



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**Estudio de la reactividad del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  bajo distintas mezclas  
gaseosas para la captura de  $\text{CO}_2$  y su aplicación en la fabricación  
de membranas densas de separación**

**T E S I S**  
**QUE PARA OPTAR EL GRADO DE**  
**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

Presenta:

**M. en C. Pedro Omar Sánchez Camacho**

Tutor principal:

**Dr. Heriberto Pfeiffer Perea – Instituto de Investigaciones en Materiales**

Comité tutor:

**Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz – Instituto de Investigaciones en Materiales**

**Dr. Sergio Antonio Gómez Torres – Universidad Autónoma Metropolitana**

**Ciudad Universitaria, Ciudad de México Junio 2019**



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.

---

## *Contenido*

---

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	<b>4</b>
1.1 Introducción	4
1.2 Tecnologías para reducir acumulación de CO <sub>2</sub> en la atmósfera	5
1.3. Captura de CO <sub>2</sub> a través de cerámicos alcalinos y alcalinotérreos	7
1.4 Captura de CO <sub>2</sub> usando aluminato de pentalitio (Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> )	10
1.5 Captura de CO <sub>2</sub> con la adición de carbonatos alcalinos	13
1.6 Captura de CO <sub>2</sub> en presencia de vapor de agua en Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	15
1.7. Captura de CO <sub>2</sub> a distintas presiones parciales mediante el uso de cerámicos alcalinos	17
1.8. Oxidación de monóxido de carbono (CO). Uso de cerámicos alcalinos para la subsecuente captura de CO <sub>2</sub>	19
1.9. Uso de membranas como alternativa para la separación de CO <sub>2</sub>	22
1.9.1 Membranas de óxidos cerámicos alcalinos para la separación de CO <sub>2</sub>	24
1.10. Posibles aplicaciones de las membranas de permeación de CO <sub>2</sub>	26
1.11. Justificación del proyecto	28
1.12. Hipótesis	28
1.13. Objetivo general	29
1.14. Objetivos particulares	29

<b>Capítulo 2 Metodología</b>	<b>30</b>
2.1. Síntesis y caracterización de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Pruebas de quimisorción de $\text{CO}_2$ bajo distintas mezclas gaseosas	30
2.2. Síntesis y caracterización de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ modificado por la adición de $\text{NiO}$ y experimentos de oxidación de $\text{CO}$	31
2.3. Síntesis, caracterización y pruebas de permeación de membranas	32
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión</b>	<b>35</b>
<b>3.1. Captura de <math>\text{CO}_2</math></b>	<b>36</b>
3.1.1. Síntesis y caracterización de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	36
3.1.2. Captura de $\text{CO}_2$ bajo distintas presiones parciales de $\text{CO}_2$	38
3.1.3. Efecto de la adición de oxígeno en la mezcla gaseosa	41
3.1.4 Ajustes cinéticos de las isotermas de captura de $\text{CO}_2$	43
3.1.5. Efecto de la adición de una mezcla de carbonatos en el $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	46
3.1.6. Conductividad del $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ y su correlación con el proceso de captura	48
3.1.7. Efecto de la adición de un conductor iónico ( $\text{CeO}_2$ )	51
3.1.8 Conclusiones de la sección	52
<b>3.2 Oxidación de monóxido de carbono y captura de <math>\text{CO}_2</math></b>	<b>54</b>
3.2.1 Caracterización de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{-NiO-5}$ y $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{-NiO-10}$	54
3.2.2. Experimentos catalíticos de conversión de $\text{CO}$ en presencia de oxígeno	57

3.2.3. Caracterización de los productos de reacción de conversión de CO-quimisorción de CO <sub>2</sub>	65
3.2.4. Experimentos termogravimétricos de oxidación-captura	68
3.2.5. Pruebas catalíticas de oxidación de CO en ausencia de oxígeno en la mezcla gaseosa	70
3.2.6. Pruebas termogravimétricas de oxidación-captura en ausencia de oxígeno en la mezcla gaseosa	72
3.2.7. Conclusiones de la sección	73
<b>3.3 Permeación de CO<sub>2</sub> en membranas densas</b>	<b>75</b>
3.3.1 Síntesis y caracterización de soportes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75
3.3.2. Caracterización microestructural de los soportes	78
3.3.3. Síntesis y caracterización de membranas bifásicas	85
3.3.4. Estabilidad térmica de las membranas bifásicas.	87
3.3.5 Depósito de partículas de Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> en la superficie de la membrana	88
3.3.6 Permeación de CO <sub>2</sub>	90
3.3.7 Permeación de CO <sub>2</sub> utilizando soportes de óxido de cerio dopado	98
3.3.8 Conclusiones de la sección	101
<b>Capítulo 4. Conclusiones generales</b>	<b>103</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>106</b>

<b>Anexo I. Thermokinetic and conductivity analyzes of the high CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and alkaline carbonate impregnated Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples: Effects produced by the use of CO<sub>2</sub> partial pressures and oxygen addition</b>	<b>114</b>
---	------------

### **Lista de figuras**

Figura 1.1. Principales rutas y sorbentes utilizados para la captura de CO <sub>2</sub>	6
Figura 1.2. Capacidad teórica de captura de CO <sub>2</sub> para diferentes cerámicos alcalinos y alcalinotérreos.	8
Figura 1.3. Mecanismos micrométrico y atómico para la captura de CO <sub>2</sub> sobre cerámicos alcalinos.	9
Figura 1.4. Termogramas dinámicos de ambos polimorfos del aluminato bajo atmósfera de CO <sub>2</sub> .	11
Figura 1.5. Termogramas isotérmicos a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO <sub>2</sub> para ambos polimorfos de Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> .	12
Figura 1.6. Experimentos multicíclicos de quimisorción-desorción de CO <sub>2</sub> en ambos polimorfos de Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> .	12
Figura 1.7. Diagrama de fases de una mezcla de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	13
Figura 1.8 Ganancias en peso finales para las isotermas de captura de CO <sub>2</sub> en β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> y otras composiciones en donde se agrega 10% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> o K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> a través de molienda mecánica (m) o como reactivo en la síntesis del material (s).	14
Figura 1.9. Esquema del proceso de captura de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas en el Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .	16

- Figura 1.10. Evolución de la cantidad de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O capturados física o químicamente con variaciones en la humedad relativa (a) y en la temperatura (b). 17
- Figura 1.11. Termogramas dinámicos bajo distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub> para Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. (a) 50% de CO<sub>2</sub> y (b) 5% de CO<sub>2</sub>. 18
- Figura 1.12. (a) Cantidad de CO<sub>2</sub> capturado sobre K<sub>0.2</sub>Li<sub>1.6</sub>ZrO<sub>3</sub> a distintas temperaturas con P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.25. (b) Cantidad de CO<sub>2</sub> capturado a distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub> a T=550°C. 19
- Figura 1.13. Conversión de CO en CeO<sub>2</sub> mesoporoso y con distintas cantidades añadidas de NiO. 21
- Figura 1.14. En el lado izquierdo se muestra la conversión de CO hacia CO<sub>2</sub> en Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (negro) y el termograma que indica la captura de CO<sub>2</sub> en el material (azul). En la derecha se presenta un mecanismo que resume el proceso bifuncional oxidación-captura en el material. 22
- Figura 1.15. Esquema del proceso de separación de CO<sub>2</sub> a partir de un flujo de gases. El CO<sub>2</sub> concentrado es obtenido en el lado permeato. 23
- Figura 1.16. Permeación de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> antes y después de la prueba de permeación de CO<sub>2</sub> en la membrana basada en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> durante 90 minutos. 25
- Figura 1.17. Representación esquemática de un sistema de membrana para la separación de CO<sub>2</sub> vía mecanismo de conducción por doble ión. 26
- Figura 1.18. Esquema del uso de un sistema de membrana para favorecer las reacciones de reformado de metano y conversión de CO mediante la remoción de CO<sub>2</sub> de lado de alta presión. 27

Figura 2.1. Esquema del sistema de permeación a altas temperaturas.	34
Figura 3.1. Difractograma correspondiente a la muestra sintetizada de $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .	36
Figura 3.2. Representación de la celda unitaria de $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ con grupo espacial $P_{mmm}$ (No. 59), compuesta por tetraedros de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ rodeados por capas de átomos de litio.	37
Figura 3.3 Isoterma tipo II de adsorción de $\text{N}_2$ de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .	37
Figura 3.4. Termogramas dinámicos para distintas presiones parciales de $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .	38
Figura 3.5. Conjuntos de termogramas isotérmicos para distintas presiones parciales $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$ .	40
Figura 3.6. Termogramas dinámicos e isotérmicos (700 °C) bajo distintas concentraciones de $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ para la muestra de $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .	42
Figura 3.7. Experimentos a 700°C con y sin adición de oxígeno ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ) para distintas presiones parciales de $\text{CO}_2$ .	43
Figura 3.8. Esquema representativo del mecanismo de captura de $\text{CO}_2$ sobre $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ en presencia de oxígeno en la mezcla gaseosa.	46
Figura 3.9. Análisis termogravimétricos dinámicos (a) e isotérmicos a 700 °C (b) con mezcla de carbonatos alcalinos bajo distintas presiones parciales de $\text{CO}_2$ y $\text{O}_2$ .	47
Figura 3.10 Análisis termogravimétricos diferenciales de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ con y sin carbonatos bajo distintas presiones parciales de $\text{CO}_2$ y $\text{O}_2$ .	48

Figura 3.11. Curva de energía de activación de transporte iónico en $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . En adición, el termograma dinámico de captura de $\text{CO}_2$ y las ganancias finales en peso para las isotermas son presentados con fines de comparación.	50
Figura 3.12. Análisis termogravimétricos dinámicos del $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ puro con $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 0.95/0.05$ y dos composiciones con $\text{CeO}_2$ , utilizando $P_{\text{CO}_2} = 0.95$ ó $0.2$ y $P_{\text{O}_2} = 0.05$ .	52
Figura 3.13. Patrones de difracción de rayos X de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ (A) y dos muestras con distintas cantidades añadidas de óxido de níquel: NiO-5 (B) y NiO-10 (C).	54
Figura 3.14. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ (A), NiO-5 (B) y NiO-10 (C).	56
Figura 3.15. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ y las composiciones con NiO.	57
Figura 3.16. Concentraciones gaseosas en función de la temperatura. Conversión de CO (A), conversión de $\text{O}_2$ (B) y producción de $\text{CO}_2$ (C).	58
Figura 3.17. Esquema de reacción para el mecanismo de oxidación-captura sobre $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .	59
Figura 3.18. Concentraciones gaseosas en función de la temperatura en ausencia de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ : conversión de CO, conversión de $\text{O}_2$ y producción de $\text{CO}_2$ .	60
Figura 3.19 Conversión de CO, $\text{O}_2$ y producción de $\text{CO}_2$ en función de la temperatura. A) $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , B) NiO-5 y C) NiO-10.	62
Figura 3.20. Representación de la supercelda cristalina de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ (3X3X3).	64
Figura 3.21. Patrones de DRX de los productos de los distintos experimentos isotérmicos de conversión de CO sobre el $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .	66

Figura 3.22. Patrones de DRX de los productos de los distintos experimentos isotérmicos de conversión de CO sobre el $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{-NiO-5}$ .	67
Figura 3.23. Termogramas dinámicos (A) e isotérmicos (B) en presencia de CO y $\text{O}_2$ (3-3 mL) con $\text{N}_2$ como gas de balance para el $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , NiO-5 y NiO-10.	68
Figura 3.24. Experimentos dinámicos (A) realizados en el reactor catalítico para la conversión de CO en ausencia de $\text{O}_2$ en la mezcla gaseosa. En el lado derecho (B) se observan las ganancias finales de diversos experimentos isotérmicos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en función del contenido inicial de NiO.	71
Figura 3.25. Experimentos termogravimétricos dinámicos (A) e isotérmicos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (B) para la conversión de CO en ausencia de $\text{O}_2$ en la mezcla gaseosa.	72
Figura 3.26. Curva de dilatometría de la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	76
Figura 3.27. Diagrama de fases de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	77
Figura 3.28. Patrones de DRX de los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de disco tratados térmicamente a distintas temperaturas: 30, 900, 1000 y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .	78
Figura 3.29. Porcentaje de porosidad abierta de los soportes fabricados a partir de gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	79
Figura 3.30. Patrones de DRX de los soportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinterizados a distintas temperaturas.	80
Figura 3.31. Porcentaje de porosidad abierta en función de la temperatura de los soportes sinterizados a partir de alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	81
Figura 3.32. Permeación de He en modo estacionario a temperatura ambiente en función de la presión intermembranal de los soportes sinterizados a distintas temperaturas.	82

Figura 3.33. Representación esquemática que define el concepto de tortuosidad.	83
Figura 3.34. Micrografías obtenidas por MEB del soporte de $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado a $1400^\circ\text{C}$ . Superficie del soporte (izquierda), corte transversal (derecha).	84
Figura 3.35. Patrones de DRX del soporte sinterizado a $1400^\circ\text{C}$ antes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y después ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC) de la infiltración con la mezcla de carbonatos fundidos.	85
Figura 3.36. Micrografías MEB de la membrana $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC. Superficie del soporte (izquierda), corte transversal (derecha).	86
Figura 3.37. Micrografía MEB del corte transversal de la membrana vista desde posición de canto.	87
Figura 3.38. Análisis termogravimétrico del soporte de $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ con y sin carbonatos bajo distintas atmósferas.	88
Figura 3.39. Patrones de DRX de la membrana antes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC) y después de la deposición de partículas de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC- $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ).	89
Figura 3.40. Micrografías MEB de la membrana $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC- $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Vista superficial a 1000 X (izquierda), 5000 X (derecha).	90
Figura 3.41. Permeancia de $\text{CO}_2$ en función de la temperatura para las membranas a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC y b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC- $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . La presencia de las partículas de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ incrementa la cantidad de $\text{CO}_2$ permeado.	92
Figura 3.42. Selectividad $\text{CO}_2/\text{N}_2$ de las membranas en función de la temperatura durante los experimentos de permeación de $\text{CO}_2$ .	94
Figura 3.43. Curvas de regresión lineal de Arrhenius de las membranas utilizadas en las pruebas de permeación de $\text{CO}_2$ .	95

Figura 3.44. Patrones de DRX de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$  antes y después de ser utilizada en pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ . a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-feed}$  o cara del soporte en el lado de alimentación y c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-sweep}$  o cara del soporte en el lado de permeado. 96

Figura 3.45. Patrones de DRX de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$  antes y después de ser utilizada en pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ . a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4\text{-feed}$  o lado de alimentación y c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4\text{-sweep}$  o lado de permeado. 97

Figura 3.46. Permeancia de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura para la membrana  $\text{CSSO-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ . 99

Figura 3.47. Patrones de DRX de la membrana  $\text{CSSO-MC-Li}_5\text{AlO}_4$  después de ser utilizada en pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ . a)  $\text{CSSO-MC-Li}_5\text{AlO}_4\text{-feed}$  o lado de alimentación y b)  $\text{CSSO-MC-Li}_5\text{AlO}_4\text{-sweep}$  o lado de permeado. 101

### Lista de tablas

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos de las isotermas de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en función de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) y temperatura. 44

Tabla 3.2. Análisis de la porosidad abierta de los soportes de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 83

Tabla 3.3 Parámetros de permeación de gases de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ . 92

Tabla 3.4 Parámetros de permeación de gases de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$  93

Tabla 3.5. Parámetros de permeación de gases de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC--Li}_5\text{AlO}_4$  una vez transcurrido el tiempo de duración de la isoterma a la temperatura indicada. 98

Tabla 3.6. Parámetros de permeación de gases de la membrana CSSO-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> una vez transcurrido el tiempo de duración de la isoterma a la temperatura indicada. 100

---

## *Resumen*

---

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas que afecta gravemente el equilibrio del ecosistema de nuestro planeta. Para solucionar este problema, existen diversas tecnologías de captura y separación de  $\text{CO}_2$  que involucran materiales con una alta selectividad y una alta cinética para quimisorber  $\text{CO}_2$ , que exhiben estabilidad térmica y química a las temperaturas en las que el  $\text{CO}_2$  es producido en procesos de post combustión (por encima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) y en los que el  $\text{CO}_2$  pueda ser regenerado. Entre los materiales estudiados, los cerámicos alcalinos han demostrado buenas propiedades en amplios intervalos de temperatura con algunos de ellos presentando alta eficiencia (moles de  $\text{CO}_2$  por gramo de material). Este trabajo propone el estudio de las propiedades químicas del aluminato de pentalitio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) bajo distintas mezclas gaseosas.

En primer lugar, se analizó el comportamiento de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en función del contenido de  $\text{CO}_2$  en la mezcla de gases, mostrando la misma tendencia al variar la presión parcial desde 1.0 hasta 0.1, lo cual le da una ventaja sobre otros materiales cerámicos alcalinos. Posteriormente, se estudió el efecto de presiones bajas de oxígeno (entre 0.05 y 0.2) en la atmósfera de reacción; observándose que la presencia de  $\text{O}_2$  incrementó la velocidad de carbonatación en los primeros minutos de reacción. Esto es debido a que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puede ser visto como una especie donadora de átomos de oxígeno, mientras que el  $\text{CO}_2$  es aceptora de dichos átomos. Una vez que está reacción se lleva a cabo, formándose  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ , se crean vacancias atómicas de oxígeno en la superficie del material donde el oxígeno gaseoso puede ser adsorbido y disociado.

Por otra parte, este tipo de cerámicos alcalinos presentan dos distintos procesos de captura y el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  no es la excepción. El primero de estos procesos corresponde a la captura superficial entre  $300$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ; el segundo de ellos ocurre alrededor de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y es asociado a la difusión inter e intracristalina de los átomos de oxígeno y de litio. Esta difusión atómica es responsable de que el material reaccione casi en su totalidad una vez que alcanza  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Para corroborar este efecto, se analizó la conductividad iónica del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , confirmando que por encima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  la conductividad se incrementa gracias a la formación de nuevas vacancias producidas por la difusión atómica.

Con el fin de disminuir la temperatura a la que los procesos difusivos adquieren un papel relevante en el proceso de captura, dos distintas composiciones fueron sintetizadas. En

primer lugar, se añadió 5% en peso de una mezcla de carbonatos alcalinos Li-Na-K. La segunda composición fue preparada añadiendo 5% en peso de  $\text{CeO}_2$ . Estas adiciones produjeron una disminución en la temperatura a la que el proceso de captura se ve incrementado por la difusión atómica. En la primera composición, este desplazamiento es atribuido al incremento de la difusión del  $\text{CO}_2$  gaseoso a través del medio electrolítico de carbonatos fundidos. Mientras que cuando se añade  $\text{CeO}_2$ , este desplazamiento se debe a un incremento en la conducción de iones oxígeno a menores temperaturas.

Posteriormente, la capacidad donadora de átomos de oxígeno del material fue probada en la oxidación de CO. Aun cuando el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  no cuenta con un centro metálico reducible, es capaz de ceder átomos de oxígeno para llevar a cabo la oxidación hacia  $\text{CO}_2$ , formando  $\text{LiAlO}_2$ . De igual forma que durante la reacción de captura, este movimiento de átomos de oxígeno provoca la creación de vacancias atómicas donde el oxígeno molecular es adsorbido y disociado. Posteriormente, el  $\text{CO}_2$  producido es capturado por el material cerámico cumpliendo con un proceso bifuncional en pasos consecutivos: oxidación y captura. Adicionalmente, dos composiciones fueron sintetizadas añadiendo óxido de níquel entre los reactivos. Esto provocó la creación de una fase de niquelato de litio ( $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$ ) que contiene una mezcla de  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . Cuando se añadió 5% en peso del óxido, se incrementó de forma notable la conversión de CO a 450 °C, gracias a que las partículas del niquelato presentaron una mayor dispersión favoreciendo la creación de sitios activos en el material. Por el contrario, la adición de NiO en 10% en peso dio como resultado conglomerados de partículas de mayor tamaño que no ofrecieron un gran beneficio catalítico y la conversión de CO fue muy similar a la observada en el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro. A 750 °C, la fase de niquelato cedió los átomos de oxígeno disponibles en su estructura hasta que todos sus cationes fueron reducidos a  $\text{Ni}^{2+}$  formando  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ .

Finalmente, otra forma de aprovechar la capacidad donadora de oxígeno por parte del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y su consecuente capacidad para capturar  $\text{CO}_2$ , es su aplicación en membranas densas de separación de  $\text{CO}_2$ . Para ello se fabricaron soportes porosos de alúmina en forma de disco, las características microestructurales de los soportes cambiaron en función de la fase de alúmina utilizada, siendo la fase alfa aquella que ofrece mejores propiedades mecánicas y valores de porosidad adecuados. Estos soportes fueron infiltrados con la mezcla de carbonatos utilizada previamente de forma que la porosidad del soporte sea ocupada por dicha mezcla, obteniéndose un soporte denso. La estabilidad química de estos soportes fue analizada mediante análisis termogravimétrico y se observó que una vez que

los carbonatos han sido infiltrados una parte de ellos descomponen, produciendo  $\text{CO}_2$ ; mientras que el resto de los átomos reaccionan con el soporte.

Algunas partículas del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fueron depositadas en una de las caras de la membrana y fue evaluada en pruebas de permeación, utilizando una presión parcial de  $\text{CO}_2$  igual a 0.15. Los resultados indican que la presencia de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  incrementa la cantidad de  $\text{CO}_2$  detectado en el lado del permeado dentro del intervalo de temperatura estudiado y alcanzando un valor 4 veces mayor a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  que en ausencia del mismo. Los valores de selectividad observados aumentan en función de la temperatura llegando hasta 13.8, para la membrana con  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Sin embargo, se observó que la formación de fases secundarias ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{NaAlO}_2$ ) que disminuyen el tiempo de trabajo de la membrana.

---

## Capítulo 1. Antecedentes

---

### 1.1 Introducción

Cada uno de nosotros hemos visto que el hecho de encender un cerillo, el quemar hojas de un árbol o la ignición de la gasolina producen cierta clase de humo, el cual está compuesto por los productos gaseosos de la reacción de descomposición que sufre el objeto al ser expuesto a suficiente temperatura para que los enlaces químicos de su estructura se rompan. Esta ruptura de enlaces además produce energía, por lo que el ser humano ha utilizado la quema de combustibles para satisfacer sus necesidades; desde una simple iluminación en un hogar mediante el uso de una vela de parafina o una antorcha, hasta la generación de electricidad en una planta eléctrica para suministro de hogares a través de la quema de combustibles no renovables.

Acorde al combustible utilizado el humo producido estará compuesto principalmente por una mezcla de vapor de agua ( $H_2O$ ), metano ( $CH_4$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ); y en algunos casos con la presencia de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y óxidos de azufre ( $SO_x$ ), entre otros. Todos estos gases se encuentran presentes en distintas concentraciones en la atmósfera de forma natural. Sin embargo, durante los últimos años el crecimiento demográfico a nivel mundial y la gran demanda energética que esto conlleva, han provocado que la cantidad de combustibles utilizados se incremente drásticamente. Como resultado las emisiones de estos gases a la atmósfera terrestre también han aumentado, provocando cambios en el equilibrio químico del planeta.

En particular, las emisiones de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) hacia la atmósfera representan un problema global debido a su gran contribución hacia el efecto invernadero y el cambio climático. Durante el último siglo se ha observado un incremento en la temperatura media del planeta, lo que afecta nuestra vida diaria y ha causado daños económicos a nivel mundial. Prueba de esto es que ciertos eventos climáticos se han vuelto más frecuentes e intensos en algunas zonas terrestres, incluyendo prolongados periodos de calor, fuertes tormentas, sequías e inundaciones. Adicionalmente, el calentamiento provoca que el nivel de los mares se incremente y el hielo de los mares se derrita, así como un aumento en la acidez de los mares al absorber  $CO_2$ . La quema indiscriminada de carbón, petróleo y gas, sumado a la continua deforestación de bosques, ha incrementado la concentración de  $CO_2$  en un 40% desde la revolución industrial. Esto ha provocado que la Tierra haya aumentado

su temperatura media entre 1 y 2 °C en los últimos años, alcanzando un cambio de hasta 5 °C en los círculos polares. <sup>1-6</sup>

Ante toda esta problemática, algunos tratados han sido firmados por parte de los países responsables de la mayor parte de las emisiones mundiales para elaborar una solución a mediano y largo plazo, mediante la disminución de sus emisiones de gases de efecto invernadero en los próximos años y el uso de fuentes energéticas alternas libres de carbón. Por su parte, la comunidad científica desarrolla nuevas tecnologías para la captura, almacenamiento y utilización de CO<sub>2</sub> con el fin de disminuir el calentamiento global. <sup>7-8</sup>

## 1.2 Tecnologías para reducir acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera

Existen tres principales procesos industriales que han sido desarrollados actualmente para la captura de CO<sub>2</sub>: *i*) precombustión, donde el CO<sub>2</sub> es separado de una mezcla gaseosa antes de que un combustible, por ejemplo H<sub>2</sub>, sea quemado; *ii*) postcombustión, en el que el CO<sub>2</sub> es producido por la quema del combustible y posteriormente, separado; y por último *iii*) oxicombustión, que es el proceso en el que se quema un combustible utilizando un flujo puro o enriquecido de oxígeno. Las plantas de energía a través de quema de carbón son la fuente de emisión primaria de CO<sub>2</sub>, volviendo la captura en condiciones de postcombustión una herramienta tecnológica importante para controlar las concentraciones atmosféricas de este gas. Además, una vez que ha sido separado de la mezcla gaseosa, la utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima para producir agentes químicos, materiales y combustibles es potencialmente deseable y provee una mejor solución a tiempos largos. <sup>3</sup>

La Figura 1.1 resume las distintas opciones que existen dentro de la tecnología de captura, separación y utilización de CO<sub>2</sub>. Existen cuatro grupos principales de tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>: adsorción, absorción, membranas y combustión con oxígeno (o como es conocido en inglés, chemical looping). La captura de CO<sub>2</sub> sobre materiales porosos sólidos a través de procesos de adsorción ofrece un gran número de materiales que pueden llevar a cabo esta función como el caso de hidrotalcitas, zeolitas, materiales basados en carbón (carbones activados, nanotubos, nanofibras, grafeno), mallas moleculares, estructuras metalorgánicas (metal organic frameworks, MOFs), estructuras covalente-orgánicas (covalent organic frameworks, COFs) y polímeros porosos (PNNs). Estos materiales son clasificados como captadores de baja temperatura, ya que la mayor parte de ellos se descomponen cuando alcanzan temperaturas elevadas y por tanto, se encuentran limitados a un intervalo pequeño de trabajo. Por otro lado, la captura basada en procesos de

absorción, o quimisorción, es el método de separación más utilizado en la industria petrolera y química a través de solventes químicos tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y solventes alcalinos como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{NaOH}$ . Estos sorbentes pueden ser clasificados como quimisorbentes de baja temperatura y quimisorbentes de alta temperatura, acorde al intervalo de temperatura donde pueden capturar  $\text{CO}_2$ ; dentro del grupo de alta temperatura se encuentran óxidos y cerámicos alcalinos o alcalinotérreos, los cuales deben cumplir los siguientes criterios con el fin de ser eficientes para realizar la separación a larga escala: alta selectividad, alta capacidad de captura, estabilidad a largo plazo y cinética rápida de captura.

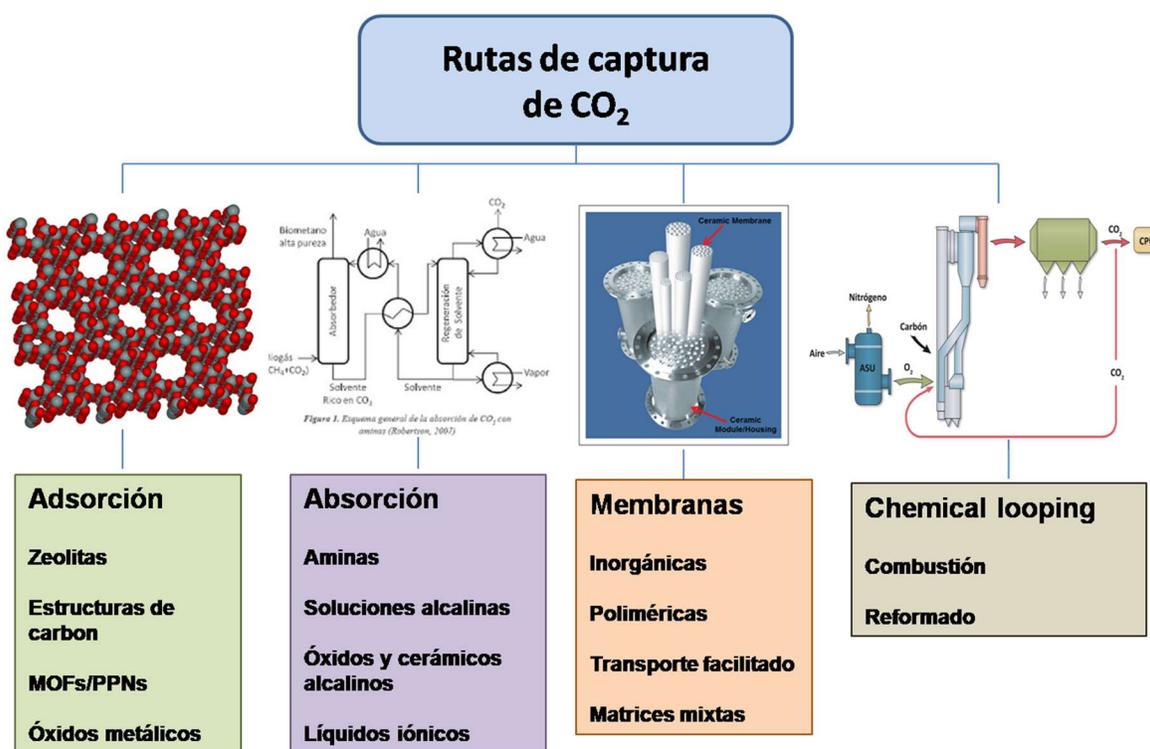


Figura 1.1. Principales rutas y sorbentes utilizados para la captura de  $\text{CO}_2$ <sup>3</sup>

En otro contexto, la separación de  $\text{CO}_2$  mediante el uso de membranas puede ofrecer un enfoque energéticamente más eficiente y ambientalmente más amigable, en comparación a otros métodos de separación. Además, estas membranas usualmente operan bajo condiciones continuas de estado estacionario y la diferencia de presión a través de la misma membrana, dirige el proceso de permeación. El material del cual esté compuesto la membrana, en adición a su morfología, composición y condiciones de operación, son factores clave para que la separación se dé en gran medida. La separación basada en

membranas involucra distintas etapas mediante las cuales se pueden llevar a cabo varias reacciones simultáneamente, y de esta forma, dirigir la formación de productos hacia la mayor conveniencia. Varias membranas inorgánicas porosas típicamente compuestas de zeolitas, MOFs, tamices de carbono molecular (CMS), óxidos cerámicos y algunos óxidos (por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) han sido ampliamente estudiadas para la captura de gases de combustión u otras corrientes de efluentes. Estas membranas inorgánicas pueden soportar altas temperaturas y a menudo tienen estabilidad mecánica, pero presentan altos costos que aún obstaculizan su implementación sobre las ya comerciales, membranas poliméricas.<sup>5,9-13</sup>

Finalmente, las tecnologías denominadas como Chemical looping por Combustión (CLC) y Chemical Looping por Reformado (CLR) son dos procesos que se consideran potencialmente rentables con pérdida mínima de energía, en las que tanto el  $\text{CO}_2$  como el  $\text{H}_2\text{O}$  son intrínsecamente separados de los gases de combustión. En cuanto a la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de precombustión, el chemical looping se puede combinar con procesos de gasificación para producir gas de síntesis como subproducto. Estas tecnologías usan un óxido metálico como portador de oxígeno para hacer circular el oxígeno entre el aire y los reactores de combustible. Una alta actividad de oxidación/reducción, estabilidad mecánica, alto punto de fusión (para resistir la temperatura de reacción y evitar la aglomeración) y estabilidad a largo plazo bajo repetición oxidación/reducción, son características clave del óxido metálico (principalmente óxidos de metales de transición tales como Fe, Cu, Co, Mo, Mn, Cr, Nb, V, Ce e In) para llevar a cabo estos procesos. Sin embargo, ninguno de los portadores de oxígeno investigados hasta ahora, son capaces de cumplir con todos los requisitos descritos anteriormente.<sup>5</sup>

### **1.3. Captura de $\text{CO}_2$ por cerámicos alcalinos y alcalinotérreos**

Diversos cerámicos a base de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio<sup>16-55</sup> como el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )<sup>19-31</sup>, el metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ )<sup>32-41</sup>, el cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ )<sup>41-46</sup> y el zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ )<sup>47-55</sup>, zirconato de litio dopado con potasio ( $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ )<sup>56-58</sup>, óxido de calcio ( $\text{CaO}$ )<sup>59-61</sup> y óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ )<sup>62-64</sup> han sido propuestos como materiales captadores de  $\text{CO}_2$ . Como se mencionó, una de las propiedades más importantes es el amplio intervalo de temperatura en el cual el cerámico puede capturar  $\text{CO}_2$ , así como su alta capacidad de quimisorción.

La Figura 1.2 muestra las capacidades teóricas de quimisorción (mmol de CO<sub>2</sub> por gramo de cerámico) para algunos de los cerámicos alcalinos y alcalinotérreos más estudiados. Como se observa, los óxidos metálicos (Li<sub>2</sub>O, MgO y CaO) se encuentran entre los materiales con las mejores capacidades de captura. Sin embargo, el óxido de litio (Li<sub>2</sub>O) y el óxido de magnesio (MgO) no han sido realmente considerados como posibles opciones debido a factores de reactividad y cinéticos, respectivamente. Por otro lado, algunos de los cerámicos con litio y sodio mencionados presentan mejor estabilidad térmica y menores variaciones volumétricas que CaO y se perfilan como mejores materiales captore. <sup>17-18,65</sup>

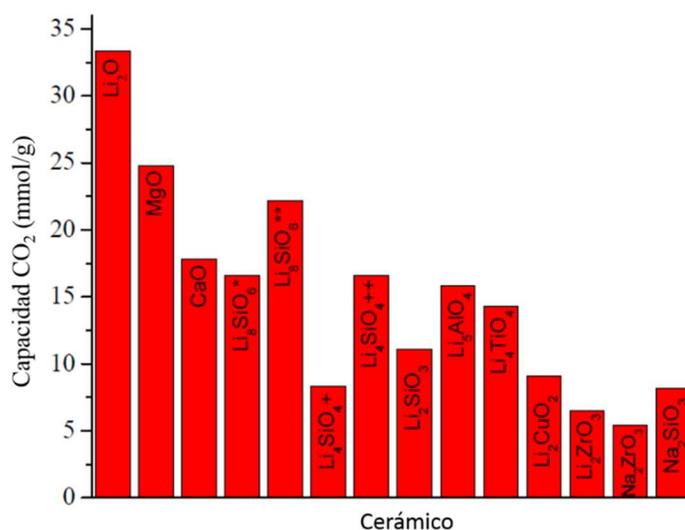


Figura 1.2. Capacidad teórica de captura de CO<sub>2</sub> para diferentes cerámicos alcalinos y alcalinotérreos. En Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> (\*) y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (+), la capacidad máxima depende de los moles de CO<sub>2</sub> capturados en cada fase diferente formada. (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> + CO<sub>2</sub> → Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> → Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<sup>65</sup>

En estos cerámicos, la captura de CO<sub>2</sub> ocurre químicamente, a través de un proceso de quimisorción. A escala micrométrica, un mecanismo general de reacción ha sido propuesto por Pfeiffer <sup>14</sup>, donde los siguientes pasos han sido establecidos, siendo ejemplificados con el caso de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

1. En primer lugar, las partículas de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> reaccionan con CO<sub>2</sub> en la superficie del material. Esta reacción implica la formación de una capa externa conformada por los correspondientes carbonato alcalino (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y óxido metálico (ZrO<sub>2</sub>).
2. Los átomos del elemento alcalino difunden hacia la capa externa formada en el material y son responsables de que la captura continúe. Esto se encuentra soportado por datos

teóricos que muestran los coeficientes de difusión del elemento alcalino se incrementan considerablemente a las temperaturas en las que los procesos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  ocurren. Esta difusión puede ocurrir a través de vacancias atómicas sobre el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  generadas por las altas temperaturas, donde este mecanismo de vacancias requiere un átomo de sodio y una vacancia atómica a la cual moverse. Entonces, los átomos de sodio pueden difundir y salir a la superficie de la partícula para continuar con la captura, incrementando la capa externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ .

Es importante notar que no sólo los átomos del elemento alcalino difunden en el proceso, sino que, para completar la reacción,  $\frac{1}{3}$  de los átomos de oxígeno presentes en el cristal de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  llegan a ser parte del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En otras palabras, los átomos de oxígeno también están involucrados en el mecanismo de reacción, a través de vacancias atómicas de oxígeno, de otra manera no podría llevarse a cabo. La Figura 1.3 representa con mayor claridad lo ocurrido a nivel micrométrico, como a nivel atómico.<sup>14</sup>

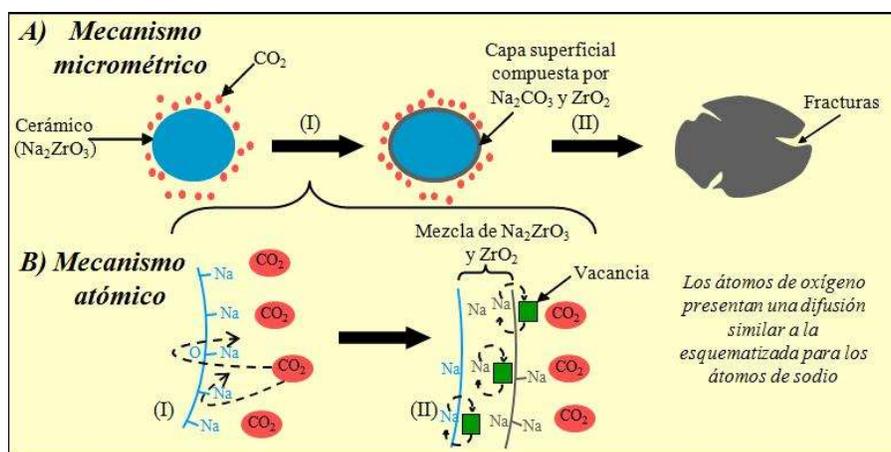


Figura 1.3. Mecanismos micrométrico y atómico para la captura de  $\text{CO}_2$  sobre cerámicos alcalinos.<sup>14</sup>

A continuación, se presentan dos ejemplos de reacciones de captura donde el mecanismo propuesto se lleva a cabo, la primera de ellas para el caso del zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) descrito (reacción 1), y la segunda para otro de los materiales que se encuentran bien estudiados, el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) (reacción 2):



Estas reacciones muestran que, una vez capturado el CO<sub>2</sub>, existe la formación de carbonatos pero también se forman óxidos metálicos (reacción 1) y/u otros cerámicos alcalinos (reacción 2). La presencia de estas fases secundarias ha sido observada en distintos materiales, además de los ya mencionados Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, también se han observado en el titanato de sodio (Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>)<sup>66</sup> y el aluminato de pentalitio (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>)<sup>73</sup>, entre otros. Estas fases secundarias pueden modificar (mejorar o reducir) los procesos de difusión en el material. Una vez que la capa externa de carbonatos es formada, diferentes mecanismos de difusión deben ser activados con el fin de que la quimisorción de CO<sub>2</sub> continúe a través del volumen de la partícula. Los procesos de difusión corresponden a la difusión de CO<sub>2</sub> a través de la capa externa mesoporosa de carbonatos pero también a los procesos de difusión intercrystalinos e intracrystalinos por parte de átomos alcalinos y átomos de oxígeno, ambos activados por efecto de la temperatura.<sup>30</sup>

#### 1.4 Captura de CO<sub>2</sub> usando aluminato de pentalitio (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>)

Dentro de los cerámicos propuestos para la captura de CO<sub>2</sub>, el aluminato de pentalitio (llamado solo aluminato de litio desde este punto) ha atraído considerable atención debido al alto contenido de litio en su estructura, por lo cual ha sido usado como material de alimentación para la producción de tritio y como electrolito sólido en la producción de baterías.<sup>67-72</sup> Además, se ha estudiado la conductividad iónica de esta fase en condiciones secas y de humedad para ser utilizado como reservorio de litio. Por otro lado, el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se encuentra entre los materiales reportados que presentan mejores capacidades de captura de CO<sub>2</sub>.<sup>56</sup>

Este material fue reportado por Avalos-Rendón et al.<sup>73-74</sup> con el fin de determinar su capacidad de quimisorción mediante análisis termogravimétrico en presencia de un flujo de CO<sub>2</sub>. Dos distintos polimorfos para esta fase fueron obtenidos (α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>), siendo la fase alfa estable entre temperatura ambiente y 700°C; por encima de esta temperatura, la transición polimórfica reversible de α a β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se lleva a cabo. Ambas fases de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> son capaces de capturar CO<sub>2</sub> en un intervalo de 200 a 700 °C, lo cual se encuentra ilustrado en la Figura 1.4.

Se observa un máximo en peso experimental cercano al 67 % para la fase beta, mientras que la fase alfa presenta una captura máxima de 53 % en peso<sup>73</sup>; en ambos materiales la captura de dióxido de carbono se da a través de la siguiente reacción:



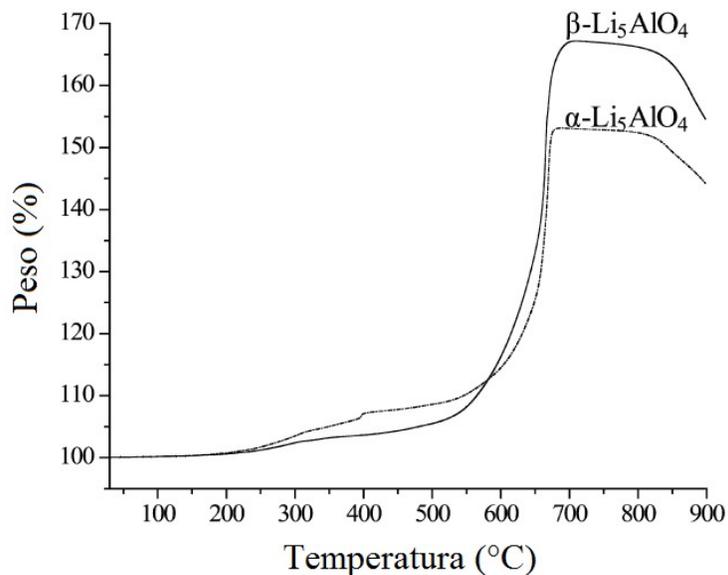


Figura 1.4. Termogramas dinámicos de ambos polimorfos del aluminato bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$ .<sup>73</sup>

Cabe mencionar que la capacidad teórica máxima es de 80 % en peso ó 18 mmol de  $\text{CO}_2$  por gramo de material. Esto implica que la fase alfa logra una eficiencia de captura de 66%, mientras que la fase beta alcanza un 84 % de eficiencia; valores altos entre la mayoría de los materiales estudiados.

Posteriormente, en ese mismo trabajo fueron realizados algunos experimentos isotérmicos entre 600 y 675 °C (Figura 1.5). Cada una de las muestras fue calentada inicialmente a 675°C en flujo de  $\text{N}_2$ , garantizando una sinterización similar para cada una de ellas y eliminando algún efecto que pueda favorecer alguna muestra. En ambos polimorfos la captura se incrementa en función de la temperatura y las isotermas muestran comportamientos exponenciales. A 675 °C se observa el máximo de captura para ambos polimorfos; mientras que a temperaturas posteriores las muestras exhiben menores ganancias en peso (datos no mostrados), debido a la descomposición del carbonato de litio por efecto de la temperatura.

La descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ha sido mencionada en diversos trabajos<sup>29,50,52</sup>, en ella se produce  $\text{CO}_2$  que es desorbido del material y relegado a la atmósfera gaseosa además de óxido de litio, de acuerdo a la reacción 4. El  $\text{Li}_2\text{O}$  a su vez puede descomponerse completamente hasta litio y oxígeno gaseosos, o bien puede reincorporarse al material regenerando parcialmente la fase de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  o la fase secundaria de  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ .

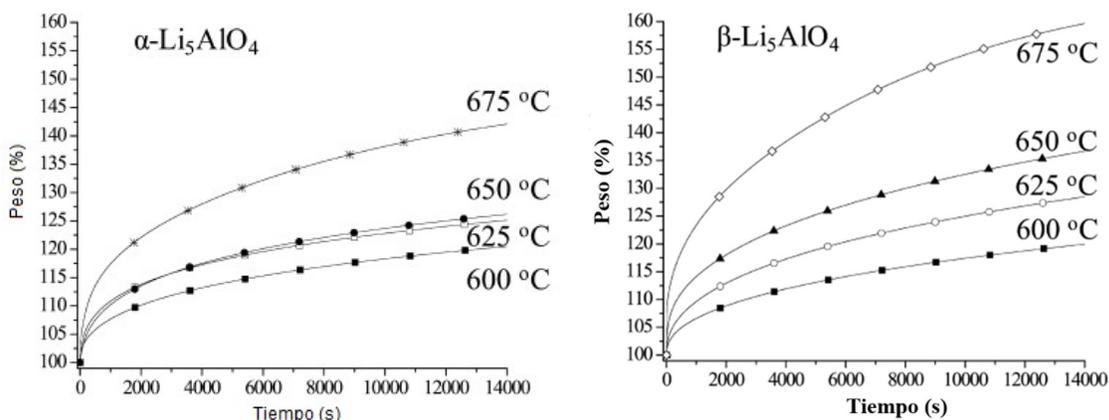


Figura 1.5. Termogramas isotérmicos a diferentes temperaturas bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$  para ambos polimorfos de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .<sup>73</sup>

Adicionalmente, se desarrollaron pruebas cíclicas (Figura 1.6) en donde ambos aluminatos exhiben una capacidad de quimisorción que se reduce gradualmente durante los procesos multicíclicos de quimisorción-desorción, debido a las mencionadas descomposiciones del carbonato alcalino y del óxido de litio, que provocan el material sólo se regenere parcialmente a  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , resultando en una disminución en la captura de  $\text{CO}_2$ .

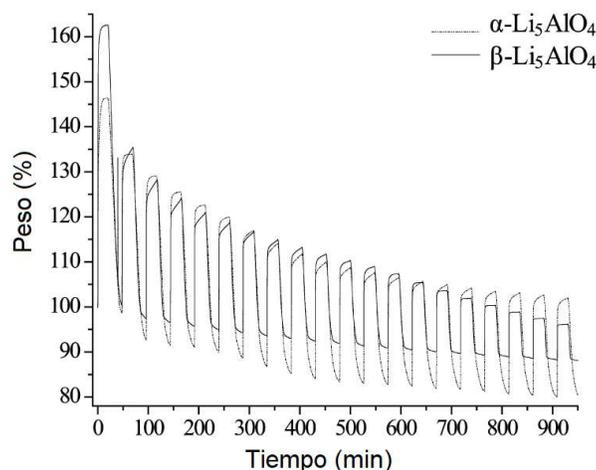


Figura 1.6. Experimentos multicíclicos de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$  en ambos polimorfos de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . La quimisorción de  $\text{CO}_2$  se llevó a cabo a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min mientras que los procesos de desorción se llevaron a cabo a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min en flujo de  $\text{N}_2$ .

Estos experimentos fueron comparados con los obtenidos para  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ; mostrando que las fases  $\alpha$  y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presentan mejores comportamientos cíclicos

que el resto de los materiales mencionados después de 20 ciclos de quimisorción/desorción.<sup>65</sup>

### 1.5 Captura de CO<sub>2</sub> con la adición de carbonatos alcalinos

Desde otra perspectiva, algunos de los cerámicos previamente mencionados han sido dopados mediante la adición de carbonatos, tales como carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) o carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).<sup>29,34,45</sup> Una mezcla de carbonatos presenta un punto de fusión menor en comparación al carbonato puro, y los procesos de difusión en una fase líquida son favorecidos sobre estos mismos a través del material sólido.

La adición de estos carbonatos favorece la formación de fases eutécticas en la capa externa de productos, mejorando la cinética y la eficiencia de quimisorción, comparado con los respectivos cerámicos alcalinos puros. En la Figura 1.7 se presenta un ejemplo de esta modificación, en donde se añade K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

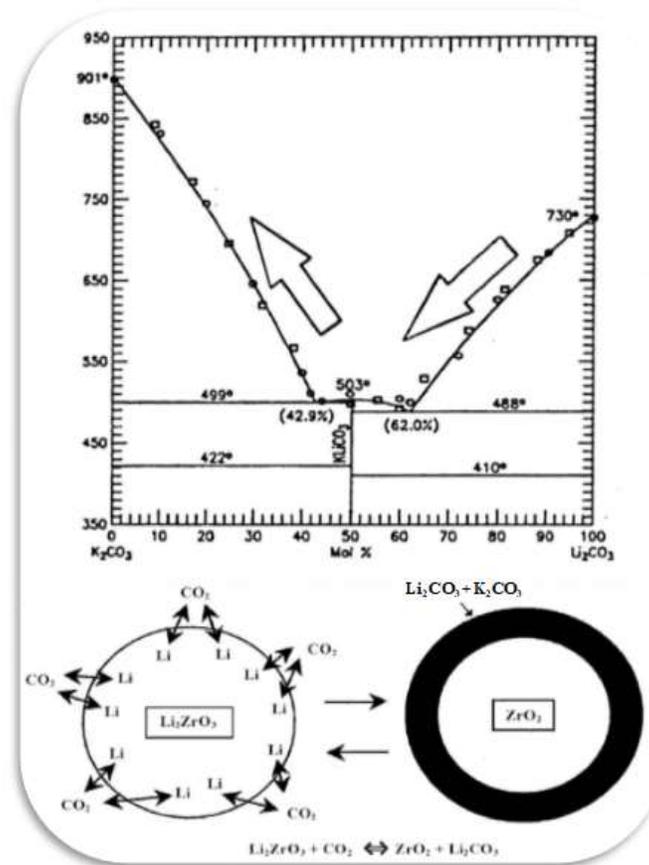


Figura 1.7. Diagrama de fases de una mezcla de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cuando la mezcla alcanza su punto de fusión los procesos difusivos de CO<sub>2</sub> y de los iones Li y O en la capa superficial se incrementan mejorando el proceso de captura.

