producción de cemento, de amoníaco o de hidrógeno. En conjunto, representan cerca de un tercio de las emisiones globales de CO₂.²⁹

Para capturar el CO₂ emitido por procesos industriales, es necesario separarlo de los gases de combustión. Cuando la quema de combustibles se realiza en presencia de aire, los gases de combustión contienen mezclas de N₂, CO₂, vapor de agua y otros gases. El N₂ y el CO₂ tienen tamaños similares (0.36 y 0.33 nm, respectivamente), lo que complica su separación.³⁰

La presencia de N₂ en el gas de combustión puede ser eliminada con el uso de oxígeno puro o enriquecido durante la quema de combustibles, de tal manera que el gas efluente contenga mayoritariamente CO₂ y H₂O. Una alternativa es capturar el CO₂ antes de que ocurra la combustión (precombustión), pues este no se encuentra diluido y el gas que lo contiene se encuentra, usualmente, a presión elevada. Esta captura es usualmente aplicada en plantas con sistemas de gasificación integrada en ciclo combinado. El proceso incluye la gasificación con vapor, aire u oxígeno para producir el llamado gas de síntesis (Syngas por sus siglas en inglés) compuesto por CO y H₂.^{30, 31}

Existen, en general, cuatro medios para la separación de CO₂: la destilación criogénica, membranas de purificación, absorción con líquidos y absorción con sólidos.²⁹ La destilación criogénica consiste en enfriar una mezcla de gases para

inducir un cambio de fase e inducir así la separación efectiva de los componentes.³² A pesar de ser un método ampliamente utilizado, implica altos costos energéticos. Cuando las especies a separar se encuentran en grandes concentraciones, las membranas son altamente eficientes, especialmente para la captura de CO₂ en precombustión, donde el CO₂ se encuentra relativamente concentrado (más del 15 vol%). Sin embargo, cuando la captura se realiza después de la combustión, las membranas no son las más adecuadas, pues en los gases de combustión el CO₂ es un componente menor (menos de 15 vol%). La captura en medio líquido utiliza, por lo general, soluciones acuosas de amina u otros fluidos básicos. Finalmente, los sólidos captadores de CO₂ son usualmente empleados en procesos cíclicos de adsorción y desorción, donde la desorción es inducida por cambios en la presión o temperatura.²⁹

1.5 Captura de CO₂ en sólidos

En lo sólidos, la captura selectiva de CO₂ está asociada a procesos débiles de fisisorción o interacciones fuertes de quimisorción.²⁹ Cuando un átomo o molécula de un gas colisiona con la superficie de un material sólido, esta puede o no quedar retenida en la superficie. Cuando la molécula no es retenida, las interacciones entre esta y la superficie son colisiones elásticas o inelásticas. En cambio, cuando la molécula es retenida en la superficie pueden ocurrir dos tipos de interacciones, una adsorción física (fisisorción) o una quimisorción, que es más fuerte que la primera y resulta en la formación de enlaces químicos entre la molécula y la superficie. El átomo o molécula adsorbido en la superficie se denomina adsorbato y la superficie adsorbente se denomina adsorbente o sustrato.³³

1.5.1 Fisisorción

La fisisorción involucra el equilibrio entre una fuerza débil de atracción (entre la superficie y el adsorbato) y una fuerza de repulsión asociada al contacto cercano. Las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del material por fuerzas de van der Waals, por lo que es una interacción débil. Esta característica se asocia al hecho de que la molécula mantenga su identidad, pues la interacción no es lo suficientemente fuerte para romper el enlace. Como la fisisorción es no específica, cualquier átomo o molécula puede adsorberse en una superficie bajo las condiciones adecuadas de presión y temperatura. Cabe mencionar que la fisisorción se produce en multicapas.^{33, 34}

1.5.2 Quimisorción

Este proceso presenta la formación de enlaces químicos fuertes entre el material y el adsorbato. Los enlaces formados pueden ser iónicos o covalentes, por lo que es una interacción más fuerte que la fisisorción. La hidroxilación y carbonatación en materiales cerámicos son ejemplos de quimisorción. La quimisorción no disociativa se presenta cuando la molécula adsorbida mantiene sus enlaces interatómicos. Un ejemplo de ella es la adsorción de CO en superficies de cobre. En contraparte, en la quimisorción disociativa la molécula adsorbida no mantiene la misma estructura electrónica que en la fase gaseosa. La adsorción disociativa de H₂ u O₂ en la superficie de un metal son un par de ejemplos. Cabe mencionar que la quimisorción es selectiva.^{33, 34}

1.6 Materiales utilizados para la captura de CO₂

Muchos materiales han sido estudiados como posibles captadores de CO₂, entre los cuales destacan las zeolitas, materiales orgánicos, minerales, polímeros, óxidos y

cerámicos, entre otros. Todos estos materiales presentan ventajas y desventajas para el proceso de captura de CO₂.^{29,30} En la figura 1.5 se presentan los intervalos de temperatura y las capacidades de captura de CO₂ para distintos materiales bajo condiciones de presión atmosférica. Las zeolitas, carbonos activados y materiales orgánicos capturan en un limitado intervalo de temperaturas, entre 200 y 400 °C, sin embargo presentan buena capacidad de captura. Las hidrotalcitas, aunque capturan CO₂ en amplio intervalo de temperaturas, su capacidad no sobrepasa los 2 mmol/g. Los óxidos de calcio son los que presentan la mayor capacidad de captura y un amplio intervalo de temperatura. El problema de estos materiales es la disminución de capacidad que presentan durante ciclos de sorción-desorción. Los cerámicos alcalinos también capturan en amplios intervalos de temperatura y su capacidad es comparable a la de los óxidos de calcio.

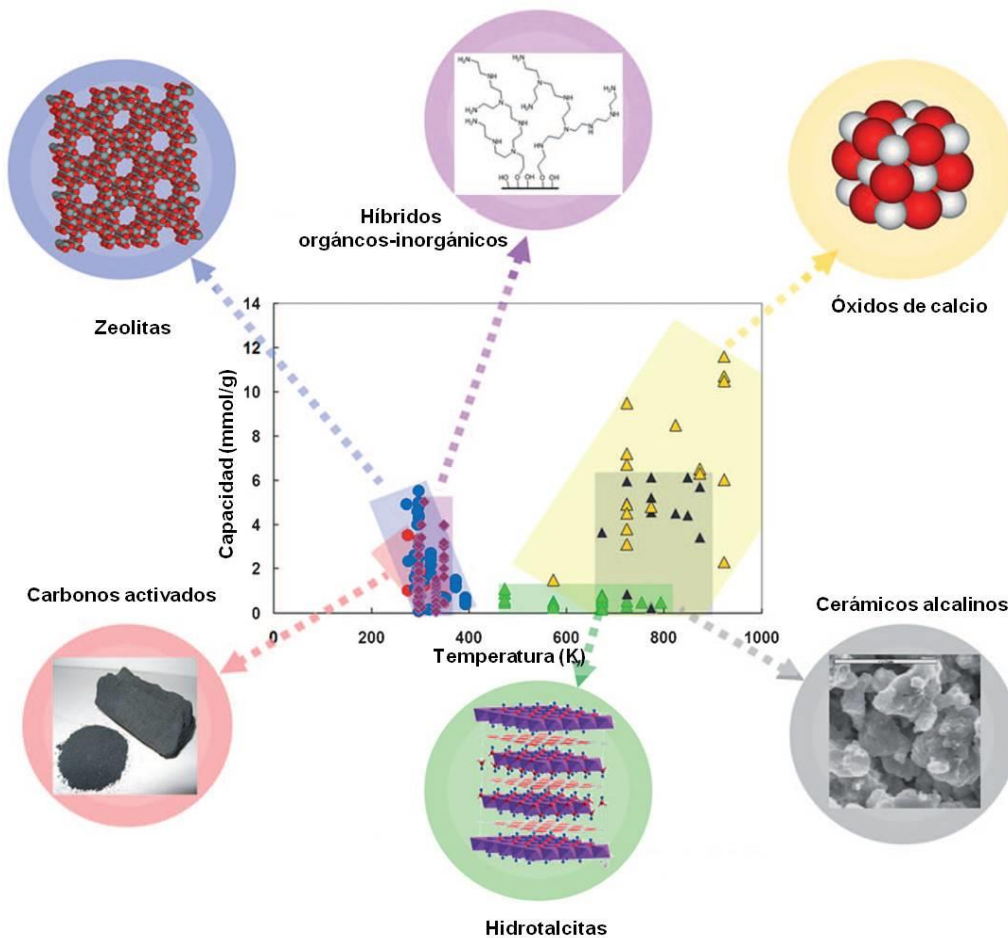


Figura 1.5. Comparación de los intervalos de temperatura y capacidades de captura entre distintos sólidos captore.²⁹

Además de estos materiales, recientemente se ha investigado el uso de estructuras metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) como captores de CO₂.³⁵ Los MOFs son materiales que consisten, generalmente, de redes híbridas tridimensionales orgánico-inorgánicas, formadas por enlaces metal-ligando. Hasta ahora, en los MOFs considerados para captura de CO₂, la capacidad de captura disminuye con el incremento de la temperatura, presentando bajas capacidades a temperaturas mayores de 30 °C así como a bajas presiones parciales.²⁹ En la tabla 1.3 se presenta una comparación entre algunos de los materiales utilizados para la captura de CO₂.

Tabla 1.3. Comparación de propiedades de captura entre distintos materiales captadores de CO₂.³⁰

Material	Intervalo de temperatura (°C)	Estabilidad Térmica	Eficiencia	Posibilidad de trabajar en ciclos	Condiciones o efectos de la captura
Cerámicos alcalinos	120-650	Buena	Buena	Posible	---
Óxidos alcalinotérreos	120-450	Buena	Buena	Posible	Incremento de volumen
Zeolitas	150-400	Regular	Pobre	Posible	Altas presiones
Hidrotalcitas	≤ 300	Pobre	Regular	Posible	---
Cal sodada	150-400	Buena	Excelente	No posible	---
Membranas poliméricas	≤ 200	Pobre	Buena	Posible	No selectivas
Aminas	≤ 200	Pobre	Excelente	Posible	Medio acuoso
Perovskitas	200-550	Excelente	Pobre	No posible	---

Cabe mencionar que otro de los problemas asociados a la captura de CO₂ son las altas temperaturas de los gases de combustión, que pueden oscilar desde los 180 hasta los 1500 °C,³⁶ pues para que muchos métodos de captura puedan ser aplicados, los gases necesitan ser enfriados primero.

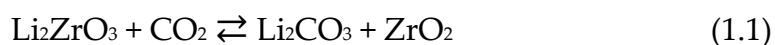
De esta manera, para que un material sea un buen candidato como captor químico de CO₂, debe cumplir las siguientes propiedades:³⁰

- ❖ Alta selectividad y capacidad de captura de CO₂ a altas temperaturas.
- ❖ Cinética de sorción-desorción de CO₂ adecuada.
- ❖ Buena ciclabilidad para el proceso de sorción-desorción.
- ❖ Estabilidad en distintas condiciones de presión, humedad, etc.

Los materiales que han demostrado cubrir estas propiedades, con ciertas limitaciones, son los cerámicos alcalinos, que presentan reactividades similares o mejores que los óxidos alcalinotérreos.³⁰

1.7 Cerámicos alcalinos para la captura de CO₂

Los cerámicos alcalinos pueden ser definidos como un óxido de metal binario, donde al menos uno de los metales es alcalino.³⁰ El primer cerámico alcalino en mostrar altas capacidades de captura de CO₂ a altas temperaturas fue el Li₂ZrO₃, reportado por Nakawaga y Ohashi en 1998.³⁷ La reacción de captura entre el Li₂ZrO₃ y el CO₂ da lugar a la formación de carbonato de litio (Li₂CO₃) y óxido de zirconio (ZrO₂):



El Li_2ZrO_3 es capaz de capturar CO_2 efectivamente entre 400 y 590 °C, con la reacción anterior siendo reversible después de 700 °C. Además presenta mayor selectividad en la captura de CO_2 que otros óxidos alcalinotérreos, así como un mucho menor incremento de volumen durante la captura (solo 34 %).³⁷ En el intervalo de captura del Li_2ZrO_3 , los gases de combustión, como el CO_2 , no necesitan ser enfriados, además el Li_2ZrO_3 es reciclable.

Desde entonces tanto el Li_2ZrO_3 como otros materiales cerámicos han sido estudiados como posibles captadores de CO_2 , entre los que destacan los zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$),^{37,38} silicatos de sodio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3)³⁹ y zirconatos de sodio (Na_2ZrO_3).⁴⁰ Así como cuprato de litio (Li_2CuO_2),⁴¹ ferrita de litio (LiFeO_2),⁴² titanato de sodio y litio (Li_4TiO_4 , Na_2TiO_3),^{39,43} aluminatos de litio (Li_5AlO_4 y LiAlO_2)⁴⁴ y algunas de sus soluciones sólidas, como $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$,⁴⁵ $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$,⁴⁶ $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$,⁴⁷ entre otros, que han sido estudiados en menor amplitud. Entre estos materiales, el ortotitanato y aluminato de litio (Li_4TiO_4 , Li_5AlO_4) han demostrado excelentes propiedades para la captura de CO_2 . El primero logra alcanzar hasta el 95% de eficiencia de captura (definida como la razón de la captura máxima experimental y la captura teórica máxima).³⁹ El Li_5AlO_4 presenta la mejor capacidad teórica de absorción al presentar una razón molar Li/Al grande.⁴⁴

Los cerámicos alcalinos pueden ser regenerados mediante ciclos de sorción-desorción (ciclabilidad), es decir, una vez que el CO_2 ha sido capturado, se cambia a un flujo de un gas inerte y se incrementa la temperatura, generando la desorción del CO_2 y la regeneración del cerámico. Finalmente, se hace fluir CO_2 nuevamente y se ajusta la temperatura de captura. La ciclabilidad de cada cerámico es distinta y su capacidad de captura puede mantenerse, disminuir o incrementar después de varios ciclos. Estos comportamientos se asocian a una alta estabilidad en el proceso de adsorción-desorción, descomposición del material y un incremento del área superficial, respectivamente.

1.7.1 Mecanismo de reacción

La reacción de quimisorción de CO_2 en los cerámicos alcalinos es una reacción ácido-base, pues el CO_2 es una molécula ácida y los cerámicos alcalinos son altamente básicos. El mecanismo de reacción propuesto para la reacción de quimisorción se divide en dos etapas, que dependen de la temperatura de captura, micrométrica y atómica.³⁰ En la figura 1.6 se muestra un diagrama del mecanismo, utilizando al Li_2ZrO_3 como ejemplo.

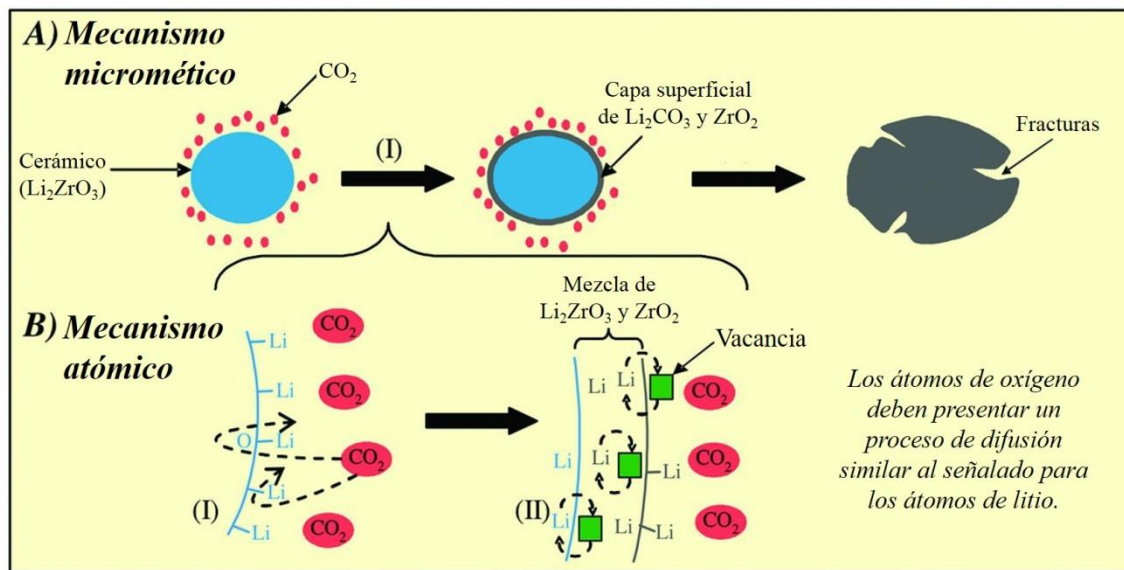


Figura 1.6 Mecanismo de la reacción de captura de CO_2 en los materiales cerámicos alcalino.³⁰

Inicialmente, las partículas del material cerámico reaccionan superficialmente con el CO_2 , formándose una capa de carbonato (carbonato del metal alcalino) y de óxido (del otro metal componente del cerámico). La formación de esta capa induce fracturas en la superficie debido a los cambios volumétricos generados por la capa de carbonato y óxido, las cuales permiten que haya más superficie del cerámico para reaccionar con el CO_2 .

Una vez saturada la superficie con la capa externa de carbonatos y óxidos, los átomos del metal alcalino comienzan a difundirse hacia la superficie de las partículas por medio de vacancias en la capa de carbonato, generadas por el

incremento de la temperatura. Las vacancias y los átomos intercambian posiciones hasta que estos últimos logran llegar a la superficie de la partícula para seguir reaccionando con el CO_2 , incrementado así la capa de carbonato y óxido. Además, de los átomos del metal alcalino, también una fracción de átomos de oxígeno se difunden hacia la superficie para completar el proceso de carbonatación.

Es por este mecanismo atómico que la generación de vacancias en los materiales captadores de CO_2 mejora la difusión de los átomos y por tanto su reactividad.

Asociados a estos dos mecanismos, se han reportado parámetros cinéticos asociados a la cinética de reacción superficial y la de difusión. Las constantes cinéticas de reacción superficial reportadas para distintos materiales cerámicos son al menos un orden de magnitud mayores a las constantes asociadas al proceso de difusión.^{40, 44, 48, 49} Entonces, el paso limitante en la captura de CO_2 en los cerámicos alcalinos son los procesos de difusión.

1.7.2 Modificaciones en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de CO_2

Los cerámicos alcalinos presentan tres problemas principales: los procesos de regeneración no son siempre posibles, los materiales son muy reactivos y por tanto altamente inestables, y la mayoría de los materiales sufren expansiones volumétricas grandes durante el proceso de captura. Para mejorar estas características, se han realizado modificaciones químicas y físicas a algunos de los cerámicos captadores de CO_2 . Al modificar estas propiedades, su cinética, eficiencia e intervalo de temperatura de captura pueden ser mejorados o modificados.³⁰

Las modificaciones físicas incluyen el cambio en el tamaño de partícula y la síntesis de materiales porosos. Cuando el área superficial del cerámico es

incrementada, la mayor parte de los átomos del metal alcalino y de oxígeno se localizan en la superficie de la partícula, aumentando así la reactividad del cerámico con el CO₂. Al mismo tiempo, se disminuye importantemente el proceso de difusión, que es el paso limitante para estos cerámicos. Algunos de los materiales captadores para los cuales se ha hecho un estudio en el que el tamaño de partícula es disminuido son el Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃.^{48, 50-52} En todos los casos, la eficiencia en la captura de CO₂ se vio mejorada. Para el Li₂ZrO₃ la eficiencia incrementa de 11 a 48% disminuyendo el tamaño de partícula de 1 μm a 10 nm.⁵⁰ El Li₄SiO₄ puede capturar hasta 4% en peso de CO₂ con un área superficial de 0.4 m²/g, pero al incrementar el área a 4.9 m²/g, se logra capturar hasta 8.2% en peso.⁵³ Así mismo, la reducción del tamaño de partícula reduce la estabilidad térmica del cerámico, principalmente por que el elemento alcalino (Li, Na o K) tiende a sublimar a altas temperaturas, reduciendo la capacidad de captura. Este problema se puede solucionar con materiales porosos, que presentan buena estabilidad térmica y química así como grandes áreas superficiales.³⁰

Entre las modificaciones químicas, destacan la sustitución del metal alcalino y la síntesis de soluciones sólidas. En el Li₂ZrO₃, por ejemplo, la sustitución de Li por Na mejora las capacidades de absorción.⁴⁰ El Na₂ZrO₃ es capaz de capturar CO₂ incluso a temperatura ambiente, además, mientras la quimisorción superficial y volumétrica de CO₂ se presentan en conjunto y a temperaturas mayores de 400 °C para el Li₂ZrO₃, en el Na₂ZrO₃ estos procesos ocurren a distintas temperaturas, lo cual supone que tiene una mayor reactividad. Estas diferencias pueden estar atribuidas a las estructuras cristalinas de estos zirconatos. En el Li₂ZrO₃, los átomos de litio se encuentran entre canales angostos de Zr y O, en contraste, los átomos de sodio del Na₂ZrO₃ se encuentran entre capas de (ZrO₃)²⁻, facilitando así la difusión de los átomos de Na en el material.³⁰ Por otra parte, al dopar los cerámicos captadores de CO₂, su estructura cristalina se modifica puntualmente y se pueden generar fases secundarias, además en algunos casos, los átomos con

que se dopa se localizan en la superficie del material. Estas variaciones pueden mejorar algunas de las propiedades, como la cinética de quimisorción, el intervalo de temperatura de captura y la eficiencia.

No solo el cerámico puede ser modificado, pues se ha reportado que la adición de vapor de agua durante el proceso de captura de CO₂ mejora notablemente la captura de CO₂ a bajas temperaturas por la afinidad del agua con el cerámico.⁵⁴ La presencia de H₂O produce una especie de disolución de la capa de carbonatos formada, promoviendo la absorción del CO₂ en el volumen del material.^{30,54} Entre los materiales que han sido estudiados en esta modalidad, destacan los silicatos de litio.⁵⁴

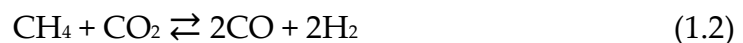
1.7.3 Aplicaciones de la captura de CO₂ en cerámicos alcalinos

Las dos principales aplicaciones para la captura de CO₂ en cerámicos alcalinos son la separación de CO₂ por membranas y los procesos de reformado de hidrocarburos para la obtención de H₂.³⁰

La mayoría de las membranas trabajan en temperaturas del orden de 200 °C. Las membranas producidas de cerámicos alcalinos representan una opción para la separación selectiva de CO₂ a mayores temperaturas.^{30,55}

1.7.4 Reformado de metano

Actualmente, la mayor parte del H₂ utilizado como combustible, es generado por el reformado de metano:⁵⁶



Este gas de síntesis puede ser utilizado en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC por sus siglas en inglés). Sin embargo, la

presencia de CO (cuya concentración oscila entre 0.5 y 2 vol%) es indeseable, ya que produce envenenamiento de los electrodos de la celda, que son usualmente de Pt.⁵⁷⁻⁵⁹

Para separar selectivamente los gases producidos y poder utilizar el H₂ como combustible, se han desarrollado distintos métodos para la eliminación de CO, como difusión selectiva, adsorción por presión oscilante y metanización de CO. Sin embargo la conversión de CO a CO₂ es uno de los métodos más prometedores y rentables (económicamente) para la eliminación del CO de los gases de reformado.⁵⁷ El CO₂ generado puede ser capturado por cerámicos alcalinos que capturen eficientemente en el intervalo de temperaturas en que es generado el H₂.³⁰

Entre los métodos de conversión de CO en CO₂ destacan la reacción de desplazamiento de vapor de agua (water-gas shift reaction):



y la oxidación preferencial de CO, que consiste en la oxidación catalítica de CO, utilizando O₂, en la presencia de altas concentraciones de H₂.⁵⁸ Para efectos de este trabajo de investigación, solo se presentarán los antecedentes relacionados con la oxidación catalítica de CO.

1.8 Oxidación catalítica de monóxido de carbono

La ecuación 1.4 presenta la reacción de oxidación de CO:



Esta reacción es termodinámicamente favorable, con una energía libre de formación de CO₂ de -283 kJ/mol. En fase gaseosa, la reacción no es espontánea debido a la alta energía de disociación del O₂ (~489.7 kJ/mol). Sin embargo, el O₂

puede ser disociado en la superficie de ciertos metales de transición, de tal manera que los átomos de oxígeno adsorbidos pueden reaccionar con el CO para formar CO₂.⁶⁰

Muchos materiales han sido estudiados como catalizadores de la reacción de oxidación en amplios intervalos de temperatura, desde -80 hasta 800 °C.⁶¹⁻⁶⁵ Entre estos materiales destacan algunos metales de transición y metales nobles soportados así como óxidos de metales de transición, como óxido de cobre (CuO),⁶⁶ óxido de cobalto (Co₃O₄), óxido de manganeso (MnO₂), óxido de níquel (NiO),⁶² manganato de cobre (CuMnO_x),⁶³ y óxido de hierro (FeO),⁶⁴ entre otros. Muchos de estos materiales sufren pérdida de la actividad catalítica debido a contaminación, pues presentan depósito de carbono en la superficie del catalizador.^{61, 67-71}

Para que un catalizador sea eficiente, debe exhibir ciertas características, incluyendo:⁵⁷

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

Con el propósito de mejorar estas características, se han realizado modificaciones a algunos catalizadores de la reacción de oxidación, entre los que destacan la adición de un soporte, la síntesis de soluciones sólidas y de materiales porosos, la variación del área superficial, entre otros. Entre estos materiales se encuentran óxidos de cobre (CuO_x) soportados en óxido de silicio, titanio o aluminio (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃),⁷² paladio soportado en óxido de hierro o cobalto (Fe₃O₄, Co₃O₄),⁷³ oro

soportado en Co_3O_4 y las soluciones sólidas $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ y $\text{CuO-Ce}_{0.5-x/2}\text{Zr}_{0.5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$.⁵⁸

Por otra parte, el oro soportado en óxido de titanio (Au/TiO_2) es el catalizador que presenta las mayores actividades catalíticas para la oxidación de CO a bajas temperaturas, siendo capaz de catalizar la reacción desde $-10\text{ }^\circ\text{C}$, dependiendo del método de síntesis y las condiciones de la reacción.⁷⁴⁻⁷⁸ Además, el uso de óxidos binarios o el dopaje con otros metales en el soporte de TiO_2 , incrementa la actividad catalítica y mejora la estabilidad del catalizador, como en el Au/In-TiO_2 y el Au/Y-TiO_2 .^{79, 80}

1.8.1 Mecanismo de reacción de la oxidación de CO

La reacción de oxidación de CO presenta un mecanismo de reacción complejo que depende de muchos factores, como la temperatura, la concentración de los gases y el material utilizado, entre otros. Existen dos posibles mecanismos de reacción para la oxidación de CO.⁶⁰

El primer mecanismo es el de Langmuir-Hinshelwood, en el que todos los reactivos de la reacción son adsorbidos químicamente en la superficie antes de reaccionar. Este modelo considera los siguientes aspectos:³³

- i) La reacción en la superficie es el paso determinante de la velocidad de reacción.
- ii) La isoterma de Langmuir puede ser aplicada a todos los gases de la reacción.
- iii) Los adsorbatos compiten por los mismos sitios superficiales.

En este mecanismo, el O_2 se adsorbe disociativamente en la superficie del material, y toma dos sitios vacantes de la superficie. La distancia entre átomos vecinos de oxígeno es mayor que entre las moléculas de CO en condiciones de

saturación. De esta manera, es más fácil encontrar sitios vacantes para la adsorción de CO en una superficie precubierta de átomos de oxígeno adsorbidos (incluso en condiciones de saturación), que encontrar dos sitios vecinos vacantes para la adsorción disociativa de O₂ en una superficie precubierta de CO.

Una vez que las dos especies reactivas son adsorbidas, reaccionan en la superficie del material para producir CO₂, que es desorbido fácilmente de la superficie. En condiciones de ultra alto vacío, altas presiones parciales y condiciones ricas en oxígeno, este es el mecanismo de reacción.

Como el CO es capaz de formar capas densas en la superficie del material que inhiben la adsorción disociativa del O₂,³³ el paso limitante de la reacción es la adsorción disociativa de O₂ en los sitios vacantes. De esta manera, el incremento en la presión parcial de O₂ incrementa la velocidad de reacción, pues se disminuye la cantidad de CO que puede ser adsorbido por la superficie.⁵⁷ El incremento en la velocidad de reacción está asociado a la formación de óxidos superficiales como la fase altamente activa. Este comportamiento se ha reportado para distintos óxidos de metales de transición.^{61, 72, 81, 82}

El segundo mecanismo es el de Eley-Rideal, donde la molécula de CO en fase gas reacciona directamente con los átomos de oxígeno adsorbidos para formar CO₂ adsorbido que posteriormente se desorbe.⁶⁰

Cabe mencionar que por arriba de una temperatura crítica, la reacción de oxidación puede convertirse en autosostenida, esta temperatura es conocida como temperatura de ignición y decrece con el incremento de la razón O₂/CO, además de depender del material utilizado.⁶⁰

1.8.2. Óxido de cobalto como catalizador de la oxidación de CO

Se ha demostrado que los óxidos de metales de transición, individuales y mixtos, pueden tener excelentes actividades catalíticas en la oxidación de CO.⁸³ Entre estos óxidos, el óxido de cobalto (Co_3O_4) es el mejor para la oxidación de CO.⁸⁴ El Co_3O_4 tiene una estructura tipo espinela (figura 1.7) con Co^{3+} y Co^{2+} en sitios de coordinación octaédrica y tetraédrica, respectivamente.⁸⁴ Se ha reportado, experimental y teóricamente,⁸⁵⁻⁸⁷ que la molécula de CO interacciona preferentemente con el catión Co^{3+} , por lo que es considerado como el sitio activo para la oxidación de CO, mientras que el Co^{2+} es casi inactivo.⁶²

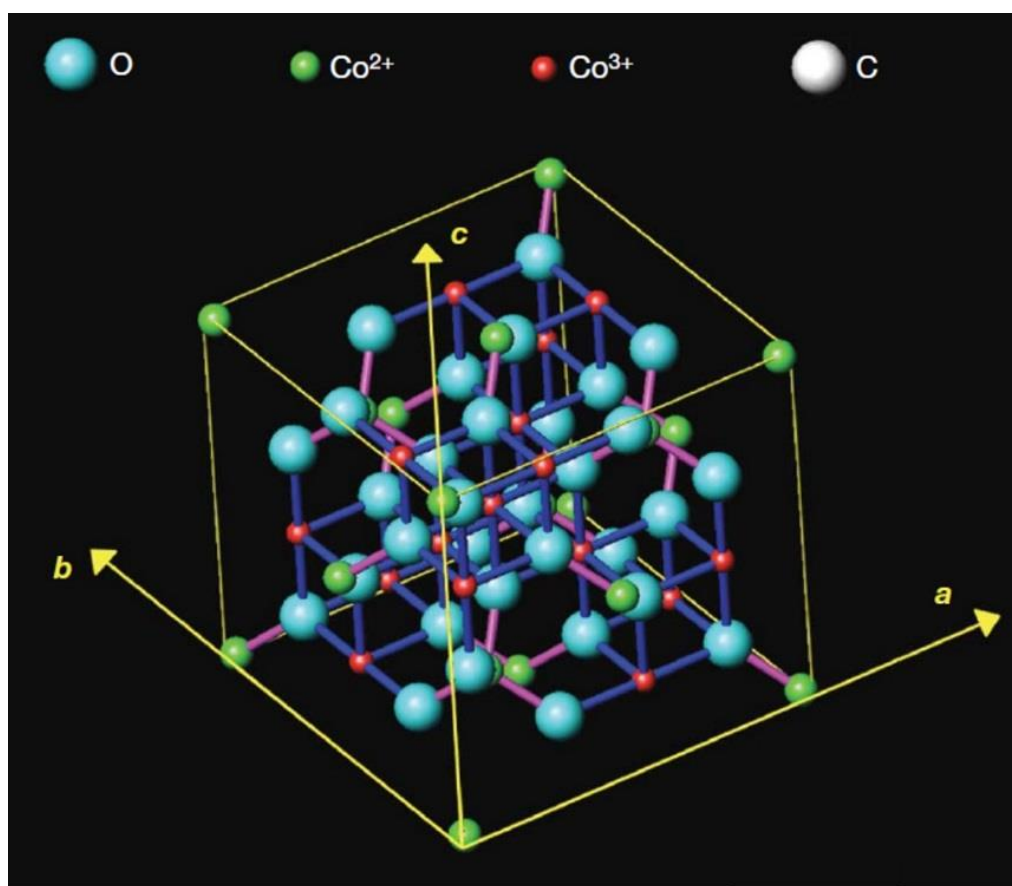


Figura 1.7. Estructura cristalina del Co_3O_4 .⁶²

La oxidación del CO adsorbido tiene lugar con la sustracción del oxígeno superficial coordinado a los cationes Co^{3+} . Posteriormente el sitio de cobalto

reducido, que puede ser un catión Co^{2+} con una posición vecina vacante, es oxidado por el oxígeno en fase gas al catión Co^{3+} .⁶²

La velocidad de reacción de la oxidación de CO en el Co_3O_4 depende de la morfología de éste, pues la cantidad de sitios catalíticamente activos está en función de la morfología del óxido.^{62, 83, 88-92}

Se ha reportado que el Co_3O_4 puede catalizar la oxidación de CO desde -77 y hasta 260 °C, según su morfología, teniendo áreas superficiales que, por lo general, superan los 100 m^2/g .^{93, 92, 84}

En general el Co_3O_4 presenta dos desventajas. Cuando es sintetizado en forma de polvo, se aglomera, dificultando la recuperación y estabilidad durante la reacción, de tal manera que la conversión de CO puede caer hasta el 20% después de una hora.^{88, 90} Además a temperaturas mayores a 900 °C, pierde O_2 y forma CoO , que es un óxido menos activo para la oxidación de CO.⁹⁴

1.9 Cobaltato de sodio

El primer reporte del sistema sodio-cobalto-oxígeno fue realizado por Fouassier y colaboradores en 1973.⁹⁵ Las fases de cobaltato de sodio con fórmula Na_xCoO_2 , consisten de planos de CoO_2 , con cada átomo de Co coordinado por seis átomos de oxígeno. Entre los planos de $(\text{CoO}_2)^{1-}$, se distribuyen los átomos de sodio, los cuales se encuentran débilmente enlazados y por tanto son altamente móviles. En la figura 1.8 se presenta la estructura cristalina de las fases de Na_xCoO_2 .^{95, 96}

La capa de sodios, es altamente defectuosa, lo cual genera vacancias aniónicas y catiónicas en el material.⁹⁷ Las estructuras de las diferentes fases difieren entre sí por la secuencia de apilamiento de las capas de CoO_2 y por las distorsiones introducidas por el ordenamiento de las vacancias entre las capas de sodio.

