

Sistemas CaO-CuO y MgO-CuO para la adsorción de dióxido de carbono

Salmones Blásquez José^{1*}, Hernández Hernández Yozelin¹, Zeifert Soares Beatriz¹, Pala Rosas Israel¹, Contreras Larios José Luis²

¹ESIQIE SEPI, UPALM, Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN s/n, Ciudad de México.C.P.07738, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: jose_salmones@yahoo.com.mx

Recibido:

20/Mayo/2016

Aceptado:

20/Julio/2016

Palabras clave

Adsorción, dióxido, carbono

Keywords

Carbon, dioxide, adsorption

RESUMEN

Se empleó óxido de cobre en composición variable depositado en soportes de óxido de calcio y de óxido de magnesio con la finalidad de sintetizar materiales, capaces de efectuar la adsorción de dióxido de carbono. Los prototipos YOS01 a YOS04, de composiciones 5 a 30% de CuO fueron sintetizadas mediante el método de impregnación, a partir de CaO y $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, igualmente fueron sintetizados los prototipos YOS05 a YOS08, de composiciones 5 a 30 % de cobre a partir de MgO, controlando variables como: el tiempo de contacto, temperaturas de síntesis y de calcinación. Los prototipos fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como: Volumetría dinámica de adsorción, difracción de rayos-X y área específica BJH. Los resultados indican que la adsorción de CO_2 está directamente relacionada con la composición o carga de Cu, con la distribución de sitios activos en el soporte y con la estructura porosa de los materiales sintetizados.

ABSTRACT

Deposited copper in variable composition oxide was used in supports of oxide of calcium and magnesium oxide in order to synthesize materials, capable of performing the adsorption of carbon dioxide. The prototype materials YOS01 to YOS04, from 5 to 30% of CuO compositions were synthesized by the method of impregnation, from CaO and $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, also were synthesized prototypes YOS05 a YOS08 of compositions 5 to 30% copper from MgO, controlling variables such as: the time of contact, synthesis and calcination temperatures. The prototypes were characterized by different techniques such as: volumetry dynamic of adsorption, diffraction of X-rays and area specific BJH. The results indicate that the adsorption of CO_2 is directly related with the composition or load of Cu, with the distribution of sites active in the support and with the structure porous of them materials synthesized.

Introducción

Debido a la problemática que actualmente representan los gases de efecto invernadero en las estaciones del año y temperatura de la tierra, se está planteando alternativas para la captura y almacenamiento de estos gases, entre los que sobresale el CO₂, ya que este permanece en el ambiente entre 50 años antes de transformarse o degradarse (Aveen et al, 2012 y Wan et al, 2013). Actualmente existen tres tecnologías básicas para la separación de CO₂: absorción, adsorción y los procesos asociados con el uso de membranas; han sido ampliamente estudiados destacándose, la captura de CO₂ por adsorbentes físicos y membranas. La captura de CO₂ por adsorbentes físicos como materiales basados en carbono inorgánico, o materiales porosos como zeolitas es y ha sido un proceso más eficientemente energéticamente hablando, en comparación con los adsorbentes químicos (Góra-Marek et al, 2012; Xi et al, 2015). Recientemente han sido publicados estudios que revisan el estado del arte en el tema (Ma. J. et al, 2015; Kumar et al 2012; Campos et al, 2015; Saidi y Hammami, 2015).

Esta investigación en forma global tiene el interés de desarrollar prototipos basados en óxidos de calcio; YOS01 a Y004 (composiciones de 5 a 30% de cobre) y en óxido de magnesio, prototipos YOS05 a YOS08 (composiciones de 5 a 30% de cobre), con la finalidad de adsorber, abatir o disminuir la concentración de CO₂, particularmente en esta publicación se analizan los resultados de caracterización mediante las técnicas de difracción de Rayos-x, sorción de nitrógeno BJH, y volumetría.

