



**Universitat Autònoma
de Barcelona**



Proyecto de fin de carrera

*Desarrollo de materiales sólidos para captura de CO₂ a bajas
temperaturas*

Ingeniería de Materiales

10/09/2010

Autora: Ariadna Peral Guillamón

Directoras: Lourdes Vega y Roberta Pacciani

Tutor: Javier Rodríguez

Las abajo firmantes, Lourdes Vega y Roberta Pacciani, Directora y Científica respectivas de Matgas en calidad de directoras de Proyecto de Fin de Carrera en Ingeniería de Materiales, y Javier Rodríguez Viejo, Profesor del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Barcelona, en calidad de tutor de Proyecto de Fin de carrera en Ingeniería de Materiales.

Certifican, que el presente trabajo llamado:

“Desarrollo de materiales sólidos para captura de CO₂ a bajas temperaturas”,

Ha sido realizado por Ariadna Peral Guillamón en el centro tecnológico de Matgas situado en el Campus de la Universidad Autónoma de Barcelona y que constituye su proyecto de Fin de Carrera para obtener la titulación en Ingeniería de Materiales.

Para dejar constancia de ello firman el presente certificado en Bellaterra, 10 de Septiembre del 2010.

Lourdes Vega

Roberta Pacciani

Javier Rodríguez Viejo



Agradecimientos y dedicación del trabajo

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. Lourdes Vega la oportunidad que me ha brindado para formar parte del estudio de este proyecto, así como poner a disposición todos los requerimientos necesarios tanto los laboratorios de Matgas y todo el material indispensable para poder llevar a cabo el estudio y el desarrollo de este trabajo.

En segundo lugar quiero gratificar todo el soporte y dedicación plena a la Dra. Roberta Pacciani, que ha hecho posible la iniciación y el progreso en el mundo de la investigación.

También me gustaría reconocer el empleo y seguimiento llevado a cabo por el Dr. Javier Rodríguez.

Así como también toda la colaboración y apoyo por parte de la Dra. Raquel Ramírez y del Dr. Oriol Ossó, y la completa cooperación de todo el equipo de Matgas.

Por otra parte quiero dedicar este trabajo a mis seres más queridos, mi familia y mi compañero, ya que siempre iluminan mi laberinto aunque a veces no haya salida.

Muchas gracias a todos.

Tabla de contenidos

Agradecimientos.....	ii
Lista de figuras.....	v
Lista de tablas.....	vii
Símbolos y acrónimos.....	viii
Resumen del trabajo.....	2
Capítulo 1. Introducción.....	4
1.1 Dióxido de carbono: definición y ciclo del carbono.....	4
1.2 El CO ₂ como gas de efecto invernadero.....	6
1.3 Tecnologías y procesos más relevantes para capturar CO ₂	12
1.3.1 Captura de CO ₂ en Post-combustión.....	13
1.3.2 Captura de CO ₂ en Pre-combustión.....	17
1.3.3 Captura de CO ₂ en Oxi-combustión.....	18
Capítulo 2. Objetivos.....	22
Capítulo 3. Método Experimental.....	24
3.1 Síntesis de materiales funcionalizados.....	24
3.2 Técnicas de caracterización.....	27
3.2.1 Medida del área superficial BET.....	27
3.2.2 Medida del pH.....	29
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....	30
3.2.4 Análisis elemental.....	31
3.2.5 Análisis Termogravimétrico.....	33
3.2.6 Sistema Integrado de Microbalanza.....	34
Capítulo 4. Resultados experimentales.....	36
4.1 Análisis Elemental.....	36
4.2 Resultados del análisis termogravimétrico.....	38
4.3 Resultados del análisis superficial BET.....	40
4.4 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido.....	41

4.5 Resultados experimentales de análisis de pH.....	44
4.6 Resultados y discusiones de ensayos de ciclos de captura de CO ₂ con el sistema integrado de microbalanza.....	45
Capítulo 5. Balance ambiental y económico.....	54
5.1 Consumo energético e impacto ambiental de la captura y almacenamiento de carbono.....	54
5.1.1 Consumo energético.....	54
5.2 Balance económico de captura, transporte y almacenamiento de CO ₂	57
5.2.1 Costes asociados a la captura.....	57
5.2.2 Capacidades de almacenamiento.....	59
5.2.3 Costes asociados a transporte.....	60
Capítulo 6. Conclusiones.....	62
Capítulo 7. Futuras investigaciones.....	64
Capítulo 8. Referencias.....	66

Lista de figuras

Figura 1.1 Ciclo del Carbono.....	5
Figura 1.2 Esquema del efecto invernadero natural.....	6
Figura 1.3 Emisiones globales de GEI.....	8
Figura 1.4 Emisiones globales de CO ₂	8
Figura 1.5 Esquema de los tres procesos de captura de CO ₂	12
Figura 1.6 Esquema proceso absorción química.....	14
Figura 1.7 Captura de CO ₂ en Post-combustión basada en la absorción con aminas....	15
Figura 1.8 Esquema de funcionamiento de un sistema de captura de CO ₂ en post combustión por calcinación/ carbonatación.....	17
Figura 1.9 Diseño de tecnología en Pre-combustión.....	18
Figura 1.10 Esquema y diseño del proceso de Oxi-combustión.....	19
Figura 3.1 Equipo utilizado para el Análisis superficial BET	28
Figura 3.2 Equipo utilizado para realizar las medidas de pH.....	30
Figura 3.3 Equipo utilizado de Microscopia Electrónica de Barrido	31
Figura 3.4 Equipo utilizado para la técnica de caracterización de análisis elemental...33	
Figura 3.5 Portamuestras utilizado en el TGA.....	34
Figura 3.6 Equipo utilizado SIM para la técnica TGA.....	34
Figura 4.1 Curvas termogravimétricas de las tres muestras sintetizadas, APTMS-SiO ₂ , AEAPTMS-SiO ₂ y PEI-SiO ₂ y de la sílice de partida.....	39
Figura 4.2 Imágenes capturadas en el Servicio de Microscopia.(a)Microestructura APTMS- SiO ₂ , (b) Microestructura AEAPTMS- SiO ₂ , (c) Microestructura PEI- SiO ₂	42
Figura 4.3 Microanálisis de rayos X realizados en el Servicio de Microscopia (a) Microanálisis APTMS- SiO ₂ , (b) Microanálisis AEAPTMS- SiO ₂ , (c) Microanálisis PEI- SiO ₂	42
Figura 4.4 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO ₂ en el material APTMS-SiO ₂	45
Figura 4.5 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO ₂ en el material APTMS-SiO ₂ a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO ₂ en N ₂ para la absorción y a 105°C para la desorción...46	
Figura 4.6 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO ₂ en el material APTMS a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO ₂ en N ₂ para la absorción y a 105°C para la desorción...48	
Figura 4.7 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO ₂ en el material AEAPTMS-SiO ₂ a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO ₂ en N ₂ para la absorción y a 105°C para la desorción...49	

Figura 4.8	Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO ₂ en el material AEAPTMS a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO ₂ en N ₂ para la absorción y a 105°C para la desorción...	50
Figura 4.9	Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO ₂ en el material PEI-SiO ₂ a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO ₂ en N ₂ para la absorción y a 105°C para la desorción..	51
Figura 4.10	Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO ₂ en el material PEI a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO ₂ en N ₂ para la absorción y a 105°C para la desorción.....	51
Figura 5.1	Opciones de almacenamiento de CO ₂	60
Figura 5.2	Gráfica de curvas de precios v/s distancia de transporte.....	60
Figura 5.3	Gaseoductos destinados al transporte de CO ₂	61
Figura 5.4	Costes de transporte para los gasoductos terrestres y marítimos.....	61

Lista de tablas

Tabla 1.1: Solventes más frecuentes en la absorción química.....	13
Tabla 1.2 Comparación entre las distintas tecnologías de captura de CO ₂	20
Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas de las aminas utilizadas.....	25
Tabla 3.2 Nomenclatura de los materiales utilizados.....	26
Tabla 3.3. Variación de masa de cada muestra sintetizada en función del tiempo de secado.....	27
Tabla 4.1 Resultados obtenidos en el análisis elemental.....	36
Tabla 4.2 Medidas con la técnica experimental BET antes de la captura de CO ₂	40
Tabla 4.3 Medidas extraídas de la técnica experimental BET después de la captura de CO ₂	41
Tabla 4.4 Medidas de pH de los precursores.....	44
Tabla 4.5 Comparación de medidas de pH antes y después de la captura de CO ₂	44
Tabla 5.1 Costes varios componentes del sistema de captura y almacenamiento de CO ₂	57
Tabla 5.2 Comparación de un sistema de central eléctrica vs ciclo combinado de gas natural.....	58
Tabla 5.3 Costes asociados diferentes centrales eléctricas.....	58
Tabla 5.4 Capacidades de almacenamiento de diferentes depósitos.....	59

Símbolos y acrónimos

Å Angstrom

AE Análisis Elemental

AEAPTMS (N-3-(trimetoxisil) propil) etano-1,2-diamina)

AIE Agencia Internacional de Energía

APTMS 3-aminopropiltrimetoxisilano

BET (Brunauer, Emmet y Teller)

CFC Clorofluorocarbonos

CH₄ Metano

DEA Dietanoalamina

DEA Dietanolamina

GEI Gas de Efecto Invernadero

GtC Gigatoneladas de carbono

IPCC Grupo Intergubernamental del Cambio Climático

MDEA Metildietanolamina

MEA Monoetanolamina

MEB Microscopia electrónica de Barrido

NO_x Óxidos de Nitrógeno

PEI Polietilenimina

PFC Perfluorados

Scm Estándar Centímetros Cúbicos por Minuto

SF₆ Hexafluoruro de Azufre

SIM Sistema Integrado de Microbalanza

TGA Análisis Termogravimétrico

USA Unidad de Separación de Aire

Resumen del trabajo

Una vez comprobado el problema medioambiental existente en nuestro planeta en cuanto a emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y con el objetivo de reducir dichas emisiones, se están desarrollando nuevos métodos y materiales sintéticos para la captura de CO₂, entre otros.

Este proyecto pretende estudiar una tecnología de captura de CO₂, centrándose en el estudio postcombustión basado en materiales sólidos compuestos por sílice impregnados del grupo amino.

El método experimental utilizado ha consistido en realizar las síntesis por duplicado de tres materiales diferentes basados en un soporte de sílices impregnadas con aminos diferentes: 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), (N-3-(trimetoxisil)propil) etano-1,2-diamina) (AEAPTMS) y Polietilenimina (PEI).

Estos materiales han sido caracterizados mediante las técnicas experimentales: Análisis de área superficial BET, pH, Análisis Termogravimétrico, Análisis Elemental y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El estudio para evaluar la captura de CO₂, se ha realizado mediante la Balanza de Suspensión Magnética en condiciones de presión atmosférica y bajas temperaturas (45-105°C). Con un 10 vol. % CO₂ en N₂ a 45°C para la absorción CO₂ y a 105°C para la desorción.

La capacidad de captura de CO₂ para los materiales estudiados se sitúa entorno a un 3%, que difiere considerablemente de los estudios publicados en la bibliografía. En contrapartida el comportamiento de los materiales sometidos al proceso de captura de CO₂ es constante, ya que perdura a lo largo de los ciclos, y reversible debido a la práctica totalidad de absorción y desorción de masa en este proceso.

Capítulo 1.

Introducción

1.1 Dióxido de carbono: definición y ciclo del carbono

El carbono es el cuarto elemento más abundante en el Universo, después del hidrógeno, el helio y el oxígeno. Es el pilar de la vida que conocemos. Existen básicamente dos formas de carbono: orgánica (presente en los organismos vivos y muertos, y en los descompuestos) y otra inorgánica, presente en las rocas. El carbono se encuentra también como dióxido de carbono (CO₂) tanto en gas como disuelto en agua, ácido carbónico, carbonato y bicarbonato.

El ciclo del carbono es un mecanismo regulador complejo debido a la enorme cantidad de transformaciones que sufre el carbono en el planeta Tierra. El ciclo del carbono puede descomponerse a su vez en dos ciclos acoplados, que suceden a diferentes velocidades: el ciclo más rápido es llamado biológico, afectado principalmente por la fotosíntesis de las plantas y fitoplancton marino, mientras que el ciclo más lento es el biogeoquímico, que regula la transferencia entre los suelos y la atmósfera. Consta de tres principales reservas de carbono: la atmosférica, la oceánica y la terrestre. En la figura 1.1 se pueden observar tanto las reservas naturales como los flujos a través de las distintas reservas. Los océanos son grandes depósitos de CO₂ conteniendo 38.000 Gt, unas 50 veces más que la atmósfera (590 Gt) y unas 20 veces más que la tierra (2.300 Gt). La captación de CO₂ por parte de los océanos se ve favorecida por la solubilidad de CO₂ y su capacidad tampón. El intercambio de carbono entre los distintos depósitos (atmósfera, océano y tierra) indican si éstos se están comportando como sumideros o fuentes. En el ciclo natural los flujos son muy pequeños. El océano emite 0,4 Gt C año⁻¹ mientras que esa misma cantidad es captada por producción de la vegetación terrestre. La contribución de C inorgánico y orgánico de los ríos al océano es de 0,8 Gt C año⁻¹. (Damen, 2006)

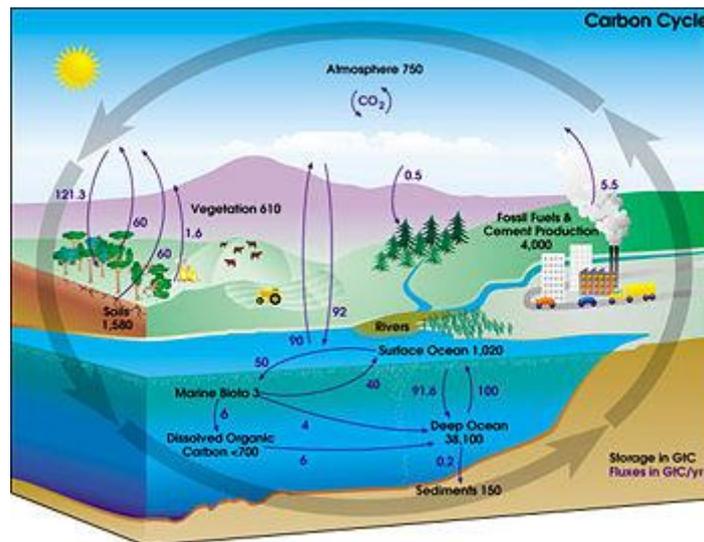


Figura 1.1 Ciclo del Carbono. Los números en negro indican la cantidad de carbono que se almacena en varios embalses, en miles de millones de toneladas de carbono, o GtC. Los números de color azul oscuro indican cómo se mueve la cantidad de carbono entre los depósitos de cada año. Los sedimentos, tal y como se define en este diagrama, no incluyen los ~ 70 millones GtC de rocas carbonatadas y kerógeno, la fracción orgánica contenida en las rocas sedimentarias que es insoluble en disolventes orgánicos.(web://ciclo del carbono)

La última fuente de carbono es el dióxido de carbono, el cual se transforma en compuestos orgánicos por la fotosíntesis. En la naturaleza, el movimiento del carbono es de la reserva de dióxido de carbono atmosférico a las plantas verdes y de ahí a los consumidores, y continúa a los organismos microbianos que descomponen la materia orgánica. Las algas y las bacterias autótrofas también incorporan o fijan carbono del CO₂ atmosférico para producir carbohidratos y otras sustancias orgánicas complejas. El proceso contrario es la mineralización de la materia orgánica, que tiene lugar como resultado de la respiración de los organismos para extraer la energía contenida en las moléculas orgánicas o procesos fotoquímicos capaces de remineralizar la materia orgánica, con el consiguiente consumo de oxígeno y aumento de CO₂ así como de los otros elementos que forman la materia orgánica (N, P, S), incorporándose nuevamente al ciclo en forma inorgánica. La materia formada durante el proceso fotosintético puede ser de consistencia blanda o dura, como en el caso de algunos organismos acuáticos que poseen caparzones calcáreos. Así, cuando los organismos mueren sus caparzones se depositan en el fondo formando sedimentos calizos en los que el

carbono queda retirado del ciclo durante miles y millones de años. Este carbono se incorpora lentamente al ciclo cuando se van disolviendo los carbonatos cálcicos.

1.2 El CO₂ como gas de efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno natural, el cual provoca un calentamiento de la atmósfera en sus capas más bajas; los gases que lo producen, denominados de efecto invernadero, son compuestos naturales de la atmosfera donde su concentración y distribución está regulada por los ciclos de carbono y nitrógeno (ver Figura 1.2).