Al formarse carbonato de litio por la reacción del material, se observa una disminución en el punto de fusión de la mezcla de carbonatos acorde a la relación molar de los componentes. Con esto, la difusión de CO<sub>2</sub> a través del material y la difusión de los iones estructurales se ven favorecidas y permiten que un mayor número de moléculas de CO<sub>2</sub> sean quimisorbidas en el material.

En un estudio reportado por Flores-Martínez et al.<sup>75-76</sup> ambos polimorfos de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> fueron sintetizados y mezclados con carbonato de sodio o potasio por dos vías distintas. La adición de los carbonatos fue durante la síntesis de los materiales o mediante mezcla mecánica, en proporción de 10% en peso para cada carbonato. La presencia de sodio y potasio en β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> modifica las propiedades de captura en el intervalo de temperatura entre 400 y 700°C, aunque las tendencias observadas con el β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro son similares.

En la Figura 1.8 se presentan las ganancias en peso finales después de realizar distintos experimentos isotérmicos, donde tanto la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado como la velocidad de reacción se vieron incrementadas en las muestras que fueron dopadas con los carbonatos, gracias a la formación de fases eutécticas que promueven el proceso de difusión de CO<sub>2</sub> en el material

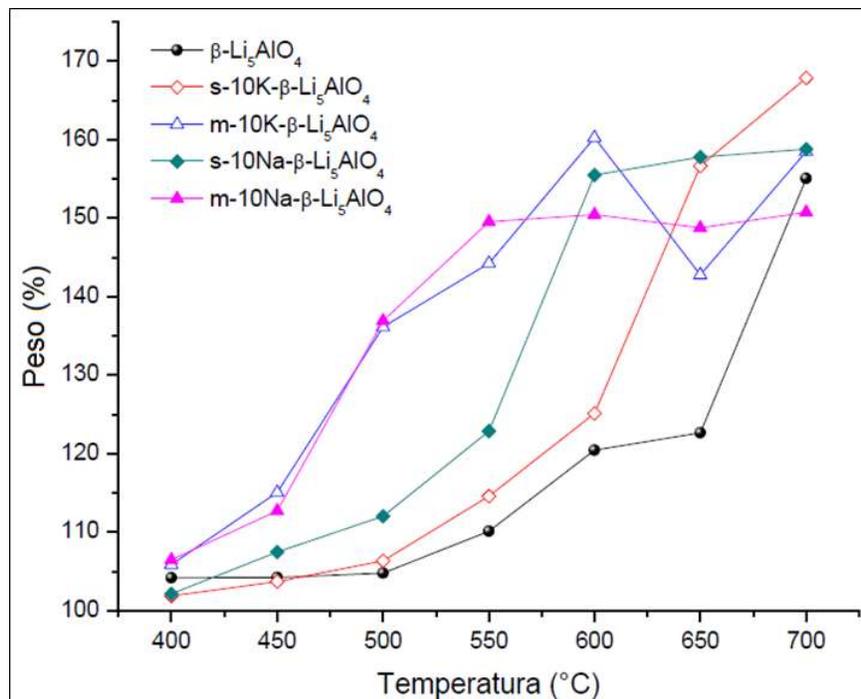


Figura 1.8 Ganancias en peso finales para las isotermas de captura de CO<sub>2</sub> en β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y otras composiciones en donde se agrega 10% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a través de molienda mecánica (m) o como reactivo en la síntesis del material (s)<sup>76</sup>

. Desde 450 °C, este efecto cobró una gran importancia permitiendo al material capturar una cantidad mucho más grande de CO<sub>2</sub> en comparación con la muestra pura. En aquellas muestras a las que se agregó el segundo carbonato a través de molienda mecánica se observaron mayores valores de captura; al ser añadido de esta forma, el carbonato se mantuvo en la superficie de las partículas favoreciendo la formación de la mezcla eutéctica en la superficie de las mismas.

Por otro lado, en las muestras en las que se añadió alguno de los carbonatos desde la reacción de síntesis, los átomos alcalinos se encuentran en puntos de la red cristalina y necesitan mayor cantidad de energía para difundir al exterior de las partículas y una vez ahí, formar la fase eutéctica superficial. Por tanto, estas muestras exhibieron valores menores de captura con respecto a los observados con la adición del carbonato por molienda a temperaturas entre 400 y 600 °C. A partir de 600 °C la captura de CO<sub>2</sub> se da en mayor medida en las muestras que poseen estos átomos alcalinos estructurales.

### **1.6 Captura de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua en Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>**

Por otro lado, el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y otros cerámicos alcalinos <sup>17-18,53</sup> han sido probados como captadores de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua. La Figura 1.9 esquematiza este proceso de captura de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (T<100 °C) para el caso del silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). En presencia de vapor de agua este tipo de cerámicos adsorbe moléculas de agua en superficie a través de la formación de grupos hidroxilo. Posteriormente, las moléculas de CO<sub>2</sub> reaccionan con estos grupos hidroxilo formando el bicarbonato alcalino correspondiente, (NaHCO<sub>3</sub> en este caso).

En este mismo trabajo se estudió el efecto de la cantidad de humedad relativa en la mezcla gaseosa; con una humedad relativa baja la ganancia en peso es pequeña debido a un corto número de moléculas de agua adsorbidas, aunque esto provoca que el CO<sub>2</sub> difunda poco en el material para alcanzar estos sitios activos y reaccionar rápidamente. Mientras que con humedades relativas altas la ganancia en peso es mucho mayor pero la cinética de reacción se ve disminuida al existir más sitios activos hacia los cuales el CO<sub>2</sub> debe difundir.

Avalos-Rendón et al.<sup>77</sup> evaluaron el proceso de sorción de CO<sub>2</sub> sobre α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> en presencia de distintas humedades relativas de vapor de agua (20, 40, 60 y 80% HR) a temperaturas moderadas (30-80°C). En primera instancia se usó el sistema N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, donde el N<sub>2</sub> fue utilizado como gas acarreador demostrando que el α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es capaz de capturar

agua física y químicamente a través de procesos de hidratación e hidroxilación en la superficie del material, siendo dependiente de la humedad relativa. Posteriormente, al usar el sistema  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , el vapor de agua fue capturado por los mismos mecanismos pero el  $\text{CO}_2$  fue químicamente capturado formando  $\text{LiHCO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$ . Este material incrementa su eficiencia de quimisorción debido a la hidroxilación inicial de la superficie del cerámico resultando en una activación de la superficie del material y promoviendo la captura de  $\text{CO}_2$  sobre esta nueva superficie activada. El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  no es capaz de capturar  $\text{CO}_2$  en el mismo intervalo de temperatura bajo condiciones anhidras.

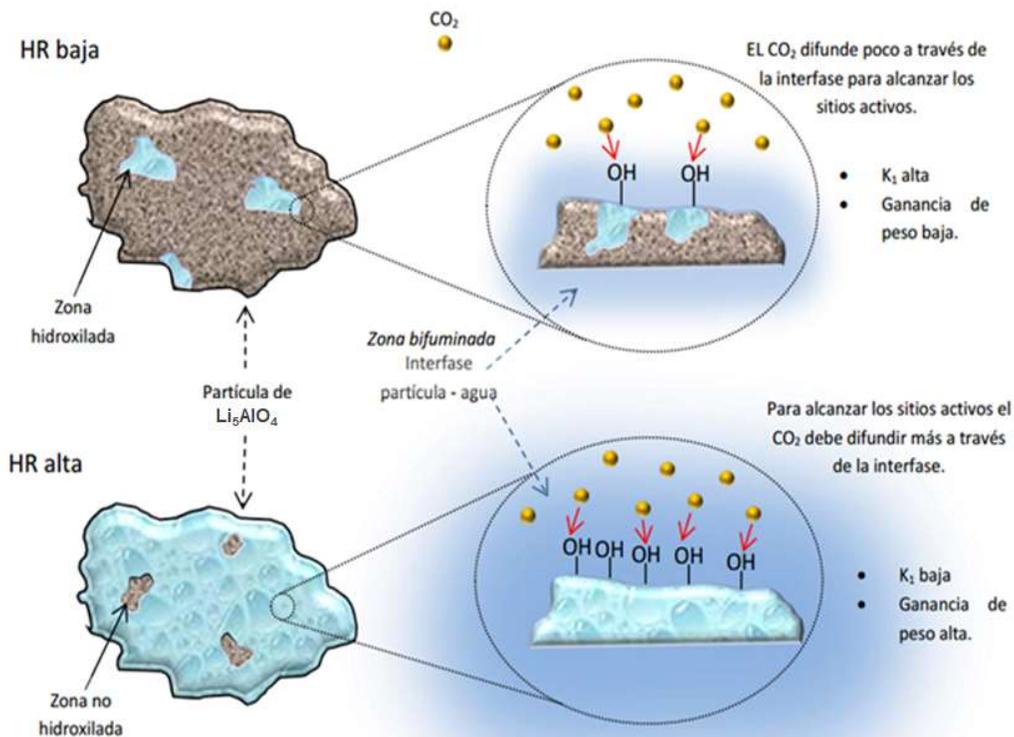


Figura 1.9. Esquema del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones húmedas en el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Esta reacción de captura se da a través de la reacción de  $\text{CO}_2$  con la superficie hidroxilada del material.

La Figura 1.10 resume la cuantificación de las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  capturados física o químicamente. En el primero de los gráficos se observa que a medida que la humedad relativa aumenta, desde 20% hasta 80%, las cantidades capturadas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a una temperatura constante de  $80^\circ\text{C}$ . Por otro lado, en el segundo gráfico se observa que cuando la humedad relativa se fija en 80%, la cantidad de vapor de agua capturada disminuye por

efecto de la evaporación cuando la temperatura es mayor a 60°C. Sin embargo, la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado se incrementa ligeramente a medida que la temperatura lo hace.

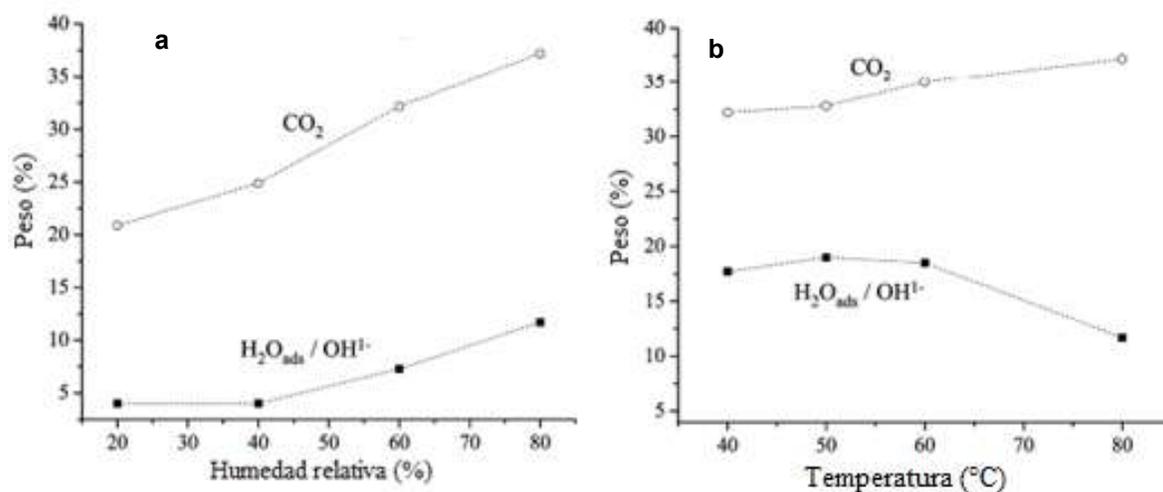


Figura 1.10. Evolución de la cantidad de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O capturados física o químicamente con variaciones en la humedad relativa (a) y en la temperatura (b).<sup>77</sup>

### 1.7. Captura de CO<sub>2</sub> a distintas presiones parciales mediante cerámicos alcalinos

Por otro lado, se han realizado diversos estudios en los que se busca una alta capacidad de captura y selectividad hacia CO<sub>2</sub> con el fin de separarlo de una mezcla de gases de salida, producto de la quema de combustibles. Adicionalmente, existen procesos como el reformado de metano (methane reforming) o la reacción de desplazamiento químico agua-gas (water-gas shift o WGS), en los que la remoción de CO<sub>2</sub> es de vital importancia para desplazar el equilibrio químico hacia la producción de hidrógeno. Esta purificación del hidrógeno producido mediante la separación de CO<sub>2</sub>, implica al mismo tiempo la obtención de un combustible libre de carbón.<sup>38,78-79</sup>

Oh-ishi et al.<sup>78</sup> describen la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en atmósferas con distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> (5, 50 y 100%vol) para el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> y el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. En el caso de Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> los valores máximos de quimisorción decrecen gradualmente de 40.2% en peso a concentración de 100% de CO<sub>2</sub>, a 39.1% en peso con 50% de CO<sub>2</sub> y 33.8% en peso con 5% de CO<sub>2</sub>. Mientras que para Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> los valores máximos son 36.7, 25.0 y 3.6% a 100, 50 y 5% en volumen de CO<sub>2</sub>, respectivamente. Los resultados de ganancia en peso para las concentraciones de 5 y 50% de CO<sub>2</sub> para ambos materiales se muestran en la Figura 1.11.

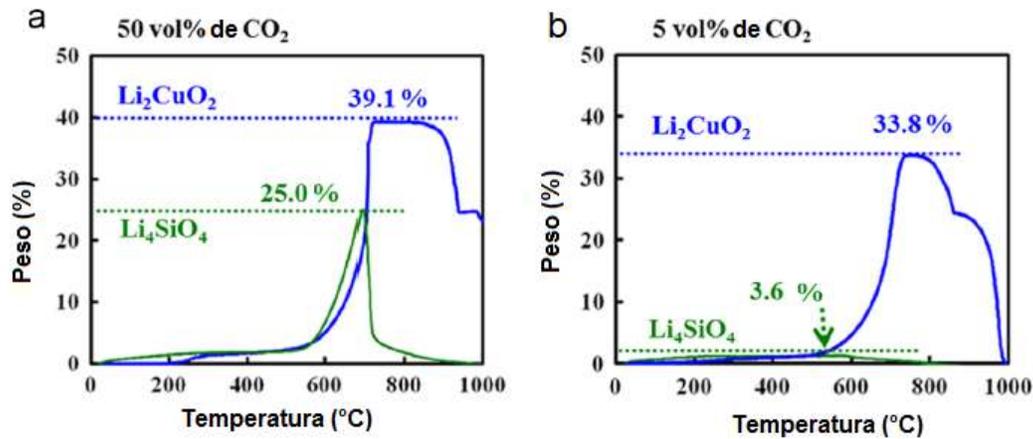


Figura 1.11. Termogramas dinámicos bajo distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub> para Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. (a) 50% de CO<sub>2</sub> y (b) 5% de CO<sub>2</sub>.<sup>78</sup>

Asimismo, a medida que la concentración de CO<sub>2</sub> disminuye, el máximo de quimisorción se observa a menor temperatura. Estos resultados son explicados mediante la diferencia en tamaño de partícula entre las muestras y los productos de la reacción, es decir, en función de los productos que componen el área superficial y sus volúmenes molares. En el caso del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> la capa superficial formada compuesta por Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bloquean la superficie de la partícula del cerámico impidiendo el progreso de la reacción a medida que uno de los reactivos disminuye (CO<sub>2</sub>); mientras que para Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, un menor volumen molar de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CuO permiten que la reacción continúe.

Por otro lado, Xiao et al.<sup>79</sup> reportan la preparación de distintas composiciones de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> dopados con potasio mediante la ruta de citrato para estudiar sus propiedades como captores de CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas y distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> fue suministrado en mezcla gaseosa con N<sub>2</sub> en flujos totales de 40 mL min<sup>-1</sup>, denominando a una presión de 40 mL min<sup>-1</sup> como 1 bar, y cada presión parcial es fracción de 1 bar de acuerdo a la relación anterior. La fase K<sub>0.2</sub>Li<sub>1.6</sub>ZrO<sub>3</sub> presentó la mayor área superficial específica de entre las muestras sintetizadas y se eligió para realizar las pruebas de captura de CO<sub>2</sub>.

La Figura 1.12 muestra las cantidades de CO<sub>2</sub> capturado sobre esta composición a diversas temperaturas (a) y diversas presiones parciales de CO<sub>2</sub> (b). La Figura 1.12-a muestra que la capacidad de quimisorción mantiene la misma tendencia a tres temperaturas distintas; 500, 550 y 575°C con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0.25 bar; la velocidad de reacción se incrementa ligeramente con el incremento de temperatura pero la cantidad de CO<sub>2</sub>

quimisorbido es casi la misma para los tres casos demostrando la capacidad operativa del material a distintas temperaturas bajo esta presión parcial. Por otro lado, en la Figura 1.12-b se muestra la cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado, manteniendo la temperatura constante a  $550^\circ\text{C}$  y variando la presión parcial de  $\text{CO}_2$  desde 1.0 hasta 0.1 bar. Cuando la presión parcial de  $\text{CO}_2$  es mayor o igual que 0.5 bar, la quimisorción puede alcanzar rápidamente el equilibrio. Sin embargo, cuando la presión parcial desciende, la velocidad de reacción también decrece significativamente.

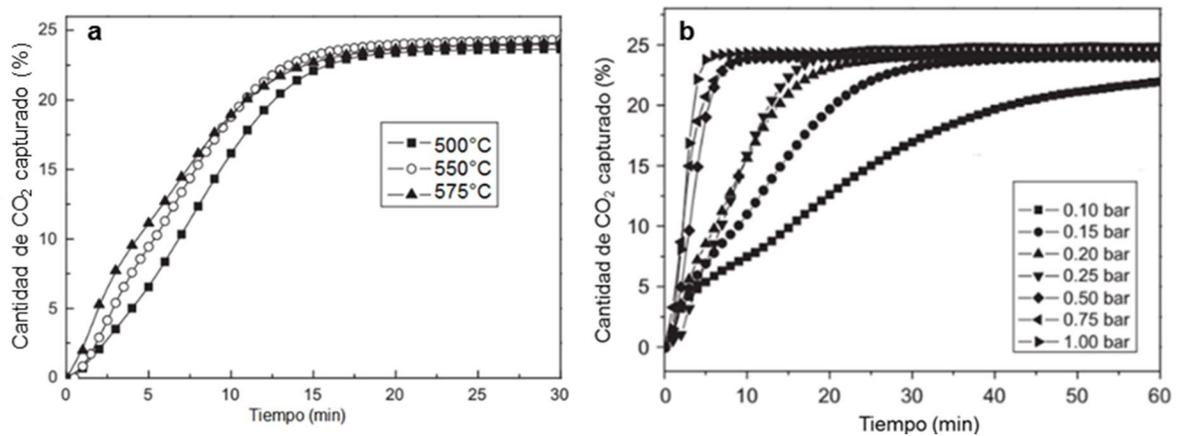


Figura 1.12. (a) Cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado sobre  $\text{K}_{0.2}\text{Li}_{1.6}\text{ZrO}_3$  a distintas temperaturas con  $P_{\text{CO}_2}=0.25$ . (b) Cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado a distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  a  $T=550^\circ\text{C}$ .<sup>79</sup>

Dado que este par de materiales disminuyeron su capacidad de quimisorción a medida que la presión parcial de  $\text{CO}_2$  fue reducida, es necesario desarrollar materiales que presenten buena capacidad de captura, así como una cinética alta de reacción incluso a bajas presiones parciales de este gas.

### 1.8. Oxidación de monóxido de carbono (CO). Uso de cerámicos alcalinos para la subsecuente captura de $\text{CO}_2$

Como se ha visto, al quemar combustibles se generan diversos gases y uno de estos puede ser el monóxido de carbono (CO). Para lograr la eliminación de CO de una mezcla gaseosa, una posible solución es catalizar su oxidación hacia  $\text{CO}_2$ . Un catalizador que efectúe esta reacción de oxidación debe concentrar el contaminante en su superficie, lo que permite que la reacción de oxidación avance a un ritmo suficiente. Con este fin se han estudiado detalladamente algunos sistemas catalíticos con metales preciosos (tales como Pt, Rh, Pd

y Au); sin embargo, el alto costo, la baja estabilidad y su baja abundancia terrestre limitan su uso en este tipo de aplicaciones.<sup>80-86</sup>

Ante esto, algunos óxidos de metales de transición (como NiO, CuO, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub> y CoO<sub>x</sub>) han recibido atención como catalizadores heterogéneos debido en gran parte a que poseen adecuadas propiedades redox en su superficie efectiva, así como a su mayor abundancia en la corteza terrestre.<sup>87-92</sup>

Existe una amplia investigación realizada para estos óxidos en aplicaciones catalíticas, por un lado se ha estudiado el efecto del control de tamaño de partícula así como la morfología; se han sintetizado materiales en distintos tamaños que van desde los micrómetros hasta algunos nanómetros, con una variedad de morfologías tales como nanotubos, nanoalambres, mesoestructuras hexagonales ordenadas, etc.<sup>78</sup> En estos estudios algunos tipos de morfología particulares han demostrado una mayor actividad catalítica.

Por otro lado, tradicionalmente la reacción de oxidación de CO se lleva a cabo mediante el uso de algún metal u óxido metálico soportado en un soporte reducible (CeO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o irreducible (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>88</sup> La mayoría de los reportes en este campo destacan el papel del material soporte al incrementar la estabilización del metal u óxido con subsecuentes modificaciones en la superficie y las propiedades catalíticas de estos catalizadores. En este tipo de materiales las propiedades texturales son muy importantes, partículas soportadas con un mayor nivel de dispersión dan como resultado mayores áreas específicas, y con ello incrementos en la cantidad de CO convertido. Así mismo, una mayor dispersión puede provocar la creación de un mayor número de vacancias de oxígeno, indispensables al momento de llevar a cabo la reacción catalítica para la promoción de la difusión atómica de oxígeno.

De entre estos óxidos estudiados, el óxido de níquel (NiO) es un óxido abundante en la tierra con buenas propiedades redox y electroquímicas. Es usado en diversas aplicaciones de metalurgia y catálisis, en la construcción de electrodos y sensores de gases. Algunos catalizadores basados en Ni han sido estudiados por su habilidad para catalizar reacciones de reformado en seco de metano (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>) a escala industrial. Adicionalmente, diversos grupos de investigación han estudiado la actividad catalítica en la oxidación de CO en función de la morfología de los catalizadores sintetizados, partículas tipo anillo o tipo flor han demostrado una actividad alta. Otros grupos se han enfocado en la adición del NiO sobre soportes reducibles como el CeO<sub>2</sub>, Tang et al <sup>79</sup> evaluaron el efecto del contenido de

níquel y su correlación con la actividad catalítica, encontrando que con pequeñas cantidades de NiO la conversión de CO se incrementa notablemente; sin embargo existe un límite después del cual la adición de níquel dejó de ser benéfica, al reducir la cantidad de partículas interfaciales en los cristales de óxido de cerio. En cambio se producen partículas libres de NiO que muestran una actividad catalítica menor (Figura 1.13).

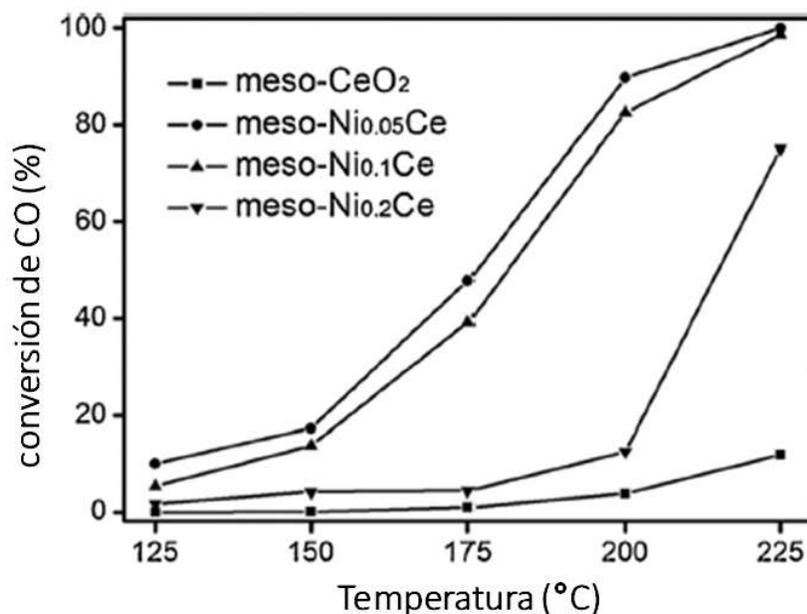


Figura 1.13. Conversión de CO en CeO<sub>2</sub> mesoporoso y con distintas cantidades añadidas de NiO. Con NiO = 0.05 y 0.1 las propiedades microestructurales de la muestra son responsables de una mayor conversión.<sup>88</sup>

Finalmente, algunos cerámicos alcalinos como el cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>)<sup>93</sup>, el zirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)<sup>94</sup> y el cobaltato de sodio (NaCoO<sub>2</sub>)<sup>95</sup> han sido reportados como materiales bifuncionales, catalizando la oxidación de CO y quimisorbiendo el CO<sub>2</sub> producido.

La Figura 1.14 muestra la actividad del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> como material bifuncional, donde en primer lugar se observa el consumo de CO en función de la temperatura, cuando este gas es suministrado en un reactor catalítico en presencia de cuprato de litio. A 450°C se observa una conversión total del CO, aunque esta temperatura no es suficiente para lograr un gran incremento en peso debido a que la carbonatación del material se limita a nivel superficial. Posteriormente, se continúa observando oxidación de CO, la cual no se lleva a totalidad por la formación de los productos de reacción de la carbonatación. Esta carbonatación se infiere

en el mismo gráfico a través del análisis termogravimétrico realizado cuando la muestra se encuentra en una atmósfera de CO-O<sub>2</sub>, el cual prueba que este material se comporta de forma similar que cuando la atmósfera es compuesta únicamente por CO<sub>2</sub>. Un posterior análisis por difracción de rayos X confirmó la presencia de los mencionados productos de reacción: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CuO y Cu. La presencia de Cu metálico implica que el material es capaz de incluso ceder todos los oxígenos dentro de su estructura cristalina para llevar a cabo la formación de CO<sub>2</sub>. En la parte derecha de la imagen se muestra un esquema de reacción para el proceso bifuncional; en primer lugar el CO interacciona con la superficie del material siendo transformado hacia CO<sub>2</sub> y generando vacancias atómicas que pueden ser ocupadas mediante la absorción y disociación del oxígeno presente en la mezcla gaseosa. Posteriormente, el CO<sub>2</sub> formado reacciona de nueva cuenta con el material produciendo carbonato de litio. Estas reacciones provocan paralelamente la formación de CuO y Cu debido a que el material cede átomos de litio y de oxígeno para la formación de los productos de reacción.

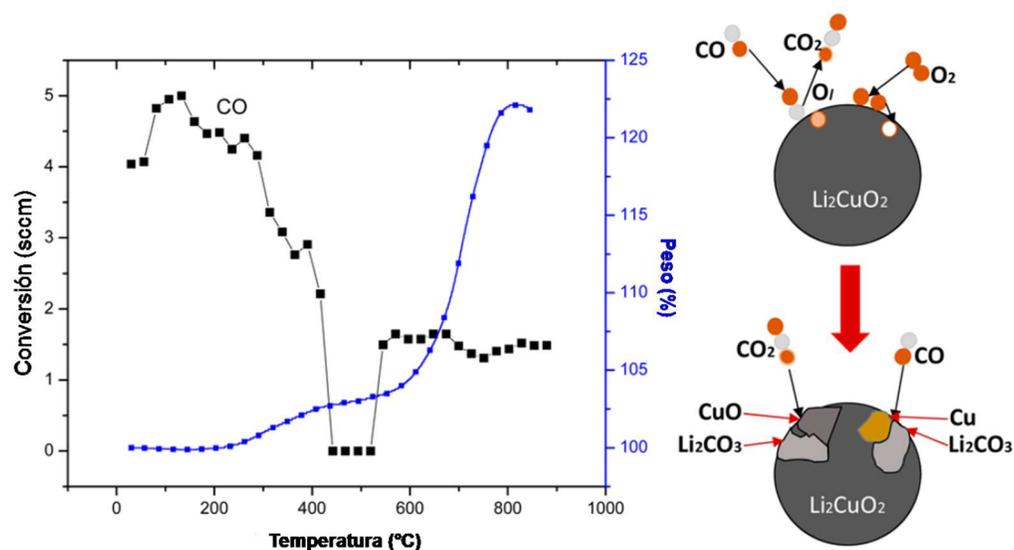


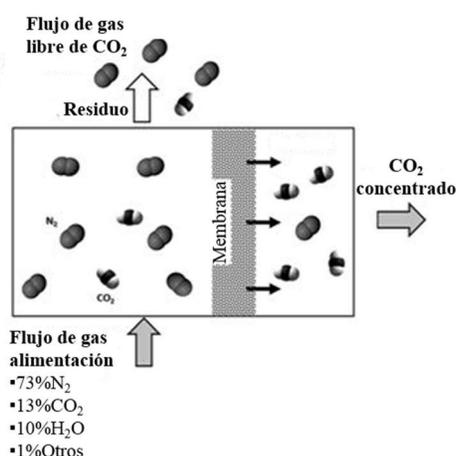
Figura 1.14. En el lado izquierdo se muestra la conversión de CO hacia CO<sub>2</sub> en Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (negro) y el termograma que indica la captura de CO<sub>2</sub> en el material (azul). En la derecha se presenta un mecanismo que resume el proceso bifuncional oxidación-captura en el material.<sup>93</sup>

### 1.9. Uso de membranas como alternativa para la separación de CO<sub>2</sub>

Actualmente, se tiene un nivel importante de desarrollo para procesos basados en membranas para una variedad de aplicaciones industriales. Asimismo, el uso de

membranas de separación es una tecnología prometedora para la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>.<sup>38</sup> El término membrana es definido como una barrera permosselectiva entre dos fases, la corriente de alimentación y el permeado. Esta barrera permosselectiva tiene la propiedad de controlar la velocidad de transporte de distintas especies desde la corriente de alimentación hasta el lado del permeado, causando la concentración o purificación de una de las especies presentes en la mezcla de gases de alimentación.<sup>65, 96-97</sup>

El uso de este tipo de membranas ofrece la ventaja de una aplicación a gran escala para separar CO<sub>2</sub> a partir de una mezcla de gases. La Figura 1.15 esquematiza el proceso donde CO<sub>2</sub> es separado selectivamente a partir de un flujo de gas que se encuentra compuesto principalmente de nitrógeno y dióxido de carbono, además de otros gases como vapor de agua, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y metano. Posterior al proceso membranar, se obtiene CO<sub>2</sub> concentrado que puede ser dispuesto o usado como materia prima para la síntesis de una gran cantidad de químicos tales como combustibles o productos de valor agregado.



*Figura 1.15. Esquema del proceso de separación de CO<sub>2</sub> a partir de un flujo de gases. El CO<sub>2</sub> concentrado es obtenido en el lado permeado.<sup>65</sup>*

La velocidad de transporte o las propiedades de permeación de un gas particular a través de una membrana dependen de la naturaleza del gas permeado, así como de las propiedades físicas y químicas de la membrana. Las membranas cerámicas ofrecen la ventaja de una potencial aplicación a gran escala para aplicaciones de separación de CO<sub>2</sub> pre y post-combustión, donde los sistemas son operados a temperaturas de 300 a 1000 °C.<sup>98</sup>

Estas membranas pueden ser clasificadas como porosas y no porosas o densas. Éstas difieren entre sí no solo en sus estructuras, sino también en el mecanismo de permeación. En las membranas porosas, el transporte de las especies es explicada mediante el modelo de flujo-poro, en el cual los gases permeados son transportados por un flujo convectivo dirigido por la presión del sistema a través de la red de poros. La separación ocurre debido a que uno de los gases es excluido de los poros en la membrana y permanece en el residuo mientras que el resto de los gases se mueven hacia el lado del permeado. Por el otro lado, en membranas no porosas, la separación ocurre por un mecanismo de solución-difusión, en el cual el permeado se disuelve en el material que constituye la membrana y entonces difunde a través del volumen de la misma por un gradiente de concentración.<sup>98</sup>

### **1.9.1 Membranas de óxidos cerámicos alcalinos para la separación de CO<sub>2</sub>**

Aunque las membranas porosas ofrecen algunas ventajas respecto a las membranas poliméricas, tal como estabilidad química, exhiben una disminución de la selectividad en función de la temperatura de permeación. Esto es explicado en términos de la contribución de la fisiorción a la separación, la cual decrece pronunciadamente cuando la temperatura se incrementa. A altas temperaturas, la sorción física se vuelve insignificante y la permeación es principalmente controlada por difusión a través de los poros de la membrana.<sup>96-97</sup> Finalmente, debe tomarse en cuenta que las moléculas de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> tienen tamaños similares, por lo que la diferencia en difusividad no es un factor que controle fuertemente la selectividad en el caso de querer separar estas moléculas de una mezcla gaseosa.

Por tanto, existe otro tipo de membranas donde algunos óxidos cerámicos, y algunos otros óxidos cerámicos alcalinos han sido usados para la fabricación de membranas densas permeoselectivas de CO<sub>2</sub>. En el caso de los materiales alcalinos, se han elegido materiales cerámicos que presentan buenas propiedades de sorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas bajas e intermedias.<sup>65,96</sup>

Nomura et al.<sup>99,100</sup> prepararon membranas delgadas basadas en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sobre soportes de alúmina porosa, que posteriormente fue impregnada con carbonatos. Estas membranas mostraron una baja selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 580°C y adicionalmente, presentaron problemas de estabilidad estructural y química. Estos problemas se manifestaron con una disminución en la permeación después de 90 minutos de trabajo continuo (Figura 1.16) y además, con la ruptura de las membranas por efecto de la temperatura cuando los experimentos fueron

realizados a tiempos más largos. Esto es resultado de la reacción de  $\text{CO}_2$  con la membrana, la cual se incrementa drásticamente sobre  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ; y la formación de los carbonatos producto de la reacción provoca un cambio importante en el volumen, finalizando con la ruptura de la membrana.

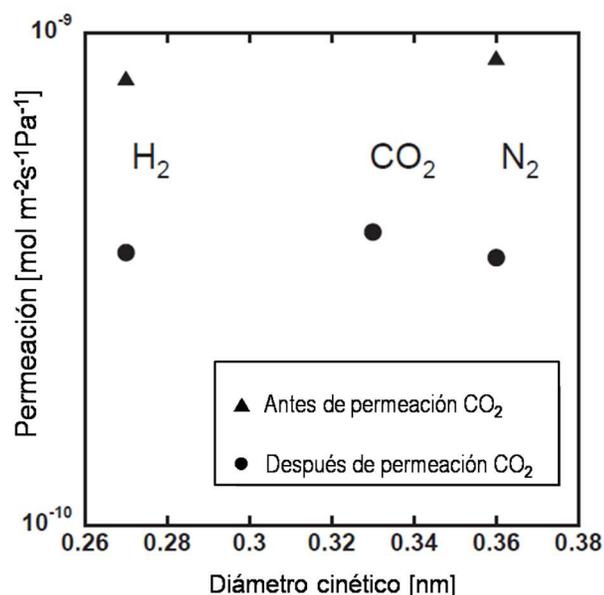


Figura 1.16. Permeación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  antes y después de la prueba de permeación de  $\text{CO}_2$  en la membrana basada en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  durante 90 minutos <sup>100</sup>

Por lo tanto, uno de los problemas relacionados al desarrollo de este tipo de membranas es la estabilidad termoquímica. Es necesario establecer un intervalo de temperatura donde la adsorción selectiva de  $\text{CO}_2$  sobre la capa de la membrana promueva un proceso de separación sin reacción.

Otros ejemplos de este tipo de membranas densas utilizan  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  como materiales captadores depositados en la superficie. La permeoselectividad de  $\text{CO}_2$  a través de estas membranas se lleva a cabo no sólo debido a la adsorción selectiva de  $\text{CO}_2$  de las fases cerámicas sino también vía un mecanismo de separación de gases que implica el transporte de las especies iónicas  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{O}^{2-}$  a través de fases electrolíticas (carbonato-óxido metálico) formadas por la reacción de la membrana con  $\text{CO}_2$ .<sup>101-103</sup>

Yamaguchi et al.<sup>102</sup> investigaron el concepto del mecanismo facilitado por conducción iónica a través de la preparación de una membrana permeoselectiva de  $\text{CO}_2$  basada sobre  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Estudios de separación de gases sobre esta membrana fueron realizados usando

mezclas  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  como gas de alimentación, estimándose un factor de separación entre cuatro y seis para un intervalo de temperatura de 525-625 °C, el cual es mayor al observado en sistemas de membranas no porosas.

Finalmente, también existen membranas compuestas por óxidos metálicos, con estructuras tipo fluorita o perovskita, como el caso de  $\text{CeO}_2$  y distintas composiciones de ceria dopada (dopaje con Gd, Sm, Sr, Co, entre otros). En la Figura 1.17 se muestra un esquema del mecanismo de conducción por doble ión, por el cual este tipo de membranas son capaces de separar y permear  $\text{CO}_2$ . En el lado de alimentación, el dióxido de carbono se disuelve en el material y difunde en forma de iones carbonato a través del carbonato electrolítico fundido debido a un gradiente de concentración. Entonces, en el lado permeado de la membrana, la formación de  $\text{CO}_2$  gaseoso implica la formación de iones oxígeno que deben difundir de regreso al lado de alimentación, cruzando la membrana y aparentemente a través de la estructura del óxido metálico para obtener el balance de carga.

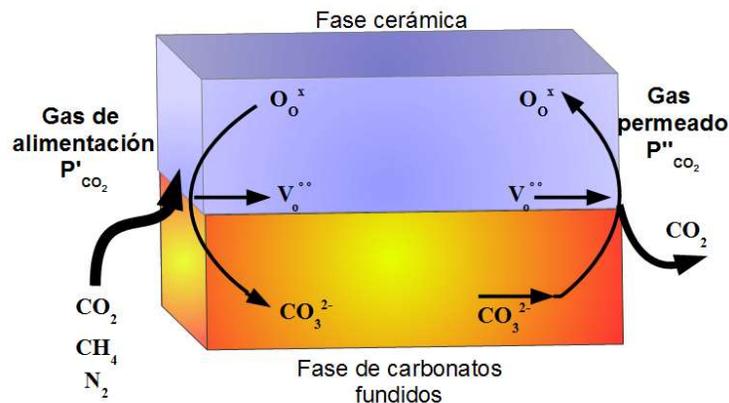


Figura 1.17. Representación esquemática de un sistema de membrana para la separación de  $\text{CO}_2$  vía mecanismo de conducción por doble ión. <sup>65</sup>

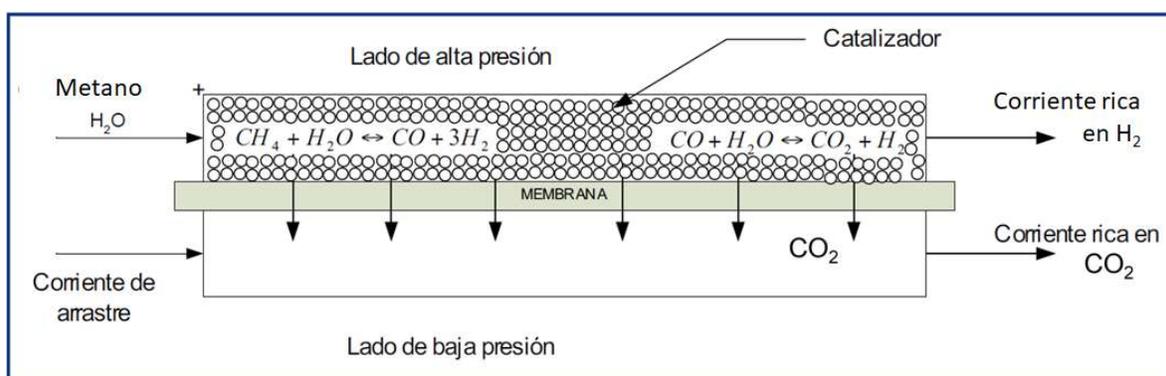
Este mecanismo de transporte respalda los altos valores de selectividad observados en los experimentos de permeación, y el concepto implica la fabricación de membranas no porosas o densas capaces de separar selectivamente  $\text{CO}_2$  vía su transporte, como iones carbonato.

### 1.10. Posibles aplicaciones de las membranas de permeación de $\text{CO}_2$

Existen diversas aplicaciones industriales con flujos gaseosos donde se puede capturar  $\text{CO}_2$  en grandes cantidades como la purificación de gas natural o la producción de gas de síntesis con alto contenido de hidrógeno para la manufactura de amonio, alcoholes o

combustibles líquidos sintéticos, entre otros.<sup>104</sup> Estos primeros son ejemplos de captura previa a la combustión pero otros procesos industriales referentes a la post-combustión incluyen la producción de cemento y de acero, en las cuales se utilizan combustibles como carbón para generar los requerimientos energéticos necesarios encontrándose como uno de los campos con mayor consumo de energía a nivel mundial y por ende, con mayores emisiones de CO<sub>2</sub>.

La reacción de sorción mejorada (Sorption Enhanced Reaction, SER) consiste en el uso de una cama que contiene una mezcla de catalizador y un sorbente selectivo para eliminar el CO<sub>2</sub> de la zona de reacción a alta temperatura, el material captor se regenera periódicamente mediante presión o por temperatura. Los sorbentes de alta temperatura de CO<sub>2</sub> se mezclan con catalizadores para estimular las reacciones de reformado de vapor (5) o la de desplazamiento químico de gas-agua (6), produciendo hidrógeno y dióxido de carbono puros en una misma unidad de reacción (Figura 1.18).



*Figura 1.18. Esquema del uso de un sistema de membrana para favorecer las reacciones de reformado de metano y conversión de CO mediante la remoción de CO<sub>2</sub> de lado de alta presión.*

La combinación de la separación y reacción en reformado de metano húmedo en una membrana (reacción 5) y/o la reacción de conversión por desplazamiento químico (reacción 6) en membranas, ofrecen alto grado de conversión por el desplazamiento hacia la formación de productos en ambas reacciones, debido a la separación del CO<sub>2</sub>. Consecuentemente, las temperaturas de reformado de metano se pueden reducir a 500-600 °C, realizando ambos procesos en el mismo intervalo de temperatura.

Actualmente, existen procesos de membranas poliméricas que son usados comercialmente para la remoción de  $\text{CO}_2$  a partir de flujos gaseosos, donde las bajas concentraciones proveen una baja fuerza motriz para la separación de gases. Además, de contar con altas penalizaciones energéticas comparados con procesos de sorción química. Por tanto, la opción de membranas híbridas con sistemas sorbente-disolvente está recibiendo gran atención gracias a la posibilidad de ser ocupadas en el intervalo de temperatura donde el flujo gaseoso es producido.<sup>9,76</sup>

### **1.11. Justificación del proyecto**

La quema de combustibles produce una mezcla de gases con distintos contenidos de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , entre otros. Por tanto es relevante conocer el comportamiento de un material captor bajo distintas concentraciones de  $\text{CO}_2$  o con algunas otras moléculas con propiedades igualmente ácidas, como el  $\text{CO}$ . El aluminato de pentalio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) muestra uno de los mejores comportamientos como material captor de  $\text{CO}_2$ ; es un hecho conocido que posee una alta reactividad, lo que podría permitirle efectuar reacciones selectivas incluso con bajas concentraciones gaseosas. Por otro lado, en adición a procesos de captura, la separación de gases puede llevarse a cabo mediante el uso de membranas de separación. Se ha reportado la fabricación de membranas bifásicas con la adición de algún óxido cerámico alcalino para separar  $\text{CO}_2$  a partir de una mezcla de gases. Un estudio detallado del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en distintas mezclas gaseosas con diferentes presiones parciales, demostraría su habilidad como material captor y para ser incorporado a una membrana y mejorar la eficiencia de la misma. En este trabajo se plantea la fabricación de membranas usando el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sobre un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poroso infiltrado con una mezcla de carbonatos fundidos, de manera que pueda separarse selectivamente  $\text{CO}_2$  de un flujo de gases.

### **1.12. Hipótesis**

El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  posee un alto contenido de átomos de litio y de oxígeno, por lo que la difusión iónica de estos elementos le infiere una alta reactividad con moléculas ácidas. Incluso con pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  en una mezcla gaseosa, este material será capaz de reaccionar de forma selectiva con el mismo efectuando su remoción en un alto grado. Por otro lado, la conversión de  $\text{CO}$  hacia  $\text{CO}_2$  es un proceso efectuado por catalizadores a través de un proceso de adsorción superficial y una posterior donación de átomos de oxígeno. El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  será capaz de efectuar la oxidación de  $\text{CO}$  gracias a las propiedades básicas de su superficie cediendo los átomos de oxígeno necesarios para llevar a cabo la

conversión; la presencia de oxígeno en la mezcla gaseosa será de gran importancia para recuperar los átomos de oxígeno estructurales utilizados durante la oxidación, de forma que esta conversión se lleve a cabo en mayor medida. Posteriormente, el  $\text{CO}_2$  producido será capturado por el material, realizando de esta forma, un doble proceso de oxidación-captura.

Posteriormente, las membranas bifásicas pueden ser sintetizadas satisfactoriamente debido a la similitud química de las especies a conformarla. Dado que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  es buen captor de  $\text{CO}_2$ , la membrana será capaz de llevar a cabo una separación selectiva a partir de una mezcla de gases. El soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poroso proveerá estabilidad mecánica a la fase de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y los canales porosos presentes en el volumen de la membrana, que serán rellenados por una mezcla de carbonatos alcalinos, serán el medio de transporte iónico para el  $\text{CO}_2$ . Finalmente el  $\text{CO}_2$  será permeado en el lado opuesto al flujo de alimentación gracias a un gradiente de concentración.

### **1.13. Objetivo general**

Estudiar el comportamiento químico de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  bajo mezclas gaseosas con distintas cantidades de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , y  $\text{N}_2$ , y utilizar este material con el fin de aumentar la reactividad superficial de una membrana densa de separación de gases.

### **1.14. Objetivos particulares**

- Estudiar la captura química de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y analizar el efecto de distintas presiones parciales ( $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ ) a través de estudios termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos.
- Examinar el efecto de la adición de una mezcla de carbonatos para la formación de fases eutécticas en el material y su contribución a la captura de  $\text{CO}_2$ .
- Analizar el efecto de la adición de un conductor iónico (óxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ ) sobre la captura de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .
- Evaluar la reacción de oxidación de  $\text{CO}$  en  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y composiciones con la adición de un óxido metálico de transición ( $\text{NiO}$ ). Además de proponer un mecanismo de reacción que describa este proceso.
- Estudiar y cuantificar la separación de  $\text{CO}_2$  a partir de una mezcla de gases mediante el uso de las membranas de separación sintetizadas a través de pruebas de permeación a distintas temperaturas.

### 2.1. Síntesis y caracterización de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Pruebas de quimisorción de $\text{CO}_2$ bajo distintas mezclas gaseosas

El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fue sintetizado mediante reacción de estado sólido (reacción 7) empleando como reactivos óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Aldrich, 99.9% de pureza) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aldrich, 99.9% de pureza). Los polvos fueron mezclados mecánicamente, prensados como pastilla y calentados a  $900^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Para obtener el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , un exceso de 10% en peso del óxido de litio fue agregado debido a la tendencia del óxido a sublimar.<sup>73</sup>



Una vez obtenidos los polvos se realizó la caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX), para ello se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance con tubo de rayos X de ánodo de cobre ( $K_\alpha = 1.541 \text{ \AA}$ ). Los resultados fueron analizados con el software Evaluation mediante comparación con las cartas del Archivo de Difracción en Polvos (Powder Diffraction File o PDF por sus siglas en inglés) contenidas en la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

La microestructura de los cerámicos sintetizados fue analizada por la técnica de microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio JEOL-7600 de emisión de campo. Posteriormente, se realizaron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a  $77\text{K}$  que siendo ajustadas al modelo BET, permitieron conocer el área superficial específica de la muestra.

Una vez hecha la caracterización, distintos análisis termogravimétricos fueron desarrollados usando una termobalanza Q500HR (TA Instruments). En primera instancia, muestras de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se calentaron dinámicamente desde temperatura ambiente hasta  $850^\circ\text{C}$  con un calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  con el fin de determinar su comportamiento bajo mezclas gaseosas con flujos totales de  $60 \text{ mL}/\text{min}$ , usando distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  y  $1.0$ , diluidos en  $\text{N}_2$  (6-54, 12-48, 18-42, 30-30 y 60-0 centímetros cúbicos estándar, sccm por sus siglas en inglés, respectivamente). Adicionalmente, se realizaron experimentos bajo estas mismas condiciones para las presiones parciales más prometedoras, contando con la adición de oxígeno a la mezcla gaseosa con las siguientes presiones parciales,  $P_{\text{O}_2} = 0.05, 0.1, 0.2$ .