Metodología

Se prepararon ocho muestras del sistema de óxidos CaO-CuO-MgO, cuatro para los prototipos basados en óxido de calcio (CaO-CuO) y cuatro para el soporte de óxido de magnesio (MgO-CuO) impregnadas con nitrato de cobre a diferentes concentraciones (5, 10, 20 y 30% peso). El proceso de impregnación fue realizado en medio acuoso, usando agua desionizada, para obtener óxido de cobre, se empleó el precursor Cu(NO₃)₂·3H₂O, con el cual se realizaron los cálculos correspondiente para los diferentes porcentajes, una vez realizada la impregnación a 30°C, cuidándose la agitación de manera controlada a 300 rpm; se secaron las muestras durante 24 horas a una temperatura de 100°C, esto con la finalidad de eliminar el agua fisisorbida, una vez terminado este proceso se calcinaron las muestras empleando un horno tubular, con flujo dinámico de aire, donde permanecieron por un lapso de 5 horas a 500°C,

cabe destacar que la temperatura de calcinación fue seleccionada mediante el estudio previo termogravimétrico del precursor de CuO.

Resultados y discusión

Textura

Las muestras YOS01 a YOS08 han sido caracterizadas estructuralmente mediante el uso de un equipo Micromeritics ASAP 2600, utilizando el método Brunauer Joyner y Halenda (BJH) los resultados presentados en la tabla1, para los prototipo YOS01 a 04, correspondientes a las muestras de Ca, indican que el área específica disminuye para todas las muestras, es decir: conforme se incrementa el contenido de Cu, el área y el volumen de poro disminuyen; en cuanto al diámetro de poro éste permanece prácticamente sin cambio. Para los prototipos de Mg YOS05 a 08, el área disminuye drásticamente y el tamaño de poro se incrementa.

Tabla 1. Composición de las muestras sintetizadas y su caracterización textural.

Muestra	Carga % Cu	Área (m ² /g) BJH	Vol. de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
YOS01/CaO	5 %	21.60	0.138	256.8
YOS02/CaO	10 %	10.27	0.043	168.8
YOS03/CaO	20 %	11.69	0.053	183.6
YOS04/CaO	30 %	11.23	0.052	186.0
YOS05/MgO	5 %	145.25	0.287	79.1
YOS06/MgO	10 %	36.20	0.068	75.9
YOS07/MgO	20 %	32.97	0.083	101.8
YOS08/MgO	30 %	12.28	0.041	135.3

Difracción de Rayos X

Se utilizó un Difractómetro de la marca BRUKER modelo D8FOCUS, instalado en el laboratorio de pesados del Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales de la ESQIE. Con una fuente de radiación de CuKα₁ con velocidad de barrido 2°/min, tamaño de paso de 0.02°/min de 5 a 100°, eje θ/2θ. Las especies identificadas por la técnica de difracción de rayos-X, correspondientes para Ca, fueron Ca(OH)₂, CaCO₃, CaCuO₃, Cu(NO₃)₂, así como las de Mg encontradas (MgO y CuO), se reportan en las tablas 2 y 3. Los patrones experimentales fueron comparados con los barridos de difracción de compuestos puros almacenados en el Archivo de Difracción de Polvos, correspondientes a las

cartas, listadas en la tabla 2 y 3. Todos los barridos fueron alisados, y se les removió el fondo.

Tabla 2. Cartas cristalográficas correspondientes a las muestras base CaO.

SISTEMA 1			
MUESTRA	CARTA	COMPUESTO	FASE CRISTALINA
YOS-01 YOS-02 YOS-03 YOS-04	00-044-1481	Potlandita; $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hexagonal
	00-024-0027	Calcita; CaCO_3	Romboédrico
	00-034-0284	Oxido de cobre y calcio; CaCu_2O_3	Ortorrómico
	00-034-0282	Oxido de cobre y calcio; Ca_2CuO_3	Ortorrómico
	00-019-0414	Nitrato de cobre hidratado; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de las muestras YOS1 al 04, donde se identifican compuestos diferentes a los esperados teóricamente, se observan compuestos obtenidos que al ser calcinado con aire y a una temperatura de 500 °C, para lo cual suponemos que reaccionó el óxido de calcio con los componentes del aire, contribuyendo a la formación de moléculas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ca_2CuO_3 , CaCu_2O_3 . Por otra parte, se sabe que, si el aire contiene composiciones altas de CO_2 y H_2O , se obtiene el CaCO_3 y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Al ser calcinados el CaCO_3 con un compuesto $(\text{OH})^{-2}$, se forma nanocompositos tipo $\text{Ca}_2\text{CuO}_3/\text{CaCu}_2\text{O}_3$. (Camacho, A.A, 2015, Hernández, H. Y, 2016).