En general, las fases con alto contenido de sodio presentan coordinación octaédrica respecto a éste, y las de menor contenido presentan coordinación prismática trigonal, sin embargo algunas fases pueden encontrarse en ambas coordinaciones.

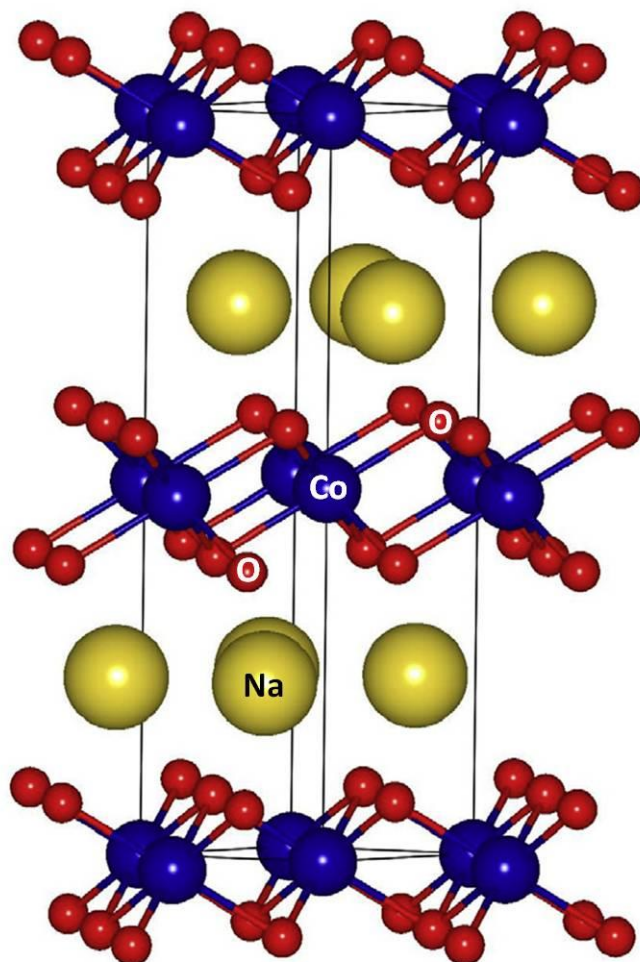


Figura 1.8. Estructura cristalina de las fases de Na_xCoO_2 . Los átomos de sodio, cobalto y oxígeno se representan en amarillo, azul y rojo, respectivamente.⁹⁶

En la tabla 1.4 se presenta un resumen de los distintos parámetros de celda asociados a diferentes fases de cobaltato de sodio.⁹⁸

Tabla 1.4. Estructuras asociadas a las diferentes fases de cobaltato de sodio.⁹⁸

Composición	Estructura	Parámetros de red (Å)		
		a	b	c
Na _{0.52} CoO ₂	Monoclínica	4.84	2.83	5.71
Na _{0.53} CoO ₂	Hexagonal	2.84	--	10.81
Na _{0.55} CoO	Ortorrónica	2.83	4.84	16.53
Na _{0.7} CoO ₂	Hexagonal	2.83	--	10.82
Na _{0.72} CoO ₂	Hexagonal	2.83	--	10.88
Na _{0.74} CoO ₂	Hexagonal	2.84	--	10.81
α' -Na _{0.75} CoO ₂	Monoclínica	4.89	2.87	5.77
Na _{0.82} CoO ₂	Ortorrónica	4.87	2.81	5.75
Na _{0.90} CoO ₂	Ortorrónica	4.54	2.83	5.79
Na _{0.90} CoO ₂	Hexagonal	2.88	--	15.58
Na _{0.95} CoO ₂	Ortorrónica	4.88	2.86	5.77
NaCoO ₂	Ortorrónica	4.99	2.88	6.17
NaCoO ₂	Hexagonal	2.88	--	15.58

Entre las principales aplicaciones del Na_xCoO₂ destaca su uso como material catódico en baterías recargables^{99, 100} y como material termoeléctrico.¹⁰¹ Además, la fase estequiométrica presenta propiedades semiconductoras.^{102, 103} Por otra parte, los estudios enfocados en la síntesis del material muestran morfologías planares de hojuelas hexagonales.¹⁰⁴

Otros cerámicos alcalinos con estructuras planares similares, como el Na₂ZrO₃, han sido analizados como posible captadores de CO₂ mostrando buenas eficiencias de captura. En estos materiales, el elemento alcalino se difunde fácilmente,

mejorando el proceso de quimisorción de CO_2 .^{40, 43} Por esta razón, la estructura planar del cobaltato de sodio podría mejorar la difusión del sodio durante los procesos de quimisorción de CO_2 .

Por otra parte, en atmósferas oxidantes el material no muestra envenenamiento durante largos tiempos,⁹⁸ además, el hecho de que contenga cobalto, puede generar altas actividades catalíticas para la reacción de oxidación, como se ha visto en otros materiales con cobalto.^{62, 72, 73}

1.10 Planteamiento de trabajo de tesis

El cobaltato de sodio no ha sido previamente estudiado como captor de CO_2 , sin embargo su estructura y composición, similar a la de otros cerámicos alcalinos previamente estudiados, pueden favorecer la reacción. Por lo tanto, es de interés realizar un estudio detallado sobre la captura de CO_2 en este material. Por otra parte, la oxidación de CO ha sido ampliamente estudiada con materiales que contienen metales de transición. En particular, los óxidos de cobalto han presentado resultados favorables en amplios intervalos de temperatura (desde -80 hasta 600 °C).^{65, 100} Sin embargo, requieren de grandes áreas superficiales, lo que complica su síntesis.

De esta manera, se propone la síntesis de un material bifuncional que pueda catalizar la oxidación de CO y consecuentemente quimisorberlo como CO_2 .

1.11 Hipótesis

La estructura del cobaltato de sodio favorecerá la difusión de los átomos de sodio en el cerámico, por lo que la captura de CO_2 será altamente dependiente de los procesos de difusión. Además, la presencia de sodio y cobalto favorecerán la captura de CO_2 y la oxidación-quimisorción de CO, respectivamente.

1.12 Objetivos

Generales

- ❖ Estudiar la reactividad del cobaltato de sodio a altas temperaturas (entre 30 y 900 °C) en un flujo de dióxido de carbono.
- ❖ Estudiar la oxidación de monóxido de carbono a altas temperaturas utilizando cobaltato de sodio como catalizador.
- ❖ Estudiar la bifuncionalidad del cobaltato de sodio como catalizador de la oxidación de CO y captor del CO₂ generado.

Particulares

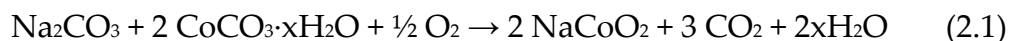
- ❖ Sintetizar el cobaltato de sodio por el método de reacción en estado sólido.
- ❖ Caracterizar estructural y microestructural el cerámico sintetizado por difracción de rayos X, análisis elemental, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido.
- ❖ Realizar estudios termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos, para estudiar la captura de CO₂ en el cobaltato de sodio.
- ❖ Caracterizar los productos de la captura de CO₂ por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido.
- ❖ Realizar estudios dinámicos e isotérmicos de la oxidación de CO para estudiar el cobaltato de sodio como catalizador de la reacción.
- ❖ Caracterizar los productos de la oxidación de CO por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido.

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para la síntesis y caracterización, estructural y microestructural, del NaCoO₂. Además se describen los parámetros utilizados en cada equipo, para evaluar la captura de CO₂ y la oxidación catalítica de CO.

2.1 Síntesis del NaCoO₂

En este trabajo, el NaCoO₂ fue sintetizado por reacción en estado sólido utilizando como reactivos carbonato de sodio (Na₂CO₃, Aldrich 99.9% de pureza) y carbonato de cobalto hidratado (CoCO₃·xH₂O, Aldrich 99.99% de pureza). La reacción estequiométrica de síntesis planteada es la siguiente:



Los reactivos fueron mezclados mecánicamente y sometidos a un tratamiento térmico a 700 °C durante 12 horas en una mufla Thermolyne 48000 Furnace, en atmósfera de aire. Posteriormente, la mezcla se molió nuevamente y se sometió a un segundo tratamiento térmico a 850 °C durante 12 horas. Un segundo lote fue sintetizado mediante un único tratamiento térmico a 850 °C durante 12 horas. En ambas síntesis, se utilizó un exceso de 27% en peso de carbonato de sodio para contrarrestar la tendencia del sodio a sublimar.¹⁰⁵

2.2 Caracterización del NaCoO₂

Para identificar los polvos de la síntesis por estado sólido, se utilizó un difractómetro SIEMENS D5000 con una fuente de rayos X de cobalto (K_α=1.7903 Å) operando a 34 kV y 30 mA. Las muestras fueron medidas en un intervalo 2θ

de 15 a 70° con un tamaño de paso de 0.016°. Las fases fueron identificadas con el software Match!, utilizando la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Las concentraciones de sodio y cobalto de las muestras sintetizadas se obtuvieron por análisis elemental, utilizando un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectra AA220. Previo al análisis, la muestra fue disuelta en una solución concentrada de HNO₃ utilizando un sistema de microondas (CEM, MDS 2000). La calibración se realizó con el estándar de alta pureza QCS 26.

Además, se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados, las cuales se realizaron en un equipo Bel-Japan Minisorp II a 77 K utilizando una técnica multipunto. Las muestras se desgasificaron previamente durante 67 horas a temperatura ambiente. El área superficial se determinó utilizando el modelo BET.

Finalmente, los polvos de la síntesis fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar tamaños de partícula y características superficiales. Se utilizó un microscopio JEOL JMS-7600F para obtener imágenes de electrones retrodispersados. Para su análisis, las muestras se depositaron en una película de grafito y se utilizó una diferencia de potencial de 10 kV.

2.3 Estudios de la captura de CO₂

Para analizar el proceso de captura de CO₂ en las fases de cobaltato de sodio sintetizadas, se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en una termobalanza Q500HR (TA Instruments), cuyo diagrama se muestra en la figura 2.1. En todos los análisis de termogravimetría se utilizaron alrededor de 20 mg de muestra.

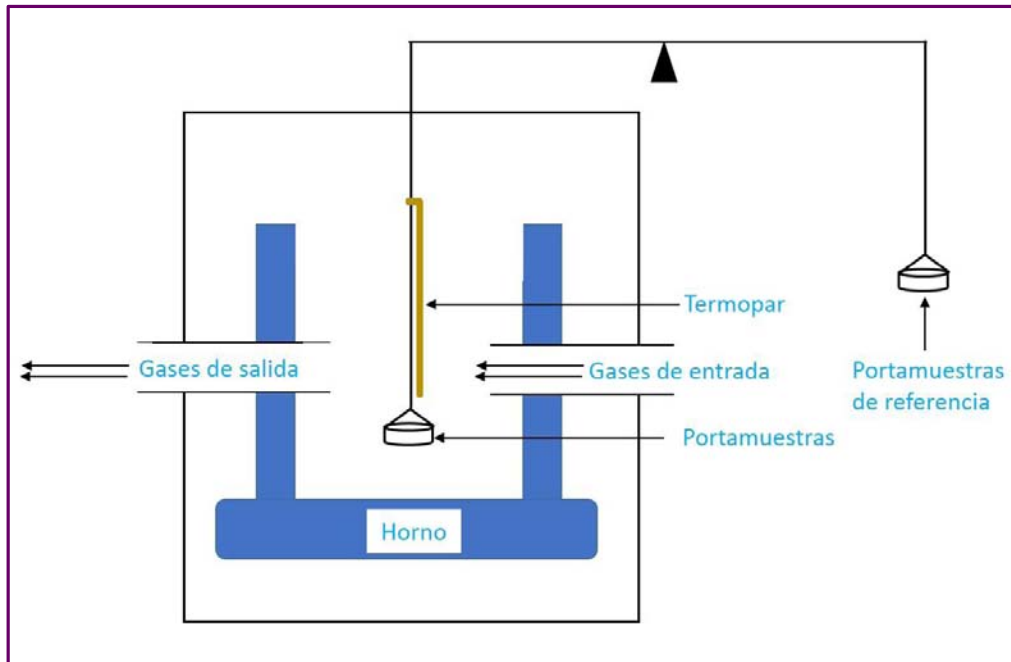


Figura 2.1. Esquema de una balanza termogravimétrica.

Para los análisis dinámicos las muestras se calentaron de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min utilizando un flujo de 60 mL/min de CO₂ (Praxair, grado 3.0). Posteriormente las muestras se analizaron isotérmicamente a diferentes temperaturas (entre 400 y 765 °C). Los análisis isotérmicos se iniciaron con un flujo de 40 mL/min de N₂ (Praxair, grado 4.8) hasta llegar a la temperatura correspondiente, donde se cambió el flujo de N₂ a uno de 60 mL/min de CO₂ (Praxair, grado 3.0).

Para el análisis de la captura del CO₂ generado en la reacción de oxidación de CO también se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. Para el análisis dinámico la muestra se calentó de 30 a 850 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min utilizando una mezcla de 5 vol% de O₂ (Praxair, grado 2.6) y 5 vol% de CO diluido en N₂ (Praxair, certificado estándar) con un flujo total de 60 mL/min. Posteriormente la muestra se analizó isotérmicamente a diferentes temperaturas (entre 300 y 700 °C). Los análisis isotérmicos se iniciaron con un flujo de 40 mL/min de N₂ (Praxair, grado 4.8) hasta llegar a la temperatura

correspondiente, donde se cambió el flujo de N₂ a uno de 60 mL/min de la mezcla mencionada anteriormente.

Posteriormente, se realizó un análisis dinámico en que la muestra se calentó de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min utilizando un flujo de 3 mL/min de CO₂. Posteriormente la muestra se analizó isotérmicamente a 700 °C. El análisis se inició con un flujo de 40 mL/min de N₂ hasta llegar a la temperatura correspondiente, donde se cambió el flujo de N₂ a uno de 3 mL/min de CO₂.

Los productos de los análisis isotérmicos fueron caracterizados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, como se describió anteriormente. Adicionalmente, los productos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, utilizando un espectrómetro FTIR Alpha Platinum (Bruker) conectado a un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) de diamante. Se realizaron 32 escaneos de la muestra por cada medición.

2.4 Estudios de la oxidación catalítica de CO

La oxidación de CO fue evaluada mediante el acoplamiento de tres equipos (figura 2.2). La reacción se llevó a cabo en un reactor catalítico, mientras que los gases resultantes de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases y en un equipo de espectroscopía infrarroja.

Se utilizó un reactor catalítico de lecho fijo (figura 2.3) BEL-REA (Bel Japan) con una mezcla de 5 vol% de O₂ (Praxair, grado 2.6) y 5 vol% de CO diluido en N₂ (Praxair, certificado estándar), con un flujo total de 100 sccm (centímetros cúbicos por minuto a temperatura y presión estándar). Para los análisis dinámicos, la muestra se sometió a un flujo inicial de 50 sccm de N₂ (Praxair, grado 4.8) durante 15 minutos. Después, se cambió el flujo de N₂ por el de la mezcla de CO-O₂ y la muestra se calentó de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

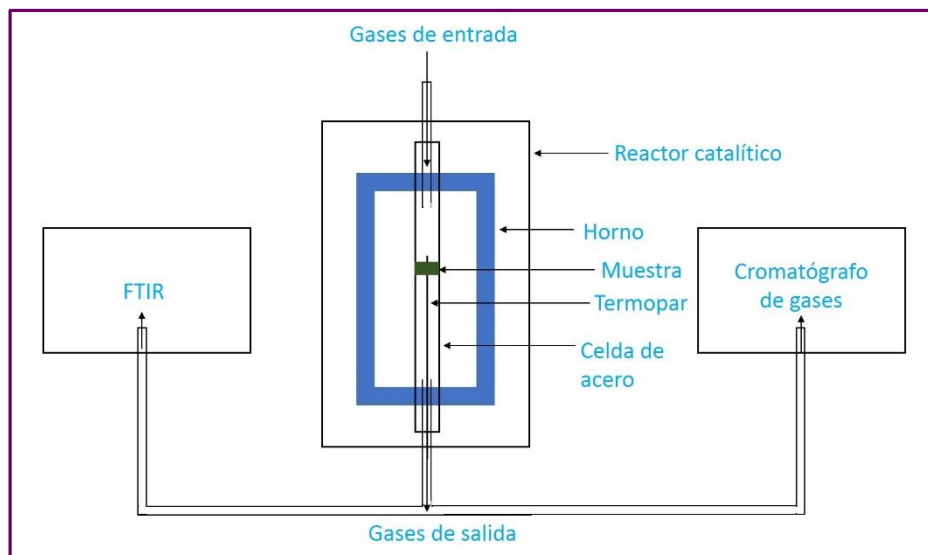


Figura 2.2. Esquema del acoplamiento utilizado para evaluar la oxidación de CO.

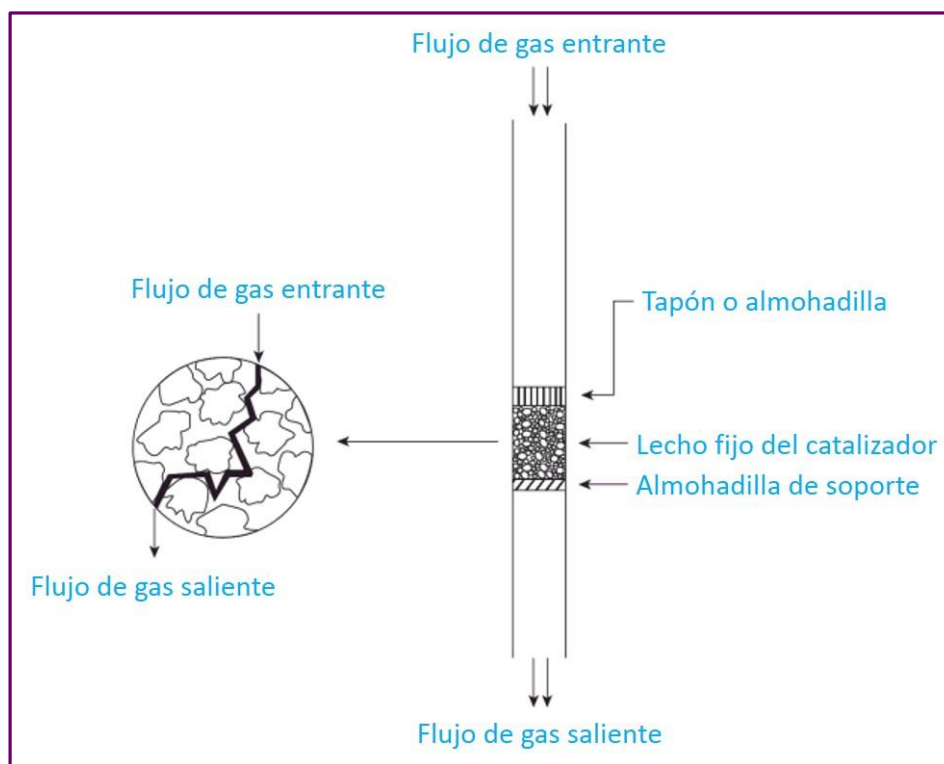


Figura 2.3. Esquema de un reactor catalítico de lecho fijo. El inserto muestra el flujo ideal a través del lecho.¹⁰⁶

Posteriormente las muestras se analizaron isotérmicamente a diferentes temperaturas (entre 300 y 700 °C) utilizando 200 mg de catalizador. Los análisis isotérmicos se iniciaron con un flujo de 50 sccm de N₂ durante 15 minutos a temperatura ambiente, después se elevó la temperatura hasta llegar a la

correspondiente a la isoterma, donde se cambió el flujo de N₂ a uno de 100 sccm de la mezcla de CO-O₂ mencionada anteriormente.

Los gases producidos en la reacción de oxidación se analizaron en un cromatógrafo de gases GC 2014 (Shimadzu), el cual cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés), con una columna Carboxen 1000 a una temperatura de 150 °C. Como gas de arrastre se utilizó N₂ (Praxair, grado 4.8) con un flujo de 30 mL/min. Estos gases también se analizaron en un espectrómetro FTIR Alpha Platinum (Bruker) conectado a una celda de flujo de gases de ZnS de 7 cm de longitud. Se realizaron 16 escaneos de la muestra por cada medición.

Finalmente los productos de los análisis isotérmicos de la oxidación de CO fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido, como se describió anteriormente.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del NaCoO_2 por medio de distintas técnicas. Por otra parte, se presentan los resultados y el análisis del proceso de captura de CO_2 en el cobaltato de sodio, con los cuales se propone un mecanismo para la cinética de reacción. Finalmente, se presentan los resultados de la oxidación catalítica de CO y su consecuente captura como CO_2 en distintas condiciones utilizando el NaCoO_2 .

3.1 Síntesis y caracterización del NaCoO_2

Se sintetizaron dos lotes de cobaltato de sodio. El primer lote (muestra 1) se sintetizó mediante dos tratamientos térmicos, el primero de $700\text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo de $850\text{ }^\circ\text{C}$, ambos durante 12 horas. El segundo lote (muestra 2) se sintetizó mediante un único tratamiento térmico de $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Las síntesis se realizaron en atmósfera de aire. Los polvos obtenidos de la síntesis fueron de color negro.

3.1.1 Difracción de rayos X y análisis elemental

En la Figura 3.1 se presentan los difractogramas obtenidos para las muestras 1 y 2. Ambos difractogramas ajustaron a la ficha 01-087-0274 de la base JCPDS (Joint Compounds Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés) correspondiente a la fase de $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ con estructura hexagonal. La muestra 2 (figura 3.1b) presentó un ligero corrimiento de todos sus picos hacia ángulos mayores (hacia la derecha en la escala 2θ) indicando una contracción en la celda cristalina. La difracción de rayos X mostró que no se produjo la fase

estequiométrica Na/Co=1, lo cual fue confirmado por el estudio de análisis elemental.

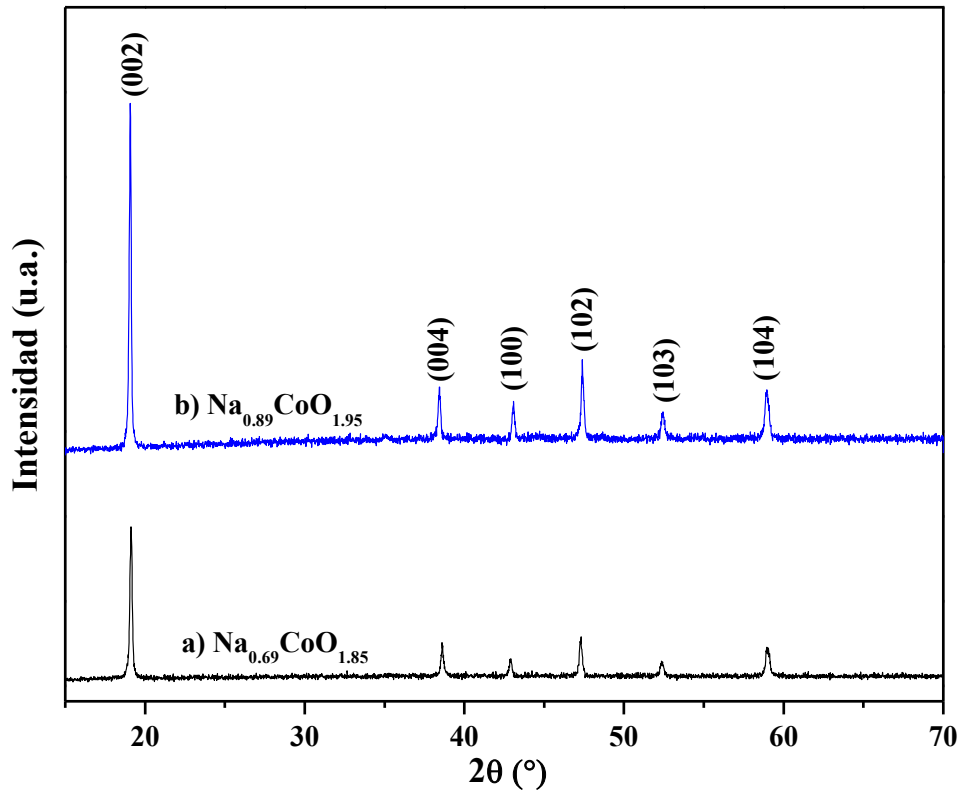


Figura 3.1. Difractogramas de las muestras 1 (a) y 2 (b) de cobaltato de sodio.

Los tamaños de cristal fueron calculados con el pico más intenso de cada difractograma, siendo de 56.7 y 65.5 nm para la muestra 1 y 2, respectivamente.

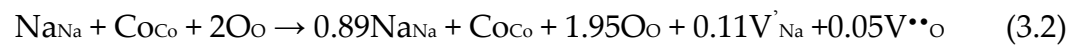
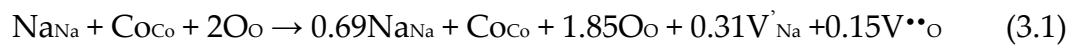
En la Tabla 3.1 se presentan los resultados del análisis elemental para las concentraciones de sodio y cobalto en las muestras 1 y 2. Se encontró que la muestra 1 corresponde a la fórmula experimental $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, mientras que la muestra 2 corresponde a la fórmula $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

Tabla 3.1. Concentraciones de sodio y cobalto en las muestras 1 y 2.

Muestra	ppm Co (mg/kg)	ppm Na (mg/kg)	Composición Química
Muestra 1	384973.5	103756.7	$\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$
Muestra 2	579522.1	200797.58	$\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$

Claramente, la concentración de sodio en las muestras está relacionada con los distintos tratamientos térmicos con que se sintetizó cada una, pues la muestra que se sometió a un mayor tiempo de calcinación contiene menor concentración de sodio. Lo anterior por la tendencia del sodio a sublimarse.¹⁰⁵

Como se obtuvieron fórmulas no estequiométricas para los cobaltatos de sodio, se puede asumir que existen algunas vacancias aniónicas y catiónicas en la estructura del NaCoO_2 , generadas por la deficiencia de átomos de sodio, como se muestra en las ecuaciones (3.1) y (3.2), expresadas en la notación de Kröger-Vink, para $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, respectivamente.



La presencia de estas vacancias, puede mejorar los procesos de difusión del sodio en la estructura durante la quimisorción del CO_2 .

3.1.2 Adsorción de N_2

La figura 3.2 presenta las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para los cobaltatos de sodio. Las isotermas se asociaron a isotermas de tipo II de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.¹⁰⁷ Este tipo de isoterma se asocia a materiales no porosos o macroporosos. El área superficial de las muestras se determinó utilizando el modelo BET. En la Tabla 3.2, se presentan los resultados obtenidos.

Las áreas superficiales obtenidas son muy bajas, sin embargo, esto se asocia al método de síntesis utilizado, reacción en estado sólido. Además, estos valores son comparables a los de otras fases de cobaltato de sodio, que son del orden de $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$.¹⁰⁸

Tabla 3.2. Gas adsorbido para formar la monocapa (V_m) y área superficial (A_s) obtenida por el modelo BET las muestras sintetizadas.

Muestra	V_m (cm ³ /g)	A_s (m ² /g)	C
Na _{0.69} CoO _{1.85}	0.0939	0.41	40
Na _{0.89} CoO _{1.95}	0.4668	2.03	22

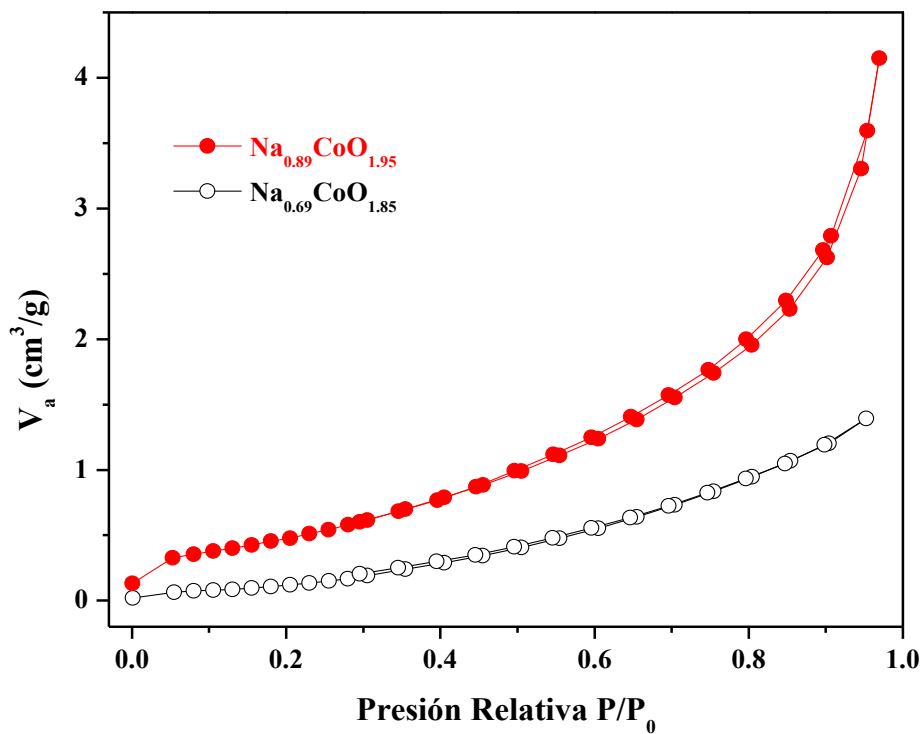


Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para Na_{0.69}CoO_{1.85} y Na_{0.89}CoO_{1.95}.

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las características microestructurales de las muestras se estudiaron mediante micrografías de electrones retrodispersados. En la figura 3.3 se muestra la morfología del Na_{0.69}CoO_{1.85} sintetizado. Las partículas forman agregados compactos de entre 20 y 100 μm. Una amplificación permite observar que las partículas poseen forma de hojuela y su tamaño varía de 2 a 10 μm. La mayoría de las partículas se encuentran sinterizadas formando los aglomerados.

En el caso del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ (figura 3.4) se observan partículas poliédricas en forma de hojuelas que varían de 1 a 6 μm , la mayoría presentan una textura lisa. Las partículas se encuentran bien definidas y forman agregados no compactos de entre 10 y 20 μm . La morfología de la muestra es homogénea así como el tamaño de partícula.

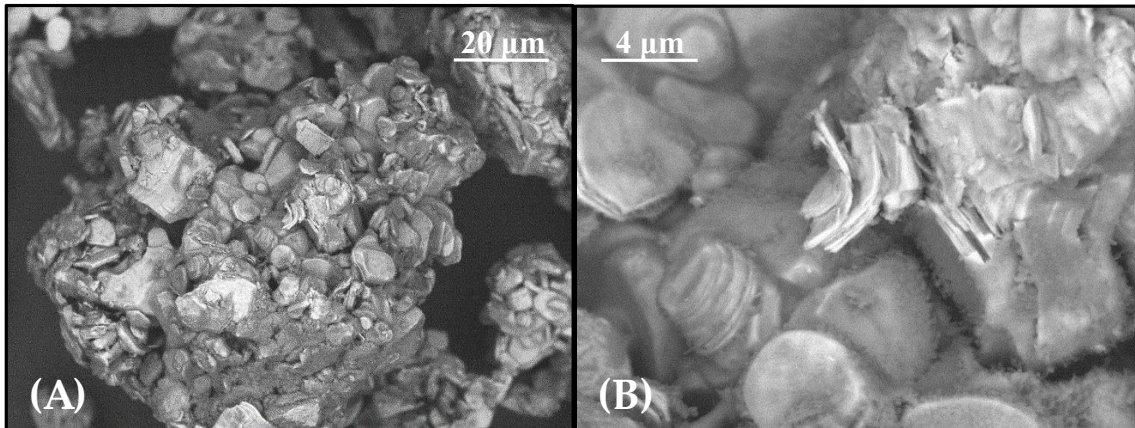


Figura 3.3. Imágenes MEB de electrones retrodispersados para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$.