Por otro lado, a unos lotes adicionales de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se les añadió otros compuestos con el fin de modificar los procesos que rigen la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el cerámico alcalino. En primer lugar, se añadió 10% en peso de una mezcla de carbonatos ( $\text{Li}/\text{Na}/\text{K}_2\text{CO}_3$ ) para estudiar el efecto sobre la captura de  $\text{CO}_2$ , resultante de la formación de fases eutécticas sobre la superficie del material. A una segunda cantidad de muestra se le agregó 5 % en peso de  $\text{CeO}_2$  a través de molienda mecánica sobre una cantidad de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , para conocer el efecto de un conductor iónico de oxígeno en el proceso de captura. Una vez que las muestras fueron sintetizadas y caracterizadas por las técnicas previamente mencionadas, se realizaron los mismos análisis termogravimétricos que para la muestra pura bajo distintas mezclas gaseosas ( $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ ).

## **2.2. Síntesis y caracterización de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ modificado por la adición de NiO y experimentos de oxidación de CO**

Con el propósito de estudiar la oxidación de CO sobre  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , se sintetizaron dos composiciones adicionales en las que cantidades de NiO de 5 y 10 % en peso fueron añadidas a los precursores del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Los polvos fueron molidos en mortero de ágata y prensados en forma de pastilla para finalmente ser calentados a 850 °C durante 12 horas. Estas muestras fueron caracterizadas por las mismas técnicas que la muestra pura de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ : DRX, MEB y adsorción de  $\text{N}_2$ . La celda cristalina, así como algunos planos cristalográficos fueron visualizados mediante el uso del software cristalográfico VESTA. Los parámetros cristalográficos del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  usados para los modelos obtenidos fueron extraídos del correspondiente archivo cif (crystallographic information file). En el caso de la visualización de planos cristalográficos, una supercelda cristalina 3X3X3 fue modelada.

Posteriormente, la oxidación catalítica se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo de la marca Bel-Japan, utilizando 200 mg de cada muestra por experimento y una mezcla de gases de 3 mL/min de CO (Praxair, certificado estándar, diluido al 5% en  $\text{N}_2$ ) y 3 mL/min de  $\text{O}_2$  (Praxair, grado 3.0), utilizando  $\text{N}_2$  para alcanzar un flujo total de 60 mL/min. Estos experimentos se realizaron a través de condiciones dinámicas e isotérmicas. Inicialmente, las muestras se calentaron dinámicamente de 30 a 850 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Para el análisis isotérmico, las muestras se calentaron a la temperatura correspondiente (entre 350 y 750 °C) bajo un flujo de  $\text{N}_2$ . Una vez que se alcanzó la temperatura correspondiente, el gas de flujo se cambió de  $\text{N}_2$  a la mezcla de gases deseada. Los productos de gas se analizaron con un cromatógrafo de gases GC-2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-1000 y un detector TCD. Después de estos

experimentos de oxidación de CO, los productos de reacción se volvieron a caracterizar mediante DRX.

Además, la oxidación de CO y el posterior proceso de captura de CO<sub>2</sub> se evaluaron termogravimétricamente con la termobalanza Q500HR. De misma forma que en el reactor catalítico, las muestras se calentaron dinámicamente desde la temperatura ambiente hasta 850°C a 3°C/min, bajo la mezcla de gases mencionada anteriormente (CO: O<sub>2</sub> 3 mL - 3 mL, N<sub>2</sub> como gas de balance a 60 mL). Una vez que se analizaron estos experimentos dinámicos, se realizaron nuevos experimentos isotérmicos a 700 °C utilizando las mismas mezclas gaseosas.

### **2.3. Síntesis, caracterización y pruebas de permeación de membranas**

La síntesis de una membrana requiere la realización de diversos pasos hasta su obtención. En primer lugar se fabricaron soportes en forma de disco de alúmina comercial ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizando una prensa hidráulica. 1.5 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mezclaron en un mortero de ágata con 0.1 mL de alcohol polivinílico (PVA, Sigma-Aldrich) como agente aglutinante. Esta mezcla se colocó en un dado de acero inoxidable para prensado y fue sometido a una presión de 10 kPa por 10 minutos. Los discos obtenidos fueron sinterizados en aire durante 5 horas a temperaturas desde 1000 y hasta 1400 °C empleando una rampa de calentamiento de 1°C/min. Para determinar estas temperaturas de sinterización, se realizó un análisis termomecánico sobre uno de los discos en un intervalo de temperatura de 30 a 1400 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Para este estudio se empleó un equipo TMA Setaram SET-Sys-evolution.

Posterior a la etapa de sinterización, los soportes de alúmina fueron caracterizados por DRX y MEB. Además, la porosidad de las muestras fue calculada mediante el método de Arquímedes con nitrógeno líquido utilizando un sistema de masas suspendidas. Inicialmente, se midió la masa suspendida del soporte seco que a continuación fue sumergido lentamente dentro del N<sub>2</sub> líquido y una vez en equilibrio, se midió la masa sumergida. Finalmente se extrajo el soporte súbitamente y se registraron las masas cada 5 segundos, durante 20 segundos.

Para conocer la interconectividad de los poros presentes en los soportes se realizaron pruebas de permeación de helio. El soporte de alúmina fue colocado en una celda de acero inoxidable donde la presión y flujo de alimentación de He fueron ajustados a 20 psi y 100

mL/min, respectivamente. Después de una hora fueron registrados los valores de presión en el lado de alimentación y en el lado del permeado utilizando un medidor de burbuja. La válvula que controla la presión se cerró gradualmente, esperando una hora registrando los valores de presión y flujo de helio permeado para distintas presiones de alimentación.

Posteriormente, estos soportes se infiltraron con una mezcla de carbonatos  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (42.5/32.5/25 % en mol) para convertirlos en membranas densas. La mezcla fue calentada a 550 °C y una vez que se encontró fundida, el soporte de alúmina se colocó en contacto con su superficie por 30 minutos para que los carbonatos llenen la porosidad abierta del soporte a través de procesos de capilaridad. Después la pastilla se sacó de la mezcla y se le enfrió lentamente para evitar fracturas. Una vez fuera del horno, el exceso de carbonatos en las caras del soporte fue eliminado puliendo las superficies con lijas de carburo de silicio. La microestructura de los soportes antes y después de la infiltración fue observada a través de MEB.

Después de la síntesis y caracterización, las membranas fueron colocadas en un sistema de permeación para cuantificar la separación de  $\text{CO}_2$  que la membrana pueda realizar para distintas mezclas de gases con distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ ). Este sistema de permeación fue previamente diseñado y construido en el grupo de trabajo.

La Figura 2.1 muestra el esquema de dicho sistema, el cual consiste en un tubo de alúmina delgado colocado verticalmente, por el que el gas de alimentación es suministrado; en su extremo superior la membrana es pegada a los bordes con ayuda de un pegamento cerámico constituido por vidrio y alúmina. Otro cilindro de alúmina de mayor diámetro y altura que el anterior cubre al primer cilindro, estando sellado en su extremo superior. La colocación de los tubos es hermética, y los orificios para las entradas y salidas de los gases fueron diseñados para evitar fugas. El sistema fue rodeado por un horno de calentamiento para trabajar en un intervalo de temperatura de 600 a 900 °C. Las mediciones se realizaron cada 50 °C y para cada análisis se consideró un tiempo de espera de una hora. Las mezclas de alimentación utilizadas fueron  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (15/15 mL/min) y  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$  (15/15/3 mL/min), con la adición de Ar como gas de balance hasta alcanzar un flujo de 100 mL/ min totales.

El sistema cuenta con par de salidas para el gas retenido y el gas permeado, conectadas a un cromatógrafo de gases GC-2014 con columna Carboxen-1000 para de esta forma conocer con exactitud la concentración de cada uno de los gases suministrados. El gas permeado es desplazado por Ar, que funciona como gas de arrastre, hasta una válvula de

purga donde puede ser conducido al cromatógrafo de gases y ser cuantificado, o simplemente puede ser desechado. En el caso del gas retenido no se ocupa ningún gas de arrastre adicional.

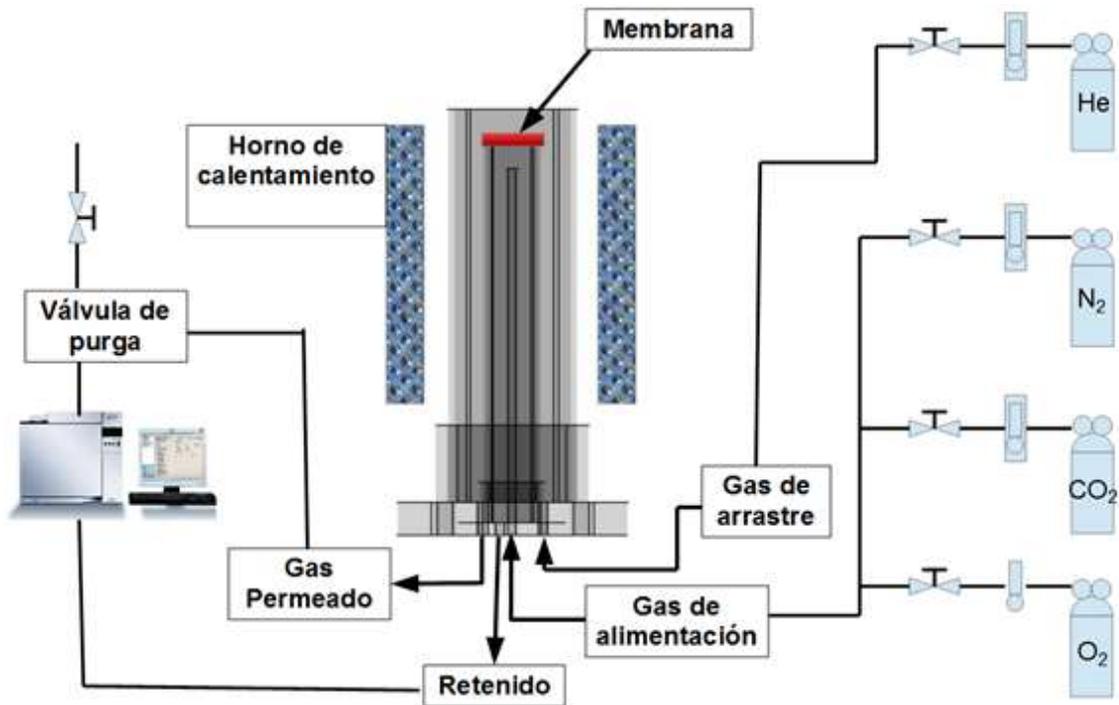


Figura 2.1. Esquema del sistema de permeación a altas temperaturas.

---

### *Capítulo 3. Resultados y discusión*

---

Este capítulo se divide en tres distintos grupos de experimentos que permitan estudiar la reactividad del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en aplicaciones de captura y separación de gases de combustión. Se presentan los resultados obtenidos a partir de distintas técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , así como de aquellas composiciones en donde se agregan otras fases.

En primer lugar, se analizan las pruebas realizadas para el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  bajo distintas condiciones termodinámicas, proponiéndose un mecanismo para la reacción de captura; además de estudiar los cambios cinéticos de dicho proceso en función de la temperatura.

Adicionalmente, el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fue probado como un material bifuncional, capaz de llevar a cabo la oxidación de CO hacia  $\text{CO}_2$  y capturar subsecuentemente el  $\text{CO}_2$  producido, proponiéndose un mecanismo que explique el proceso catalítico y el de quimisorción. En adición, el efecto de la presencia de una especie donadora de iones oxígeno sobre la conversión catalítica fue evaluado.

Finalmente, se analiza la aplicación del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en procesos de separación de  $\text{CO}_2$  en una mezcla gaseosa a través de su adición sobre una de las caras de un soporte denso compuesto por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y una mezcla de carbonatos, obteniendo de esta forma una membrana de separación de gases.

### 3.1. Captura de CO<sub>2</sub>

#### 3.1.1. Síntesis y caracterización de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>

En primer lugar se efectuó la síntesis del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y en la Figura 3.1 se observa el patrón de difracción obtenido para la muestra que confirma la pureza de la misma. Este patrón ajusta adecuadamente con la tarjeta 01-070-0432 de la base de datos JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Comitee Powder Diffraction Standars) correspondiente a la fase β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y no se observa la presencia del polimorfo alfa; aunque es posible observar una ligera presencia de carbonato de litio, debido a la carbonatación de la muestra al ser expuesta al medio ambiente durante el manejo de la misma.

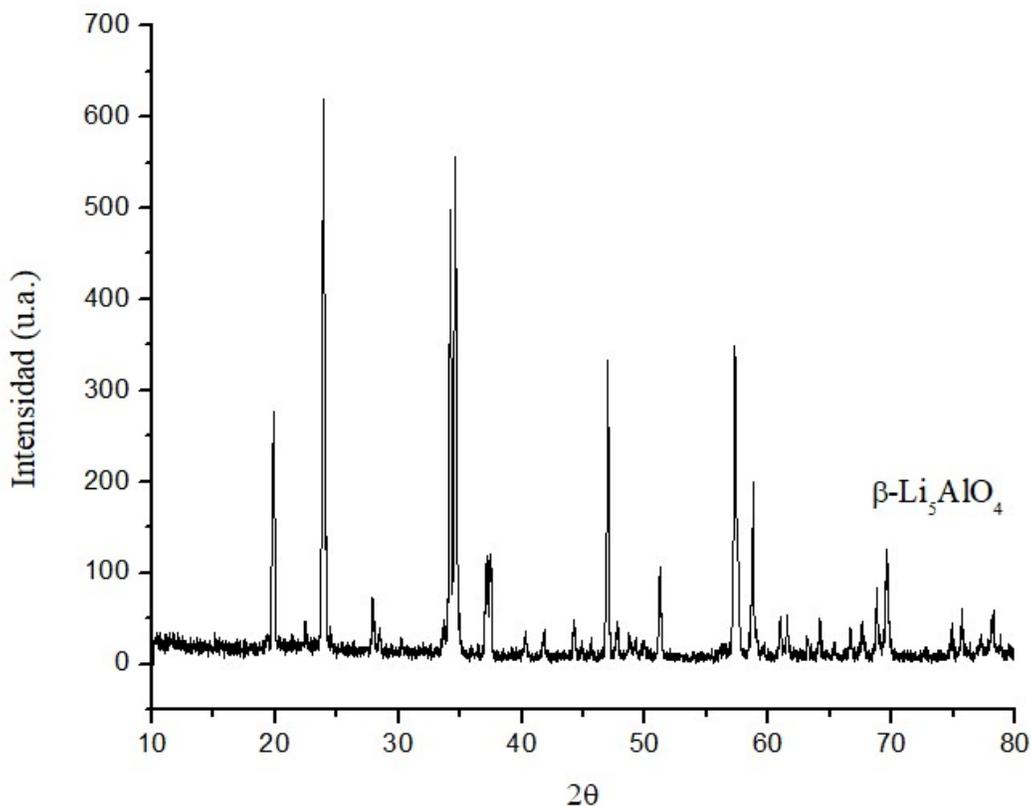


Figura 3.1. Difractograma correspondiente a la muestra sintetizada de β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

La estructura cristalina optimizada de esta fase estudiada se presenta en la Figura 3.2. El β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> posee estructura ortorrómbica con grupo espacial P<sub>mmm</sub> (No. 59), sus parámetros de red son a=6.42, b=6.3020 y c=4.62 Å. Este compuesto está constituido por una red de tetraedros de [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> que son rodeados por capas de átomos de litio, lo que infiere una gran movilidad a los átomos de este elemento alcalino.

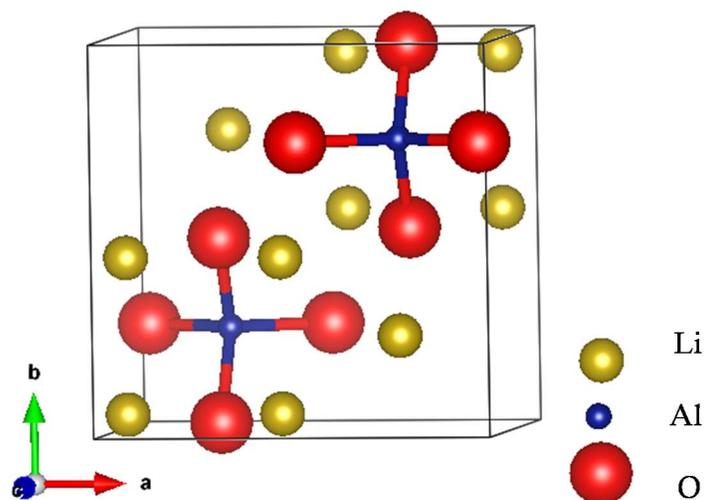


Figura 3.2. Representación de la celda unitaria de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con grupo espacial  $P_{mmm}$  (No. 59), compuesta por tetraedros de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  rodeados por capas de átomos de litio.

En adición a esta caracterización estructural, en la Figura 3.3 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  realizada sobre la misma muestra y que corresponde al tipo II según la clasificación establecida por la IUPAC. Este tipo de isoterma es característica para procesos de adsorción en sólidos no porosos. Se puede observar una ligera histéresis del tipo H3, la cual indica la presencia de algunos mesoporos producidos por la sinterización parcial de la muestra. El ajuste de esta isoterma al modelo BET resulta en un valor de área superficial específica igual a  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

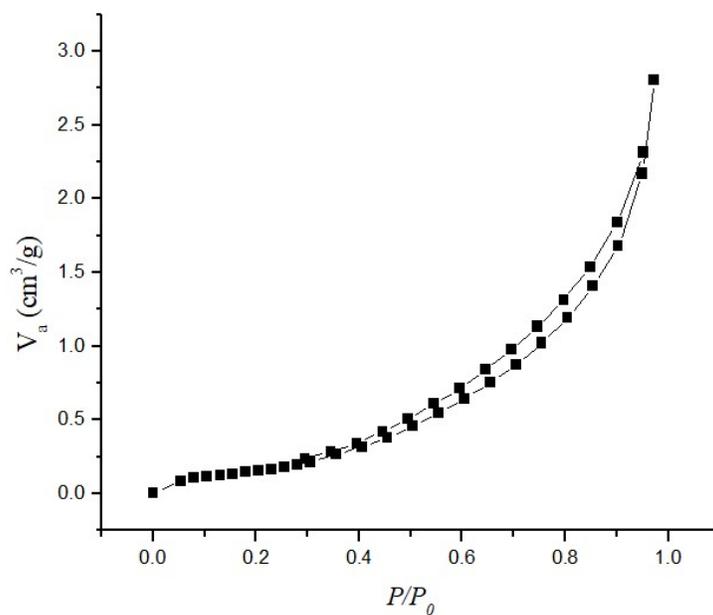


Figura 3.3 Isotherma tipo II de adsorción de  $\text{N}_2$  de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

### 3.1.2. Captura de CO<sub>2</sub> bajo distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub>

Una vez que la estructura y algunas propiedades microestructurales fueron determinadas, diversos experimentos termogravimétricos fueron desarrollados modificando la presión parcial de CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ). Inicialmente se realizaron experimentos dinámicos de 30 a 850°C bajo una rampa de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup> con el propósito de conocer el intervalo de temperaturas donde la captura es representativa. Los termogramas dinámicos para distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 3.4, donde la presión parcial de CO<sub>2</sub> fue variada entre 0.1 y 1.0. Desde un punto de vista cualitativo, el comportamiento es similar en cada uno de los casos. En este tipo de experimentos las muestras no alcanzan condiciones de equilibrio químico en la reacción de quimisorción. Este equilibrio de reacción es modificado en función de la temperatura y al haber un incremento constante de temperatura por la rampa de calentamiento (3 °C/min), los resultados son utilizados para conocer tendencias en el comportamiento del material.

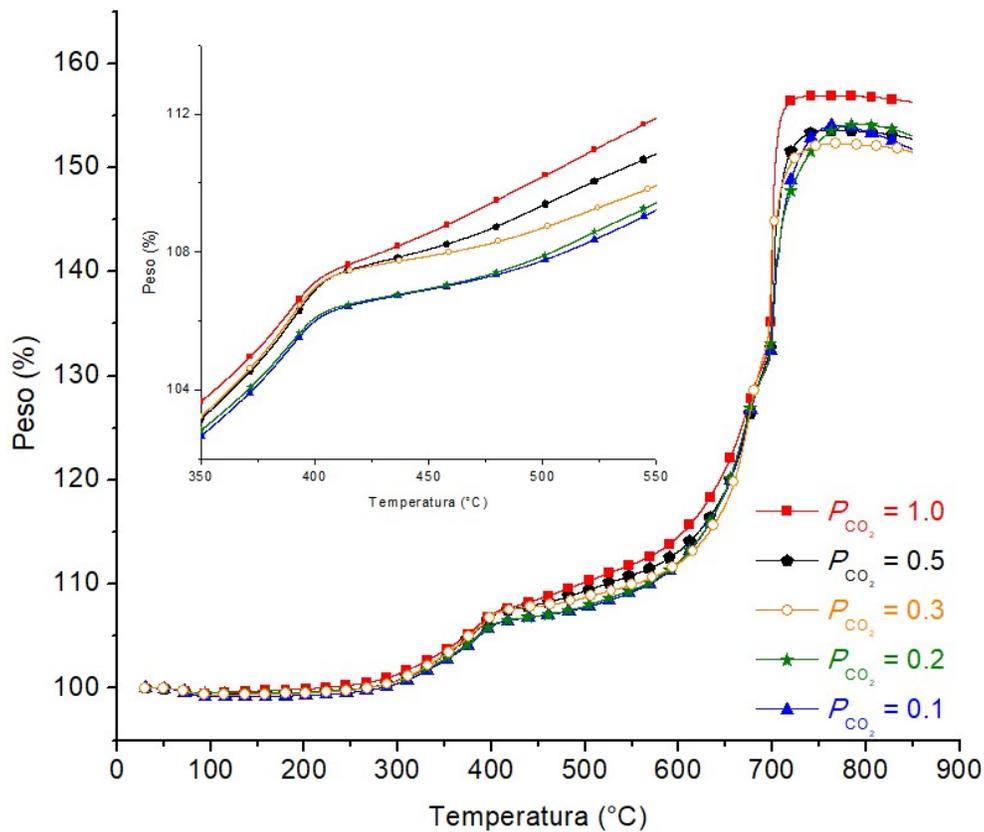


Figura 3.4. Termogramas dinámicos para distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En el recuadro interno se aprecia la captura a nivel superficial presenta cambios mínimos en función de la  $P_{CO_2}$ .

Dos distintos incrementos en peso pueden ser observados en todas las muestras: el primero de ellos entre 250 y 500°C, atribuido a la captura de CO<sub>2</sub> a nivel superficial; y el segundo entre 550 y 700°C, atribuible a la captura en el volumen de la partícula activada por procesos difusivos inter e intracristalinos. Además, es posible observar pequeñas diferencias entre ellos: en el recuadro interno se muestra que el termograma con P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1.0 gana entre 2-3 % más peso en comparación con el correspondiente para P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.1 durante el proceso de quimisorción superficial. Otra diferencia observable se da a temperaturas mayores a 700 °C, donde se tiene mayor ganancia final en peso a medida que la presión parcial se incrementa. Sin embargo, utilizando valores de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> entre 0.1 y 0.5 no existen diferencias significativas. Cabe recordar que en estos experimentos no se logra alcanzar un equilibrio químico entre las especies por lo que estas diferencias se deben a la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en la mezcla gaseosa; a mayor cantidad de CO<sub>2</sub> (mayor presión parcial) presente en dicha mezcla, mayor es la ganancia.

Con base en esta información y con el fin de tener un mejor entendimiento de estos resultados, se realizaron experimentos isotérmicos a 650, 675, 700, 725 y 750 °C para algunas de las presiones parciales utilizadas (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.5, 0.3, 0.2 y 0.1). La Figura 3.5 muestra cinco conjuntos de isotermas, donde las diferentes presiones parciales son comparadas en función de la temperatura del tratamiento isotérmico.

Como era de esperarse, los incrementos en peso y los comportamientos cinéticos mostraron cambios en función de la temperatura. Sin embargo, la quimisorción de CO<sub>2</sub> varió en función de la presión parcial en dos distintos intervalos de temperatura: moderadas (650 y 675 °C) y a T ≥ 700 °C. Para los conjuntos de isotermas realizados a 650 y 675°C, las isotermas a P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.1 son las que presentan el máximo de captura después de haber transcurrido los 180 minutos de duración del experimento. Por ejemplo, a 675°C los incrementos finales en peso fueron 43, 34, 39 y 41 % para P<sub>CO<sub>2</sub></sub> de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 respectivamente, mientras que la captura de CO<sub>2</sub> después de 150 segundos fueron 15, 10, 26 y 33 % en peso para las mismas presiones parciales. Esto indica que a estas temperaturas la captura es controlada principalmente por procesos difusivos. En trabajos previos<sup>74</sup> se ha reportado que el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> tiende a presentar procesos de sinterización entre temperatura ambiente y 675 °C, por lo que en este par de temperaturas estudiadas existe

cierta porosidad a través de la cual el  $\text{CO}_2$  difunde para entrar en contacto con las partículas del material.

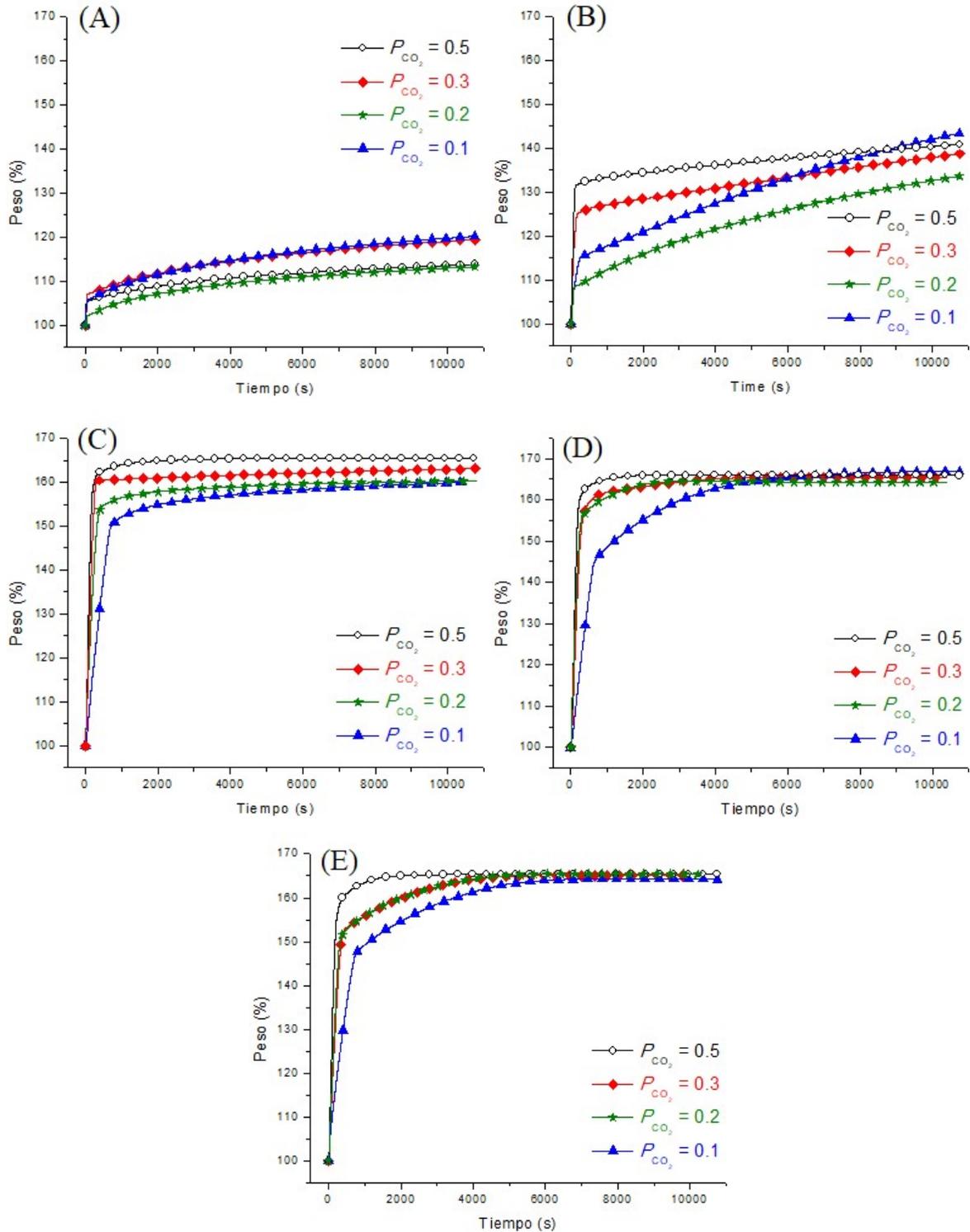


Figura 3.5. Conjuntos de termogramas isotérmicos para distintas presiones parciales  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$ .

A) 650, B) 675, C) 700, D) 725 y E) 750°C.

El hecho de utilizar una concentración pequeña de  $\text{CO}_2$  conlleva la formación de una cantidad menor de los productos de reacción sobre la capa superficial, lo que provoca que el  $\text{CO}_2$  pueda difundir a través del material continuando con la reacción; mientras que a presiones parciales mayores, esta difusión se encuentra limitada por una mayor cantidad de productos superficiales que obstruyen el camino de las moléculas de  $\text{CO}_2$  para continuar reaccionando con el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

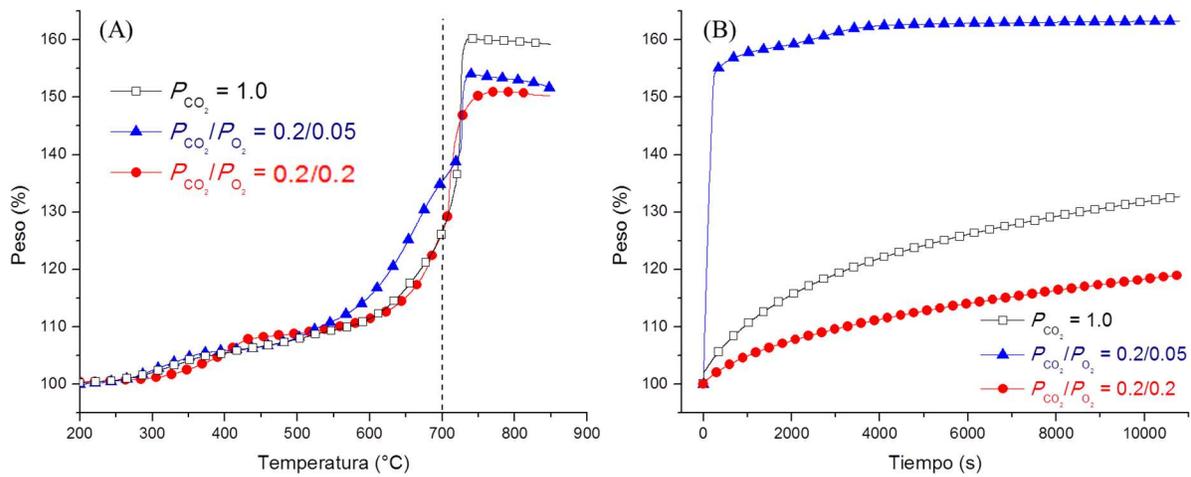
A temperaturas mayores este efecto no se observó debido a que la sinterización del material ha ocurrido. En las isotermas a 700, 725 y 750°C se observa una dependencia de la reacción con la presión parcial de  $\text{CO}_2$ ; a medida que la presión parcial de  $\text{CO}_2$  es incrementada, la reacción se lleva a cabo con mayor rapidez; aunque los valores finales después de 180 minutos de duración del experimento son similares dentro de un grupo de isotermas. En este caso, ningún tipo de porosidad es favorecida para la fase original de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y la fase externa carbonatada.

### 3.1.3. Efecto de la adición de oxígeno en la mezcla gaseosa

Recordando la reacción entre  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\text{CO}_2$  (reacción 3) y el mecanismo de reacción propuesto, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  no sólo depende de la concentración de  $\text{CO}_2$ , sino también de la difusión de litio y de oxígeno a través de la red cristalina para la formación del carbonato de litio. Con base en esto, se añadió oxígeno a la mezcla gaseosa y un conjunto de experimentos, dinámicos e isotérmicos, se realizaron para conocer el efecto de la adición de la presión parcial de oxígeno, utilizando las siguientes mezclas gaseosas  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 0.2/0.2$  y  $0.2/0.05$ , balanceados con  $\text{N}_2$ . La Figura 3.6 muestra la comparación de estos experimentos con los realizados en atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ . A partir de ellos, es evidente que la presencia de oxígeno modificó la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , en adición al efecto de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  que fue descrito anteriormente.

De acuerdo con los experimentos dinámicos (Figura 3.6-A), la adición de oxígeno mejora la quimisorción de  $\text{CO}_2$  sólo cuando se encuentra en pequeñas cantidades ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ) en un intervalo de temperatura comprendido entre 500 y 700°C. De hecho, los experimentos isotérmicos a 700°C (Figura 3.6-B) confirman claramente cómo la adición de una baja  $P_{\text{O}_2}$  mejora la captura sinérgicamente con el efecto de la presión parcial. La cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado, suministrando mayores concentraciones de oxígeno ( $P_{\text{O}_2} = 0.2$ ) en la mezcla gaseosa, fue menor lo que implica una competencia de las moléculas de oxígeno con

aquellas de CO<sub>2</sub> en los sitios de adsorción, saturando la superficie del material y, consecuentemente, reduciendo la cantidad de CO<sub>2</sub> quimisorbido.



*Figura 3.6. Termogramas dinámicos e isotérmicos (700 °C) bajo distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> para la muestra de  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. Los experimentos dinámicos (A) muestran que una ligera cantidad de O<sub>2</sub> favorece la quimisorción de CO<sub>2</sub> a menores temperaturas, una mayor ganancia en peso fue confirmada a través de experimentos a 700 °C.*

Tomando en consideración estos resultados, se realizaron distintos experimentos isotérmicos a 700°C en los que se varía la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> y se utiliza una presión parcial de oxígeno P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.05, dado el hecho que este valor bajo de presión parcial mostró un efecto benéfico en el proceso de captura. Estas isothermas se presentan en la Figura 3.7 comparando cada presión parcial con la respectiva isoterma sin oxígeno.

Todas las isothermas mostradas en la Figura 3.7 presentan el mismo comportamiento exponencial, donde la mayor parte de la captura de CO<sub>2</sub> se da en los primeros minutos del experimento. Sin embargo, es importante notar que las isothermas en presencia de oxígeno exhibieron una mayor rapidez de reacción que aquellas con ausencia de oxígeno, mientras que las cantidades finales de captura no difieren más del 2% en peso. Esto es notorio al observar los recuadros internos de las figuras, los cuales muestran los primeros 1000 segundos del experimento con el fin de hacer más evidente la mayor rapidez de reacción cuando se encuentra presente oxígeno en la mezcla gaseosa. Estos resultados cualitativamente confirman que la adición de oxígeno mejora los procesos de quimisorción de CO<sub>2</sub>.

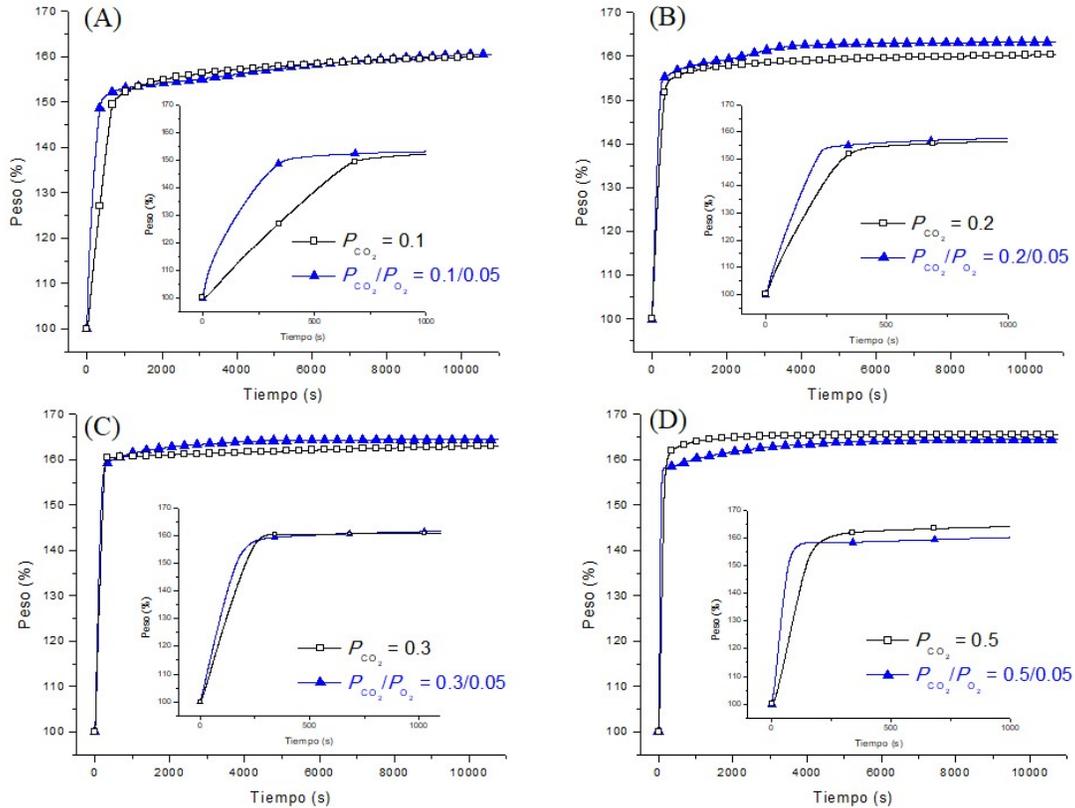


Figura 3.7. Experimentos a 700°C con y sin adición de oxígeno ( $P_{O_2} = 0.05$ ) para distintas presiones parciales de  $CO_2$ : a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3 y d) 0.5. Los puntos en cada gráfico no representan el número de experimentos realizados durante los 180 minutos.

### 3.1.4 Ajustes cinéticos de las isothermas de captura de $CO_2$ .

Estas isothermas fueron analizadas matemáticamente ajustándolas a un modelo de doble exponencial, de acuerdo a trabajos realizados previamente relacionados al mismo  $Li_5AlO_4$ , así como a otros cerámicos alcalinos en presencia de  $CO_2$ . El modelo de doble exponencial es el siguiente:

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (8)$$

Donde  $y$  es el porcentaje en peso de  $CO_2$  quimisorbido,  $x$  es el tiempo,  $A$ ,  $B$  y  $C$  son factores pre-exponenciales y  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas para cada proceso involucrado en la captura: quimisorción sobre la superficie de las partículas y quimisorción cinéticamente controlada por procesos difusivos, respectivamente. Este modelo es un ajuste que indica que la reacción en cuestión se está llevando a cabo mediante un doble proceso, lo cual concuerda con el mecanismo de reacción planteado en trabajos anteriores; donde se

propone inicialmente un proceso de quimisorción en la superficie del material seguido de un segundo proceso de difusión iónico a través de la capa externa formada<sup>52,54</sup>. Los parámetros cinéticos obtenidos para cada temperatura y presión de CO<sub>2</sub> son presentados en la Tabla 3.1, y son comparados con los valores correspondientes en presencia de oxígeno (P<sub>O<sub>2</sub></sub>).

*Tabla 3.1. Parámetros cinéticos de las isotermas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> en función de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) y temperatura. Se muestran los valores de incertidumbre para cada constante de velocidad de reacción*

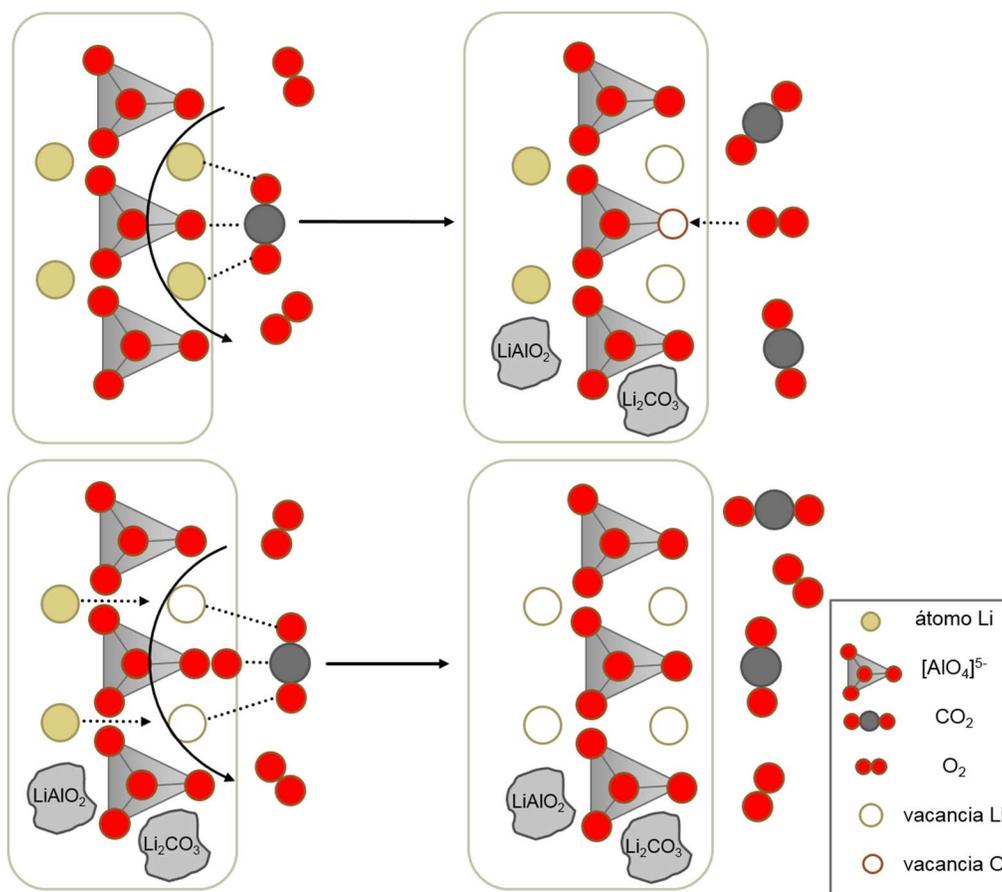
$P_{CO_2}$ T (°C)	0.1	±	0.2	±	0.3	±	0.5	±
$k_1$ (s <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>-3</sup> )								
650	0.78	0.041	0.77	0.002	0.68	0.007	0.72	0.006
675	0.19	0.002	3.57	0.008	14.61	0.012	18.26	0.013
700	2.79	0.003	5.89	0.067	8.39	0.056	10.76	0.034
700 + O <sub>2</sub>	6.49	0.008	9.23	0.015	10.3	0.078	26.46	0.016
725	3.05	0.032	8.24	0.096	6.38	0.032	9.29	0.041
750	2.91	0.005	7.04	0.054	6.09	0.023	9.02	0.058
$k_2$ (s <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>-3</sup> )								
650	0.09	0.008	0.06	0.0002	0.05	0.0007	0.06	0.0009
675	0.001	0.0007	0.11	0.0009	0.03	0.0006	0.04	0.0005
700	0.21	0.005	0.21	0.0001	0.04	0.0009	0.63	0.008
700 + O <sub>2</sub>	0.13	0.0001	0.43	0.008	0.49	0.0005	0.43	0.0008
725	0.41	0.021	1.12	0.0016	0.46	0.0098	0.87	0.014
750	0.45	0.007	0.52	0.001	0.55	0.031	1.04	0.0003

En general, estos resultados evidencian que los valores de  $k_1$  son un orden de magnitud mayor que los valores de  $k_2$ . Este es un comportamiento típico observado para los procesos de captura de CO<sub>2</sub> en cerámicos alcalinos a altas temperaturas<sup>14</sup>. Así mismo, los valores de  $k_2$  indican que los procesos de difusión son el paso limitante de la reacción. En este sentido, cuando se agregó oxígeno a la mezcla gaseosa, los valores de  $k$  presentaron la siguiente tendencia: la quimisorción directa de CO<sub>2</sub> sobre las partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> fue mejorada por la adición de oxígeno (independientemente de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub>), mientras que la quimisorción de CO<sub>2</sub> controlada por procesos difusivos no siguió alguna tendencia en

particular. Por tanto, el oxígeno presente en la mezcla gaseosa es adsorbido en vacancias atómicas, donde es disociado en iones oxígeno que reaccionan con  $\text{CO}_2$  y átomos de litio, produciendo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . En contraste, el oxígeno estructural debe difundir hacia el exterior de la partícula a una velocidad cinética más lenta. Sin embargo, cuando la capa superficial  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-LiAlO}_2$  es formada, la presencia de oxígeno deja de favorecer los procesos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  al no poder ser adsorbido en estas fases; corroborado al no mostrar un efecto positivo en los valores de  $k_2$ .

Con el fin de entender estas variaciones cinéticas, es necesario recordar que el dióxido de carbono reacciona con los iones litio y oxígeno presentes en la superficie de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  formando  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$ , de acuerdo a la reacción 3. Esta reacción crea vacancias atómicas en la superficie del material, las cuales pueden ser ocupadas por iones estructurales provenientes del volumen del material, induciendo procesos de difusión inter e intracristalinos. Otra opción es que parte de estas vacancias pueden ser usadas para la adsorción de moléculas de oxígeno y su posterior disociación. En el volumen del material, estas vacancias se rearreglan para formar una red de tetraedros de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  enlazados a través de las esquinas de los mismos, siendo esta la estructura fundamental de la fase cristalina de  $\text{LiAlO}_2$ , y que difiere de la estructura de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en la que los tetraedros de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  no se encuentran enlazados.

Por otro lado, cuando hay oxígeno presente en la mezcla gaseosa, la reacción de carbonatación de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se favorece a través de la adsorción y disociación de  $\text{O}_2$ , facilitando el proceso de carbonatación al mostrar una cinética de reacción de mayor magnitud en comparación el proceso de difusión aniónica desde el volumen de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . En este caso, la adsorción-disociación de oxígeno es altamente inducida por la interacción ácido-base producida entre las moléculas de oxígeno y las vacancias superficiales de oxígeno. Ante esto, sólo los átomos de litio deben difundir mientras que los átomos de oxígeno pueden ser tomados de la mezcla gaseosa en cualquier momento. Este esquema de reacción es representado en la Figura 3.8.



*Figura 3.8. Esquema representativo del mecanismo de captura de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en presencia de oxígeno en la mezcla gaseosa. La reacción entre  $\text{CO}_2$  y el material produce  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$ , además de generar vacancias atómicas donde el  $\text{O}_2$  gaseoso puede ser adsorbido, disociado y utilizado para continuar la reacción.*

### 3.1.5. Efecto de la adición de una mezcla de carbonatos en el $\text{Li}_5\text{AlO}_4$

Con base en los resultados anteriores y tratando de mejorar la reacción de quimisorción de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , una mezcla de carbonatos alcalinos fue agregada a la muestra, con el fin de incrementar los diferentes procesos difusivos una vez que la fase eutéctica se encuentra fundida. Para la realización de estos experimentos se añadió mediante mezcla mecánica una mezcla de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con una composición 42.5-32.5-25 % en peso, para la cual ha sido reportado un valor de punto de fusión cercano a  $400^\circ\text{C}^{105}$ . Los resultados correspondientes son presentados en la Figura 3.9.