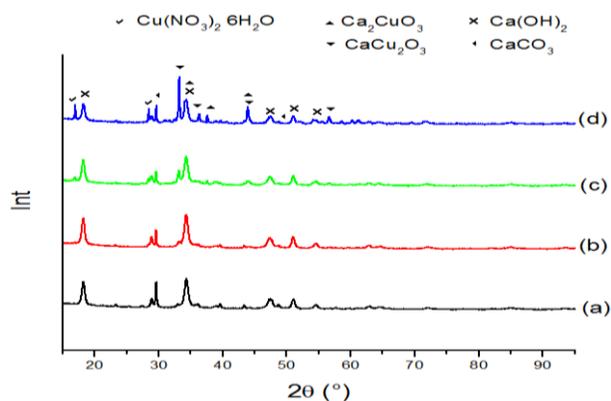


Figura 1. Difractogramas de las muestras base CaO impregnadas de (e) 5% Cu, (f) 10% Cu, (g) 20% Cu, (h) 30% Cu.

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de las muestras YOS-05 a 08, se puede observar que todos los

soportes presentan señales correspondientes al óxido de magnesio y óxido de cobre, se aprecia como la integración del cobre aumenta al mismo tiempo que disminuye la cristalinidad del óxido de magnesio, siendo más acentuada este aumento en el soporte con mayor cantidad de cobre impregnado en las muestras. Las cartas correspondientes a la identificación se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Cartas cristalográficas correspondientes a las muestras base MgO.

Muestras a base de MgO			
MUESTRA	CARTA	COMPUESTO	FASE CRISTALINA
YOS-05 YOS-06	00-004-0829	Periclase, MgO	Cúbica
YOS-07 YOS-08	00-041-0254	Ternorita, CuO	Red Monocíclica

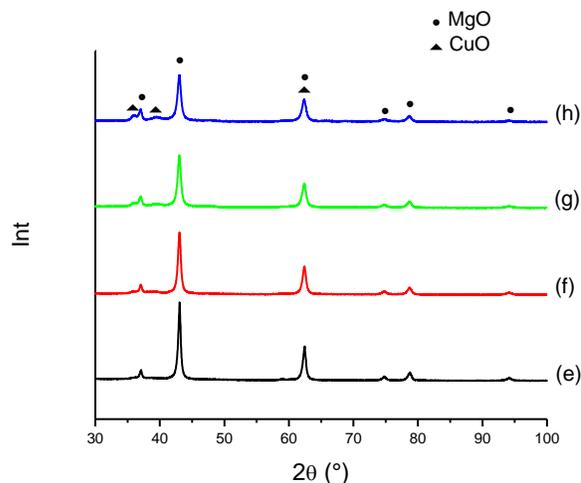


Figura 2. Difractogramas de las muestras base MgO impregnadas de (e) 5% Cu, (f) 10% Cu, (g) 20% Cu, (h) 30% Cu.

Método volumétrico de sorción

Con la finalidad de generar investigación en uno de los temas de actualidad como lo es la búsqueda de nuevas formas de almacenamiento de CO_2 , los materiales se evaluaron ocupando como principio el método volumétrico en el cual se mide la variación de la presión de un gas dentro de un volumen conocido, llamado volumen muerto, cuando el gas se pone en contacto con el adsorbente.

La metodología consistió en un pretratamiento y la inyección del CO₂ al sistema, se llevó a cabo en el equipo de la figura 3, siguiendo las siguientes etapas.

1. Se sometió el prototipo, a un proceso de calentamiento mediante un horno a 400°C durante 1 hora, en la cual con ayuda de una bomba se realiza vacío mecánico 10⁻³ mmHg, cada 20 minutos.
2. El enfriamiento de la muestra se llevó hasta 25°C.
3. La inyección de CO₂ y posterior estabilización de la presión (quimisorción), manteniendo constante la temperatura de 25°C.
4. Se realiza nuevamente vacío a la muestra.
5. La inyección de CO₂ y posterior estabilización de la presión (fisorción), manteniendo constante la temperatura de 25°C.



Figura 3. Sistema de vacío basado en el método volumétrico para la evaluación de adsorción de un gas en un material.

Los resultados obtenidos en el sistema experimental volumétrico para la evaluación de adsorción de CO₂, del sistema 1, correspondientes a CaO/Cu, se grafican en la figura 4 y en la figura 5 las muestras del sistema 2, correspondiente a MgO/Cu.

En cuanto a la capacidad de sorción, se analiza el comportamiento para la muestra YOS1 con 5% de cobre, muestra una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 400 a 650 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 300 min, preferentemente 10 a 150 minutos.

