

Evaluación de óxido de calcio promovido con cobre para la adsorción de dióxido de carbono

Hernández Hernández Yozelin¹, Salmones José¹,
Zeifert Beatriz², Vázquez Tamara¹, Contreras Larios José Luis³

¹Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Catálisis y Materiales, A. C. ESIQIE IPN,
Av. IPN s/n Col. Lindavista, México, D.F. CP 07738.

²Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. ESIQIE IPN,
Av. IPN s/n Col. Lindavista, México, D.F. CP 07738.

³Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, CBI Energía,
Av. San Pablo 180. Col. Reynosa, México, D.F. CP 02200.

jose_salmones@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se empleó óxido de Cobre en composición variable depositado en soportes de óxido de calcio; con la finalidad de cuantificar la adsorción de dióxido de carbono. Las muestras se sintetizaron mediante el método de impregnación, mediante agitación mecánica por contacto en solución acuosa de la sal precursora del metal ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), controlando variables como la temperatura de calcinación, agitación y tiempo de contacto. Se caracterizaron por diferentes técnicas como: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de energía dispersiva (EDS), análisis de área específica y volumetría dinámica de adsorción.

Palabras clave: almacenamiento CO_2 , catalizadores Cu/CaO.

ABSTRACT

Copper oxide deposited on supports variable composition of calcium oxide was employed; in order to quantify carbon dioxide adsorption. Samples were synthesized by the method of impregnation, through mechanical agitation by contact in aqueous solution of precursor salt of the metal ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), controlling variables such as temperature of calcining, agitation and contact time. They were characterized by different techniques such as: scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy, energy dispersive (EDS), specific area and dynamic volumetric analysis of adsorption.

Key words: CO_2 storage, Cu catalysts/CaO.

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 (Wan Nor Roslam et al., 2013, y Aveen *et al.*, 2012).

Cabe destacar que dentro del sector industrial, la industria manufacturera es la más relevante ya que gran parte de las emisiones producidas de CO₂ provienen de esta; destacándose cinco sectores que son: la de papel, comida, refinerías de petróleo, químicas y metalúrgicas. (D.M. D'Alessandro, et al. 2010).

Actualmente existen tres tecnologías básicas para la separación de CO₂: absorción, adsorción y los procesos de membrana; han sido ampliamente estudiados destacándose, la captura de CO₂ por absorbentes 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. Esto se sabe que es debido a la ausencia de la formación de nuevos enlaces químicos entre el sorbato y el adsorbente. (Aveen Kaithwas, et al. 2012), (Góra-Marek K, et al. 2012), (Guojun Yin, et al. 2013), (Honghong Yi, et al. 2012), (Khelifa A, et al. 1999), (Krista S. Walton, et al. 2006), (Singh R, et al. 2009), (Xi J, Lei L, et al. 2015).

En relación con lo mencionado, esta investigación en forma global tiene el interés de desarrollar prototipos basados en óxidos de calcio; con diferentes porcentajes de óxido de Cobre, con la finalidad de adsorber este contaminante, e incidir en la medida de lo posible a abatir o disminuir la concentración de CO₂, particularmente en esta publicación se analizan los resultados de caracterización mediante las técnicas de MEB, EDS, sorción de nitrógeno BET, y volumetría.

La investigación tiene como propósito ser una nueva alternativa para la captura y almacenamiento de CO₂, para las industrias que emitan contaminantes y que puedan reutilizar ese gas a partir de una separación y así utilizarlo para un nuevo proceso como materia prima. Aprovechando la eficiencia de los materiales seleccionados por su bajo costo y fácil obtención. La evaluación de los catalizadores fue realizada a escala laboratorio.

METODOLOGÍA

Se prepararon cuatro muestras, soporte (CaO) impregnadas con óxido 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, cuidándose la agitación magnética; 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 donde permanecieron por un lapso de 5 horas a 500 °C, cabe destacar que la temperatura de calcinación fue seleccionada mediante el previo estudio termogravimétrico del precursor de CuO. Detalles de la síntesis de los materiales se muestran en la figura 1.