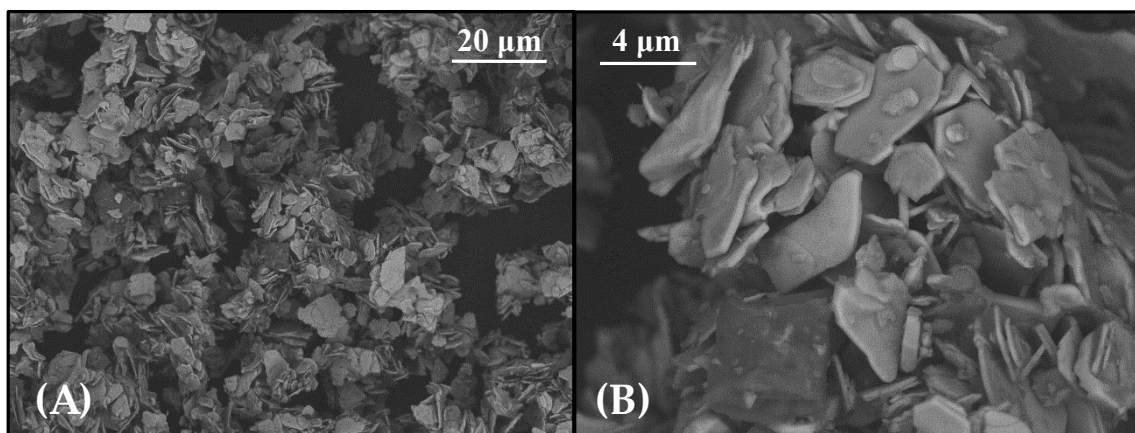


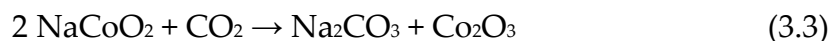
Figura 3.4. Imágenes MEB de electrones retrodispersados para el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

Ambas muestras presentan partículas en forma de hojuela, sin embargo, tanto las partículas como los aglomerados que estas forman son mucho mayores para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ que para el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, presentando una diferencia de aproximadamente el doble de tamaño. Igualmente, la compactación de los agregados es mayor en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$. Estas diferencias pueden estar asociadas a los tratamientos térmicos utilizados para la síntesis de las muestras, pues la

muestra de mayor tiempo de calcinación, $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, presenta el mayor grado de sinterización.

3.2 Evaluación de la captura de CO_2

La captura de CO_2 en los cobaltatos de sodio se estudió mediante análisis termogravimétricos y diversas técnicas de caracterización. De acuerdo con trabajos anteriores sobre cerámicos de sodio y litio,^{37, 40, 44, 49} se esperaría que la reacción general entre el NaCoO_2 y el CO_2 siga la ecuación (3.3).



Por otra parte, de acuerdo a las fórmulas químicas obtenidas anteriormente para las fases de cobaltato de sodio, las capturas máximas teóricas en porcentaje en peso del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ son 14.56% y 17.7%, respectivamente.

3.2.1 Análisis termogravimétricos dinámicos

Los análisis termogravimétricos dinámicos se realizaron con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde 30 hasta 900 °C en un flujo de 60 mL/min de CO_2 . Los análisis se presentan en la figura 3.5. Para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, inicialmente se observa un decremento de peso de 0.3% entre 30 y 290 °C, asociado a una deshidratación superficial. Posteriormente se observa una ganancia continua de peso hasta 767 °C que puede ser dividida en dos etapas, de 290 a 550 °C y de 550 a 767 °C. La primera etapa corresponde a la quimisorción superficial de CO_2 , donde se presenta una ganancia del 0.8%. La segunda etapa corresponde a la quimisorción del CO_2 en el volumen del material, en donde se alcanza una ganancia total de captura de 5.1%. En esta etapa es donde ocurren los procesos de difusión del sodio. Finalmente, el proceso de desorción comienza a 767 °C y es continuo hasta 900 °C. Este decremento se asocia a los procesos de

descarbonatación. Hasta 900 °C se presenta un decremento del 3%, es decir, el material no desorbe por completo el peso ganado.

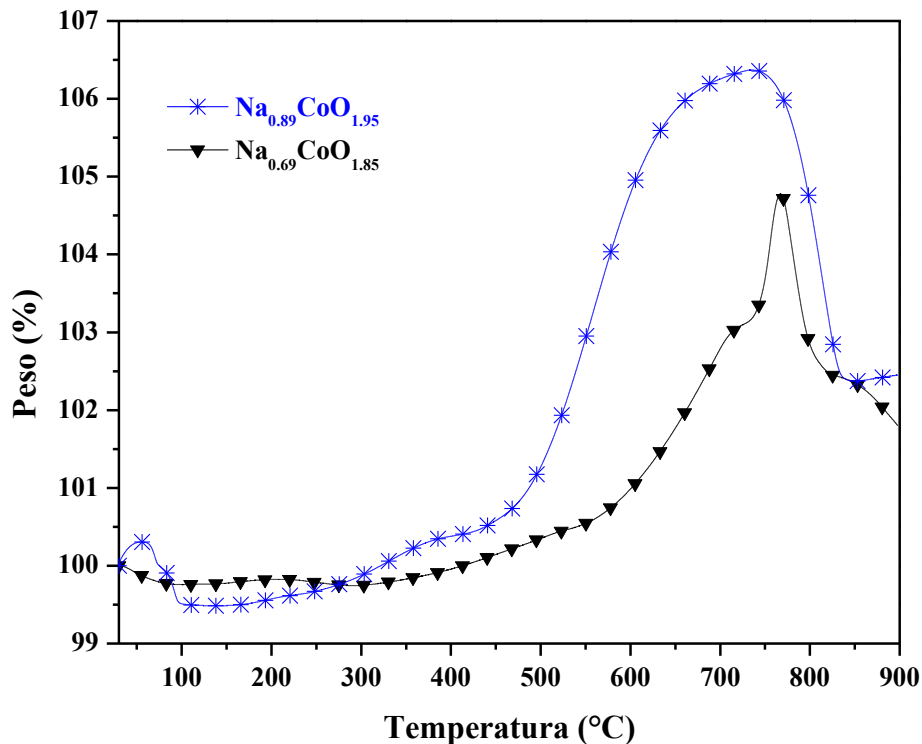


Figura 3.5. Análisis dinámicos en flujo de CO_2 para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

En el caso del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ se presentan las mismas etapas del proceso de captura de CO_2 que en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, sin embargo las temperaturas y cambios en el peso difieren considerablemente. Inicialmente, se observa un decremento de peso de 1% entre 30 y 100 °C, asociado a la deshidratación superficial. Posteriormente, el material presenta una ganancia de peso continua hasta 765 °C. Esta ganancia, como en el caso del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, puede dividirse en dos etapas, de 180 a 425 °C y de 425 a 735 °C, correspondientes a la quimisorción de CO_2 superficial y volumétrica, respectivamente. El primer máximo de incremento de ganancia se alcanza en 425 °C y es igual al 0.8%. Posteriormente, el segundo incremento de peso presenta una ganancia final de 6.8%. El proceso de desorción comienza en 735 °C y es continuo hasta 850 °C, presentando un decremento del 4.4% de la ganancia total. Al igual que en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ no se desorbe todo el peso ganado.

Las temperaturas de los distintos procesos de quimisorción se vieron disminuidas en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ respecto a las del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$. Mientras que en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ los procesos de quimisorción superficial, quimisorción volumétrica y desorción se presentan en 290, 550 y 767 °C, en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ se presentan en 180, 425 y 735 °C, respectivamente. Además, el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ presenta un ligero incremento de peso a partir de 850 °C.

Por otra parte, las ganancias y decrementos en peso se ven aumentados en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$. La deshidratación superficial corresponde a decrementos del 0.3 y del 1% en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, respectivamente. En el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, los incrementos por quimisorción superficial y volumétrica son de 0.8 y 4.3%, mientras que en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ los incrementos son de 0.8 y 6%, respectivamente. Las variaciones en el peso debidas a procesos superficiales (deshidratación y quimisorción superficial) están estrechamente relacionadas con el área superficial de las muestras, que es menor en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$. Finalmente, los decrementos en la desorción para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ son del 3 y 4.4%, respectivamente.

Entonces, la cantidad de sodio en el cobaltato de sodio puede estar relacionada con las temperaturas en que se presentan los distintos procesos de quimisorción de CO_2 así como con la capacidad de capturarlo, es decir con la cinética de reacción en la quimisorción del CO_2 .

Como era de esperarse, los incrementos finales en peso no fueron tan altos para los cobaltatos de sodio como los reportados para otros materiales cerámicos,^{40, 41, 44, 46, 49, 109-112} lo cual se atribuye a la relación molar Na/Co, que es menor a la relación correspondiente a otros cerámicos. Sin embargo, los análisis dinámicos alcanzaron eficiencias finales de 35 y 38.4% para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, respectivamente, que son comparables a las eficiencias obtenidas en cerámicos de sodio y litio con relaciones molares alcalino/metal mayores.^{40, 41, 44, 46, 49, 109-112}

Para corroborar estas observaciones, se seleccionaron distintas temperaturas para realizar análisis termogravimétricos isotérmicos así como su respectivo análisis cinético.

3.2.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos

Para ambas muestras, los análisis termogravimétricos isotérmicos se realizaron entre 400 y 765 °C. En la figura 3.6 se muestran los análisis isotérmicos para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$. El primer análisis isotérmico se realizó a 400 °C. Presenta un comportamiento exponencial que no alcanza el equilibrio después de 3 horas (10800 segundos) y su incremento es del 2.4%.

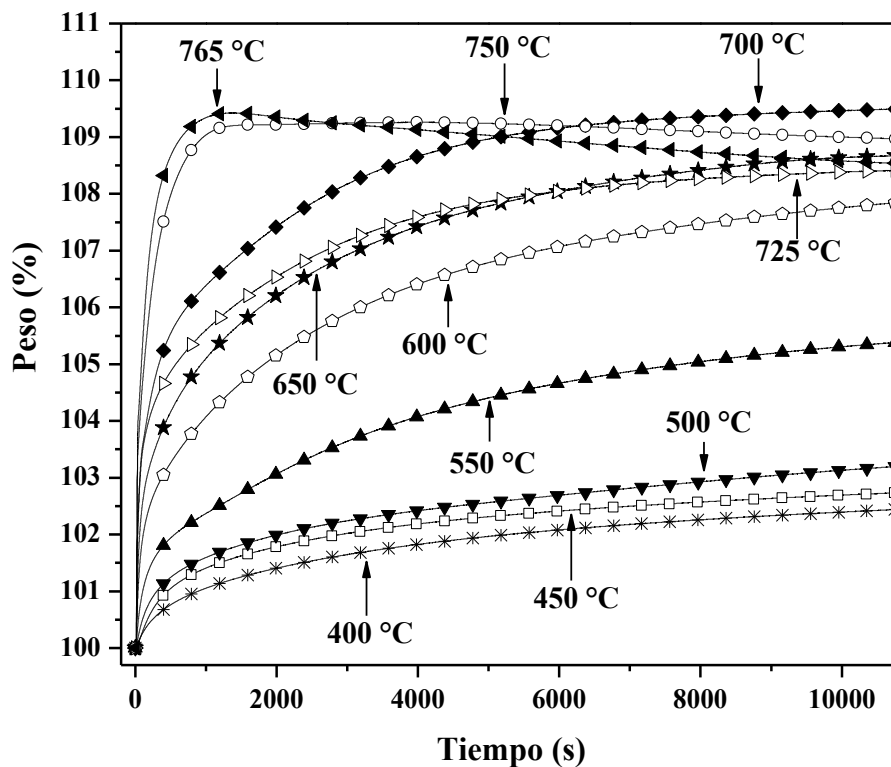


Figura 3.6. Análisis isotérmicos en flujo de CO_2 a diferentes temperaturas para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$.

Las siguientes isoterma, realizadas entre 450 y 700 °C, cada 50 °C, presentan el mismo comportamiento exponencial. El peso final ganado incrementa en función

de la temperatura, observándose un incremento de 2.7 a 9.5% para 450 y 700 °C, respectivamente. A 700 °C se alcanza el equilibrio de quimisorción de CO₂ después de 160 minutos, además, es la temperatura en que se presenta el mayor incremento de peso (9.5%), correspondiente a un 65.1% de eficiencia. La isoterma correspondiente a 725 °C también presenta comportamiento exponencial, sin embargo, el incremento que presenta después de 3 horas es menor al presentado en 700 °C, lo cual puede estar asociado a una sinterización de la capa de carbonatos. Por otra parte, las isotermas correspondientes a 750 y 765 °C presentan incrementos de peso del orden de 9% durante los primeros minutos de la reacción, sin embargo después de alcanzar su máximo respectivo, presentan una desorción parcial que incrementa con la temperatura. Este comportamiento se puede asociar a cambios en el equilibrio quimisorción-desorción de CO₂ por las altas temperaturas (750-765 °C)

Si bien los incrementos de peso finales no crecen en función de la temperatura, en la figura 3.7 se puede apreciar que la quimisorción superficial de CO₂ en el Na_{0.69}CoO_{1.85} aumenta en función de la temperatura durante los primeros segundos de la reacción.

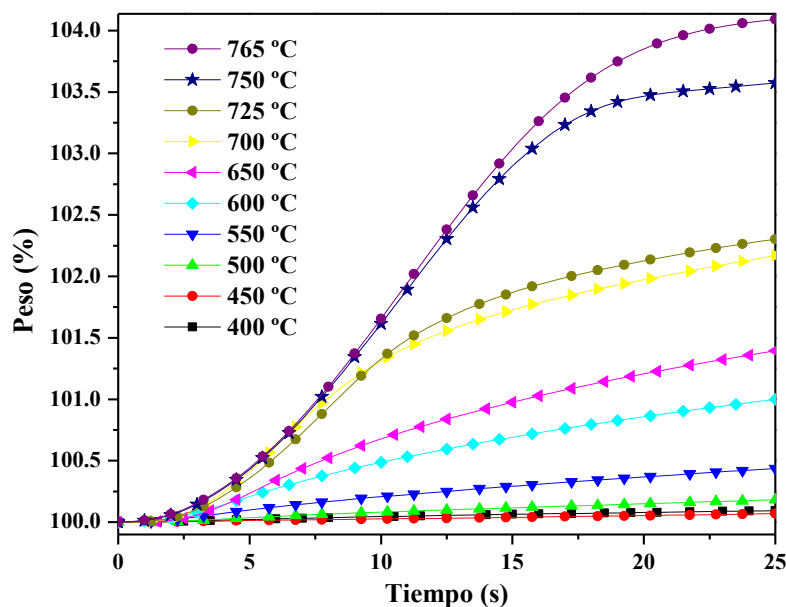


Figura 3.7. Análisis isotérmicos en flujo de CO₂ para Na_{0.69}CoO_{1.85} a tiempos cortos que muestran la dependencia de la quimisorción superficial del CO₂ con la temperatura.

En la figura 3.8 se presentan los análisis isotérmicos realizados con el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$. El primer análisis se realizó a 400 °C. La isoterma presenta un comportamiento exponencial que no llega al equilibrio después de 3 horas y su incremento es, como en el caso del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, de 2.4%. Las isotermas realizadas entre 450 y 700 °C también presentan un comportamiento exponencial, además el peso final ganado incrementa en función de la temperatura, observándose un incremento de 4.7 a 9.9% para las isotermas de 450 y 700 °C, respectivamente. La isoterma de 700 °C alcanza el equilibrio de quimisorción de CO_2 después de dos horas, además, presenta el máximo incremento de peso (9.9%), correspondiente a un 55.9% de eficiencia.

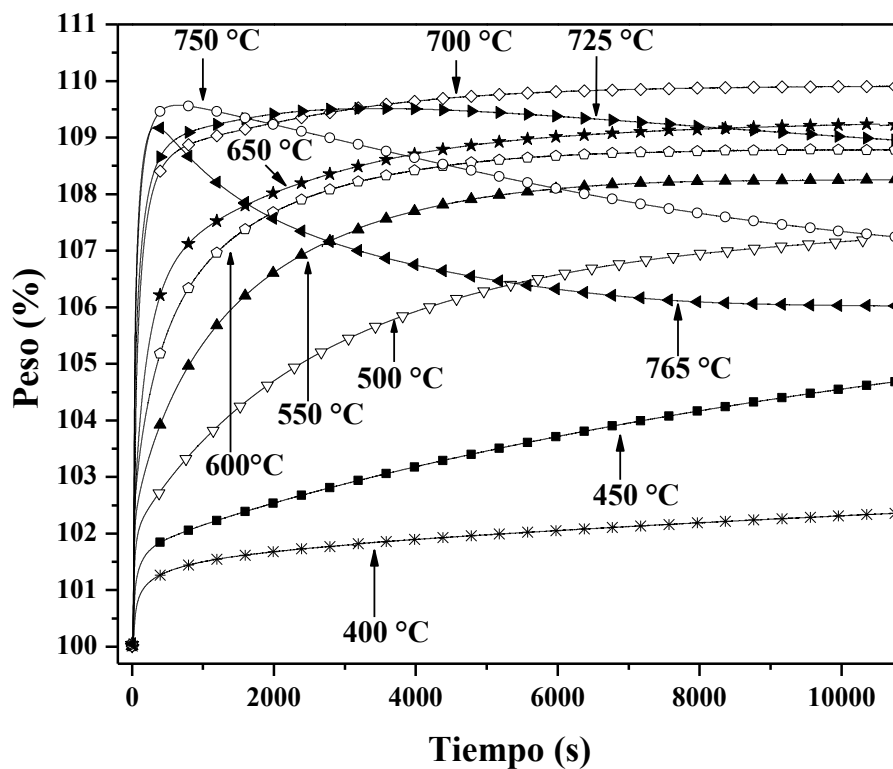


Figura 3.8. Análisis isotérmicos en flujo de CO_2 a distintas temperaturas para el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

Las isotermas entre 725 y 765 °C presentaron incrementos de peso del orden de 9% durante los primeros minutos de la reacción, sin embargo después de alcanzar su máximo respectivo, presentaron una desorción parcial. Es decir, en

el intervalo de 725 a 765 °C el equilibrio de sorción-desorción se modifica, tal cual se describió para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$.

Al igual que en el caso del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, la quimisorción superficial en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ se ve incrementada en función de la temperatura durante los primeros segundos de la reacción, esto se presenta en la figura 3.9. Cabe mencionar que a temperaturas iguales o mayores a 650 °C, el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ se sinteriza, lo cual se puede observar como una disminución en el peso, durante los primeros segundos de la reacción.

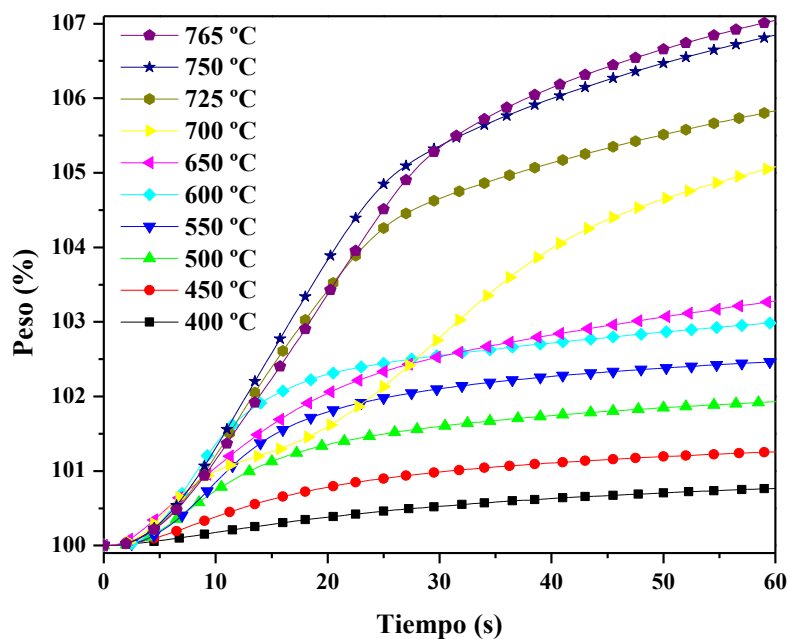


Figura 3.9. Análisis isotérmicos en flujo de CO_2 del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ a tiempos cortos que muestran la dependencia de la quimisorción superficial del CO_2 con la temperatura.

En la tabla 3.3 se resumen los resultados obtenidos anteriormente para los incrementos en peso finales (en 180 minutos) de las dos fases de cobaltato de sodio en los distintos análisis isotérmicos realizados. Para 400 °C ambas fases presentan el mismo incremento en peso. Entre 450 y 725 °C el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ es el cerámico que presenta los mayores incrementos entre las dos fases. Finalmente, para temperaturas de 750 y 765 °C, la fase $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ presenta incrementos mayores.

El hecho de que el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ presente menor área superficial que el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ puede estar relacionado con que este último presente una mayor captura en los intervalos de temperatura en que se lleva a cabo la quimisorción superficial del CO_2 . Por otra parte, la concentración de sodio en las muestras se puede asociar a la cantidad de CO_2 quimisorbida debida a los procesos difusivos, pues al tener más sodio el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, presenta una mayor captura que el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ en los intervalos de la quimisorción volumétrica. Finalmente, a pesar de que en ambas fases los incrementos en peso de las isotermas son muy parecidos (del orden de 9%) para las temperaturas de desorción (entre 725 y 765 °C), el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ presenta menor estabilidad.

Tabla 3.3. Incrementos finales en los análisis isotérmicos en flujo de CO_2 para $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

Temperatura (°C)	$\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$		$\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$	
	Captura en 180 minutos		Captura en 180 minutos	
	%	$\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$	%	$\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$
400	2.4	0.54	2.4	0.54
450	2.7	0.61	4.7	1.07
500	3.2	0.72	7.2	1.64
550	5.4	1.22	8.3	1.88
600	7.8	1.77	8.8	1.99
650	8.7	1.97	9.2	2.09
700	9.5	2.15	9.9	2.25
725	8.4	1.90	8.9	2.02
750	8.9	2.02	7.2	1.64
765	8.5	1.93	6.0	1.36

Por otra parte, a pesar de que a la temperatura de mayor captura (700 °C) el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ presenta una mayor eficiencia de captura que el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, este

último es capaz de capturar una mayor cantidad de CO₂ por gramo de cerámico. Este comportamiento se puede asociar al contenido de sodio en las fases, pues al ser mayor en el Na_{0.89}CoO_{1.95}, éste es capaz de capturar hasta 4 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}, mientras que el Na_{0.69}CoO_{1.85} solo puede capturar hasta 2.2 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}.

3.2.3 Caracterización de los productos de las reacciones

Para comprender el mecanismo de quimisorción de CO₂ en las fases de cobaltato de sodio, los productos de los análisis isotérmicos se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido.

3.2.3.1 Difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja

La figura 3.10 presenta los difractogramas y los espectros de infrarrojo de distintos productos de los análisis isotérmicos del sistema CO₂-Na_{0.69}CoO_{1.85}, se incluye el difractograma del Na_{0.69}CoO_{1.85} con fines comparativos.

Los difractogramas de los productos de 450, 550 y 650 °C presentan la formación y gradual incremento de Co₃O₄ y Na₂CO₃. Además, la fase inicial se conserva pero tiende a desaparecer con el incremento de temperatura, a temperaturas mayores a 700 °C, la fase desaparece. El pico (002) de la fase inicial presenta un importante desplazamiento hacia la izquierda, indicando cambios estructurales de la muestra inicial, esto puede deberse a una liberación parcial de sodio. Para temperaturas mayores (700-765 °C) se presenta la formación de CoO mientras que el Co₃O₄ comienza a desaparecer, ambos procesos son más evidentes con el aumento de la temperatura.

La figura 3.10-B presenta los espectros de infrarrojo. Las bandas asociadas a Na₂CO₃ se presentan en 1422, 877 y 703 cm⁻¹ y están presentes en los espectros de todos los productos. Las bandas asociadas al enlace Co-O en el Co₃O₄ se

presentan en 658 y 545 cm^{-1} a partir de 550 $^{\circ}\text{C}$, y tienden a desaparecer con el incremento de la temperatura.

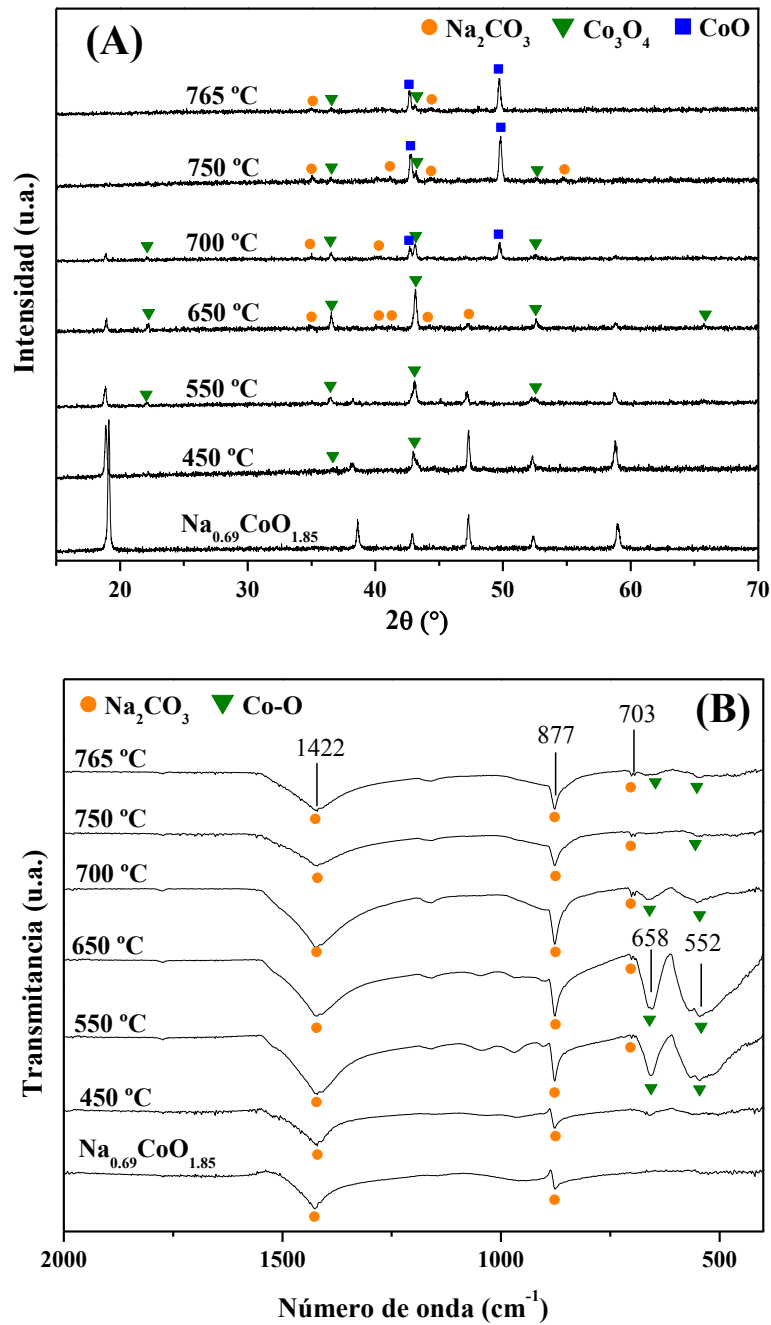


Figura 3.10. Difractogramas de rayos X (A) y espectros de infrarrojo (B) de algunos productos de los análisis isotérmicos en flujo de CO_2 para la fase de $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$.

Estos resultados complementan los de difracción de rayos X, mostrando que el Na_2CO_3 y los óxidos de cobalto (Co_3O_4 o CoO , dependiendo de la temperatura) se forman en todos los productos de las isoterma.

Los difractogramas de los análisis isotérmicos del sistema $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ se presentan en la figura 3.11-A, se incluye el difractograma del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ con fines comparativos.

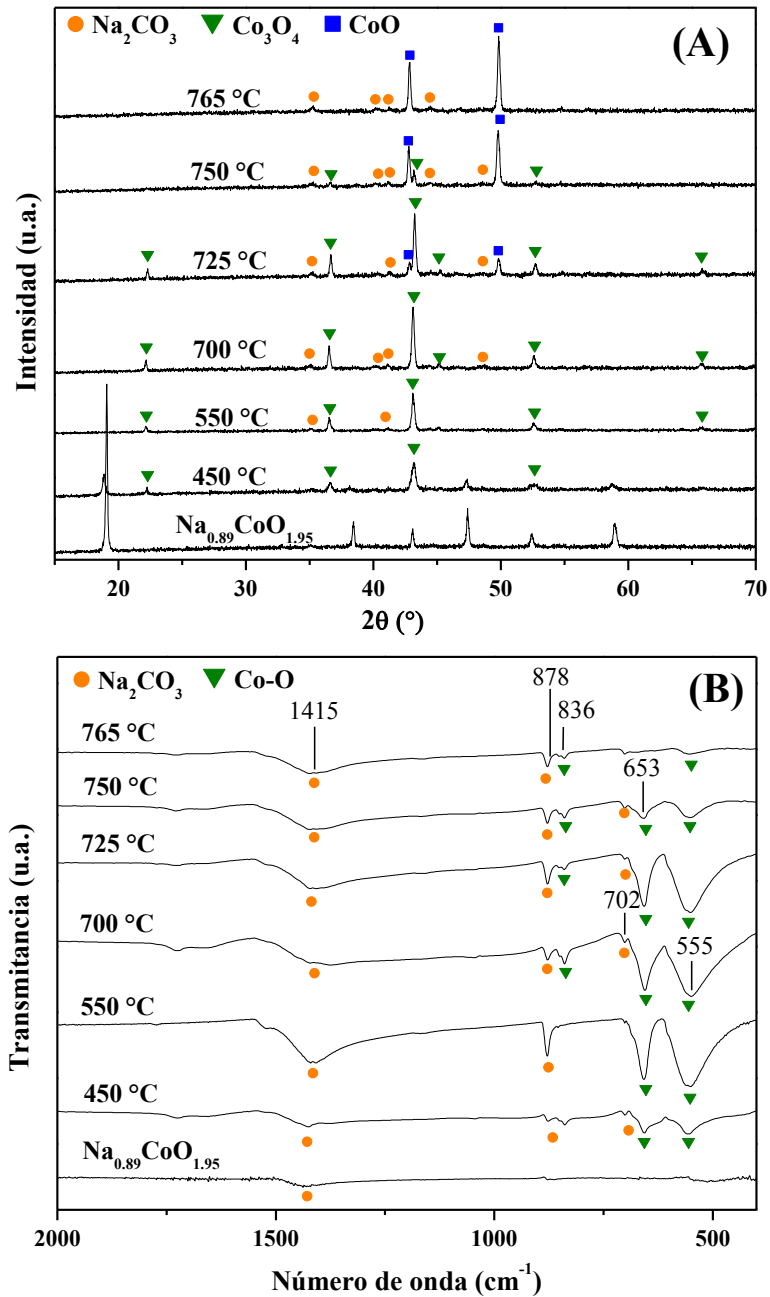


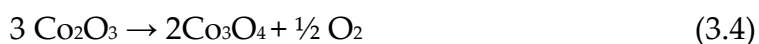
Figura 3.11. Difractogramas de rayos X (A) y espectros de infrarrojo (B) de algunos productos de los análisis isotérmicos en flujo de CO_2 para la fase de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

El difractograma del producto de la isoterma a 450 $^\circ\text{C}$ presenta la formación de Co_3O_4 mientras que la fase inicial de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ tiende a desaparecer. Al igual

que en los productos del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, el pico (002) de la fase inicial se desplaza hacia la izquierda, que como se dijo anteriormente, indica cambios estructurales de la muestra inicial, asociado a una liberación parcial de sodio.

Para temperaturas mayores (500-700 °C) todos los difractogramas de los productos presentan la formación de Na_2CO_3 y el incremento del Co_3O_4 , además la fase inicial de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ desaparece desde 550 °C. Finalmente, a partir de 725 °C se forma CoO al mismo tiempo que el Co_3O_4 va desapareciendo hasta que, en 765 °C solo se presentan Na_2CO_3 y CoO , es decir, se forma CoO en vez de Co_3O_4 .

Existen varios puntos a resaltar sobre estos resultados. En primer lugar, la formación de Na_2CO_3 se debe a la quimisorción del CO_2 en los cobaltatos. Sin embargo en la ecuación 3.3 se propuso un óxido de cobalto distinto al formado. Como se supuso que el cobalto no cambiaría de valencia, se propuso la formación de Co_2O_3 como producto de la reacción. Sin embargo, los resultados de difracción de rayos X muestran que el cobalto cambia de valencia, de 3+ a 2+, durante el proceso de quimisorción de CO_2 y por tanto se forma el Co_3O_4 . Este cambio de valencia indica que el cobalto se está reduciendo en función de la temperatura, de tal manera que en algún punto de la reacción se está liberando oxígeno, como se indica en las ecuaciones 3.4 y 3.5.



La liberación de oxígeno se confirmó por cromatografía de gases. El intervalo de temperaturas en que se presentan estas reacciones depende de la fase de cobaltato de sodio utilizada. La reacción 3.4, en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, tiene lugar entre 400 y 650 °C. Desde 700 °C se presenta la formación de CoO a partir de Co_3O_4 , sin que este último desaparezca por completo, por lo que ambas reacciones químicas se presentan entre 700 y 765 °C. En el caso del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, entre 450 y 700 °C

solo la reacción 3.4 tiene lugar. Entre 725 y 750 °C se presenta la formación de CoO a partir de Co₃O₄ (que no desaparece), por lo que ambas reacciones ocurren. Mientras que a partir de 765 °C, únicamente la reacción 3.5 se presenta, pues la intensidad correspondiente al Co₃O₄ ha desaparecido

3.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para complementar los análisis de difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja, algunos productos fueron caracterizados por MEB. Las figuras 3.12 y 3.13 presentan la evolución de las características microestructurales de los cobaltatos de sodio analizados isotérmicamente en flujo de CO₂.

Para ambas fases, la morfología y tamaños de partícula no presentaron cambios significativos respecto a las muestras originales. En el caso del Na_{0.69}CoO_{1.85} se siguen observando aglomerados densos, además las partículas tienen formas más definidas a mayores temperaturas. Para el Na_{0.89}CoO_{1.95} las partículas mantienen su forma de hojuela así como sus tamaños.