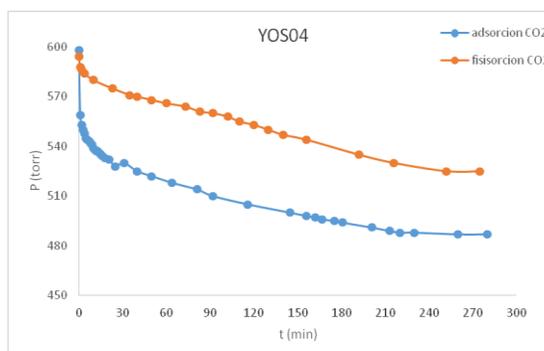
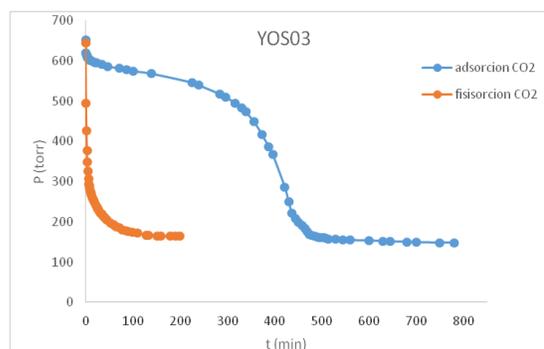
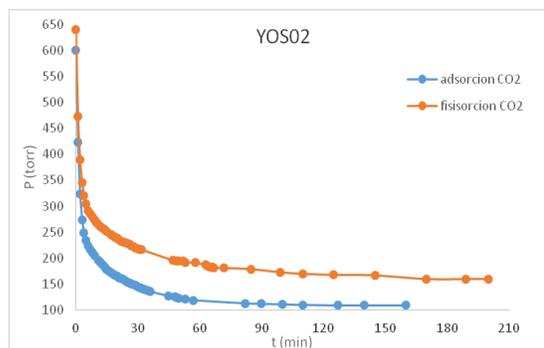
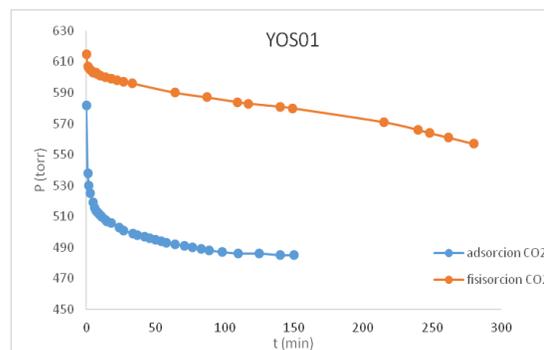


Figura 4. Gráficas de sorción de CO₂ para el sistema 1 CaO/Cu, las muestras YOS01 (5% Cu), YOS02(10% Cu), YOS03 (20% Cu), YOS04 (30% Cu).