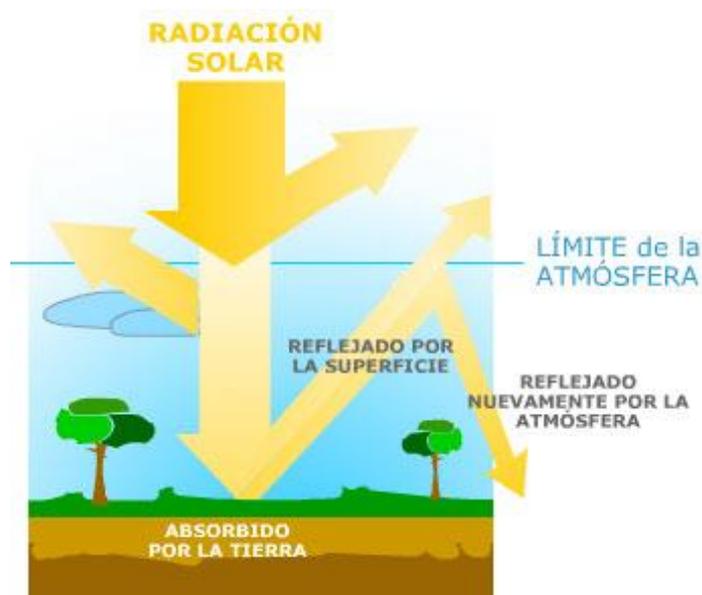


Figura 1.2 Esquema del efecto invernadero natural.(Rivero, 2000)

El efecto invernadero es esencial para la vida del planeta: sin él, la temperatura media de la Tierra sería alrededor de 18 °C bajo cero, lo que haría inviable la vida. Los principales gases de efecto invernadero son el vapor de agua, el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O).

Los gases de efecto invernadero (GEI) representan sólo aproximadamente el 1% de la atmósfera; sin embargo, los niveles naturales de estos gases se ven complementados por las emisiones provocadas por actividades humanas, por ejemplo de CO₂ emitido de la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y metano), el N₂O producido por las actividades agrícolas y los cambios en el uso de la tierra, y varios gases

industriales de larga vida que no se producen de forma natural, como los Cloro-Fluoro-Carbuos (CFC), Perfluorados (PFC) y Hexafluoruro de Azufre (SF₆) provenientes de refrigerantes, repelentes y productos en aerosol (Rivero, 2000).

El CO₂ es el principal gas de efecto invernadero. El informe de evaluación del 2007 del Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2007) estima que su concentración en la atmósfera ha aumentado de 280 ppm al principio de 1900 a 380 ppm en la actualidad. En particular, entre el 1970 y el 2004 las emisiones anuales de CO₂ han crecido de un 80%, desde 21 a 38 Gt, (IPCC, 2007). El dióxido de carbono representa el 77% del total de emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero en 2004, como se muestra en la figura. 1.3 (IPCC, 2007). Tal y como muestra la figura 1.4, entre las principales actividades humanas, la generación de energía por combustibles fósiles constituye la mayor fuente de emisiones de CO₂ (Steenveldt et al., 2006). Entre otras grandes fuentes de emisión de CO₂, además de la combustión de combustibles fósiles para la producción de electricidad, también hay que incluir la producción de gas natural, la producción de hidrógeno para el amoníaco, la del óxido de etileno, las procedentes de refinerías de petróleo, las de producción de hierro y acero, de fabricación de cemento y de las plantas de piedra (Steenveldt, et al., 2006). Por otro lado, el sector del transporte aporta el 18% de las emisiones mundiales de CO₂ (datos referentes al 2001, AIE). La dependencia mundial de los combustibles fósiles para la satisfacción de las necesidades energéticas, produce cada vez un mayor crecimiento de las emisiones de CO₂; el incremento de la población y el crecimiento de la industria a nivel mundial llevan consigo la necesidad de generar una mayor cantidad de energía eléctrica. El consumo energético está muy asociado al nivel de desarrollo: una forma de percibir el problema es analizar las emisiones por habitante. Solo en España las emisiones equivalen a 7,5 t CO₂ al año, es decir los miembros de una casa de 4 personas emiten al año 30 toneladas de CO₂ (Cambio climático, un desafío a nuestro alcance?: XIII jornadas ambientales Escrito por Pedro Ramos Castellanos).

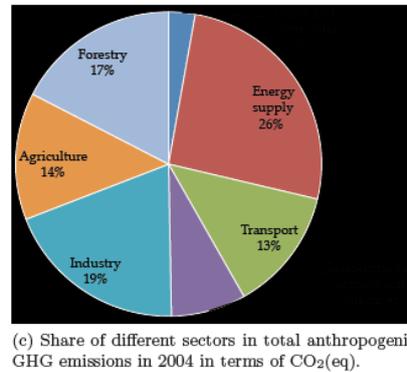
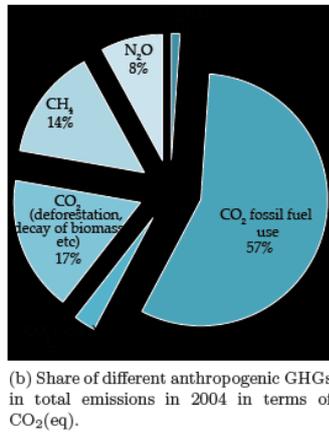
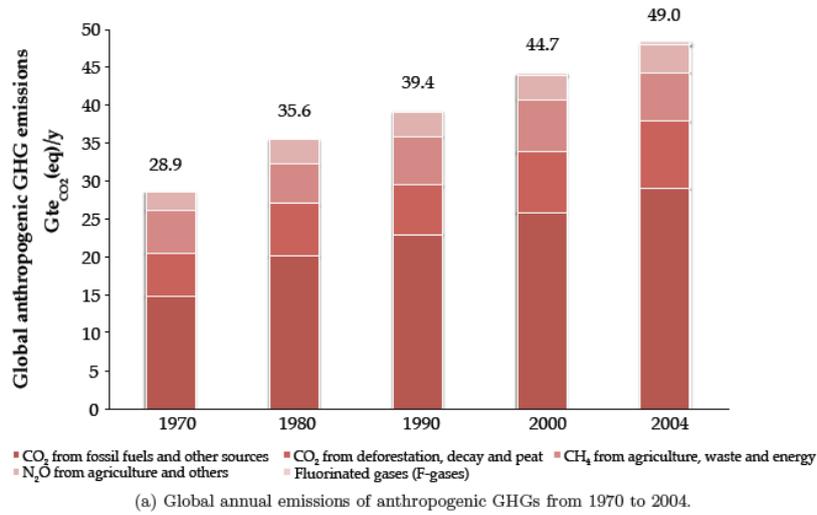


Figura 1.3 Emisiones globales de GEI equivalentes en el año 2001. (IPCC, 2007). Las emisiones de CO₂ equivalente se calculan multiplicando las emisiones de cada gas de efecto invernadero por su potencial de calentamiento global (IPCC, 2007).

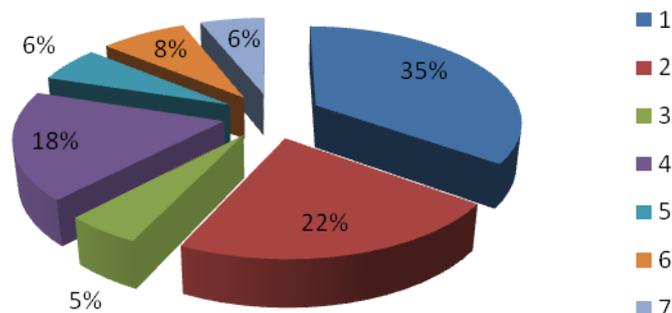


Figura 1.4. Emisiones globales de CO₂ en 2001 (AIE, 2004; Steeneveldt et al., 2006). 1-Energía eléctrica, 2-Manufactura y construcción, 3-Otras energías industriales, 4-Transporte por carretera, 5-Otros transportes, 6-Residencial, 7-Otros.

Sobre una base global, en el año 2004 el 24% de energía primaria se produjo a partir de carbón, el 34% a partir de petróleo y el 21% a partir de gas natural, mientras que la contribución de energía nuclear fue un 5%, la de energía hidráulica el 6% y la de energías renovables aproximadamente un 10% (Macario, 2005). El uso de combustibles fósiles en centrales eléctricas produce aproximadamente un tercio de las emisiones de CO₂. Sin embargo, teniendo en cuenta la elevada densidad de energía y disponibilidad de los combustibles fósiles, es probable que sigan prestando más del 80% de las necesidades mundiales totales de energía para las próximas décadas. En particular el carbón y el gas natural, proporcionarían respectivamente el 38% y 30% de la demanda de electricidad en el 2030 (AIE, 2004).

En el resumen del IV Informe por el IPCC del 2007 se proponen las siguientes acciones para disminuir las emisiones antropogénicas de CO₂ y otros gases de efecto invernadero, y así mitigar las consecuencias del cambio climático:

- Mejorar la eficiencia en los medios de suministro y transporte de la energía.
- Ir sustituyendo el uso del carbón con gas natural.
- Emplear energía nuclear y energías renovables
- Aplicar métodos de captura del CO₂ producido por las centrales de combustibles fósiles, y almacenarlo en yacimientos de gas agotado, acuíferos profundos, etc.

Sin duda, mejorar la eficiencia energética debe ser la principal línea de actuación, pero aunque se está mejorando sustancialmente, continuamente surgen nuevos consumos. Aunque también se considere la opción de trabajar con gas natural, que es un combustible más limpio que el petróleo o el carbón, ya que emite aproximadamente la mitad de CO₂ que el carbón para producir la misma cantidad de energía, hay que recordar que el metano tiene un potencial de calentamiento global 21 veces mayor que el CO₂. Con respecto a las energías renovables, es muy importante tener en cuenta que aunque se emplearan exclusivamente para abastecer la demanda de energía, su coste es elevado, y su fiabilidad de suministro está estrechamente asociada a condiciones

meteorológicas que no permiten mantener garantías de suministro; además, su impacto ambiental no es nulo. Se espera que en año 2020 la participación del gas natural se incremente a escala mundial en un 26.5% y que la participación del carbón y de la energía nuclear se reduzca en un 31.7% y 12.2%, respectivamente. Las energías renovables representarán el 20% de la producción de la energía eléctrica (AIE 2004).

Sin embargo, el carbón combina una serie de ventajas únicas: es económico, seguro de transportar y disponible desde una amplia gama de fuentes y puede satisfacer las crecientes necesidades energéticas de muchos de los países en fase de desarrollo. Además, su consumo en el futuro inmediato no está limitado por disponibilidad (Yegulalp et al., 2000). Al ritmo actual de consumo, las reservas accesibles durarían más de 200 años, mientras que las reservas globales durarían 20 siglos (Yegulalp et al., 2000). Sin embargo, el principal problema con el uso del carbón es que produce más t C/MWh de electricidad generada que cualquier otro combustible, debido a su composición, CH_{0.8}. Por lo tanto, es fundamental desarrollar tecnologías que utilicen carbón u otros combustibles fósiles para la producción de electricidad, y que al mismo tiempo permitan evitar emisiones de CO₂ en la atmósfera, es decir, tecnologías de captura y almacenamiento (CAC). Estas tecnologías se basan en la separación y captura de CO₂ que se produce en fuentes fijas, seguida de su almacenamiento en depósitos geológicos u océanos profundos, con el fin de evitar su emisión a la atmósfera. Con respecto al almacenamiento del CO₂, una vez capturado y comprimido, se han individualizado varias opciones disponibles, entre otras:

- En formaciones salinas profundas.
- En pozos agotados de gas y petróleo.
- En los sumideros de carbón no explotables dispersos en todo el mundo.
- En el océano profundo.

El almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas es la opción más barata y más aceptable desde el punto de vista medioambiental. El CO₂ comprimido puede inyectarse en las formaciones rocosas porosas del subsuelo mediante muchos de los

métodos que actualmente se utilizan en las industrias del gas y del petróleo. Los tres grandes tipos de almacenamiento geológico son las reservas agotadas de gas y petróleo, los acuíferos salinos y los lechos de carbón inexplorables. El CO₂ puede retenerse físicamente, por ejemplo, bajo una capa rocosa hermética, o en los espacios porosos del interior de la roca. Asimismo, puede retenerse químicamente al disolverse con agua y reaccionar con las rocas que le rodean. En este tipo de reservas, el riesgo de fugas es más bien reducido. Los océanos pueden almacenar CO₂ ya que este gas es soluble en el agua. Cuando aumenta la concentración atmosférica de CO₂, los océanos también retienen, gradualmente, una cantidad mayor de CO₂. Así, el CO₂ capturado podría inyectarse directamente en las profundidades oceánicas y su mayor parte permanecería allí durante siglos. Sin embargo, la inyección de CO₂ en los océanos puede perjudicar a los organismos marinos que se encuentran en las proximidades del lugar de inyección. Además, se teme que la inyección de grandes cantidades pueda afectar, progresivamente, al océano en su totalidad. A causa de sus consecuencias medioambientales, el almacenamiento del CO₂ en los océanos ya no se considera como una opción aceptable.

Desde el punto de vista económico, el coste asociado al almacenamiento es pequeño, por ejemplo, 4-8 \$/t C, comparados con el de captura de CO₂ en 100-200 \$/t C (IPCC, 2007). Con respecto a la captura de CO₂, se han identificado tres tecnologías para producir electricidad y, en menor medida, el hidrógeno, a partir de combustibles fósiles, y al tiempo capturar el CO₂ producido de manera eficiente. La clasificación más común de estas tecnologías comprende (i) la captura de Post-combustión, (ii) la captura de Pre-combustión y (iii) la captura Oxi-combustion, tal como se muestra en la figura. 1.5.

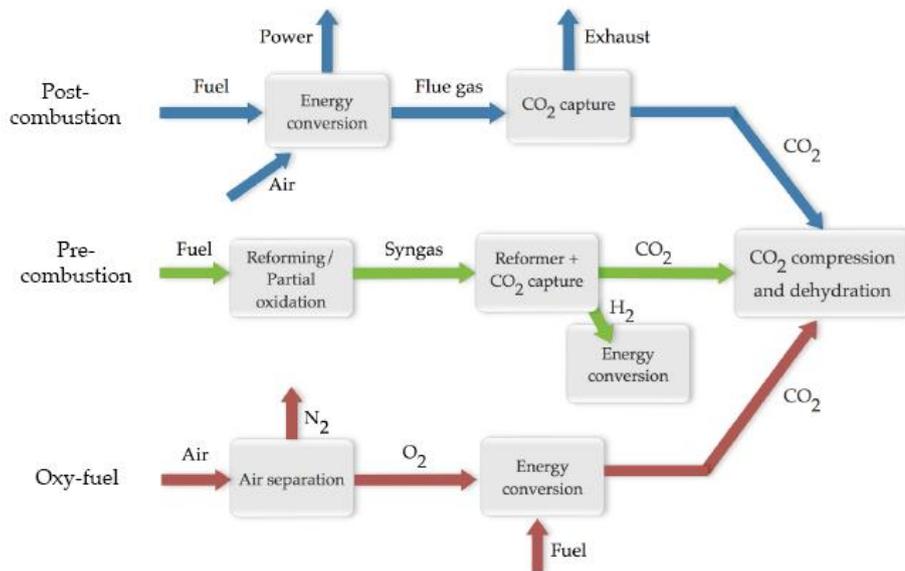


Figura 1.5 Esquema de los tres procesos de captura de CO₂.(Kanniche, 2010)

En los siguientes párrafos se explicará cada tecnología en detalle, con particular énfasis en la captura en post-combustión, ya que el objetivo de este trabajo es desarrollar un nuevo material sintético adecuado para este tipo de proceso.

1.3 Tecnologías y procesos más relevantes para capturar CO₂

Como ya se ha mencionado antes, existen tres tipos de tecnologías de captura de CO₂ desde grandes fuentes puntuales de emisión: Post-combustión, Pre-combustión y Oxi-combustión. Cada tecnología se basa en diferentes procesos físicos y, o químicos, como por ejemplo la absorción química, la adsorción física, la separación por membranas y la separación criogénica. La selección de la tecnología de captura más adecuada depende entre otras cosas de la concentración de CO₂ en la corriente de gas a tratar, que a su vez depende del tipo de combustible empleado, de la presión y temperatura del gas y presencia de impurezas como SO_x, NO_x, H₂O, O₂, partículas, etc. (Kanniche, 2010). La concentración de CO₂ en la corriente de salida de una planta térmica puede variar entre un 3% si el combustible es metano a un 15% si el combustible es carbón.

1.3.1 Captura de CO₂ en Post-combustión

Este tipo de tecnología se aplica principalmente a la separación del CO₂ de los gases de escape que se han producido durante la combustión de un combustible (carbón, gas natural, etc.) con aire. Entre los procesos más viables se encuentran la absorción química con aminas y el ciclo de calcinación-carbonatación. El resto de las opciones, es decir, la adsorción física, la destilación criogénica y la separación por membranas, son menos utilizadas debido a su bajo desarrollo y/o por los costes elevados que implican.

En el proceso de absorción química con aminas el CO₂ reacciona con un compuesto químico en fase líquida. Los compuestos químicos más utilizados son soluciones acuosas de especies orgánicas contenientes grupos amina, que presentan una gran afinidad con compuestos ácidos como el CO₂. Algunas soluciones pueden contener activadores, con el fin de facilitar la transferencia de masa en la etapa de absorción. En la tabla 1.1 se muestran los solventes más utilizados para llevar a cabo este proceso.