Por otra parte, en todas las micrografías se indica la presencia de dos fases distintas, determinadas por el contraste entre partículas. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, estas fases corresponden a Na₂CO₃ y a los óxidos de cobalto Co₃O₄ y CoO. Las diferencias de contraste se originan en la diferencia del número atómico promedio (\bar{Z}) que para Na₂CO₃, Co₃O₄ y CoO es de 8.666, 16.142 y 17.5, respectivamente. De esta manera, el coeficiente de electrones retrodispersados (η) incrementa de 0.0998 para el Na₂CO₃, que es la fase oscura, a 0.1879 ó 0.2021 para el Co₃O₄ y el CoO, respectivamente, que representan la fase brillante. En el producto del análisis isotérmico de 700 °C del Na_{0.89}CoO_{1.95} se observa la formación de filamentos de Na₂CO₃, asociada al crecimiento cristalino de la fase.¹⁰⁵

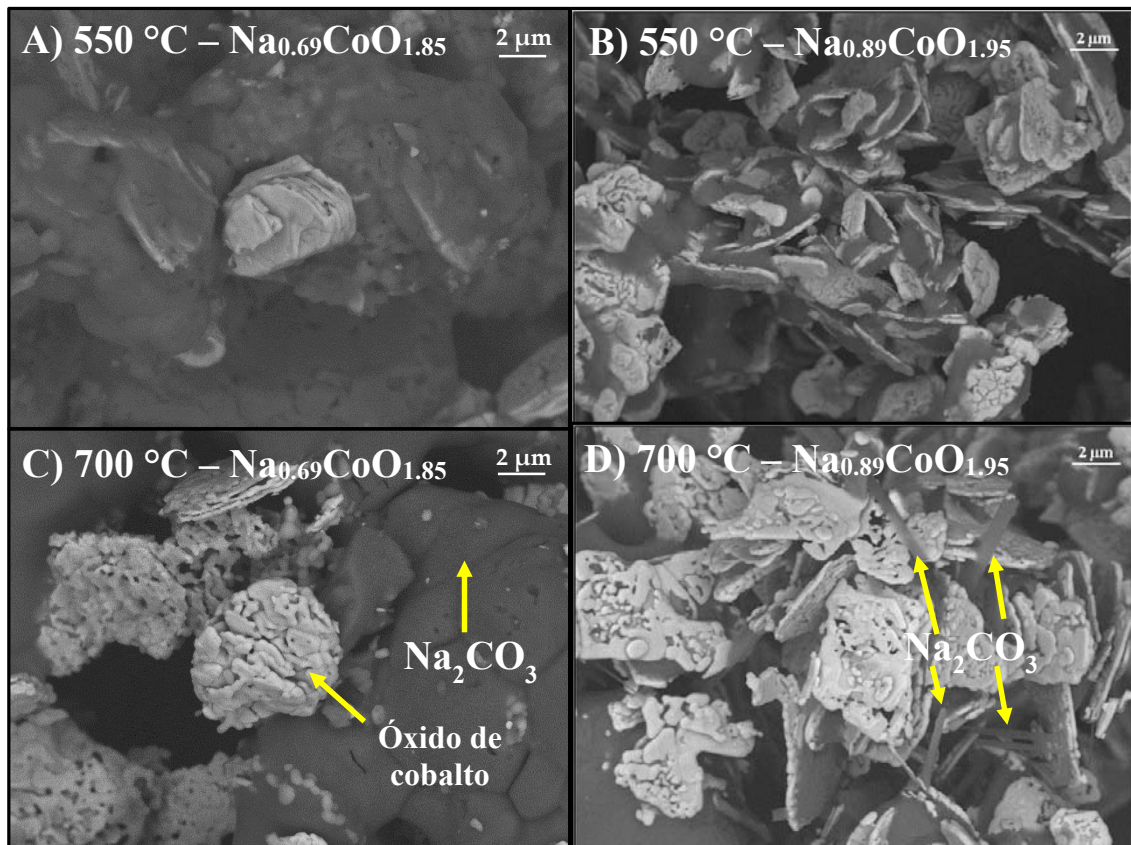


Figura 3.12. Imágenes MEB de electrones retrodispersados de los productos de análisis isotérmicos para $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ (A, C) y $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ (B, D) para distintas temperaturas. Se señalan los filamentos de Na_2CO_3 formados en el producto de 700 °C de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ (D).

La figura 3.13 presenta las micrografías de los productos con menores ampliaciones. Se observa que, para los productos del sistema $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, la fase de Na_2CO_3 se encuentra en mayor cantidad, sin embargo, con el incremento de temperatura, los óxidos de cobalto aumentan su concentración en el material. En contraste, para los productos del sistema $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, se observa que tanto el Na_2CO_3 como los óxidos de cobalto están distribuidos homogéneamente en el material.

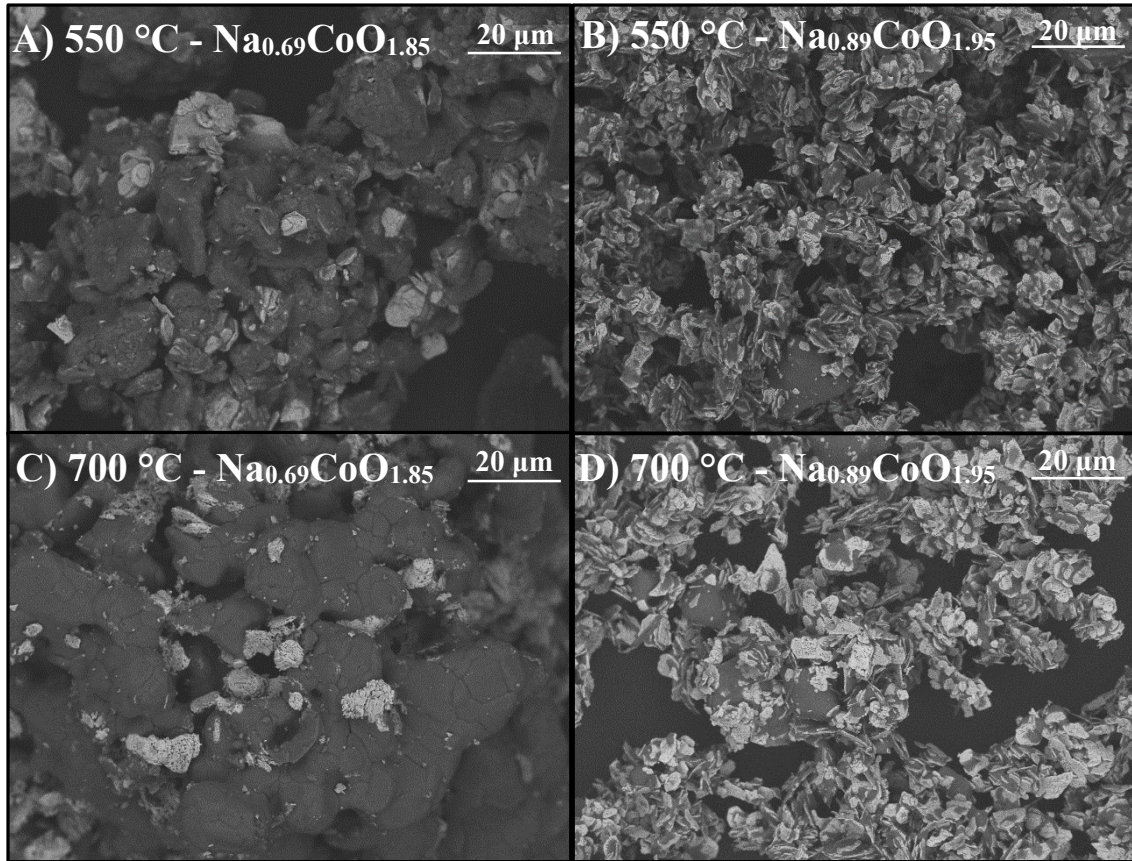
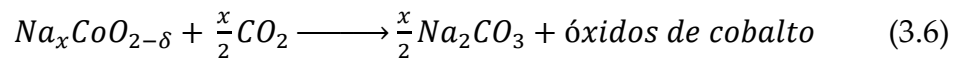


Figura 3.13. Imágenes MEB de electrones retrodispersados de los productos de análisis isotérmicos para $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ (A, C) y $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ (B, D) para distintas temperaturas.

3.2.4. Mecanismo de reacción

De acuerdo a los análisis isotérmicos y la posterior caracterización de sus productos, el mecanismo de quimisorción para el sistema $\text{CO}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ sigue la reacción 3.6, donde x y δ son constantes que dependen de la concentración de sodio en el material.



Los óxidos de cobalto formados son Co_3O_4 y CoO . La formación de los óxidos de cobalto, así como los intervalos de temperatura en que se forman están dados por las ecuaciones 3.4 y 3.5, además dependen de la concentración de sodio en el $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$.

3.2.5 Análisis cinéticos de las isotermas de captura de CO₂

Para finalizar el análisis de captura de CO₂, las isotermas de captura se ajustaron a un modelo matemático para encontrar las constantes de reacción. Como en el mecanismo de reacción se involucran diversos procesos de quimisorción (superficial y volumétrica) de CO₂ y de reducción de cobalto, no es posible seleccionar un modelo de múltiples exponenciales que se ajuste a los datos. Sin embargo, si se considera que los análisis isotérmicos fueron realizados en una atmósfera saturada de CO₂ (60 mL/min) se puede asumir que durante los primeros instantes de la quimisorción se está llevando a cabo una reacción de primer orden.^{40, 43, 117} Entonces la expresión para las constantes de reacción se puede expresar como:

$$\ln [Na_xCoO_{2-\delta}] = -kt \quad (3.7)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción, t es el tiempo y $[Na_xCoO_{2-\delta}]$ es la concentración molar del cerámico. En las figuras 3.14-A y B se presentan los ajustes a primer orden realizados para ambas fases de cobaltato de sodio.

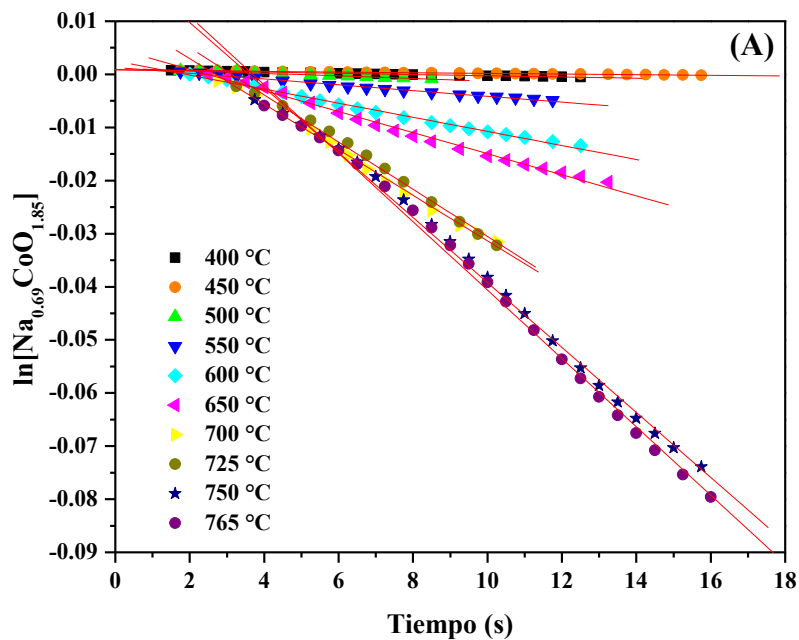


Figura 3.14-A. Ajustes lineales a tiempos cortos para Na_{0.69}CoO_{1.85}.

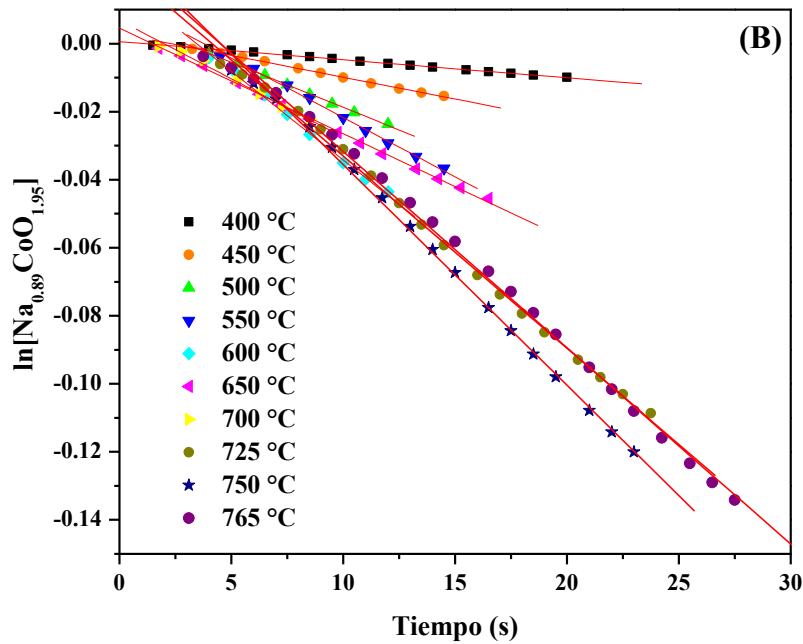


Figura 3.14-B. Ajustes lineales a tiempos cortos para $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

En la tabla 3.4 se presentan los valores obtenidos de las constantes de velocidad de reacción para las dos fases de cobaltato de sodio. Para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, las constantes incrementan en función de la temperatura, los valores de las constantes oscilan desde 6.79×10^{-5} hasta $6.44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. En el caso de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, se observan dos intervalos en que los valores de las constantes incrementan en función de la temperatura, de 400 a 600 °C y de 650 a 750 °C.

Las constantes de velocidad de reacción son, en general, mayores para el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, por lo que se puede asumir que la quimisorción de CO_2 en esta fase de cobaltato de sodio es más rápida que la presentada en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$. Esto puede estar asociado tanto al área superficial de los cobaltatos como a la concentración de sodio en estos. Como el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ presenta un área superficial cerca de cinco veces mayor a la del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, el CO_2 puede reaccionar, superficialmente, más rápido con el primero. Además, la concentración de sodio, que es mayor en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, incrementa la reactividad, con el CO_2 , lo que aumenta la velocidad de reacción.

Tabla 3.4. Constantes de velocidad de reacción obtenidas para el modelo de primer orden para CO₂-Na_xCoO_{2-δ}.

Temperatura (°C)	Na _{0.69} CoO _{1.85}		Na _{0.89} CoO _{1.95}	
	<i>k</i> (1/s)	R ²	<i>k</i> (1/s)	R ²
400	6.79 × 10 ⁻⁵	0.99483	5.33 × 10 ⁻⁴	0.99852
450	7.87 × 10 ⁻⁵	0.99541	1.28 × 10 ⁻³	0.99858
500	2.43 × 10 ⁻⁴	0.9987	2.65 × 10 ⁻³	0.99880
550	5.44 × 10 ⁻⁴	0.99184	3.49 × 10 ⁻³	0.99696
600	1.33 × 10 ⁻³	0.99459	5.22 × 10 ⁻³	0.99716
650	1.98 × 10 ⁻³	0.99335	3.10 × 10 ⁻³	0.99900
700	4.29 × 10 ⁻³	0.99642	3.43 × 10 ⁻³	0.99036
725	4.44 × 10 ⁻³	0.99357	5.65 × 10 ⁻³	0.99802
750	6.12 × 10 ⁻³	0.99618	6.49 × 10 ⁻³	0.99824
765	6.44 × 10 ⁻³	0.99556	5.77 × 10 ⁻³	0.99646

Las velocidades de reacción obtenidas se graficaron de acuerdo al modelo de Eyring, utilizado en reacciones heterogéneas, para obtener los valores de entalpías de activación ΔH^\ddagger de acuerdo a la ecuación (3.8)

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (3.8)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción, k_B , h y R las constante de Boltzmann, Planck y del gas ideal respectivamente, y ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son la entalpía y entropía de activación, respectivamente. La figura 3.15 presenta los gráficos de Eyring para las dos fases de cobaltato de sodio.

Para el sistema CO₂-Na_{0.69}CoO_{1.85} se observa una tendencia lineal entre 450 y 765 °C en la que se determinó un valor de entalpía de activación, ΔH^\ddagger , de 72.7 kJ/mol. Por otra parte, para el sistema CO₂-Na_{0.89}CoO_{1.95}, se determinaron dos valores de

entalpía de activación, entre 400 y 600 °C, ΔH^\ddagger es de 48.8 kJ/mol y entre 650 y 765 °C, ΔH^\ddagger es de 52.8 kJ/mol.

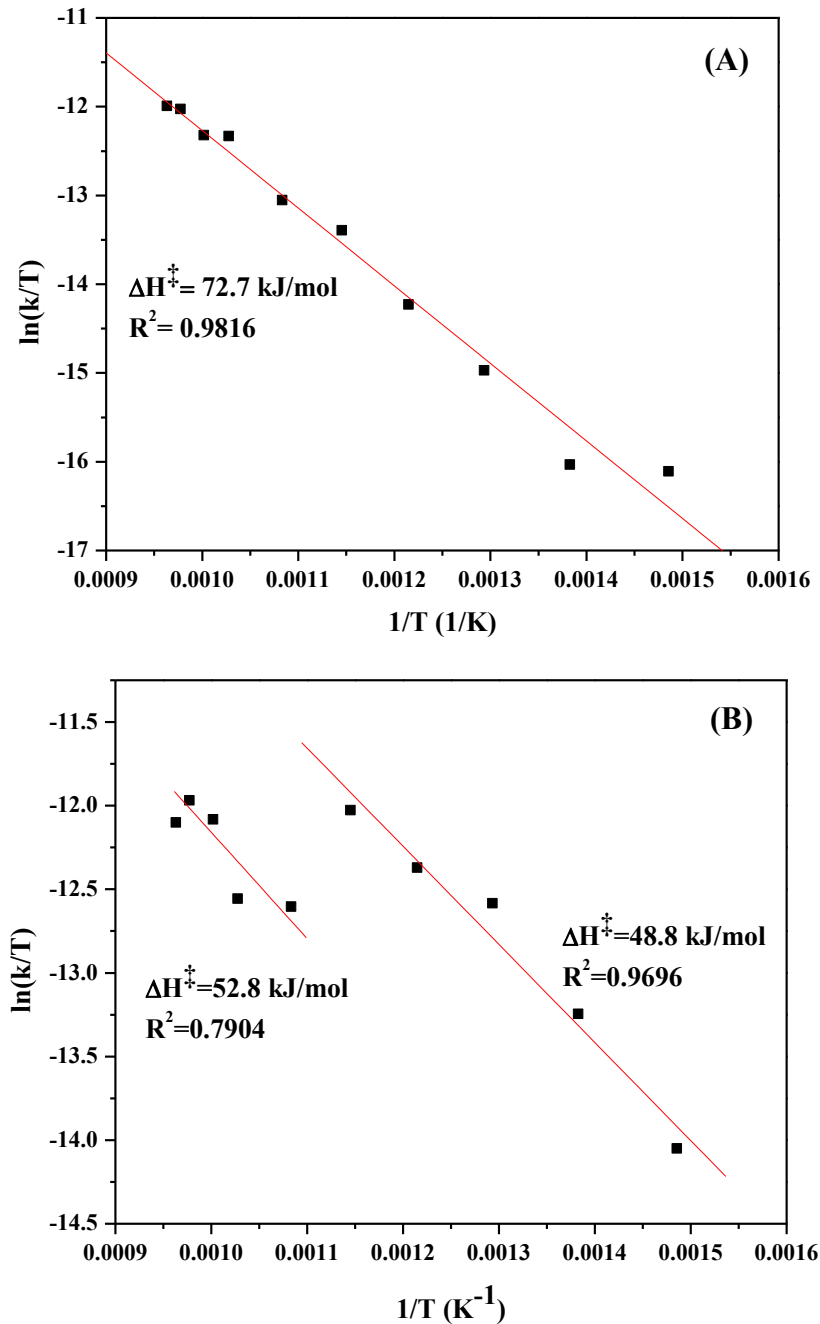


Figura 3.15. Gráficos de Eyring para el ajuste al modelo de reacción primer orden para los sistemas $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ (A) y $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ (B).

Por lo tanto, la quimisorción superficial en el sistema $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ es más dependiente de la temperatura para temperaturas mayores o iguales a 650 °C. Además, en todo el intervalo de temperaturas analizadas, ΔH^\ddagger es mayor para el

sistema $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ por lo que la quimisorción superficial de CO_2 es más dependiente de la temperatura cuando la relación Na/Co disminuye. Estas diferencias en los valores de ΔH^\ddagger se pueden asociar a una sinterización del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, la cual se presenta a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y es observable durante los primeros 30 segundos de la reacción (figura 3.9), intervalo de tiempo en el que se realizó el análisis cinético. Este comportamiento ha sido previamente observado en otros materiales, como el Li_5AlO_4 .⁴⁴ En el caso del $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$, la sinterización se presenta desde la muestra prístina, pues es ocasionada por un mayor tiempo de síntesis. Entre mayor sea el sinterizado de las fases, el CO_2 tiene menor accesibilidad al material para ser quimisorbido.

Finalmente, si se comparan los resultados obtenidos para el sistema $\text{CO}_2\text{-Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ con los de otros cerámicos de sodio,^{40, 44, 46, 47} se observan ligeras diferencias en las cinéticas de reacción. Por ejemplo, para las temperaturas óptimas de captura en el Na_2ZrO_3 (600-700 C) y en el Na_2TiO_3 (600-650), los valores de velocidad de reacción k se encuentran entre 1×10^{-3} y $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ con un valor de entalpía de formación ΔH^\ddagger de 33 kJ/mol ^{40,46} mientras que para el Na_2TiO_3 los valores de k se encuentran entre 1.75 y $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ con un valor de ΔH^\ddagger de 140.9 kJ/mol .⁴³ Estos resultados muestran que la quimisorción de CO_2 en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ (y consecuentemente en el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$) es más lenta que la presentada en el Na_2ZrO_3 pero mucho más rápida que la del Na_2TiO_3 . El origen de estas diferencias puede estar asociado a la evolución de la estructura y microestructura de estos materiales durante la quimisorción de CO_2 . Mientras el Na_2ZrO_3 y el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ producen Na_2CO_3 y los óxidos metálicos correspondientes, el Na_2TiO_3 reacciona parcialmente para producir Na_2CO_3 y distintos titanatos de sodio con menor relación molar Na/Ti .^{40, 43}

Por otra parte la diferencia de entalpías de reacción entre las fases de cobaltato y el Na_2ZrO_3 puede estar asociada a la concentración de sodio en los cerámicos. El Na_2ZrO_3 tiene más del doble de concentración de sodio que ambas fases de

cobaltato de sodio, de tal manera que este tiene más sodio disponible para reaccionar con el CO_2 , y por tanto el proceso de difusión es menos dependiente de la temperatura que en los cobaltatos de sodio.

3.3 Evaluación de la oxidación catalítica y captura química de CO

La oxidación catalítica de CO fue evaluada únicamente en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ puesto que, de las dos fases obtenidas de cobaltato de sodio, presentó la mayor área superficial, los mayores incrementos en peso y la cinética de quimisorción de CO_2 más rápida. La oxidación de CO se estudió mediante análisis termogravimétrico, cromatografía de gases y diversas técnicas de caracterización.

3.3.1 Análisis termogravimétrico dinámico

El análisis termogravimétrico dinámico (figura 3.16) se realizó con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 30 hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de $60\text{ mL}/\text{min}$ de una mezcla de O_2 (5 vol%), CO (5 vol%) y N_2 (90 vol%) como gas de arrastre. El termograma muestra un comportamiento similar al análisis termogravimétrico obtenido para el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ para un flujo de CO_2 (también de $60\text{ mL}/\text{min}$), mostrado con fines comparativos en la figura 3.16. De 30 a $280\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un decremento de peso equivalente a 0.68% , asociado a una deshidratación superficial. Posteriormente, se observa una ganancia de peso continua hasta $806\text{ }^\circ\text{C}$. Esta ganancia puede ser dividida en dos etapas. La primera etapa, de 260 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presenta un incremento en peso de 1% y está asociada a la quimisorción superficial del CO_2 . La segunda etapa, de 400 a $805\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la quimisorción volumétrica del CO_2 y presenta una ganancia final de 7.4% . Finalmente, a temperaturas mayores de $805\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta el proceso de desorción que es continuo hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$, presentando un decremento de peso de 3.7% .

Al comparar los análisis termogravimétricos se observa que los procesos de quimisorción superficial y volumétrica son desplazados a mayores temperaturas en el flujo de CO- O_2 respecto a las observadas en el flujo de CO_2 . Mientras que para el flujo de CO_2 los procesos de quimisorción superficial, quimisorción

volumétrica y desorción se presentan a 180, 425 y 735 °C, respectivamente, para el flujo de CO-O₂ estos procesos se presentan a 260, 400 y 805 °C. Estos desplazamientos térmicos se pueden asociar al doble y consecutivo proceso de oxidación y quimisorción producido por el Na_{0.89}CoO_{1.95}, así como a la concentración del CO₂ producido por la oxidación de CO (alrededor de 3 mL/min), que es mucho menor a la concentración de la atmósfera saturada (60 mL/min).

Además, la ganancia final en peso para el flujo de CO-O₂, equivalente a 7.4%, es mayor que para el flujo de CO₂, que presenta una ganancia final de 6.8% en peso.

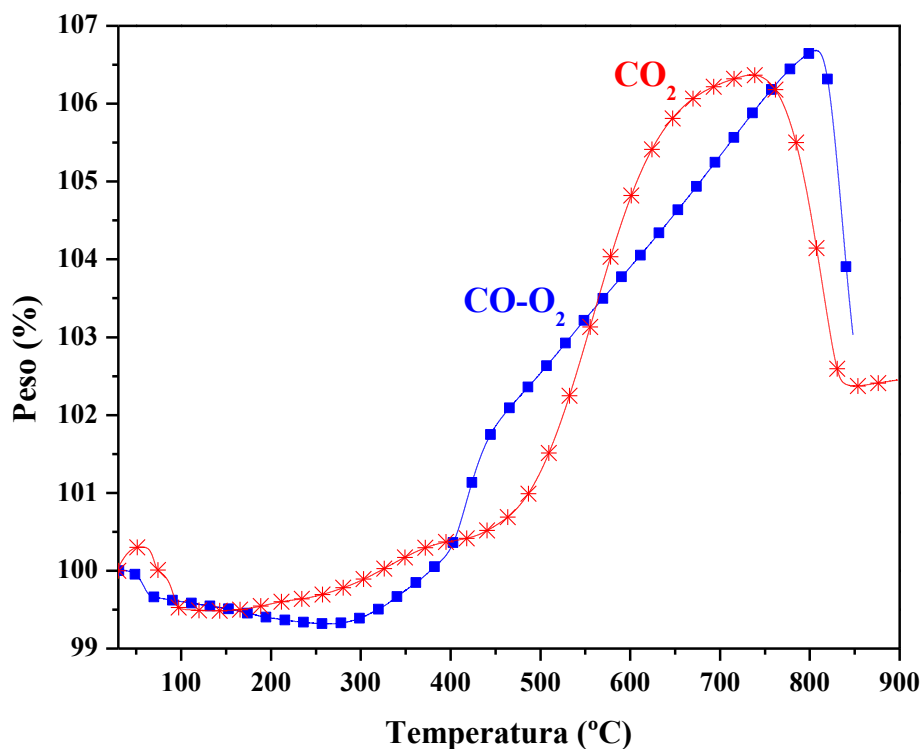


Figura 3.16. Análisis termogravimétricos dinámicos para Na_{0.89}CoO_{1.95} en flujos de CO-O₂ y CO₂.

Finalmente, cabe destacar que las pendientes de las curvas dinámicas, en sus respectivas regiones del proceso de quimisorción volumétrica (calculadas entre 520 y 600 °C para el flujo de CO₂, y entre 445 y 790 °C para el flujo de CO-O₂), presentan un cambio significativo, 0.0138 y 0.0287 peso%/°C para los flujos de

CO-O₂ y CO₂, respectivamente. Estos valores sugieren que la cinética de quimisorción del CO-O₂ es menor que la presentada en el CO₂.

Para elucidar el comportamiento de la reacción en ausencia de oxígeno, se realizó un análisis termogravimétrico en un flujo de 60 mL/min de CO (diluido al 5 vol% en N₂), los resultados se muestran en la figura 3.17. El análisis presenta tres decrementos de peso. El primer decremento, equivalente al 0.5% se presenta desde 30 hasta 100 °C y está asociado a una deshidratación superficial. El segundo decremento, asociado a una deshidroxilación se presenta entre 350 y 400 °C, y es equivalente a 3.6%. Finalmente, a partir de 630 °C se presenta un decremento continuo de peso equivalente a 6.5% asociado a la descomposición del Na_{0.89}CoO_{1.95} (sublimación del sodio y reducción del cobalto).

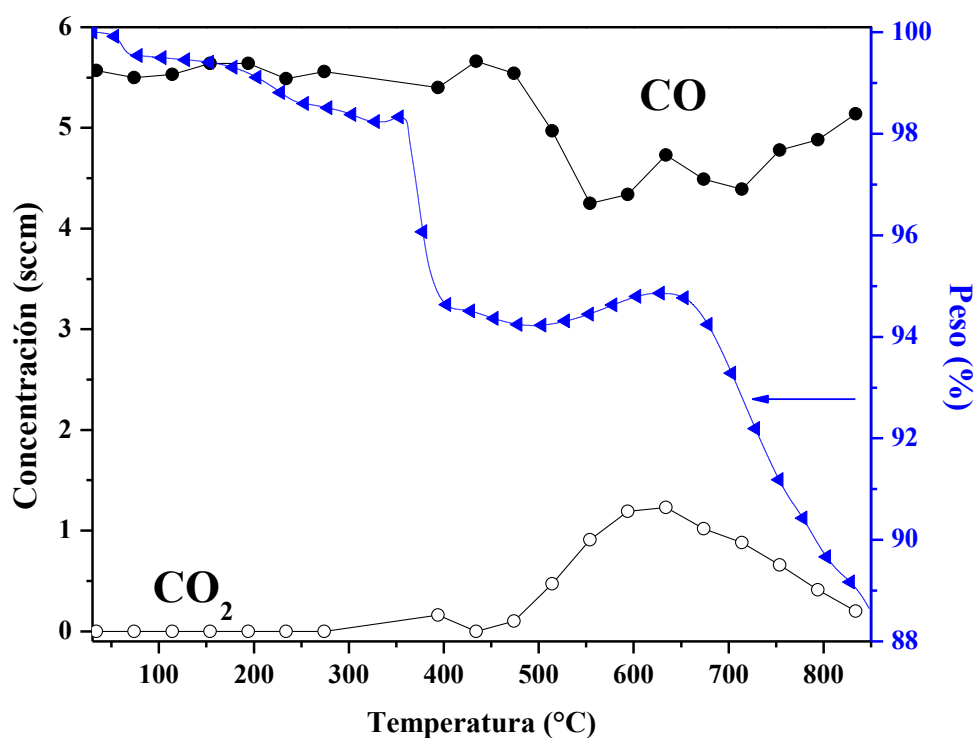


Figura 3.17. Análisis termogravimétrico dinámico para Na_{0.89}CoO_{1.95} en flujo de CO.

Adicionalmente, la misma reacción se realizó en un reactor catalítico en un flujo de 100 sccm de CO (diluido al 5 vol% en N₂). Las evoluciones del CO y del CO₂ se muestran en la figura 3.17. Entre 30 y 435 °C las concentraciones de CO y CO₂

no presentan cambios significativos. A partir de 435 °C se observa un decremento en la concentración de CO, el cual ocurre paralelamente con un incremento continuo en la concentración de CO₂ hasta 635 °C, equivalente a 1.23 sccm. Finalmente se presenta un decremento continuo de concentración de CO₂ hasta 835 °C equivalente a 1 sccm. Estos resultados muestran que, incluso en la ausencia de O₂, el CO se oxida parcialmente a partir de 435 °C. Consecuentemente, el O₂ necesario para la oxidación puede provenir del cobaltato de sodio que, como se mencionó anteriormente, presenta una liberación de O₂ asociada a la reducción del cobalto. Cabe resaltar que el CO₂ producido es posteriormente capturado en el Na_{0.89}CoO_{1.95} entre 490 y 625 °C, sin embargo el incremento de peso en el análisis termogravimétrico es muy pequeño, del orden de 0.6%.

Por lo tanto el Na_{0.89}CoO_{1.95} prácticamente no presenta captura de CO en ausencia de O₂. Estos resultados permiten asumir, por el hecho de que se observan incrementos de peso en el análisis termogravimétrico dinámico de CO-O₂, que la oxidación de CO y la subsecuente quimisorción del CO₂ producido se están llevando a cabo.

3.3.2 Análisis dinámicos con variación de masa

Con el fin de confirmar la oxidación de CO y la subsecuente quimisorción del CO₂ producido, la oxidación de CO fue evaluada dinámicamente en un reactor catalítico conectado a un cromatógrafo de gases y a un equipo de espectroscopía infrarroja con celda de gases. Los análisis dinámicos se realizaron con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde 30 hasta 900 °C en un flujo de 100 sccm de una mezcla de O₂ (5 vol%), CO (5 vol%) y N₂ (90 vol%) como gas de arrastre. Se realizaron seis análisis isotérmicos en los que se varió la masa de Na_{0.89}CoO_{1.95} utilizada para catalizar la reacción de oxidación, desde 50 hasta 500 mg.

El porcentaje de conversión de CO representa la cantidad de CO que ha sido oxidado durante la reacción y puede ser calculado con la ecuación siguiente:

$$\text{Conversión de CO (\%)} = \frac{CO_i - CO_f}{CO_i} \times 100 \quad (3.9)$$

donde CO_i y CO_f son las concentraciones de CO en el flujo inicial y en el efluente, respectivamente.

La figura 3.18 presenta la evolución de la conversión de CO para cada análisis dinámico. El primer análisis dinámico se realizó con 50 mg de $Na_{0.89}CoO_{1.95}$. Inicialmente, presenta un incremento continuo de conversión de 70 a 570 °C que puede ser dividido en dos etapas. Entre 70 y 280 °C se presenta un incremento equivalente al 5.5% de conversión. El segundo incremento se presenta desde 280 °C, llegando al 100 % de conversión en 570 °C. Finalmente, entre 570 y 900 °C, la conversión de CO mantiene un valor constante del 100%.