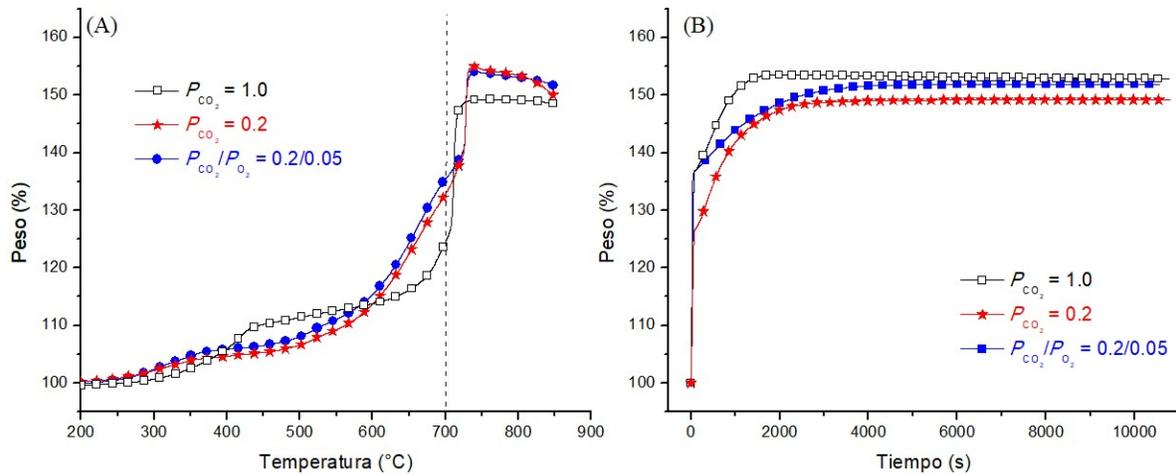


Figura 3.9. Análisis termogravimétricos dinámicos (a) e isotérmicos a 700 °C (b) con mezcla de carbonatos alcalinos bajo distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

Para los experimentos dinámicos e isotérmicos se utilizaron las siguientes composiciones gaseosas:  $P_{CO_2} = 1.0$ ,  $P_{CO_2} = 0.2$  y un tercer caso con la adición de una presión parcial de oxígeno igual a 0.05 ( $P_{CO_2}/P_{O_2} = 0.2/0.05$ ). En los experimentos dinámicos (Figura 3.9-A) se observa que la mezcla de carbonatos disminuye la captura superficial a bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, pero a temperaturas elevadas tuvo un efecto positivo mostrando una mayor captura de CO<sub>2</sub> gracias a la difusión de este gas a través de la fase eutéctica de carbonatos fundidos. En la Figura 3.9-B, todas las isotermas llevadas a cabo a 700 °C alcanzaron el equilibrio cinético en una forma distinta a los mismos experimentos en ausencia de carbonatos. Estas isotermas presentan valores finales de captura de CO<sub>2</sub> similares entre sí, cercanos a 50 % en peso, alcanzando cada una de ellas un equilibrio aparente de reacción, mientras que en ausencia de carbonatos sólo la mezcla gaseosa que contenía oxígeno fue capaz de alcanzar este mismo equilibrio aparente. En ausencia de oxígeno y de la mezcla de carbonatos, el material necesita más de 3 horas para alcanzar un máximo de captura. De la misma forma que la presencia de oxígeno incrementa la rapidez de reacción permitiendo que se alcance un equilibrio de reacción en menor tiempo, también lo hace la presencia de la mezcla de carbonatos fundidos en el material.

Para confirmar el efecto observado por la presencia de la mezcla de carbonatos, en la Figura 3.10 se presentan distintos análisis termogravimétricos diferenciales comparando los experimentos mostrados en la Figura 3.9 con los respectivos experimentos en ausencia de carbonatos fundidos. A partir de este gráfico es evidente que la captura máxima toma lugar a temperaturas mayores que 700 °C cuando el sistema no tiene carbonatos, mientras

que cae por debajo de 700 °C cuando se cuenta con la presencia de estos en el material. El punto de fusión del carbonato de litio puro es de 730 °C y alrededor de esa temperatura la muestra de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  exhibe una señal intensa correspondiente al proceso de captura. Por tanto, en presencia de la fase fundida es que la reacción se incrementa gracias a una mejor actividad difusiva de las especies químicas. Finalmente cabe destacar que la presencia de carbonatos no modifica de forma significativa la captura total de  $\text{CO}_2$  bajo las distintas mezclas gaseosas estudiadas.

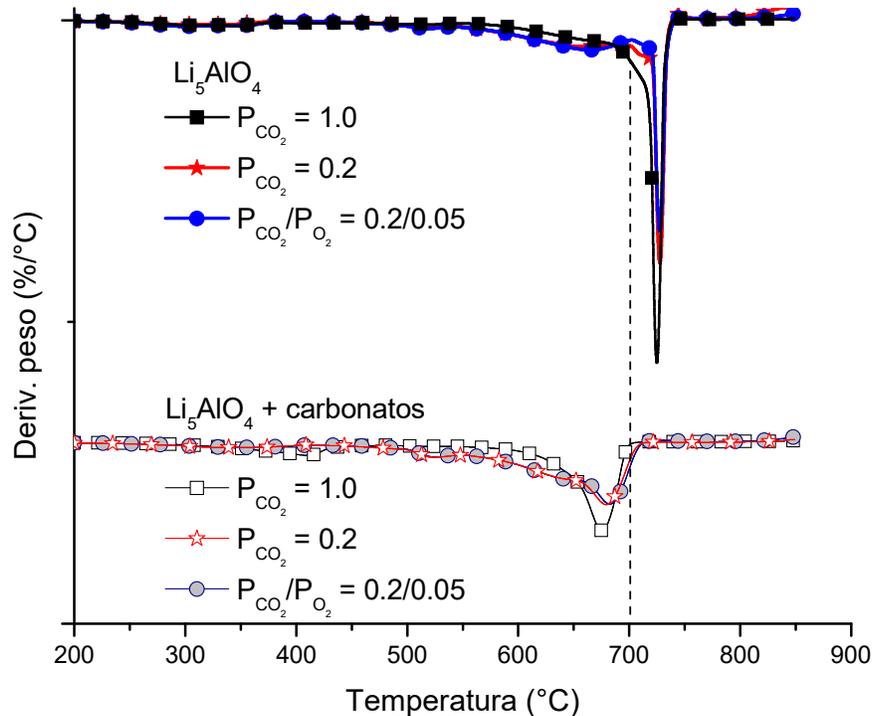


Figura 3.10 Análisis termogravimétricos diferenciales de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  con y sin carbonatos bajo distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

### 3.1.6. Conductividad del $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ y su correlación con el proceso de captura

Dado que el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas ha sido asociado con la difusión atómica de litio y oxígeno en la celda cristalina, es posible obtener la energía de activación a partir de mediciones eléctricas y correlacionarla con las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ .

La conductividad eléctrica ( $\sigma_T$ ) está relacionada con la difusión iónica a través de la ecuación de Nernst-Einstein:

$$\sigma_T = \sum \frac{c_i q_i^2}{k_B T} D_i \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (9)$$

donde  $c_i$  refiere al número de portadores de carga en el sistema,  $q_i$  es la carga eléctrica por portador específico de carga,  $D_i$  es la constante pre-exponencial de difusión para una portador específico de carga,  $E_a$  es la energía de activación y representa la energía de un proceso de difusión en volumen,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

En la Figura 3.11 se presenta el gráfico de la conductividad eléctrica total del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en función de la temperatura. En este tipo de óxidos cerámicos, la conductividad iónica es responsable de la mayor parte de la conductividad observada. A medida que la temperatura se incrementa, se genera un mayor número de vacancias iónicas de oxígeno y litio; de tal forma que la conductividad aumenta. Por otro lado, la presencia de presiones parciales de  $\text{O}_2$  puede dar como resultado un incremento en la conductividad electrónica del material. Sin embargo, su contribución a la conductividad total es mucho menor que la que aporta la conductividad a través de vacancias iónicas.<sup>106-108</sup> Este experimento fue realizado bajo atmósfera de Ar, por lo que la conductividad electrónica del material debe ser despreciable.

Al graficar el logaritmo natural de la conductividad total versus el inverso de la temperatura se obtiene la energía de activación del sistema a partir de la pendiente de la recta trazada. Se puede observar que esta línea recta presenta dos distintas tendencias: la primera de ellas, entre temperatura ambiente y 600 °C, con una energía de activación ( $E_a$ ) igual a 1.00 eV; posteriormente entre 600 y 800 °C esta energía de activación es incrementada a 1.82 eV. Estos valores de  $E_a$  indican que la especie responsable del transporte iónico en este caso es el ion  $\text{O}^{2-}$ . De hecho, los datos de  $E_a$  presentados son similares para aquellos reportados para la conductividad de  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, los valores reportados para conductores iónicos de litio son importantemente más pequeños (0.3-0.57 eV), en comparación con los valores obtenidos aquí. Por consiguiente, ambos valores de  $E_a$  pueden ser asociados con valores de conductividad de oxígeno.

La variación en  $E_a$  puede ser debida a un cambio en el número de portadores de  $\text{O}^{2-}$ . A bajas temperaturas, el número de portadores de carga se mantiene constante y es asociado a los defectos cristalinos intrínsecos, la  $E_a$  mostrada es asociada únicamente con la migración de iones. A medida que la temperatura se incrementa, el número de portadores

de carga aumenta gracias a que existe energía suficiente para crear más de ellos y la  $E_a$  exhibida por la muestra depende de la migración iónica además de la energía para crear nuevos defectos en la red cristalina (portadores de carga). En este contexto, la conductividad iónica del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puede ser asociada a defectos intrínsecos a T por debajo de 600 °C y a nuevos defectos a T mayores que 600 °C.

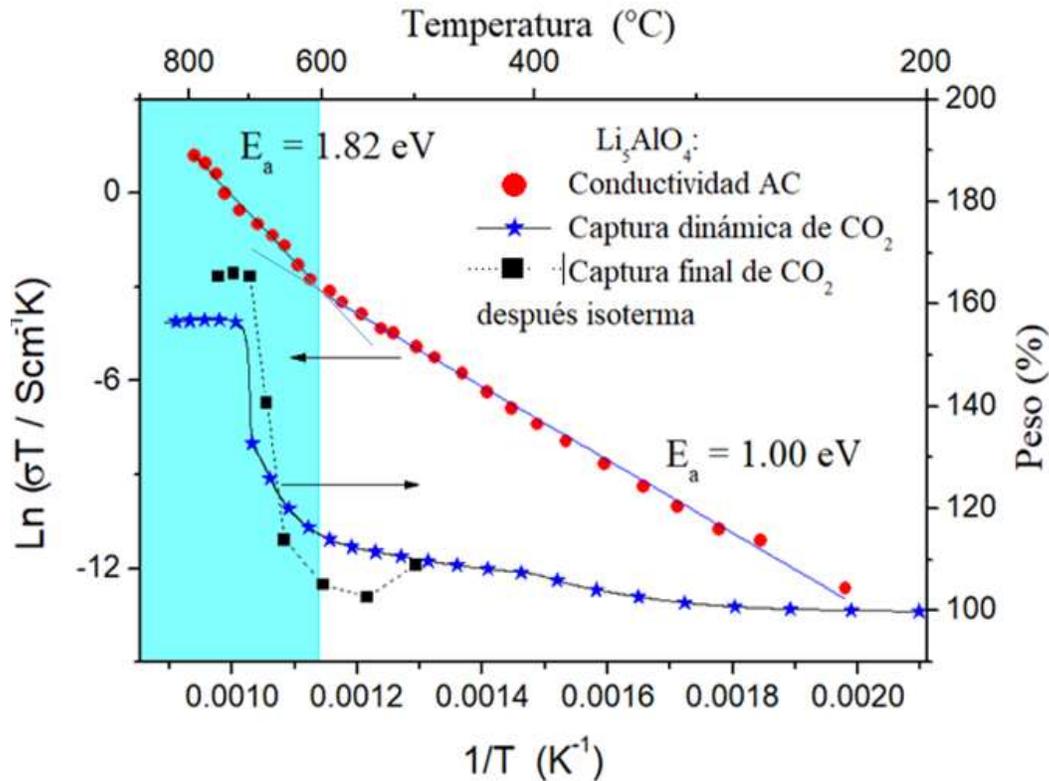


Figura 3.11. Curva de energía de activación de transporte iónico en  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . En adición, el termograma dinámico de captura de  $\text{CO}_2$  y las ganancias finales en peso para distintas isotermas son presentados con fines de comparación.

Por último, con el objetivo de mostrar una correlación entre este comportamiento eléctrico y las propiedades de captura del sistema  $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{-CO}_2$ , la Figura 3.11 muestra el gráfico de conductividad versus distintos resultados de la captura de  $\text{CO}_2$ : (i) el incremento en peso mediante un experimento dinámico y (ii) los incrementos en peso finales para distintas isotermas realizadas. Aun cuando el experimento de conductividad fue llevado a cabo bajo una atmósfera de Ar, todos los resultados muestran un cambio en su tendencia en temperaturas cercanas a 600 °C.

Dado que el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  depende de la difusión iónica a través de la estructura del material, a  $T < 600^\circ\text{C}$  la captura es controlada por procesos difusión a través

de defectos intrínsecos. En este sentido, el CO<sub>2</sub> capturado se encuentra limitado por el número de iones que puedan moverse a través de estos defectos y la ganancia en peso es debida a un incremento en la reactividad al aumento de la temperatura.

Por otra parte, cuando la temperatura rebasa los 600°C, se observa una inflexión pronunciada en la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado en los análisis termogravimétricos, gracias a la generación de vacancias iónicas; el CO<sub>2</sub> que puede ser quimisorbido será limitado por el número de iones que pueden migrar. En este escenario, la creación de nuevos defectos mejora la captura de CO<sub>2</sub> en gran medida a través de la difusión iónica. Finalmente, cuando la temperatura es mayor a 700°C la captura de CO<sub>2</sub> se vuelve constante; en este punto todos los iones disponibles han difundido, una gran parte de ellos formando Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mientras que el resto produce LiAlO<sub>2</sub>.

### 3.1.7. Efecto de la adición de un conductor iónico (CeO<sub>2</sub>)

Dado el hecho de que la conducción iónica del material a una temperatura determinada es un factor importante para el proceso de captura, una nueva composición de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, esta vez añadiendo 5% en peso de un conocido conductor iónico: óxido de cerio (ceria, CeO<sub>2</sub>), fue analizada termogravimétricamente utilizando las siguientes presiones parciales:  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 0.95/0.05$  y  $0.2/0.05$ .

La Figura 3.12 muestra los análisis termogravimétricos realizados para la composición con CeO<sub>2</sub> y son comparados con el gráfico de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> usando  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 0.95/0.05$ . Es notorio el efecto del CeO<sub>2</sub>, ya sea bajo una atmósfera saturada ( $P_{\text{CO}_2} = 0.95$ ) o bajo una presión parcial de CO<sub>2</sub> ( $P_{\text{CO}_2} = 0.2$ ), en presencia de O<sub>2</sub> ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ).

Los experimentos donde se utilizó Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con CeO<sub>2</sub> mostraron un desplazamiento en la temperatura a la que el proceso de quimisorción controlado por procesos difusivos es iniciada. En ambos experimentos se presentó una quimisorción superficial similar a la observada en el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro. Cuando la atmósfera se encuentra saturada de CO<sub>2</sub>, el material presentó un segundo incremento en peso a partir de 400°C, lo que representa una disminución de 200°C con respecto al Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro. Este hecho demuestra el efecto positivo del óxido de cerio al mejorar la difusión iónica de oxígeno en la superficie del material. En vez de necesitar 600°C para generar vacancias iónicas y que por consiguiente, la velocidad de captura se incremente; con la presencia de una pequeña cantidad de CeO<sub>2</sub> la difusión iónica desde el volumen de las partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es significativa desde 400°C. Esta

composición exhibe la misma tendencia que aquella en ausencia de  $\text{CeO}_2$  aunque la ganancia final en peso se ve reducida en parte por un menor porcentaje teórico de captura del material, el cual es debido a la nula capacidad del  $\text{CeO}_2$  para capturar  $\text{CO}_2$ .

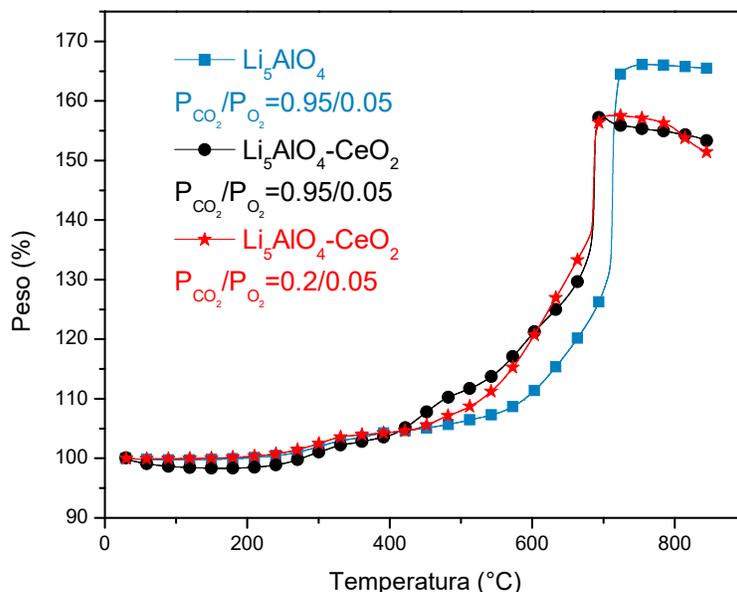


Figura 3.12. Análisis termogravimétricos dinámicos del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro con  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 0.95/0.05$  y dos composiciones con  $\text{CeO}_2$ , utilizando  $P_{\text{CO}_2} = 0.95$  ó  $0.2$  y  $P_{\text{O}_2} = 0.05$ .

Finalmente, incluso bajo una presión parcial de  $\text{CO}_2$  la captura se desarrolló de manera análoga que bajo una atmósfera saturada, tal como se comporta el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro. Utilizando esta presión parcial, el material también inició el segundo proceso de quimisorción a partir de  $400^\circ\text{C}$ , variando ligeramente la cinética de la reacción entre  $400$  y  $550^\circ\text{C}$ ; a partir de ese punto la cinética de reacción se igualó y las ganancias en peso obtenidas para cada composición son muy similares.

### 3.1.8 Conclusiones de la sección

El aluminato de pentalitio fue sintetizado vía reacción de estado sólido y utilizado para evaluar el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  variando las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  a través de experimentos termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. Inicialmente, el uso de distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$  entre  $0.1$  y  $1.0$ ) no mostró diferencias importantes durante la quimisorción dinámica de  $\text{CO}_2$ . Además, cualitativamente, la adición de oxígeno ( $P_{\text{O}_2}=0.05$ ) mejoró este proceso de quimisorción en cierto intervalo de temperaturas. Estos resultados fueron corroborados con los correspondientes análisis cinéticos usando un

modelo de doble exponencial, mostrando que la adición de oxígeno duplicó el valor de la constante de velocidad de reacción.

Con base en estos resultados, una mezcla de carbonatos alcalinos fue añadida al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  para modificar las condiciones difusivas gracias a la fusión de la mezcla eutéctica de carbonatos. La presencia de esta mezcla produjo que la captura de  $\text{CO}_2$  asociada a procesos difusivos apareciera a temperaturas menores (aproximadamente  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ). Adicionalmente, el análisis de la conductividad iónica del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  complementó este trabajo, a través de la determinación de la energía de activación del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Esta energía mostró un cambio en la conductividad iónica del material en alrededor  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual concuerda adecuadamente con los análisis termogravimétricos realizados. Finalmente, se estudió la modificación del material mediante la adición de un conductor iónico ( $\text{CeO}_2$ ). La quimisorción de  $\text{CO}_2$  se incrementó a menor temperatura (aprox  $50\text{ }^\circ\text{C}$  menos); debido a que la movilidad iónica de oxígeno fue modificada.

## 3.2 Oxidación de monóxido de carbono y captura de CO<sub>2</sub>

### 3.2.1 Caracterización de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>-NiO-5 y Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>-NiO-10

La Figura 3.12 muestra los patrones de difracción del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y dos muestras del mismo Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> a las que se añadieron distintas cantidades de óxido de níquel (NiO) antes de efectuar la síntesis, con el objetivo de incorporar partículas dispersas de NiO en la matriz del material, siendo conocido el efecto positivo de este óxido en la oxidación de CO. El primer patrón de difracción (Figura 3.13-A) concuerda con la tarjeta 01-070-0432 de la base JCPDS, el cual corresponde a β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, con presencia de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en pequeñas cantidades, tal cual fue visto en la sección anterior.

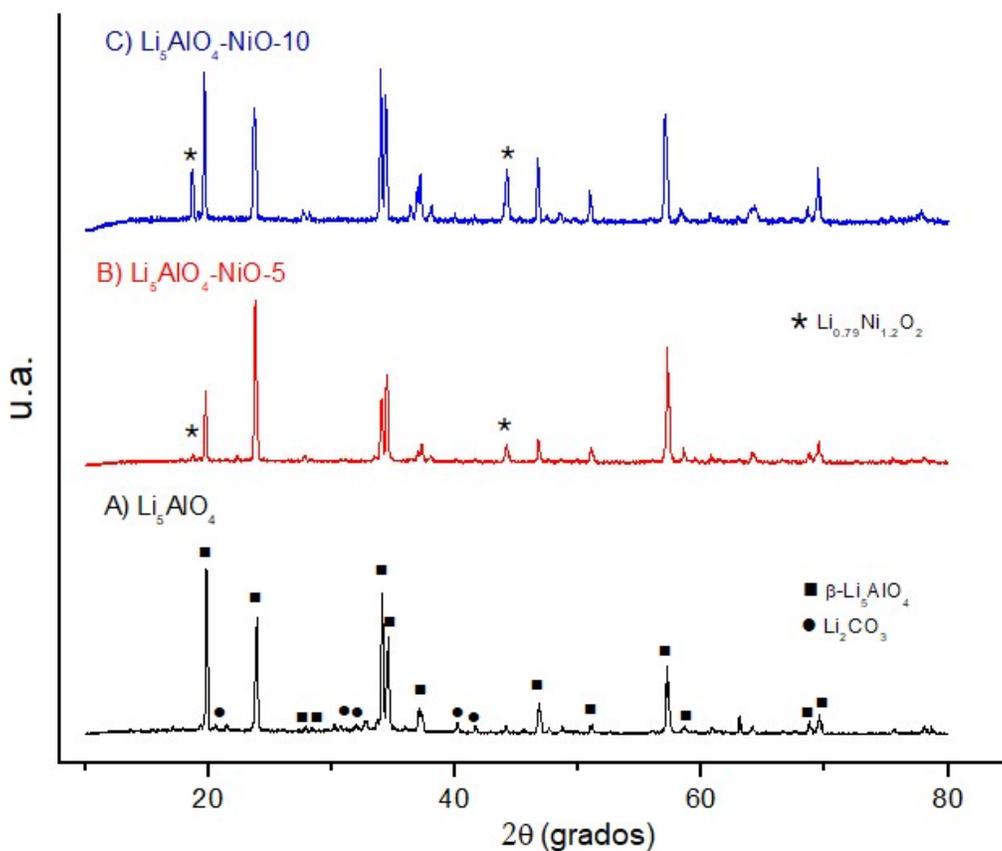


Figura 3.13. Patrones de difracción de rayos X de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (A) y dos muestras con distintas cantidades añadidas de óxido de níquel: NiO-5 (B) y NiO-10 (C).

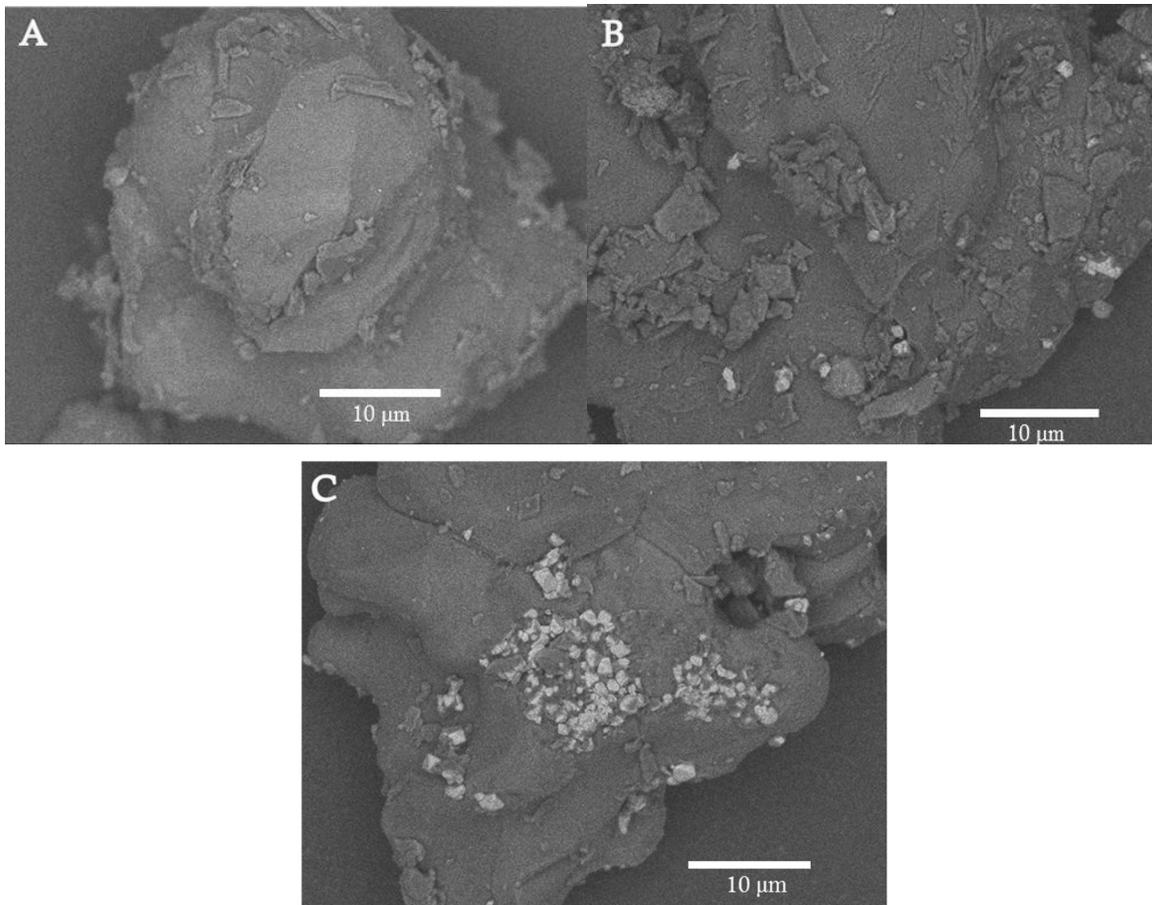
Las Figuras 3.13-B y 3.13-C corresponden a las muestras con 5% (NiO-5) y 10% en peso de NiO (NiO-10) respectivamente, donde los mismos picos de difracción correspondientes a β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> son identificados, más es importante notar que las intensidades relativas en

algunos picos de NiO-5 cambiaron. Mientras que el  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> tiene el pico con mayor intensidad a 19.8° en escala 2 $\theta$ , en la muestra NiO-5 la intensidad relativa de este pico disminuyó y el pico localizado en 24.0° presentó la mayor intensidad. Esto significa que la adición de pequeñas cantidades de óxido de níquel a la muestra provocó un crecimiento preferencial del correspondiente plano en cuestión o que hay un mayor número de átomos en dicho plano. Sin embargo, este efecto no se observó en la muestra NiO-10, la cual presenta intensidades relativas en los picos del patrón de difracción comparables con aquellas del  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro. Estas diferencias estructurales serán retomadas y discutidas más adelante en esta sección.

Por otro lado, la adición de NiO produjo la formación de una nueva fase de niquelato de litio (Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.2</sub>O<sub>2</sub>), que ajusta con la tarjeta 01-089-3602 y cuyos picos son más intensos en la muestra con 10% en peso de NiO, como es de esperarse. La presencia de este niquelato de litio podría catalizar la oxidación de CO al ser una especie donadora de electrones, a través de la reducción de los átomos de níquel. Además, en un trabajo previo se estudió la captura de CO<sub>2</sub> en niquelato de litio, encontrándose es capaz de quimisorber CO<sub>2</sub> y gracias a esto podría incrementar la difusión de oxígeno en el material gracias a la formación de vacancias atómicas de oxígeno cuando reacciona con dióxido de carbono.<sup>109</sup>

Adicionalmente a los análisis por DRX, estas muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido usando electrones retrodispersados con el fin de distinguir fases con distinta composición química. A partir de estas imágenes es posible observar conglomerados de partículas poliédricas con tamaño que varía entre 20 y 70 micrómetros ( $\mu$ m), las cuales corresponden a partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

La Figura 3.13-A muestra únicamente la presencia de partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con las características previamente mencionadas. En contraste, en la Figura 3.13-B, que corresponde a la muestra NiO-5, se observa la formación de pequeñas partículas dispersas en la superficie de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, las cuales tienen un tamaño promedio de alrededor de 1  $\mu$ m. Estas partículas fueron identificadas como Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.2</sub>O<sub>2</sub> debido a los distintos números atómicos promedio ( $\bar{Z}$ ); Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.2</sub>O<sub>2</sub> aparece como la fase más brillante ( $\bar{Z}$ =13), mientras que Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es la fase más oscura ( $\bar{Z}$ =6). Finalmente, la Figura 3.13-C muestra la micrografía de la muestra NiO-10 y en ella se observa una mayor cantidad de partículas de Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.2</sub>O<sub>2</sub>, que a la vez presentan un mayor tamaño, entre 1 y 5  $\mu$ m, con la formación de algunos aglomerados de partículas.



*Figura 3.14. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de  $Li_5AlO_4$  (A), NiO-5 (B) y NiO-10 (C)*

Para finalizar la caracterización de las muestras sintetizadas, algunas propiedades microestructurales fueron evaluadas a través de experimentos de adsorción de  $N_2$  y se muestran en la Figura 3.15. Las tres muestras presentan isothermas del tipo II, correspondiendo a sólidos no porosos. Además, los resultados fueron ajustados al modelo BET obteniendo valores de área superficial específica cercanos a  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  para cada una de ellas. Estos valores permiten concluir que las propiedades microestructurales de las muestras no son un factor relevante para los procesos químicos a ser estudiados.

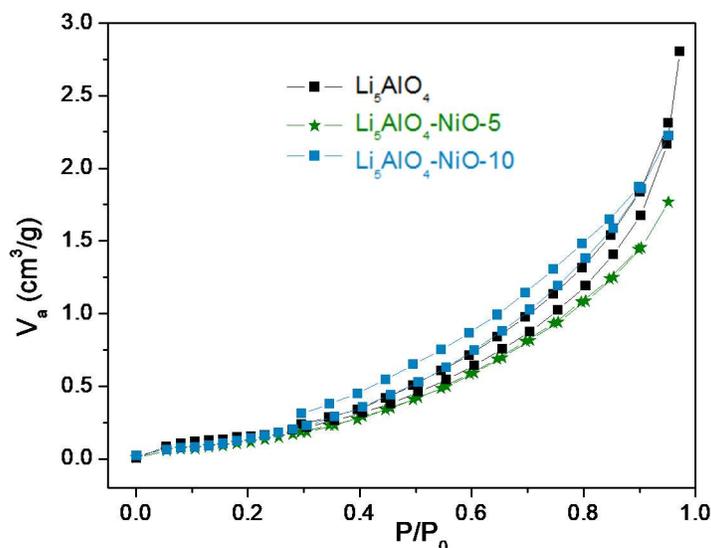


Figura 3.15. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de  $Li_5AlO_4$  y las composiciones con  $NiO$ .

### 3.2.2. Experimentos de conversión de CO en presencia de oxígeno

Una vez realizada la caracterización de las muestras, inicialmente la reactividad de  $Li_5AlO_4$  con CO y  $O_2$  fue evaluada en un reactor catalítico de flujo continuo acoplado a un cromatógrafo de gases usando 3 mL de cada gas y usando  $N_2$  como gas de balance hasta alcanzar 60 mL. Estos experimentos fueron llevados a cabo desde 30 hasta 850 °C con el fin de conocer el comportamiento de cada una de las muestras bajo estas condiciones. La Figura 3.16 presenta las distintas concentraciones gaseosas en forma de la conversión de CO y  $O_2$  (3.16-A y 3.16-B) y producción de  $CO_2$  (3.16-C) para cada una de las muestras en función de la temperatura. Las ecuaciones 10 y 11 definen como se calcula la conversión de CO y la producción de  $CO_2$ , respectivamente. La conversión de  $O_2$  fue calculada de forma análoga a la conversión de CO.

$$\text{Conversión de CO (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Concentración final CO}}{\text{Concentración inicial CO}}\right) \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Producción de } CO_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Concentración final } CO_2}{\text{Concentración inicial CO}} \times 100 \quad (11)$$

Inicialmente para el caso de  $Li_5AlO_4$ , una primera etapa de conversión de CO inició alrededor de 350 °C, siendo gradualmente incrementada hasta 450°C. Después, un segundo proceso de conversión es observado entre 500 y 720 °C. A esta temperatura, la conversión de CO tuvo una disminución ya que ésta es la temperatura de descomposición

de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , aumentando la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la mezcla gaseosa, lo que provocó un desplazamiento en el equilibrio químico de la reacción de oxidación. Finalmente a temperaturas mayores a  $780\text{ }^\circ\text{C}$ , la energía térmica es suficiente para que la conversión sea reactivada alcanzando valores cercanos a una conversión total de CO.

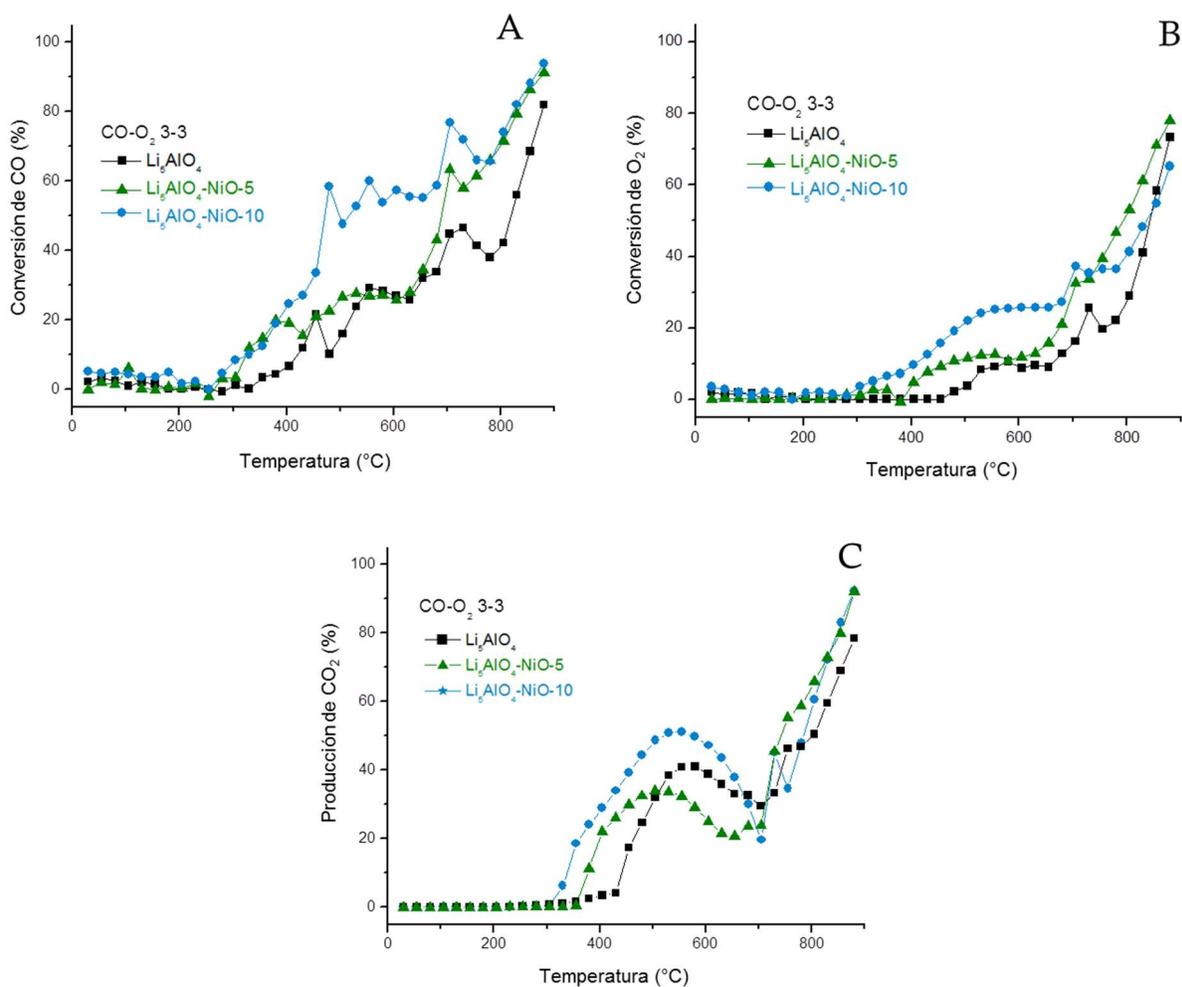
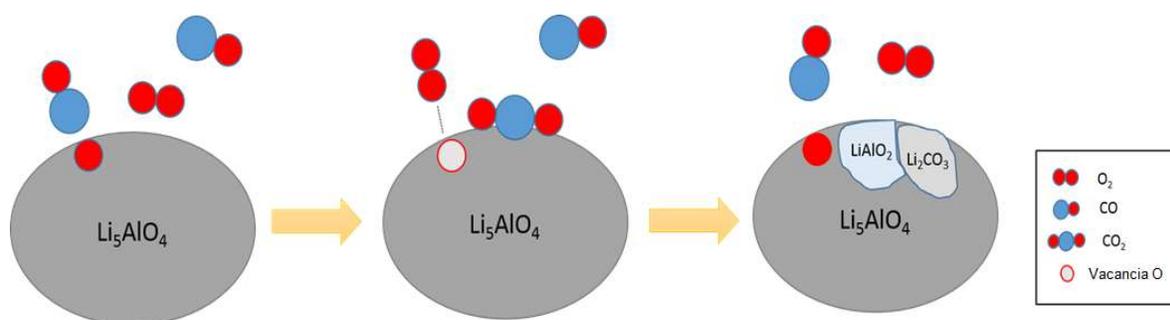
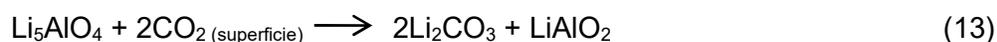


Figura 3.16. Concentraciones gaseosas en función de la temperatura. Conversión de CO (A), conversión de  $\text{O}_2$  (B) y producción de  $\text{CO}_2$  (C).

Con respecto a estos resultados es importante destacar que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  llevó a cabo la reacción de oxidación de CO a pesar de no contar con algún centro metálico reducible, tal y como sucede cuando se emplean óxidos de elementos de transición. La razón por la que esto sucedió es que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puede ceder átomos de oxígeno presentes en su superficie, de la misma manera como fue visto en la sección de captura de  $\text{CO}_2$ .

Una vez que estos átomos de oxígeno reaccionaron con CO formando CO<sub>2</sub>, se crean vacancias atómicas en la superficie del material y las moléculas de oxígeno presentes en la mezcla gaseosa pueden ser adsorbidas y disociadas, contando de esta forma con nuevos átomos de oxígeno disponibles para oxidar el monóxido de carbono. Al mismo tiempo, los átomos de oxígeno provenientes del volumen del material pueden difundir hacia la superficie cuando la temperatura es mayor que 500°C. Posteriormente, el CO<sub>2</sub> producido es capturado por el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> realizando de esta forma un doble proceso: oxidación y captura.

Las reacciones 12 y 13 describen el mecanismo de conversión de CO a CO<sub>2</sub> y su subsecuente captura por Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> produciendo dos fases secundarias: aluminato de litio (LiAlO<sub>2</sub>) y carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Adicionalmente, la Figura 3.17 esquematiza este mecanismo de reacción en dos pasos sucesivos.



*Figura 3.17. Esquema de reacción para el mecanismo de oxidación-captura sobre Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. En un primer paso se oxida el CO y produce CO<sub>2</sub> que puede ser adsorbido en la superficie del material, en un segundo paso este CO<sub>2</sub> puede ser capturado produciendo fases secundarias.*

En este punto es adecuado mencionar que la reacción de oxidación de CO es una reacción homogénea, es decir, que se lleva a cabo en fase gaseosa sin la necesidad de que algún sólido esté involucrado en la misma. La Figura 3.18 muestra la conversión de CO y O<sub>2</sub>, además de la producción de CO<sub>2</sub>, en ausencia del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. La conversión en presencia del material (Figura 3.17) muestra una tendencia similar a la observada en ausencia del mismo. Sin embargo, después de 600 °C la oxidación es incrementada en mayor medida cuando hay Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> en contacto con la mezcla de reacción. Este hecho corrobora un efecto benéfico del material, incrementando la velocidad de formación de moléculas de CO<sub>2</sub>.

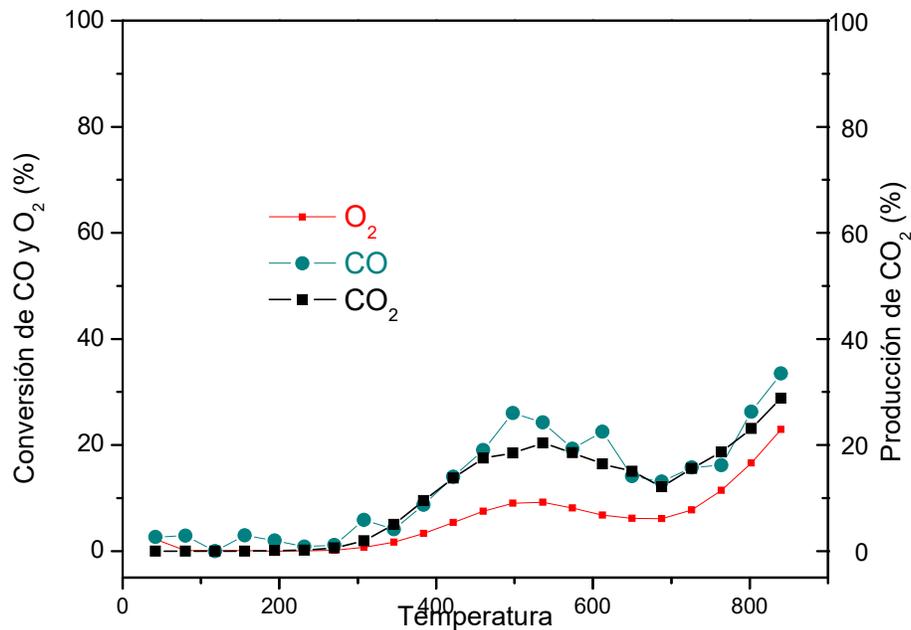


Figura 3.18. Concentraciones gaseosas en función de la temperatura en ausencia de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ : conversión de CO, conversión de  $\text{O}_2$  y producción de  $\text{CO}_2$ .

Continuando con los resultados de la muestra NiO-5, el primer proceso de conversión tomó lugar entre 250 y 380°C y el segundo entre 430 y 720°C, mostrando una mayor conversión después de 700°C que aquella observada en la muestra pura de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Finalmente, la muestra NiO-10 exhibió un comportamiento similar que NiO-5, iniciando la conversión de CO a 250°C, la cual fue rápidamente incrementada hasta 480°C, temperatura a la que se alcanzó una conversión mayor al 50 %, efecto de un mayor contenido de la fase de niquelato de litio. Después de este punto, la conversión se mantuvo con valores muy cercanos hasta alcanzar la temperatura de descomposición del carbonato de litio y el incremento posterior, ambos vistos en ambas muestras que contienen níquel. En conclusión, la presencia de Ni en las muestras mejoró la conversión de CO y desplazó el proceso hacia temperaturas menores (dependiendo del contenido de Ni).

Continuando con los otros gases analizados, se tiene el caso de la conversión de  $\text{O}_2$ . Este gas mostró un comportamiento similar al observado con CO, siendo la conversión mejorada en las muestras que contienen níquel. Esto se aprecia a través de una mayor conversión que inicia desde 300°C en las muestras que contienen níquel, mientras que en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro la conversión comienza a temperaturas alrededor de 450°C. A su vez, esta conversión es mejorada con mayor cantidad de la fase de niquelato de litio. Además, el  $\text{O}_2$  fue consumido en grandes cantidades por encima de los 750°C.

Para finalizar con esta Figura, la producción de  $\text{CO}_2$  (Figura 3.16-C) mostró dos etapas distintas para las tres muestras. En primer lugar, el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presentó un incremento en la concentración de  $\text{CO}_2$  a  $430^\circ\text{C}$  alcanzando un máximo alrededor de  $580^\circ\text{C}$ , seguido por una disminución en el  $\text{CO}_2$  detectado. Esta disminución en el intervalo de temperatura comprendido entre  $580$  y  $710^\circ\text{C}$  ocurre debido a que el material incrementa su capacidad de quimisorber el  $\text{CO}_2$  que ha sido producido en el proceso de oxidación. Una vez que el  $\text{CO}$  es transformado a  $\text{CO}_2$ , éste puede ser capturado por cerámicos alcalinos, como es el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . De esta forma, parte del  $\text{CO}_2$  producido por la reacción de oxidación a temperaturas menores de  $700^\circ\text{C}$  es capturado por el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y el resto es detectado por el cromatógrafo de gases. A este intervalo le sigue un segundo incremento observado a partir de  $710^\circ\text{C}$ , el cual es causado por la ya mencionada descomposición de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en adición al  $\text{CO}_2$  producido por la conversión sobre el material, y que no es quimisorbido. Por lo que los valores referentes a la producción de  $\text{CO}_2$  y que son presentados en el gráfico no son totalmente ciertos a  $T \leq 700^\circ\text{C}$ .

La muestra NiO-5 exhibió un primer incremento a  $350^\circ\text{C}$  con un máximo a  $510^\circ\text{C}$ , lo cual implica una disminución con respecto a las temperaturas observadas en el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro para esta primera etapa de producción de  $\text{CO}_2$ . Posteriormente, el segundo incremento fue observado a  $710^\circ\text{C}$  de nuevo, para esta etapa la presencia de Ni no modificó la temperatura, ya que esta etapa fue atribuida al momento en que el aluminato de litio dejó de capturar  $\text{CO}_2$ . Finalmente, el  $\text{CO}_2$  producido en la muestra NiO-10 mostró una primera etapa de producción a  $300^\circ\text{C}$  con un máximo a  $550^\circ\text{C}$ , mientras que la segunda etapa fue observada nuevamente a  $710^\circ\text{C}$ . En este caso, el mayor contenido de Ni produjo una disminución mayor en la temperatura en que el  $\text{CO}_2$  aparece y el intervalo de temperaturas es mayor. En conclusión, y desde un punto de vista cualitativo, la presencia de Ni produce un incremento en la producción de  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas y modifica el intervalo de temperatura en el que este gas es producido.

Es necesario recordar que en los experimentos dinámicos no se llega a un equilibrio de reacción, por lo que estos sólo muestran la tendencia de las muestras en un intervalo de temperatura pero no reflejan su comportamiento químico real en una temperatura específica. Por lo tanto, y con el fin de entender de forma más completa estos procesos de conversión y producción, se realizaron experimentos isotérmicos adicionales en el reactor catalítico de flujo continuo desde  $350$  hasta  $750^\circ\text{C}$  (Figura 3.19). Esta figura muestra el

resumen de las concentraciones finales, expresadas en forma de conversión de CO, conversión de O<sub>2</sub> y producción de CO<sub>2</sub>, después de 180 minutos de duración del experimento para cada una de las muestras sintetizadas en función de la temperatura. Para cada uno de estos casos, un equilibrio aparente de reacción fue alcanzado al presentar valores de conversión constantes después de haber transcurrido algunos minutos.

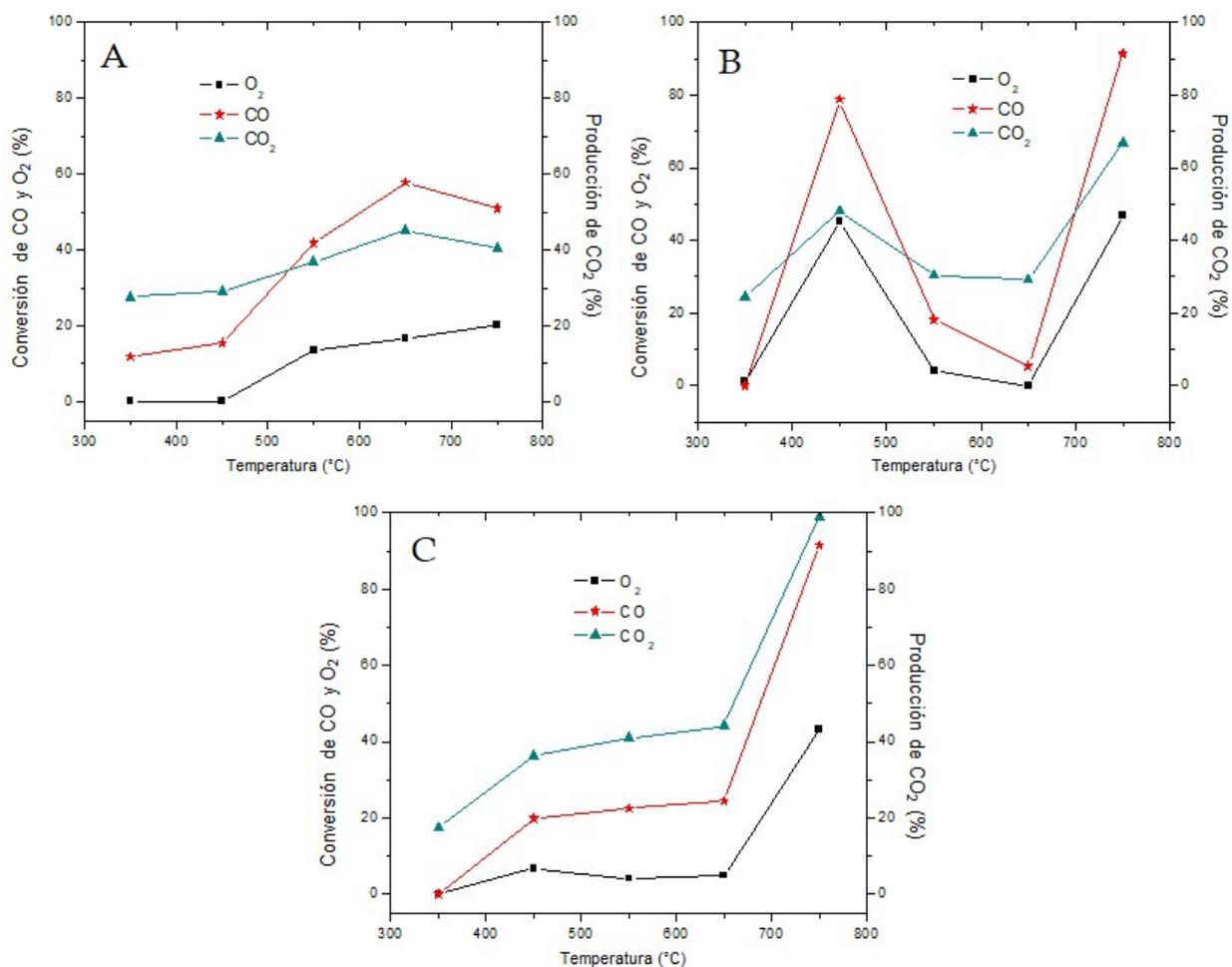


Figura 3.19. Conversión de CO, O<sub>2</sub> y producción de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. A)  $Li_5AlO_4$ , B) NiO-5 y C) NiO-10.