Tabla 1.1: Solventes más frecuentes en la absorción química

Tipo de solvente	Ejemplo
Aminas primarias	Monoetanolamina (MEA)
Aminas secundarias	Dietanolamina (DEA)
Aminas terciarias	Metildietanolamina (MDEA)
Soluciones alcalinas	Carbonato de potasio

Las aminas con más interés comercial para la purificación de gases son monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA). También se utilizan variaciones y modificaciones de estas aminas como la alanina, el metilaminopropanol o la piperazina y compuestos con nombre comercial como "Econamine FG", "Kerr-McGee MEA", "ExxonMobil Flexsorb" o "BASF piperazines". El CO₂ reacciona con el sistema agua-amina para dar carbamato. La formación de carbamato, a partir de estas aminas primarias (R-NH₂) o secundarias (R₁R₂NH₂) es la reacción que gobierna el proceso de absorción. Las aminas terciarias han sido rechazadas para esta aplicación porque su capacidad y reactividad es baja y son poco estables. El proceso, mostrado en la figura 1.6, consta de dos etapas principales:

absorción de CO₂ y regeneración del absorbente. El principio de extracción es la reacción de una base débil (alcalinoamina) con la un ácido débil (CO₂) para formar una sal soluble en agua. La reacción química que se produce es una reacción ácido-base.



La formación de la sal se produce a una temperatura de 40-50°C y se invierte con adición de calor para alcanzar los 110-120°C. Para lograr la desorción del CO₂, el absorbente cargado se bombea a otro reactor, el regenerador, donde la solución con MEA se regenera mediante aportación de calor, liberando CO₂.(Plaza, 2006)

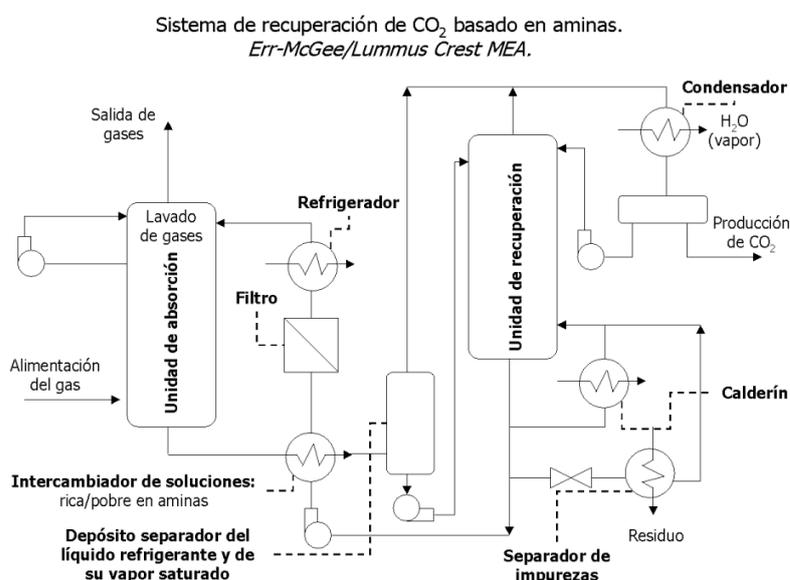


Figura 1.6. Esquema proceso absorción química.(Kanniche, 2010)

El absorbente regenerado se envía de nuevo a la columna de absorción. Para contrarrestar las pérdidas de actividad del absorbente, debido a contaminación por O₂, SO_x, y a evaporación del mismo, se introduce periódicamente una cantidad apropiada de absorbente nuevo. Al utilizar este sistema es de vital importancia tener presente las características básicas de operación, ya que pueden determinar la viabilidad del proceso:

- la temperatura y presión de las reacciones químicas.
- El consumo de energía asociado con la regeneración de la solución con MEA.
- El tipo de pre-tratamiento aplicado a los gases de salida, debido a la elevada sensibilidad de las aminas por los óxidos de nitrógeno y azufre.

En la figura 1.7 se muestra una planta de producción de electricidad por combustión con el módulo integrado de captura de CO₂. A continuación se describen las etapas más relevantes del proceso.

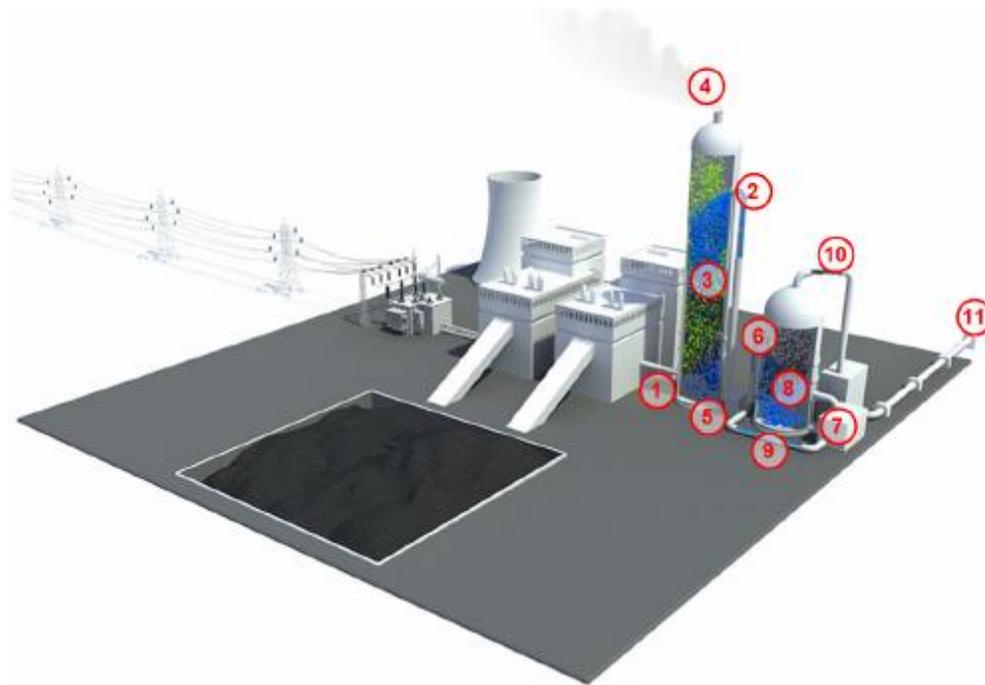


Figura 1.7 Captura de CO₂ en Post-combustión basada en la absorción con aminas.(Stangeland, 2009).

El gas de combustión rico en CO₂ entra en la columna de absorción de la planta de energía(1). En la figura las partículas de color negro hacen referencia al CO₂, las partículas de color verde hacen referencia al nitrógeno y el vapor de agua, y las partículas de color azul representan una mezcla de agua con aminas, éstas entran en la parte superior del absorbedor (2). Las aminas reaccionan con el absorbente de CO₂ para formar carbamato (3) una fracción que no ha reaccionado emerge en forma de gas libre

de CO₂ (4), mientras que el carbamato como producto de la reacción de las aminas con CO₂ se transfiere por el conducto (5) a la columna de destilación (6). Debido a la pérdida de aminas durante el proceso hay otro sistema de aporte donde se encuentran más aminas en la caldera (7) para que en el momento que entren en el separador reaccionen químicamente produciendo el carbamato. Esta reacción tiene lugar entre la amina y el CO₂ (8). La amina formada en el separador se transfiere a la caldera donde se calienta y se transfiere a la columna de destilación (8) o también se puede reciclar en el absorbedor (9). El CO₂ capturado en el absorbedor (10) se comprime y se transporta a un lugar adecuado para su debido almacenamiento (11), (Stangeland, 2009).

En este trabajo se sintetizan materiales sintéticos orgánicos - inorgánicos, donde las aminas, en lugar de estar en solución acuosa, están ancladas a la superficie de un material sólido inorgánico mesoporoso. De esta manera se intentará aprovechar la buena afinidad química entre el grupo amina y el CO₂, y al mismo tiempo obviar a los problemas de evaporación y inestabilidad típicos para este tipo de material.

Además de la absorción química por MEAs, la separación de CO₂ de los gases de salida de una planta térmica se puede lograr usando materiales sólidos basados en óxido cálcico, mediante ciclos de carbonatación y calcinación (figura 1.8). La carbonatación es una reacción exotérmica, donde el CO₂ y el CaO reaccionan a altas temperaturas (600-900°C) para producir CaCO₃. La calcinación es el proceso inverso, donde se produce la desorción de CO₂ desde el CaO mediante la descomposición de caliza en presencia de calor.

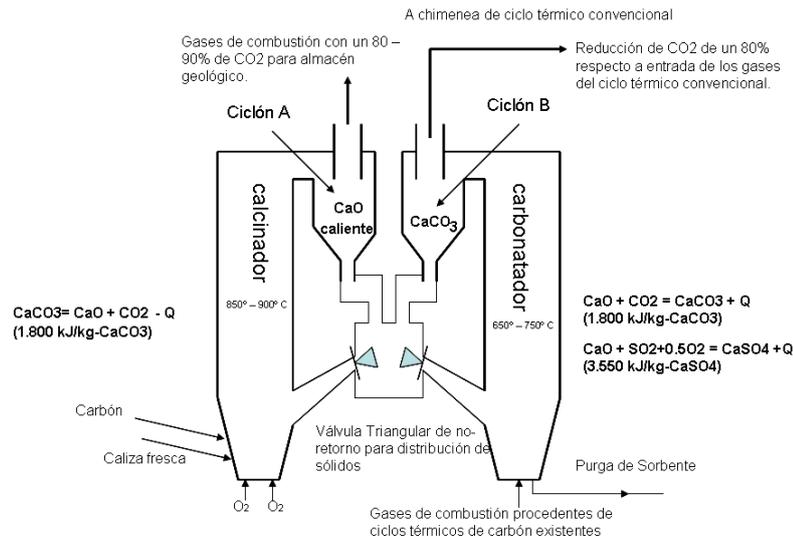


Figura 1.8 Esquema de funcionamiento de un sistema de captura de CO₂ en post-combustión por calcinación/ carbonatación. (Kanniche, 2010)

A pesar de la complejidad del sistema, debido a la necesidad de lograr una elevada integración energética de las diferentes partes, este proceso podría ser competitivo cara a la captura por absorción química con MEAs, debido a los costes asociados.

1.3.2 Captura de CO₂ en Pre-combustión

La captura de CO₂ en el proceso de Pre-combustión es básicamente la descarbonización del combustible, la separación del CO₂ y la combustión del hidrogeno. Todos estos métodos pasan por la obtención de un gas de síntesis, formado por una mezcla de CO y H₂, mediante una de las opciones a continuación:

- Reformado con vapor de agua, “steam methane reforming”, donde se produce una mezcla de CO y H₂ a partir de CH₄ y H₂O, seguido por la reacción de “water gas shift”, que permite convertir el CO a CO₂ y el H₂O a H₂, maximizando la producción de este último.
- Oxidación parcial.
- Reformado autotérmico.

En todos los casos el objetivo es obtener una mezcla de CO₂ y H₂ a partir del combustible fósil elegido. La tecnología de reformado seleccionada influirá en la eficiencia térmica de la planta y tanto en el coste del reformador.

Uno de los desafíos más grandes de este tipo de proceso es la integración energética de los procesos empleados.

Hoy día el método más utilizado para producir hidrogeno es el reformado de metano con vapor; así pues, las plantas de producción de energía con captura en pre-combustión se basarán en esta tecnología. Debido a las altas presiones utilizadas en este tipo de proceso, hasta 30 bares, el CO₂ se puede separar desde la mezcla con H₂ con un absorbente físico, una opción mucho más económica que su extracción de los gases de combustión de plantas convencionales de carbón pulverizado. El CO₂ separado se envía a la unidad de compresión, mientras que el hidrógeno se utiliza como gas de entrada, por ejemplo, en un ciclo combinado para producir electricidad. En la figura 1.9 se representa este tipo de tecnología donde se aprecian las diferentes etapas del proceso.

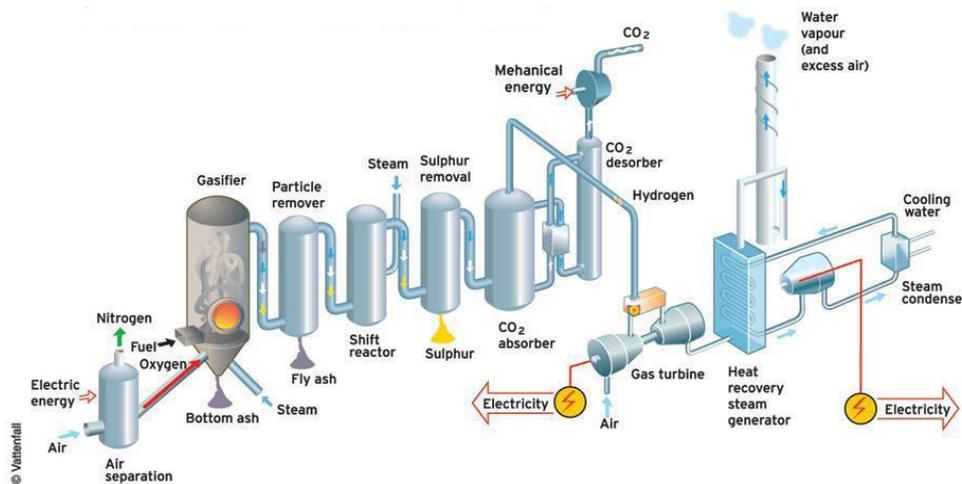


Figura1.9 Diseño de tecnología en Pre-combustión. (Kanniche, 2010)

1.3.3 Captura de CO₂ en Oxi-combustión

Este proceso consiste en utilizar oxígeno (hasta el 97% de pureza) en lugar de aire para la combustión; de esta forma se produce una corriente de gases a la salida del reactor

con concentraciones elevadas de CO₂, de hasta el 95%, y reduciéndose apreciablemente el volumen de gases generados, lo que facilita notablemente la captura del CO₂. En la figura 1.10 se presenta un esquema básico de funcionamiento.

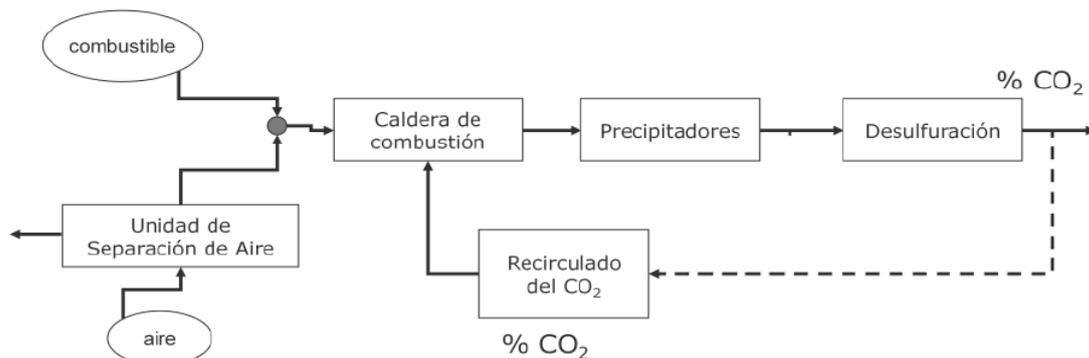
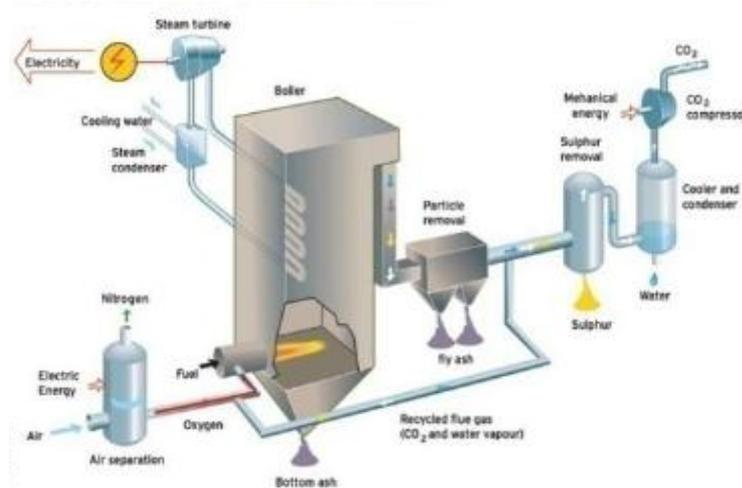


Figura 1.10 Esquema y diseño del proceso de Oxi-combustión. (Kanniche, 2010)

El oxígeno necesario para la combustión se obtiene principalmente en una Unidad de Separación de Aire (USA), lo que representa la mayor desventaja del proceso, ya que la producción de O₂ desde aire es energéticamente desfavorable. Hasta ahora el proceso de Oxi-combustión se está investigando principalmente para su aplicación en calderas de carbón pulverizado. Sin embargo, se piensa que los reactores de lecho fluidizado (LF), especialmente los circulantes, son muy apropiados para este sistema de combustión.