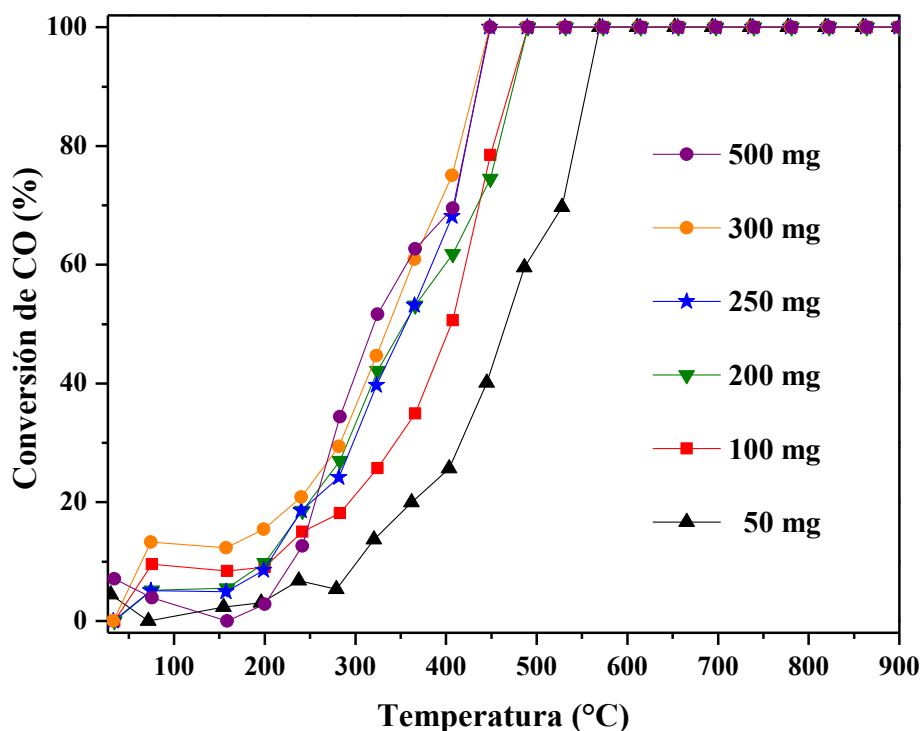


Figura 3.18. Análisis dinámicos de la oxidación de CO para diferentes masas de $Na_{0.89}CoO_{1.95}$.

Los siguientes análisis dinámicos, realizados con diferentes masas de catalizador (de 100 a 500 mg), presentan un comportamiento similar, además se presenta un desplazamiento en las temperaturas de conversión total (en las que se alcanza el 100% de conversión). La conversión total de CO se presenta a 490 °C para los análisis dinámicos de 100 y 200 mg, y a 448 °C para los análisis de 250, 300 y 500 mg. Se puede observar que la temperatura de conversión total de CO disminuye en función de la cantidad de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ utilizado. Sin embargo, para masas mayores a 250 mg se alcanza la más baja temperatura a la cual el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ logra la conversión total de CO, pues el aumento en la masa utilizada no disminuye esta temperatura. Es decir, el límite de capacidad de conversión de CO se alcanza con 250 mg de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ para un flujo de CO-O₂ concentrados al 5 vol%.

En la figura 3.19 se presentan las evoluciones del O₂ y del CO₂ para cada análisis dinámico, expresadas en porcentaje de concentración. Los porcentajes de concentración para O₂ y CO₂ fueron calculados con las ecuaciones siguientes:

$$\text{Concentración de CO}_2 (\%) = \frac{CO_{2f}}{CO_i} \times 100 \quad (3.10)$$

$$\text{Concentración de O}_2 (\%) = \frac{O_{2f}}{O_{2i}} \times 100 \quad (3.11)$$

donde CO_i y O_{2i} son las cantidades de CO y O₂ en el flujo inicial y CO_{2f} y O_{2f} son las cantidades de CO₂ y O₂ efluentes, respectivamente.

El primer análisis dinámico se realizó con 50 mg de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$. En el caso del O₂ (figura 3.19 A), entre 30 y 200 °C, no se observan cambios significativos. Posteriormente, se presenta un decremento de concentración continuo hasta 694 °C equivalente a 45.3%. Entre 694 y 860 °C la concentración de O₂ es constante. Finalmente, se observa un decremento entre 860 y 900 °C, temperatura en que la concentración final de O₂ es de 52.3%.

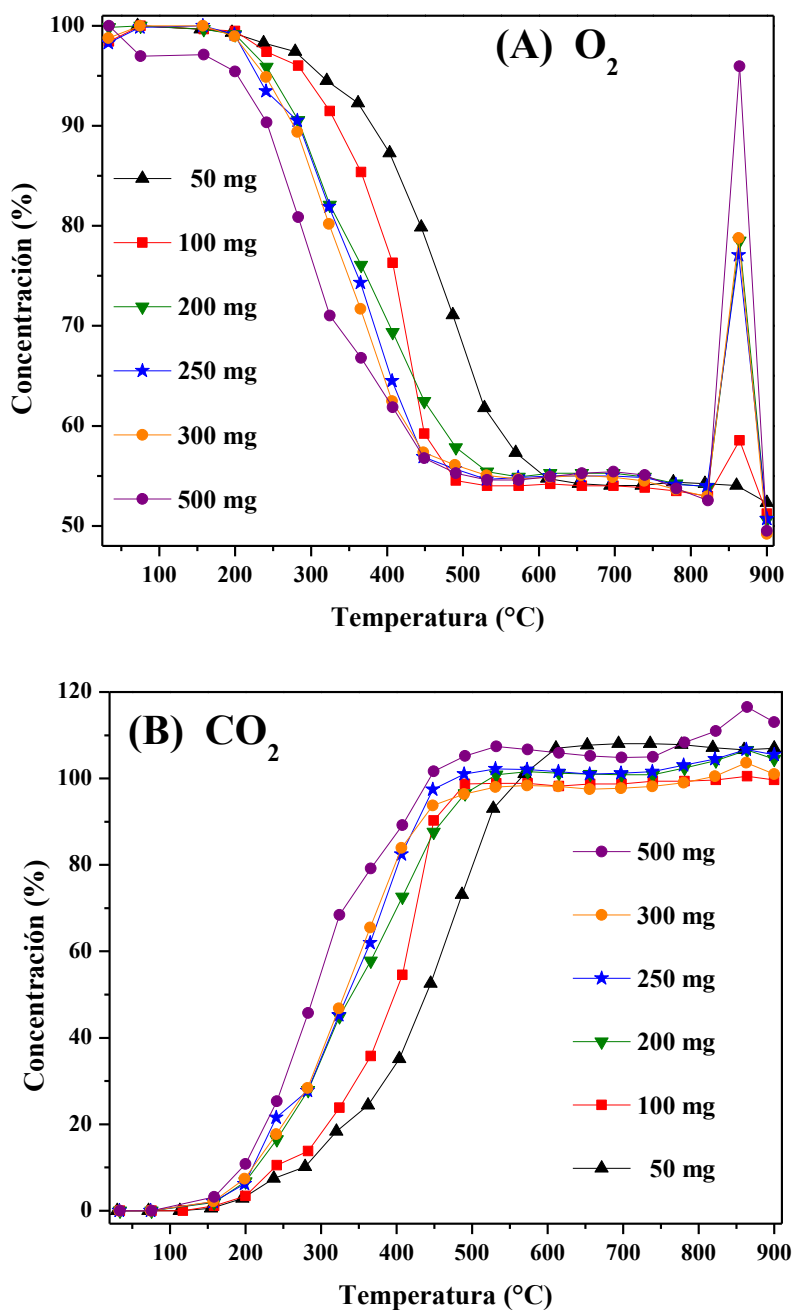


Figura 3.19. Evolución de O₂ (A) y CO₂ (B) en los análisis dinámicos de oxidación de CO para diferentes masas de Na_{0.89}CoO_{1.95}.

Los análisis dinámicos siguientes muestran un comportamiento similar, sin embargo, a 860 °C presentan un incremento considerable en la concentración de O₂, equivalente al 5.5, 24.6, 23.1, 25.9 y 43.4% para 100, 200, 250, 300 y 500 mg, respectivamente. Este incremento, que crece en función de la masa de Na_{0.89}CoO_{1.95} utilizada, se asocia a la liberación de O₂ generada por la reducción

de cobalto, mencionada anteriormente. La concentración final de O_2 disminuye en función de la masa utilizada, de 52.3 a 49.5% para 50 y 500 mg, respectivamente. El hecho de que no se alcancen menores concentraciones se debe al exceso de O_2 utilizado para la reacción de oxidación de CO, pues de acuerdo a la ecuación 1.4, la relación molar CO/ O_2 necesaria para que se lleve a cabo la reacción, debe ser igual a 2, sin embargo se utilizó una relación equivalente a 1 para asegurar la reacción. Las concentraciones finales de O_2 concuerdan con esta relación, pues son del orden de 50%.

La evolución del CO_2 se presenta en la figura 3.19 B. Los análisis dinámicos presentan el siguiente comportamiento. El CO_2 comienza a observarse a partir de 154 °C. Posteriormente, se presenta un incremento continuo hasta que se alcanza el 100% de concentración a 564 y 443 °C para 50 y 300 mg, respectivamente, para los demás análisis esta temperatura crece en función de la masa utilizada. Estas temperaturas concuerdan con aquellas en que la conversión de CO es total y en las que la concentración de O_2 es del orden de 54%. Finalmente, se observa un incremento en la concentración de CO_2 a temperaturas mayores de 860 °C, que se puede asociar a procesos de descomposición del Na_2CO_3 , lo cual ocurre durante los procesos de desorción del CO_2 quimisorbido en el $Na_{0.89}CoO_{1.95}$.

Los resultados anteriores muestran que el proceso de oxidación de CO concuerda con el incremento de peso en el $Na_{0.89}CoO_{1.95}$ asociado a la quimisorción de CO_2 , así como con los procesos asociados a la generación de los productos resultantes de la quimisorción. Cabe mencionar que la oxidación de CO es producida independientemente del grado de carbonatación del $Na_{0.89}CoO_{1.95}$.

Finalmente, el desplazamiento de temperaturas de la conversión de CO, muestra que la velocidad de la reacción es proporcional a la masa de $Na_{0.89}CoO_{1.95}$ utilizada. Como era de esperarse, las temperaturas en que se alcanza la conversión total de CO no son tan bajas como las reportadas para CuMnO o

Co_3O_4 , en los que la temperatura de conversión total es de 140 y 238 °C, respectivamente.^{63,93} Esto se atribuye tanto al área superficial del material como al contenido de sodio. El área superficial del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ es mucho menor a la correspondiente en esos materiales que son 196 y 8 m^2/g para el CuMnO y el Co_3O_4 , respectivamente, los cuales fueron sintetizados por métodos más complejos y menos económicos que la reacción en estado sólido. Además, el sodio, aunque captura CO_2 , debe bloquear sitios activos de cobalto que promueven la catálisis. Sin embargo, el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ presenta ventajas sobre otros materiales, como el CuO y CeO_2 , en los que la conversión total se alcanza en 450 y 490 °C, respectivamente, y cuya área superficial es mucho mayor a la del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, del orden de 55 m^2/g .¹¹³ Además, no solo es capaz de catalizar la oxidación de CO , sino de capturar el CO_2 en los intervalos de temperatura en que es producido.

3.3.3 Análisis con variación de temperatura

Para realizar los análisis isotérmicos de la reacción de oxidación-captura se utilizó una masa de 200 mg de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, que es una de las masas en que la conversión total de CO se alcanza a menores temperaturas.

3.3.3.1 Análisis dinámico

La figura 3.20 presenta la evolución del CO , O_2 y CO_2 del análisis dinámico realizado con 200 mg de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$. Como se mencionó en la sección anterior, la oxidación de CO a CO_2 se observa desde temperaturas bajas. Entre 30 y 120 °C, el CO y O_2 no presentan cambios significativos. Posteriormente, alrededor de 160 °C, la concentración de CO_2 comienza a incrementar y la conversión total de CO se alcanza en 490 °C. Las concentraciones de CO y O_2 no varían entre 490 y 860

°C, sin embargo, a 860 °C se presenta un incremento en las concentraciones de O₂ y CO₂ que está asociado a la reducción del cobalto y a los procesos de desorción en el Na_{0.89}CoO_{1.95}.

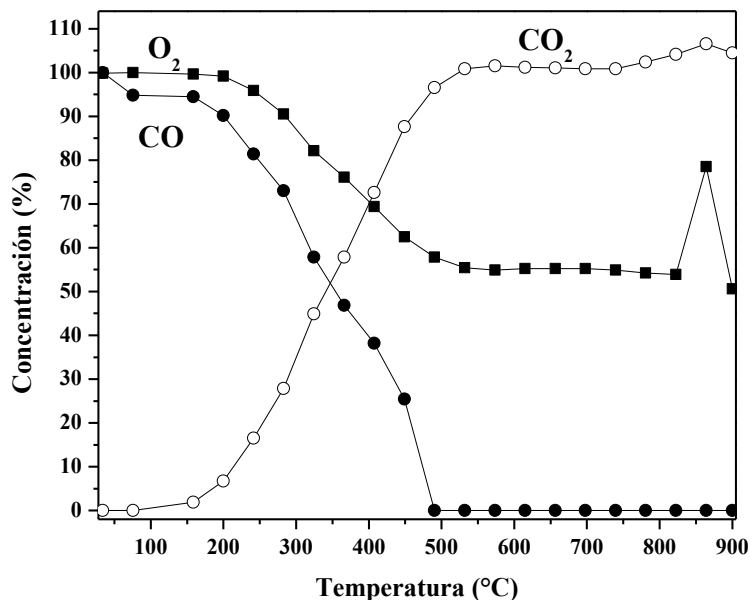


Figura 3.20. Evolución de CO, O₂ y CO₂ en el análisis dinámico de oxidación de CO con una masa de 200 mg de Na_{0.89}CoO_{1.95}.

La figura 3.21 presenta la evolución de los gases de la reacción seguida por cromatografía de gases (figura 3.21 A) y espectroscopía infrarroja (figura 3.21 B).

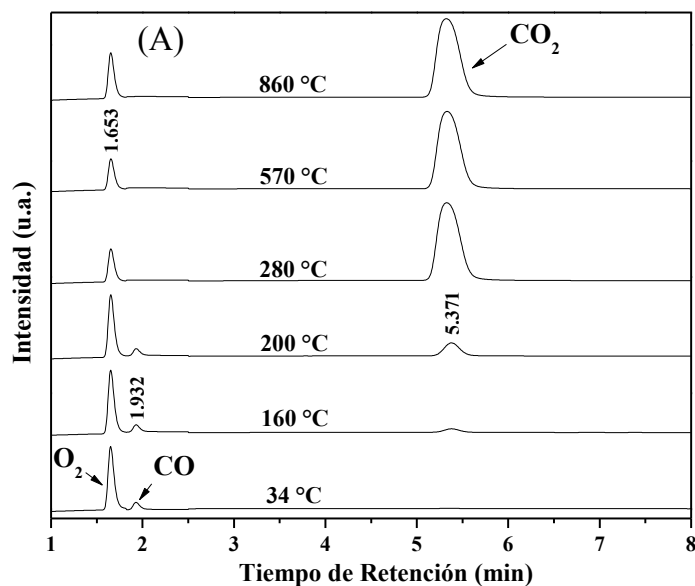


Figura 3.21-A. Evolución de CO, O₂ y CO₂ mediante cromatografía de gases en el análisis dinámico de 200 mg de Na_{0.89}CoO_{1.95}.

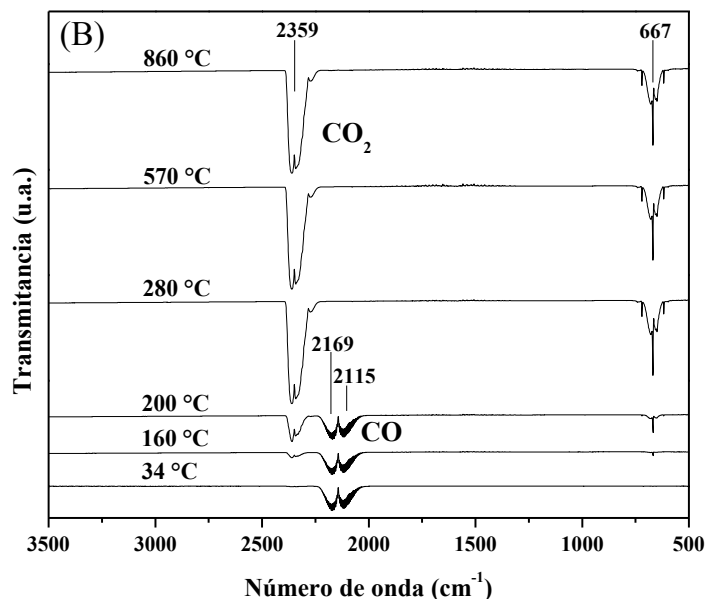


Figura 3.21-B. Evolución de CO, O₂ y CO₂ mediante espectroscopía infrarroja en el análisis dinámico de 200 mg de Na_{0.89}CoO_{1.95}.

A partir de estos resultados, se seleccionaron distintas temperaturas para realizar análisis isotérmicos de la reacción de oxidación de CO.

3.3.3.2 Análisis isotérmicos

Los análisis isotérmicos se realizaron con 200 mg de Na_{0.89}CoO_{1.95}, en un intervalo de 300 a 700 °C, cada 50 °C, en el mismo flujo de CO-O₂ que el utilizado para los análisis dinámicos. La figura 3.22 presenta la evolución de la conversión de CO (figura 3.22-A) y de la concentración de CO₂ (figura 3.22-B) para los análisis isotérmicos realizados.

El primer análisis isotérmico se realizó a 300 °C. La conversión de CO inicia en 45.4% y presenta un comportamiento exponencial decreciente que no alcanza el equilibrio después de 294 minutos, terminando en una conversión de 25%. El siguiente análisis, realizado a 350 °C, presenta un comportamiento exponencial similar al anterior, iniciando en 54.2% hasta decaer a 40.8% de conversión en 294

minutos. Los análisis isotérmicos a 400 y 450 °C inician en 70.2 y 78.7 %, respectivamente. Presentan un comportamiento similar a los análisis anteriores pero con incrementos intermedios que no logran el equilibrio, finalizando en 65.7 y 69% de concentración, respectivamente. En los análisis isotérmicos de 500 a 700 °C la conversión de CO es total y constante durante todo el tiempo de análisis.

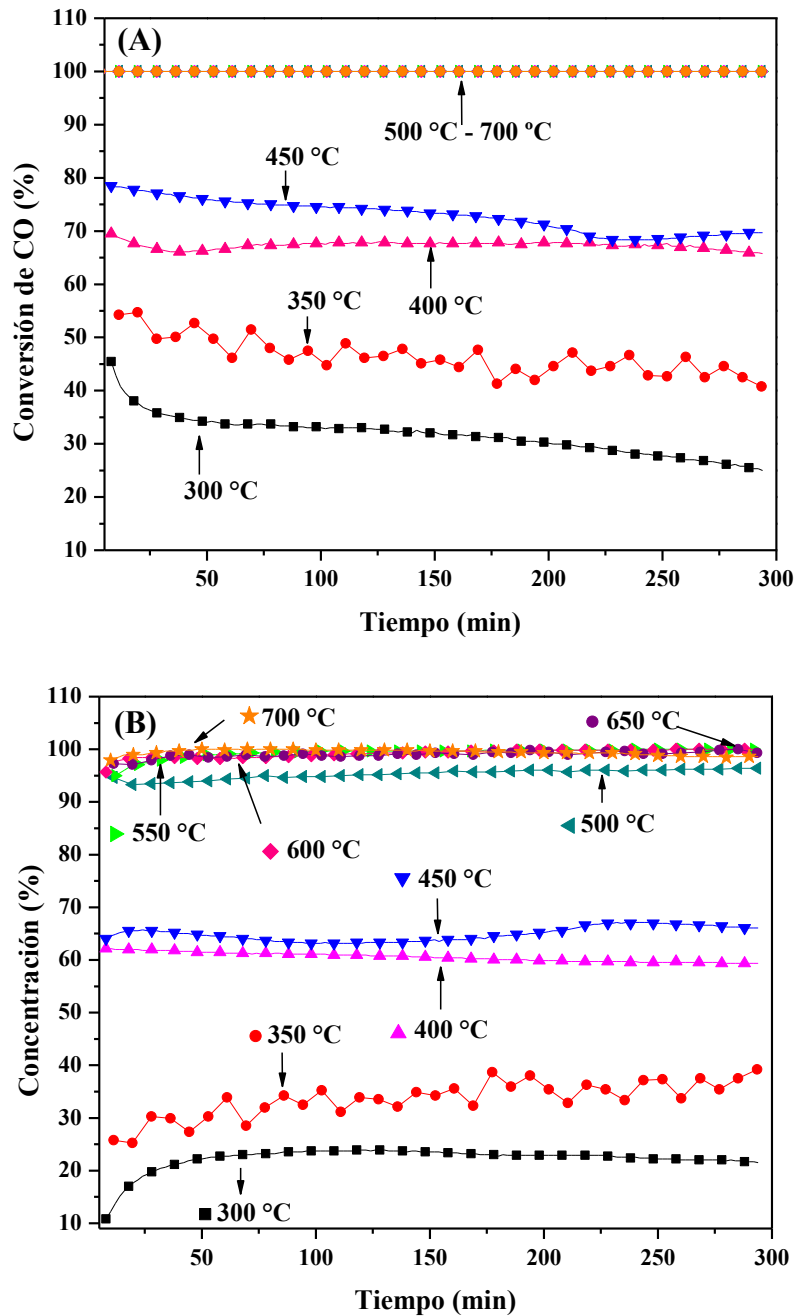


Figura 3.22. Evolución de la conversión de CO (A) y de la concentración de CO₂ (B) para los análisis isotérmicos de la reacción de oxidación de CO.

El porcentaje de conversión inicial de CO crece en función de la temperatura, pasando de 45.4% en 300 °C a 100% para temperaturas mayores a 500 °C. Estos resultados se relacionan muy bien con el análisis dinámico correspondiente (figura 3.18), en el que la conversión de CO crece en función de la temperatura y es total a partir de 490 °C. Sin embargo, para temperaturas menores a 500 °C, el porcentaje final disminuye en función de la temperatura, pasando de 69 a 25% en 450 y 300 °C, respectivamente. Esta disminución de conversión puede estar asociada a la formación de los productos de la captura de CO₂, pues la formación de Na₂CO₃ en la superficie del material limita la conversión de CO, al bloquear sitios activos para la catálisis, que en este intervalo de temperaturas son el Na_{0.89}CoO_{1.95} y el Co₃O₄ (ver sección 3.3.3.3). Esta capa superficial incrementa con el tiempo, y por tanto, se observa la disminución gradual de la conversión de CO en cada análisis isotérmico (entre 300 y 450 °C). Estos resultados muestran que la conversión de CO con 200 mg de Na_{0.89}CoO_{1.95} en un flujo de CO-O₂ (5-5 vol%) tiende a disminuir en función del tiempo para temperaturas menores a 490 °C, pero es constante y total a temperaturas mayores de 490 °C. A partir de 500 °C, la conversión de CO no disminuye durante el experimento porque, como se discutirá más adelante, las fases de Na₂CO₃ y Co₃O₄ se segregan, de tal manera que los sitios activos para la catálisis (asociados al Co₃O₄) ya no se encuentran limitados por el Na₂CO₃.

En el caso del CO₂ (figura 3.22-B), las concentraciones iniciales de los análisis crecen en función de la temperatura, incrementando de 10.8 a 97.9% de concentración en 300 y 700 °C, respectivamente. Además, todos presentan concentraciones finales mayores a las iniciales. Por otra parte, las concentraciones finales de CO₂ incrementan con la temperatura solamente en los análisis entre 300 y 550 °C, presentando un incremento desde 21.5 a 100%, respectivamente. Sin embargo, a temperaturas mayores de 550 °C las concentraciones finales disminuyen ligeramente con la temperatura desde 99.8 a 98.6% a 600 y 700 °C,

respectivamente. Esta relación puede estar asociada a la quimisorción volumétrica del CO₂ generado en el Na_{0.89}CoO_{1.95}, que como se mencionó anteriormente, es creciente con la temperatura (figura 3.16).

Idealmente, el porcentaje de concentración de CO₂ debería ser igual al porcentaje conversión de CO, sin embargo, en todos los análisis dinámicos la concentración de CO₂ es menor a la conversión de CO. Este comportamiento concuerda con el incremento de peso asociado a la quimisorción del CO₂ en el Na_{0.89}CoO_{1.95}, mencionado anteriormente. Los resultados anteriores muestran que el intervalo ideal para la oxidación de CO y la posterior captura de CO₂ es entre 600 y 700 °C, pues en ese intervalo se logra la conversión total de CO y las concentraciones de CO₂ disminuyen debido a su quimisorción en el material.

Por lo tanto, con el fin de estudiar la estabilidad catalítica del Na_{0.89}CoO_{1.95} en función del tiempo se realizó un análisis isotérmico de 24 horas a una temperatura de 650 °C. La conversión de CO (figura 3.23-A) fue estable e igual o mayor al 95% durante todo el experimento.

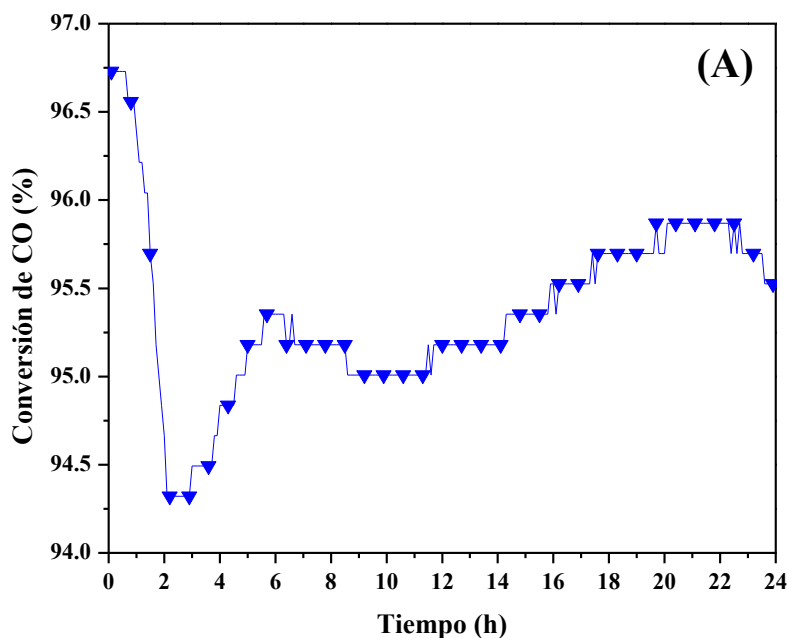


Figura 3.23-A. Evolución de la conversión de CO en el análisis isotérmico de 24 horas a una temperatura de 650 °C.

La evolución del CO₂ se presenta en la figura 3.23-B. El análisis inicia con 91.7% de concentración, la cual incrementa constantemente hasta 100% en 2.4 horas, este cambio puede asociarse a la captura de CO₂. Posteriormente, se presenta un decremento constante de concentración que llega a 97.2% de concentración en 24 horas.

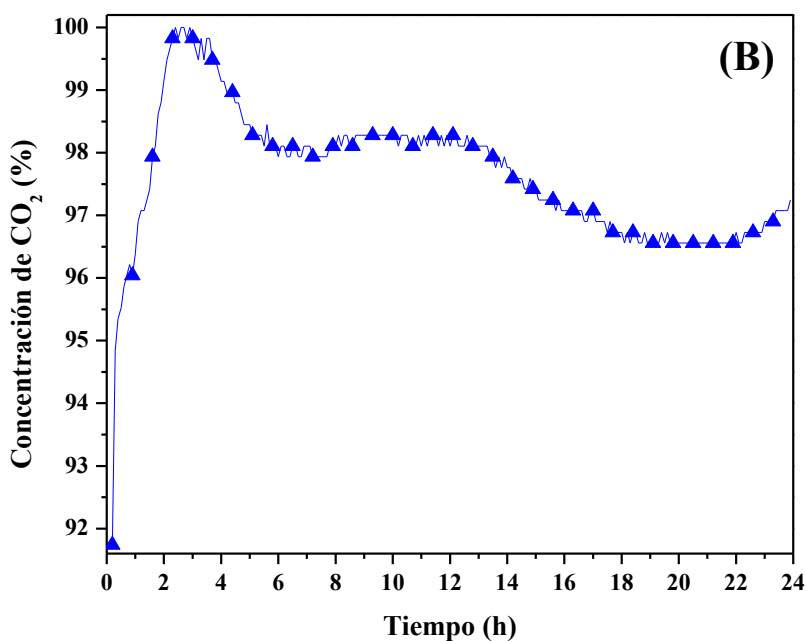


Figura 3.23-B. Evolución de la concentración del CO₂ en el análisis isotérmico de 24 horas a una temperatura de 650 °C.

Este análisis muestra que el Na_{0.89}CoO_{1.95} no disminuye su actividad catalítica de forma importante en un periodo de 24 horas.

3.3.3.3 Caracterización de los productos de las reacciones

3.3.3.3.1 Difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja

Para comprender el mecanismo de oxidación de CO y la posterior quimisorción de CO₂ en el Na_{0.89}CoO_{1.95} los productos de los análisis isotérmicos se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja. En la figura

3.24-A se presentan los difractogramas de distintos productos de los análisis isotérmicos. Se incluye el difractograma del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ con fines comparativos.

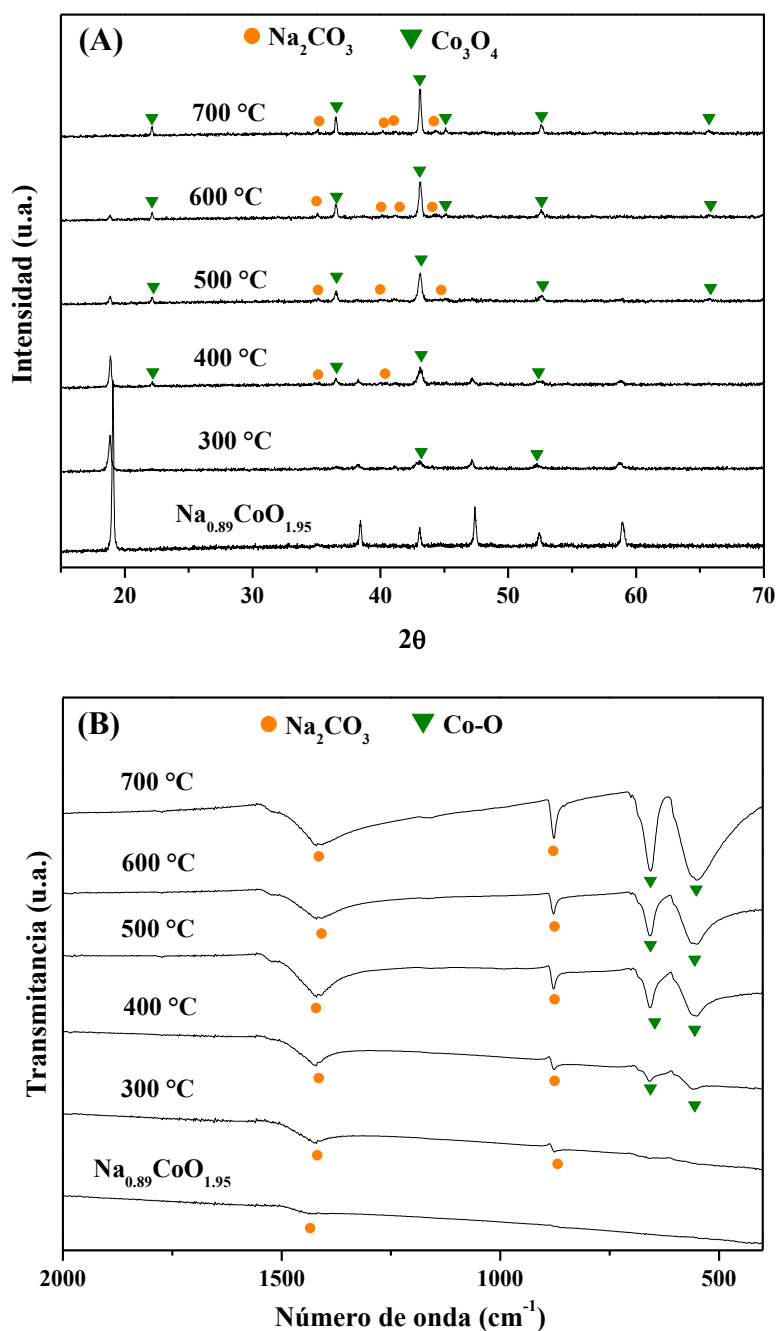


Figura 3.24. Difractogramas de rayos X (A) y espectros de infrarrojo (B) para algunos productos de los análisis isotérmicos de la oxidación de CO.

El difractograma del producto de 400 °C presenta la formación de Co_3O_4 mientras que la fase inicial de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ tiende a desaparecer. Al igual que en los productos de los análisis isotérmicos de captura de CO_2 , el pico (002) de la fase

inicial se desplaza hacia la izquierda, lo cual, como se mencionó previamente, indica cambios estructurales de la muestra inicial, asociado a una liberación parcial de sodio. Para temperaturas mayores (400-700 °C) todos los difractogramas de los productos presentan la formación de Na_2CO_3 y el incremento de la fase de Co_3O_4 . Además, la fase inicial de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ desaparece a temperaturas mayores de 600 °C.

La figura 3.24-B presenta los espectros de análisis infrarrojo de distintos productos de los análisis isotérmicos, al igual que en los difractogramas, se incluye el análisis del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ con fines comparativos. Las bandas asociadas a Na_2CO_3 se presentan en los espectros de todos los productos, mientras que las bandas asociadas al enlace Co-O del Co_3O_4 comienzan a presentarse en temperaturas mayores a 300 °C. Entonces, la formación de Na_2CO_3 y Co_3O_4 se presenta desde 300 hasta 700 °C.