La Figura 3.19-A presenta las concentraciones gaseosas para el  $Li_5AlO_4$ . En primer lugar, la conversión de CO fue incrementada en función de la temperatura, alcanzando un máximo a 650°C con un 60 %. A 750°C se presentó una ligera reducción en la cantidad de CO convertido debida a la descomposición de  $Li_2CO_3$ , la cual limita la conversión al aumentar la cantidad de CO<sub>2</sub> dentro del reactor. A esta temperatura la captura de CO<sub>2</sub> es nula, mientras que a 650°C una buena parte de este gas producido fue capturado en el material,

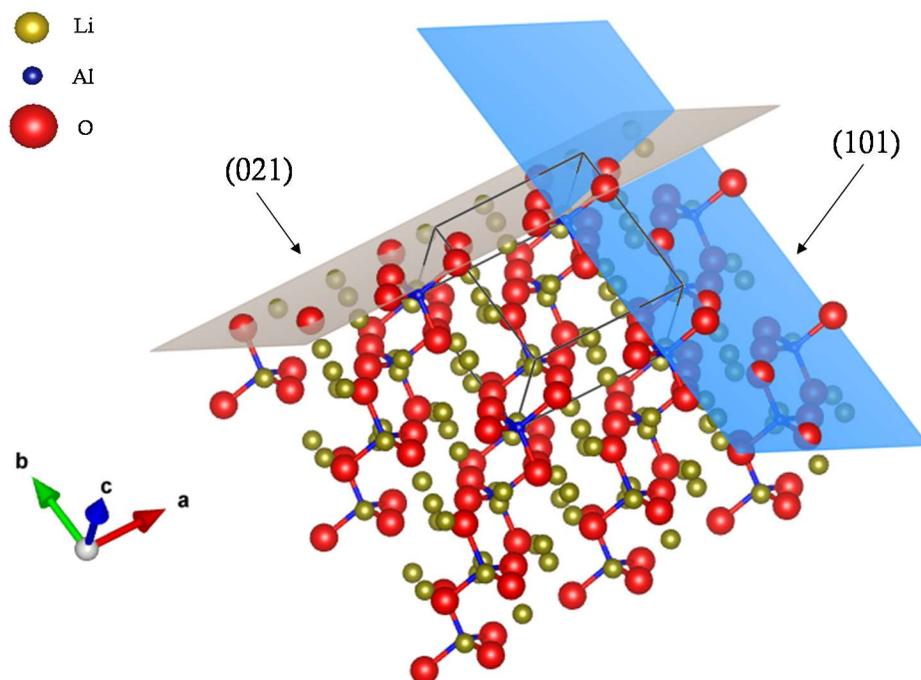
desplazando el equilibrio químico hacia mayor producción de  $\text{CO}_2$ , o bien, hacia mayor conversión de CO. Después, la conversión de  $\text{O}_2$  presentó un comportamiento similar siendo aumentada conforme la temperatura lo hace; en este punto cabe recordar que se suministró oxígeno en exceso con respecto al monóxido de carbono, por lo que la conversión en todos los casos es menor, aunque la tendencia es similar. Por último, la producción de  $\text{CO}_2$  concuerda con la conversión de CO, a medida que la temperatura fue incrementada la cantidad de  $\text{CO}_2$  producido fue mejorada; con la misma excepción a  $750^\circ\text{C}$ , producto del desplazamiento del equilibrio químico al aumentar la temperatura hasta ese punto.

Posteriormente, la Figura 3.19-B presenta los porcentajes de conversión y producción finales de las isotermas realizadas utilizando el NiO-5, donde algunas diferencias importantes pueden ser resaltadas. A  $350^\circ\text{C}$ , los reactivos se mantienen prácticamente intactos, con ligeras conversiones de CO y  $\text{O}_2$ . Sin embargo a  $450^\circ\text{C}$  la conversión de CO alcanza valores por encima del 80 %, en gran contraste con la conversión observada a la misma temperatura en el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , que no llegó al 20 %. En este caso, la fase de niquelato de litio presente en la muestra funcionó como donador de oxígeno, cambiando su estado de oxidación de  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ . Existen diversos trabajos reportados en los que el  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ha sido utilizado para llevar a cabo la conversión de CO, además de otras reacciones catalíticas, a través de la reducción del centro metálico.<sup>78,80,83</sup> De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, la adición de NiO a los reactivos dio como producto la fase  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$ , la cual contiene una mezcla de iones  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . Acorde a la estequiometría de la fase, la gran mayoría de estos átomos de níquel tienen un estado de oxidación 3+, aportando al material la capacidad de donar átomos de oxígeno para convertir CO a  $\text{CO}_2$ . Además, el aluminato de litio puede oxidar CO por sí mismo al contar con iones oxígeno presentes en su superficie, en adición a su capacidad para adsorber  $\text{O}_2$  y disociarlo. Por tanto, en esta muestra se cuenta con un efecto sinérgico entre las fases de niquelato y aluminato para mover átomos de oxígeno a medida que éstos se utilizan para oxidar moléculas de CO en la superficie del material.

Al mismo tiempo, es necesario recordar que existen algunas diferencias entre los patrones de difracción de las muestras sintetizadas, en particular con la muestra NiO-5. Anteriormente (Figura 3.12), se mencionó que algunos picos de difracción de rayos X de las muestras con níquel mostraron cambios en las intensidades relativas, en particular, los picos localizados en 24 y  $34.5^\circ$  aparecieron con mayor intensidad en esta muestra y

fueron identificados pertenecientes a los planos (101) y (021), respectivamente. Estos planos fueron resaltados en la red cristalina del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y son mostrados en la Figura 3.20.

El plano (101) tiene presencia de átomos de oxígeno y el plano (021) contiene tanto átomos de oxígeno como átomos de litio. Consecuentemente, el NiO-5 debe poseer un



*Figura 3.20. Representación de la supercelda cristalina de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  ( $3 \times 3 \times 3$ ), en ella se muestran los planos cristalográficos que exhibieron cambios significativos en la muestra NiO-5 por un posible contenido atómico mayor.*

mayor crecimiento preferencial de estos planos cristalinos con respecto al aluminato de litio puro y a NiO-10, lo cual conlleva a una mayor reactividad. Asimismo, es posible que el tratamiento térmico durante la síntesis lleve a la formación de un mayor número de vacancias atómicas en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y el NiO-10, debido a la pérdida de átomos de oxígeno y litio por efecto de las altas temperaturas durante la síntesis. Todas estas razones en conjunto permiten puntualizar que a esta temperatura particular ( $450^\circ\text{C}$ ), se logró una alta conversión de CO por el efecto sinérgico de las fases presentes en el material.

Sin embargo, a  $550$  y  $650^\circ\text{C}$  este efecto dejó de ser observado y la conversión fue reducida a valores más bajos que los observados para el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro. Esto es debido a que la carbonatación del material no es importante a  $450^\circ\text{C}$  pero después de  $500^\circ\text{C}$  si lo es. La presencia de estos productos de reacción disminuye la cantidad de sitios activos donde el

CO pueda reaccionar con  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  o con  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$ , dando como resultado una conversión menor de CO. Por último, la conversión a  $750^\circ\text{C}$  fue incrementada de nuevo, con mejores resultados que la muestra pura. Esto es explicado con una mayor actividad del niquelato de litio para llevar a cabo la reacción de oxidación con el incremento de la temperatura y con la ausencia del carbonato alcalino bloqueando la superficie activa del material.

Con respecto a la conversión de  $\text{O}_2$ , la tendencia nuevamente fue similar a la observada para CO. El material adsorbe el oxígeno presente en la mezcla gaseosa una vez que se ha realizado la conversión de CO, por lo que esta adsorción es altamente dependiente de la cantidad de CO convertido. De igual forma, la cantidad de  $\text{CO}_2$  producido depende de la conversión de CO y obedece una tendencia semejante, mostrando ligeras variaciones acorde a la cantidad que puede ser capturada por el material. En comparación con la muestra de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro, el NiO-5 debería capturar una menor cantidad ya que el niquelato de litio tiene una menor capacidad teórica de captura y su presencia superficial impide que el aluminato de litio reaccione con  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, la muestra NiO-10 (Figura 3.19-C) presentó un comportamiento análogo al del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro con un aumento en la conversión de CO a medida que la temperatura fue incrementada aunque con valores menores entre  $350$  y  $650^\circ\text{C}$ . A  $750^\circ\text{C}$ , la conversión fue mejorada gracias a la alta actividad de la fase de niquelato a altas temperaturas. En este caso parece que el contenido de niquelato de litio no favoreció la conversión de CO a un nivel superficial al estar bloqueando la interacción entre CO y el material. Comúnmente para este tipo de reacciones se busca que las partículas involucradas en los procesos catalíticos tengan tamaños pequeños y que presenten una buena dispersión. Recordando las micrografías en la Figura 3.14, el NiO-10 presenta partículas de  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$  con mayor tamaño que las presentes en NiO-5, además de algunos conglomerados de ellas. Un menor tamaño de estas partículas implica una mayor área superficial de contacto y con ello una mayor cantidad de sitios activos en la muestra. En conclusión, aunque se añada mayor cantidad de óxido de níquel durante la síntesis, no será benéfico si no se encuentra bien disperso en el material.

### **3.2.3. Caracterización de los productos de reacción de conversión de CO-quimisorción de $\text{CO}_2$**

Después de los experimentos isotérmicos (Figura 3.19), los polvos utilizados fueron caracterizados por DRX. La Figura 3.21 muestra los patrones de difracción de rayos X de

los productos de las isotermas de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Inicialmente, en las muestras tratadas a 350 y 450°C la fase original permanece casi intacta y sólo una ligera cantidad de los productos de carbonatación ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$ ) aparecieron, confirmando la mínima captura de  $\text{CO}_2$  a estas temperaturas. A 550°C, el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  que no reaccionó continua apareciendo pero parte del mismo sufrió una transformación de fase al polimorfo alfa ( $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ) debido a rearrreglos estructurales al adsorber oxígeno molecular una vez que los átomos de oxígeno presentes en el material fueron utilizados durante el proceso bifuncional de oxidación y captura. Esta evolución estructural fue más evidente a 650°C, donde el  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  es observado a través mayores intensidades relativas en sus picos de difracción. Finalmente a 750°C el aluminato de litio no aparece y sólo los productos de reacción fueron observados. Se ha mencionado que a partir de 720°C la reacción de descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  comienza; sin embargo, a 750°C una ligera cantidad de este producto fue observada. Esto puede ser explicado mediante el hecho de que el equilibrio de reacción no se encuentra totalmente desplazado hacia la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ , para lograr una descomposición total sería necesario elevar la temperatura por encima de 800°C o dejar algún tiempo la muestra bajo calentamiento en una atmósfera libre de  $\text{CO}_2$ .

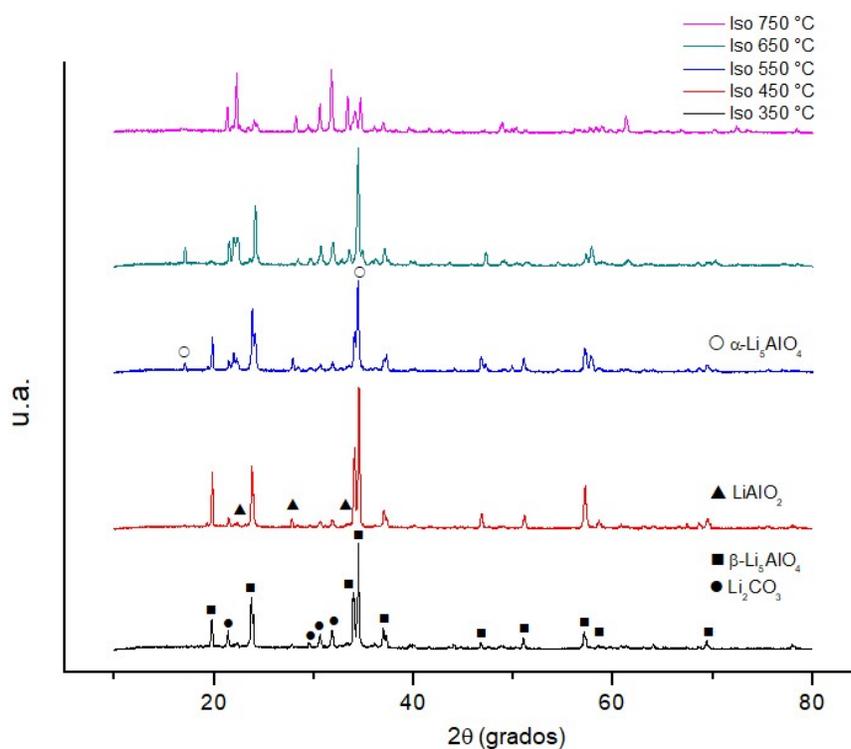


Figura 3.21. Patrones de DRX de los productos de los distintos experimentos isotérmicos de conversión de  $\text{CO}$  sobre el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

Posteriormente, la Figura 3.22 presenta los patrones de difracción de rayos X de los productos isotérmicos del NiO-5. Esta muestra exhibió un comportamiento similar que el observado en el caso previo, donde el aluminato de litio sin reaccionar apareció entre 350 y 650°C. Además, se manifestó una transformación de fase hacia el  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  a partir de 550°C y los productos de reacción fueron encontrados en cada una de las temperaturas estudiadas. El  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$  se mantuvo sin cambios entre 350 y 650°C pero a 750°C, donde la conversión de CO se vio incrementada en gran medida, un desplazamiento en sus reflexiones fue observado hacia ángulos  $2\theta$  menores. Este desplazamiento significa que el  $\text{Ni}^{3+}$  fue reducido a  $\text{Ni}^{2+}$ , produciendo una nueva fase de niquelato de litio ( $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ) cuya tarjeta JCPDS ajusta con estas nuevas reflexiones. Una vez que todos los átomos de oxígeno disponibles en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fueron usados para formar  $\text{CO}_2$ , y posteriormente  $\text{CO}_3^{2-}$ , la única fuente remanente de oxígeno es la fase de niquelato de litio, llevando a una reducción total de los átomos de níquel.

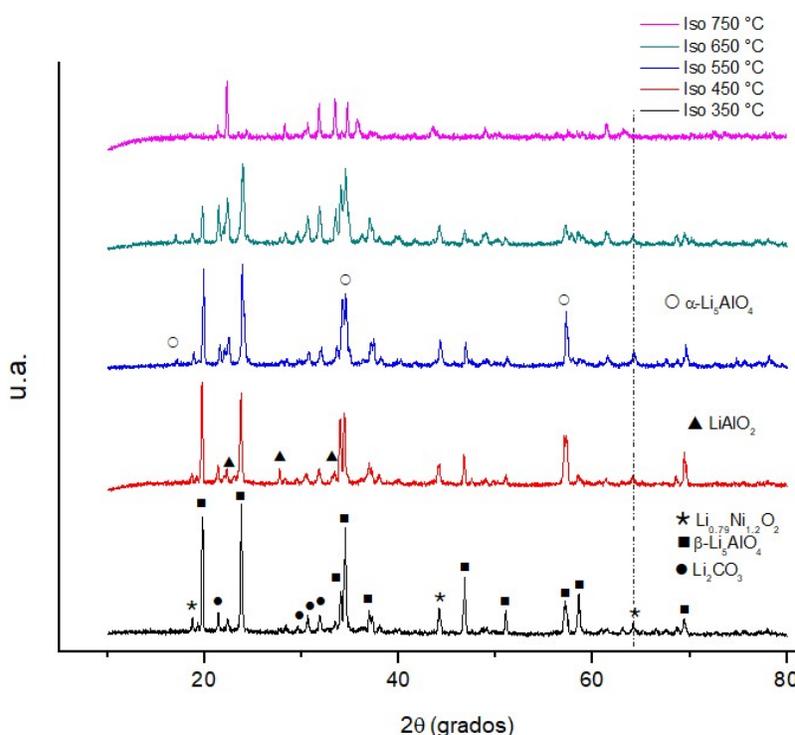


Figura 3.22. Patrones de DRX de los productos de los distintos experimentos isotérmicos de conversión de CO sobre el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ -NiO-5.

Con respecto a la muestra NiO-10, los datos de DRX no son mostrados debido a que la caracterización de sus productos isotérmicos mostró las mismas fases encontradas en el caso del NiO-5, incluyendo la transición de fase en el aluminato original, la formación de

productos de carbonatación por la captura de  $\text{CO}_2$  y el cambio de estado de oxidación en la fase de niquelato de litio a  $750^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4. Experimentos termogravimétricos de oxidación-captura

Con el fin de analizar y evidenciar la producción y consecuente quimisorción de  $\text{CO}_2$ , distintos análisis termogravimétricos fueron llevados a cabo. La Figura 3.23-A muestra los termogramas dinámicos del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y las muestras que contienen  $\text{NiO}$ , usando  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  en las mismas cantidades que en el reactor catalítico (3-3 mL) diluidos en  $\text{N}_2$ .

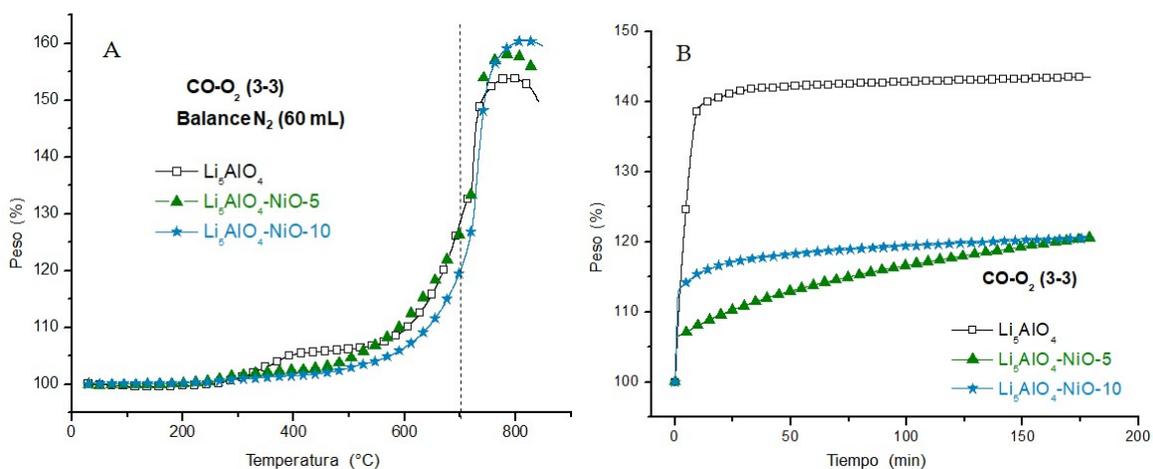


Figura 3.23. Termogramas dinámicos (A) e isotérmicos (B) en presencia de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  (3-3 mL) con  $\text{N}_2$  como gas de balance para el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{NiO-5}$  y  $\text{NiO-10}$ . La ganancia en peso observada para cada uno de ellos confirma la oxidación de  $\text{CO}$  y la subsecuente captura de  $\text{CO}_2$ .

Concerniente a la muestra de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , se ve un primer proceso de captura entre  $250$  y  $450^\circ\text{C}$ , atribuido a la captura superficial de  $\text{CO}_2$  con un 6% en peso. Posteriormente, existe un intervalo de temperatura en donde el peso no exhibe cambios evidentes; debido a la formación de los productos de carbonatación sobre el material, los cuales bloquean la superficie del material y evitan la reacción entre el monóxido de carbono o el dióxido de carbono producido y el aluminato de litio. Después, un segundo incremento en peso es observado iniciando a  $550^\circ\text{C}$  debido a la quimisorción en el volumen del material. A esta temperatura los átomos de litio y de oxígeno difunden desde el volumen hacia la superficie del material para continuar reaccionando con el  $\text{CO}$  y producir  $\text{CO}_2$  que pueda ser capturado a través de la reacción con los mismos iones que difundieron hacia la superficie. Este proceso presentó una ganancia en peso de alrededor de 50% en peso, lo cual significa que

el proceso simultaneo de oxidación-quimisorción en el volumen del material es más importante que el mismo proceso a nivel superficial. Finalmente, una disminución en peso es observada después de 750 °C debido a la descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  que fue capturado previamente. Estos procesos concuerdan con el comportamiento típico que presentan distintos cerámicos alcalinos en presencia de  $\text{CO}_2$  y confirman la reacción de oxidación de  $\text{CO}$  y la subsecuente quimisorción del  $\text{CO}_2$  producido.

En adición al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , las muestras NiO-5 y NiO-10 presentaron tendencias similares en sus respectivos termogramas pero la quimisorción superficial fue reducida en ambos casos debido a la presencia del niquelato de litio sobre la superficie de las partículas del aluminato de litio, el cual presenta una capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  mucho menor. Esta afirmación parte del hecho de que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  tiene un mayor contenido de litio que el  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$ ; en el caso del aluminato la relación entre los átomos de litio y los átomos metálicos es de 5 átomos de litio por cada átomo de aluminio (5Li:1Al), en tanto que para el niquelato esta relación es menor a 1 (0.79Li:1.2Ni). Acorde a estas relaciones numéricas el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  teóricamente puede capturar 2 moles de  $\text{CO}_2$  por cada mol de cerámico (ecuación 3) mientras que el  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$  sólo sería capaz de capturar cerca de 0.4 moles de  $\text{CO}_2$  por mol de cerámico, en caso de reaccionar en su totalidad (ecuación 14).



Sin embargo, en un trabajo previo realizado para conocer el comportamiento como material captor de  $\text{CO}_2$  del niquelato de litio, se encontró que esta fase solo reacciona parcialmente en función de la temperatura evolucionando hacia otras fases con distintas relaciones Li/Ni como el caso de  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ , en la que todos los átomos de níquel fueron reducidos a un estado de oxidación 2+. En este trabajo también fue observado que dentro de las temperaturas que fueron estudiadas, el material no superó el 50% de eficiencia con respecto al porcentaje teórico de captura de  $\text{CO}_2$ . En el caso particular de la quimisorción superficial de  $\text{CO}_2$ , sobre la cual se hace comparación en este punto, los valores obtenidos fueron demasiado pequeños.<sup>106</sup> Por tanto, en el intervalo de temperaturas donde sucede la captura superficial el  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$  no captura una cantidad relevante y bloquea la superficie del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  evitando que esta fase reaccione con  $\text{CO}_2$ .

Posteriormente, las muestras que contienen níquel presentan un incremento en peso a partir de 450°C, siendo este efecto más marcado en la muestra NiO-5. Esta ganancia en peso es atribuible a la captura en el volumen de la partícula a través de procesos difusivos. Ante la

reducción de la carbonatación superficial que exhiben estas muestras, el material presenta una capa externa de productos de reacción pequeña que no representa una gran barrera para la difusión atómica inter e intracristalina. En contraste, el aluminato de litio puro produjo una mayor cantidad de estos productos de reacción en este intervalo de temperaturas y una mayor cantidad de energía fue necesaria para alcanzar estos mismos procesos atómicos de difusión. Adicionalmente, fue visto que la conversión de CO en el caso del NiO-5 alcanzó valores altos a 450°C, produciendo de esta forma grandes cantidades de CO<sub>2</sub> para ser capturado. Finalmente, desde el punto de vista dinámico de estos experimentos, estas muestras con níquel alcanzan valores mayores de captura después de 700°C, al haber mostrado alta actividad de conversión de CO, lo que implica una alta producción de CO<sub>2</sub>.

Continuando con los experimentos isotérmicos realizados a 700°C para las tres muestras (Figura 3.23-B), el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> mostró un incremento de 43% en peso, un valor mucho mayor en comparación con la ganancia de 20% en peso en las muestras que contienen níquel. Esto es consecuencia del efecto del niquelato de litio obstruyendo la superficie del material y limitando la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado. No obstante, es importante tomar en cuenta que aunque en ambas muestras con contenido de níquel la ganancia en peso final fue la misma, la cinética de reacción es diferente entre las muestras. La velocidad de reacción fue mayor para NiO-10 llevando a cabo la mayor parte de la captura presentada en los primeros minutos del experimento, mientras que el NiO-5 necesitó 180 minutos para alcanzar la misma cantidad de dióxido de carbono capturado. A esta temperatura fue observado que la actividad de Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.2</sub>O<sub>2</sub> para llevar a cabo la reacción de oxidación de CO es incrementada; por tanto, una mayor cantidad de esta fase implica una producción de CO<sub>2</sub> con mayor rapidez y con mayor cantidad para ser capturado. En el caso del NiO-10, una vez que las fases secundarias de carbonatación fueron producidas sólo una cantidad limitada de CO<sub>2</sub> puede continuar siendo quimisorbida hasta alcanzar un equilibrio de reacción, reflejado con un peso constante. Por otro lado, el NiO-5 parece no haber llegado a un equilibrio aparente de reacción al finalizar el tiempo del experimento y es posible que capturara una cantidad adicional de CO<sub>2</sub> con el paso del tiempo, al contar con una mayor cantidad de la fase de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

### **3.2.5. Pruebas de oxidación de CO en ausencia de oxígeno en la mezcla gaseosa**

Se ha visto que la presencia de oxígeno en la mezcla gaseosa es de gran utilidad al interactuar con la superficie de las muestras estudiadas, siendo adsorbido y finalmente disociado en iones oxígeno que son utilizados para continuar con el proceso de oxidación

de CO. Sin embargo, es interesante conocer si estos materiales pueden convertir el CO a CO<sub>2</sub> incluso en ausencia de oxígeno en la mezcla gaseosa. Esta condición implica que el material debe ceder átomos de oxígeno estructurales y la reacción de oxidación se encuentra limitada por la cantidad de átomos de oxígeno disponibles en el material.

Inicialmente se realizaron experimentos dinámicos de temperatura y los resultados se muestran en la Figura 3.24-A. En ella se puede observar que para cada una de las tres composiciones estudiadas la conversión de CO tiene lugar en ausencia de una presión parcial de oxígeno. Esta conversión se hace evidente con una tendencia similar a los experimentos cuando se suministró oxígeno aunque los valores obtenidos desde un punto de vista cualitativo parecen ser menores, lo cual es atribuible a una cinética de sorción más lenta por la ausencia de oxígeno. La oxidación se hace presente a través de un primer proceso superficial que comienza antes de 400°C. Posteriormente, se observa la disminución en la conversión por la saturación de la capa superficial seguida de un nuevo incremento gracias a una mayor difusión iónica por efecto de la temperatura.

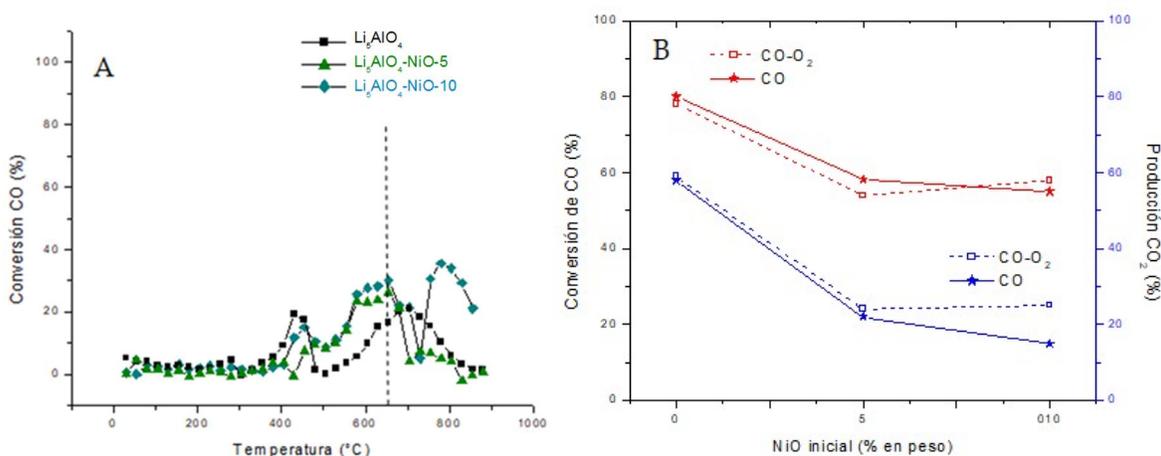


Figura 3.24. Experimentos dinámicos (A) realizados en el reactor catalítico para la conversión de CO en ausencia de O<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa. En el lado derecho (B) se observan las ganancias finales de diversos experimentos isotérmicos a 700 °C en función del contenido inicial de NiO.

Para profundizar en la forma como se lleva a cabo esta reacción, en la Figura 3.24-B se presenta el resumen de la conversión de CO y la producción de CO<sub>2</sub> para distintos experimentos isotérmicos a 650°C. Los valores presentados corresponden a los valores finales después de 180 minutos y se encuentran en función de la cantidad de NiO añadido durante la síntesis. Con fines de comparación, también se presentan los resultados para las

mismas isothermas en presencia de  $O_2$ . Es importante notar que no existen cambios relevantes con respecto al uso de oxígeno una vez que los sistemas alcanzan el equilibrio químico, cada una de las composiciones presenta valores de conversión y producción similares a los obtenidos previamente, suministrando una presión parcial de  $O_2$ . A esta temperatura existe captura de  $CO_2$ , aunque en pequeñas cantidades como fue visto en la sección 3.1; por tanto una buena parte del CO oxidado es relegado a la mezcla gaseosa y es detectado en este caso por el cromatógrafo de gases. Otro factor importante a ser notado es que la conversión y la producción presentaron mayores valores en el caso del el  $Li_5AlO_4$ ; esto es debido a que las partículas que contienen níquel presentan coeficientes de difusión iónica menores y bloquean la difusión inter e intracristalina de los iones provenientes del volumen del material.

### 3.2.6. Pruebas termogravimétricas de oxidación-captura en ausencia de oxígeno en la mezcla gaseosa

En forma análoga a los experimentos en presencia de oxígeno, el proceso de conversión-captura se monitoreó a través del aumento en el peso mediante experimentos dinámicos e isotérmicos en una balanza termogravimétrica. En la Figura 3.25 se observan los termogramas obtenidos utilizando 3 mL de CO con balance de  $N_2$  a 60 mL/min totales.

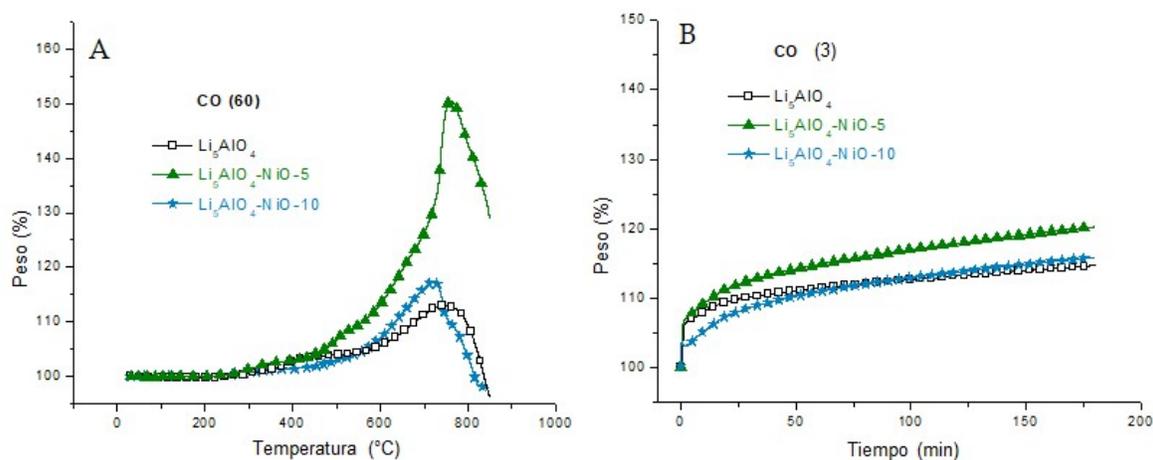


Figura 3.25. Experimentos termogravimétricos dinámicos (A) e isotérmicos a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (B) para la conversión de CO en ausencia de  $O_2$  en la mezcla gaseosa.

En primer lugar las muestras exhibieron comportamientos similares hasta  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , después de esa temperatura la muestra NiO-5 evidenció un aumento de peso mucho mayor que las otras dos muestras, lo cual indica que la fase de niquelato de litio presente en esta muestra ayudó en gran medida a llevar a cabo la conversión y la subsecuente quimisorción de  $CO_2$ .

La tendencia de este termograma es muy similar al caso en donde se agrega oxígeno a la mezcla gaseosa, por lo que en este caso la mayor dispersión que exhibió la fase del niquelato fue benéfica para mejorar la difusión de los átomos de oxígeno estructurales provenientes del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . La generación de vacancias atómicas por la liberación de átomos de oxígeno provenientes del niquelato de litio provoca que la difusión iónica en el cerámico se vea favorecida mientras que en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro la cinética con la que esta difusión ocurre es menor.

Este efecto cinético fue corroborado mediante experimentos isotérmicos a  $700^\circ\text{C}$  y son mostrados en la Figura 3.25-B. Cada una de las composiciones estudiadas no alcanzó un equilibrio aparente de reacción después de 180 minutos. Sin embargo, es notorio que en las muestras que contienen níquel el aumento de peso en función del tiempo es mayor que en el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro. Por otro lado, durante los primeros minutos de reacción el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y el NiO-5 capturaron cantidades similares, indicando que estas muestras tienen una superficie activa similar; una vez que el tiempo transcurrió la distinta cinética de difusión provocó existiera una diferencia entre el peso observado a la finalización de los experimentos. En el caso de NiO-10, los conglomerados de partículas superficiales provocan que la captura superficial se vea limitada aunque la cinética de reacción parece ser similar a la que exhibe el NiO-5.

### 3.2.7. Conclusiones de la sección

Los resultados presentados en esta sección indican el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  funciona como un material bifuncional, capaz de catalizar la oxidación de CO y llevar a cabo una subsecuente captura del  $\text{CO}_2$  producido. Cuando la temperatura se encuentra por debajo de  $500^\circ\text{C}$ , los procesos de difusión inter e intracristalinos en el volumen del material no son importantes; por tanto, la conversión de CO es limitada a la superficie del material sin obtener grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ . De igual forma, la temperatura no es suficiente para capturar el  $\text{CO}_2$  producido en gran medida. Por otro lado, sí la temperatura es mayor a  $500^\circ\text{C}$  la difusión de los átomos de litio y oxígeno estructurales se vuelve un factor relevante causando un incremento en la conversión de CO así como en la captura de  $\text{CO}_2$ .

Desde otra perspectiva, sí se añade NiO en pequeñas cantidades (5% en peso) durante la síntesis del material, éste induce cambios estructurales que incrementan el número de átomos que pueden reaccionar con el CO. Análogamente, por debajo de  $500^\circ\text{C}$  la conversión de CO es restringida a la superficie del material pero la presencia del  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$  superficial

formado durante la síntesis promueve la movilidad de oxígeno y una conversión mayor de CO puede ser lograda. Sin embargo, a  $T \geq 500^\circ\text{C}$  la conversión es disminuida por la presencia de las distintas fases producidas por la reacción de quimisorción, las cuales inhiben la actividad catalítica del niquelato de litio. En adición, cada una de estas fases secundarias presentan coeficientes de difusión menores, lo cual provoca una disminución en la cantidad de  $\text{CO}_2$  quimisorbido de forma superficial y es necesario elevar la temperatura para que los átomos estructurales en el material difundan y la reacción de captura continúe a través del volumen del material. Por consiguiente, es hasta temperaturas superiores a  $720^\circ\text{C}$  que la reacción de oxidación de CO se ve favorecida nuevamente, gracias a la descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , alcanzando valores de conversión cercanos al 100%. Finalmente, sí se añade una mayor cantidad de NiO (10% en peso), aquellos cambios estructurales que fueron benéficos no aparecen más y la conversión tiene un comportamiento similar a la muestra de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro. Aunque cabe destacar que la captura de  $\text{CO}_2$  es disminuida al ser limitada por la presencia de fases secundarias ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$ ), las cuales no capturan o capturan muy bajas cantidades de  $\text{CO}_2$ .

### 3.3 Permeación de CO<sub>2</sub> en membranas densas

En el primer capítulo se vio que además del uso de materiales para captura, existen diferentes rutas para la separación de CO<sub>2</sub>, siendo la permeación a través de membranas una de ellas. Las membranas operan en distintos intervalos de temperatura acorde al material del cual son fabricadas. Las conformadas por compuestos orgánicos o poliméricas se descomponen a la temperatura que se encuentran las mezclas de gases obtenidas en procesos de postcombustión por lo que es necesario enfriar el gas efluente. En contraste, existen membranas conformadas por óxidos metálicos que presentan una gran estabilidad térmica y pueden ser utilizadas a la salida de los gases de combustión, lo que representa un ahorro energético al eliminar la necesidad de enfriar el gas efluente.

Por otro lado, aun cuando en las secciones anteriores se estudió el comportamiento químico del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> en distintas mezclas gaseosas demostrando una gran reactividad con las moléculas de CO y CO<sub>2</sub>, sería complicado pensar en una membrana fabricada a partir de este material o de algún otro cerámico alcalino debido a los cambios volumétricos que exhiben al reaccionar con el CO<sub>2</sub>. Por tanto, se propone depositar una pequeña cantidad de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sobre una de las caras de un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> infiltrado con una mezcla de carbonatos. De esta forma el soporte brindará estabilidad mecánica a las partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y éstas incrementarán la reactividad superficial de la membrana ante un gas de alimentación con una presión parcial de CO<sub>2</sub>.

#### 3.3.1 Síntesis y caracterización de soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para la fabricación de soportes porosos en este trabajo, se utilizó una alúmina comercial cuya estructura coincidió con la fase gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta alúmina contaba con aproximadamente un 10% en peso moléculas de agua de hidratación, cantidad que fue determinada por estudios termogravimétricos. Por lo tanto, la muestra fue calentada a 400 °C para eliminar la presencia de agua dentro de la estructura cristalina y con ella se fabricaron soportes en forma de disco con un diámetro de 3.1 cm (~1.2 pulgadas). Estos discos fueron prensados en un dado metálico utilizando una presión de 10 kPa por 5 minutos.

Una vez obtenido uno de estos discos, se le realizó un análisis termomecánico con el fin de conocer los cambios dimensionales que exhibe en función de la temperatura. La Figura 3.26 muestra el porcentaje de la longitud final, el cual se refiere a la longitud inicial menos el gradiente de contracción, variando la temperatura desde 30 hasta 1400°C. En el intervalo

comprendido entre 30 y 1000°C no se observaron cambios significativos en la dimensión del soporte. La contracción comienza a aparecer después de esta temperatura y presenta dos distintas tendencias: la primera, entre 1000 y 1200°C, con una velocidad de contracción de mayor magnitud que en el caso de la segunda etapa, comprendida entre 1200 y 1400°C. Por consiguiente, a temperatura de 1000°C se inicia el proceso de sinterización debido a la cohesión entre partículas; de esta forma se reduce la fracción volumen de los poros del soporte y consecuentemente, se contrae el disco.

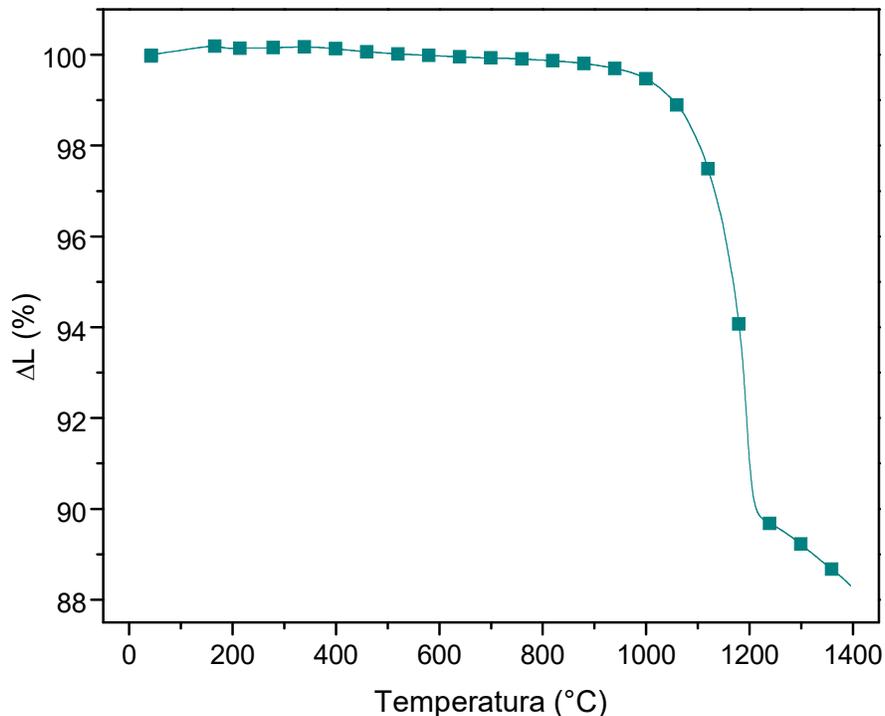


Figura 3.26. Curva de dilatación térmica de la muestra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La alúmina es un óxido complejo desde el punto de vista estructural con diversas fases metaestables tales como gamma (γ), delta (δ), eta (η) y theta (θ) alúmina, las cuales difieren en los sistemas cristalinos a los que sus estructuras pertenecen. Todas estas fases pueden ser eventualmente convertidas a la fase más estable, la alfa (α) alúmina, mediante tratamientos de sinterización controlados. La Figura 3.27 muestra un diagrama de fases de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportado por la oficina de patentes de los Estados Unidos, el cual presenta las distintas transiciones de fase que experimenta el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función de la temperatura<sup>110</sup>.

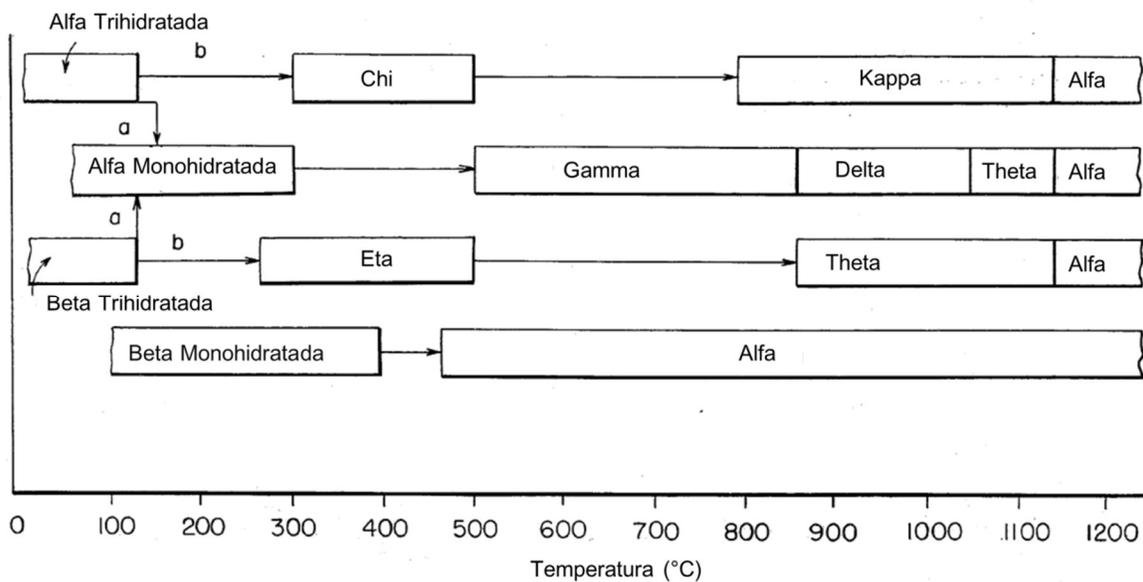


Figura 3.27. Diagrama de fases de  $Al_2O_3$ .<sup>107</sup>

Con base en la curva de dilatometría y la información ofrecida por el diagrama de fases, algunos soportes fueron sometidos a distintas temperaturas de sinterización, desde 900 hasta 1400°C. La Figura 3.28 muestra los patrones de DRX del soporte sin haber recibido un tratamiento térmico después del prensado, además de aquellos sinterizados a 900, 1000 y 1100°C. En ella se observan distintas transiciones de fase por efecto de la temperatura aplicada. En primer lugar la muestra original presenta una transición de gamma a delta cuando el soporte es sinterizado a 900°C por 10 horas. Posteriormente, una temperatura de sinterización de 1000°C provocó la aparición de la fase theta en compañía de la que es la fase mayoritaria desde 1100°C, la fase alfa. Esta fase alfa presenta un mayor grado de cristalinidad y continúa apareciendo en los soportes sinterizados a temperaturas mayores (datos no mostrados), sin mostrar presencia de alguna fase secundaria.

La aparición de la fase alfa explica el comportamiento observado en los cambios longitudinales de la muestra; las fases observadas por debajo de 1000°C presentan un grado de amorfismo mientras que en la fase alfa la cristalinidad se incrementa notablemente formándose cristales de mayor tamaño. Cuando se alcanza la temperatura necesaria para que la transición de fase suceda, la formación de nuevas partículas con una periodicidad de mayor orden conlleva una disminución en el volumen. Posteriormente, una vez que el material ha sido completamente transformado a la fase alfa, la sinterización dependerá únicamente de la cohesión entre partículas de  $\alpha-Al_2O_3$  y es por ello que la velocidad de

contracción disminuye a partir de 1200°C. Esta explicación se soporta mediante la determinación del área superficial de ambas fases, mientras que la muestra original ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tiene un valor de 174.3  $\text{m}^2/\text{g}$ , una vez que la fase alfa fue formada el área se redujo a sólo 11.7  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esto implica que el tamaño de partícula en la fase gamma tiene menor tamaño que las partículas en la fase alfa.

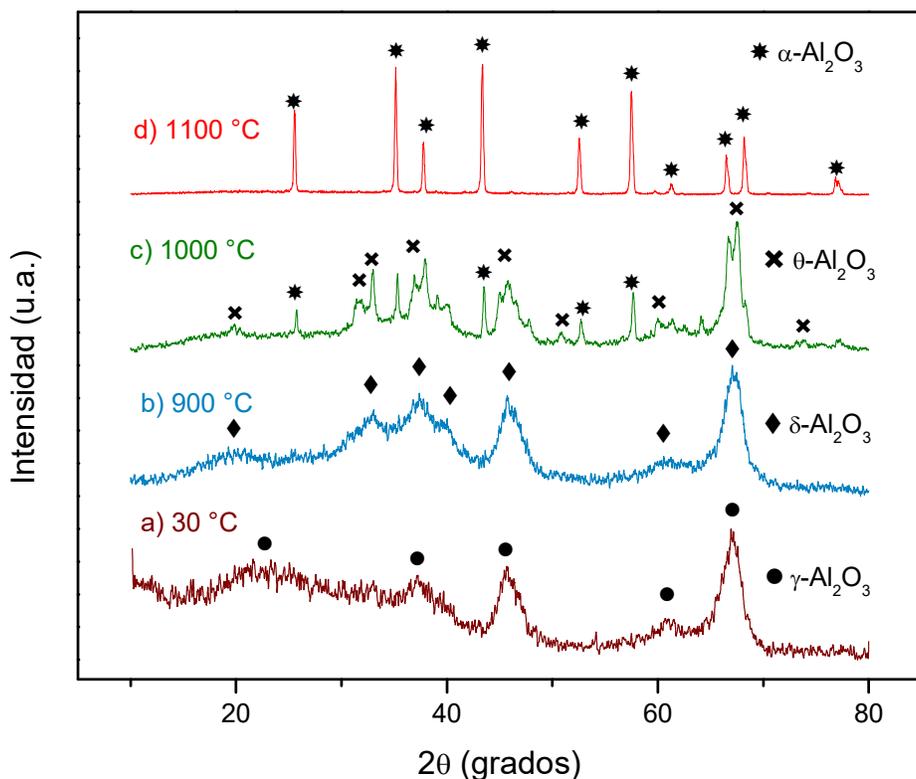


Figura 3.28. Patrones de DRX de los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en forma de disco tratados térmicamente a distintas temperaturas: 30, 900, 1000 y 1100°C. Se observan transiciones de fase por efecto de la temperatura.

### 3.3.2. Caracterización microestructural de los soportes

Un aspecto fundamental para el funcionamiento de este tipo de membranas es la porosidad de los soportes. Es importante determinar el porcentaje de porosidad con la que cuentan, el tamaño promedio de sus poros y la tortuosidad, debido a que la permeación de  $\text{CO}_2$ , una vez transformado a iones carbonato, se lleva a cabo a través de la mezcla de carbonatos fundidos que son infiltrados en los canales de poros a través del soporte. Una buena interconectividad de los poros permitirá que la difusión iónica se vea favorecida.