La textura en general y la determinación del área específica fue determinada mediante un equipo Micromeritics 2600, el método utilizado fue el Modelo BET, donde para cada caso en particular las muestras fueron pretratadas a 200 °C en condiciones de vacío (1x10⁻⁴ torr).

En cuanto al método volumétrico, generalmente son diseñados en vidrio y acoplados a sistemas de alto vacío (1x10⁻⁶ torr) (Camacho, A. A., 2015), y han sido hasta ahora los equipos más ampliamente usados para medir la adsorción, sin embargo en nuestro caso el equipo utilizado fue un sistema

construido en acero. El experimento consiste en un pretratamiento y la inyección del CO₂, siguiendo las siguientes etapas.

1. Pretratamiento, consiste en calentar la muestra mediante un horno a 400 °C durante 1 hora, en la cual con ayuda de una bomba se realiza vacío cada 20 minutos.
2. Enfriamiento de la muestra hasta 25 °C.
3. La inyección de CO₂ y posterior estabilización de la presión (quimisorción).
4. Se realiza nuevamente vacío a la muestra.
5. La inyección de CO₂ y posterior estabilización de la presión (fisorción).

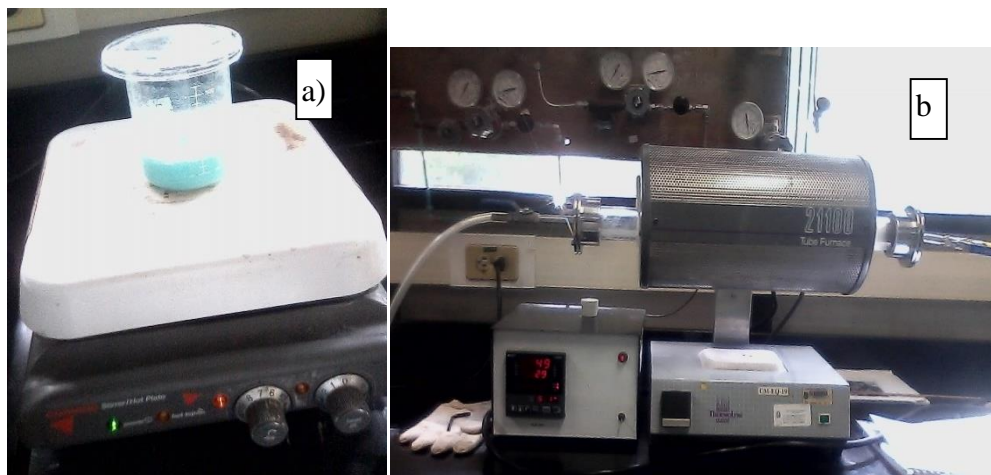


Figura 1. Se muestra: a) Método de Impregnación, b) Calcinación de muestras para la eliminación de compuestos no requeridos.

La caracterización topográfica y la composición de la superficie de la muestra se realizó en un microscopio Quanta 3D FEG (marca FEI), con una distancia de trabajo (WD) de 4 mm, una aceleración de voltaje 3.0 kV y una presión de vacío de 1.3 mbar. El equipo posee tres detectores de electrones secundarios optimizado para el uso en alto vacío, bajo vacío y modo ambiental, así como un detector de electrones retrodispersados que a su vez tiene la opción de modo composición o modo topografía. El microscopio tiene acoplado un detector de dispersión de rayos X modelo Apollo X.

La preparación de la muestra para su inspección por el MEB consistió en que la muestra fue espolvoreada sobre una cinta de grafito con pegamento en doble cara, apostada sobre un pedazo de barra de latón. Posteriormente se evaporó Au y Pd sobre la muestra, para hacerla conductora, condición necesaria para la obtención de las imágenes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fisorción

Las muestras han sido caracterizadas estructuralmente mediante el uso de un equipo ASAP 2600, la muestra YOS01 indica que el área determinada mediante el modelo de BET; presenta un valor de 21.58 m²/g, con un volumen de poro de 0.13 cm³/g, los valores se encuentran en la tabla 1, donde lo significativo de la misma es el decremento de área y del volumen de poros, conforme se incrementa la carga de metal. Aunado a lo anteriormente mencionado se observa de los datos presentados en la tabla 1, que el diámetro de poro para esta muestra fue de 228.46 Å y éste decrece conforme se incrementa el contenido de Cobre, véase los resultados mostrados en la tabla 1 para las muestras YOS02, YOS03 y YOS04.