Cabe mencionar que, en el producto de la isoterma de 24 horas, también se formaron Na_2CO_3 y Co_3O_4 , sin presentar disminución en la intensidad de los picos respectivos. Estos resultados muestran que el Co_3O_4 es el responsable de la catálisis una vez que el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ se ha carbonatado.

Los productos formados en los análisis isotérmicos son los mismos que se presentan en la captura de CO_2 , por lo que su formación se debe a la quimisorción del CO_2 , producido en la reacción de oxidación, en el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$. Sin embargo, algunos procesos de formación son desplazados a mayores temperaturas. La fase inicial de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ desaparece a temperaturas mayores de 600 °C en la reacción de oxidación, mientras que en la captura de CO_2 esta desaparece a temperaturas mayores a 550 °C. En el caso de los óxidos de cobalto y de acuerdo con los análisis dinámicos de oxidación (figura 3.19-A), el Co_3O_4 y el CoO se forman a partir de 300 y 800 °C, respectivamente, en la reacción de oxidación. En

la captura de CO_2 en atmósfera saturada, estos óxidos se forman a partir de 400 y 700 °C, respectivamente.

3.3.3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 3.25 presenta la evolución de las características microestructurales de algunos de los productos analizados isotérmicamente para la reacción de oxidación.

La morfología y tamaño de las partículas no presentan cambios significativos respecto a las muestra original (figura 3.4). Al igual que en los productos de quimisorción de CO_2 en atmósfera saturada, los productos presentan dos fases distintas, determinadas por el contraste entre partículas. Estas fases corresponden a Na_2CO_3 (fase oscura) y Co_3O_4 (fase brillante).

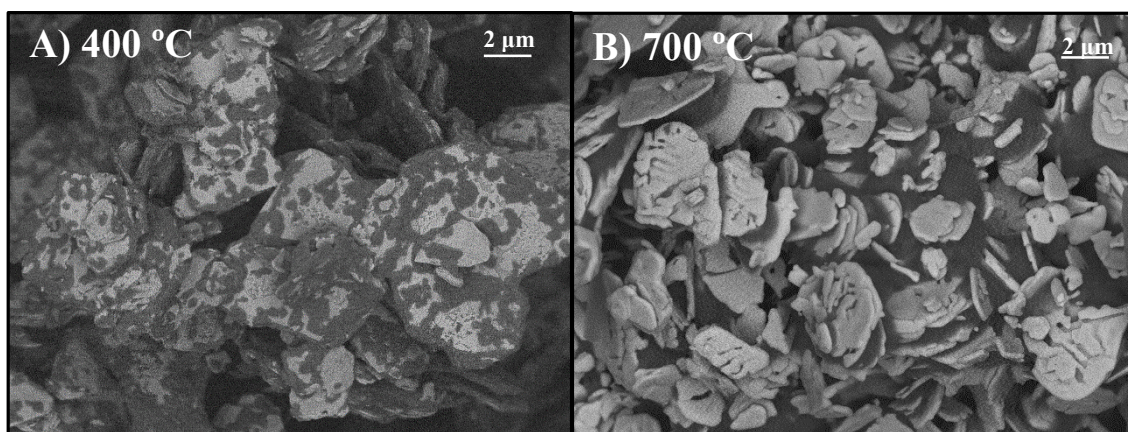


Figura 3.25. Imágenes MEB de electrones retrodispersados de productos de análisis isotérmicos para la reacción de oxidación a 400 (A) y 700 °C (B).

La figura 3.26 presenta las micrografías de los productos con una menor ampliación. Para los productos de 400 °C se observa que las fases de Na_2CO_3 y Co_3O_4 se encuentran distribuidas homogéneamente, mientras que para 700 °C, la fase de Co_3O_4 aparenta ser mayoritaria, o estar más segregada.

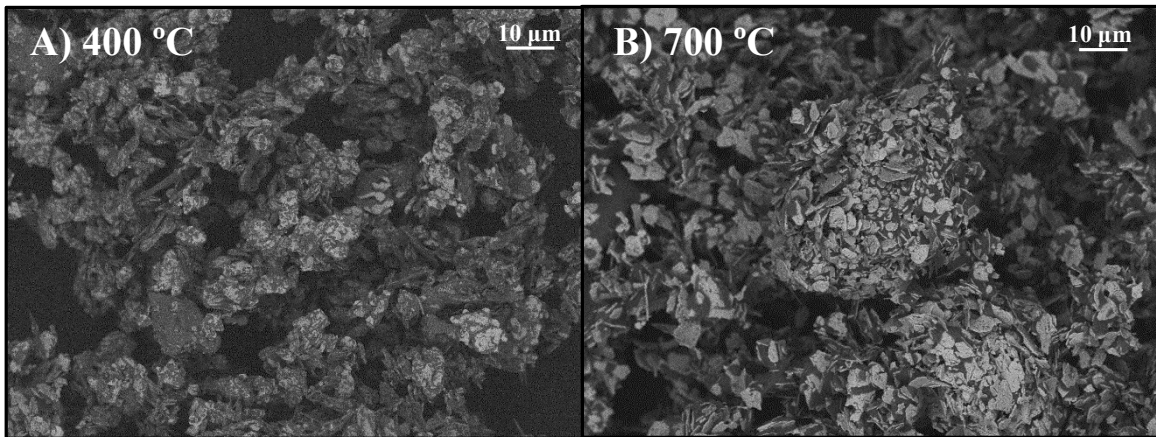


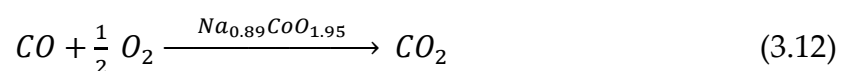
Figura 3.26. Imágenes MEB de electrones retrodispersados de productos de análisis isotérmicos para la reacción de oxidación a 400 (A) y 700 °C (B).

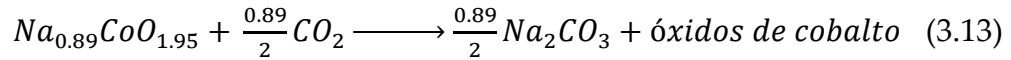
Estas micrografías permiten explicar el comportamiento de las isotermas de oxidación (figura 3.22). A 400 °C, el Na_2CO_3 se encuentra distribuido sobre las partículas de Co_3O_4 , bloqueando sitios activos para la oxidación de CO . Posteriormente, con el incremento de la temperatura, las fases de Na_2CO_3 y Co_3O_4 se segregan, incrementando los sitios activos.

Por otra parte, el producto de 400 °C presenta la misma compactación que la muestra original, pues los agregados que se forman son del mismo tamaño. El producto de 700 °C presenta una mayor compactación que la muestra original y que el producto de captura de CO_2 . Los agregados oscilan entre los 20 y 60 μm , y son ligeramente más grandes a los formados en atmósfera saturada de CO_2 , cuyos tamaños oscilan entre 20 y 40 μm .

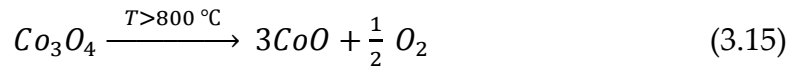
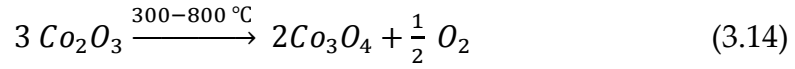
3.3.4. Mecanismo de reacción

Los resultados muestran que el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ es capaz de catalizar la reacción de oxidación de CO y subsecuentemente quimisorber el CO_2 generado, en un proceso de doble reacción para temperaturas mayores a 154 °C:

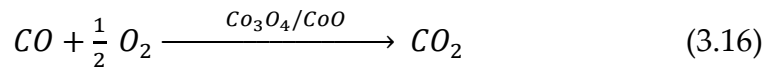




Los óxidos de cobalto formados son Co_3O_4 y CoO , y su formación está en función de las siguientes reacciones:



Vale la pena mencionar que, una vez formados cualquiera de los óxidos, éstos mismos también participan en la oxidación del CO:



3.3.5 Análisis de la captura del CO_2 generado

Para completar el análisis de la captura del CO_2 generado por la oxidación de CO, se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos para distintas temperaturas.

3.3.5.1 Análisis isotérmicos

Los análisis termogravimétricos isotérmicos se realizaron de 300 a 700 $^\circ\text{C}$, en la misma mezcla de CO- O_2 utilizada para los análisis dinámicos de oxidación, pero con un flujo de 60 mL/min. Los resultados se muestran en la figura 3.27.

El primer análisis isotérmico se realizó a 300 $^\circ\text{C}$. Esta isoterma presenta un comportamiento exponencial que, después de 3 horas, no alcanza el equilibrio. Su incremento en peso es de 1.85%.

Las siguientes isotermas, realizadas entre 400 y 700 $^\circ\text{C}$, presentan el mismo comportamiento exponencial. El peso final ganado incrementa en función de la

temperatura, observándose un incremento de 4.82 a 9.77% para 400 y 700 °C, respectivamente. En ningún análisis isotérmico se alcanza el equilibrio de sorción-desorción. Además, en 700 °C se presenta el mayor incremento de peso, correspondiente a un 55.1% de eficiencia, 0.8% menor a la eficiencia alcanzada con una atmósfera saturada de CO₂.

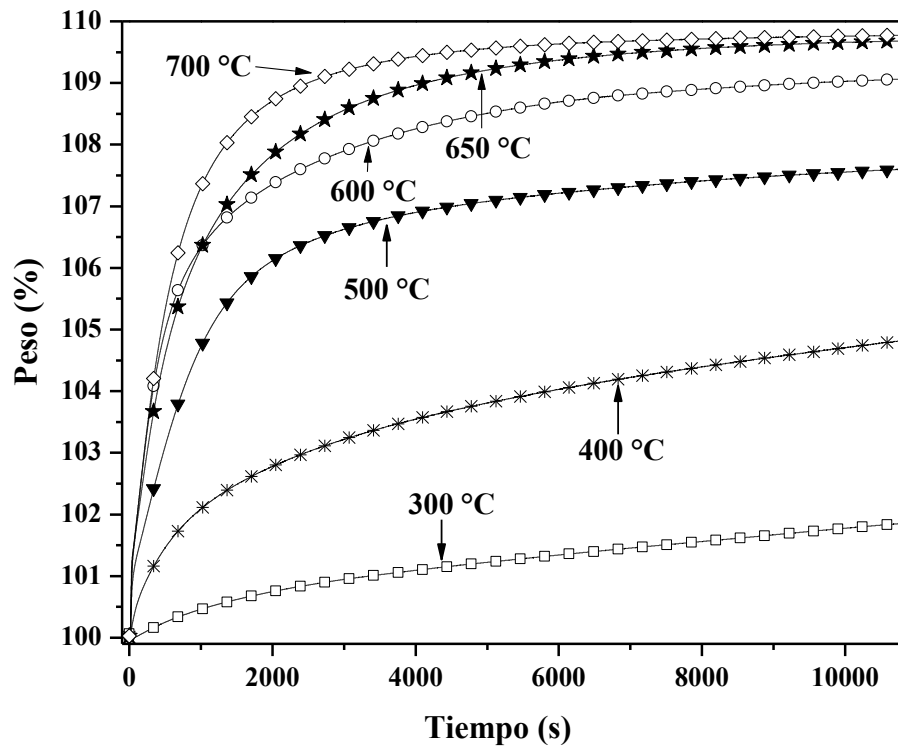


Figura 3.27. Análisis isotérmicos termogravimétricos de captura de CO₂ en el Na_{0.89}CoO_{1.95} para la reacción de oxidación de CO en un flujo de 60 mL/min.

Como ningún análisis termogravimétrico se realizó a las temperaturas de desorción, es decir, mayor a 805 °C (figura 3.16), ninguno de ellos presenta decrementos en peso por desorción. En la tabla 3.5 se resumen los resultados obtenidos para la captura de CO₂ en las distintas condiciones discutidas con anterioridad. Entre 400 y 650 °C, las capturas finales del flujo de CO-O₂ son mayores que las del flujo de CO₂ saturado, y solo en 700 °C la captura es 0.1% mayor para el flujo saturado.

Tabla 3.5. Incrementos finales de los análisis isotérmicos en flujos de CO₂ y CO-O₂ para el Na_{0.89}CoO_{1.95}.

Temperatura (°C)	Flujo de CO ₂		Flujo de CO-O ₂	
	Captura en 180 minutos		Captura en 180 minutos	
	%	mmol _{CO₂} /g _{cerámico}	%	mmol _{CO₂} /g _{cerámico}
400	2.4	0.54	4.8	1.09
500	7.2	1.64	7.6	1.73
600	8.8	1.99	9.1	2.07
650	9.2	2.09	9.7	2.20
700	9.9	2.25	9.8	2.22

Cabe hacer notar que, las concentraciones de CO y O₂ en el flujo para la oxidación de CO son de 5 vol%, por lo tanto, en un flujo de 60 mL/min de CO-O₂ se tendría un máximo de 3mL/min de CO₂ cuando la conversión es total (temperaturas mayores a 490 °C, en donde se tiene la conversión total de CO). Entonces, los análisis termogravimétricos isotérmicos entre 500 y 700 °C se realizaron con un flujo de 3mL/min de CO₂ diluido en N₂, mientras que el análisis de 400 °C se realizó en un flujo del orden de 1.8 mL/min de CO₂ diluido en N₂, de acuerdo a la conversión de CO registrada en esa temperatura (60.2%).

La diferencia en las ganancias de peso finales puede estar asociada al flujo o saturación de la interfase. El hecho de que a 400 °C, la isoterma con flujo de CO-O₂ presente mayor captura que la de flujo saturado, puede estar asociada a la cinética de captura. De acuerdo con los análisis dinámicos (figura 3.16) la cinética es mayor para el sistema Na_{0.89}CoO_{1.95}-CO-O₂ que para el Na_{0.89}CoO_{1.95}-CO₂ en 400 °C. A temperaturas mayores de 400 C la ganancia es similar en ambos sistemas, esto puede estar asociado a los procesos difusivos, pues en este intervalo la captura depende principalmente de ellos.

3.3.6 Análisis de la velocidad de captura de CO₂ en distintos flujos

Con el fin de profundizar el análisis de las capturas finales presentadas en los análisis termogravimétricos isotérmicos anteriores, se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en un flujo de 3 mL/min de CO₂, que, es comparable a la cantidad de CO₂ generada por la oxidación de CO. Por lo tanto, con ello se puede comparar la captura en flujos no diluidos de CO₂.

3.3.6.1 Análisis termogravimétrico dinámicos

El análisis termogravimétrico dinámico se realizó con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde 30 hasta 900 °C en un flujo de 3 mL/min de CO₂. Los resultados se presentan en la figura 3.28. Los análisis en flujos de CO-O₂ y CO₂ (60 mL/min) se incluyen con fines comparativos.

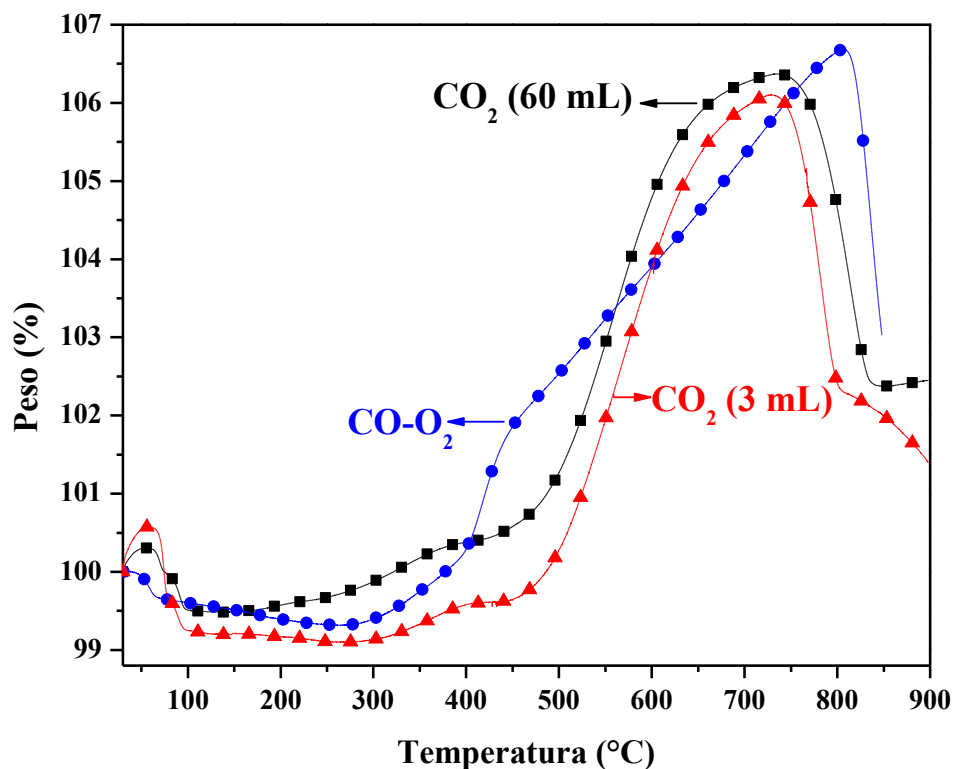


Figura 3.28. Análisis termogravimétricos dinámicos para $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ en flujos de CO-O₂ y distintos flujos de CO₂.

El análisis muestra un comportamiento similar a los análisis termogravimétricos obtenidos para flujos de CO₂ (60 mL/min) y CO-O₂. Inicialmente se observa un decremento de peso de 1.5% entre 30 y 270 °C, asociado a una deshidratación superficial. Posteriormente se observa una ganancia continua de peso hasta 410 °C equivalente a 0.5%, asociada a la adsorción superficial de CO₂. El incremento debido a la quimisorción del CO₂ en el volumen del material se observa entre 450 y 730 °C en donde se alcanza una ganancia total de captura de 7%. El proceso de desorción comienza en 730 °C y es continuo hasta 900 °C, en donde la pérdida es equivalente al 4.7%.

En la tabla 3.6 se presentan las temperaturas en que ocurren los distintos procesos de quimisorción y desorción. Los procesos de quimisorción superficial y volumétrica son desplazados a mayores temperaturas respecto a los análisis termogravimétrico de 60 mL. Sin embargo, el proceso de desorción comienza 5 °C antes.

Por otra parte, las ganancias finales en peso son de 6.8, 7.0 y 7.4% para los flujos de CO₂ de 60 y 3 mL, y para el flujo de CO-O₂, respectivamente.

Tabla 3.6. Temperaturas en que se presentan los distintos procesos de quimisorción y desorción en la captura de CO₂ utilizando distintos flujos.

Flujo	Temperatura inicial del proceso (°C)		
	Quimisorción Superficial	Quimisorción Volumétrica	Desorción
CO ₂ (60 mL)	180	425	735
CO-O ₂	260	400	805
CO ₂ (3 mL)	270	450	730

3.3.6.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos

Para elucidar las tendencias cinéticas que se presentan al utilizar distintos flujos para la captura de CO_2 se realizaron tres análisis termogravimétricos isotérmicos en 400, 600 y 700 °C con un flujo de 3 mL/min de CO_2 . Los análisis se presentan en la figura 3.29. Se incluyen los análisis isotérmicos de los otros flujos utilizados con fines comparativos. El análisis isotérmico de 400 °C presenta un comportamiento exponencial que no alcanza el equilibrio, con un incremento de peso de 2.2%. Los análisis isotérmicos de 600 y 700 °C también presentan un comportamiento exponencial, pero alcanzan el equilibrio en 130 y 120 minutos, además los incrementos finales de peso son de 8.5 y 9.4%, respectivamente. Los análisis alcanzan incrementos en peso finales muy similares a los flujos de 60 mL/min de CO_2 y de CO-O_2 , aunque siempre menores.

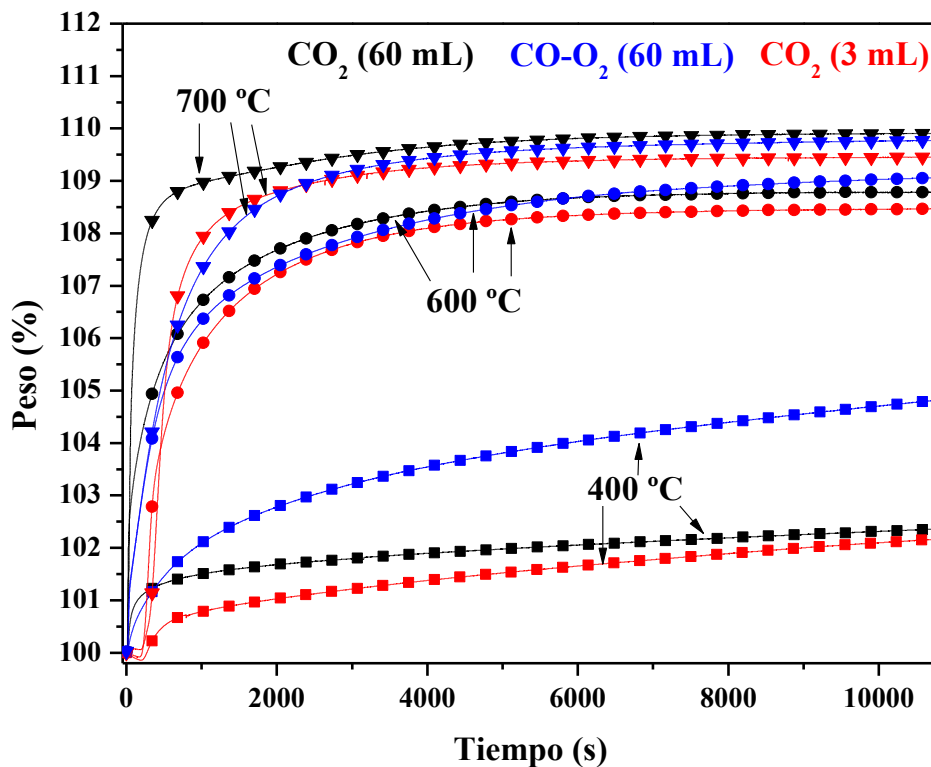


Figura 3.29. Análisis termogravimétricos isotérmicos para $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ en flujos de CO-O_2 y distintos flujos de CO_2 .

En la figura 3.30 se presenta la evolución de los mismos análisis isotérmicos a tiempos cortos. La quimisorción superficial de CO_2 con un flujo de 3 mL/min aumenta en función de la temperatura durante los primeros segundos de la reacción. Las isothermas con flujo de 3 mL/min son las más lentas de los flujos utilizados en las tres temperaturas. Para 400 °C, durante los primeros 400 segundos, el análisis en atmósfera saturada de CO_2 es el más rápido, sin embargo, después de este tiempo, la isoterma en flujo de CO-O_2 es la más rápida hasta el final del análisis. Un comportamiento similar se presenta en 600 °C, donde la isoterma realizada en atmósfera saturada de CO_2 es la más rápida durante los primeros 100 minutos, después de lo cual la isoterma en flujo de CO-O_2 es la más rápida. En 700 °C, la isoterma más rápida durante todo el análisis es la realizada con 60 mL/min de CO_2 .

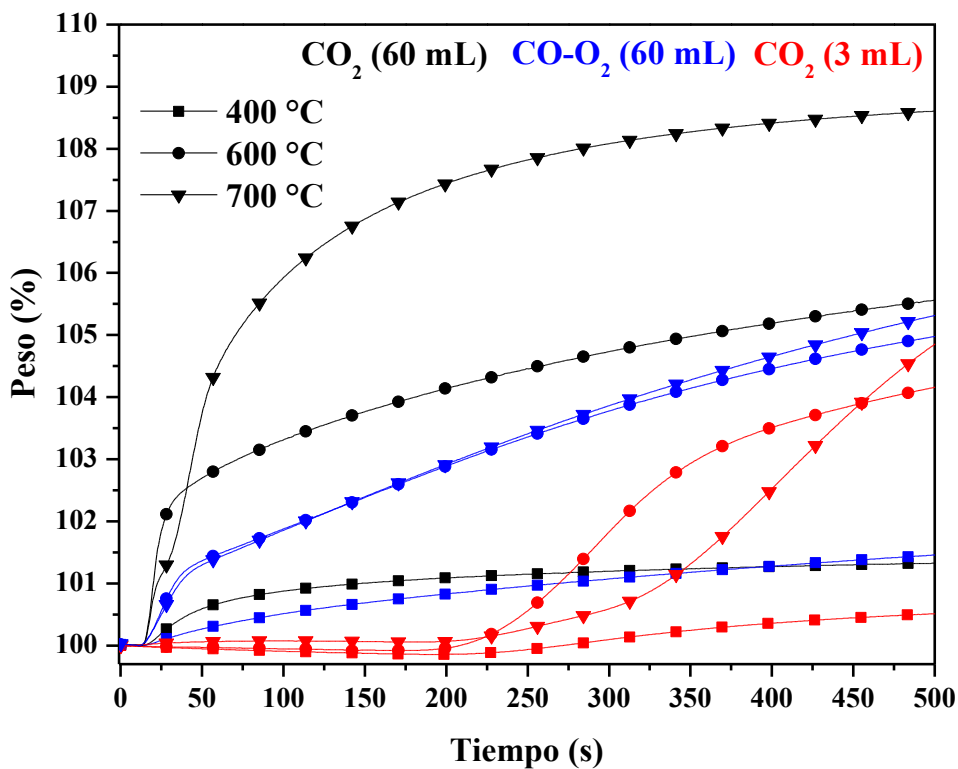


Figura 3.30. Análisis isotérmicos en flujos de CO_2 y CO-O_2 para $\text{Na}_{0.89}\text{Co}_{1.95}$ a tiempos cortos que muestran la variación de la quimisorción superficial con el flujo.

De acuerdo con estos resultados, la quimisorción superficial de CO_2 es directamente dependiente del flujo utilizado, pues entre mayor sea, la cinética de

quimisorción es mayor. Sin embargo, la quimisorción volumétrica de CO_2 es mayor entre 400 y 600 °C para el flujo de CO-O_2 que para los otros flujos. Además, la ganancia final en peso, para temperaturas mayores a 400 °C, difiere solo en décimas de porcentaje del peso ganado.

3.3.6.3 Caracterización de los productos

3.3.6.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Finalmente se analizó el cambio de la microestructura de los productos de los análisis isotérmicos anteriores por MEB. La figura 3.31 presenta las características microestructurales de los productos de 400 y 700 °C.

Como en los flujos anteriores, la morfología y tamaño de las partículas no presentan cambios significativos respecto a la muestra original, y al igual que en los productos de quimisorción de CO_2 en atmósfera saturada, los productos presentan dos fases distintas, determinadas por el contraste entre partículas, las cuales corresponden a Na_2CO_3 (fase oscura) y Co_3O_4 (fase brillante).

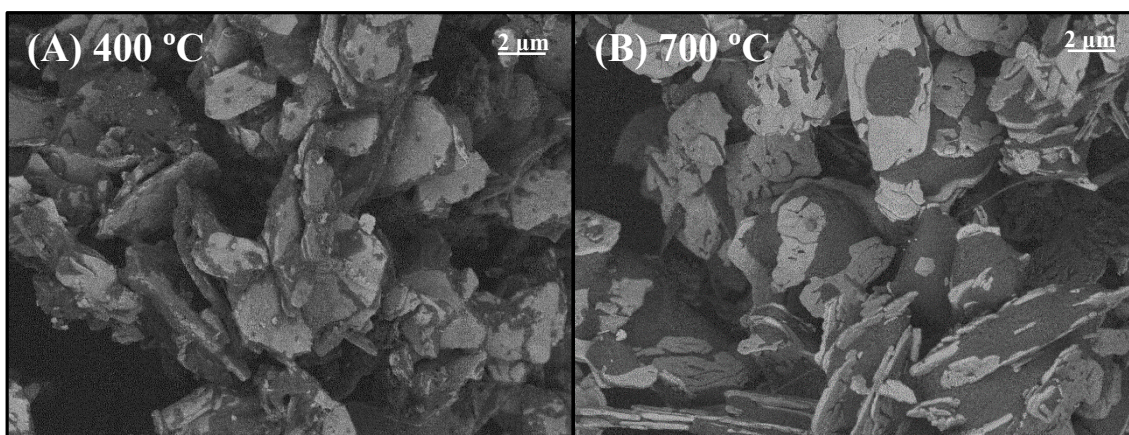


Figura 3.31. Imágenes MEB de electrones retrodispersados de productos de análisis isotérmicos para flujo de CO_2 de 3 mL/min a 400 (A) y 700 °C (B).

La figura 3.32 las micrografías de los productos con una menor ampliación. Como en los productos analizados anteriormente, la cantidad de Na_2CO_3 presente en la

muestra incrementa con la temperatura de análisis. Los productos del análisis de 400 °C presentan agregados ligeramente mayores a los de la muestra original, mientras que los productos del análisis de 700 °C presentan agregados cuyos tamaños oscilan entre 20 y 40 μm .

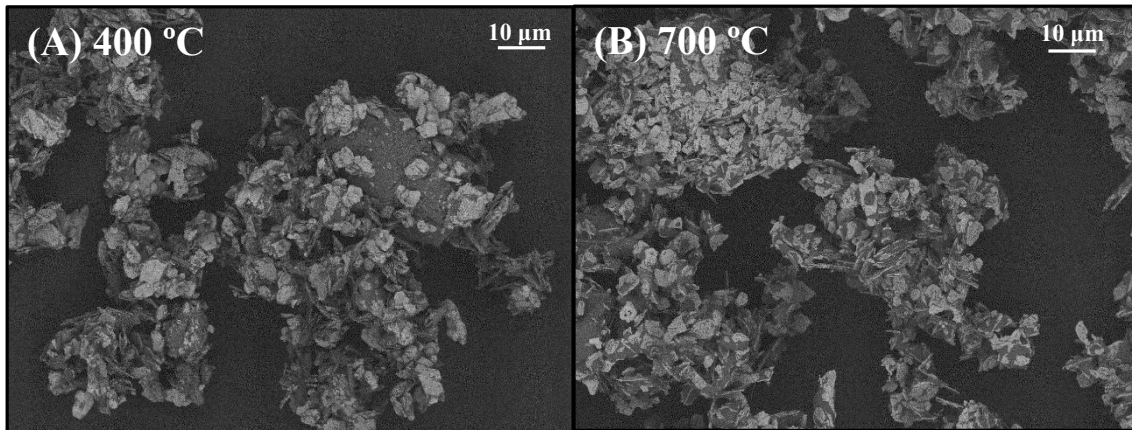


Figura 3.32. Imágenes MEB de electrones retrodispersados de productos de análisis isotérmicos para flujo de CO_2 de 3 mL/min a 400 (A) y 700 °C (B).

Estos resultados muestran que la microestructura del $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ presenta cambios no significativos al ser analizada en diferentes flujos de CO_2 .

Capítulo 4. Conclusiones

Dos diferentes composiciones del cobaltato de sodio fueron sintetizadas por reacción en estado sólido. Ambas fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente por distintas técnicas. La composición química de las fases se determinó por análisis elemental; $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, con áreas superficiales de 0.57 y 2.01 m^2/g , respectivamente.

Las dos fases de cobaltato de sodio son capaces de quimisorber CO_2 entre 290 y 760 °C para el $\text{Na}_{0.69}\text{CoO}_{1.85}$ y entre 180 y 740 °C para el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, formando Na_2CO_3 y Co_3O_4 como productos de la reacción de captura. Además, con el incremento de la temperatura de reacción, el cobalto se reduce formando CoO .

La captura de CO_2 está directamente relacionada con el contenido de sodio y el área superficial del cobaltato, pues su incremento mejora los procesos de difusión en el cerámico, que son el paso limitante de la reacción, y consecuentemente su capacidad de quimisorción. Es decir, tanto la estructura como la estequiometría de los cobaltatos, favorecen la difusión de los átomos de sodio en el cerámico.

Por otra parte, el $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ es capaz de catalizar la reacción de oxidación desde 120 y hasta 900 °C, en un proceso de doble reacción, en el que el CO_2 generado puede ser quimisorbido desde 260 y hasta 805 °C. La velocidad de la reacción de oxidación de CO incrementa con la masa cobaltato de sodio utilizada, hasta cierta relación masa/flujo (2.5 mg min/mL). Si bien la fase de $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ es capaz de catalizar la reacción, el Co_3O_4 es el óxido que continúa la catálisis una vez que el cobaltato de sodio se ha carbonatado. Además, la segregación del Na_2CO_3 y el Co_3O_4 , formados por la carbonatación, ayuda a que la actividad catalítica no disminuya de forma importante a partir de 500 °C. Cabe destacar que el CO_2

generado se captura con eficiencias similares a las alcanzadas en condiciones de atmósfera saturada de CO₂.

Estos resultados muestran que el Na_{0.89}CoO_{1.95} es un material bifuncional capaz de oxidar el CO y consecuentemente quimisorber el CO₂ producido. Para mejorar tanto la actividad catalítica como la captura de CO₂ se propone incrementar el área superficial así como la relación Na/Co del cobaltato de sodio.