La porosidad abierta de los soportes de alúmina se calculó empleando el método de Arquímedes con nitrógeno líquido. La Ecuación 15 fue utilizada para determinar el porcentaje de porosidad de las muestras sinterizadas.

$$\varepsilon = \frac{W-D}{W-S} * 100 \quad (15)$$

En donde:

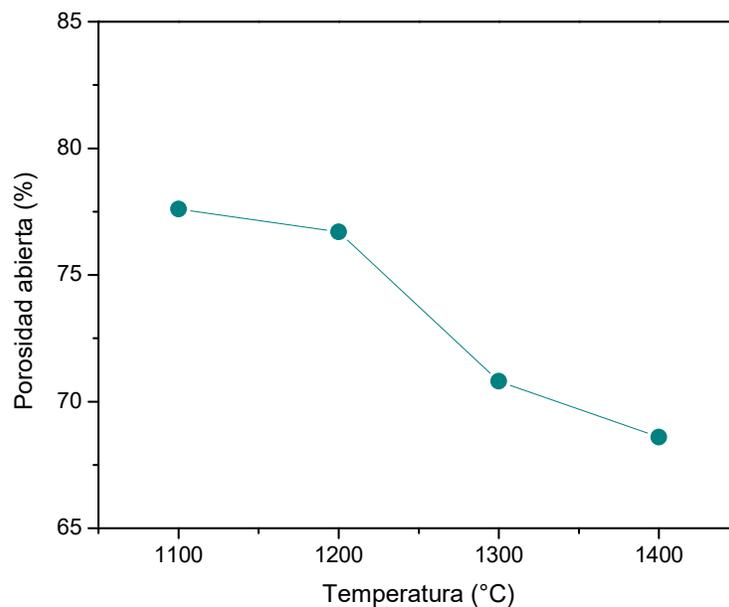
$\varepsilon$  es la porosidad abierta,

W es la masa al tiempo t=0 después de extraer la muestra del N<sub>2</sub> líquido,

D es la masa del soporte seco y

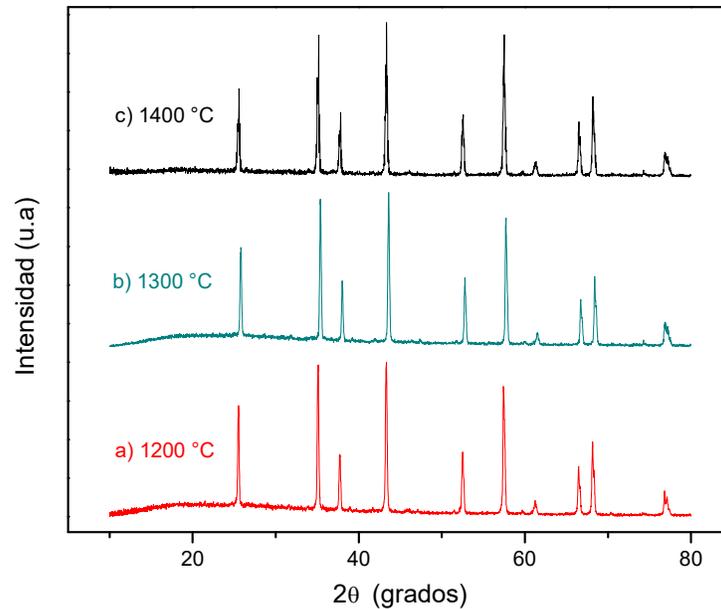
S es la masa del soporte sumergido

En la Figura 3.29 se observa el porcentaje de porosidad abierta para las muestras sinterizadas entre 1100 y 1400°C. A medida que la temperatura de sinterización aumenta la unión entre partículas también lo hace de tal forma que la fracción volumen de la porosidad del soporte se reduce. Sin embargo, el valor del porcentaje de porosidad se mantuvo alto dentro de las temperaturas estudiadas, siendo de 77.6 % a 1100°C disminuyendo hasta 68.6 % a 1400°C.



*Figura 3.29. Porcentaje de porosidad abierta de los soportes fabricados a partir de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

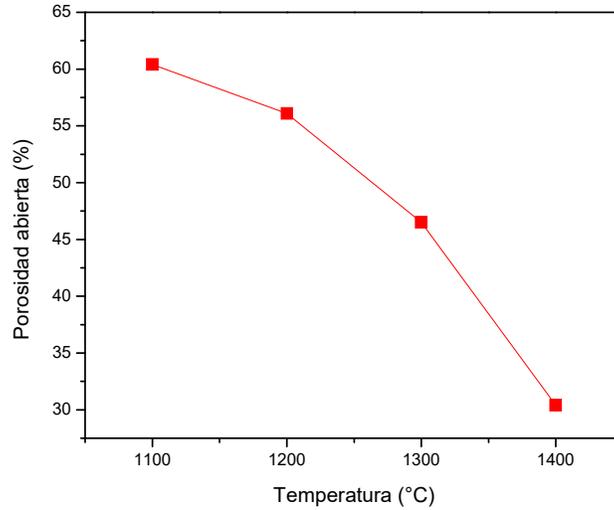
Sin embargo, la gran fracción volumen presente en estos soportes provocó baja estabilidad mecánica, provocando los soportes fueran frágiles y sin tener una buena cohesión en su totalidad. Por tanto, se fabricaron nuevos soportes utilizando una fase de alfa alúmina con menor área superficial específica. Estos fueron sinterizados a temperaturas de 1200, 1300 y 1400 °C y la Figura 3.30 muestra los patrones de DRX obtenidos. En ellos se observa una alta cristalinidad para cada uno de los soportes tratados térmicamente a distintas temperaturas.



*Figura 3.30. Patrones de DRX de los soportes de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados a distintas temperaturas.*

Estos soportes presentaron valores de porosidad menores a los observados en los soportes hechos a partir de la fase gamma: a 1100°C la porosidad se redujo a 60.4% mientras que a 1400°C alcanzó un valor de 35.4%. Estos valores de porosidad se presentan en la Figura 3.31.

A diferencia de los soportes fabricados a partir de la fase gamma, los fabricados a partir de la fase alfa presentaron una mejor sinterización, dejando atrás los problemas de fragilidad.



*Figura 3.31. Porcentaje de porosidad abierta en función de la temperatura de los soportes sinterizados a partir de alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

Posteriormente, el tamaño promedio de poro y el cociente porosidad ( $\epsilon$ ) entre tortuosidad ( $\tau$ ),  $(\epsilon/\tau)_p$ , fueron calculados por medio de experimentos de permeación de helio a través de un medio cerámico poroso (ecuación 16), la cual considera el efecto del flujo viscoso además de la difusión de Knudsen:

$$F = \alpha + \beta P_{ave} \quad (16)$$

Donde F es la permeación de helio,  $P_{ave}$  es la presión promedio a través de la membrana, la intersección y la pendiente están dadas por:

$$\alpha = 1.06 \left( \frac{\epsilon}{\tau} \right)_p \cdot \frac{r_p}{L\sqrt{RT}} \quad (17)$$

$$\beta = 0.125 \left( \frac{\epsilon}{\tau} \right)_p \cdot \frac{r_p}{L\mu RT} \quad (18)$$

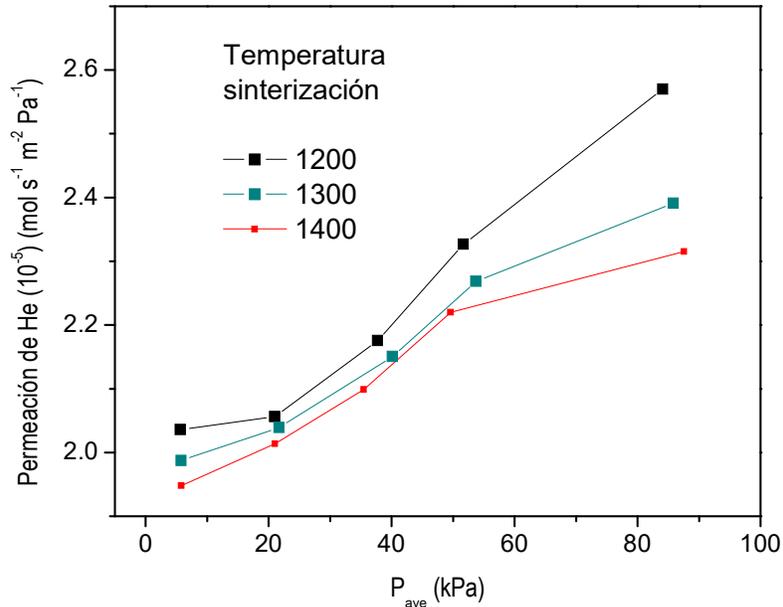
L es el espesor de la membrana (m), T es la temperatura (K), R es la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $\mu$  es la viscosidad del gas permeado ( $\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) y  $M_w$  es el peso molecular del gas permeado.

Utilizando las ecuaciones 17 y 18 se puede calcular el diámetro promedio de poro ( $d_p = 2r_p$ ) y el cociente de porosidad entre tortuosidad  $(\epsilon/\tau)_p$ .

$$d_p = 2 \left[ 8.47\mu \left( \frac{RT}{M_w} \right)^{1/2} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \right] \quad (19)$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p = \frac{\alpha^2 LM_w}{8.988\beta\mu} \quad (20)$$

Estos experimentos de permeación de He fueron realizados en los soportes sinterizados a 1200, 1300 y 1400°C, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en modo estacionario. Los gráficos de permeación de He en función de la presión promedio se muestran en la Figura 3.32, mientras que la Tabla 3.2 resume los resultados obtenidos a partir de las pruebas realizadas y los cálculos correspondientes.



*Figura 3.32. Permeación de He en modo estacionario a temperatura ambiente en función de la presión intermembranal de los soportes sinterizados a distintas temperaturas*

Analizando estos resultados se observa que la permeación de helio se incrementa en función de la porosidad del soporte, exhibiendo una mejor permeación para la muestra sinterizada a 1200 °C, aunque esta propiedades es muy cercana para cada una de las temperaturas estudiadas ( $\sim 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ). En cuanto al resto de los parámetros mostrados en la Tabla 3.2 no existe una tendencia clara en relación a la porosidad, con la muestra sinterizada a 1300°C no ajustando dentro de dicha tendencia. Sin embargo, el parámetro geométrico  $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p$  exhibe el valor más grande con el soporte con mayor porcentaje de porosidad (1200°C), seguido de la muestra tratada a 1400°C y finalmente el soporte sinterizado a 1300°C. Estas variaciones pueden ser debidas a distintas velocidades de sinterización que afecta la forma en que las partículas se unen.

Tabla 3.2. Análisis de la porosidad abierta de los soportes de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Soporte	$\alpha$ ( $\text{mol m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{mol m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )	$R^2$	$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p$	$d_p$ (nm)	$\tau_p$
1200 °C	1.880E-5	8.262E-11	0.9681	0.4859	1149	1.15
1300 °C	1.947E-5	5.322E-11	0.9805	0.2102	715	2.21
1400 °C	1.760E-5	1.051E-10	0.9701	0.3346	1562	1.06

Cada una de estos soportes cuenta con poros que por su tamaño caen en la clasificación de macroporosos, con valores de 1.149, 0.715 y 1.562  $\mu\text{m}$ , para los soportes sinterizados a 1200, 1300 y 1400°C, respectivamente. El soporte tratado a 1400°C exhibe los poros más grandes y al mismo tiempo posee el valor menor de porosidad, esto es posible gracias a la contracción que sufre el soporte al aumentar la temperatura de sinterización. Esto disminuye el volumen total del soporte y a pesar de existir poros de mayor tamaño, estos ocupan una menor fracción volumen del soporte. Los discos fabricados presentaron los siguientes diámetros: 2.8, 2.6 y 2.2 cm para 1200, 1300 y 1400°C, respectivamente.

Finalmente se analizan los valores obtenidos de tortuosidad, la cual es definida como el cociente de la longitud de los canales porosos y la longitud de la muestra (Figura 3.33). A medida que el tubo poroso se asemeja a un tubo capilar recto, el valor de tortuosidad del sistema será cercano a 1, mientras que brechas largas por las que los gases deben recorrer el cuerpo provocarán que el valor de tortuosidad tienda hacia números grandes.

$$\tau = \frac{L'}{L} \quad (21)$$

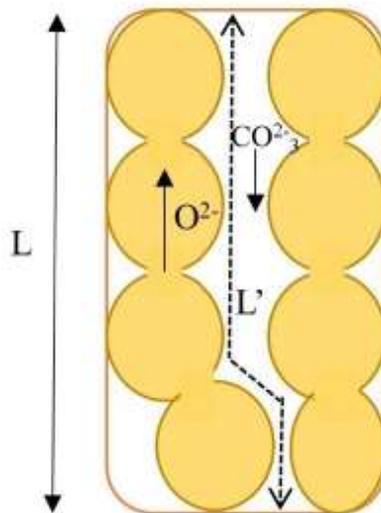
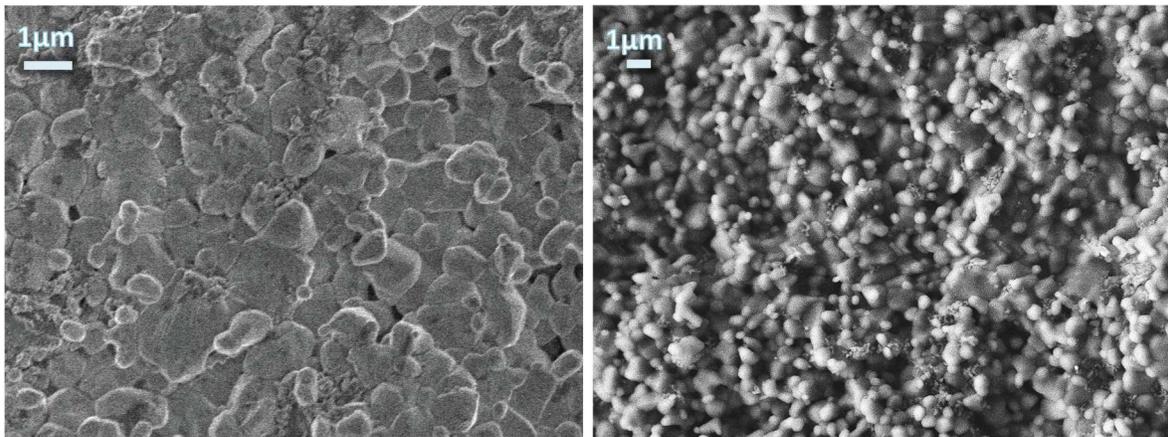


Figura 3.33. Representación esquemática que define el concepto de tortuosidad.

Respecto a esta propiedad los soportes tratados a 1200 y 1400°C mostraron valores de tortuosidad cercanos a la unidad, siendo 1.15 y 1.06 respectivamente. A pesar de mostrar distintos porcentajes de porosidad, ambos ofrecen caminos relativamente libres al paso de algunas moléculas gaseosas con menor tamaño que los poros en el volumen del soporte. Mientras que el soporte tratado a 1300°C con un valor de tortuosidad igual a 2.21 implica un camino más tortuoso para que las moléculas gaseosas difundan.

Con base en estos resultados se decidió fabricar soportes sinterizados a 1400°C para llevar a cabo las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub>. Estos soportes presentan un valor de porosidad abierta adecuado que es complementado con un valor bajo de tortuosidad, lo que puede ayudar a que la velocidad de permeación de CO<sub>2</sub> a través del volumen del material se incremente. La Figura 3.34 muestra las micrografías obtenidas para un soporte sinterizado a 1400°C



*Figura 3.34. Micrografías obtenidas por MEB del soporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado a 1400°C. Superficie del soporte (izquierda), corte transversal (derecha).*

La imagen de la izquierda corresponde a la superficie del soporte, en ella se observa la formación de partículas poliédricas variando en tamaño desde ~0.5  $\mu$ m hasta varios micras. Además, se percibe la presencia de conglomerados donde se han perdido fronteras de grano entre algunas de las partículas, producto de una sinterización parcial del soporte, un mayor tiempo de sinterización podría provocar que un mayor número de partículas se unan. También es notable la presencia de algunos poros entre partículas lo cual concuerda con la porosidad existente obtenida por el método de Arquímedes. En segundo lugar, la imagen de la derecha corresponde a la vista del corte transversal del soporte. Se observa el mismo tipo de partículas poliédricas con tamaños variados y tal parece que hay una dispersión homogénea que puede ser la razón del valor pequeño de tortuosidad calculado.

### 3.3.3. Síntesis y caracterización de membranas bifásicas

Una vez hecha la caracterización microestructural de los soportes se efectuó la infiltración de los canales porosos con una mezcla de carbonatos Li-Na-K (42.5-32.5-25 %mol), sumergiendo el soporte en un crisol dentro de un horno tubular que contiene la mezcla fundida a 550°C. El soporte se coloca en contacto con la superficie del líquido de tal forma que los carbonatos llenen la porosidad del soporte mediante capilaridad. Finalmente, se pulieron ambas caras de la nueva membrana densa con el fin de remover el exceso de carbonatos superficiales. La Figura 3.35 exhibe el patrón de DRX del soporte infiltrado ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ ) y se compara con el patrón del soporte previo a la infiltración ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

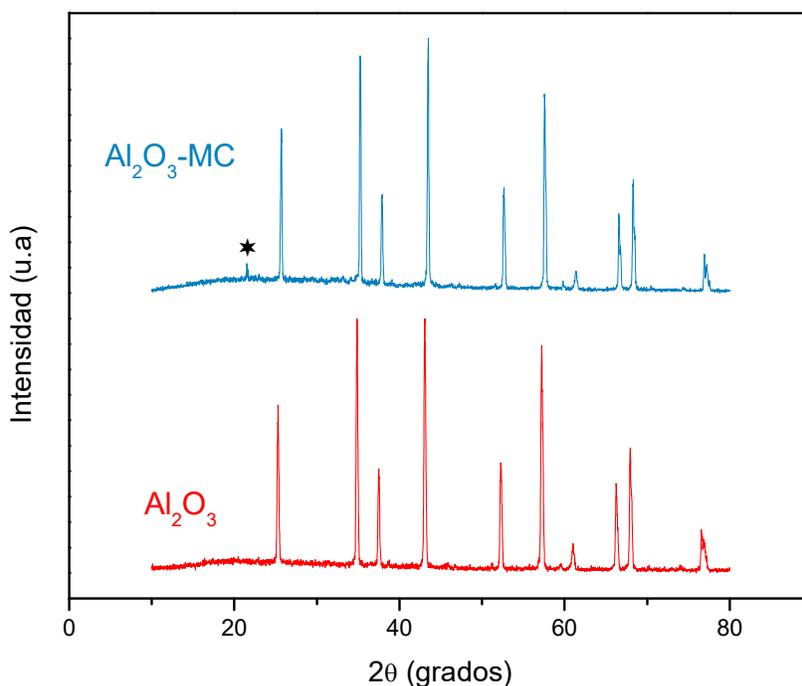
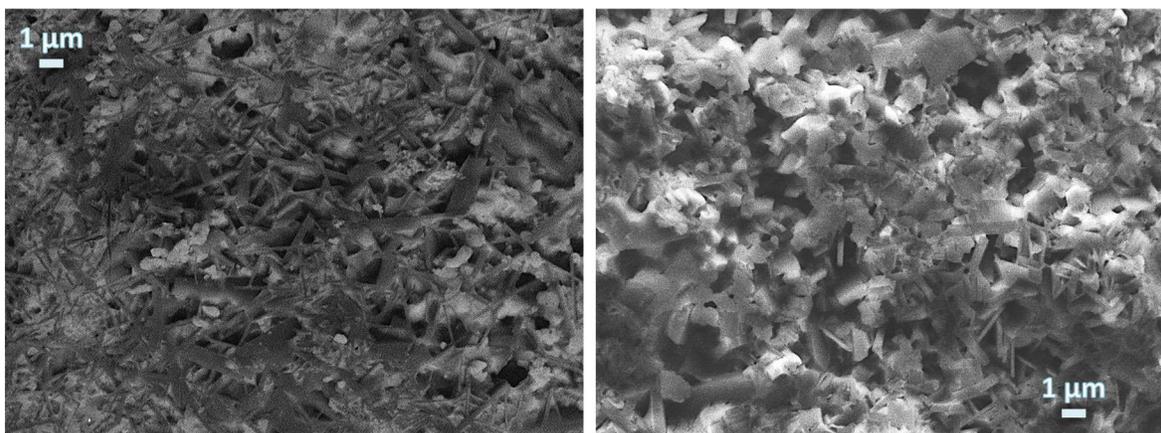


Figura 3.35. Patrones de DRX del soporte sinterizado a 1400°C antes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y después ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ ) de la infiltración con la mezcla de carbonatos fundidos. El símbolo \* indica la formación de una fase secundaria no identificada.

Se observa que las reflexiones correspondientes al soporte de alúmina no cambian y sólo una pequeña señal cerca de 2θ grados aparece, la cual se atribuye a la reacción de alguno de los átomos alcalinos con la alúmina. Es común encontrar fases en las que los átomos alcalinos ocupan sitios intersticiales en redes cristalinas compuestas de aluminio y oxígeno, con estequiometría altamente variable. Sin embargo, la cantidad formada de esta fase es pequeña y no hay más reflexiones que ayuden en su búsqueda, por lo que esta reflexión no pudo ser ajustada a alguna de las fases reportadas en la base de datos del equipo. Por

consecuente, puede considerarse que los cambios que presenta el soporte después de la infiltración son mínimos y no afectan el comportamiento de la misma.

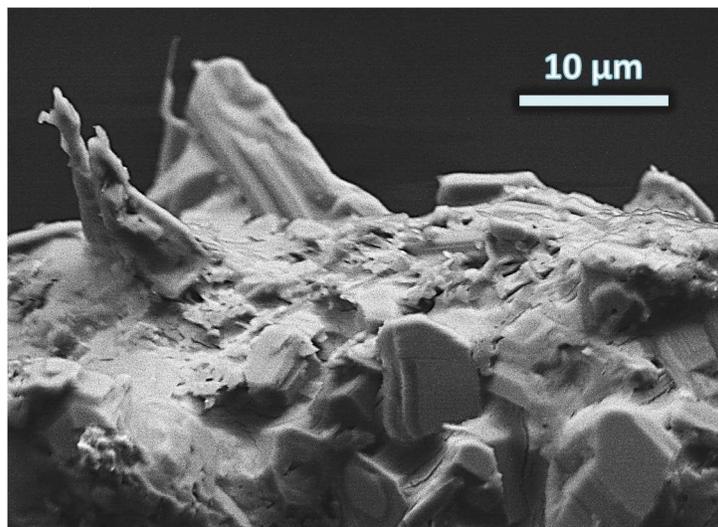
Posterior a la infiltración uno de los soportes fue observado mediante MEB y las micrografías obtenidas se exhiben en la Figura 3.36. La imagen de la izquierda corresponde a la superficie de la membrana, la cual se ha vuelto más densa por la infiltración de los poros presentes en su volumen; sin embargo, aún se observan algunos poros vacíos. Esto es debido a que se observan cristales en forma de espigas que deben corresponder a los carbonatos que cristalizan una vez que el soporte se saca del horno donde la infiltración se lleva a cabo. Pero sería de esperarse que una vez que el soporte sea calentado de nuevo estos cristales de carbonatos ocupen el resto de la porosidad abierta visible.



*Figura 3.36. Micrografías MEB de la membrana  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC. Superficie del soporte (izquierda), corte transversal (derecha).*

La micrografía de la derecha corresponde a la vista del corte transversal de la membrana, aquí se observa de nueva cuenta la formación de los cristales en forma de espigas correspondientes a los carbonatos alcalinos en adición a algunos poros remanentes. Sin embargo, al comparar estas micrografías con las obtenidas para el soporte antes de ser infiltrado es evidente la infiltración produce un disco denso.

En adición, en la Figura 3.36 se muestra la vista del mismo corte transversal desde otro ángulo, girando la muestra 90° con respecto a la vista de la Figura 3.37.



*Figura 3.37. Micrografía MEB del corte transversal de la membrana vista desde posición de canto.*

Se observa como algunas partículas de alúmina fueron completamente rodeadas por los carbonatos alcalinos. En general se aprecia que los estos carbonatos, a pesar de haber solidificado, han llenado todos los huecos entre partículas del soporte.

#### **3.3.4. Estabilidad térmica de las membranas bifásicas.**

Por otra parte, es importante conocer si estas membranas presentan estabilidad térmica en las temperaturas de trabajo a las que las pruebas de permeación son realizadas. Por esta razón, se realizaron distintos experimentos termogravimétricos del soporte antes y después de haber sido infiltrado con carbonatos. Para ello, se utilizaron atmósferas saturadas (60 mL min<sup>-1</sup>) de CO<sub>2</sub> o de N<sub>2</sub>, en un intervalo de temperatura de 30 a 900°C, bajo una rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup>.

Estos resultados se encuentran graficados en la Figura 3.38 mostrando que el soporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una disminución en peso menor al 0.2% antes de llegar a 200 °C, ocasionada por la pérdida de moléculas de agua adsorbidas en la porosidad del material; a partir de esta temperatura los soportes se mantienen sin cambios notorios, sin importar cuál de los dos gases sea utilizado. En contraste, cuando el soporte ha sido infiltrado con carbonatos no presenta la ligera pérdida por agua adsorbida al no existir porosidad abierta para adsorberla. Posteriormente, ambas muestras presentan una disminución de su peso inicial cercana a 4%, iniciando en distintas temperaturas acorde al gas utilizado. Esta disminución es atribuida a la descomposición de los carbonatos alcalinos, en la cual uno

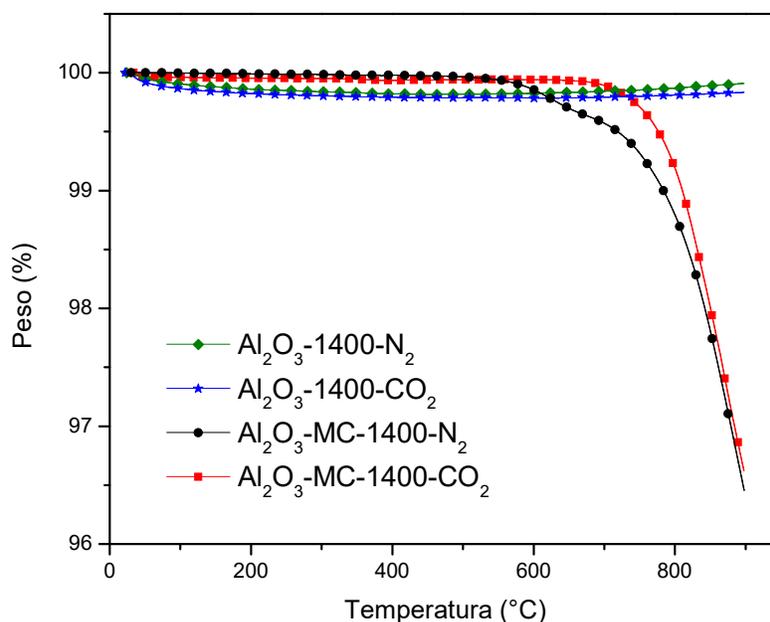


Figura 3.38. Análisis termogravimétrico del soporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con y sin carbonatos bajo distintas atmósferas.

de los productos es CO<sub>2</sub>. En el caso de la prueba en atmósfera de N<sub>2</sub>, donde hay ausencia de moléculas de CO<sub>2</sub>, el equilibrio de reacción se encuentra desplazado hacia la formación de dichos productos de reacción, provocando la reacción de descomposición inicie a partir de 500°C. En cambio, en la atmósfera rica en CO<sub>2</sub> el equilibrio de reacción está desplazado hacia los reactivos, con lo que estos carbonatos alcalinos requieren una mayor temperatura para sufrir la reacción de descomposición y ésta inicia en 700°C.

### 3.3.5 Depósito de partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> en la superficie de la membrana.

Una vez estudiado el comportamiento como material captor de CO<sub>2</sub> del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, el carbonato producido por la reacción podría ser transportado a través de una membrana de separación siendo desorbido en el lado de baja presión gracias al gradiente de concentración. También fue visto que sí la mezcla gaseosa en contacto con Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> contiene oxígeno, éste puede ocupar vacancias atómicas en el material ayudando a que el proceso de captura continúe.

La cantidad de CO<sub>2</sub> que puede permear una membrana conformada por un soporte de alúmina infiltrado con carbonatos fundidos es limitada por los procesos de difusión de iones carbonato a través de la fase electrolítica de carbonatos. Por tanto, la adición de un cerámico alcalino en la superficie de la membrana podría ayudar incrementar la cantidad

de carbonatos superficiales que incrementen el gradiente de concentración y por consiguiente, aumenten la cantidad de  $\text{CO}_2$  permeado.

La adición de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en una de las caras de la membrana en forma de disco se llevó a cabo mediante la dispersión del cerámico (0.5 g) en 50 mL de acetona. Un vaso conteniendo la membrana, el líquido y el cerámico fue introducido en baño ultrasónico durante 5 minutos. Las ondas en el líquido provocaron que algunas partículas dispersas de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se depositaran en la superficie expuesta de la membrana, la cual se sacó del líquido y calentó en una mufla a  $400^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Este proceso se repitió 5 veces con el fin de crear una película superficial del material. Una mayor cantidad de repeticiones provocó el material perdiera cohesión con la membrana y se desprendiera. Además, cabe destacar que los solventes próticos o polares provocaron la disociación del material cerámico, con lo que las especies depositadas correspondieron a  $\text{LiAlO}_2$  ó  $\text{LiOH}$ . Por consiguiente, un solvente apolar como la acetona, fue adecuado para lograr la deposición sin observar cambios en la fase de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

La Figura 3.39 muestra el patrón de difracción de rayos X de la membrana antes ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ ) y después de la deposición del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en una de sus caras ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ ). En ella se observa que la membrana de alúmina con carbonatos no mostró cambios estructurales y una vez que el polvo ha sido depositado, únicamente aparecen las

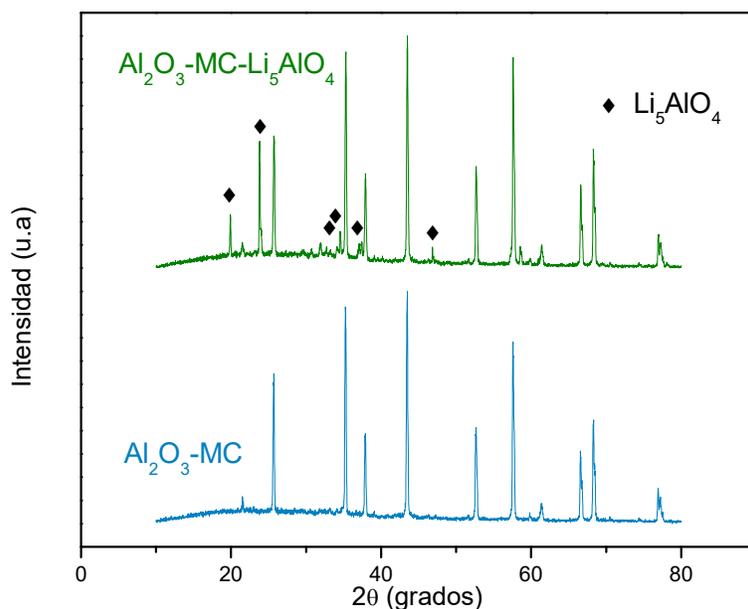
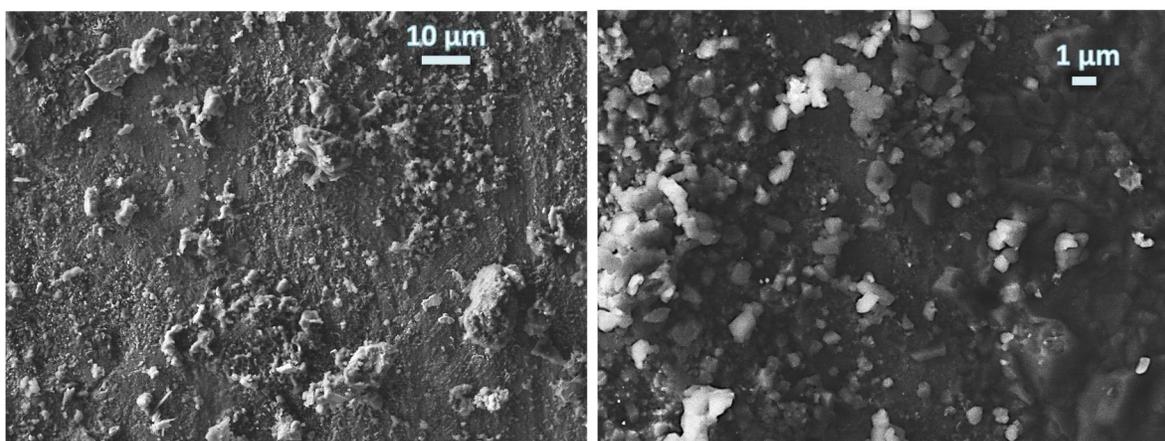


Figura 3.39. Patrones de DRX de la membrana antes ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ ) y después de la deposición de partículas de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ ).

reflexiones de la fase  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ; ninguna otra fase con estequiometría variable entre litio y aluminio fue encontrada, al menos dentro de los límites de detección de la técnica de difracción de rayos X.

Posteriormente, la membrana con  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fue observada a través de microscopía MEB y las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 3.40. La primera de las micrografías (izquierda) presenta partículas de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  bien segregadas sobre la superficie de la membrana. Se esperaba contar con una capa superficial de cerámico de mayor tamaño, más sin embargo, los problemas de reactividad durante la deposición provocaron que únicamente partículas dispersas fueran agregadas. En adición, la micrografía de la derecha corresponde a un acercamiento mayor (5000X) donde se aprecian con mayor claridad las partículas depositadas, éstas tienen tamaños de alrededor de 1 micra y algunas de ellas forman conglomerados que alcanzan tamaños de hasta 10 micras. Además en estas imágenes es evidente el soporte no muestra una porosidad superficial.



*Figura 3.40. Micrografías MEB de la membrana  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC- $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Vista superficial a 1000 X (izquierda), 5000 X (derecha).*

### 3.3.6 Permeación de $\text{CO}_2$ .

Las pruebas de permeación presentadas en este capítulo se realizaron en el sistema de permeación previamente descrito, utilizando en el lado de alimentación una mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  con flujo de  $15 \text{ ml min}^{-1}$  para cada gas, adicionalmente se usó Ar como gas de balance hasta  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . En el lado del permeado se utilizó un flujo de Ar de  $100 \text{ ml min}^{-1}$  que funciona como gas de arrastre y ayuda a mantener un gradiente de concentración entre ambos lados, esta diferencia de presiones funciona como fuerza motriz del proceso de permeación.

El flujo de permeación o densidad de flujo (J) para la permeación de CO<sub>2</sub> en membranas a altas temperaturas se define en la ecuación 22:

$$J = \frac{Q}{S} \quad (22)$$

Donde Q es la velocidad del flujo de permeación (mol s<sup>-1</sup>) y S es el área de permeación (m<sup>2</sup>). Esta densidad de flujo (mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) es dependiente de la temperatura de permeación así como de la diferencia de presión en ambos lados de la membrana (lado de alimentación y lado de permeado) y por otro lado, inversamente proporcional del espesor de la membrana (L).

En adición, el parámetro llamado permeancia (mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>) es útil para comparar los valores de permeación para distintas membranas y es definido como la densidad de flujo (J) entre la presión atmosférica local (P) (~88 kPa) y se muestra en la ecuación 23.

$$\text{Permeancia de CO}_2 = \frac{J}{P} \quad (23)$$

La Figura 3.41 muestra los valores de permeancia en función de la temperatura (entre 700 y 900°C) de dos membranas: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC (a) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (b). En primer lugar se observa que para ambas membranas la permeancia de CO<sub>2</sub> aumenta conforme lo hace la temperatura. En el caso de la membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC la permeancia tiene un valor de 2.2X10<sup>-9</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup> a 700°C, con un valor de permeancia de N<sub>2</sub> igual a 5.8X10<sup>-10</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, un orden de magnitud menor al observado con CO<sub>2</sub>. Posteriormente, la permeancia de CO<sub>2</sub> alcanza un valor igual 8.8X10<sup>-8</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup> a 900°C, lo cual significa que la cantidad de CO<sub>2</sub> permeado aumentó 40 veces con respecto a la cantidad cuantificada a 700°C. Por otro lado, la cantidad de N<sub>2</sub> a 900°C aumentó ligeramente, con un valor de 7.4X10<sup>-10</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, lo que significa que el sello cerámico compuesto por una mezcla de vidrio, aluminato de sodio (NaAlO<sub>2</sub>) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no finalizó por sellar adecuadamente dejando espacios por los que el N<sub>2</sub> puede continuar pasando. Aún con este problema hubo un aumento en la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con el incremento de la temperatura, lo cual se presenta más adelante en esta misma sección. La Tabla 3.3 recopila estos parámetros obtenidos a partir de las pruebas de permeación.

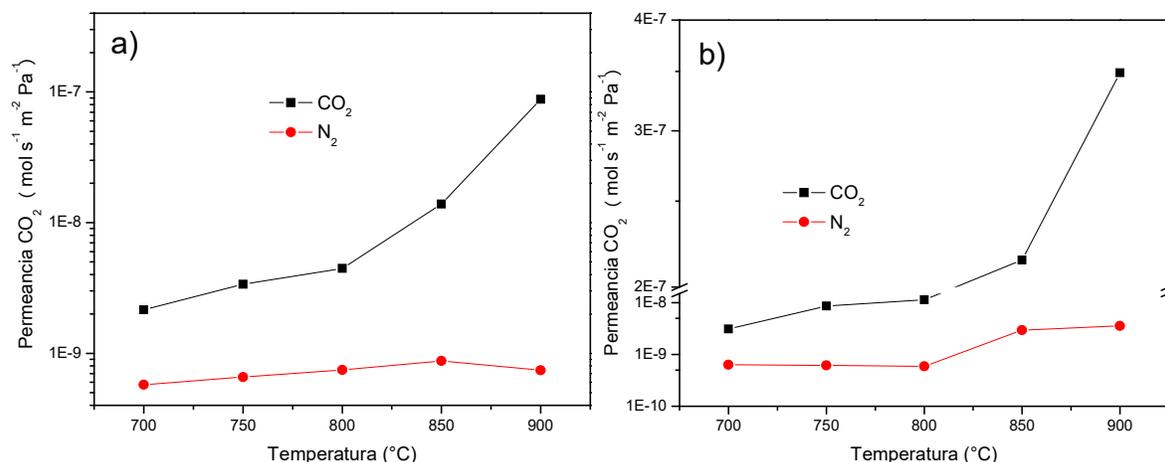


Figura 3.41. Permeancia de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para las membranas a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC y b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. La presencia de las partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> permeado.

En cuanto a la membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> los valores de permeancia de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a 700°C son 3.09X10<sup>-9</sup> y 6.32X10<sup>-10</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, respectivamente. De forma inicial este par de valores muestran una mejora en el proceso de separación de CO<sub>2</sub> por medio de la adición de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> a la membrana, siendo el flujo de CO<sub>2</sub> 1.5 veces mayor y el de N<sub>2</sub> ligeramente menor. Una vez que la temperatura alcanza 800°C la permeancia de CO<sub>2</sub> es igual a 1.14X10<sup>-8</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, a 850°C se incrementa un orden de magnitud alcanzando 2.14x10<sup>-7</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup> y finalmente, a 900°C este valor es igual a 3.49X10<sup>-7</sup> mol·s<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>. Cada uno de estos valores es mayor que los correspondientes obtenidos para la membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC.

Tabla 3.3 Parámetros de permeación de gases de la membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC

Temperatura (°C)	Permeancia CO <sub>2</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Permeancia N <sub>2</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Selectividad	Densidad de flujo J <sub>CO2</sub> (mLmin <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
900	8.77E-08	7.42E-10	18.30	0.132
850	1.39E-08	8.75E-10	2.52	0.0214
800	4.46E-09	7.45E-10	0.96	0.00691
750	3.38E-09	6.60E-10	0.82	0.00524
700	2.16E-09	5.75E-10	0.60	0.00334

La permeancia a 900°C mostrada por esta membrana es 4 veces mayor que la que se tiene en ausencia del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> en la membrana previa, lo que indica que la deposición de este material cerámico tuvo un efecto positivo en el proceso de permeación. La densidad de flujo

para la membrana con contenido de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  es de  $0.476 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , mientras que en ausencia del material cerámico fue igual a  $0.132 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Cuando el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se encuentra presente en la membrana, captura moléculas de  $\text{CO}_2$  en la superficie del lado de alimentación con lo que se aumenta la cantidad de carbonatos que tiene la membrana; posteriormente estos carbonatos son transformados de nueva cuenta a  $\text{CO}_2$  en el lado del permeado gracias a la diferencia de concentraciones en ambos lados de la membrana, siendo el átomo de oxígeno reincorporado a la matriz de la fase cerámica. El resumen de los parámetros obtenidos se muestra en la Tabla 3.4

*Tabla 3.4 Parámetros de permeación de gases de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$*

Temperatura (°C)	Permeancia $\text{CO}_2$ ( $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ )	Permeancia $\text{N}_2$ ( $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ )	Selectividad	Densidad de flujo $J_{\text{CO}_2}$ ( $\text{mLmin}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )
900	3.49E-07	3.57E-09	13.02	0.476
850	2.14E-07	2.96E-09	10.37	0.307
800	1.14E-08	5.93E-10	3.06	0.0176
750	8.65E-09	6.12E-10	2.25	0.0134
700	3.09E-09	6.32E-10	0.78	0.00479

A continuación, la Figura 3.42 presenta la selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  que exhibe cada una de las membranas en función de la temperatura. A  $700^\circ\text{C}$  ambas muestran tienen un valor de selectividad similar: 0.6 y 0.8, para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ , respectivamente. Esto sucede porque los componentes del sello no han fundido a totalidad y existen caminos por donde las moléculas pueden pasar libremente. Además, parte de las moléculas pueden difundir a través de difusión Knudsen, este tipo de difusión sucede cuando el camino libre promedio de las moléculas es mayor que el tamaño del poro, por lo que la difusión ocurre principalmente a través de colisiones entre la molécula gaseosa y las paredes del sólido. A medida que la temperatura es incrementada y la permeación de  $\text{CO}_2$  también lo hace, la selectividad aumenta, siendo mayor para el caso de la membrana con  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  entre  $700$  y  $850^\circ\text{C}$ . Sin embargo, a  $900^\circ\text{C}$  la selectividad es mayor en la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ , esto se debe a que la cantidad de  $\text{N}_2$  permeado en la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$  aumentó ligeramente a esta temperatura provocando que la tendencia observada en las temperaturas previas cambiara. Estos valores de selectividad a  $900^\circ\text{C}$  son 18.3 para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$  y 13.8 para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ , es decir que la selectividad se da en buena medida aun cuando el sello, o el material por sí mismo, presenten algún grado de porosidad libre por la que las moléculas de  $\text{N}_2$  pudieron haber atravesado en menor cantidad.

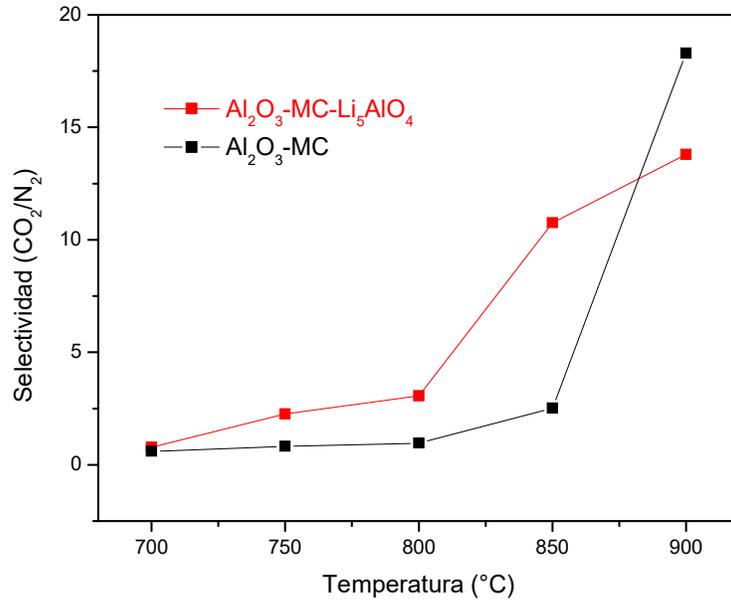


Figura 3.42. Selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de las membranas en función de la temperatura durante los experimentos de permeación de CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, los valores de permeancia obtenidos fueron ajustados a la ecuación de Arrhenius con el fin de conocer la energía de activación en cada sistema. El modelo matemático es el siguiente:

$$P = P_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (24)$$

Donde P corresponde a la permeancia de CO<sub>2</sub>, P<sub>0</sub> es la permeancia al tiempo igual a cero (t=0), E<sub>a</sub> es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T es la temperatura. Aplicando logaritmo natural a la ecuación 24 se obtiene una expresión en forma de línea recta a partir de la cual la pendiente corresponde a (E<sub>a</sub>/R) (ecuación 25). Dicha pendiente se multiplica por 8.314 J/mol K<sup>-1</sup> y se obtiene el valor de E<sub>a</sub>.

$$\ln P = \ln P_0 + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (25)$$

La Figura 3.43 presenta los valores de energía de activación (E<sub>a</sub>) para ambas membranas estudiadas. La membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC tiene una energía de activación igual a 164 kJ mol<sup>-1</sup> mientras que para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> el valor es igual a 238 kJ mol<sup>-1</sup>. Las partículas superficiales de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> representan una barrera física para el proceso de permeación, lo que aumenta la energía de activación del sistema. Sin embargo, a nivel químico fue observado que la membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> presentó los mayores valores de permeación de CO<sub>2</sub>. Esta mayor permeación es debida a la captura de moléculas de CO<sub>2</sub>

por parte de las partículas de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , lo que implica una mayor cantidad de iones carbonato en el lado de alimentación, y por consiguiente, una mayor difusión de estos iones a través del volumen de la membrana.

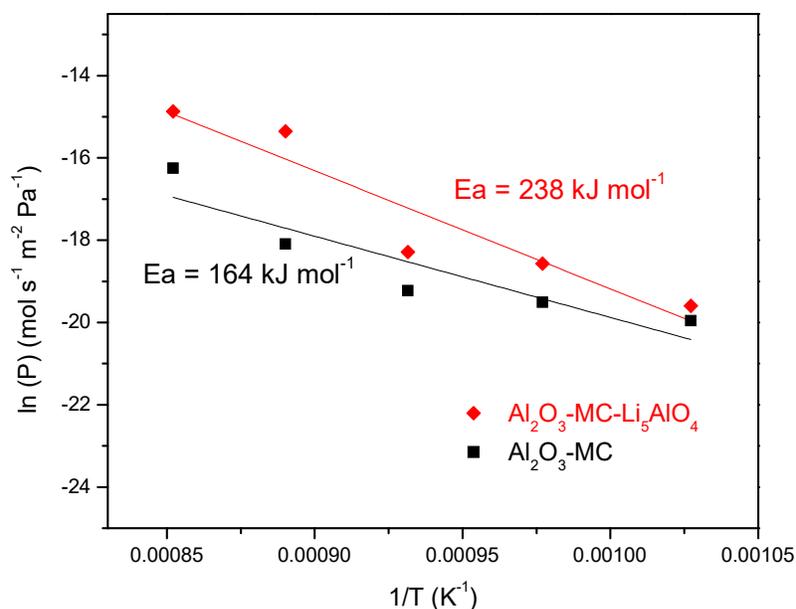
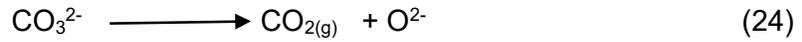


Figura 3.43. Curvas de regresión lineal de Arrhenius de las membranas utilizadas en las pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ .

Las membranas utilizadas fueron analizadas mediante DRX para conocer si es que existieron cambios estructurales una vez realizadas las pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ . En primer lugar, la Figura 3.44 presenta la comparación entre el patrón de difracción de la membrana original  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MC y los patrones de difracción obtenidos analizando el lado de alimentación (feed) y el lado del permeado (sweep) después del experimento de permeación. Previo a la prueba de permeación la única fase presente en el soporte corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fase alfa. Sin embargo una vez transcurrido el tiempo del experimento dos nuevas fases aparecieron en ambas caras de la membrana:  $\text{LiAlO}_2$  (00-018-0714) y  $\text{NaAlO}_2$  (00-002-0999). Esto indica que parte de los átomos alcalinos reaccionaron con el soporte formando estas nuevas fases. No obstante, ninguna de estas fases apareció durante la infiltración del soporte a  $550^\circ\text{C}$ . Por tanto, éstas deben formarse por la descomposición del ion carbonato, reacción que produce  $\text{CO}_2$  y oxígeno en su forma iónica. Estos iones interactúan con la red cristalina de la alúmina, y los iones del elemento alcalino presentes en el medio electrolítico completan la reacción de formación de la fase secundaria del aluminato alcalino. Este proceso se resume en las reacciones 24 y 25.