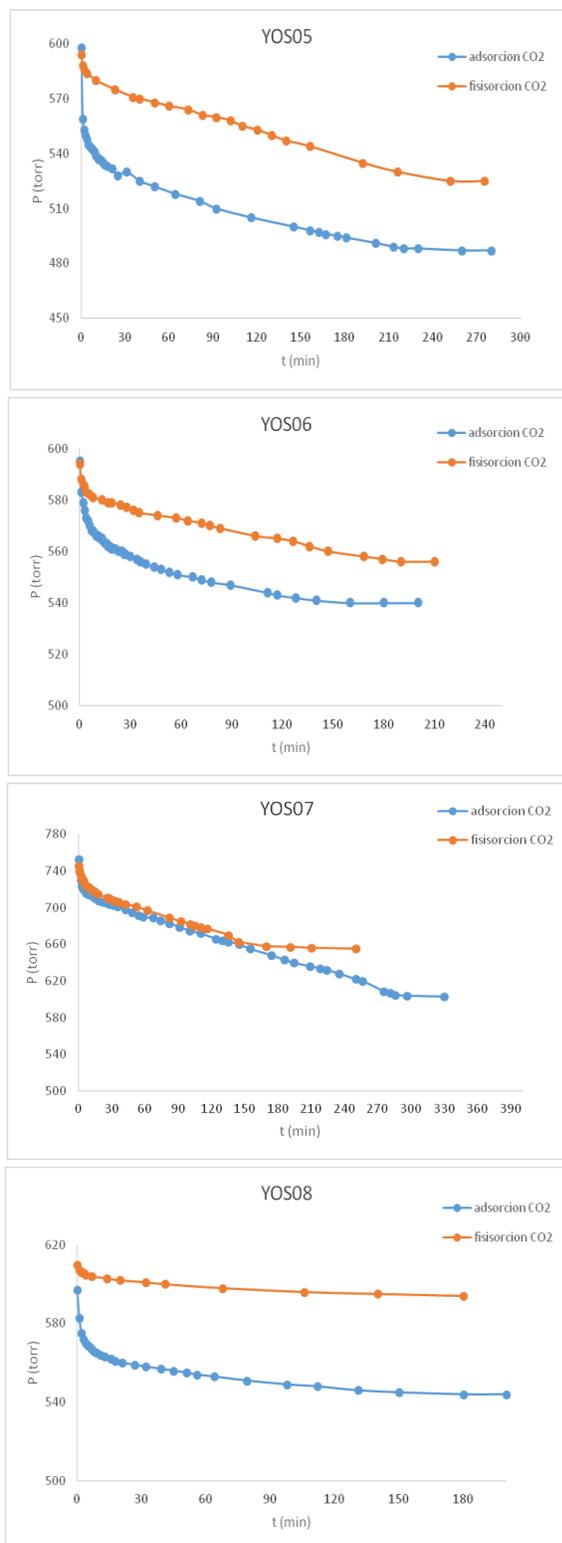


Figura 5. Gráficas de sorción de CO₂ para el sistema 1 CaO/Cu, las muestras YOS1 (5% Cu), YOS2 (10% Cu), YOS3 (20% Cu), YOS4 (30% Cu).

La muestra YOS2 también tiene una fuerte fisisorción y una baja quimisorción, en el rango de 100 a 700 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 210 min, preferentemente 9 a 110 min. Cuando se analiza la muestra con 20% de cobre, muestra YOS3, se indica una capacidad de sorción química más fuerte que la sorción física en el rango de 150 a 700 torr, en tiempos de evaluación de 800 min. La de mayor contenido de cobre, YOS4, indica una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 540 a 570 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 300 minutos. Para los casos evaluados y presentados, se concluye que la capacidad de sorción está asociada al contenido de cobre en el óxido de calcio en la muestra.

Para la muestra con magnesio, YOS05 con 5% de cobre muestra una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 435 a 600 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 300 min. La muestra YOS06 también tiene una fuerte sorción física y una baja sorción química, en el rango de 500 a 600 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 240 min. Cuando se analiza la muestra de con 20% de cobre, muestra YOS07, la misma indica una capacidad de sorción química y sorción física empalmadas, pero ligeramente más la sorción física, en el rango de 550 a 800 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 360 min. La de mayor contenido de cobre, YOS08, indica una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 500 a 650 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 200 minutos.

Un análisis a detalle de las moles adsorbidas de CO₂ sobre las diversas muestras sintetizadas, para calcio y para magnesio con Cu impregnado, se muestra en la figura 6 donde se indica que las composiciones de magnesio presentan un efecto promotor si se les compara con las muestras de calcio, un segundo efecto es debido al contenido de cobre en donde se muestra que dependiendo de composición de Cu hay un efecto promotor, con un máximo de cobre de 20%.

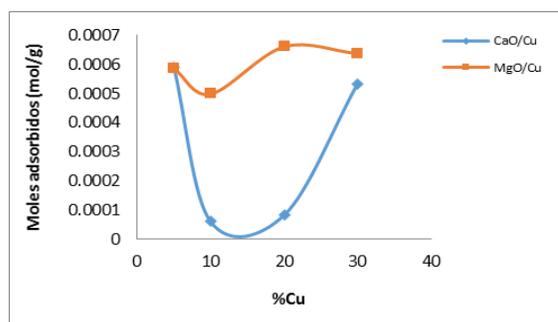


Figura 6. Gráficas de sorción de CO₂ para el sistema 1 CaO/Cu, y el sistema MgO/Cu.