Bibliografía

1. Singh, Hanwarth B., *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995. Pág. 50-83, 96-113, 481-508.
2. Marshall J., Plumb R. A., *Atmosphere, Ocean and Climate Dynamics. An Introductory Text*, Elsevier Academic Press, Cambridge, 2008. Pág. 1-29.
3. Schumann U., *Atmospheric Physics*, Springer, Berlin, 2012. Pág. 3-8, 17-19, 85-88.
4. *Structure of the Atmosphere*. (Fecha de consulta: 13/01/2015)
<http://www.nc-climate.ncsu.edu/edu/k12/.AtmStructure>
5. *The atmosphere*. (Fecha de consulta: 13/01/2015)
<http://teachertech.rice.edu/Participants/louviere/struct.html>
6. http://www.geog.ucsb.edu/~joel/g110_w08/lecture_notes/atmosphere/agburt01_09.jpg (Fecha de consulta: 13/01/2015)
7. *Overview of Greenhouse Gases*. (Fecha de consulta: 08/02/2015)
<http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/co2.html>
8. *Capítulo 5. Contaminación*. (Fecha de consulta: 08/02/2015)
http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/informacionambiental/Documents/05_serie/yelmedioambiente/5_contaminacion_v08.pdf
9. Solomon S. et al, *Climate Change 2007. The Physical Basis*, Cambridge University Press, Canadá, 2007. Pág. 2-6.
10. *Pollutant Fact Sheets*. (Fecha de consulta: 04/02/2015)
<http://apps.sepa.org.uk/spria/Pages/SubstanceSearch.aspx>
11. Lee C. et al, *SO₂ emissions and lifetimes: Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations*, J. Geophys. Res. **116** (2011) 1-13
12. *Working Group I: The Scientific Basis. Volatile organic compounds*. (Fecha de consulta: 04/02/2015)

- <http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg1/140.htm>
13. Katzenstein A.S., Doezema L.A., Simpson I.J., Blake D. R. and Rowland F. S., *Extensive regional atmospheric hydrocarbon pollution in the southwestern United States*, P.N.A.S., 100 (2003) 11975-11979.
 14. *Glossary of Climate Change Terms*. (Fecha de consulta: 15/02/2015)
<http://www.epa.gov/climatechange/glossary.html>
 15. *Carbon dioxide*. (Fecha de consulta: 08/02/2015)
<http://global.britannica.com/EBchecked/topic/94900/carbon-dioxide>
 16. *Carbon dioxide*. (Fecha de consulta: 08/02/2015)
<http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/comp/co2.html>
 17. *Chemical of the Week. Carbon dioxide CO₂*. (Fecha de consulta: 08/02/2015)
<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/carbondioxide.pdf>
 18. *Carbon dioxide*. (Fecha de consulta: 09/02/2015)
<https://www.dhs.wisconsin.gov/chemical/carbondioxide.htm>
 19. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. (Fecha de consulta: 09/02/2015)
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
 20. *Carbon monoxide*. (Fecha de consulta: 09/02/2015)
<http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/comp/co.html>
 21. *Carbon monoxide*. (Fecha de consulta: 15/02/2015)
http://www.windows2universe.org/physical_science/chemistry/carbon_monoxide.html&edu=high
 22. *Carbon monoxide*. (Fecha de consulta: 15/02/2015)
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/co/coh.htm>
 23. *The Greenhouse Effect*. (Fecha de consulta: 17/02/2015)
<http://www.edfenergy.com/energyfuture/energy-gap-climate-change/greenhouse-effect>
 24. Houghton J., *Global Warming, The Complete Briefing*, Third Edition, Cambridge University Press, New York, 2004. Pág. 1-5, 14-75, 143-190.

25. *How much has the global temperature risen in the last 100 years?* (Fecha de consulta: 22/02/2015)

<https://www2.ucar.edu/news/how-much-has-global-temperature-risen-last-100-years>

26. *Variations of the Earth's surface temperature.* (Fecha de consulta: 22/02/2015)

http://stephenschneider.stanford.edu/Climate/Climate_Science/VariationsSurfaceTemp.html

27. *Ways to reduce carbon dioxide emissions.* (Fecha de consulta: 2/03/2015)

<http://teeic.indianaffairs.gov/er/carbon/carboninfo/reduce/index.htm>

28. Aresta M., *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010. Pág. 1-12.

29. Choi S., Drese J.H. and Jones C.W., *Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources*, Chem. Sus. Chem., 2 (2009) 796-854.

30. Pfeiffer H., Chapter 15. *Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors. In Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 2010, 235-253.

31. *Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use.* (Fecha de consulta: 10/03/2015)

https://sequestration.mit.edu/pdf/encyclopedia_of_energy_article.pdf

32. Wilcox J., *Carbon Capture*, Springer, New York, 2012. Pág. 1-31.

33. McCash E.M., *Surface Chemistry*, Oxford University Press, Cambridge, 2002. Pág. 53-59, 72-77, 135-143.

34. *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental.* (Fecha de consulta: 12/03/2015)

<https://es.scribd.com/doc/86917380/8/Fisisorcion-y-quimisorcion>

35. Millward A.R. and Yaghi O.M., *Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 17998-17999.

36. *Exhaust and outlet temperatures for some common fuels – natural gas, liquefied petroleum, diesel and more.* (Fecha de consulta: 15/03/2015)

http://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d_168.html

37. Nakagawa K. and Ohashi T., *A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases*, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1344-1346.

38. Yin X., Song M., Zhang Q. and Yu J., *High Temperature CO₂ Capture on Li₆Zr₂O₇: Experimental and Modeling Studies*, Ind. Eng. Chem. Res., 49 (2010) 6593-6598.

39. Nair B. N., Burwood R. P., Goh V. J., Nakagawa K. and Yamaguchi T., *Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation*, Prog. Mater. Sci., 54 (2009) 511-541.

40. Alcérreca-Corte I., Fregoso-Israel E. and Pfeiffer H., *CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes*, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 6520-6525.

41. Oh-ishi K., Matsukura Y., Okumura T. and Matsunaga Y., *Fundamental research on gas-solid reaction between CO₂ and Li₂CuO₂ linking application for solid CO₂ absorbent*, J. Sol. State Chem., 211 (2014) 162-169.

42. Kato M., Essaki K., Nakagawa K., Suyama Y., *CO₂ Absorption Properties of Lithium Ferrite for Application as a High-Temperature CO₂ Absorbent*, 113 (2005) 684-686.

43. Sánchez-Camacho P., Romero-Ibarra I.C., Duan Y. and Pfeiffer H., *Thermodynamic and kinetic analyses of the CO₂ chemisorption mechanism on Na₂TiO₃: experimental and theoretical evidences*, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 19822–19832.

44. Ávalos-Rendón T., Casa-Madrid J. and Pfeiffer H., *Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption*, J. Phys. Chem. A, 113 (2009), 6919-6923.

45. Pfeiffer H., Vázquez C., Lara V.H. and Bosch P., *Thermal Behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ Solid Solutions*, Chem. Mater., 19 (2007) 922-926.

46. Alcántar-Vázquez B., Diaz C., Romero-Ibarra I.C., Lima E. and Pfeiffer H., *Structural and CO₂ Chemisorption Analyses on Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ Solid Solutions*, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 16483–16491.
47. Ortiz-Landeros J., Gómez-Yañez C., Palacios-Romero L.M., Lima E. and Pfeiffer H., *Structural and Thermochemical Chemisorption of CO₂ on Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ and Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄ Solid Solutions*, J. Phys. Chem. A, 116 (2012) 3163-3171.
48. Venegas M. J., Fregoso-Israel E., Escamilla R. and Pfeiffer H., *Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect*, Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 2407–2412.
49. Palacios-Romero L. M., Lima E. and Pfeiffer H., *Structural Analysis and CO Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (LiCuO)*, J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 193-198.
50. Xiong R., Ida J., and Lin Y.S., *Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate*, Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 4377-4385.
51. Choi K. H., Korai Y. and Mochida I., *Preparation of CO₂ Absorbent by Spray Pyrolysis*, Chem. Lett., 32 (2003) 924–925.
52. Khomane R. B., Sharma B. K., Saha S. and Kulkarni B. D., *Reverse microemulsion mediated sol-gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient conditions: Scope for CO₂ sequestration*, Chem. Eng. Sci., 61 (2006) 3415–3418.
53. Romero-Ibarra I. C., Ortiz-Landeros J. and Pfeiffer H., *Microstructural and CO₂ chemisorption analyses of Li₄SiO₄: Effect of surface modification by the ball milling process*, Thermochim. Acta, 567 (2013) 118-124.
54. Escobedo Bretado M., Guzmán Velderrain V., Lardizabal Gutiérrez D., Collins-Martínez V. and Lopez Ortiz A., *A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent*, Catal. Tod. 107-108 (2005) 863–867.
55. Bredesen R., Jordal K. and Bolland O., *High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture*, Chem. Eng. Proc., 43 (2004) 1129–1158.

56. Bhanage B.M. and Arai M., *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*, Springer, Berlin, 2014. Pag. 131-134.
57. Alihoseinzadeh A., Khodadadi A.A. and Mortazavi Y., *Enhanced catalytic performance of Au/CuO–ZnO catalysts containing low CuO content for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich streams for PEMFC*, *Int. J. Hydr. Energy*, 39 (2014) 2056–2066.
58. Moura J. S., Lima Fonseca J. S., Bion N., Epron F., Silva T. F., Guimarães Maciel C., Mansur Assaf J. and Carmo Rangel M., *lanthanum on the properties of copper, cerium and zirconium catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide*, *Catal. Tod.*, 228 (2014) 40-50.
59. Derekaya F. B. and Akinbingol H. B., *Selective Carbon Monoxide Oxidation in H₂-Rich Gas Stream over Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂, Ag/CeO₂/ZrO₂ and MnO₂/CeO₂/ZrO₂ Catalysts*, *Chem. Eng. Comm.*, 201 (2014) 737-750.
60. Somarjai G. A. and Li Y., *Introduction to surface chemistry and catalysis*, Second Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2010. Pág. 612-625.
61. Chen M.S., Cai Y., Yan Z., Gath K.K., Axnanda S. and Goodman D.W., *Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd and Pt*, *Surf. Sci.*, 601 (2007) 5326-5331.
62. Xie X., Li Y., Liu Z.Q., Haruta M. and Shen W., *Low-temperature oxidation of CO catalyzed by Co₃O₄ nanorods*, *Nature*, 458 (2009) 746-749.
63. Cai L., Hu Z., Branton P. and Li W., *The effect of doping transition metal oxides on copper manganese oxides for the catalytic oxidation of CO*, *Chin. J. Cat.*, 35 (2014) 159-167.
64. Cao J.L., Li G. J., Wang Y., Sun G., Wang X. D., Hari B. and Zhang Z. Y., *Mesoporous Co–Fe–O nanocatalysts: Preparation, characterization and catalytic carbon monoxide oxidation*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (2014) 477-483.
65. Lou Y., Cao X. M., Lan J., Wang L., Dai Q., Guo Y., Ma J., Zhao Z., Guo Y., Hu P. and Lu G., *Ultralow-temperature CO oxidation on an In₂O₃–Co₃O₄ catalyst: a*

- strategy to tune CO adsorption strength and oxygen activation simultaneously, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 6835-6838.
66. Pillai U. R., Deevi S., *Room temperature oxidation of carbon monoxide over cooper catalyst*, *Appl. Cat. B: Environ.*, 64 (2006) 146-151.
67. Soltani R., Rosen M. A. and Dincer I., *Assessment of CO₂ capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production*, *Int. J. Hydr. Energy* 39 (2014) 20266–20275.
68. Li B., Xu X. and Zhang S., *Synthesis gas production in the combined CO₂ reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/SiO₂ catalysts*, *Int. J. Hydr. Energy* 38 (2013) 890–900.
69. Osojnik Črnivec I.G., Djinović P., Erjavec B. and Pintar A., *Effect of synthesis parameters on morphology and activity of bimetallic catalysts in CO₂–CH₄ reforming*, *Chem. Eng. J.*, 207–208 (2012) 299–307.
70. Suh D.J., Kwak C., Kim J.H., Kwon S.M. and Park T.J., *Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over base metal added platinum catalysts*, *J. Power Sources*, 142 (2005) 70–74.
71. Han W., Zhang P., Tang Z. and Lu G., *Low temperature CO oxidation over Pd–Ce catalysts supported on ZSM-5 zeolites*, *Process Saf. Environ.* 92 (2014) 822-827.
72. Wang C. B., Tang C. W., Tsai H. C. and Chien S.H., *Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts*, *Cat. Lett.*, 107 (2006) 223-230.
73. Elazab H.A., Moussa S., Gupton B. F. and El-Shall M.S., *Microwave-assisted synthesis of Pd nanoparticles supported on Fe₃O₄, Co₃O₄, and Ni(OH)₂ nanoplates and catalysis application for CO oxidation*, *J. Nanopart. Res.*, 16 (2014) 2477.
74. Tsubota S., Cunningham D., Bando Y. and Haruta M., *CO oxidation over gold supported on TiO₂*, *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*, *Proceedings of the Third International Conference on Spillover*, 1993, 325-328.

75. Lin S.D., Bollinger M. and Vannice M.A., *Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts*, *Cat. Lett.*, 17 (1993) 245-262.
76. Boccuzzi F. et al, *Au/TiO₂ Nanosized Samples : A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO oxidation*, *J. Catal.*, 202 (2001) 256-267.
77. Zanella R., Giorgio S., Henry C. R. and Louis C., *Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂*, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634-7642.
78. Zanella R., Giorgio S., Shin C., Henry C. R. and Louis C., *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*, *J. Catal.*, 222 (2004) 357-367.
79. Rodríguez-González V., Zanella R., Calzada L.A. and Gómez R., *Low-Temperature CO Oxidation and Long-Term Stability of Au/In₂O₃-TiO₂ Catalysts*, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 8911-8917.
80. Zanella R., Rodríguez-González V., Arzola Y. and Moreno-Rodríguez A., *Au/Y-TiO₂ Catalyst: High Activity and Long-Term Stability in CO oxidation*, *ACS Cat.*, 2 (2012) 1-11.
81. Smith A.W., *Oxidation of Carbon Monoxide on Cooper Catalysts*, *J. Catal.*, 4 (1965) 172-183.
82. Taylor S. H. and Rhodes C., *The oxidation of carbon monoxide at ambient temperature over mixed copper-silver oxide catalysts*, *Catal. Tod.*, 114 (2006) 357-361.
83. Salek G., Alphonse P., Dufour P., Guillemet-Fritsch S. and Tenailleau C., *Low-temperature carbon monoxide and propane total oxidation by nanocrystalline cobalt oxides*, *Appl. Cat. B*, 147 (2014) 1-7.
84. Lou Y. et al, *Low-temperature CO oxidation over Co₃O₄-based catalysts: Significant promoting effect of Bi₂O₃ on Co₃O₄ catalyst*, *Appl. Cat. B: Environ.*, 146 (2014) 43-49.

85. Grillo F., Natile M. M. and Glisenti A., *Low-temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co₃O₄ powder surface*, Appl. Catal. B: Environ., 48 (2004) 267-274.
86. Janson J., *Low temperature CO oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃*, J. Catal., 194 (2000) 55-60.
87. Broqvist P., Panas I. and Persson H.A., *A DFT study on CO oxidation over Co₃O₄*, J. Catal., 210 (2002) 198-206.
88. Lv Y., Li Y. and Shen W., *Synthesis of Co₃O₄ nanotubes and their catalytic applications in CO oxidation*, Cat. Comm., 42 (2013) 116-120.
89. Hu L., Sun K., Peng. Q., Xu B. and Li Y., *Surface Active Sites on Co₃O₄ Nanobelt and Nanocube Model Catalysts for CO Oxidation*, Nano. Res., 3 (2010) 363-368.
90. Edla R., Patel N., El Koura Z., Fernandes R., Bazzanella N. and Miotello A., *Pulsed laser deposition of Co₃O₄ nanocatalysts for dye degradation and CO oxidation*, Appl. Surf. Sci., 302 (2014) 105-108.
91. Lv Y., Li Y., Na T.A. and Shen W., *Co₃O₄ nanosheets: synthesis and catalytic application for CO oxidation at room temperature*, Sci. China Chem., 57 (2014) 873-880.
92. Liu C., Liu Q., Bai L., Dong A., Liu G. and Wen S., *Structure and catalytic performances of nanocrystalline Co₃O₄ catalysts for low temperature CO oxidation prepared by dry and wet synthetic routes*, J. Mol. Catal. A: Chem., 370 (2013) 1-6.
93. Liu Y., Dai H., Deng J., Xie S., Yang H., Tan W., Han W., Jian Y. and Guo G., *Mesoporous Co₃O₄-supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene and o-xylene*, J. Catal., 309 (2014) 408-418.
94. Yu Yao Y. F., *The oxidation of hydrocarbons and CO over noble metal oxides: III. Co₃O₄*, J. Catal., 33 (1974) 108-122.
95. Fouassier C., Matejka G., Reau J. M. et Hagenmuller P., *Sur de Nouveaux Bronzes Oxygénés de Formule Na_xCoO₂ (x≤1). Le Système Cobalt-Oxygène-Sodium*, J. Sol. State Chem., 6 (1973) 532-537.

96. Demchenko D.O. and Ameen D. B., *Lattice thermal conductivity in bulk and nanosheet Na_xCoO_2* , *Comp. Mat. Sci.*, 82 (2014) 219-225.
97. Miclau M., Bokinala K. and Miclau N., *Low-temperature hydrothermal synthesis of the three-layered sodium cobaltite $\text{P3-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.60$)*, *Mat. Res. Bull.*, 54 (2014) 1-5.
98. Shivakumara C. and Hegde M. S., *Low temperature synthesis of layered Na_xCoO_2 and K_xCoO_2 from NaOH/KOH fluxes and their iron exchange properties*, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 115 (2003) 447-457.
99. Gupta R. and Manthiram A., *Chemical Extraction of Lithium from Layered LiCoO_2* , *J. Sol. State Chem.*, 121 (1996) 483-491.
100. Cushing B. L. and Wiley John B., *Topotactic Routes to Layered Calcium Cobalt Oxides*, *J. Sol. State Chem.* 141 (1998) 385-391.
101. Ono Y., Ishikawa R., Miyazaki Y., Ishii Y., Morii Y. and Kajitani T., *Crystal Structure, Electric and Magnetic Properties of Layered Cobaltite $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$* , *J. Sol. State Chem.*, 166 (2002) 177-181.
102. Takahashi Y., Gotoh Y. and Akimoto J., *Single-crystal growth, crystal and electronic structure of NaCoO_2* , *J. Sol. State Chem.*, 172 (2003) 22-26.
103. Asano Y., Tanaka Y., Kuroki K., Tanuma Y., Tsuchiura H. and Kashiwaya S., *Tunneling effect in triangular lattice superconductor Na_xCoO_2* , *Phys. C*, 412-414 (2004) 187-191.
104. Kanasaku T., Kouda T., Amezawa K. and Yamamoto N., *A Novel Synthetic Route of A_xCoO_2 ($\text{A}=\text{Li}$ or Na) Through the Ion-Exchange Reaction of CoOOH by the Hydrothermal Method*, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 341 (2000) 171-176.
105. Rodríguez-Mosqueda R. and Pfeiffer H., *High CO_2 Capture in Sodium Metasilicate (Na_2SiO_3) at Low Temperatures (30-60 °C) through the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Chemisorption Process*, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 13452-13461.
106. Ross J. R. H., *Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications*, Elsevier, Oxford, 2012.

107. Fagerlund G., *Determination of specific surface by the BET method*, *Mat. Struct.*, 6 (1973) 239-245
108. Wang W., Jiang Y., Niu M., Wang L. and Cao B., *Auto-ignition route to thermoelectric oxide $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ powder with high compactibility*, *Powder Tech.*, 184 (2008) 25-30.
109. Ortiz-Landeros J., Ávalos-Rendon T. L., Gómez-Yáñez C. and Pfeiffer H., *Analysis and Perspectives concerning CO_2 Chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 108 (2012) 647–655.
110. Qi Z., Daying H., Yang L., Qian Y. and Zibin Z., *Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanism on Li_4SiO_4* , *AIChE J.*, 59 (2013) 901–911.
111. Wang K., Zhao P., Guo X., Li Y., Han D. and Chao Y., *Enhancement of reactivity in Li_4SiO_4 -based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO_2 capture*, *Ener. Conver. Manag.*, 81 (2014) 447–454.
112. Martínez-dlCruz L. and Pfeiffer H., *Cyclic CO_2 chemisorption–desorption behavior of Na_2ZrO_3 : structural, microstructural and kinetic variations produced as a function of temperature*, *J. Solid State Chem.*, 204 (2013) 298–304.
113. Luo M. F., Zhong Y. J., Yuan X. X. and Zheng X. M., *TPR and TPD studies of CuO/CeO_2 catalysts for low temperature CO oxidation*, *Appl. Catal. A*, 162 (1997) 121-131.

Anexo



CO₂ chemisorption and evidence of the CO oxidation–chemisorption mechanisms on sodium cobaltate



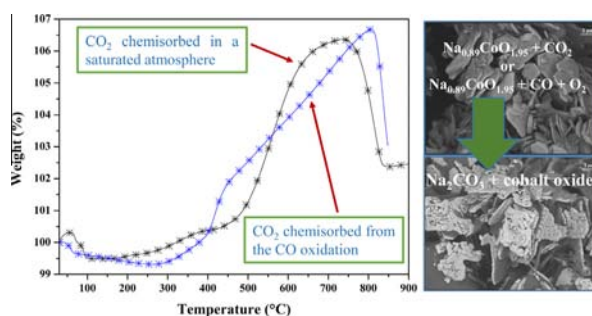
Elizabeth Vera, Brenda Alcántar-Vázquez, Heriberto Pfeiffer*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán C.P. 04510, México DF, Mexico

HIGHLIGHTS

- Sodium cobaltate is able to chemisorb CO₂ in a wide temperature range.
- Sodium cobaltate was evaluated as CO oxidant catalyst.
- CO oxidation–chemisorption double reaction mechanism was studied.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 December 2014
Received in revised form 18 February 2015
Accepted 19 February 2015
Available online 26 February 2015

Keywords:

CO oxidation
CO₂ chemisorption
Sodium cobaltate
Thermal analysis

ABSTRACT

Sodium cobaltate was synthesized, characterized (structural and microstructural) and evaluated for CO₂ and CO captures. The CO capture was produced via a double reaction mechanism oxidation–chemisorption process. The sample structure and composition were studied using the XRD and atomic absorption techniques, which indicated a Na_{0.89}CoO_{1.95} composition. This ceramic is able to chemically trap CO₂, which results in carbonation products such as Na₂CO₃ and different cobalt oxides. Cobalt was chemically reduced as a function of the carbonation temperature. The Na_{0.89}CoO_{1.95}–CO₂ reaction kinetic parameters were determined assuming a first-order reaction. The kinetic constants tend to increase as a function of temperature, and two different ΔH^\ddagger values were determined. On the other hand, the Na_{0.89}CoO_{1.95}–CO oxidation and subsequent chemisorption processes were analyzed. CO can be oxidized on sodium cobaltate and chemically trapped above 160 °C (total conversion was obtained at 490 °C).

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the industrial revolution, fossil fuels, such as coal, petroleum and natural gas, remain important energy sources. Therefore, the concentration of atmospheric CO₂ has gradually increased. The emissions of CO₂, which is a major greenhouse gas, need to be reduced. For this purpose, innovative technologies for carbon capture and storage have been developed in recent years. In addition, methane autothermal reforming with CO₂ and

oxygen, which is a combination of CO₂ reforming and partial oxidation reactions, has drawn significant interest in recent years as alternative routes for conversion of natural gas to syngas, which is a mixture of CO and H₂ that can be used to obtain products with high added values, such as ammonia, hydrocarbons and oxygenated compounds [1]. In addition, increasing demands for clean fuel has directed attention to fuel cell systems based on hydrogen fuel that are highly efficient with fewer air pollutants [2].

In the field of CO₂ capture, several alkaline ceramics have been proposed as possible CO₂ chemisorbents [3–6]. Within these alkaline ceramics, Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄, Li₂CuO₂ and Na₂ZrO₃, among others, have been extensively studied, because they exhibit good CO₂

* Corresponding author. Tel.: +52 (55) 5622 4627; fax: +52 (55) 5616 1371.
E-mail address: pfeiffer@iim.unam.mx (H. Pfeiffer).

capture properties. For example, CO₂ chemisorption temperature range, good cyclability and good kinetic properties [7–24].

In addition, the use of these materials may be linked to CO₂ capture and subsequent conversion to different added value products. [25–30] For example, in steam reforming (SR), the H₂/CO ratio can be varied by manipulating the relative concentrations of CO₂ and O₂ in the feed, which can be achieved via selectively adsorbing the co-generated CO₂ on a proper and effective sorbent and/or by carbon monoxide oxidation [31]. A typical sorbent has specific characteristics, including (i) selective sorption of CO₂ at the process temperature and in presence of steam, CH₄, CO, and H₂, (ii) adequate working CO₂ capacity at the process operational temperature, (iii) adequate rates of sorption and desorption, and (iv) adequate thermal and cyclic stability under the process conditions. High purity H₂ (>95%) and the reduction of CO in the gas effluent to ppm levels are the most important advantages [26,27].

Therefore, various methods have been proposed for CO removal, such as selective diffusion, pressure swing adsorption, selective CO oxidation, and CO methanation [32]. However, the catalytic oxidation of CO in H₂-rich gas is considered a promising method and the most cost-effective approach for eliminating CO from reformed fuels. An efficient catalyst must exhibit certain characteristics including (i) high CO conversion and oxidation rate at a wide operating temperature range, (ii) high selectivity for CO oxidation reaction with respect to undesired H₂ oxidation, and (iii) stability within the time on stream [32]. Noble and transition metals (i.e., Pt, Pd, Au, Ru, Co, Cu) have been widely studied as catalysts. In general, these materials require a support, such as zeolites and Al₂O₃, which complicates their preparation and increases the cost. In addition, the catalytic activity is reduced by contamination due to carbon deposition on the catalyst surface [31,33–36].

However, Na_xCoO₂ compounds are layered oxide materials that are used in thermoelectric applications. These compounds have received much attention because they are nonpoisonous and due to their lower cost, simple synthesis and anti-oxidization, which occurs in an oxidized atmosphere for a long time [37–42]. The crystal structure of Na_xCoO₂ consists of hexagonal CoO₂ blocks and a Na layer that form a layered structure. The Na layer is highly vacant, and the crystal structure varies with the Na content [43–45].

Similar alkaline ceramics, with layered structures, have been analyzed as possible CO₂ captors, showing interesting results. In these cases, the alkaline element can diffuse easily, improving the CO₂ chemisorption process [18–21,24]. In addition, it has been probed that the formation of different structural defects on the alkaline ceramics modified the diffusion processes [10,20–12,24,48]. Therefore, the crystalline structure of this material might improve the sodium diffusion in the CO₂ chemisorption process. Additionally, the cobalt content may induce a catalytic activity in the CO oxidation reaction. None of these possible sodium cobaltate applications have been previously reported. Therefore, in the current work, sodium cobaltate was studied for use in CO₂ capture and as a CO oxidation catalyst (including a subsequent CO₂ capture) under different temperature conditions.

2. Experimental section

Na_xCoO₂ was synthesized using a solid-state reaction with sodium carbonate (Na₂CO₃, Aldrich) and cobalt carbonate hydrate (CoCO₃·xH₂O, Aldrich). A 27 wt% excess of sodium carbonate was used to obtain NaCoO₂, due to the sodium tendency to sublimate [18–20]. The powders were mechanically mixed and thermally treated at 850 °C for 12 h. A diffractometer (Siemens, D5000) with a Co-Kα (1.7903 Å) radiation source operating at 34 kV and 30 mA was used to identify the pristine phase and the products after CO₂ analyses. The samples were measured in a 2-theta range of 15–70°

with a step size of 0.016°. The phases were identified using the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS). The microstructure was analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The SEM analysis was performed on a JEOL JMS-7600F.

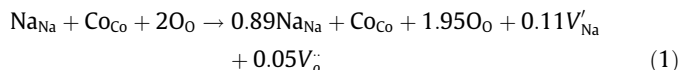
To determine the concentration of sodium and cobalt in the sample, atomic absorption was performed (Varian Spectra, AA220). Prior to the analysis, the sample was dissolved in a HNO₃ concentrated solution (68–70%, Sigma-Aldrich) using a microwave system (CEM, MDS 2000). The calibration was performed with the standard high-purity standard QCS 26. The nitrogen adsorption–desorption isotherm of the Na_xCoO₂ sample was obtained on a Bel-Japan Minisorp II instrument at 77 K using a multipoint technique (N₂ from Praxair, grade 4.8). Prior to analysis, the sample was degassed at room temperature for 67 h. The surface area was determined using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method.

Dynamic and isothermal CO₂ capture analyses were performed with a Q500HR instrument (TA Instruments). Initially, the sample was dynamically heated from 30 to 900 °C at a heating rate of 5 °C/min using a CO₂ flow rate of 60 mL/min (Praxair, grade 3.0). Then, the Na_xCoO₂ sample was isothermally analyzed in the same CO₂ flux at different temperatures (from 400 to 765 °C). For the isothermal analysis, the samples were heated to the desired temperature under a N₂ flux (Praxair, grade 4.8). Once the corresponding temperature was reached, the flow gas was switched from N₂ to CO₂. After the CO₂ capture process, the structural and microstructural evolution of the Na_xCoO₂ sample was analyzed using X-ray diffraction (XRD) and SEM.

For the CO oxidation–chemisorption analysis, a thermogravimetric analysis was performed using a Q500HR instrument (TA Instruments). Initially, the sample was dynamically heated from 30 to 850 °C at a heating rate of 5 °C/min using a gas mixture of 5 vol% O₂ (Praxair, grade 2.6) and 5 vol% CO and N₂ (Praxair, certificate standard) as a balance and carrier gas with a total flow rate of 60 mL/min. In addition, the CO oxidation was evaluated in a Bel-Rea catalytic reactor (Bel Japan) using the same gas mixture described above using a total flow rate of 100 sccm with 200 mg of catalyst. Initially, the sample was cleaned under a 50 sccm N₂ flow for 15 min. Then, the sample was dynamically heated from 30 to 900 °C at a heating rate of 5 °C/min. The gas products were analyzed with a GC 2014 gas chromatograph (Shimadzu) with a Carboxen-100 column and an Alpha Platinum FTIR spectrometer (Bruker) connected to a ZnS gas flow cell.

3. Results and discussion

Sodium cobaltate was synthesized using a solid-state reaction. Fig. 1 shows the XRD pattern, which was fitted to 01–087–0274 PDF, corresponding to the Na_{0.74}CoO₂ phase even though the nominal formula was NaCoO₂. This result was confirmed by elemental analysis, and the experimental formula was determined to be Na_{0.89}CoO_{1.95}. Because a non-stoichiometric formula was obtained (Na_{0.89}CoO_{1.95}), some cationic and anionic vacancies may be present in the Na_xCoO₂ structure, as it has been previously described [43–45]. Equation (1) represents the different kind of vacancies. Therefore, these vacancies might improve the sodium diffusion through the structure during CO₂ chemisorption and CO oxidation–chemisorption, as it has been reported for other alkaline ceramics (Na₂(Zr–Al)O₃, Li_{2+x}CuO_{2+x/2} and Li₄(Si–Al)O₄, among others [10,20–21,24,48]).



After the structural and compositional identification, the microstructural characteristics of the sample were analyzed by

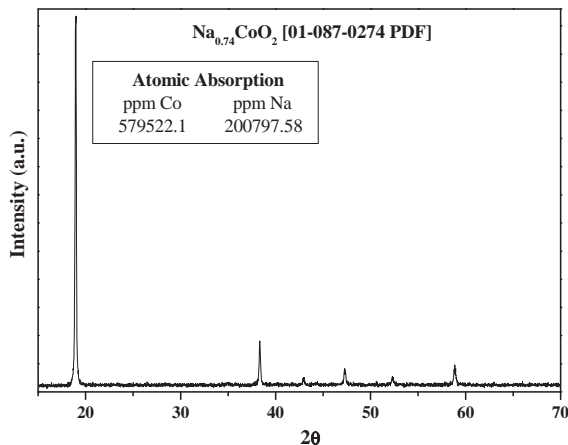


Fig. 1. XRD pattern for the pristine $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ sample.

SEM and N_2 adsorption-desorption (Fig. 2). The backscattered electron images of the sodium cobaltate show some of its morphological characteristics. The $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ sample formed well-defined polyhedral flake-like particles that varied in size from 1 to 5 μm with a thickness of 50–200 nm. These flake-like particles appear to produce non-dense agglomerates that are approximately 10–20 μm . Therefore, to complete the microstructural characterization of $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$, the sample was analyzed using N_2 adsorption-desorption (see Fig. 2 inset). The N_2 adsorption-desorption curve corresponds to a type II isotherm according to the IUPAC classification [46], and the isotherm did not exhibit hysteresis. This behavior corresponds to non-porous particles. The sample surface area was estimated to be 2.0 m^2/g using the BET model [46].

The combination of sodium and cobalt in the sodium cobaltate may induce the presence of different physicochemical effects or reactions with carbon oxides, such as CO oxidation and/or CO_2 capture. These processes may be of great interest for the design of separation systems from different flow gas effluents. Therefore, it is very important to understand the CO_2 capture properties of this ceramic even though the Na/Co molar ratio is not as high as that in other alkaline ceramics [7–24,47]. Based on this perspective, CO_2 chemisorption on sodium cobaltate was studied.

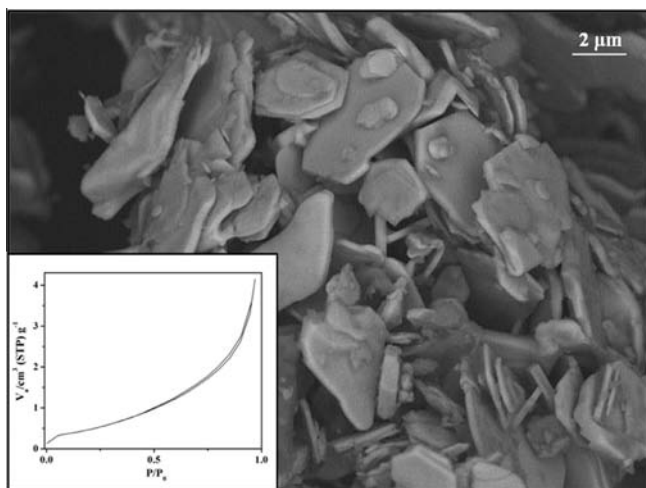


Fig. 2. Scanning electron image of the $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ pristine sample and N_2 adsorption-desorption isotherm (square inset).