X = Li, Na

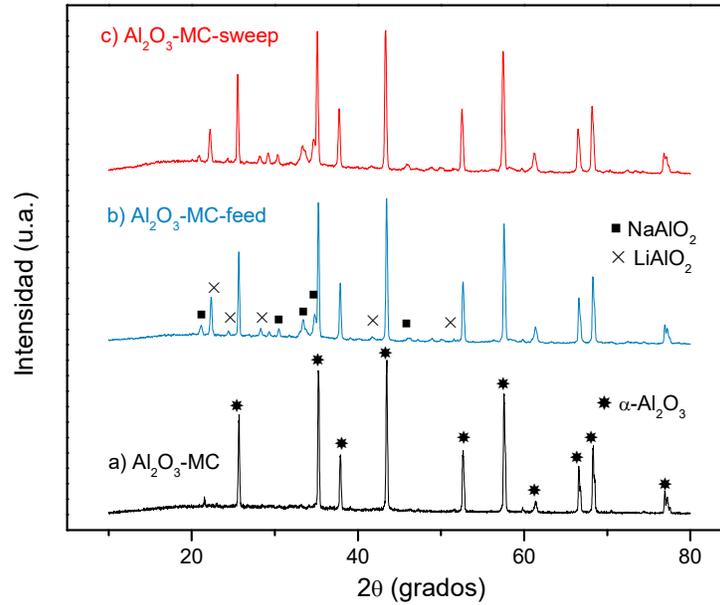


Figura 3.44. Patrones de DRX de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$  antes y después de ser utilizada en pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ . a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-feed}$  o cara del soporte en el lado de alimentación y c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-sweep}$  o cara del soporte en el lado de permeado.

Para estas reacciones, X corresponde a átomos de litio o de sodio; aun cuando la mezcla de carbonatos también contiene potasio, ningún óxido binario de aluminio que contenga este elemento ajustó con las reflexiones observadas en el patrón de difracción. Entonces el potasio debe permanecer en el volumen remanente de carbonatos debido a una menor reactividad o a una menor difusión iónica, que es producto de su mayor tamaño iónico. En contraparte los átomos de litio y de sodio reaccionan con mayor velocidad con el soporte de alúmina mostrando mayor reactividad. Cabe destacar que no existen diferencias significativas entre los patrones obtenidos del lado de alimentación y del lado de permeado, ambas fases secundarias se forman con intensidades similares para las fases secundarias.

Por otra parte, en la Figura 3.45 se muestran los patrones de DRX para la muestra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ , una vez llevada a cabo la prueba de permeación. Por un lado se observa que las señales correspondientes al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , desaparecen completamente en el lado de alimentación, producto de una carbonatación total de las partículas del cerámico

depositado. Por otro lado, la presencia de ambos compuestos de aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  depositado y  $\text{LiAlO}_2$  formado por la reacción de carbonatación) en la superficie del lado feed provocó que la difusión de los átomos de litio se incrementara, por lo que en este caso sólo la fase secundaria  $\text{LiAlO}_2$  fue formada en ambos lados de la membrana con similares intensidades relativas. Esta aparente alta difusión iónica podría ser uno de los factores relevantes para que la permeación de  $\text{CO}_2$  se haya visto incrementada en esta membrana, comparando con la membrana sin  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

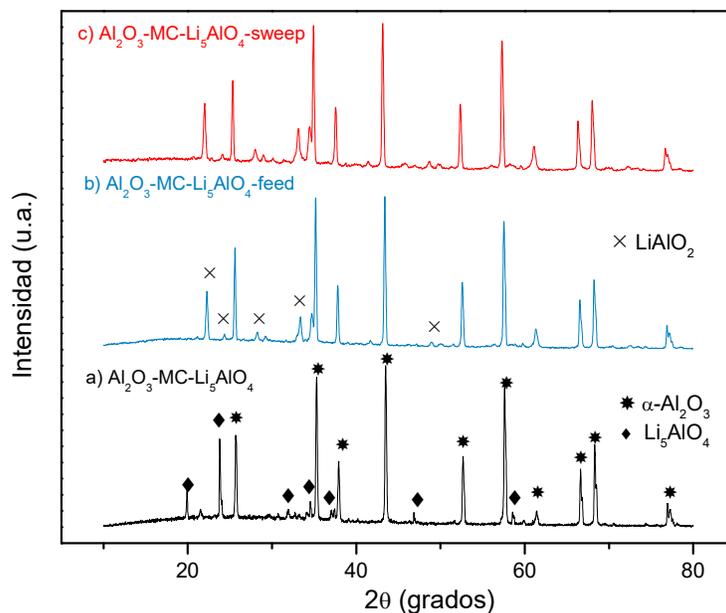


Figura 3.45. Patrones de DRX de la membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$  antes y después de ser utilizada en pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ . a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4\text{-feed}$  o lado de alimentación y c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4\text{-sweep}$  o lado de permeado.

A partir de estos resultados, se concluye que las reacciones que exhibe el soporte a altas temperaturas pueden restar estabilidad a la membrana a través del tiempo. Ante esta problemática se realizaron experimentos isotérmicos durante 4 horas a temperaturas de 800, 750 y 700°C, intentando de esta forma disminuir las reacciones de formación de otras fases. Los valores de permeancia, selectividad y densidad de flujo al finalizar el tiempo de la isoterma se muestran en la Tabla 3.4.

Para cada uno de estos experimentos el valor de permeancia fue constante desde el inicio del tiempo del experimento. Al analizar las muestras por DRX se observaron pequeñas señales correspondientes al  $\text{LiAlO}_2$ , con intensidades menores a las observadas en la Figura 3.45, lo que indica que cada una de las membranas presenta buena estabilidad a

las temperaturas estudiadas. Sin embargo, los valores de permeancia obtenidos se encuentran al menos un orden de magnitud por debajo de los valores de permeancia observados a 850 y 900°C, cuando los experimentos de permeación fueron realizados en todo el intervalo de temperatura analizado.

*Tabla 3.5. Parámetros de permeación de gases de la membrana  $Al_2O_3$ -MC-- $Li_5AlO_4$  una vez transcurrido el tiempo de duración de la isoterma a la temperatura indicada*

Temperatura (°C)	Permeancia $CO_2$ ( $mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-1}$ )	Permeancia $N_2$ ( $mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-1}$ )	Selectividad	Densidad de flujo $J_{CO_2}$ ( $mL\cdot min^{-1}\ cm^{-2}$ )
800	5.09E-08	6.21E-09	1.30	0.077
750	2.62E-08	4.02E-09	1.04	0.040
700	9.72E-09	7.26E-10	2.13	0.015

Por tanto, este soporte debe ser modificado químicamente hacia uno nuevo que cumpla dos requisitos: que presente mayor conducción iónica y menor reactividad hacia la formación de fases secundarias.

### **3.3.7 Permeación de $CO_2$ utilizando soportes de óxido de cerio dopado.**

Existen diversos trabajos en los que se reporta el uso de membranas densas compuestas por soportes de óxido de cerio dopado con cationes como Gd o Sm. El óxido de cerio o ceria ( $CeO_2$ ), es un compuesto conocido por su buena conductividad iónica, en particular por conducir iones oxígeno gracias a sus buenas propiedades redox. En adición, cuando se le dopa con alguno de los cationes mencionados se crea un mayor número de vacancias iónicas que incrementan el proceso de conducción. Al utilizar este tipo de compuestos en experimentos de permeación, se observan valores altos de permeancia y selectividad gracias a la capacidad de donar un átomo de oxígeno para la formación del ion carbonato en el lado de alimentación, mientras que en el lado del permeado son capaces de aceptar el ion oxígeno producido por la formación de  $CO_2$  gaseoso, siendo transportado a través de vacancias iónicas. Estas propiedades infieren al soporte estabilidad química en las condiciones de trabajo, de tal forma que pueden operar durante tiempos prolongados.

En la literatura se encuentran trabajos donde se han utilizado este tipo de membranas en experimentos de permeación de  $CO_2$ . Particularmente, el caso de algunas membranas conformadas por soportes de ceria dopada con samario y estroncio ( $Ce_{0.8}Sr_{0.05}Sm_{0.15}O_2$  o CSSO).<sup>105, 111-112</sup> Por tanto, se fabricó una membrana depositando  $Li_5AlO_4$  sobre una de las caras de un soporte CSSO-MC, el cual fue sinterizado previamente a 1100 °C por 20 horas

e infiltrado con carbonatos fundidos. Esta membrana fue utilizada en un experimento de permeación con las mismas condiciones anteriores: CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar con flujos de 15/15/70 mL min<sup>-1</sup> en el lado de alimentación y 100 mL min<sup>-1</sup> en el lado de permeado. La permeancia de cada gas en función de la temperatura se muestra en la Figura 3.46.

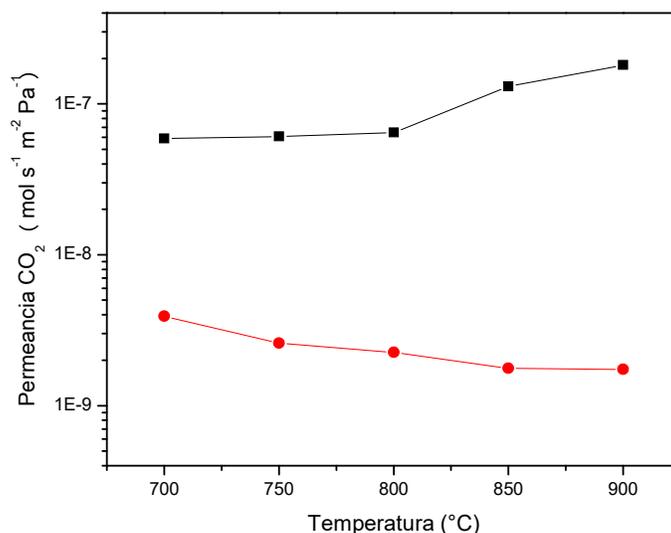


Figura 3.46. Permeancia de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para la membrana CSSO-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

Los parámetros obtenidos en este experimento se muestran en la Tabla 3.6. Entre 700 y 800 °C la permeancia de CO<sub>2</sub> fue incrementada en comparación a la membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>: a 700 y 750 °C se obtuvieron valores de 5.89X10<sup>-8</sup> y 6.07X10<sup>-8</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, los cuales son un orden de magnitud mayores a los obtenidos utilizando alúmina como soporte, mientras que a 800 °C la permeancia utilizando el soporte de CSSO es 6 veces mayor. Sin embargo, a 850 y 900 °C la permeancia de CO<sub>2</sub> fue ligeramente menor (1.30X10<sup>-7</sup> y 1.81X10<sup>-7</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, respectivamente). En el experimento que se utilizó la membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se obtuvo una permeancia a 900 °C igual a 3.49X10<sup>-7</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>. También es importante destacar que la densidad de flujo máxima utilizando el soporte de óxido de cerio dopado (0.262 mL min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>) fue menor a la densidad máxima obtenida en el caso de la membrana con soporte de alúmina (0.476 mL min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>).

Tabla 3.6. Parámetros de permeación de gases de la membrana CSSO-MC-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> una vez transcurrido el tiempo de duración de la isoterma a la temperatura indicada.

Temperatura (°C)	Permeancia CO <sub>2</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Permeancia N <sub>2</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Selectividad	Densidad de flujo J <sub>CO2</sub> (mL min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
900	1.81E-07	1.74E-09	15.10	0.262
850	1.30E-07	1.77E-09	10.92	0.191
800	6.46E-08	2.25E-09	4.46	0.0977
750	6.07E-08	2.59E-09	3.63	0.0919
700	5.89E-08	3.91E-09	2.35	0.0892

Estas diferencias pueden ser atribuidas a características microestructurales y eléctricas de las membranas: una mayor porosidad podría ser la responsable del aumento en la permeación de CO<sub>2</sub> entre 700 y 800 °C, y consecuentemente, se obtiene mayor densidad de flujo. En adición, la ceria dopada debe tener mayor conductividad iónica que el óxido de aluminio, esto conlleva un aumento en la capacidad del soporte cerámico para transformar iones carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> hacia CO<sub>2</sub> en el lado del permeado, viéndose reflejado en los incrementos mencionados utilizando el soporte CSSO. Por otro lado, a 850 y 900 °C existe un cambio en la tendencia de los experimentos, siendo la membrana fabricada a partir de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la que presentó mayor permeancia y mayor densidad de flujo. Para explicar este cambio es necesario observar los patrones de difracción de rayos X de la membrana después del experimento de permeación. Estos resultados se muestran en la Figura 3.46.

En la Figura 3.47 se puede observar que existe una diferencia muy marcada entre ambos lados de la membrana: en el lado de alimentación todo el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> depositado fue transformado a LiAlO<sub>2</sub> (archivo PDF 38-1464), quedando remanente como una película sobre la cara del soporte; mientras que en el lado de permeado solamente se observan las reflexiones correspondientes a la fase cúbica de óxido de cerio, con tarjeta PDF 04-0593. En contraste, las membranas compuestas con soportes de óxido de aluminio presentaron una gran similitud en ambas de sus caras; con la aparición de picos correspondientes a LiAlO<sub>2</sub> con magnitud semejante en las dos caras.

Cuando se presentaron los resultados de permeación utilizando el soporte conformado por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se llegó a la conclusión de que los iones carbonato se transforman a CO<sub>2</sub> a través de su reacción de descomposición, donde los iones de oxígeno y del elemento alcalino presente en el medio fundido reaccionan con el soporte formando nuevos óxidos de aluminio (LiAlO<sub>2</sub> y NaAlO<sub>2</sub>). Este fenómeno de formación de nuevos óxidos no se observa

al utilizar el soporte de óxido de cerio dopado debido a que este tipo de óxidos conductores son capaces de transformar el ion carbonato hacia  $\text{CO}_2$ , aceptando el ion oxígeno en sus vacancias aniónicas y promoviendo de esta forma la difusión iónica de oxígeno hacia el lado de alimentación. En cambio el óxido de aluminio no conduce iones de oxígeno a través de vacancias, por lo que aquellos iones relegados durante la desorción de  $\text{CO}_2$  reaccionan parcialmente con el soporte.

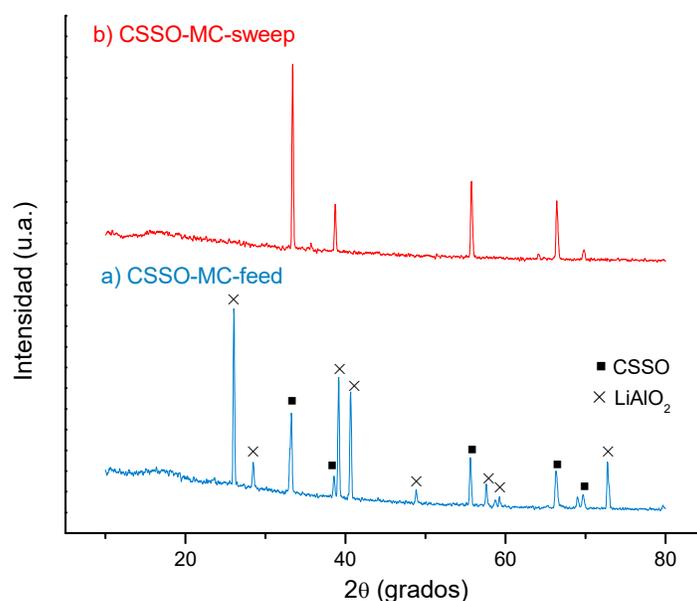


Figura 3.47. Patrones de DRX de la membrana  $\text{CSSO-MC-Li}_5\text{AlO}_4$  después de ser utilizada en pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ . a)  $\text{CSSO-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ -feed o lado de alimentación y b)  $\text{CSSO-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ -sweep o lado de permeado.

### 3.3.8 Conclusiones de la sección

En esta sección se fabricaron satisfactoriamente soportes porosos de alúmina. La fase de alúmina inicial con que se fabrican los soportes tiene efecto sobre las propiedades mecánicas, al utilizar la fase gamma se obtuvieron soportes quebradizos mientras que al usar la fase alfa se obtuvieron soportes con mayor resistencia mecánica. La porosidad de estos soportes aumentó con la temperatura de sinterización, desde 60.9% en volumen a  $1100^\circ\text{C}$  hasta 35.6% a  $1400^\circ\text{C}$ . Además, la tortuosidad de los soportes a  $1200$  y  $1400^\circ\text{C}$  es cercana a 1, indicando buena interconectividad de poros mientras que el disco sinterizado a  $1300^\circ\text{C}$  presentó poros con caminos más tortuosos. Gracias a estas propiedades se eligió  $1400^\circ\text{C}$  como la temperatura de sinterización para fabricar soportes que fueron utilizados en las pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$ .

Después los soportes se infiltraron con una mezcla de carbonatos alcalinos a 550 °C para obtener una membrana de separación densa; lo cual no causó cambios estructurales en el soporte. Finalmente, se depositaron partículas bien dispersas de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en una de las caras de la membrana para aumentar su reactividad superficial. El análisis termogravimétrico de estas membranas permitió observar que existe descomposición de los carbonatos al alcanzar temperaturas superiores a 500 °C en ausencia de  $\text{CO}_2$  en la mezcla gaseosa y por encima de 700 °C cuando este gas está presente en la atmósfera de reacción.

Las membranas fabricadas fueron utilizadas en experimentos de permeación de gases suministrando una mezcla gaseosa de composición  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  (15-15-70 % vol). La membrana con  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presentó a 900 °C una permeancia 4 veces mayor que la exhibida por la membrana que no lo contiene. Los valores de selectividad aumentan directamente con la temperatura llegando a 18.3 en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC}$  y 13.8 para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MC-Li}_5\text{AlO}_4$ .

Sin embargo, algunos de los iones del metal alcalino ( $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ ) así como de oxígeno presentan reactividad con el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta reacción provoca fases secundarias que disminuyen la estabilidad de la membrana, y por consiguiente, la cantidad de  $\text{CO}_2$  permeado disminuye a medida que el tiempo avanza. Por tanto, es adecuado utilizar un soporte que presente una mejor conductividad iónica y una menor reactividad con los iones presentes en el medio electrolítico.

Ante esta disminución en la actividad de la membrana se sustituyó el soporte de alúmina por un soporte de óxido de cerio dopado con samario y estroncio (CSSO). Los experimentos de permeación de  $\text{CO}_2$  en una membrana conformada con este soporte y partículas superficiales de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en una de las caras, permitieron observar valores de permeancia similares a los obtenidos utilizando alúmina como soporte. Sin embargo, cabe destacar que no existe formación de fases secundarias en el lado de permeado; lo cual indica que una vez que el  $\text{CO}_2$  es permeado, los iones oxígeno son transportados por la red a través de vacancias iónicas, evitando de esta forma reacciones de formación de nuevas fases.

---

## *Conclusiones generales*

---

El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fue caracterizado satisfactoriamente mediante reacción de estado sólido, el análisis por DRX mostró que la fase obtenida por el método empleado produjo la formación de la fase beta, la cual muestra mejor capacidad de captura que la fase alfa. Además, no se observó la formación de fases secundarias.

En primer lugar se analizó el efecto de la captura de  $\text{CO}_2$  en mezclas gaseosas con distintas presiones parciales de este gas. Mediante experimentos dinámicos de temperatura se observó que la tendencia de captura no varía en gran medida para cada una de las mezclas estudiadas, incluso con  $P_{\text{CO}_2} = 0.1$  la ganancia final fue muy cercana a la obtenida usando  $P_{\text{CO}_2} = 1.0$ . Por otra parte, experimentos isotérmicos entre 650 y 750 °C mostraron ganancias en peso finales similares utilizando distintas  $P_{\text{CO}_2}$  desde 0.1 hasta 0.5 para cada una de las temperaturas estudiadas. Esta ganancia en peso fue incrementada gradualmente hasta 700°C, entre 700 y 750 °C se ha alcanzado el límite de captura del material, el cual es cercano a un 65%. Otro punto a destacar es la velocidad con la que ocurre la reacción en los primeros minutos, En el intervalo comprendido entre 700 y 750 °C, esta velocidad de reacción es dependiente de la concentración de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, a 650 y 675 °C un comportamiento distinto fue observado, siendo el experimento con el menor contenido de  $\text{CO}_2$  el que presentó mayor ganancia en peso. En estas temperaturas, la menor carbonatación superficial por la baja concentración de  $\text{CO}_2$  permitió que la difusión del gas a través de fracturas en el material se diera durante mayor tiempo.

Posteriormente se añadió una presión parcial de oxígeno ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ) a la mezcla gaseosa y se observó un desplazamiento hacia menores valores de la temperatura de captura controlada por procesos difusivos. A través de experimentos isotérmicos se observó que la adición de oxígeno mejoró la velocidad de reacción en los primeros instantes, lo cual fue corroborado a través del ajuste a un modelo de doble exponencial. Esto sucede debido a la adsorción y disociación de oxígeno en vacancias atómicas creadas en la superficie del material por la reacción con  $\text{CO}_2$ .

La conductividad del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presentó una alta correlación con la captura, mostrando que por encima de 600 °C existe un cambio en la conductividad del material. Por tanto, se evaluó el efecto de modificar el material con i) una mezcla de carbonatos con bajo punto eutéctico y ii) un conductor iónico. La mezcla de carbonatos causó una disminución en la temperatura

a la que la captura de CO<sub>2</sub> se vuelve máxima, debido a un aumento de la difusión de CO<sub>2</sub> en la fase electrolítica de carbonatos. El conductor iónico (CeO<sub>2</sub>) provocó de igual forma una disminución en la temperatura donde la captura es mayor, pero en este caso al aumentar la movilidad de los átomos de oxígeno, incrementando la velocidad de difusión iónica a menor temperatura.

Posteriormente se observó que sí la mezcla gaseosa contiene CO en vez de CO<sub>2</sub>, el material es capaz de oxidarlo hacia CO<sub>2</sub> alcanzando 60% de conversión a 650 °C, corroborando el efecto donador de oxígeno visto previamente. Consecuentemente el material quimisorbe el CO<sub>2</sub> producido realizando un proceso bifuncional de oxidación-captura. Con el fin de incrementar el grado de conversión, se agregó óxido de níquel a los reactivos previo a la síntesis, lo que produjo la fase Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.2</sub>O<sub>2</sub>. Esta fase mostró una mayor actividad catalítica al alcanzar 80% del CO convertido a 450 °C, mientras que usando el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> no rebasó el 20%. En esta temperatura los iones del material tienen una pobre difusión reflejada en que sólo se presenta una pequeña captura superficial. Al no haber una gran cantidad de productos de carbonatación en la superficie, la fase de niquelato es capaz de adsorber átomos de oxígeno provenientes de la fase gaseosa y utilizarlos en la reacción de oxidación. Una vez que la captura del material se incrementa, la conversión de CO se ve disminuida. Un hecho interesante es que los materiales con y sin níquel son capaces de realizar esta reacción de oxidación incluso en ausencia de oxígeno en la mezcla gaseosa; aunque los porcentajes de conversión disminuyen al estar limitado a los iones de oxígeno estructurales.

Ante la propiedad de capturar CO<sub>2</sub> en buena forma que presenta el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, se le utilizó en la fabricación de membranas densas de permeación de CO<sub>2</sub>. En primer lugar se crearon soportes porosos, de los que la microestructura varió acorde a la fase inicial utilizada: usando la fase gamma no se logró reducir la porosidad por debajo de 60%, mientras que usando la fase alfa se alcanzó un valor de 35% y fue elegida para las siguientes pruebas. Esta porosidad fue infiltrada con una mezcla de carbonatos fundidos, a través de los cuales el CO<sub>2</sub> es transportado en forma del ion carbonato. Finalmente, el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> fue depositado en forma de pequeñas partículas dispersas en una de las caras del soporte denso.

Las membranas fueron analizadas en pruebas de permeación, utilizando 15% en volumen de CO<sub>2</sub>. La membrana sin Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> presentó un valor máximo de permeancia de CO<sub>2</sub> igual a 8.77X10<sup>-8</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup> mientras que en aquella que cuenta con su deposición este valor incrementó hasta 3.57X10<sup>-7</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, ambos valores obtenidos a 900 °C. La

selectividad de ambas membranas aumentó en dependencia con la temperatura, gracias a un mejor efecto del sello cerámico utilizado así como a la dependencia de la densidad de flujo de la misma. Sin embargo, tal parece que la permeación observada se debe a la descomposición de los iones carbonatos provocando que iones de litio y oxígeno reaccionen con el soporte, disminuyendo la cantidad de  $\text{CO}_2$  permeado en función del tiempo. Por tanto, soportes con mayor estabilidad química, así como con una mejor conducción iónica son ideales para llevar a cabo la fabricación de este tipo de membranas, cuyo mecanismo de separación se basa en la solución y difusión de la especie a ser permeada.

## Bibliografía

1. Tong, J.; Zhang, L.; Han, M.; Huang, K. Electrochemical Separation of CO<sub>2</sub> from a Simulated Flue Gas with High-Temperature Ceramic-Carbonate Membrane: New Observations. *J. Memb. Sci.* **2015**, *477*, 1–6.
2. Sabil, K. M.; Partoon, B. Recent Advances on Carbon Dioxide Capture through a Hydrate-Based Gas Separation Process. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *11*, 22–26.
3. Alper, E.; Yuksel Orhan, O. CO<sub>2</sub> utilization: Developments in Conversion Processes. *Petroleum.* **2017**, *3*, 109–126.
4. Stolten, D.; Emonts, B. Handbook of Hydrogen Storage Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants Transition to Renewable Energy Systems. Hydrogen Storage Technologies Hydrogen and Fuel Cells.
5. Al-Mamoori, A.; Krishnamurthy, A.; Rownaghi, A. A.; Rezaei, F. Carbon Capture and Utilization Update. *Ener. Technol.* **2017**, *5*, 834–849.
6. Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Nørskov, J. K. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO<sub>2</sub> Reforming. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 65-139.
7. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, **2005**.
8. Aresta, M. Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere. Cap. 1. Wiley. 2010 (Consultada 25 de mayo de 2018)  
[http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324755\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324755_c01.pdf)
9. Choi, S.; Dresse, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 796-854.
10. Kenarsari, S. D.; Yang, D.; Jiang, G.; Zhang, S.; Wang, J.; Russell, A. G.; Wei, Q.; Fan, M. Review of Recent Advances in Carbon Dioxide Separation and Capture. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22739-22773.
11. Wang, J.; Huang, L.; Yang, R.; Zhang, Z.; Wu, J.; Gao, Y.; Wang, Q.; O'Hare, D.; Zhong, Z. Recent Advances in Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture and New Development Trends. *Ener. Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3478–3518.
12. Boot-Handford, M. E.; Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Blunt, M. J.; Brandani, S.; Mac Dowell, N.; Fernández, J. R.; Ferrari, M.-C.; Gross, R.; Hallett, J. P. Carbon Capture and Storage Update. *Ener. Environ. Sci.* **2014**, *7*, 130-189.
13. Kumar, S.; Saxena, S. K. A Comparative Study of CO<sub>2</sub> Sorption Properties for Different Oxides. *Mater. Renew. Sustain. Ener.* **2014**, *3*, 30.
14. Pfeiffer, H. Chapter 15. Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors. In *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, **2010**, 235-253.
15. Galvita, V. V.; Poelman, H.; Marin, G. B. Combined Chemical Looping for Energy Storage and Conversion. *J. Power Sour.* **2015**, *286*, 362–370.

16. Chowdhury, M. B. I.; Quddus, M. R.; deLasa, H. I. CO<sub>2</sub> Capture with a Novel Solid Fluidizable Sorbent: Thermodynamics and Temperature Programmed Carbonation–Decarbonation. *Chem. Eng. J.* **2013**, 232, 139–148.
17. Torres-Rodríguez, D. A.; Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the MgO Surface Carbonation Process in the Presence of Water Vapor. *Thermochim. Acta*, **2011**, 516, 74–78.
18. Torres-Rodríguez, D. A.; Lima, E.; Valente, J. S.; Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Capture at Low Temperatures (30–80°C) and in the Presence of Water Vapor over a Thermally Activated Mg–Al Layered Double Hydroxide. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 12243–12250.
19. Yang, X.; Liu, W.; Sun, J.; Hu, Y.; Wang, W.; Chen, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Xu, M. Preparation of Novel Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Sorbents with Superior Performance at Low CO<sub>2</sub> Concentration. *ChemSusChem* **2016**, 9, 1607–1613.
20. Seggiani, M.; Stefanelli, E.; Puccini, M.; Vitolo, S. CO<sub>2</sub> sorption/Desorption Performance Study on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Doped Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Based Pellets. *Chem. Eng. J.* **2018**, 339, 51–60.
21. Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. High-Temperature and Low Concentration CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Based Sorbents: Study of the Used Silica and Doping Method Effects. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, 5, 741–748.
22. Z.; Daying, H.; Yang, L.; Qian, Y.; Zibin, Z. Analysis of CO<sub>2</sub> Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. *AIChE J.* **2013**, 59, 901–911.
23. Zhou, Z.; Wang, K.; Yin, Z.; Zhao, P.; Su, Z.; Sun, J. Molten K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Promoted High-Performance Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents at Low CO<sub>2</sub> concentrations. *Thermochim. Acta* **2017**, 284–291.
24. Lee, S. C.; Kim, M. J.; Kwon, Y. M.; Chae, H. J.; Cho, M. S.; Park, Y. K.; Seo, H. M.; Kim, J. C. Novel Regenerable Solid Sorbents Based on Lithium Orthosilicate for Carbon Dioxide Capture at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, 214, 120–127.
25. Garcia, S.; Fernandez, E. S.; Stewart, A. J.; Maroto-Valer, M. M. Process Integration of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture with Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Looping in a NGCC Plant. *Ener. Proc.* **2017**, 114, 2611–2617.
26. Wang, H.; Zhang, J.; Wang, G.; Wang, Q.; Song, T. High-Temperature Capture of CO<sub>2</sub> by Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> prepared with Blast Furnace Slag and Kinetic Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, 113, 981–989.
27. Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *J. Phys. Chem. A*. **2010**, 114, 4535–4541
28. Romero-Ibarra, I.; Ortiz-Landeros, J.; Pfeiffer, H. Microstructural and CO<sub>2</sub> Chemisorption Analyses of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Effect of Surface Modification by the Ball Milling Process. *Thermochim. Acta*, **2013**, 567, 118–124
29. Zhang, S.; Zhang, Q.; Wang, H.; Ni, Y.; Zhu, Z. Absorption Behaviors Study on Doped Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> under a Humidified Atmosphere with Low CO<sub>2</sub> Concentration. *Int. J. Hyd. Ener.* **2014**, 39, 17913–17920.
30. Ortiz-Landeros, J.; Gómez-Yáñez, C.; Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural and Thermochemical Chemisorption of CO<sub>2</sub> on Li<sub>(4+x)</sub>(Si<sub>(1-x)</sub>Al<sub>(x)</sub>)O<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>.

- $x)(\text{Si}_{(1-x)}\text{V}_{(x)})\text{O}_4$  Solid Solutions. *J. Phys. Chem. A*. **2012**, 116, 3163–3171.
31. Peltzer, D.; Múnera, J.; Cornaglia, L. Operando Raman Spectroscopic Studies of Lithium Zirconates during CO<sub>2</sub> Capture at High Temperature. *RSC Adv.* **2016**, 6, 8222–8231.
  32. Duan, Y.; Lekse, J. Regeneration Mechanisms of High-Lithium Content Zirconates as CO<sub>2</sub> Capture Sorbents: Experimental Measurements and Theoretical Investigations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 22543–22547.
  33. Guo, X.; Ding, L.; Ren, J.; Yang, H. Preparation and CO<sub>2</sub> Capture Properties of Nanocrystalline Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> via an Epoxide-Mediated Sol–gel Process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, 81, 844–849.
  34. Peltzer, D.; Múnera, J.; Cornaglia, L.; Strumendo, M. Characterization of Potassium Doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> based CO<sub>2</sub> sorbents: Stability Properties and CO<sub>2</sub> desorption Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2018**, 336, 1–11.
  35. Khokhani, M.; Khomane, R. B.; Kulkarni, B. D. Sodium-Doped Lithium Zirconate Nano Squares: Synthesis, Characterization and Applications for CO<sub>2</sub> Sequestration. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 61, 316–320.
  36. Halabi, M. H.; De Croon, M. H. J. M.; Van Der Schaaf, J.; Cobden, P. D.; Schouten, J. C. Kinetic and Structural Requirements for a CO<sub>2</sub> adsorbent in Sorption Enhanced Catalytic Reforming of Methane - Part I: Reaction Kinetics and Sorbent Capacity. *Fuel* **2012**, 99, 154–164.
  37. Duan, Y. Electronic Structural and Electrochemical Properties of Lithium Zirconates and Their Capabilities of CO<sub>2</sub> Capture: A First-Principles Density-Functional Theory and Phonon Dynamics Approach. *J. Renew. Sustain. Ener.* **2011**, 3.
  38. Iwan, A.; Stephenson, H.; Ketchie, W. C.; Lapkin, A. A. High Temperature Sequestration of CO<sub>2</sub> Using Lithium Zirconates. *Chem. Eng. J.* **2009**, 146 (2), 249–258.
  39. Ida J.; Xiong R.; Lin Y.S. Synthesis and CO<sub>2</sub> Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 36, 41–51.
  40. Nair B.N.; Yamaguchi T.; Kawamura H. Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, 87, 68–74.
  41. Ida J.; Lin J.Y.S. Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate. *Environ Sci. Technol.* **2003**, 37, 1999–2004.
  42. Palacios-Romero; L. M.; Pfeiffer, H. Lithium Cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): A New Possible Ceramic Material for CO<sub>2</sub> Chemisorption. *Chem. Lett.* **2008**, 37, 862–863.
  43. Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural Analysis and CO<sub>2</sub> Chemisorption Study on Non-Stoichiometric Lithium Cuprates (Li<sub>2+x</sub>CuO<sub>2+x/2</sub>). *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 193–198.
  44. Matsukura Y.; Okumura, T.; Kobayashi R.; Oh-ishi, K. Synthesis and CO<sub>2</sub> Absorption Properties of Single-Phase Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> as a CO<sub>2</sub> Absorbent. *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 966–967.
  45. Ham-Liu, I.; Mendoza-Nieto, J. A.; Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> chemisorption Enhancement Produced by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Addition on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2018**, 23, 143–151.

46. Yañez-Aulestia, A.; Gómez-García, J. F.; Mendoza-Nieto, J. A.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. Thermocatalytic Analysis of CO<sub>2</sub>-CO Selective Chemisorption Mechanism on Lithium Cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) and Oxygen Addition Effect. *Thermochim. Acta*, **2018**, *660*, 144–151.
47. Bamiduro, F.; Ji, G.; Brown, A. P.; Dupont, V. A.; Zhao, M.; Milne, S. J. Spray-Dried Sodium Zirconate: A Rapid Absorption Powder for CO<sub>2</sub> Capture with Enhanced Cyclic Stability. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2059–2067.
48. Ji, G.; Memon, M. Z.; Zhuo, H.; Zhao, M. Experimental Study on CO<sub>2</sub> capture Mechanisms Using Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents Synthesized by Soft Chemistry Method. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 646–654.
49. Jo, H. G.; Yoon, H. J.; Lee, C. H.; Lee, K. B. Citrate Sol-Gel Method for the Preparation of Sodium Zirconate for High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 3833–3839.
50. Ooi, K.; Chai, S. P.; Mohamed, A. R.; Mohammadi, M. Effects of Sodium Precursors and Gelling Agents on CO<sub>2</sub> Sorption Performance of Sodium Zirconate. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2015**, *10*, 565–579.
51. Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation and High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture Properties of Nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3294–3301.
52. Sánchez-Camacho, P.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. Thermokinetic and Microstructural Analyses of the CO<sub>2</sub> Chemisorption on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2013**, *3*, 14-20.
53. Santillán-Reyes, G., Pfeiffer, H. Analysis of the CO<sub>2</sub> Capture in Sodium Zirconate (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Effect of the Water Vapor Addition. *Intern. J of Greenhouse Gas Control.* **2011**, *5*, 1624-1629.
54. Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Cyclic CO<sub>2</sub> Chemisorption-desorption Behavior of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: Structural, Microstructural and Kinetic Variations Produced as a Function of Temperature. *J. Solid State Chem.* **2013**, *204*, 298–304.
55. Alcántar-Vázquez, B.; Diaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural and CO<sub>2</sub> Chemisorption Analyses on Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solutions. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, *2*, 16483–16491.
56. Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4377–4385.
57. Lee, S. C.; Kim, J. C. Dry Potassium-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture. *Catal. Surv. from Asia*, **2007**, *11*, 171–185.
58. Zhao, C.; Chen, X.; Anthony, E. J.; Jiang, X.; Duan, L.; Wu, Y.; Dong, W.; Zhao, C. Capturing CO<sub>2</sub> in Flue Gas from Fossil Fuel-Fired Power Plants Using Dry Regenerable Alkali Metal-Based Sorbent. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2013**, *39*, 515–534.
59. Grasa, G. S.; Abanades, J. C. CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8846–8851.
60. Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Lu, D. Y.; Salvador, C.; Alvarez, D. Capture of CO<sub>2</sub> from Combustion Gases in a Fluidized Bed of CaO. *AIChE J.* **2004**, *50*, 1614–1622.

61. Florin, N. H.; Harris, A. T. Enhanced Hydrogen Production from Biomass with in Situ Carbon Dioxide Capture Using Calcium Oxide Sorbents. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 287–316.
62. Bhatta, L. K. G.; Subramanyam, S.; Chengala, M. D.; Olivera, S.; Venkatesh, K. Progress in Hydrotalcite like Compounds and Metal-Based Oxides for CO<sub>2</sub> Capture: A Review. *J. Clean. Prod.* **2015**, *103*, 171–196.
63. Lee, S. C.; Chae, H. J.; Lee, S. J.; Choi, B. Y.; Yi, C. K.; Lee, J. B.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. Development of Regenerable MgO-Based Sorbent Promoted with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Capture at Low Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 2736–2741.
64. Stark, J. V.; Park, D. G.; Lagadic, I.; Klabunde, K. J. Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Unique Surface Chemistry on Magnesium Oxide As Shown by Enhanced Adsorption of Acid Gases (Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide) and Pressure Dependence. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1904–1912.
65. Ramírez-Moreno, M.; Romero-Ibarra, I.; Ortiz-Landeros, Pfeiffer, H. Chapter 15. Alkaline and Alkaline-earth Ceramic Oxides for CO<sub>2</sub> Capture, separation and Subsequent Catalytic Chemical Conversion. *Intech*, **2014**, 403-442.
66. Sánchez-Camacho, P.; Romero-Ibarra, I. C.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. Thermodynamic and Kinetic Analyses of the CO<sub>2</sub> Chemisorption Mechanism on Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>: Experimental and Theoretical Evidences. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, *118*, 19822–19832.
67. Guan, Q.; Chen, X.; Gao, T.; Xiao, C.; Zhao, L.; He, J.; Long, X. First-Principles Study of the Structural, Electronic, Dynamical, and Thermodynamic Properties of Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. *J. Nucl. Mater.* **2015**, *465*, 170–176.
68. Raja, M.; Sanjeev, G.; Prem Kumar, T.; Manuel Stephan, A. Lithium Aluminate-Based Ceramic Membranes as Separators for Lithium-Ion Batteries. *Ceram. Inter.* **2015**, *41*, 3045–3050.
69. Krivolapova, O. N.; Tarasov, V. P. Synthesis of Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> Involving a Repulpatation Mixing in a Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Saturated Solution. *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *416*, 2009-.
70. Shin-Mura, K.; Honda, S.; Hoshino, T.; Sasaki, K. Li Vaporization Property of Li<sub>3</sub>ZrO<sub>6</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> as Tritium Breeders. *Fus. Eng. Des.* **2018**, *136*, 869-873.
71. Cheng, L.Y, Crouch-Baker, S, Huggins, R. A. Conductivity Studies on Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> at Intermediate Temperatures and Its Possible Application for the Electrolysis of Water. *Solid State Ionics.* **1988**, *28*, 656–659.
72. Toru, M.; Shibuya, T. Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Lithium Diffusion in Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1986**, *2*, 1–68.
73. Avalos-Rendón, T.; Lara, V.; Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Chemisorption and Cyclability Analyses of lithium aluminate polymorphs (α- and β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2622-2630.
74. Avalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>): A New Option for the CO<sub>2</sub> Absorption. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *113*, 6919-6923.
75. Flores-Martínez, M., Pfeiffer H. CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>: Effects of Sodium and

- Portassium Carbonate Addition. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2015**, 1765, 109–114.
76. Flores-Martínez, M., Pfeiffer H. CO<sub>2</sub> Chemisorption and Cyclability Analyses in Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>: Effects of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Addition. *Greenhouse Gases Sci. Technol.* **2012**, 5, 802–811.
77. Ávalos-Rendón, T.; Pfeiffer, H. High CO<sub>2</sub> Chemisorption in  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> at Low Temperatures (30–80 °C): Effect of the Water Vapor Addition. *Ener. & Fuels* **2012**, 26, 3110–3114.
78. Oh-ishi, K.; Matsukura, Y.; Okumura, T.; Matsunaga, Y.; Kobayashi, R. Fundamental Research on Gas Solid Reaction Between CO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> Linking Application for Solid CO<sub>2</sub> Absorbent. *J. Solid State Chem.* **2014**, 211 162-169.
79. Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. Citrate Route to Prepare K-Doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> with Excellent CO<sub>2</sub> Capture Properties. *Chem. Eng. J.* **2011**, 174, 231-235
80. Royer, S.; Duprez, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *Chem. Catal. Chem.* **2011**, 3, 24–65.
81. Nettesheim, S.; Von Oertzen, A.; Rotermund, H. H.; Ertl, G. Reaction Diffusion Patterns in the Catalytic CO-Oxidation on Pt(110): Front Propagation and Spiral Waves. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 9977–9985.
82. Edrine, J. C. V; Fechete, I. Heterogeneous Partial Oxidation Catalysis on Metal Oxides. *Comptes Rendus Chim.* **2016**, 19, 1203–1225.
83. Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; G., M. J.; Delmon, B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported TiO<sub>2</sub>, Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Catal.* **1993**, 144, 175–192.
84. Haruta, M. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *Chem. Rec.* **2003**, 3, 75–87.
85. Schubert, M. M.; Hackenberg, S.; Van Veen, A. C.; Muhler, M.; Plizak, V.; Behm, J. J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts -"Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *J. Catal.* **2001**, 197, 113–122.
86. Zaera, F. Gold-Titania Catalysts for Low-Temperature Oxidation and Water Splitting. *Top. Catal.* **2018**, 61, 336–347.
87. Wang, D.; Xu, R.; Wang, X.; Li, Y. NiO Nanorings and Their Unexpected Catalytic Property for CO Oxidation. *Nanotech.* **2006**, 17, 979–983.
88. Tang, C.; Li, J.; Yao, X.; Sun, J.; Cao, Y.; Zhang, L.; Gao, F.; Deng, Y.; Dong, L. Mesoporous NiO-CeO<sub>2</sub> Catalysts for CO Oxidation: Nickel Content Effect and Mechanism Aspect. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 494, 77–86.
89. Parravano, G.; 75, V. The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Nickel Oxide. I. Pure Nickel Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1448–1451
90. Deraz N.M. Effect of NiO Content on Structural Surface and Catalytic Characteristics of NiO-CeO<sub>2</sub> *Cer. Inter.* **2012**, 38, 747-753

91. Mahammadunnisa, Sk.; Manoj Kumar Reddy P.; Lingalah, N.; Subrahmanyam, CH. NiO/Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> as an Alternative to Noble Metal. *Catal. Today*. **2013**, 3, 730-736
92. Zhao, B.; Ke, X.K.; Bao, J.H.; Wang, C.L.; Dong, L.; Chen, Y.W.; Chen, H.L. Synthesis of Flower-Like NiO and Effects of Morphology on Its Catalytic Properties. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 14440-14447.
93. Lara-García, H. A.; Alcántar-Vázquez, B.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. CO Chemical Capture on Lithium Cuprate, through a Consecutive CO Oxidation and Chemisorption Bifunctional Process. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 3798-3806.
94. Alcántar-Vázquez, B.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. CO Oxidation and Subsequent CO<sub>2</sub> Chemisorption on Alkaline Zirconates: Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 9880–9886.
95. Vera, E.; Alcántar-Vázquez, B.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. Bifunctional Application of Sodium Cobaltate as a Catalyst and Captor through CO Oxidation and Subsequent CO<sub>2</sub> Chemisorption Processes. *RSC Adv.* **2016**, 6, 2162–2170.
96. Baker, R. Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, 2004, 2a. edición.
97. Anderson M.; Wang H.; Lin Y. S. Inorganic Membranes for Carbon Dioxide and Nitrogen Separation. *Rev. Chem. Eng.*, **2012**, 28, 101-121.
98. Burggraaf A. J. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Membrane Science and Technology, Series, 4, Elsevier Science. Netherlands, **1996**.
99. Nomura M., Sakanishi T., Nishi Y., Utsumi K., Nakamura R. Preparation of CO<sub>2</sub> Permselective Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Membranes by Using Mesoporous Silica as a Silica Source. *Ener. Proc.* **2013**, 37, 1004-1011.
100. Nomura M.; Nishi Y.; Sakanishi T.; Utsumi K.; Nakamura R. Preparation of Thin Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Membranes by Using a CVD Method, *Ener. Proc.* **2013**, 37, 1012-1019.
101. Kawamura H.; Yamaguchi T.; Nair B. N.; Nakagawa K.; Nakao S.I. Dual-Ion Conducting Lithium Zirconate-Based Membranes for High Temperature CO<sub>2</sub> Separation. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2005**, 38, 322-328.
102. Yamaguchi T.; Niitsume T.; Nair B. N.; Nakagawa K. Lithium Silicate Based Membranes for High Temperature CO<sub>2</sub> Separation. *J. Memb. Sci.*, **2007**, 294, 16-21.
103. Nair B.N.; Burwood R.P.; Goh V.J.; Nakagawa K.; Yamaguchi T. Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO<sub>2</sub> Separation. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, 54, 511–541.
104. Deibert, W.; Ivanova, M. E.; Baumann, S.; Guillon, O.; Meulenberg, W. A. Ion-Conducting Ceramic Membrane Reactors for High-Temperature Applications. *J. Memb. Sci.* **2017**, 543, 79–97.
105. Ovalle-Encinia, O.; Pfeiffer, H.; Ortiz-Landeros, J. Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> Composite for the Preparation of Dense Ceramic-Carbonate Membranes for CO<sub>2</sub> Separation. *J. Memb. Sci.* **2018**, 547, 11–18.
106. Pappis, J.; Kingery, W. D. Electrical Properties of Single-Crystal and Polycrystalline Alumina at High Temperatures. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1961**, 44, 459–464.

107. García, A.; Torres-Treviño, G.; West, A. R. New lithium ion conductors based on the structure  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>. *Sol. St. Ionics*, **1990**, 40-41, 13-17.
108. Mizuhata, M.; Bienvene Béleke, A.; Watanabe, H.; Deki, S. Effect of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> powder on ionic conductivity of coexisting single alkali carbonates. *Electrochimica Acta*, **2007**, 53, 71–78
109. González-Varela, D.; Alcántar-Vázquez, B.; Pfeiffer, H. Structural Evolution and Reaction Mechanism of Lithium Nickelate (LiNiO<sub>2</sub>) during the Carbonation Reaction. *Journal of Materiomics*, **2018**, 4, 56-61.
110. Oleck, S.; Stein, T.; Sherry, H.; Milstein, D. Alumina-supported catalyst for residual demetalation and desulfurization. US Patent, **1976**, 3 931 052.
111. Ovalle-Encinia, O.; Pfeiffer, H.; Ortiz-Landeros, J. CO<sub>2</sub> Separation Improvement Produced on a Ceramic–Carbonate Dense Membrane Superficially Modified with Au–Pd *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018** 57, 9261-9268.
112. Li, C.; Li, W.; Chew, J.; Liu, S.; Zhu, X.; Sunarso, J. Rate determining step in SDC-SSAF dual-phase oxygen permeation membrane. *J. Mem. Sci.* **2019**, 31, 628-638.

## Anexo I

Thermokinetic and conductivity analyzes of the high CO<sub>2</sub> chemisorption  
on Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and alkaline carbonate impregnated Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples:  
Effects produced by the use of CO<sub>2</sub> partial pressures and oxygen  
addition



# Thermokinetic and conductivity analyzes of the high CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and alkaline carbonate impregnated Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples: Effects produced by the use of CO<sub>2</sub> partial pressures and oxygen addition

Pedro Sánchez-Camacho, J. Francisco Gómez-García, Heriberto Pfeiffer\*

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

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 22 March 2017

Revised 11 May 2017

Accepted 22 May 2017

Available online 30 May 2017

### Keywords:

CO<sub>2</sub> capture

Thermogravimetric analysis

Partial pressure

Ionic conduction

## ABSTRACT

The effect of CO<sub>2</sub> partial pressure was evaluated during the CO<sub>2</sub> chemisorption in penta lithium aluminate (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>), using different CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> partial pressures in the presence or absence of alkaline carbonates. Results showed that using low P<sub>O<sub>2</sub></sub> (0.1) did not affect the kinetic and final CO<sub>2</sub> chemisorption process. Moreover, small additions of oxygen (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.05) into the mixture flue gas, seemed to increase the CO<sub>2</sub> chemisorption. Additionally, the presence of alkaline carbonates modified the CO<sub>2</sub> capture temperature range. CO<sub>2</sub> chemisorption kinetic parameters were determined assuming a double exponential model where direct CO<sub>2</sub> chemisorption and CO<sub>2</sub> chemisorption controlled by diffusion processes are considered. Finally, ionic diffusion was analyzed by ionic conduction analysis, where all the gravimetric and ionic measurements were in good agreement showing different diffusion processes depending on temperature. Finally, the oxygen and alkaline carbonate additions have positive effects during the CO<sub>2</sub> chemisorption process in Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, and a possible reaction mechanism is presented.