Conclusiones

La capacidad de adsorción real para cada uno de los prototipos tanto de óxido de calcio (YOS1 a 4), como de magnesio (YOS5 a 8), se ve asociado con las composiciones metálicas de los mismos, es decir mayor carga de Cu (30% CuO), mayor adsorción de CO₂, conforme se incrementa el contenido de metal, para las composiciones de 0 a 30%, siendo la muestra de composición 20% de CuO/MgO, la de mejor adsorción, alcanzando valores de 0.0007 mol adsorbido/g) véase la figura 6, por el contrario las muestras de calcio-CuO, presentan valores menores (0.0001 mol/g) en comparación con los de Mg, donde se explica que la formación de diversas especies, no deseadas, inhiben en conjunto el proceso de sorción de CO₂.

Se observa que las muestras presentan áreas (BJH) considerables, pero al aumentar el contenido de cobre en el catalizador este disminuye. En cuanto a las muestras de calcio los valores de áreas son sustancialmente bajos si se les compara con las muestras de magnesio. Las isoterms presentadas para cada sistema vienen siendo del tipo IV con una histéresis del tipo H3, lo cual nos ayuda a saber que el material es de naturaleza mesoporoso.

Finalmente, los resultados de Difracción de rayos-X nos han proporcionado con exactitud el contenido de cada prototipo, siendo de Ca(OH)₂, Ca₂CuO₃, CaCu₂O₃, Ca(OH)₂ y CaCO₃, para las muestras de calcio y de MgO y CuO, para las muestras de magnesio.

Agradecimientos

J. Salmenes agradece al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado al proyecto de investigación 20140602 "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASE NIQUEL Y COBRE PARA EL ALMACENAMIENTO DE DIOXIDO DE CARBONO".

Referencias

Aveen K., Murari P., Ankita K., Sajay V. (2012). Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: A mini review, *Chemical engineering research and desing* Vol. 40, 1623-11641.

Camacho A.A. (2015) Síntesis y caracterización de materiales compuestos por Zeolitas-Y modificadas con Cerio para la adsorción de CO₂. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

Campos R., Barrios I., Lillo J. (2015). Experimental CO₂ injection: Study of physical changes in sandstone porous

media using Hg porosimetry and 3 D pore network models, *Energy Report 1*, 71-79.

D'Alessandro D.M., Smit B., Long B.R. (2010). Carbon dioxide capture: current trends and prospects for new materials, *Angew. Chem. Int. Ed* Vol. 39, p. 6058-6082.

Góra M.K., Palomares A.E., Glanowska A., Sadowska K., Datka J. (2012). Copper sites in zeolites-quantitative IR studies, *Microporous and Mesoporous Materials* 162-180.

Guojun Y., Zhenyu L., Weize W., Qingya L., (2013). Dynamic adsorption of CO₂ over activated carbon - effect of N₂, *Chemical Engineering Journal* 219, 380-384.

Hernández H.Y. (2016). Evaluación de óxidos de calcio y óxidos de magnesio promovidos con Cu para la adsorción de CO₂. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Honghong Y., Hua D., Xiaolong T., Qiongfeng Y., Xuan Z., Haiyan L. (2012). Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA, *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, p 91-97.

Khelifa A., Derriche Z., Bengueddach (1999). Sorption of carbon dioxide by zeolite X exchanged with Zn²⁺ and Cu²⁺, *Microporous and Mesoporous Materials* 32, 199-209.

Krista S.W., Morgan B.A.M., Douglas L. (2006). CO₂ adsorptions in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 91, p 80-86.

Kumar M., Kumar H., Varhney P. (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies, *Energy* 46, 431-441.

Ma J., Sun., N Zhang X., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y., (2015). A short review of catalysis for CO₂ conversion, *Catalysis Today* 221-231.

Saidi K., Hammami S. (2015). The impact of CO₂ emissions and economic growth on energy consumption in 58 countries, *Energy Report 1*, 62-70.

Singh R., Ram Reddy., Wilson M.K.S., Joshi K., Diniz da Costa J.C., Webley P. (2009), High temperature materials for CO₂ capture, *Energy Procedia* 1, 623-630.

Xi J., Lei L., Hongguang L., Fukui X., Ning Z., Wei W., Bingsheng Z. (2015). Influence of preparation parameters on the structural properties and the CO₂ capture performance of Mg-Zr solid sorbent, *Materials Research Bulletin* 64, 163-170.

Wan N. R., Wan I., Zatil A.C.R., Mohamad W., Ismail K., Ismail R.M.Y., Mohamed W., Mohamed H.M., Yarmo, (2013). Adsorption-desorption of CO₂ on different type of copper oxides surfaces: Physical and chemical attractions studies, *Journal of CO₂* Vol. 2, p. 8-15.