According to previous studies, based on sodium and lithium ceramics, a general reaction between NaCoO_2 and CO_2 would be expected to follow reaction (2):

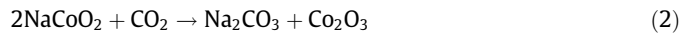


Fig. 3 shows the $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ dynamic thermogram in a CO_2 flow. Initially, the sample exhibited a small weight decrease (1 wt%), which was associated with a superficial dehydration process. Next, the thermogram indicated a continuous weight gain between 150 and 740 $^\circ\text{C}$. In fact, this weight can be divided into two clear temperature ranges from 180 to 415 $^\circ\text{C}$ and 415 to 740 $^\circ\text{C}$, corresponding to the superficial and bulk CO_2 chemisorption processes, respectively. This result is in agreement with other sodium and lithium ceramics where their respective dynamic thermograms exhibit one or two consecutive weight increments associated with the superficial and bulk CO_2 chemisorption processes followed by a final weight decrease associated with CO_2 desorption [7,11,15,17–24]. In this sample, the first maximum weight increase, which was equal to 0.8 wt%, was observed at $\sim 400^\circ\text{C}$. Then, between 415 and 740 $^\circ\text{C}$, the thermogram indicated a second total weight increase of 6.8 wt%. After this weight increase, the weight began to decrease due to the decarbonation process.

As expected, the final weight increase was not as high as that observed in other ceramics due to the Na/Co molar ratio, which was low. Nevertheless, the dynamic thermogram reached a final efficiency equal to 38.4%, which is comparable to that of other sodium and lithium ceramics with higher alkaline/metal molar ratios [10,14,16–18,20,21,47]. Therefore, different isothermal experiments were performed, and the products obtained from those isotherms were re-characterized by XRD and SEM to confirm CO_2 chemisorption and elucidate the possible reaction mechanism.

Fig. 4 shows the $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ isotherms obtained at different temperatures in a CO_2 flow. The initial isothermal experiment was performed at 400 $^\circ\text{C}$. This isotherm exhibited an exponential behavior and did not reach equilibrium after 3 h, and the weight increase was only 2.4 wt%. The subsequent isotherms were performed between 400 and 700 $^\circ\text{C}$ at 50 $^\circ\text{C}$ increments. All of these isotherms exhibited typical exponential behavior where the weight gained increased as a function of temperature from 4.7 wt% at 450 $^\circ\text{C}$ to 9.9 wt% at 700 $^\circ\text{C}$, which corresponded to the maximum weight increase. In fact, at this temperature, the CO_2 chemisorption equilibrium was reached after two hours, which represents a final efficiency of 55.9%. At higher temperatures (725, 750 and 765 $^\circ\text{C}$), the isotherms indicated partial desorption

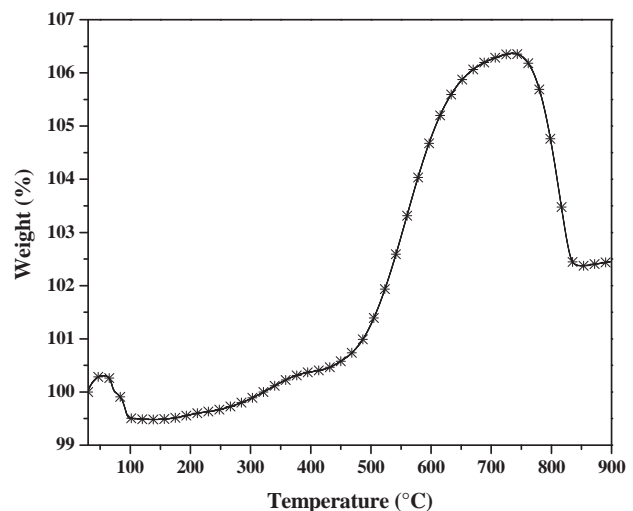


Fig. 3. $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ dynamic thermogram in a CO_2 flow.

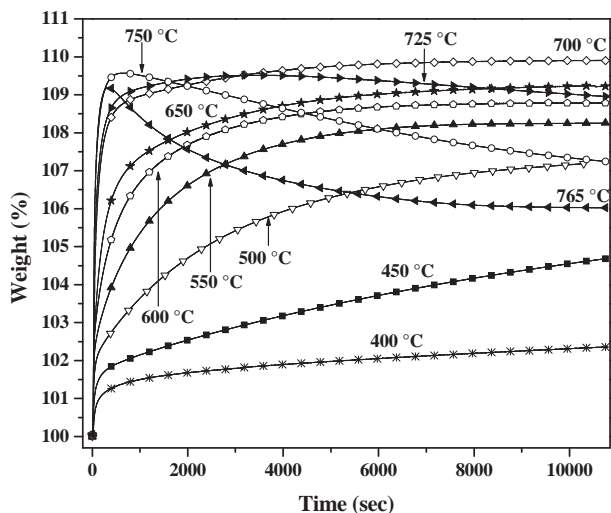


Fig. 4. CO₂ chemisorption isothermal analysis of Na_{0.89}CoO_{1.95} at different temperatures.

even though these isotherms exhibited important weight increases (~9 wt%) during the first few minutes. These results indicated that the CO₂ chemisorption-desorption equilibrium was modified in this temperature range.

To understand the CO₂–Na_{0.89}CoO_{1.95} chemisorption mechanism, the isothermal products were analyzed by XRD and SEM. Fig. 5 shows the XRD patterns of different CO₂–Na_{0.89}CoO_{1.95} isothermal products. The initial Na_{0.89}CoO_{1.95} diffraction pattern was included for comparison purposes. The 400 °C sample product consisted of the formation of Co₃O₄, and the crystallinity of Na_{0.89}CoO_{1.95} appeared to be destroyed. In addition, from this XRD pattern, the (002) peak was shifted to the left compared to that in XRD pattern of the Na_{0.89}CoO_{1.95} pristine sample. Therefore, the Na_{0.89}CoO_{1.95} structure and crystallinity were modified, which may be due to a partial sodium release that was observed in the corresponding thermogravimetric experiments. At higher temperatures (450–700 °C), all of the XRD patterns and crystalline phases exhibit the following trend. While the Na_{0.89}CoO_{1.95} phase tended to disappear, Na₂CO₃ appeared, and Co₃O₄ increased. However, CoO was produced instead of Co₃O₄ at T > 700 °C. As expected, the appearance of Na₂CO₃ was due to

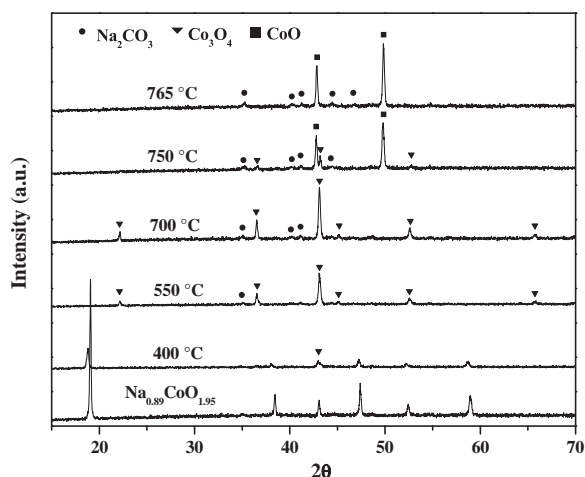
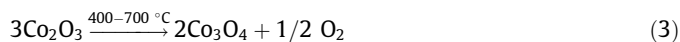


Fig. 5. XRD patterns of different CO₂–Na_{0.89}CoO_{1.95} isothermal products.

CO₂ chemisorption. However, in reaction (2), a different cobalt oxide (Co₂O₃) has been proposed based on cobalt not changing its valence (+3). However, the results clearly show that the valence of cobalt changes from +3 to +2 because the cobalt oxides detected by XRD were Co₃O₄ and CoO. In other words, cobalt was reduced as a function of temperature. Therefore, some oxygen must be consecutively released, as shown in reactions (3) and (4). In fact, the oxygen release was confirmed by gas chromatography (data not shown).



To complement the isothermal product analysis, SEM images were obtained. Fig. 6 shows different morphological aspects of the CO₂–Na_{0.89}CoO_{1.95} products obtained at 550 and 700 °C. The morphology of the samples did not appear to result in important variations compared to the original Na_{0.89}CoO_{1.95} sample (see Fig. 2). The particles exhibited the same flake-like particle morphology, and the sizes did not change. However, the backscattered images clearly indicated the presence of two different phases. The presence of these phases was determined by the particle contrasts observed in the corresponding back scattered electron images (BSEI), and these phases must correspond to Na₂CO₃ and cobalt oxide because they were the Na_{0.89}CoO_{1.95} carbonation products

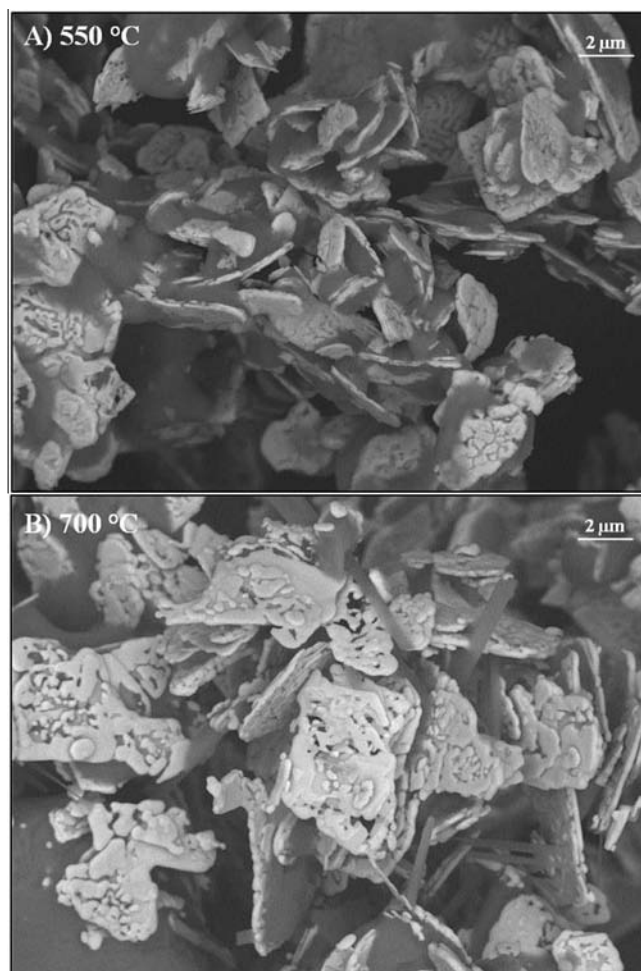


Fig. 6. Scanning electron images of the isothermal products obtained at 550 and 700 °C.

detected by XRD. Therefore, the contrast differences arise from the differences in the mean atomic number (\bar{z}) (the \bar{z} values for Na_2CO_3 , Co_3O_4 and CoO are 8.666, 16.142 and 17.5, respectively). Therefore, the backscattered electron coefficient (η) of these phases increases from 0.0998 for Na_2CO_3 (dark phase) to 0.1879 (Co_3O_4) or 0.2021 (CoO) for any of the cobalt oxides (light phase). Finally, it must be noted that at 700 °C, some filaments, which consist of Na_2CO_3 , were detected.

To further analyze the isothermal curves shown in Fig. 4, these data were fitted to a first-order reaction [14,18,49]. This model was selected because there are several processes involved in this reaction mechanism, such as different CO_2 chemisorption processes (superficial and bulk chemisorptions) and cobalt reduction processes. Therefore, the data could not be fitted to multiple exponential models. However, during the first moments of the CO_2 chemisorption process, one can assume that a first-order reaction occurred with respect to $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ surface particles because CO_2 was present in excess (60 mL/min). Therefore, the rate law can be assumed to be:

$$\ln[\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}] = -kt \quad (5)$$

where k is the reaction rate constant, t is the time, and $[\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}]$ is the molar concentration of the ceramic. Assuming a superficial $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ carbonation reaction, the data trends were linear only over very short intervals (20 s approximately) before any diffusion processes, structural changes or cobalt reduction occur. Table 1 shows the k values obtained, which tend to increase in two different temperature ranges between 400 and 600 °C and between 650 and 750 °C. This trend was confirmed when the k values were plotted according to Eyring's model, which is used for heterogeneous reactions (Fig. 7). With this model, two different activation enthalpy values (ΔH^\ddagger) were determined. Between 400 and 600 °C, the ΔH^\ddagger value was 48.8 kJ/mol, and at $T > 600$ °C, the ΔH^\ddagger value was equal to 52.8 kJ/mol. The ΔH^\ddagger change may be related to different factors, such as the CO_2 chemisorption-desorption equilibrium, intercrystalline diffusion processes and cobalt reduction.

In addition, these k and ΔH^\ddagger values are not substantially different from those reported for other sodium ceramics [18,20,47,48]. For example, the reported k values for Na_2ZrO_3 are between 1×10^{-3} and $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ at the optimum CO_2 capture temperatures (i.e., 600–700 °C) with a ΔH^\ddagger value of 33 kJ/mol [18,20], and Na_2TiO_3 exhibited a k values of $1.7\text{--}2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and a ΔH^\ddagger value of 140.9 kJ/mol under the best capture conditions (i.e., 600 and 650 °C) [49]. Therefore, these results clearly indicate that CO_2 chemisorption on $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ was slower than that on Na_2ZrO_3 but considerably faster than that on Na_2TiO_3 . These differences may be related to CO_2 chemisorption evolution present in these sodium ceramics. Na_2ZrO_3 and $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ evolve directly to Na_2CO_3 and the corresponding metal oxides and their ΔH^\ddagger values does not change so much in the corresponding temperature range. On the other hand, Na_2TiO_3 only reacts partially with CO_2

Table 1
 k values obtained from the first order reaction model.

T (°C)	k (1/s)	R^2
400	5.33×10^{-4}	0.9985
450	1.28×10^{-3}	0.9985
500	2.65×10^{-3}	0.9988
550	3.49×10^{-3}	0.9969
600	5.22×10^{-3}	0.9971
650	3.10×10^{-3}	0.9990
700	3.43×10^{-3}	0.9903
725	5.65×10^{-3}	0.9980
750	6.49×10^{-3}	0.9982
765	5.77×10^{-3}	0.9964

producing Na_2CO_3 and different sodium titanates with lower Na:Ti molar ratios. In addition, these sodium titanate secondary phases are denser, which reduces the diffusion processes according to the k values obtained in each case.

After the CO_2 chemisorption analyses, CO oxidation and the consecutive chemisorption on sodium cobaltate was explored. These processes were evaluated by thermogravimetric and gas chromatography analyses. Fig. 8 shows the thermogram obtained in a CO-O_2 flow compared with the sample analyzed under a CO_2 flow. Both thermograms exhibited similar behaviors even though the samples were analyzed under different conditions. While the CO-O_2 experiment was performed with a diluted gas flow ($\text{N}_2:\text{CO} = 95:5$), the CO_2 experiment was obtained from a CO_2 saturated flow. In both cases, the total flow was equal to 60 mL/min. The superficial capture process was observed between 280 and 400 °C in a CO-O_2 flow, and the bulk chemisorption process was observed between 400 and 805 °C. From these thermograms, both processes (superficial and bulk) were shifted to higher temperatures in a CO-O_2 flow compared to the processes observed in CO_2 . The thermal shifts may be due to the double and consecutive processes produced in the CO oxidation-chemisorption experiment where both processes were produced by $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

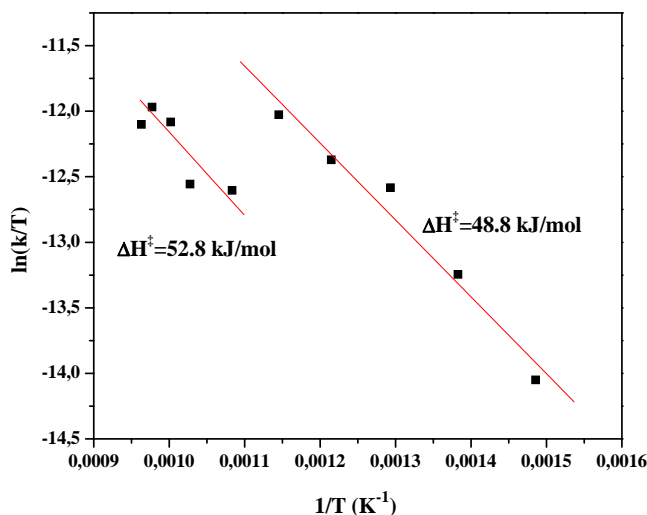


Fig. 7. Eyring-type plot of $\ln k/T$ as a function of $1/T$ for data obtained assuming a first-order reaction of $[\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}]$.

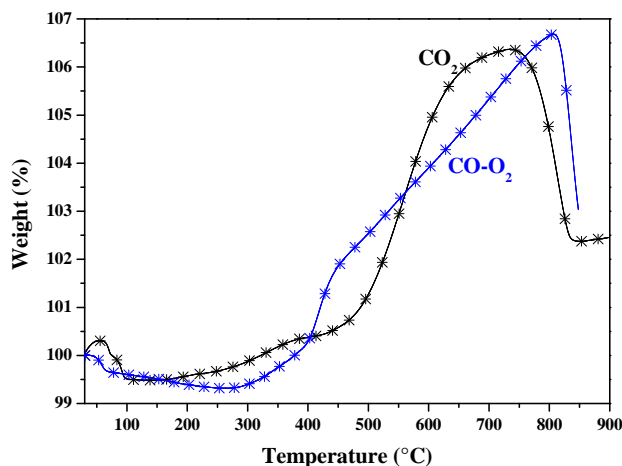


Fig. 8. Dynamic thermograms of $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ in CO-O_2 (diluted in 90% of N_2) and saturated CO_2 flows. The total gas flux was 60 mL/min in both cases.

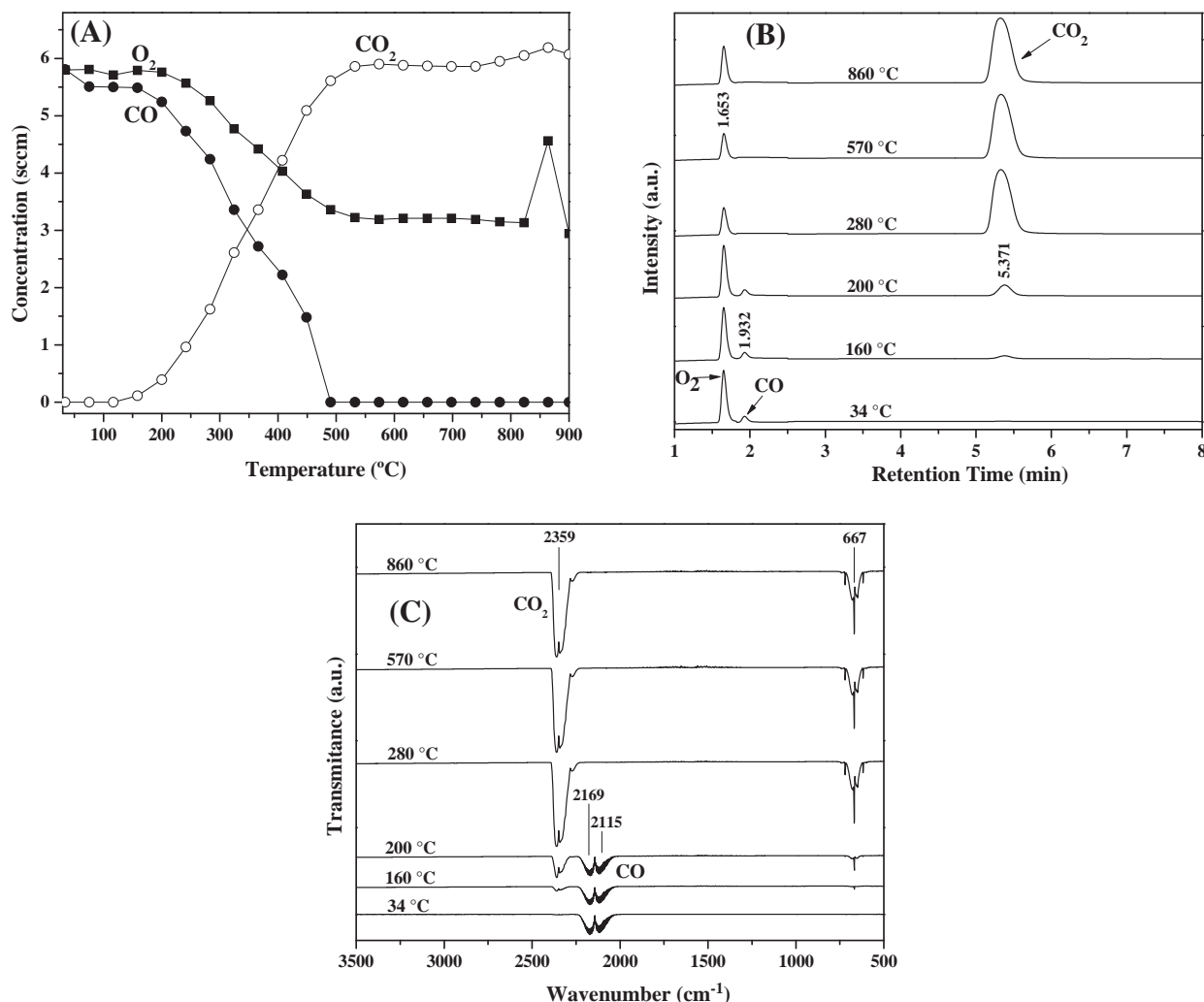


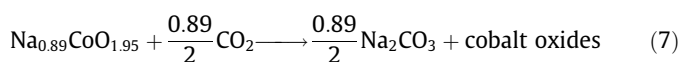
Fig. 9. Dynamic thermal CO, O₂ and CO₂ evolution using Na_{0.89}CoO_{1.95} as a catalyst (A), gas chromatograms (B) and FTIR spectra (C) obtained from the gas products at different temperatures.

From this thermogram comparison, it must be noted that the slopes of the weight increases of the CO–O₂ and CO₂ bulk chemisorption processes are significantly different; 0.0138 and 0.0287 wt%/°C, respectively. These slope values strongly suggest that the CO–O₂ chemisorption kinetics were slower than those of CO₂.

To confirm the CO oxidation and subsequent chemisorption, which was assumed based on the weight increases observed in the previous thermogram, CO oxidation was dynamically evaluated in a catalytic reactor connected to a gas chromatograph and a FTIR gas cell (Fig. 9). CO catalytic transformation and subsequent CO₂ production were observed at very low temperatures. Between room temperature and 120 °C, CO and O₂ did not appear to vary. In other words, the catalytic reaction did not occur. Nevertheless, CO₂ was observed at approximately 160 °C, and total conversion was achieved at 490 °C. The CO and O₂ composition did not vary from 490 °C to 860 °C. However, at 860 °C, the O₂ concentration increased. This O₂ increase is in good agreement with the Co valence change mentioned above. In addition, the CO₂ concentration appeared to increase at temperatures higher than 830 °C. This increase must be related to the Na₂CO₃ decomposition process, which was produced during CO₂ chemisorption (previously detected by thermogravimetric analyses).

The total CO oxidation process is in very good agreement with the initial weight increase associated with CO₂ superficial

chemisorption (see Fig. 8). Therefore, all of these results confirm that CO oxidation–chemisorption occurred in the Na_{0.89}CoO_{1.95} particles via a double reaction process at $T \geq 160$ °C:



In reaction (7), the cobalt oxide composition depends on temperature, as previously discussed. In addition, it must be pointed out that the CO oxidation is produced independently of the Na_{0.89}CoO_{1.95} carbonation degree.

4. Conclusions

Sodium cobaltate was synthesized via a solid-state reaction. The sample structure, composition (Na_{0.89}CoO_{1.95}) and microstructure were analyzed using XRD, ICP, SEM and N₂ adsorption. The CO₂ chemisorption and CO oxidation–chemisorption capacities on Na_{0.89}CoO_{1.95} were evaluated. The CO₂ chemisorption process was dynamically and isothermally analyzed using thermogravimetric analyses. Then, the carbonation products were re-characterized using XRD and SEM. Between 150 and 740 °C, CO₂ is chemisorbed on Na_{0.89}CoO_{1.95}, which resulted in the production

of Na_2CO_3 and different cobalt oxides depending on the temperature range (determined by XRD). In fact, cobalt was reduced as a function of the carbonation temperature. The kinetic parameter values (k) obtained for the $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ – CO_2 reaction mechanism tends to increase as a function of temperature. In addition, two different ΔH^\ddagger values were determined; 48.8 and 52.8 kJ/mol at 400–600 °C and $T > 600$ °C, respectively. Therefore, CO_2 chemisorption on $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ may be related to a variety of factors, such as the CO_2 chemisorption–desorption equilibrium, intercrystalline diffusion processes and cobalt reduction.

Additionally, the CO oxidation–chemisorption processes on $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$ were studied. The analysis was performed using a catalytic reactor connected to a gas chromatograph and FTIR spectrometer with a thermobalance. The results confirmed that CO was oxidized and chemically trapped on sodium cobaltate at different temperatures. CO oxidation was observed at 160 °C, and total conversion was achieved at 490 °C. The results of the thermogravimetric experiments indicated that CO is chemically trapped after the oxidation process on $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_{1.95}$.

Acknowledgments

This work was financially supported by the SENER-CONACYT 150358 and PAPIIT-UNAM IN-102313 projects. Elizabeth Vera wishes to thank CONACYT for financial support. We wish to thank Adriana Tejeda and Omar Novelo for technical assistance.

References

- [1] J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined CeO_2 – $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ supported Ni catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5493–5500.
- [2] B. Nematollahi, M. Rezaei, M. Khajenoori, Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 2969–2978.
- [3] S. Kumar, S.K. Saxena, A comparative study of CO_2 sorption properties for different oxides, *Mater. Renew. Sustain. Energy* 3 (2014) 1–15.
- [4] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare, Z. Zhong, Recent advances in solid sorbents for CO_2 capture and new development trends, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3478–3518.
- [5] S. Choi, J. Drese, C. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem* 2 (2009) 796–854.
- [6] B. Nair, R. Burwood, V. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO_2 separation, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511–541.
- [7] A. Iwana, H. Stephenson, W.C. Ketchic, A.A. Lapkin, High temperature sequestration of CO_2 using lithium zirconates, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 249–258.
- [8] M.B.I. Chowdhury, M.R. Quddus, H.I. deLasa, CO_2 capture with a novel solid fluidizable sorbent: thermodynamics and temperature programmed carbonation–decarbonation, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 139–148.
- [9] M.R. Quddus, M.B.I. Chowdhury, H.I. deLasa, Non-isothermal kinetic study of CO_2 sorption and desorption using a fluidizable Li_4SiO_4 , *Chem. Eng. J.* 15 (2015) 347–356.
- [10] J. Ortiz-Landeros, T.L. Ávalos-Rendon, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, Analysis and perspectives concerning CO_2 chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 647–655.
- [11] S. Wang, C. An, Q.H. Zhang, Syntheses and structures of lithium zirconates for high-temperature CO_2 absorption, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3540–3550.
- [12] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, Thermokinetic analysis of the CO_2 chemisorption on Li_4SiO_4 by using different gas flow rates and particle sizes, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4535–4541.
- [13] S.Y. Shan, Q.M. Jia, L.H. Jiang, Q.C. Li, Y.M. Wang, J.H. Peng, Novel Li_4SiO_4 -based sorbents from diatomite for high temperature CO_2 Capture, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5437–5441.
- [14] Z. Qi, H. Daying, L. Yang, Y. Qian, Z. Zhibin, Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanism on Li_4SiO_4 , *AlChE J.* 59 (2013) 901–911.
- [15] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Citrate route to prepare K-doped Li_2ZrO_3 sorbents with excellent CO_2 capture properties, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 231–235.
- [16] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, Y. Li, D. Han, Y. Chao, Enhancement of reactivity in Li_4SiO_4 -based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO_2 capture, *Energy Convers. Manage.* 81 (2014) 447–454.
- [17] K. Oh-ishi, Y. Matsukura, T. Okumura, Y. Matsunaga, R. Kobayashi, Fundamental research on gas–solid reaction between CO_2 and Li_2CuO_2 linking application for solid CO_2 absorbent, *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 162–169.
- [18] I. Alcántara-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, Absorption on Na_2ZrO_3 : a kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6520–6525.
- [19] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, Microstructural thermal evolution of the Na_2CO_3 phase produced during a Na_2ZrO_3 – CO_2 chemisorption process, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9675–9680.
- [20] B. Alcántar-Vázquez, C. Diaz, I.C. Romero-Ibarra, E. Lima, H. Pfeiffer, Structural and CO_2 chemisorption analyses on $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16483–16491.
- [21] L.M. Palacios-Romero, E. Lima, H. Pfeiffer, Structural and CO_2 chemisorption study on nonstoichiometric lithium cuprates ($\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$), *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 193–198.
- [22] E. Ochoa-Fernández, M. Ronning, T. Grande, D. Chen, Synthesis and CO_2 capture properties of nanocrystalline lithium Zirconate, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6037–6046.
- [23] P.R. Díaz-Herrera, M.J. Ramírez-Moreno, H. Pfeiffer, The effects of high-pressure on the chemisorption process of CO_2 on lithium oxosilicate (Li_6SiO_6), *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 10–15.
- [24] B. Alcántar-Vázquez, J.F. Gómez-García, G. Tavizon, I.A. Ibarra, C. Diaz, E. Lima, H. Pfeiffer, Structural and ionic conduction analyses of the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{3-x/2}$ solid solution, during the CO_2 chemisorption process, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 26212–26218.
- [25] T. Nakagaki, Enhanced hydrogen production from coal integrated with CO_2 separation using dual chemical looping, *Energy Process.* 4 (2011) 324–332.
- [26] M.H. Halabi, M.H.J. M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part I: performance study of hydrocalcite and lithium zirconate-based processes, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 872–882.
- [27] M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part II: effect of operational parameters, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 883–888.
- [28] J. Liu, L. Dong, W. Guo, T. Liang, W. Lai, CO adsorption and oxidation on N-doped TiO_2 nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 13037–13044.
- [29] M. Hakamizadeh, S. Afshar, A. Tadjarodi, R. Khajavian, M. Reza-Fadaie, B. Bozorgi, Improving hydrogen production via water splitting over Pt/ TiO_2 /activated carbon nanocomposite, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 7262–7269.
- [30] J. Sun, G. Yang, Q. Ma, I. Ooki, A. Taguchi, T. Abe, Q. Xie, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8637–8643.
- [31] R. Soltani, M.A. Rosen, I. Dincer, Assessment of CO_2 capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 20266–20275.
- [32] A. Alihosseinzadeh, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, Enhanced catalytic performance of Au/CuO–ZnO catalysts containing low CuO content for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich streams for PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 2056–2066.
- [33] B. Li, X. Xu, S. Zhang, Synthesis gas production in the combined CO_2 reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/ SiO_2 catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 890–900.
- [34] I.G. Osojnik Črnivec, P. Djinović, B. Erjavec, A. Pintar, Effect of synthesis parameters on morphology and activity of bimetallic catalysts in CO_2 – CH_4 reforming, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 299–307.
- [35] D.J. Suh, C. Kwak, J.H. Kim, S.M. Kwon, T.J. Park, Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over base metal added platinum catalysts, *J. Power Sources* 142 (2005) 70–74.
- [36] W. Han, P. Zhang, Z. Tang, G. Lu, Low temperature CO oxidation over Pd–Ce catalysts supported on ZSM-5 zeolites, *Process Saf. Environ.* 92 (2014) 822–827.
- [37] W. Wang, Y. Jiang, M. Niu, L. Wang, B. Cao, Auto-ignition route to thermoelectric oxide $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ powder with high compactibility, *Powder Technol.* 184 (2008) 25–30.
- [38] J.J. Ding, Y.N. Zhou, Q. Sun, X.Q. Yu, X.Q. Yang, Z.W. Fu, Electrochemical properties of P2-phase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 388–393.
- [39] D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, R. Coldea, N.R. Charnley, Crystal growth of Na_xCo_2 under different atmospheres, *J. Cryst. Growth* 271 (2004) 74–80.
- [40] N. Li, Y. Jiang, G. Li, C. Wang, J. Shi, D. Yu, Self-ignition route to Ag-doped $\text{Na}_{1.7}\text{Co}_2\text{O}_4$ and its thermoelectric properties, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 444–449.
- [41] A.K. Rai, L.T. Anh, J. Gim, V. Mathew, J. Kim, Electrochemical properties of Na_xCoO_2 ($x \sim 0.71$) cathode for rechargeable sodium-ion batteries, *Ceram. Int.* 40 (2014) 2411–2417.
- [42] D. Monti, E. Jónsson, M.R. Palacín, P. Johansson, Ionic liquid based electrolytes for sodium-ion batteries: Na^+ solvation and ionic conductivity, *J. Power Sources* 245 (2014) 630–636.
- [43] C.T. Lin, D.P. Chen, A. Maljuk, P. Lemmens, Sodium cobaltates: crystal growth, structure, thermoelectricity, and superconductivity, *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 422–428.
- [44] H. Müller-Buschbaum, On the crystal chemistry of alkali metal oxocobaltates, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 638 (2012) 1932–1957.
- [45] M. Miclau, K. Bokinala, N. Miclau, Low-temperature hydrothermal synthesis of the three-layered sodium cobaltite $\text{P}_3\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.60$), *Mater. Res. Bull.* 54 (2014) 1–5.

- [46] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Particle Technology Series, Kluwer Academic Publishers, London, 2004.
- [47] T. Ávalos-Rendón, J. Casa-Madrid, H. Pfeiffer, Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO_2 and Li_2AlO_4): a new option for the CO_2 absorption, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 6919–6923.
- [48] J. Ortiz-Landeros, C. Gomez-Yañez, L.M. Palacios-Romero, E. Lima, H. Pfeiffer, 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* 116 (2012) 3163–3171.
- [49] P. Sánchez-Camacho, I.C. Romero-Ibarra, Y. Duan, H. Pfeiffer, Thermodynamic and kinetic analyses of the CO_2 chemisorption mechanism on Na_2TiO_3 : experimental and theoretical evidences, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 19822–19832.