Tabla 1 Resultados de Sorción de N_2 para muestras de óxido de calcio a composición variable

Muestra	Composición % Cu	Área específica BET m^2/g	Volumen poro cm^3/g	Diámetro de poro Å
YOS01	5	21.58	0.138	228.46
YOS02	10	10.27	0.043	164.65
YOS03	20	11.64	0.053	168.29
YOS04	30	11.23	0.052	164.09

Un ejemplo de isoterma de adsorción se muestra en la figura 2, siendo el caso de análisis, correspondiente a la muestra YOS01, en ella se muestran una débil adsorción en la zona de micro y mesoporosidad, asociado a poros de diámetro promedio altos y un proceso de histéresis poco significativo en la zona de porosidad alta fuerte adsorción a $p/p_0 > 0.9$.

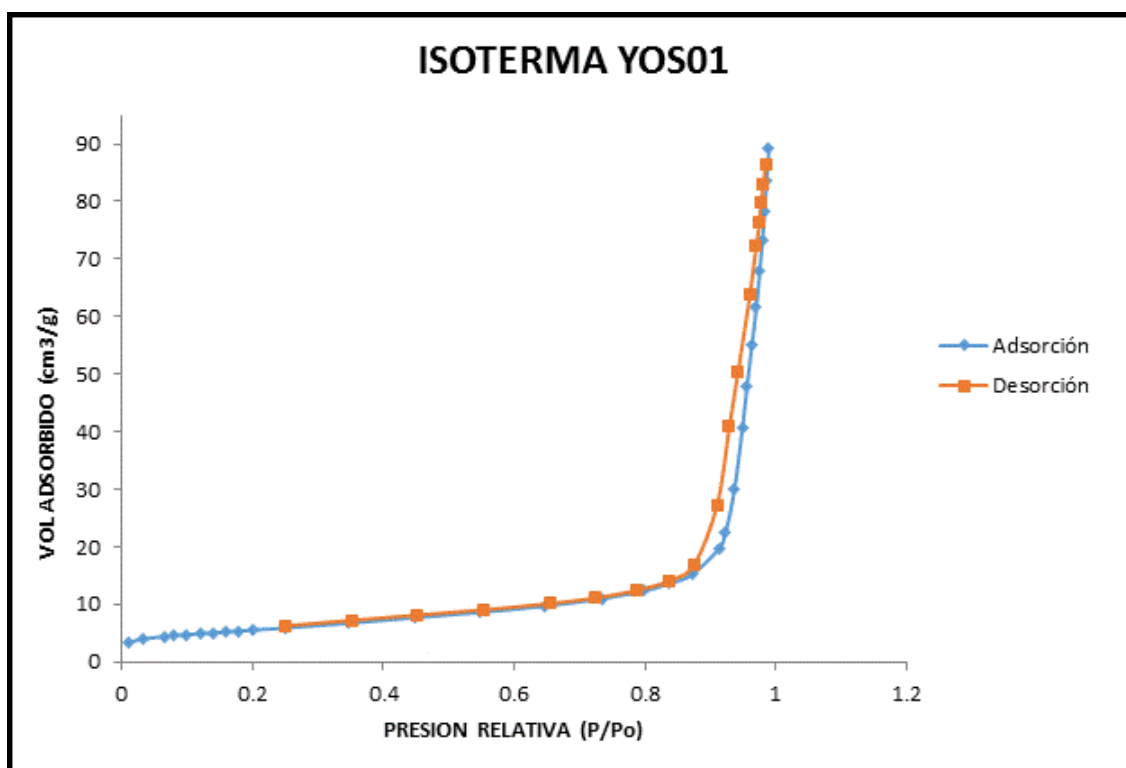


Figura 2. Isotherma de adsorción-desorción de CaO para la muestra YOS01

En cuanto a la distribución de poros, correspondiente a la misma muestra YOS01 en la figura 3 se obtuvo un pico máximo de desorción correspondiente a 250 Å y una distribución de poros hasta de 1500 Å , por otra parte la adsorción presenta un comportamiento tipo gaussiana más amplio correspondiente a valores de 300 a 500 Å .