© 2017 Science Press and Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Published by Elsevier B.V. and Science Press. All rights reserved.

## 1. Introduction

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is considered to be the main contributor of the global warming, and due to this problem it is necessary to reduce the amounts of these emissions. Moreover, it is important to separate it from exhaust gases, developing effective CO<sub>2</sub> separation techniques and CO<sub>2</sub> sorbents [1]. Therefore, CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) technologies have attracted interest to reduce the increasing amount of CO<sub>2</sub> released into the atmosphere. CCS involves capturing the CO<sub>2</sub> emitted by power plants and other industrial operations and permanently storing it deep underground [2].

On the other hand, the removal of CO<sub>2</sub> has also been used to improve the hydrogen production in a steam methane reforming (SMR) system, called sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR), which is operated at temperatures between 500 and 700 °C. In this process, a CO<sub>2</sub> captor is installed together with the catalyst in the reactor bed for removal of CO<sub>2</sub> from the gas phase, showing several advantages compared to conventional steam methane reforming, among them, high-purity H<sub>2</sub> production

(>95%). High-temperature sorption, using solid sorbents, is a good choice in the application fields mentioned above, compared with current low-temperature methods, such as amine-based absorption, because these processes work at high operation temperatures, where the flue gas does not need to be cooled prior to chemisorbing CO<sub>2</sub> [3–7].

Among the various high-temperature solid sorbents that have been studied, different lithium-containing ceramics have been proposed as possible CO<sub>2</sub> captors. Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> [8–12], Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> [1,13,14], Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> [15–18], Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> [19,20] and Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> [12,21–23], among others, are all examples of ceramic sorbents with interesting capture properties from the point of view of high CO<sub>2</sub> capture capacities, high carbonation reaction rates at elevated temperatures and in some cases, good stabilities and cyclic properties.

Among all these lithium-based materials, lithium aluminate (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) has attracted increasing attention in different research fields for its high lithium density [19,20,24]. Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> ceramic presents two different crystal polymorphs α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, where both polymorphs have orthorhombic crystal structures. As CO<sub>2</sub> captor, both phases have been tested by Pfeiffer and coworkers [19,20], demonstrating that β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> crystal phase presents better chemisorption properties, being able to trap CO<sub>2</sub>

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [pfeifferperea@gmail.com](mailto:pfeifferperea@gmail.com), [pfeiffer@iim.unam.mx](mailto:pfeiffer@iim.unam.mx) (H. Pfeiffer).

chemically in the temperature range from 200 to 700 °C (reaction 1) and have good cyclability characteristics.



The sorption process consists of a rapid superficial  $\text{CO}_2$  chemisorption stage and a much slower ion-diffusion-controlled stage, meaning that once  $\text{CO}_2$  reacts with  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  on the solid surface to completely form an external shell composed of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$ , the  $\text{Li}^+$  and  $\text{O}^{2-}$  ions should diffuse through the product layer to the surface to continue reacting with  $\text{CO}_2$  [8,25]. The secondary phase,  $\text{LiAlO}_2$ , does not react with  $\text{CO}_2$  due to thermodynamic factors. However, when  $\text{LiAlO}_2$  is contained in the external shell, it promotes the lithium ionic diffusion into the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{LiAlO}_2$  external shell at temperatures higher than 600 °C. Moreover, the lithium carbonate formation implies that one of each four oxygen atoms, present originally in the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  ceramic, must become part of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Consequently, these oxygen atoms must diffuse as well. So, the presence of this gas in the whole reactive atmosphere would modify the reaction kinetics [26].

The reaction stage of  $\text{CO}_2$  chemisorption in  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  is a gas-surface reaction, and the sorption kinetics determined in other lithium-based materials as  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [5],  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  [27,28] or  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [3,29] are relatively poor at low  $\text{CO}_2$  partial pressure ( $P_{\text{CO}_2} < 0.5$ ), owing to less molecular collision and taking more time to attain satisfactory sorption conversions. Iwan et al. [3] concluded that there is a linear relationship between the apparent reaction rate and the carbon dioxide partial pressure. Because the  $\text{CO}_2$  concentration of flue gases in power plants or SE-SMR is only 4–20 vol%, and gas cannot remain in reactors for a long time because of the high flowrate; there is an urgent need to obtain sorbents with fast and stable cyclic kinetics of sorption/desorption at low  $\text{CO}_2$  partial pressure.

A part from that, the  $\text{CO}_2$  capture of some lithium ceramics has been modified by the addition of different alkaline carbonates, which favours the formation of eutectic phases on the carbonate external shell [10]. In fact,  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  has shown variations on its  $\text{CO}_2$  capture temperature range, depending on the alkaline carbonate [10,30]. Moreover, it has been reported in literature the use of alkaline carbonate molten phases for different applications, and it has been reported that the specific  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : $\text{K}_2\text{CO}_3 = 42.5:32.5:25$  mol% mixture presents one of the lowest melting points ( $\sim 400$  °C) [31].

Therefore, the aim of the present work was to analyze the  $\text{CO}_2$  chemisorption process on  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  varying different physicochemical conditions such as the  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  partial pressures as well as the alkaline carbonate addition to pristine  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . The present work was performed using different techniques for the kinetic analysis and for the sample and diffusion characterization.

## 2. Experimental

$\text{Li}_5\text{AlO}_4$  was synthesized by solid state reaction using lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Aldrich) and aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aldrich). Initially, powders were mechanically mixed and pressed into pellets (10 MPa). Subsequently, the pellets were heated to 900 °C for 12 h and rapidly cooled to room temperature. Lithium was used in excess (10 wt%), due to its tendency to sublimate. In addition, part of the sample was mixed with an eutectic molten carbonate mixture composed of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  with a mole percent ratio of 42.5/32.5/25 mol%, which presents a melting point at around 400 °C [31].

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained from a diffractometer (Bruker AXS, D8 Advance) coupled to a copper anode X-ray tube.  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  and other crystalline phases were identified by their corresponding Joint Committee Powder Diffraction Standards

(JCPDS) files. Nitrogen adsorption–desorption isotherms and BET surface area analyzes were performed using a Minisorp II instrument, from the Bel-Japan. These experiments were performed at 77 K, using a multipoint technique, where samples were previously degassed at room temperature for 24 h in vacuum. The BET model was used to determine the corresponding surface areas.

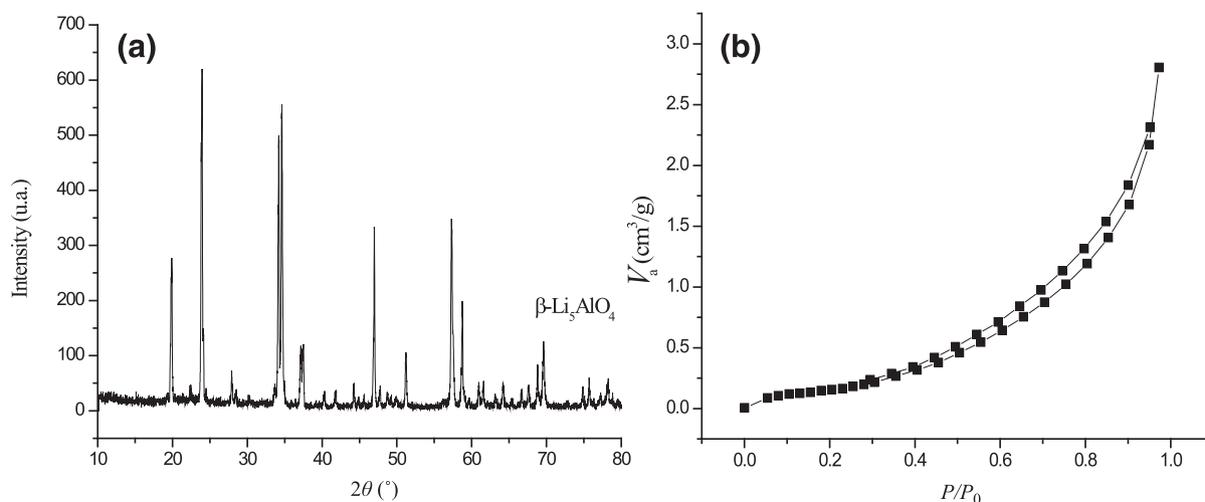
Different thermal analyzes were performed using a Q500HR instrument from TA Instruments. Initially, a set of samples was dynamically heated from room temperature to 850 at 3 °C/min, using a mixture flow containing different  $\text{CO}_2$  concentrations (Praxair, grade 3.0) in  $\text{N}_2$  balance atmosphere (Praxair, grade 4.8). Subsequently, other dynamic experiments were performed adding  $\text{O}_2$  (Praxair, grade 3.0) to the  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  mixture flow. The partial pressures of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  were determined by its fraction of the total feed flow rate and the total pressure. The total feed flow was always set at 60 mL/min. Afterwards, the samples were tested isothermally at different temperatures (between 650 and 750 °C) in presence of the same mixture flows. For the isothermal experiments, each sample was heated to the corresponding temperature into a  $\text{N}_2$  flux. Then, once the temperature was reached, the gas was switched from  $\text{N}_2$  to the different mixture flows.

Electrical measurements on  $\text{Li}_5\text{AlO}_2$  and  $\text{LiAlO}_2$  samples were performed by impedance spectroscopy with a Precision Impedance Analyzer 6500B Wayne Kerr Electronics, in order to determine the lithium ion diffusion properties. Colloidal platinum (Tanaka Kikin-zoku Kogyo K.K.) was used on samples as electrodes. Those electrodes were annealed at 600 °C for 2 h before the electrical measurements. Impedance spectra were collected in the 40 Hz–10 MHz range at 500 mV. The electrical measurements were accomplished by cooling in the temperature range 800–200 °C in a quartz cell coupled with a vacuum pump, the pressure inner cell was 30 Pa. The temperature inside the cell was monitored with a K-type thermocouple. For each single data point, the equilibrium time was 2 h. Each impedance spectrum was fitted to a single RC circuit using the software Zview®.

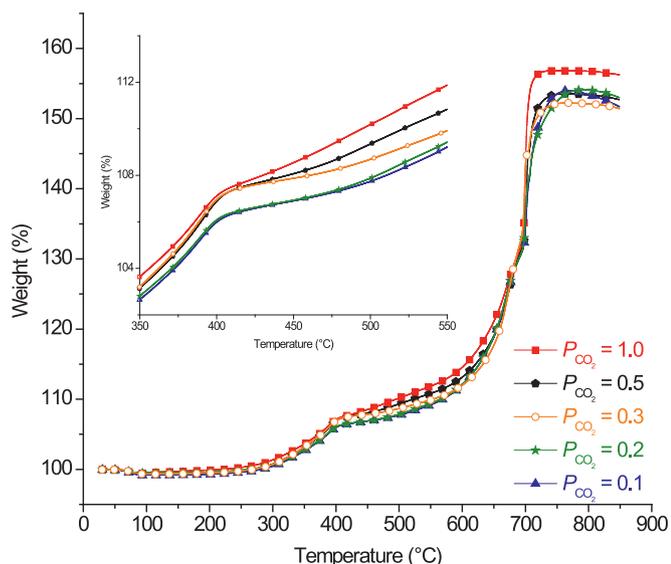
## 3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows the powder X-ray diffraction (XRD) measurements of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , which confirmed the purity of the sample. The diffraction pattern fitted to the JCPDS file 70-0432, which corresponds to  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  with an orthorhombic crystalline structure. In addition to the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  structural characterization, some microstructural properties were evaluated by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption (Fig. 1(b)). According to the IUPAC classification, the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sample showed an adsorption isotherm type II, corresponding to non-porous material [32]. Additionally, this sample presented a very narrow H3 hysteresis loop, which may have produced a few mesoporous due to a partial particle sintering. The BET surface area was found to be equal to 0.8 m<sup>2</sup>/g.

After the sample characterization, different dynamic TG experiments were performed, varying the  $\text{CO}_2$  partial pressure (Fig. 2). The  $P_{\text{CO}_2}$  was varied from 1 to 0.1, and as it can be seen, all the thermograms presented the same thermal trend and very similar weight increments. Between room temperature and 100 °C all the samples lost around 1 wt%, which can be attributed to water desorption. Then, two different weight increments were evidenced between 300–500 °C and 550–720 °C. As in previous  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ - $\text{CO}_2$  reports [19], these weight increments are attributed to the superficial and bulk  $\text{CO}_2$  chemisorptions on  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  and other alkaline ceramics. Only small weight differences are observed in these thermograms during the superficial  $\text{CO}_2$  chemisorption (see square inset of Fig. 2), where the thermogram corresponding to a  $P_{\text{CO}_2} = 1$  gained around 2–3 wt% more  $\text{CO}_2$  than  $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ . The other visual difference is observed at temperatures higher than 700 °C, as the final weight increment was slightly better when the  $P_{\text{CO}_2}$  was



**Fig. 1.** (a) XRD pattern of the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sample, which fitted to the 70-0432 JCPDS file; (b)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm of the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sample.



**Fig. 2.** Dynamic thermogravimetric analysis of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  using different  $P_{\text{CO}_2}$  (1.0, 0.5, 0.3, 0.2 and 0.1). The square inset shows the superficial  $\text{CO}_2$  chemisorption section.

1.0. These effects may be associated to different solid-gas equilibria produced by the  $\text{CO}_2$  partial pressure. Nevertheless, further isothermal analyzes were performed in order to better understand and explain these results.

**Fig. 3** shows five different isothermal sets, where  $P_{\text{CO}_2}$  (0.5, 0.3, 0.2 and 0.1) is compared as a function of temperature (650, 675, 700, 725 and 750 °C). As it could be expected, the weight increments and kinetic behaviors importantly changed as a function of temperature. However, the  $\text{CO}_2$  chemisorption trends varied as a function of  $P_{\text{CO}_2}$  in two different ways; at moderate temperatures (650 and 675 °C) and at  $T \geq 700$  °C. At moderate temperatures, the lowest  $P_{\text{CO}_2}$  (0.1) depicted a slightly higher  $\text{CO}_2$  capture after three hours, although their kinetic behaviors, at short times, were not the best ones. For example, at 675 °C the final weight increments were 43, 34, 39 and 41 wt% with  $P_{\text{CO}_2}$  of 0.1, 0.2, 0.3 and 0.5, while the  $\text{CO}_2$  capture after 150 s was 15, 10, 26 and 33 wt% for the same partial pressures. It seems that in this temperature range the so called  $\text{CO}_2$  chemisorption controlled by diffusional processes is promoted at low  $P_{\text{CO}_2}$ . It may be explained due to  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sintering process during the heating process. Previous works have reported that  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  powders tend to sinter be-

tween room temperature and 675 °C [19], which is in good agreement with the results reported here. Moreover, using different  $P_{\text{CO}_2}$  may induce different external shell compactions due to variations on the chemisorption-desorption equilibrium, favoring or not, the formation of a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{LiAlO}_2$  porous or texturized external shell and consequently the gas diffusion processes [33].

The behavior described above for the moderate temperatures was not evidenced at  $T \geq 700$  °C (see **Fig. 3(c)–(e)**). In these cases, the three isothermal sets presented a linear trend, where the  $\text{CO}_2$  chemisorbed increased as a function of the  $P_{\text{CO}_2}$ . The main difference observed in these isotherms was produced at short times, where the  $\text{CO}_2$  chemisorption is faster at higher  $P_{\text{CO}_2}$ . In this case, the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  original phase and carbonated external shell are already sintered and the presence of any kind of porosity is not favored. Thus, the  $\text{CO}_2$  chemisorption depends of inter- and/or intracrystalline diffusion processes.

As it was already mentioned in the introduction section, and according to reaction (1), the  $\text{CO}_2$  chemisorption in  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  not only depends on the  $\text{CO}_2$  concentration, but on the lithium and oxygen mobility. Lithium atoms have to diffuse from the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  phase to the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , but part of the oxygen present in  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  structure has to diffuse as well to the lithium carbonate. Thus, the  $\text{CO}_2$  chemisorption process on  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  may depend of lithium and oxygen diffusion processes. Based on that, different dynamic and isothermal thermograms were performed with the following gas mixture partial pressures  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 0.2/0.05$  or  $0.2/0.2$ , balanced with  $\text{N}_2$ . **Fig. 4** shows the dynamic and isotherms (700 °C) thermogravimetric comparisons of the  $\text{CO}_2$  chemisorptions for these experiments in the absence and presence of oxygen (with two different  $P_{\text{O}_2}$ ), which are compared with the  $\text{CO}_2$  saturated experiments. From these thermograms, it is evident that oxygen addition did modify the  $\text{CO}_2$  chemisorption in  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , in addition to the  $\text{CO}_2$  partial pressure described above. According to the TG dynamic experiments, oxygen addition only enhances the  $\text{CO}_2$  chemisorption at low partial pressures ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ) between 500 and 700 °C. In fact, the isothermal experiments performed at 700 °C clearly show how low  $P_{\text{O}_2}$  addition improves the  $\text{CO}_2$  capture synergistically to the partial pressure effect. Since the capture in a  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2}$  atmosphere of 0.2/0.2 was lower than that presented by  $\text{CO}_2$  saturated and the lowest  $P_{\text{O}_2}$  atmospheres, it was supposed that in this gas mixture oxygen must compete and saturate the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  surface, reducing the  $\text{CO}_2$  chemisorption.

Based on previous results, different isothermal experiments were performed at 700 °C and  $P_{\text{O}_2} = 0.05$ , varying  $P_{\text{CO}_2}$  (**Fig. 5**), as this  $P_{\text{O}_2}$  improved the  $\text{CO}_2$  chemisorption. All the isotherms pre-

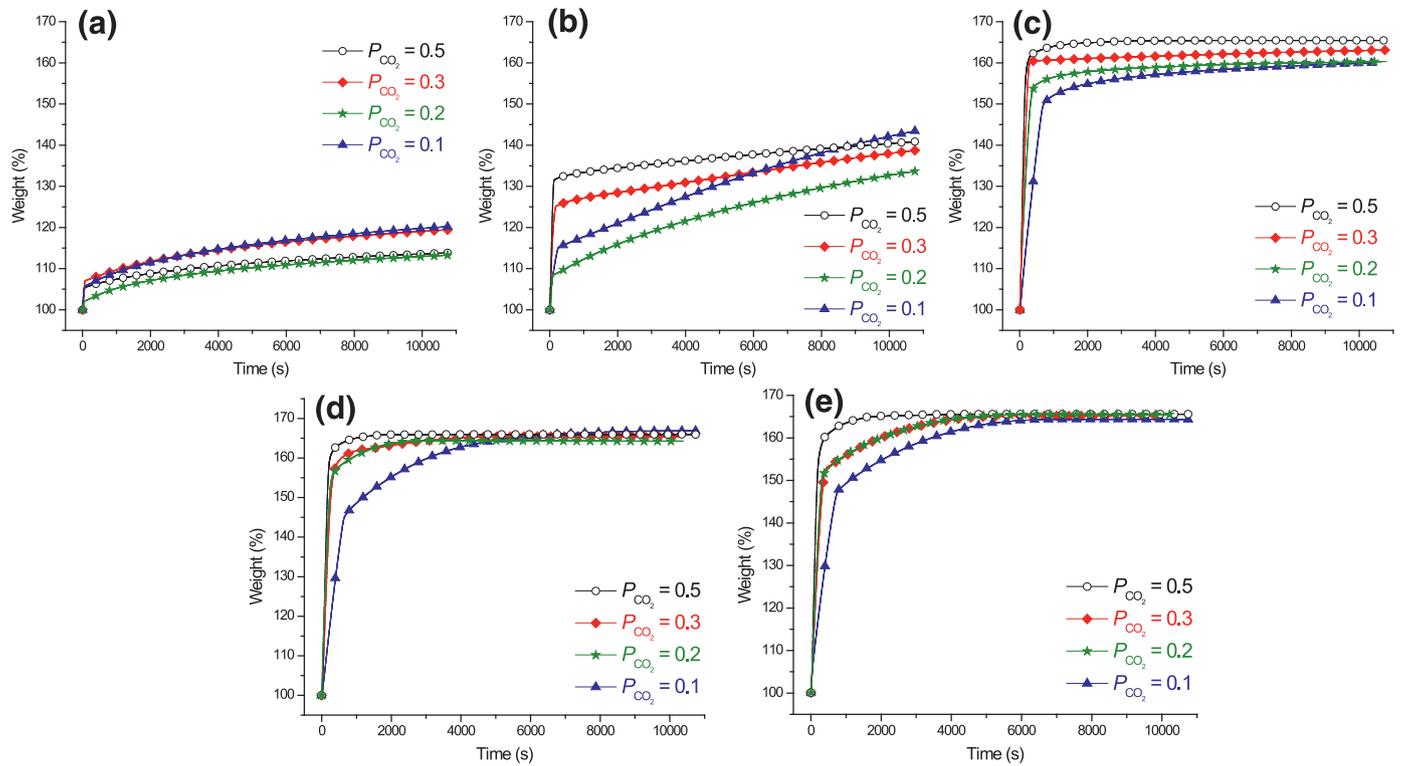


Fig. 3. Chemisorption thermogravimetric isotherms performed with different  $P_{\text{CO}_2}$  at 650 (a), 675 (b), 700 (c), 725 (d) and 750 °C (e).

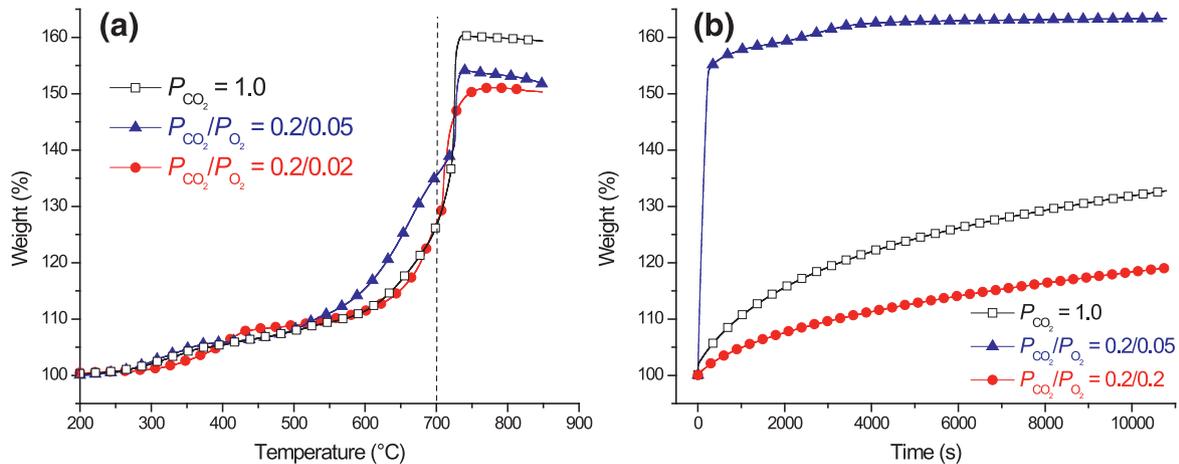


Fig. 4. Dynamic and isothermal (700 °C) thermogravimetric analyzes of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  comparing the presence, or not, of oxygen at different concentrations in the gas mixture flow.

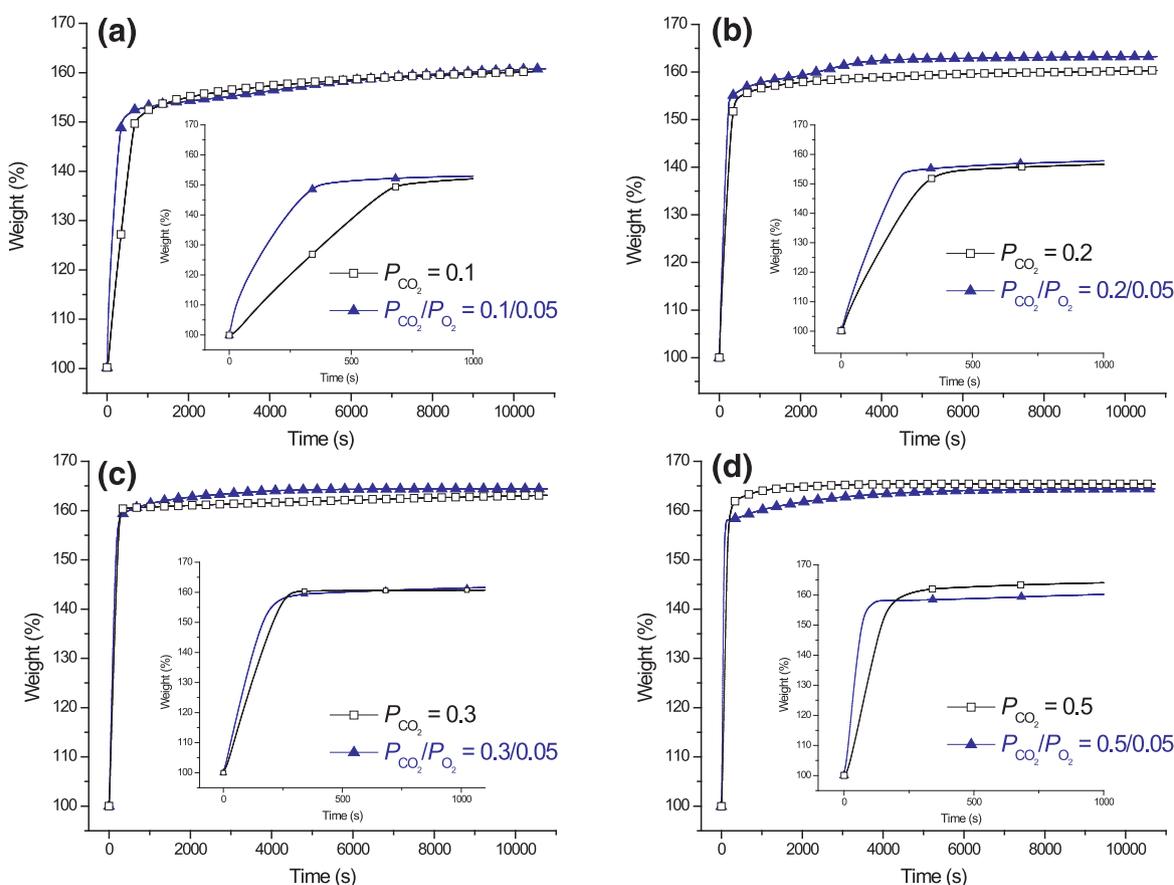
sented the same exponential behavior, where most of the  $\text{CO}_2$  capture is produced in the first moments. Nevertheless, isotherms where oxygen was present were faster than those obtained in the oxygen absence, and the amounts of  $\text{CO}_2$  captured did not vary in more than 2 wt%. In order to further analyze these isotherms, with and without  $\text{O}_2$ , all of them were fitted to the double exponential model, as in previous works related to  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  and other lithium ceramics [8,11,25,26]. The double exponential model is:

$$y = A\exp(-k_1t) + B\exp(-k_2t) + C \quad (2)$$

where  $y$  represents the weight percentage of  $\text{CO}_2$  chemisorbed,  $t$  is the time, and  $k_1$  and  $k_2$  are the exponential constants for the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ - $\text{CO}_2$  chemisorption over the particle surfaces and the  $\text{CO}_2$  chemisorption kinetically controlled by diffusion processes. The kinetic parameters obtained at each temperature and  $P_{\text{CO}_2}$  are presented in Table 1, and compared with the corresponding val-

Table 1. Kinetic parameters of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  with different  $P_{\text{CO}_2}$  isotherms fitted to a double exponential model.

$T$ (°C) $P_{\text{CO}_2}$	0.1	0.2	0.3	0.5
$k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ , $\times 10^{-3}$ )				
650	0.78	0.77	0.68	0.72
675	0.19	3.57	14.61	18.26
700	2.79	5.89	8.39	10.76
700 + $\text{O}_2$	6.49	9.23	10.3	26.46
725	3.05	8.24	6.38	9.29
750	2.91	7.04	6.09	9.02
$k_2$ ( $\text{s}^{-1}$ , $\times 10^{-3}$ )				
650	0.09	0.06	0.05	0.06
675	0.001	0.11	0.03	0.04
700	0.21	0.21	0.04	0.63
700 + $\text{O}_2$	0.13	0.43	0.49	0.43
725	0.41	1.12	0.46	0.87
750	0.45	0.52	0.55	1.04



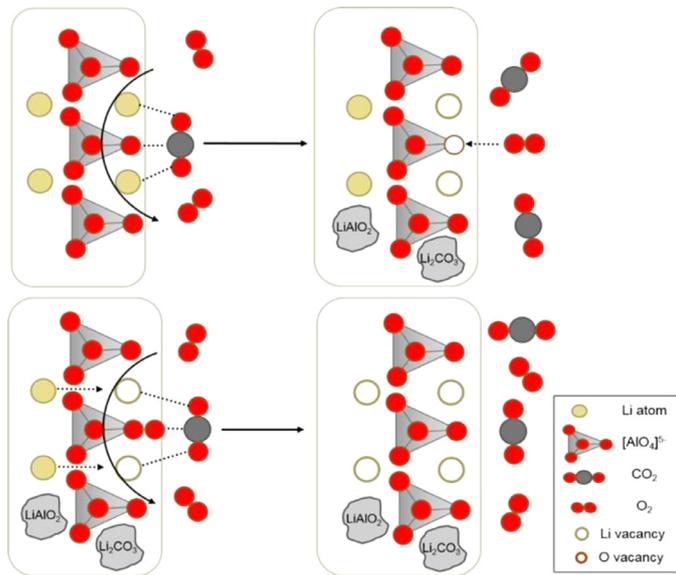
**Fig. 5.** Chemisorption thermogravimetric isotherms performed at 700 °C, using a  $P_{O_2}$  equal to 0.05, while the  $P_{CO_2}$  was varied. The square insets show the first reaction moments of the corresponding isotherm.

ues in the presence of oxygen ( $P_{O_2}$ ). In general, these results evidence that  $k_1$  values (direct  $CO_2$  chemisorption in  $Li_5AlO_4$  particle surfaces) are one order of magnitude higher than  $k_2$  values ( $CO_2$  chemisorption kinetically controlled by diffusion processes). This is a typical behavior observed for the  $CO_2$  capture process in alkaline ceramics at high temperatures [8,11,25,26]. Thus,  $k_2$  value indicates that the diffusion processes are the limiting process. In that sense, when oxygen was added to the gas flow, the  $k$  values presented the following tendency: Direct  $CO_2$  chemisorption in  $Li_5AlO_4$  particle surfaces was improved by the oxygen addition (independently of the  $P_{CO_2}$ ) while  $CO_2$  chemisorption kinetically controlled by diffusion processes did not follow any specific trend. Based in these results, it seems that the presence of oxygen facilitates the carbonate formation over the particle surface. Thus, oxygen present in the gas mixture must react with lithium and  $CO_2$ , producing  $Li_2CO_3$ . Latter, structural oxygen must be realized at a slower kinetic rate. However, once the  $Li_2CO_3$ – $LiAlO_2$  external shell is formed the oxygen presence does not enhance the  $CO_2$  chemisorption process. It can be related to lithium and oxygen diffusion constant values, which must be lower than the oxygen addition in the direct  $CO_2$  chemisorption process. In fact, the  $k_2$  values support this idea.

In order to understand the kinetic variations, it should be mentioned that carbon dioxide reacts with oxygen and lithium ions from  $Li_5AlO_4$  surface to yield  $LiAlO_2$  and  $Li_2CO_3$  according with reaction (1). This reaction creates atomic vacancies at the  $Li_5AlO_4$  surface, which can be occupied by the structural ions from the bulk material, inducing a diffusion process, or part of the vacancies may be used for the oxygen adsorption and dissociation. In the bulk, the oxygen vacancies rearrange themselves to lead a tetrahedral corner sharing network of  $[AlO_4]$  that is the essential struc-

ture form for  $LiAlO_2$  crystal phase and differs from the not linked  $[AlO_4]$  tetrahedrons in  $Li_5AlO_4$  crystal phase. On the other hand, when oxygen is present in the gas mixture, the  $Li_5AlO_4$  carbonation reaction would continue through the  $O_2$  adsorption and dissociation, facilitating the carbonation process, as the anionic diffusion, from the  $Li_5AlO_4$ , is not required. Here, oxygen adsorption-dissociation may be induced by the acid-base interaction produced between oxygen and oxygen surface vacancies. In such a case, only lithium atoms have to diffuse, and the oxygen atoms can be realized at any time without affecting the carbonation process. This reaction scheme is represented in the Fig. 6.

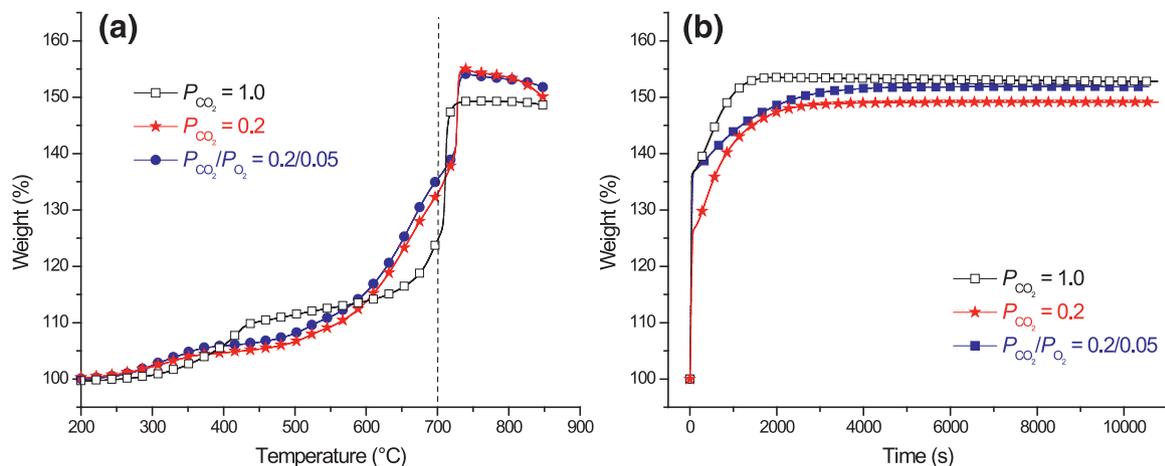
Based on the previous results, and trying to improve the  $CO_2$  chemisorption on  $Li_5AlO_4$ , a mixture of alkaline carbonates was incorporated to the sample trying to enhance the different diffusion processes due to the melting of this eutectic phase, these results are presented through dynamic experiments in Fig. 7(a) and isothermal experiments in Fig. 7(b). In the dynamic experiments, it is observed that the carbonates mixture diminished the superficial capture at low  $CO_2$  partial pressures, but at elevated temperatures it had a positive effect due to the formation of the eutectic carbonate phase resulting in a higher  $CO_2$  capture. In Fig. 7(b) all the isothermal experiments performed at 700 °C reached the kinetic equilibrium unlike the same experiments without the presence of carbonates. As it was already mentioned, the formation of the eutectic phase allows the  $CO_2$  diffusion into the material at lower temperatures (Fig. 8). Is easy to see that the maximum capture takes place at temperatures higher than 700 °C when the system does not have carbonates, and it drops below 700 °C when carbonates are present. In addition, the carbonates did not modify significantly the total  $CO_2$  capture.



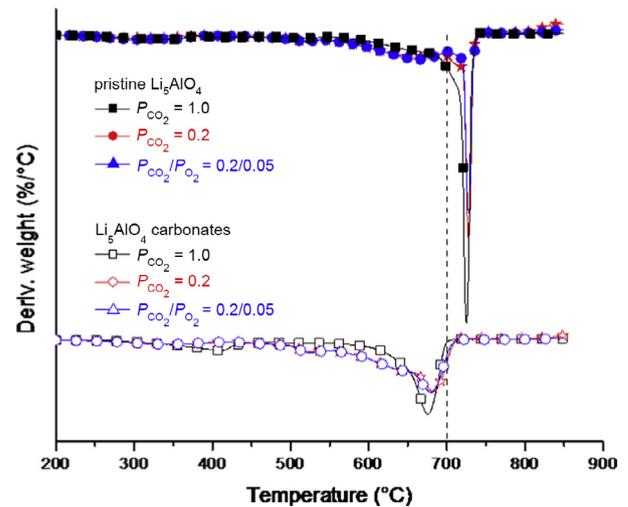
**Fig. 6.** Scheme representing the initial  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  carbonation process, in the presence of oxygen.

Based in all these results, it has been shown that lithium and oxygen diffusion processes are important factors in the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{-CO}_2$  chemisorption process, where these two atoms have to diffuse in different crystalline phases such as  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Based in this statement, the ionic conductivity of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  and  $\text{LiAlO}_2$  was analyzed. Fig. 9 shows the electrical conductivity of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  and  $\text{LiAlO}_2$  samples.  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  displays the highest electrical conductivity in all temperature range. The  $\text{LiAlO}_2$  conductivity behavior shows a considerably noise in the measurements obtained between 500 and 600 °C. This effect could be due to the  $\alpha \rightarrow \beta$  crystal  $\text{LiAlO}_2$  phase transition [34]. The  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  conductivity behavior does not display any noise that could be due to some crystal phase change. In this way, we can observe the electrical behavior only for the monoclinic  $\beta$  phase. Electrical transport commonly depends of two main contributions: electronic and ionic.  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  compounds do not have free electrons, so the electronic contribution can be neglected and the ionic conduction will be the only contribution in electrical properties.

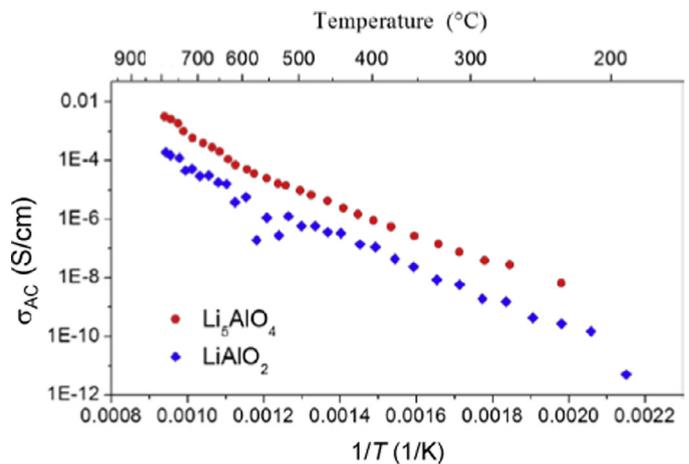
The electrical conductivity ( $\sigma_T$ ) is related to the ions diffusion through the Nernst–Einstein equation (Eq. (3)), where  $c_i$  refers to the number of charge carriers in the system,  $q_i$  is the electrical



**Fig. 7.** Dynamic and isothermal (700 °C) thermogravimetric analyzes of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  with alkaline carbonates under different  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  partial pressures.

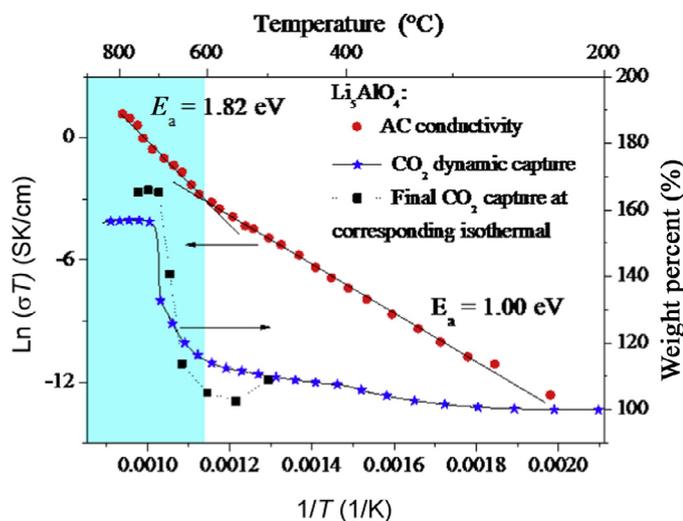


**Fig. 8.** DTG curves for thermogravimetric analyzes of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  with and without alkaline carbonates under different  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  partial pressures.



**Fig. 9.** AC conductivity for  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  (blue points) and  $\text{LiAlO}_2$  (red points) samples.

charge for a specific charge carrier,  $D_i$  is the pre exponential diffusion constant for a specific charge carrier,  $E_a$  is called activation energy and represents the energy of a bulk diffusion process,  $k_B$  is



**Fig. 10.** Activation energy curves for  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  ionic transport (red points). Also the  $\text{CO}_2$  thermogravimetric dynamic and isothermal captures are presented, for comparison purposes.

the Boltzmann constant and  $T$  is the absolute temperature.

$$\sigma_T = \sum \frac{c_i q_i^2}{k_B T} D_i \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

As the  $\text{CO}_2$  capture process at high temperature is associated to lithium and oxygen diffusion into the crystal [35], it is possible to obtain the  $E_a$  from the electric measurements and correlates with the  $\text{CO}_2$  capture properties of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  [36]. In order to know the  $E_a$  in  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  compound,  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  plot is used (Fig. 10), where  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  conductivity is presented and it is possible to observe two different regions, depicted by linear behaviors. Each linear trend corresponds to two different ionic transport mechanisms. At  $T < 600^\circ\text{C}$ , there is an ionic transport mechanism with an  $E_a$  equal to 1.00 eV, while at  $T > 600^\circ\text{C}$  the  $E_a$  is 1.82 eV. These  $E_a$  values are indicative that the ionic transport specie responsible is the  $\text{O}^{2-}$  ion. In fact, the  $E_a$  values presented by  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  are similar to those reported by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for  $\text{O}^{2-}$  conductivity [37]. Moreover, the activation energy values reported for Li-ion conductors are importantly lower ( $\sim 0.3$  to  $0.57$  eV [38]), in comparison to the values obtained here. Hence, as both  $E_a$  can be associated to  $\text{O}^{2-}$  mobility (Fig. 10), the change in  $E_a$  at  $600^\circ\text{C}$  could be due to the change in the number of  $\text{O}^{2-}$  carriers. At low temperatures, the number of charge carriers remains constant and it is associated to intrinsic crystal defects, the  $E_a$  displayed is associated only with ions migration. As temperature rises, the number of charge carrier increases because there is enough energy to create more charge carrier, and the  $E_a$  displayed by the sample depends of the ions migration plus the energy to creates new defects (charge carriers) [39]. In this context, the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  conductivity could be associated to intrinsic defects at  $T < 600^\circ\text{C}$  and to new defects at  $T > 600^\circ\text{C}$ .

To correlates the electrical behavior with the  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ - $\text{CO}_2$  capture properties, the Fig. 10 shows the electrical and different  $\text{CO}_2$  capture results; the dynamic weight increment and the final weight increments observed at each isothermal experiment. As the  $\text{CO}_2$  capture process depends on lithium and oxygen diffusion through crystal structure, it could be possible that at  $T < 600^\circ\text{C}$  the  $\text{CO}_2$  capture was controlled by diffusion via intrinsic defects. In this way, the  $\text{CO}_2$  captured will be limited by the number of ions that can be move by these defects. When temperature exceeds  $600^\circ\text{C}$ , new defects are generated and then the  $\text{CO}_2$  captured will be limited by the number of ions that can migrate at that temperature. In this scenario, creating new defects enhances the capture but as some ions  $\text{Li}^{1+}$  and  $\text{O}^{2-}$  form other crystal phases, the re-

maining ions arrange to yield the  $\text{LiAlO}_2$  phase. At  $T > 700^\circ\text{C}$  the  $\text{CO}_2$  capture becomes constant, in this point all ions involved in the  $\text{CO}_2$  captured are movable but only a portion are available to form  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , while the remains produce  $\text{LiAlO}_2$  phase.

#### 4. Conclusions

Penta lithium aluminate ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) was produced via a solid state reaction to study the  $\text{CO}_2$  capture varying the  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  partial pressures. Dynamic and isothermal thermogravimetric analyzes were used to evaluate the  $\text{CO}_2$  chemisorption process, in the absence or presence of oxygen. Initially, the use of different  $\text{CO}_2$  partial pressures ( $P_{\text{CO}_2}$  between 0.5 and 0.1) did not show important difference during the dynamic  $\text{CO}_2$  chemisorption, in comparison to the  $\text{CO}_2$  saturated atmosphere. Moreover, qualitatively, oxygen addition ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ) seemed to enhance the  $\text{CO}_2$  chemisorption process at a certain temperature range. These results were corroborated with the corresponding kinetic analysis, showing that oxygen addition did improve the  $\text{CO}_2$  capture. It was determined using a double exponential model.

Based on these results, an alkaline carbonate mixture was added to  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sample to modify the diffusion conditions due to the carbonate melting process. Results showed that the eutectic phase shifted to lower temperatures the  $\text{CO}_2$  capture. Additionally, the analysis of the ionic conductivity of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  complemented this work. The ionic conductivity and activation energy of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  were determined, showing that the ionic conduction behavior change at around  $600^\circ\text{C}$ . This result was in good agreement with the previous thermogravimetric analyzes. Therefore, these results confirm the importance of the oxygen viability during the carbonation process of  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

#### Acknowledgments

This work was financially supported by the projects PAPIIT-UNAM (IN-101916) and SENER-CONACYT (251801). Authors thank to Adriana Tejeda for technical assistance. PSC and JFGG thank to CONACYT and DGAPA-UNAM for financial support.

#### References

- [1] K. Oh-Ishi, Y. Matsukura, T. Okumura, Y. Matsunaga, R. Kobayashi, J. Solid State Chem. 211 (2014) 162–169.
- [2] M. Puccini, E. Stefanelli, M. Seggiani, S. Vitolo, Chem. Eng. Trans. 47 (2016) 139–144.
- [3] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, Chem. Eng. J. 146 (2009) 249–258.
- [4] M. Xie, Z. Zhou, Y. Qi, Z. Cheng, W. Yuan, Chem. Eng. J. 207–208 (2012) 142–150.
- [5] X. Yang, W. Liu, J. Sun, Y. Hu, W. Wang, H. Chen, Y. Zhang, X. Li, M. Xu, ChemSusChem 9 (2016) 1607–1613.
- [6] E. Ochoa-Fernández, T. Zhao, M. Rønning, D. Chen, J. Environ. Eng. 135 (2009) 397–403.
- [7] H.K. Rusten, E. Ochoa-Fernández, H. Lindborg, D. Chen, H.A. Jakobsen, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 8729–8737.
- [8] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 4535–4541.
- [9] M. Nomura, T. Sakanishi, Y. Nishi, K. Utsumi, R. Nakamura, Ener. Procedia 37 (2013) 1004–1011.
- [10] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, Int. J. Greenh. Gas Control 5 (2011) 741–748.
- [11] I.C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros, H. Pfeiffer, Thermochim. Acta 567 (2013) 118–124.
- [12] Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, I.C. Romero-Ibarra, D.C. Sorescu, D.R. Luebke, J.W. Halley, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 13538–13558.
- [13] L.M. Palacios-Romero, H. Pfeiffer, Chem. Lett. 37 (2008) 862–863.
- [14] Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-Ishi, Chem. Lett. 39 (2010) 966–967.
- [15] K. Nakagawa, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1344–1346.
- [16] H. Pfeiffer, P. Bosch, Chem. Mater. 17 (2005) 1704–1710.
- [17] B.N. Nair, R.P. Burwood, V.J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, Prog. Mater. Sci. 54 (2009) 511–541.
- [18] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Chem. Eng. J. 174 (2011) 231–235.
- [19] T. Avalos-Rendón, J. Casa-Madrid, H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 6919–6923.

- [20] T. Avalos-Rendón, V.H. Lara, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2622–2630.
- [21] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 388–396.
- [22] Q. Feng, X. Xu, X. Zeng, G. Lv, J. Deng, W. Ma, Y. Zhou, *Current Environ. Eng.* 2 (2015) 127–131.
- [23] S. Jeoung, J.H. Lee, Y. Kim, H.R. Moon, *Thermochim. Acta* 637 (2016) 31–37.
- [24] Q. Guan, X. Chen, T. Gao, C. Xiao, L. Zhao, J. He, X. Long, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 170–176.
- [25] I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6520–6525.
- [26] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9038–9042.
- [27] H.R. Radfarnia, M.C. Iliuta, *Sep. Purif. Technol.* 93 (2012) 98–106.
- [28] H.G. Jo, H.J. Yoon, C.H. Lee, K.B. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3833–3839.
- [29] Q. Xiao, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3838–3842.
- [30] M.T. Flores-Martínez, H. Pfeiffer, *Greenh. Gas. Scien. Technol.* 5 (2015) 802–811.
- [31] J. Ortiz-Landeros, T. Norton, Y.S. Lin, *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013) 891–898.
- [32] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, London, 2004.
- [33] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9675–9680.
- [34] L. Lei, D. He, Z. Yongtao, W. Zhang, Z. Wang, M. Jiang, M. Du, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1810–1815.
- [35] J. Ortiz-Landeros, T.L. Avalos-Rendón, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, *J. Therm. Anal. Calor.* 108 (2012) 647–655.
- [36] B. Alcántar-Vázquez, C. Díaz, I.C. Romero-Ibarra, E. Lima, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16483–16491.
- [37] A. Peters, C. Korte, D. Hesse, N. Zakharov, J. Janek, *Solid State Ion.* 178 (2007) 67–76.
- [38] T.V.S. L. Satyavani, B. Ramya-Kiran, V. Rajesh-Kumar, S.A. Kumar, S.V. Naidu, *Eng. Sci. Technol. Int. J.* 19 (2016) 40–44.
- [39] R.J.D. Tilley, *Defects in Solids*, John Wiley & Sons, Inc., London, 2008.