A modo de conclusión, la tabla 1.2 resume las ventajas y desventajas asociadas a cada uno de los procesos de captura de CO₂ analizados en esta sección.

Tabla 1.2 Comparación entre las distintas tecnologías de captura de CO₂.

Tipo de captura de CO₂	Ventajas	Desventajas
Pre-combustión	<p>La separación vía solvente físico o químico está probada. Los gases de salida salen a mayor presión y mayor concentración de CO₂ que la postcombustión, lo que reduce coste de captura.</p> <p>La tecnología consigue menor cantidad de impurezas: SO_x y NO_x y cenizas.</p> <p>Es posible utilizar un amplio rango de combustibles fósiles.</p>	<p>El combustible primario debe ser convertido a gas sintético previamente.</p> <p>Las turbinas de gas, calentadores y calderas deben ser modificadas para la utilización de hidrógeno como combustible.</p> <p>Requiere calor para regenerar el absorbente.</p>
Post-combustión (Absorción química)	<p>Muchas de las tecnologías son comerciales (absorción química), separación de CO₂ en yacimientos de gas natural, producción de urea, metanol, etc.</p> <p>Requiere menores modificaciones de centrales existentes.</p>	<p>Mayor volumen de gases a tratar que en pre combustión.</p> <p>Presencia de impurezas: SO_x y NO_x y cenizas, que afectan la vida del absorbente.</p> <p>Necesidad de nuevas materias primas (0,3 kg/T CO₂).</p> <p>Alto consumo energético en la regeneración del absorbente.</p>
Post-combustión (Calcinación - carbonatación)	<p>Coste del absorbente.</p> <p>Producción de energía (electricidad) adicional lo que implica menor consumo de energía.</p> <p>La desulfuración está incluida en el propio proceso de captura del CO₂.</p> <p>Material purgado (CaO) tiene un valor añadido pues posee un valor comercial (cementerías).</p>	<p>Alto requerimiento de espacio.</p> <p>Necesidad de empleo de oxí-combustión en el calcinador.</p> <p>Escala laboratorio (previsiblemente en escala piloto en breve).</p> <p>Control de proceso complejo.</p>

Oxi-combustión	La tecnología básica tiene ya un largo recorrido (proyectos en marcha en la actualidad).	
	Reducción del caudal de gases, que implican Reducción de los costos de separación, compresión y almacenamiento.	Necesita una unidad de separación de aire lo que eleva los costos.
	Generación de corriente rica en CO ₂ hasta 90 – 95% y pobre en NO _x reduciendo el 70 – 80%.	Degradación de zonas de radiación por corrosión.
	Mejora de transferencia de calor por mayores contenidos en H ₂ O, CO ₂ y Temperatura especialmente.	Requiere investigación avanzada en aspectos operativos y de mantenimiento.

Capítulo 2.

Objetivos

A continuación se describen los objetivos más relevantes de este trabajo:

- Sintetizar tres materiales diferentes con soporte de sílice impregnados con aminas: (APTMS), (N-3-(trimetoxisil) propil) etano-1,2-diamina) (AEAPTMS) y polietilenimina (PEI). Cada material se sintetiza por duplicado para comprobar la reproducibilidad del proceso.
- Comprobar la presencia y los porcentajes de amina en los materiales sintetizados antes y después de la captura de CO₂.
- Caracterizar los materiales objeto de estudio mediante las técnicas experimentales: Análisis superficial BET, pH, Análisis elemental (AE), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopia electrónica de Barrido (MEB).
- Evaluar el comportamiento de captura de CO₂ con la Microbalanza de Suspensión Magnética en condiciones de presión atmosférica y bajas temperaturas (45-105°C).
- Realizar un estudio del impacto ambiental y económico de la implantación de esta tecnología.

Capítulo 3.

Método experimental

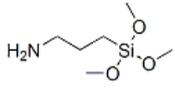
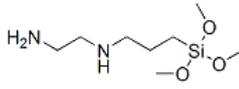
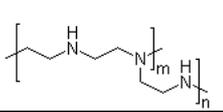
En este apartado se describen las técnicas empleadas para la síntesis de los materiales de estudio, así como las técnicas experimentales de caracterización: BET, pH, MEB, TGA, análisis elemental y evaluación de ciclos de captura de CO₂.

3.1 Síntesis de materiales funcionalizados

La elección de utilizar un material donde su grupo funcional sea una amina es debida a la afinidad que presenta frente al CO₂. Sin embargo, debido a los problemas de volatilidad y degradación previamente mencionados, es preferible fijar la amina a otro material donde pueda permanecer de una forma inalterable. Por esta razón se ha elegido un soporte que no interactúe químicamente con la amina, si no que permita la impregnación de la misma en su superficie. Además, para poder llevarse a cabo la síntesis del material es necesario que el soporte sea mesoporoso, es decir, que presente una elevada área superficial. En base a todas estas consideraciones, se ha elegido sílice mesoporosa como soporte en todas las síntesis llevadas a cabo en el marco del proyecto.

En el proceso de síntesis se utilizan tres compuestos orgánicos: 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), N-(3-(trimetoxisilil)propil)etano-1,2-diamina (AEAPTMS) y polietilenimina (PEI). En los tres casos, cada producto fue sintetizado dos veces para comprobar la reproducibilidad de los resultados. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes de cada amina se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas de las aminas utilizadas.

Amina	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g.cm ⁻³)	Punto de fusión (°C)	Estructura química
APTMS (3-amino – propil – trimetoxi – silano)	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	179.29	1.01	194	
AEAPTMS (N-3-(trimetoxisil) propil) etano-1,2-diamina)	C ₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ Si	222.36	1.03	138	
PEI (Polietil-enimina)	H(NHCH ₂ CH ₂) _n NH ₂	423	1.07	75	

A continuación se detalla la síntesis de los tres materiales de objeto de estudio; el procedimiento experimental de las síntesis se basa en el utilizado por Hicks et al. (2007).

Todas las síntesis se llevaron a cabo en un balón de tres bocas de 500 ml, adecuadamente fijado con un soporte y pinzas encima de un agitador magnético ubicado en una vitrina de laboratorio. Para cada síntesis se añadieron en el balón cantidades conocidas de amina y de sílice a 250 ml de tolueno o bien de metanol, según el material que se quiere sintetizar. Cada síntesis se repitió dos veces. El material APTMS-SiO₂ (síntesis 1.1 y 1.2), se sintetizó añadiendo primero 2 g de sílice y luego 2 g de APTMS a 250 ml de tolueno. El material AEAPTMS-SiO₂ (síntesis 2.1 y 2.2) se sintetizó a partir de 1 g de sílice y 1g de AEAPTMS en 250 ml de tolueno. Y el material PEI- SiO₂ (síntesis 3.1 y 3.2) se sintetizó añadiendo 0,5 gramos de PEI en 250 ml de metanol, agitando durante 15 minutos, luego añadiendo 1g de sílice y agitando la disolución durante 30 minutos más. En la tabla 3.2 se reporta la nomenclatura utilizada para identificar cada compuesto sintetizado.

Tabla 3.2 Nomenclatura de los materiales utilizados.

Número compuesto	Nombre
1	APTMS (3-aminopropiltrimetoxisilano)
2	AEAPTMS (N-3-(trimetoxisil)propil)etano-1,2-diamina)
3	PEI (polietilenimina)
4	SiO ₂ (sílice)
1.1	SiO ₂ impregnada con APMTS, primera síntesis
1.2	SiO ₂ impregnada con APMTS, segunda síntesis
2.1	SiO ₂ impregnada con AEAPTMS, primera síntesis
2.2	SiO ₂ impregnada con AEAPTMS, segunda síntesis
3.1	SiO ₂ impregnada con PEI, primera síntesis
3.2	SiO ₂ impregnada con PEI, segunda síntesis

Tras tapar de forma estanca dos bocas de balón con tapones de vidrio y una con un séptum, se sometió el sistema a una atmosfera inerte de argón, a través de la “técnica globo”. Esta técnica consiste en inflar un globo con gas inerte, en este caso argón, y en conectarlo de forma estanca a una jeringa equipada con aguja. La jeringa se conecta al balón introduciendo la aguja en el séptum: de esta manera el argón contenido en el globo permitirá mantener la atmósfera inerte en el interior del balón. Una vez realizado adecuadamente el montaje experimental, se encendió el agitador magnético y se dejó el sistema agitando durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo estipulado se procedió a filtrar la suspensión de la disolución mediante la técnica de filtración en el vacío; con el fin de recoger la mayor cantidad posible de muestra, se filtraron las aguas madres dos veces. Una vez recogido el sólido, se dejó secar en una estufa a 50°C hasta que se evaporó el tolueno residual. Una vez el disolvente se haya evaporado completamente, se trituro el material en un mortero, y se guardó en un bote hermético para poderlo caracterizar en un segundo momento.

Cabe resaltar que durante todas las síntesis, llevadas a cabo según la metodología explicada por Hicks et al. (2007), se ha podido observar que durante la etapa de secado el material pierde peso debido a la evaporación del solvente; sin embargo, después de 4 horas, se observa un aumento de la masa en las muestras, que se puede atribuir a una posible absorción de impurezas presentes en la atmósfera, dado que si se compara esta

masa para un periodo inferior, este hecho no se llega apreciar. Por tanto para síntesis futuras sería relevante tener en cuenta el tiempo de secado. En la tabla 3.3 se observa la variación de masa nombrada en función del tiempo asignado a la etapa de secado.

Tabla 3.3. Variación de masa de cada muestra sintetizada en función del tiempo de secado.

Material	Antes de secar [g]	Secado 4 h [g]	Secado 24 h [g]
1.1	10,314	1,979	1,998
1.2	10,165	1,517	1,508
2.1	4,817	0,813	0,817
2.2	4,814	0,758	0,772
3.1	9,044	1,020	1,021
3.2	5,266	0,852	0,855

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Medida del área superficial BET.

Es de gran importancia determinar el área superficial de los materiales objeto de estudio, porque la capacidad de captura de CO₂ dependerá del valor del área superficial.

Esta técnica se empleará antes y después de cada ensayo de captura de CO₂ para determinar qué valores de área superficial presentan las muestras comparando las dos situaciones.

Los materiales de trabajo están en fase sólida y tienen que reaccionar con moléculas gaseosas de CO₂, por lo que a valores superiores de área superficial, mayor superficie de contacto y por tanto un porcentaje de captura de CO₂ más elevado por unidad de masa.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (1938).

El principio básico del funcionamiento del método BET es la adsorción física de moléculas gaseosas de nitrógeno en una capa superficial. El primer paso es desgasificar

la muestra para eliminar los residuos de aire que puedan permanecer en los poros; por ello, se introduce aproximadamente 0,1 g de muestra en el portamuestras. Una vez desgasificado el material, se pesa la muestra cinco veces para tener un valor preciso y se procede al análisis. A una temperatura constante, la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-195,79 °C), se introduce en el balón de medida nitrógeno gaseoso a una cierta presión, que va depositándose en la superficie del material. Una vez ya está toda la superficie cubierta, el equipo deja de insertar nitrógeno y mide la cantidad del mismo introducida hasta el momento. Al conocer la masa de la muestra, el equipo realiza el cálculo del área superficial por gramo de material. A parte de realizar esta medida, el software del mismo equipo, a raíz de múltiples cálculos, permite conocer el diámetro (cilíndrico) y volumen de poro del material.

Todos los experimentos se llevaron a cabo con el equipo Micromeritics ASAP 2020 situado en el Laboratorio de Reactividad de Gases de Matgas (ver figura 3.1) a (-195,79 °C) de temperatura y a presión atmosférica con nitrógeno.

La medida de la masa de las muestras se realizó con una balanza de precisión Mettler AE 200 del Laboratorio de Reactividad de Gases de Matgas.

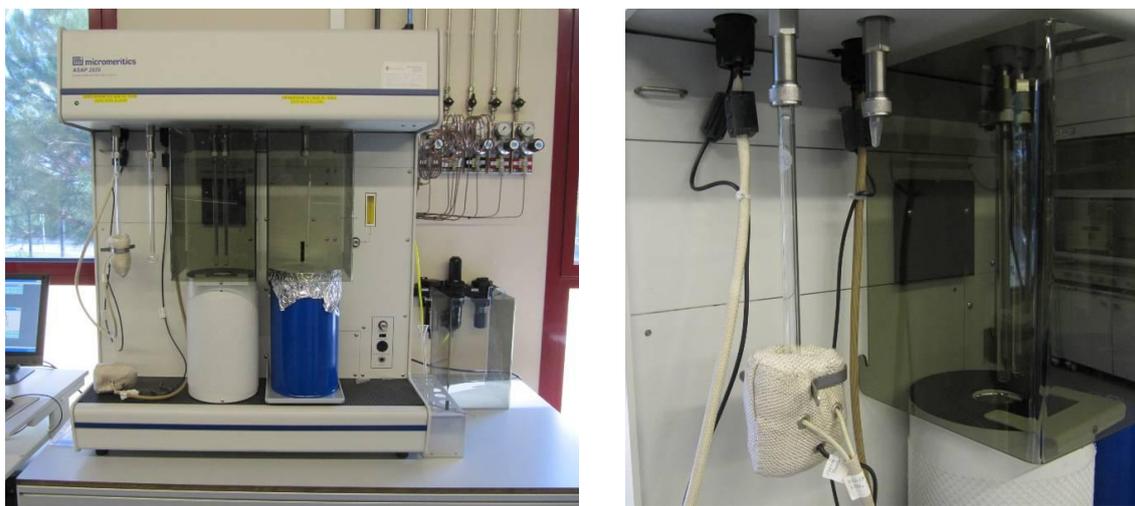


Figura 3.1 Equipo utilizado para el Análisis superficial BET ubicado en Matgas.

3.2.2 Medida del pH

La determinación del pH es uno de los procedimientos analíticos más importantes y más usados, ya que permite determinar muchas características notables de la estructura y actividad de las moléculas.

Esta técnica experimental es apropiada para determinar la presencia de aminas en los materiales sintetizados. Dado que mediante la medida de pH podemos determinar la basicidad o acidez de una solución, la presencia de aminas se verá reflejada mediante la presencia mayoritaria de iones hidroxilo [OH⁻] frente a iones [H₃O⁺] en solución, al ser una disolución alcalina.

El pH indica la concentración de iones hidronio presentes en soluciones acuosas, y se calcula a través de:

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \quad (3.1)$$

El pH típicamente va de 0 a 14, siendo ácidas las disoluciones con pH menores a 7 (el valor del exponente de la concentración es mayor, porque hay más protones en la disolución), y alcalinas las que tienen pH mayores a 7. En este caso se espera observar un pH mayor que 7, debido la basicidad de los materiales en cuestión.

El valor del pH se puede medir de forma precisa mediante un potenciómetro, también conocido como pH-metro, un instrumento que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos: un electrodo de referencia (generalmente de plata/cloruro de plata) y un electrodo de vidrio que es sensible al ión hidrógeno.

Todas las medidas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Reactividad de Gases de Matgas con el equipo Orion 5 Star, mostrado en figura 3.2. Cada muestra se preparó mezclando 10 mg de material en 10 ml de agua destilada. El pH-metro se calibró antes de cada experimento con una solución tampón, o "buffer" en inglés, con un pH específico; posteriormente se procedió a la medida de todas las muestras por triplicado, introduciendo el electrodo en cada disolución preparada.

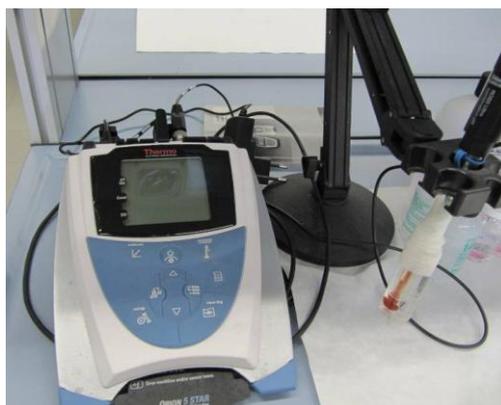


Figura 3.2 Equipo utilizado para realizar las medidas de pH ubicado en Matgas

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido, (MEB)

Esta técnica permite caracterizar un material a nivel microscópico y proporcionar información sobre su microestructura. Todos los experimentos se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de rastreo Jeol Jsm-6300, situado en el Servicio de Microscopia de la Universidad Autónoma de Barcelona (ver figura 3.3). Este equipo lleva acoplado un detector de rayos X, que permite determinar los elementos químicos presentes en la muestra.



Figura 3.3 Equipo utilizado de Microscopía Electrónica de Barrido ubicado en la UAB.

El microscopio electrónico de barrido construye imágenes aprovechando la emisión de electrones (secundarios concretamente) por parte de una muestra, cuando sobre ella incide un haz de electrones de alta energía.

La muestra también desprende rayos X, que pueden ser analizados para su análisis composicional. La emisión de electrones y rayos X de la muestra se debe a las colisiones de electrones del haz incidente con los electrones de los átomos del material. Una pequeña parte de las colisiones son elásticas, lo que provoca un desprendimiento de electrones muy energéticos llamados retrodispersados y que suministran una imagen de baja resolución. La mayor parte de las colisiones serán de tipo inelástico, que originan la emisión de electrones de baja energía conocidos como secundarios. Por otra parte, estos electrones secundarios promocionados al exterior dejarán vacantes que serán ocupadas por electrones de capas electrónicas más externas. Esto producirá la emisión de una radiación X de longitud electrónica concreta que caracterizará a los átomos implicados en el proceso.

Cada análisis se efectuó utilizando aproximadamente 1 mg de cada muestra, colocado en la superficie de un portamuestras, que lleva incorporado un sistema adhesivo para que la muestra quede bien fijada. Debido a que las muestras sintetizadas no son conductoras, se recubrieron de oro mediante un equipo de deposición física de vapores, o en inglés "sputtering". Una vez finalizada la deposición del oro sobre la muestra, se introduce en el equipo MEB para efectuar el análisis. Los parámetros en los que se trabajó para realizar las micrografías fueron de 20 KV y x15000.

3.2.4 Análisis elemental

Esta técnica se llevó a cabo para determinar el porcentaje de nitrógeno que reside en los diferentes materiales, para poder determinar la cantidad de moles que se absorben de CO₂ en el proceso de captura. En este material la absorción solo la atribuimos al grupo funcional amino y no a la sílice ya que ésta no interactúa en este proceso. De esta manera se puede establecer una relación entre el porcentaje de amina presente en el material con el porcentaje capturado de CO₂.

A continuación se describe el fundamento teórico de esta técnica experimental.

El Análisis Elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en muestras en estado sólido y

líquido, estable e inestable, de todo tipo de naturaleza: productos de síntesis, productos farmacéuticos, aceites, polímeros, etc.

El método analítico está basado en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante combustión con oxígeno a una temperatura aproximada de 1020° C. Los diferentes productos de combustión como el CO₂, H₂O y N₂ son transportados mediante un gas portador (He) hasta una columna cromatográfica donde se efectúa la separación. Finalmente los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que genera una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla que es traducida a contenido porcentual.

Para obtener resultados significativos, repetitivos y fiables en la determinación cuantitativa de una muestra es importante que ésta se encuentre libre de trazas de disolventes e impurezas y que al menos la medida se realice por duplicado.

También debe considerarse como parámetro importante la utilización de muestras con un elevado grado de homogeneización y, en el caso de muestras sólidas, bien molidas o trituradas para facilitar su combustión. Los productos a analizar deben estar perfectamente secos para desechar los errores debidos a la presencia de disolventes o humedad.

Las condiciones experimentales se fijaron por el Servicio de Análisis Químico de la UAB que es donde se realizaron todos los experimentos; la temperatura establecida fue de 1020°C, la presión de trabajo 115 KPa y el flujo de gases de 80 ml/min.

En todos los experimentos se hicieron dos medidas de cada material y fue con un equipo micro ya que la cantidad de muestra era inferior a 10 mg.

El equipo utilizado para poder emplear el análisis elemental es un Eurovector, EA 3011 (figura 3.4).



Figura 3.4 Equipo utilizado para la técnica de caracterización de Análisis Elemental ubicado en el Servicio de Análisis Químico de la UAB.

3.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica se llevó a cabo con el equipo SIM (Sistema Integrado de Microbalanza), con el objetivo de evaluar la variación de masa en función de la temperatura y de aquí analizar la estabilidad térmica del material. A continuación se describe el fundamento teórico de la técnica emprada.

Esta técnica se fundamenta de la variación de peso de una muestra cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera controlada.

El equipo consta de una balanza equipada con un horno que suministra la energía térmica necesaria donde se introduce un valor conocido de masa del material a estudiar, se fijan las condiciones de trabajo, es decir, rampas de temperatura y atmosfera, y a raíz de las fluctuaciones ocasionadas por los parámetros estipulados en la masa del material, se pueden extraer unos gráficos llamados termogramas, que proporcionan información sobre la variación de masa en función de la temperatura, estas curvas sirven para identificar, entre otras cosas, la estabilidad térmica del material.

En este análisis se introduce una parte adecuada de muestra en el portamuestras (ver figura 3.5) colocándolo en el horno. Sometemos al sistema a una atmósfera inerte de nitrógeno a temperatura y presión atmosférica, y calentamos hasta 800°C en una rampa de temperatura de 5°C por minuto.



Figura 3.5 Portamuestras utilizado en el TGA en el Laboratorio de Reactividad de Gases ubicado en Matgas

Todos los experimentos se llevaron a cabo el equipo de la figura 3.6, en el Laboratorio de Reactividad de Gases situado en Matgas.



Figura 3.6 Equipo utilizado SIM para la técnica TGA.

3.2.6 Sistema Integrado de Microbalanza (SIM)

La finalidad de utilizar este equipo es realizar ciclos de CO₂ de absorción y desorción para evaluar la capacidad de captura de este gas en los materiales de objeto de estudio. De esta forma se puede evaluar la eficiencia de captura de CO₂ de los materiales.

El SIM consiste en un instrumento de alta precisión que permite medir los cambios de peso de una muestra en una amplia variedad de condiciones experimentales, difíciles de reproducir con los instrumentos convencionales. La variación de masa de las muestras en la celda de medida se transmite sin contacto a través de la presión de la pared del recipiente a la microbalanza debido a un electroimán (Dreisbach et al., 2000). La temperatura de la muestra se mide con un termopar tipo K, entrando desde la parte inferior. La presión en el recipiente de la reacción es controlada por medio de una

válvula de aguja (Kammer, Flowserve) situada en la salida. Todo el SIM puede ser controlado mediante un software específico desarrollado para este equipo.

Las condiciones de trabajo fueron fijadas a partir de la bibliografía (Plaza, 2008 y Hicks, 2007), encontrada sobre este tipo de experimentos y éstas se adaptarán a las posibilidades técnicas del equipo del laboratorio.

En todos los experimentos se realizan ciclos de absorción y desorción de CO₂ donde se trabaja a las siguientes temperaturas a presión atmosférica:

- En la adsorción se trabaja a una temperatura de 45°C, para llegar a esta temperatura se hace mediante una rampa de 5°C/min. El flujo de CO₂ que entra en contacto con cada muestra es de 20 sccm (centímetros cúbicos estándar por segundo) en nitrógeno.
- La desorción se lleva a cabo a la temperatura de 105°C con la misma rampa de temperatura que en la absorción retirando el flujo de CO₂

Todos los experimentos se llevaron a cabo con el Sistema Integrado de microbalanza (SIM), ubicado en el Laboratorio de Reactividad de Gases ubicado MATGAS, ver figura 3.6.

Capítulo 4.

Resultados experimentales

En este apartado se discuten los resultados obtenidos de las técnicas empleadas como análisis superficial BET, medida del pH, Análisis elemental, Microscopia Electrónica de Barrido y evaluación de ciclos de CO₂ con el Sistema Integrado de Microbalanza.

4.1 Análisis Elemental

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos del Análisis elemental de cada síntesis.

Tabla 4.1 Resultados obtenidos en el análisis elemental, del Servicio de Análisis Químico de la UAB

Material	% C	% H	% N	% S
	5.07	1.17	1.80	0.00
1.1 APTMS-SiO₂	4.94	1.11	1.81	0.00
Media	5.01	1.14	1.81	0.00
1.2 APTMS-SiO₂	7.70	1.76	2.63	0.00
	7.46	1.65	2.58	0.00
Media	7.58	1.71	2.61	0.00
2.1 APAETMS-SiO₂	8.56	1.74	3.52	0.00
	8.28	1.94	3.41	0.00
Media	8.42	1.84	3.46	0.00
2.2 APAETMS-SiO₂	7.56	1.57	2.99	0.00
	7.40	1.57	2.97	0.00

Media	7.5	1.57	2.98	0.00
3.1 PEI-SiO₂	7.30	1.68	3.94	0.00
	7.40	1.72	3.95	0.00
Media	7.48	1.70	3.94	0.00
3.2 PEI-SiO₂	4.97	1.12	2.71	0.00
	5.03	1.13	2.70	0.00
Media	5.0	1.12	2.71	0.00
4.1 SiO₂	<0.2	<0.2	<0.2	0.00
	<0.2	<0.2	<0.2	0.00
Media	-	-	-	0.00

Estos resultados indican el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en cada material en las dos síntesis y en la sílice de partida. En este caso lo que es de gran interés es conocer el tanto por ciento de nitrógeno que hay en los materiales para calcular el porcentaje de amina y así determinar la capacidad de captura máxima de CO₂.

Si se comparan los mismos materiales en las dos síntesis se observa que los porcentajes de los componentes a analizar difieren muy poco por lo que la reproducibilidad de la técnica es correcta. Además esta técnica es útil para comprobar la impregnación de la amina en el soporte, ya que en el resultado composicional de la sílice la presencia de nitrógeno es inferior a un 0,2%, mientras que en los materiales sintetizados es superior a un 1,8%.

Para determinar la cantidad de amina impregnada se parte de la base de un gramo de material, conociendo el porcentaje de nitrógeno se pueden determinar los moles de nitrógeno mediante el peso molecular del mismo. A partir de aquí se relaciona con la proporción estequiométrica de nitrógeno del material.

A continuación se muestran los cálculos realizados para el primer material usando como base 1 g total de material sintetizado. En el caso del APTMS-SiO₂, la cantidad de aminosilano enganchado en la superficie puede ser calculado teniendo en cuenta que

un mol de APTMS contiene un mol de nitrógeno. Por tanto, 1 g de APTMS-SiO₂ lleva impregnadas $0.0181/14 = 0.00129$ moles de APTMS. Dado que una molécula de APTMS puede reaccionar con una molécula de CO₂, la cantidad máxima de CO₂ que puede ser capturada por 1 gramo de APTMS-SiO₂ en un ciclo de absorción y desorción es $0.00129 \cdot 44 = 0.0568$ g CO₂, es decir un 5.68 % en peso. En el caso de AEAPTMS-SiO₂ la cantidad de aminosilano enganchado en la superficie puede ser calculado teniendo en cuenta que un mol de AEAPTMS contiene dos moles de nitrógeno. Por tanto, 1 g de AEAPTMS-SiO₂ lleva impregnadas $0.0298/28 = 0.00106$ moles de AEAPTMS. Dado que una molécula de APTMS puede reaccionar con una molécula de CO₂, la cantidad máxima de CO₂ que puede ser capturada por 1 gramo de AEAPTMS-SiO₂ en un ciclo de absorción y desorción es $0.00106 \cdot 44 = 0.0468$ g CO₂, es decir un 4.68 % en peso. Finalmente para el material PEI-SiO₂ la cantidad de aminosilano enganchado en la superficie puede ser calculado teniendo en cuenta que un mol de PEI contiene dos moles 3 de nitrógeno. Por tanto, 1 g de PEI-SiO₂ lleva impregnadas $0.0394/42 = 0.0009$ moles de PEI. Dado que una molécula de PEI puede reaccionar con una molécula de CO₂, la cantidad máxima de CO₂ que puede ser capturada por 1 gramo de APTMS-SiO₂ en un ciclo de absorción y desorción es $0.0009 \cdot 44 = 0.0413$ g CO₂, es decir un 4.13 % en peso.

4.2 Resultados del análisis termogravimétrico (TGA)

Con esta técnica experimental se pretende observar la variación de masa de cada material frente a la temperatura para evaluar el comportamiento térmico. En este apartado se muestran los termogramas obtenidos de los 3 tipos de materiales de partida, así como los resultados obtenidos de la sílice utilizándolo como valor de referencia.

En la figura 4.1 se representa la variación de masa, en porcentaje, en función de la temperatura, en grados centígrados. La leyenda se interpreta de la siguiente manera: la curva de color granate corresponde al material APTMS-SiO₂, la de color naranja al material AEAPTMS -SiO₂, la de color lila al material PEI- SiO₂ y la línea de color azul claro a la sílice.

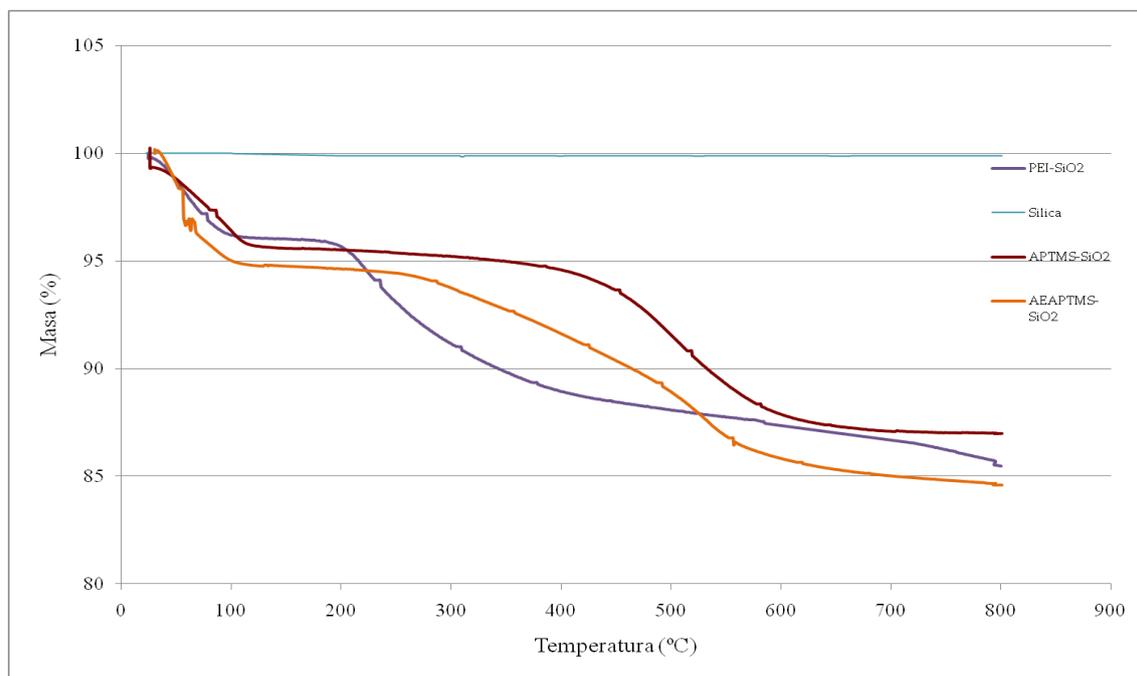


Figura 4.1 Curvas termogravimétricas de las tres muestras sintetizadas, APTMS- SiO₂, AEAPTMS- SiO₂ y PEI-SiO₂ y de la sílice de partida.

Para todos los experimentos exceptuando la sílice se aprecia una reducción de masa entre un 4 y un 5 % sobre la temperatura de 100°C, que se puede atribuir a la pérdida de agua que ha podido absorber durante la síntesis y/o manipulación de las muestras.

En el caso del APTMS-SiO₂, a partir de la temperatura de 370°C hay un decrecimiento, de masa de un valor de un 7%, donde se da un cambio brusco de pendiente. Esta variación de pendiente puede ser atribuida a pérdidas de aminosilanos adheridos a la superficie de la sílice con ligandos hidrogeno-hidrogeno o bien covalentes, ya que en el rango de temperatura en el cual se evaporan los aminosilanos adsorbidos en la superficie, es decir, de 100-200°C, no se aprecian variaciones de masa en la muestra.

El termograma de la sílice confirma su elevada estabilidad térmica, ya que su temperatura de fusión es de 1700°C. Esto se puede observar en la curva termogravimétrica, que presenta un comportamiento lineal.

En el caso del AEAPTMS-SiO₂ la pérdida de aminosilanos se produce a partir de 280°C, donde el material tiene una pérdida de masa de un 7%.

En el caso del material PEI-SiO₂, presenta un comportamiento idéntico que el APTMS-SiO₂, debido a la evaporación de agua, donde la pérdida de ésta se produce de la misma manera. En esta ocasión la pérdida de aminosilanos se produce a partir de

240°C. La pérdida de masa es muy similar que en los materiales anteriores, con la principal diferencia que se produce a una temperatura inferior.

En resumen, todos los materiales pierden aproximadamente el mismo valor de masa, pero a diferentes temperaturas. El material más estable térmicamente es el APTMS-SiO₂ debido a que la pérdida de aminosilanos se produce a una mayor temperatura que en comparación de los otros dos materiales. Dentro de los otros dos materiales, el AEAPTMS-SiO₂ presenta una estabilidad ligeramente superior que PEI-SiO₂.

4.3 Resultados del análisis superficial BET

En este apartado se detallan los resultados obtenidos de área superficial, diámetro y volumen de poro en dos situaciones diferentes, antes y después de la captura de CO₂.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de área superficial, volumen y diámetro de poro, de muestras de cada material antes de la captura de CO₂.

Tabla 4.2 Medidas con la técnica experimental BET antes de la captura de CO₂.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
APTMS-SiO ₂	125.28	0.75	241.16
AEAPTMS-SiO ₂	120.97	0.78	259.43
PEI-SiO ₂	146.32	1.00	273.85
Sílice	218.32	0.61	111.12

Los resultados que se obtienen de los diferentes materiales son bastante semejantes. Respecto a la sílice de partida, el área superficial de las muestras disminuye, mientras que aumentan tanto el volumen como el tamaño de poro. Una disminución del área superficial es de esperarse debido a la presencia de aminosilanos adheridos en la superficie de la sílice. En la tabla 4.3 se muestran los resultados de área superficial, volumen y tamaño de poro después de someter los materiales sintetizados a ciclos de captura de CO₂.

Tabla 4.3 Medidas extraídas de la técnica experimental BET después de la captura de CO₂

Material	Área superficial (m²/g)	Volumen del poro (cm³/g)	Tamaño de poro (Å)
APTMS-SiO₂	123.74	1.09	371.63
AEAPTMS-SiO₂	115.38	1.24	446.93
PEI-SiO₂	137.47	1.49	404.78

Tras comparar las medidas de BET de las muestras antes y después de someterlas a ciclos de captura, se puede apreciar en todos los casos que el área superficial ha disminuido ligeramente cuando se ha sometido al material a la captura de CO₂ respecto a la situación inicial. De todas formas, la diferencia es pequeña por lo que se puede considerar constante antes y después de la captura de CO₂, por lo tanto el material mantiene el área superficial constante a pesar de realizar los ciclos. En cuanto al tamaño de poro, éste ha aumentado notablemente en todos los casos, debido a la posible unión de los poros ya presentes en el material que emergen hacia la superficie. El volumen de poro también se ha incrementado después de los ciclos de CO₂, de nuevo por la formación de poros mayores.

4.4 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En este apartado se describen las diferentes imágenes de la microestructuras de los materiales estudiados.

En la figura 4.2 se muestran las micrografías de los materiales APTMS-SiO₂, AEAPTMS-SiO₂, y PEI-SiO₂. En las micrografías se observa un tamaño de grano fino y parecido para los tres tipos de materiales. En las imágenes a y c se aprecian zonas más claras que no se deben a una diferencia de composición sino al efecto del relieve y contraste de la muestra, por tanto los tres materiales tienen una microestructura superficial similar.

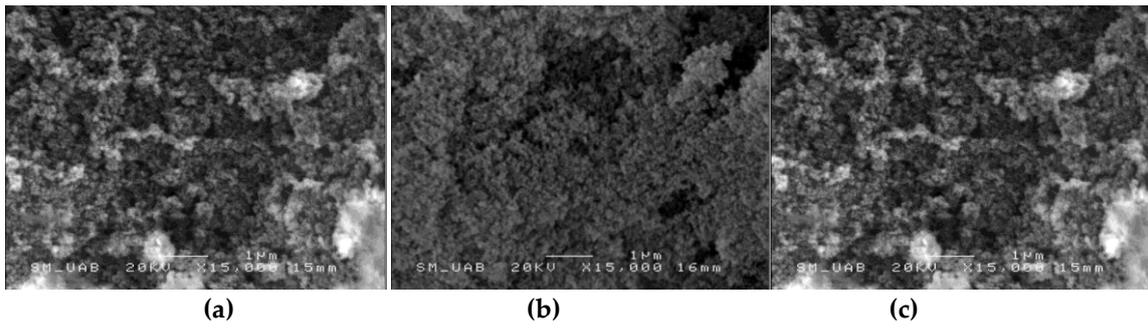
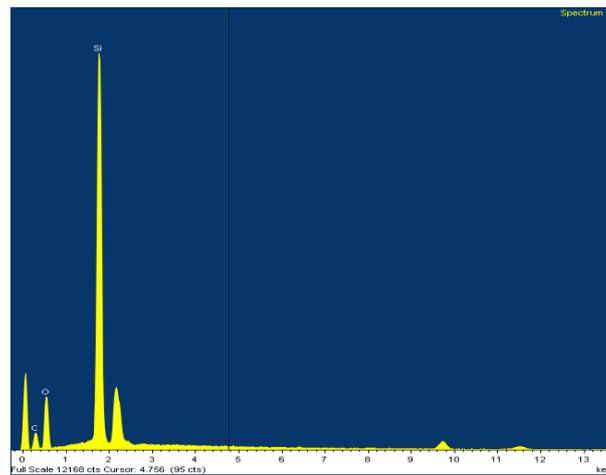
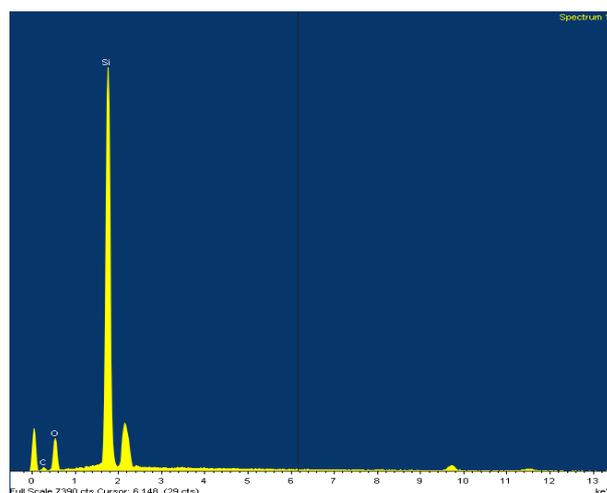


Figura 4.2 Imágenes capturadas en el Servicio de Microscopia situado en la UAB. (a) Microestructura APTMS- SiO₂, (b) Microestructura AEAPTMS- SiO₂, (c) Microestructura PEI- SiO₂.

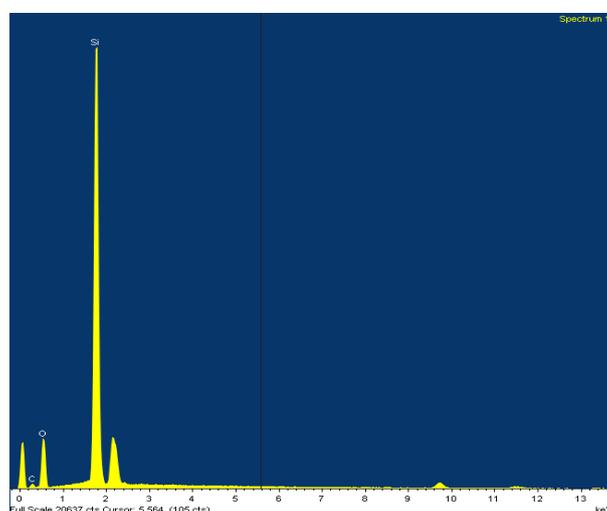
En la figura 4.3 se muestran los microanálisis de los materiales APTMS-SiO₂, AEAPTMS-SiO₂, y PEI- SiO₂.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3 Microanálisis de rayos X realizados en el Servicio de Microscopia situado en la UAB. (a) Microanálisis APTMS- SiO₂, (b) Microanálisis AEAPTMS- SiO₂, (c) Microanálisis PEI-SiO₂.

Se puede apreciar en las imágenes que cada pico representa un determinado elemento. En este caso se aprecia la presencia de silicio, oxígeno y carbono. La existencia de estos elementos se atribuye al soporte utilizado para la síntesis del material que se compone de sílice, es decir, silicio y oxígeno. La procedencia de carbono se debe al grupo orgánico que se impregna en el soporte mencionado, por tanto, es de esperar la presencia asimismo de nitrógeno e hidrógeno, aunque en ninguno de los microanálisis se refleja. Esto es debido a que el equipo EDS no es capaz de detectar los rayos X de elementos muy ligeros. En los tres microanálisis se observan los mismos elementos. Además en las tres micrografías se visualizan una serie de picos sin ningún tipo de

identificativo. Éstos son debidos a la presencia de oro, utilizado para recubrir las muestras antes de las medidas.

4.5 Resultados experimentales de análisis de pH

En este apartado se muestran los resultados que se obtienen en la medida de pH, primero antes de la captura para certificar la presencia de amina, y en segundo lugar posterior a la captura para comprobar la impregnación una vez se han sometido los ciclos.

En la tabla 4.4 Se muestran las medidas de pH para los diferentes precursores utilizados.

Tabla 4.4 Medidas de pH de los precursores.

Material	pH
Sílice	7,67
APTMS	13,04
AEAPTMS	12,39
PEI	11,03

En la tabla 4.4 se observa como los resultados obtenidos en el caso de los compuestos orgánicos reflejan un pH básico como se esperaba, mientras que en el caso de la sílice es muy ligeramente básico. En la tabla 4.5 se muestran los resultados de pH para antes y después de la captura de CO₂ para los tres materiales.

Tabla 4.5 Comparación de medidas de pH antes y después de la captura de CO₂

Material	Antes captura CO ₂	Post captura CO ₂
APTMS-SiO ₂	9.40	9.26
AEAPTMS-SiO ₂	8.95	9.04
PEI-SiO ₂	8.11	8.02

Los resultados de las medidas realizadas antes de la captura corroboran la presencia de aminas impregnadas en el soporte, aunque el pH de los materiales es inferior que en el caso de los precursores, debido a la presencia de sílice. En el caso de las muestras sometidas a ciclos de captura de CO₂, el pH no ha sufrido una brusca modificación respecto a la situación inicial, debido a que el compuesto amino sigue presente en el material después de haberlo sometido a los ciclos de absorción y desorción de CO₂.

4.6 Resultados y discusiones de ensayos de ciclos de captura de CO₂ con el sistema integrado de microbalanza (SIM).

En este apartado se detalla el comportamiento de absorción/desorción de CO₂ de cada material, así como el porcentaje capturado de CO₂.

Material APTMS-SiO₂

En la figura 4.4 se muestra el diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂.

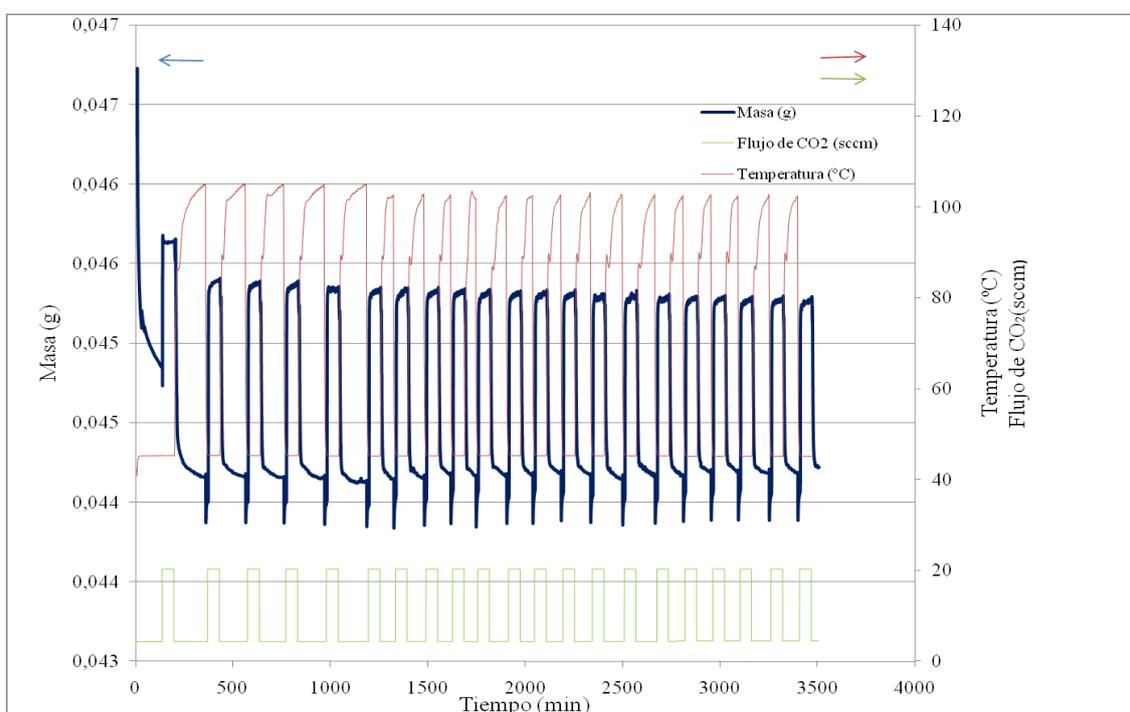


Figura 4.4 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂ en el material APTMS-SiO₂.

Las líneas de color verde corresponden al flujo de gas CO₂ y las de color rojo a la temperatura, ambas se interpretan en el eje derecho del gráfico y las líneas de color azul corresponden a la variación de masa del material al eje izquierdo del gráfico. En el ciclo de absorción, se introduce un total de 200 sccm de flujo de gas, el cual la composición corresponde a 10% vol.CO₂/ 90% vol.N₂ durante una hora, que provoca un aumento de masa del material debido al proceso de captura de este gas; este proceso tiene lugar a una temperatura de 45°C. Una vez absorbido el CO₂ se aumenta

la temperatura hasta 105°C y se cierra la válvula de entrada de flujo del gas de CO₂ para que se produzca la desorción, que se interpreta como una reducción de masa, un decrecimiento en la línea de color azul. Este procedimiento de absorción y desorción se repite durante 25 ciclos.

En el primer ciclo se observa una disminución de masa más pronunciada que en el resto de ciclos, debido a la posible eliminación de agua absorbida previamente por el material que se puede asociar a la absorción atmosférica en el momento de manipulación de las muestras para su preparación adecuada para cada técnica de caracterización o incluso durante la síntesis en la etapa del secado; en experimentos futuros, habría que valorar la opción de hacer un pre-tratamiento térmico de 105°C para que de entrada pierda esa masa de agua y no se vea reflejado en la absorción/desorción de CO₂, ya que en la primera desorción hay una pérdida mayor de masa de la que se absorbe de CO₂ en la captura. Este mismo comportamiento también se ha podido observar en el análisis termogravimétrico en todos los materiales.

A continuación se muestra la figura 4.5 donde se muestra la capacidad de captura en función del número de ciclos realizados.

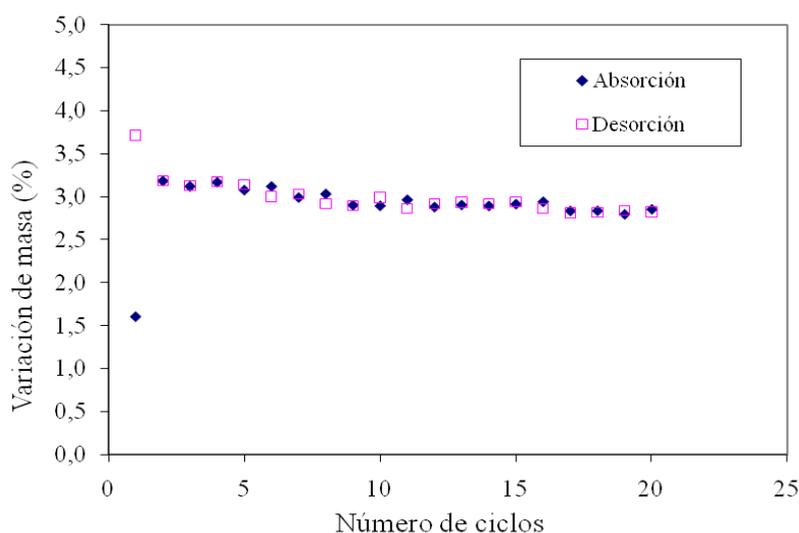


Figura 4.5 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂ en el material APTMS-SiO₂ a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO₂ en N₂ para la absorción y a 105°C para la desorción.

A lo largo de los 20 ciclos se observa el comportamiento de absorción/desorción de la muestra. Los cuadrados de color azul corresponden a la etapa de absorción y los de color rosa a la etapa de desorción.

La cantidad de CO₂ capturado se ha calculado a partir de los valores de variación de masa de la figura 4.4, es decir, se hace la diferencia del valor máximo y mínimo para cada ciclo y se divide entre la masa inicial. El comportamiento del material a lo largo del tiempo es reversible ya que la cantidad de gas absorbido es muy semejante a la cantidad desprendida. Esto es un factor a valorar positivamente porque todo lo que captura lo desorbe, por tanto es un material regenerable. El comportamiento es lineal en la gran mayoría de ciclos, es decir, la capacidad de captura del material es constante, aunque en los últimos la pendiente disminuye.

La capacidad de captura si se tiene en cuenta exclusivamente la parte de amina impregnada en el material el porcentaje de captura de oscila un 40% de CO₂.

En cambio el dato relevante de la capacidad de captura del material, es decir, la parte de amina y el soporte inerte. Éste captura entorno al 3%.

La figura 4.6 muestra el diagrama de absorción/desorción teniendo en cuenta exclusivamente la parte del material amino, y que porcentaje de CO₂ ha capturado.

Este porcentaje se ha determinado a partir del cociente de moles de CO₂ capturados, que se conocen a raíz de la variación de masa a lo largo de los ciclos, y los moles de amina impregnados en el material, donde ya se ha comentado el cálculo para determinarlos.

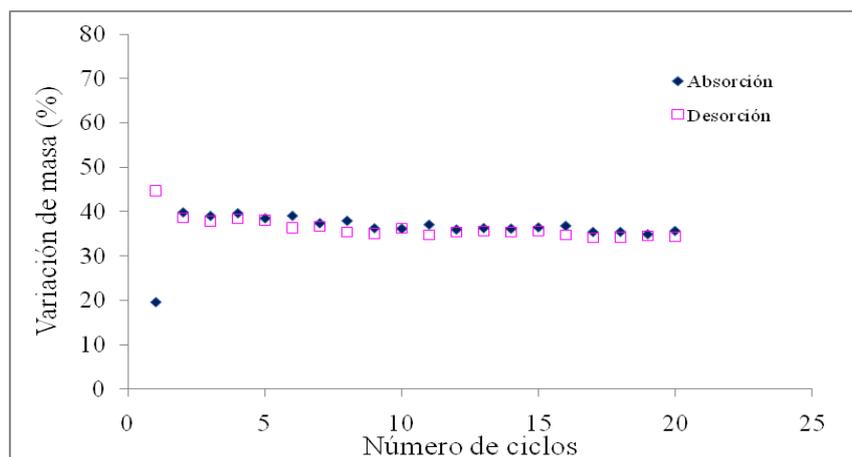


Figura 4.6 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂ en el material APTMS a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO₂ en N₂ para la absorción y a 105°C para la desorción.

Si se tiene en cuenta que la variación de masa del material se atribuye únicamente al porcentaje de amino impregnado en el material, se aprecia como el porcentaje de captura se encuentra entre un 35-40%, es decir, por cada 100 gramos de CO₂ capturables, 35-40 gramos de CO₂ son efectivamente capturados.

Material AEAPTMS-SiO₂

La figura 4.7 se muestra la capacidad de captura en función del número de ciclos realizados en el segundo material.

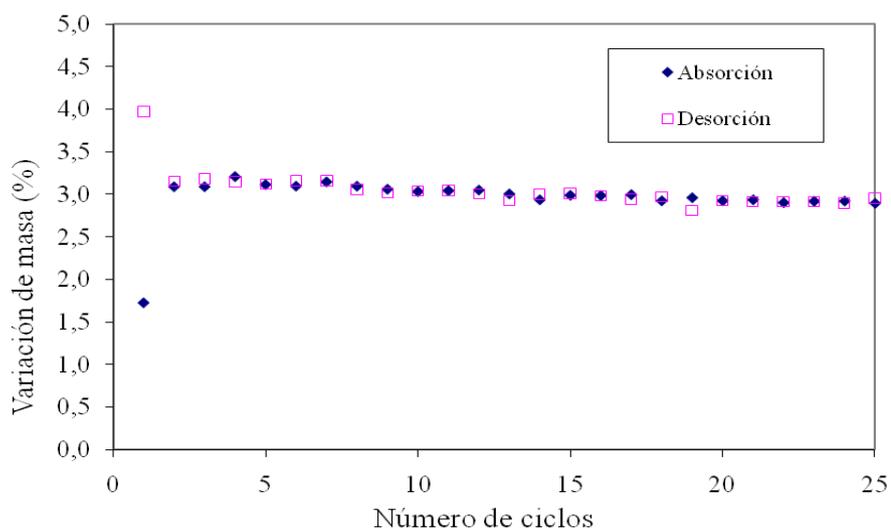


Figura 4.7 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂ en el material AEAPTMS-SiO₂ a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO₂ en N₂ para la absorción y a 105°C para la desorción.

El comportamiento del material a lo largo del tiempo es reversible ya que la cantidad de gas absorbido es muy semejante a la cantidad desprendida. La capacidad de captura del material es constante y se mantiene a lo largo del tiempo, más que el material anterior.

El porcentaje de captura si se tiene en cuenta todo el material es ligeramente superior que en relación al primer material. Tiene un valor de un 3,2%

La figura 4.8 muestra el porcentaje de CO₂ capturado teniendo en cuenta únicamente el porcentaje de amina en el material.

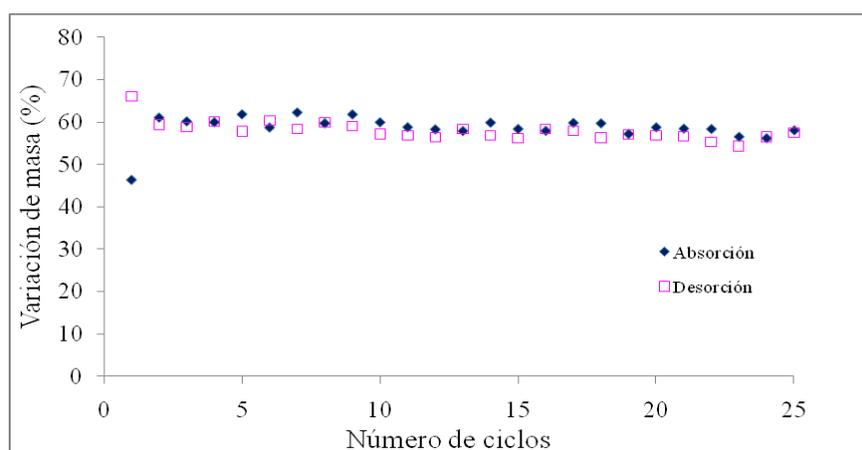


Figura 4.8 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂ en el material AEAPTMS a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO₂ en N₂ para la absorción y a 105°C para la desorción.

En este caso se aprecia que el porcentaje de captura de CO₂ es notablemente superior que para el material anterior, la captura se produce entre un margen de un 60%. A lo largo de los ciclos se observa un comportamiento bastante lineal, no se refleja una pérdida de capacidad de captura abrupta. En cambio si se compara la reversibilidad del proceso con el primer material, hay una mayor variación con la masa absorbida y desorbida.

Material PEI-SiO₂

La figura 4.9 muestra el diagrama de absorción desorción para el tercer material.

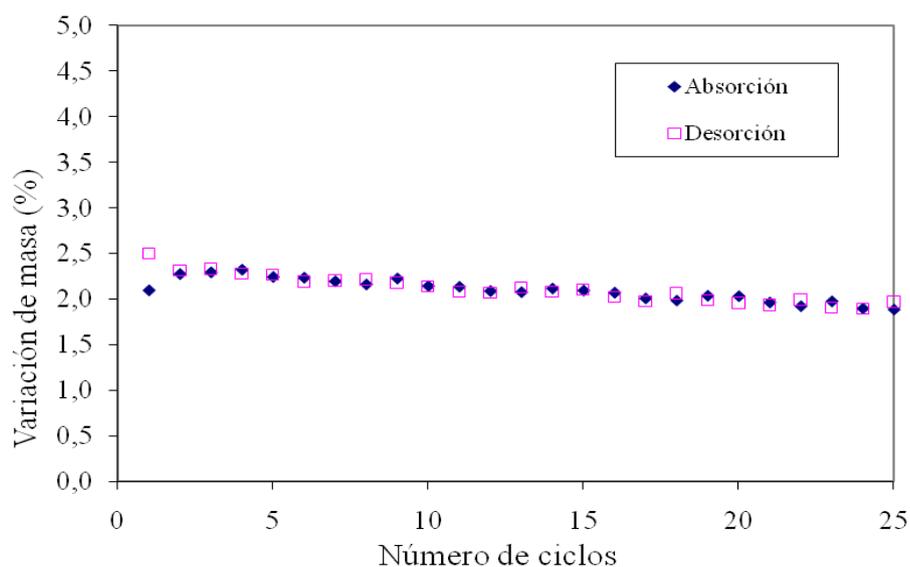


Figura 4.9 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂ en el material PEI-SiO₂ a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO₂ en N₂ para la absorción y a 105°C para la desorción.

El comportamiento del material es reversible, la cantidad de CO₂ absorbida es equiparable con la cantidad de CO₂ desorbida. Es constante en el tiempo, aunque en menor grado que en el caso anterior. El porcentaje de captura de CO₂ oscila entre un 2-2,5%. En la figura 4.10 se muestra la capacidad de captura del mismo material, teniendo en cuenta solo la parte de amina impregnada.

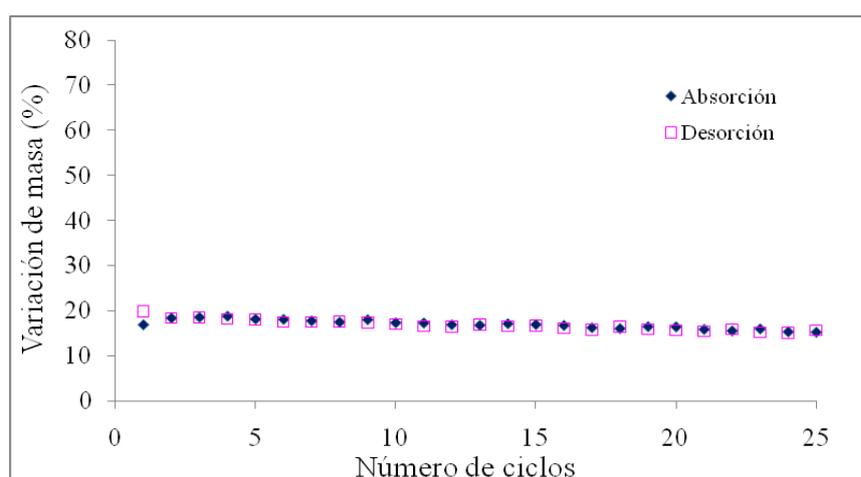


Figura 4.10 Diagrama de la variación de masa en función del número de ciclos para el proceso de absorción/desorción de CO₂ en el material PEI a 45°C, presión atmosférica y con 10 vol. % CO₂ en N₂ para la absorción y a 105°C para la desorción.

Hay una notable diferencia de CO₂ capturado que si se coteja con los otros materiales. Hay un porcentaje entre un 18-20% de captura, que corresponde a la mitad que para el primer material y a una tercera parte de captura en relación al segundo material. La variación de masa a lo largo de los 25 ciclos es totalmente reversible, para este material, prácticamente el 100% de masa absorbida es desorbida en cada ciclo, y se mantiene con el tiempo.

En resumen, si se relacionan los tres tipos de materiales se aprecia que en términos generales capturan un porcentaje de CO₂ similar. Hay una concordancia entre los porcentajes de captura de CO₂ calculados teóricos con los porcentajes de captura reales. El material que más captura es AEAPTMS-SiO₂ con un 3,2% y además es el que presenta una mayor reversibilidad del proceso y constancia en el tiempo. En segundo lugar APTMS-SiO₂ que captura cerca de un 3%. Finalmente el material PEI-SiO₂ es el material que menos capacidad de captura de CO₂ posee, entre un 2-2,5%. Estos porcentajes mencionados hacen referencia a todo el material, amina y soporte, que son los que realmente hay que considerar a la hora de tener en cuenta la eficiencia de la capacidad de captura de CO₂.

Los porcentajes de CO₂ capturado correspondientes a los gráficos mostrados en relación única a la cantidad de amina impregnada, sí que muestran una elevada eficiencia de captura de CO₂, el problema es que en la realidad no se dispone únicamente de este grupo orgánico ya que por sí solo no es estable y no se podría llevar a cabo el proceso, de aquí la importancia de utilizar un soporte. Por tanto si se comparan los resultados obtenidos del porcentaje de CO₂ capturado de todo el material con la bibliografía, se observa como son valores menores, ya que el valor estimado en estudios realizados en materiales similares (MEAs) oscila alrededor de un 15% de captura de CO₂ (Plaza, 2008).

Capítulo 5.

Balance ambiental y económico

5.1 Consumo energético e impacto ambiental de la captura y almacenamiento de carbono.

5.1.1 Consumo energético

La implementación de sistemas de captura y almacenamiento de carbono implica un aumento de la producción de CO₂. Esto se debe a la pérdida de eficiencia de la central debido al aumento del consumo energético necesario, para las fases de captación, transporte y almacenamiento del CO₂.

Los valores de aumento de consumo de combustible por KWh producido para instalaciones existentes que capturen cerca del 90% del CO₂ producido, varían entre el 11% y el 40% (según la tecnología) (Trenberth, 2008). Sin embargo, estos valores son esenciales para instalaciones ya existentes. Para instalaciones de captura piloto, se estima que la energía térmica adicional por cada tonelada de CO₂ capturado ronda los 2 GJ, correspondiente a una reducción en la eficiencia de entre un 15% y un 25% (Rivero, 2000).

5.1.2 Riesgos ambientales y humanos

En primer lugar se mencionan los principales riesgos ambientales y humanos debidos a los procesos de CAC, según la fase del proceso (captura, transporte y almacenamiento), con el fin de aportar una visión desde una perspectiva más genérica. En segundo lugar se citan qué consecuencias pueden desencadenar en nuestro ecosistema las aminas.

Riesgos ambientales y humanos en la captura:

- Aumento de las emisiones de algunos contaminantes, como CO y NO_x, que no son capturados en el proceso.
- Riesgos eventuales para la salud humana por la presencia de CO₂ en grandes concentraciones, o en estado sólido (bajas temperaturas: posibles quemaduras en derrames accidentales).

Riesgos ambientales y humanos en el transporte:

El transporte por gaseoducto no presenta problemas superiores a los que ya se afrontan para el transporte de gases como el gas natural. Existe siempre un eventual riesgo de fuga o reventón, pero sin el problema de la inflamación. Para el transporte vía terrestre o marítima, la situación es semejante al transporte de otro tipo de gases industriales, existiendo siempre una posibilidad relativamente pequeña de riesgo de accidentes y eventuales derramamientos de CO₂, cuyas consecuencias están por estudiar, pero que pueden eventualmente causar asfixia.

Riesgos ambientales y humanos en el almacenamiento:

- Riesgos mundiales: si hubiera una fuga considerable en un depósito de CO₂, esto podría contribuir significativamente en las alteraciones climáticas.
- Riesgos locales: fugas por fallos en los pozos, que pueden afectar a los trabajadores locales y a los equipos de reparación de fugas. O bien fugas por fallas geológicas no detectadas, creando una eventual contaminación de los acuíferos y acidificación de los suelos.
- Almacenamiento oceánico: el riesgo es bastante más elevado, teniendo en cuenta la falta de información disponible en cuanto a los efectos del aumento de la concentración de CO₂ (acidificación) en los ecosistemas marítimos.

A continuación se describen los riesgos ambientales y humanos asociados a la utilización de aminas en el proceso de captura en post-combustión:

Durante el proceso de captura de CO₂, una fracción de las aminas puede desvincularse de la absorción y liberarse en la atmósfera junto con la limpieza de gases de escape.

Los residuos que se pueden desprender durante el proceso son: agua, aminas, y productos de la degradación de las aminas como por ejemplo nitrosaminas. El contenido de aminas y productos de degradación en los residuos es incierto y depende en gran medida de qué tipos de aminas se utilizan y el tipo de alimentación de gas (gas natural o gases de combustión) en el proceso de captura.

Sobre un balance global una planta típica de captura de CO₂ con capacidad de 1 millón de toneladas de CO₂ al año se espera que produzca de 300 a 3000 toneladas de residuos al año con aminas. En la mayoría de casos el volumen de residuos es inferior a 1000 toneladas por año (Stangeland, 2009). Por tanto nos encontramos con dos problemas de impacto ambiental, la liberación de aminas y los productos derivados de la degradación.

- Impacto liberación de aminas:

Las aminas reaccionan con diferentes productos en la atmósfera dando lugar a la posible formación de gotas de agua que interactúan con el subsuelo (suelo, ríos, lago u océanos) por las precipitaciones.

Las aminas en general son irritantes para la piel y tóxicas en elevadas concentraciones en animales; evidentemente depende del tipo de amina utilizada.

En plantas terrestres y la vegetación está probablemente relacionado con eutrofización, que se caracteriza por la abundancia anormalmente alta de nutrientes. El contenido de nitrógeno no debe superar 2700 mg/m³ para evitar daños a las plantas.

Medio marino: impacto en los peces y las algas vinculado a la toxicidad, por encima de 0,5 mg / litro en el caso de los peces y un 0.75 mg/l en las algas.

5.2 Balance económico de captura, transporte y almacenamiento de CO₂

5.2.1 Costes asociados a la captura

A continuación se detalla el estudio económico del Proyecto CASTOR que integra tres componentes de I+D: Captura de Carbono, Reducción en las emisiones europeas en un 10% y análisis de la eficacia y los riesgos del almacenamiento.

- Sistema de captura: post-combustión en instalación de producción de energía eléctrica de carbón en Esbjerg (Dinamarca).
- Energía térmica consumida en el proceso: 2,0 GJ/t de CO₂, a una tasa del 90% de captura.
- Coste por tonelada de CO₂ capturada: 20 a 30 €.
- Reducción de la eficiencia de la instalación: entre un 15% y un 25%.
- Aumento en los costes de la energía: cerca del 50%.
- Capacidad de captura: 1 t de CO₂/h.

El área de la instalación no aumentó significativamente debido al sistema de captura.

A continuación se muestra en la tabla 5.1 el coste (en dólares por tonelada) de varios componentes del sistema de captura y almacenamiento.

Tabla 5.1 Costes varios componentes del sistema de captura y almacenamiento de CO₂.

(Rubin, 2007)

Componente	Coste
Captura del CO₂ emitido en una central eléctrica a gas	15-75 US\$/t CO ₂ capturado
Captura del CO₂ emitido en la producción de H₂ (de gas natural)	5-55 US\$/t CO ₂ capturado
Captura del CO₂ emitido por otras fuentes industriales	25-115 US\$/t CO ₂ captado
Transporte	1-8 US\$/t CO ₂ transportado
Almacenamiento geológico	0,5-8 US\$/t CO ₂ inyectado
Almacenamiento geológico: vigilancia y verificación	0,1-0,3 US\$/t CO ₂ inyectado
Almacenamiento oceánico	5-30 US\$/t CO ₂ inyectado
Carbonatación mineral	50-100 US\$/t CO ₂ mineralizado

En una central con un sistema de captura y almacenamiento de carbono, la necesidad del aumento de consumo energético (entre un 11% y un 22% mayor) implica un aumento de la producción de CO₂ y en los costes del kWh producido en la central. Comparando una central convencional de gas natural de ciclo combinado con una central con un sistema de captura, los costes varían entre el 19% y el 63%. (ver tabla 1.4)

Tabla 5.2 Comparación de un sistema de central eléctrica vs ciclo combinado de gas natural. (Rubin, 2007)

Sistema de central eléctrica	Ciclo combinado de gas natural
Sin captura (referencia)	0,03 - 0,05 US\$/k Wh
Con captura y almacenamiento geológico	0,04 - 0,08 US\$/k Wh
Con captura y recuperación de petróleo	0,04 - 0,07 US\$/k Wh

Los costes por tonelada de CO₂ evitado varían sustancialmente tanto con el tipo de instalación, como con el tipo de sistema de captura y almacenamiento implementado. Sin embargo, tomando como referencia una central de ciclo combinado de gas natural, estos costes se sitúan entre los 40-90 US\$/t de CO₂ evitado, aunque en algunos casos pueden sobrepasar los 200 \$/t (Andandb, 2002).

En la tabla 5.3 se puede apreciar la variación de precio de dióxido de carbono en función del tipo de central eléctrica.

Tabla 5.3 Costes asociados diferentes centrales eléctricas. (Rubin, 2007)

	Central eléctrica de carbón pulverizado	Central eléctrica de ciclo combinado de gas natural	Central eléctrica de ciclo combinado con gasificación de carbón integrada
Coste de mitigación (US\$/t de CO₂ evitado) en central eléctrica con captura y almacenamiento geológico	30-71	38-91	14-53
Coste de mitigación (US\$/t de CO₂ evitado) en central eléctrica con captura y recuperación de petróleo	9-44	19-68	0

5.2.2 Capacidades de almacenamiento

Las capacidades indicadas en la tabla 5.4 son valores teóricos, con menor margen de error para los yacimientos de petróleo, pero por regla general todavía no existen estudios científicos suficientes para tener números más precisos

Tabla 5.4 Capacidades de almacenamiento de diferentes depósitos. (Johnson, 2008)

Tipo de depósito	Estimación inferior de la capacidad de almacenamiento (Gt de CO₂)	Estimación superior de la capacidad de almacenamiento (Gt de CO₂)
Yacimientos de petróleo y gas	675 *	900 *
Capas de carbón no exploradas	3-15	200
Acuíferos salinos	1000	10000

*Estos datos pueden aumentar en un 25% si se incluyen los yacimientos de petróleo aún no descubiertos.

En términos de potencial técnico, se estima que la capacidad mínima de almacenamiento geológico del CO₂ ronda las 2000 Gt de CO₂ (545 Gt de C). Otras opciones de almacenamiento como los océanos, que pueden representar varios miles de Gt, podrán ser tenidas en cuenta en caso de que las eventuales implicaciones ambientales sean significativamente reducidas, pero aún no existen datos suficientes que lo demuestren.

En la mayor parte de los escenarios de estabilización de las concentraciones atmosféricas de gases con efecto invernadero de entre 450 y 750 µg/ml de CO₂. La capacidad de los sistemas de captura y almacenamiento ascendería progresivamente desde las 220 Gt hasta las 2200 Gt de CO₂ (entre 60 y 600 Gt de C), lo que significa una contribución de entre un 15% y un 55% del esfuerzo mundial de mitigación acumulativa hasta el 2100. Para que los sistemas CAC puedan alcanzar este potencial serán necesarios algunos miles de instalaciones equipadas con estos sistemas y cada uno de ellos tendría que capturar entre 1 a 5 Mt de CO₂ por año (IPCC, 2007). En la figura 5.1 se observan los diferentes sistemas de almacenamiento de CO₂.

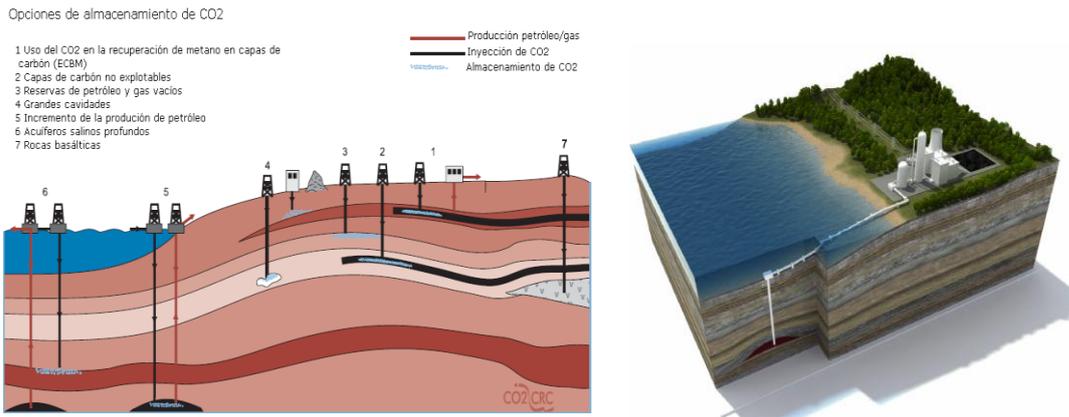


Figura 5.1 Opciones de almacenamiento de CO₂ (Stangeland, 2010)

5.2.3 Costes asociados a transporte

En cuanto al transporte, usualmente es más conveniente a través de tuberías. Para este método el coste varía en un rango de 1 a 6 € por tonelada de CO₂ a través de 100 km de tubería; este precio fluctúa dependiendo de la capacidad de la tubería, mientras más ancha sea la tubería menor será el coste. Pero el problema económico que se presenta con el transporte del tipo continuo es el tema de las distancias como se puede apreciar en la figura 5.2.

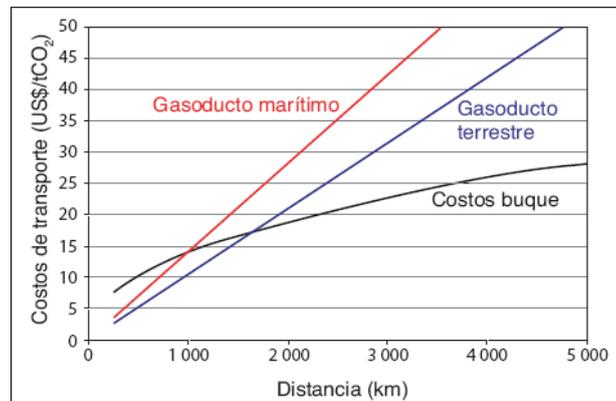


Figura 5.2 Gráfica de curvas de precios v/s distancia de transporte. (Johnson, 2008)

A mayores distancias los costes de transporte continuos superan rápidamente a los costes de transporte discontinuos. La diferencia que marcan los beneficios entre ambos es la rapidez del movimiento de los productos, siendo una empresa cualquiera obviamente pagaría mayores costes por una mayor velocidad o continuidad de transporte de los productos. Además otra razón del porque estos valores de precios en

los gaseoductos aumentan constantemente a medida que aumenta la distancia se debe a que se adhieren los costes de mantenimiento y obviamente mayor cantidad de materiales para su construcción para que se lleve a cabo un transporte completo y de calidad. A continuación se muestra en la figura 5.3 un tipo de gaseoducto destinado al transporte de CO₂, donde se sitúan geográficamente en EEUU.



Figura 5.3 Gaseoductos destinados al transporte de CO₂. (Johnson, 2008)

También existen diferencias económicas entre el tipo de gaseoducto dependiendo de distintos factores de terreno, si está situado en tierra o en mar, si se trata de una zona muy congestionada o si en su ruta hay montañas, grandes ríos o terrenos congelados. En la figura 5.4 se reflejan la variabilidad del coste en función si el medio es terrestre o marítimo.

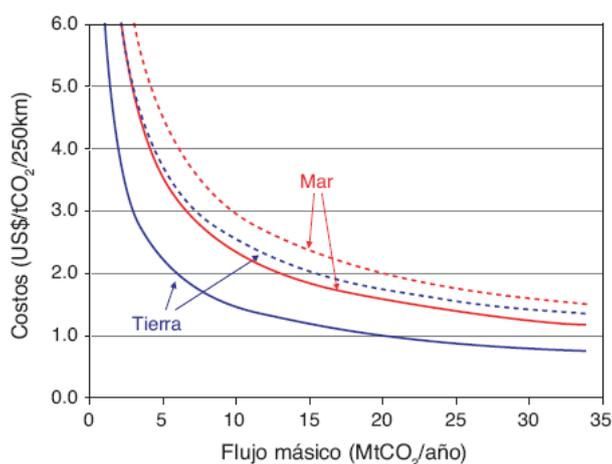


Figura 5.4 Costes de transporte para los gasoductos terrestres y marítimos, en USD\$ por tonelada de CO₂ por cada 250 km en función del flujo másico del CO₂. En el gráfico se muestran las estimaciones al alza (líneas punteadas) y a la baja (líneas continuas) (IPCC, 2007).

Capítulo 6.

Conclusiones

En este capítulo se detallan las conclusiones extraídas de la realización de todos los experimentos llevados a cabo a lo largo de todo el estudio sobre este trabajo.

Los resultados obtenidos en cada técnica experimental a cada material confirman que la metodología de síntesis de los materiales ha sido reproducible.

Las técnicas de pH y análisis elemental certifican una impregnación del grupo amino en el material que sigue estando presente e inalterable incluso después de los ciclos de captura de CO₂.

Los resultados extraídos del MEB muestran una similitud de microestructuras superficiales en los tres materiales estudiados, por lo que los tres materiales muestran el mismo aspecto al menos en cuanto a textura superficial.

La técnica de termogravimetría muestra que todos los materiales pierden el mismo valor de masa debido a la pérdida de aminosilanos aunque a diferentes temperaturas. El material APTMS-SiO₂ es el más estable térmicamente, debido a que la pérdida de masa se produce a una temperatura más elevada, concretamente a 370°C. En el caso de AEAPTMS-SiO₂ la pérdida de masa ocurre a 280°C y en el material PEI-SiO₂ a 240°C.

Mediante la determinación de la capacidad de captura de los materiales estudiados, si se tiene en cuenta todo el conjunto del material, es decir, la amina impregnada con el soporte, el material APTMS-SiO₂ puede llegar a capturar un 3% de CO₂ mientras que el material AEAPTMS-SiO₂ puede capturar un porcentaje ligeramente superior y en último lugar el material PEI-SiO₂ entre un 2-2,5% de CO₂. Los diferentes materiales

presentan porcentajes de captura de CO₂ semejantes y muestran una concordancia con los porcentajes calculados teóricos.

En cambio si únicamente se tiene en cuenta la parte activa correspondiente al grupo amino para el material AEAPTMS puede llegar a capturar un 60% de CO₂, el del material APTMS un 40% de CO₂ y el del material PEI cerca de un 20%.

Es de gran relevancia destacar que los valores de captura de CO₂ representativos para este estudio son los porcentajes que hacen referencia a todo el material, ya que en las investigaciones se trabaja con la totalidad del material. Por tanto si se tiene en cuenta el porcentaje real capturado en estos materiales estudiados, en comparación con materiales similares, se observa una desemejanza considerable. En la bibliografía (Plaza, 2008) se ha llegado a observar con aminas muy parecidas un 15% de captura de CO₂. La diferencia respecto a la capacidad de captura no necesariamente se puede atribuir a un mal funcionamiento del material, quizás habría reconsiderar la técnica mediante la que se realizaron las síntesis así como las proporciones de composición utilizadas y/o un soporte diferente.

Como factores a valorar positivamente, se ha producido una adecuada impregnación del compuesto orgánico. Durante los ciclos de captura de CO₂ los materiales presentan un comportamiento constante y reversible frente a la absorción y desorción de CO₂, e incluso una vez finalizado el proceso, la amina permanece adherida en el soporte.

En resumen, el material que ofrece mayor capacidad de captura de CO₂ es AEAPTMS-SiO₂. Éste proporciona una captura de un 3,2% en peso. En contrapartida, no es el material más estable térmicamente. Teniendo en cuenta estas consideraciones, será importante, conocer las condiciones de temperatura de trabajo real en una planta industrial.

Capítulo 7.

Estudios futuros

Los futuros experimentos que se deberían plantear para este proyecto son los siguientes:

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el proceso de captura de CO₂, se debería hacer un replanteamiento de la metodología experimental utilizada en las síntesis de los materiales estudiados. En este mismo aspecto, barajar la opción de modificar la composición utilizada. La utilización de un soporte diferente. En definitiva aumentar la capacidad de captura.

Por otra parte, se deberían realizar experimentos modificando las condiciones de trabajo en presencia de agua, SO₂, NO₂ para evaluar el comportamiento en condiciones reales de una planta industrial. Este trabajo sirve como punto de partida.

Capítulo 8.

Referencias

Anandb, B. and Rubina, E. 2002, *Technical Economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plantgreenhouse gas control*, Science Direct, vol 36, 4467-4475.

Bernstein, L. Bosch, P. Canziani, O. Chen, R. and Christ, F. 2007, *Climate Change 2007, Synthesis Report; IPCC Plenary XXVII*, 10-70

Choi, S. Drese, H. and Jones, W. (2009), *Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources*, Chemsuschem, 2, 796 – 854.

Damen, K. Troost, M. Faaij, A. and Turkenburg, W. 2006, *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies*, Science Direct. 5-6.

Gray, M. Hoffman, D. Hreha, C. Fauth, D. Hedges, K. Champagne, S. and Pennline, H. 2009, *Parametric Study of Solid Amine Sorbents for the Capture of Carbon Dioxide*, Enerfy & fuels. 4-9.

Hicks, C. Drese, H. Fauth, J. Gray, L. and Jones, W. 2007, *Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly*, Jacs communications.166-182.

<http://www.iea.org>

Johnson, L. and Keith, W. 2004. *Fossil electricity and CO₂ sequestration: how natural gas prices, initial conditions and retrofits determine the cost of controlling CO₂ emissions*, Science Direct. 2-6.

- Kanniche, M. Gros-Bonnivard, R. Jaud, P. Valle, J. Amann, J. and Bouallou, C. 2010, *Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture*, Applied Thermal Engineering, 14-25.
- Macario, A. Katovic, A. Giordano, G. Iucolano, F. and Caputo, D. (2005), *Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration*, Science Direct. 3-6.
- Matgas, web://www.matgas.com
- Plaza, M. Pevida, C. Arenillas, F. Rubiera, J. Pis, J. (2006), *CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons*, Applied Thermal Engineering. 2-5.
- Plaza, M. Pevida, C. Arias, B. Feroso, J. Arenillas, A. Rubiera, F. and Pis, J. (2008), *Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture*, Applied Thermal Engineering. Vol. 92, 601–606.
- Rivero, A. (2000). *El cambio climático: el calentamiento de la Tierra*, Debate S.A. 13-20.
- Rubin, A. Chao, C. and Anand, B. 2007, *Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage*, Applied Thermal Engineering, 10-15
- Sanz, R. Calleja, G. Arencibia, A. and Sanz, E. (2010), *CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15*, Science Direct, 5-6.
- Stangelang, A. and Shao, R. 2009, *Amines Used in CO₂ Capture*, Bellona, 5-10.
- Steenveeldt, R. Berger, B. and Torp, T. 2006, *CO₂ Capture and storage Closing the Knowing–Doing Gap*, Trans IChemE, 10-39.
- Trenberth, K. Fasullo, J. and Kiehl, J. 2008, *Earth's global energy budget*, National Center for Atmospheric Research. 49-84.
- Yegulalp, T. Lackner, K. Ziock, H. 2000, *A review of emerging technologies for sustainable use of coal for power generation*, Science Direct, 375-382.