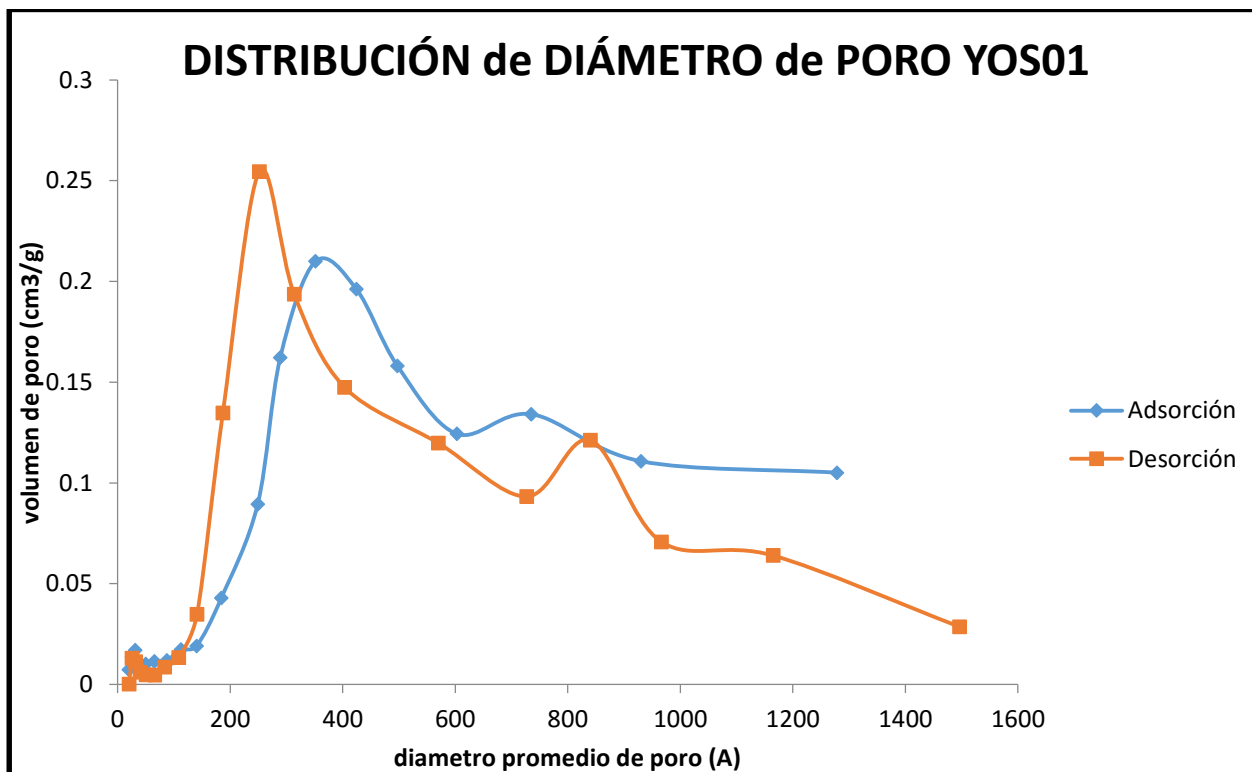


Figura 3. Distribución de poro en la muestra YOS01

Resultados MEB

En la figura 4, se observa la morfología del óxido de calcio impregnado con óxido de Cobre al 10 % peso, apreciándose que se obtuvieron aglomerados o cúmulos del metal. Los estudios de MEB efectuados en la muestra YOS02, (ver figuras 4a, 4b, 4c, y 4d) corresponden a las microfotografías, que fueron determinadas a 500 aumentos con resolución de 1 μm , a 3000 aumentos con resolución de 1 μm , a 10000 aumentos con resolución de 1 μm y finalmente a 50000 aumentos con resolución de 100 nm, donde se indica básicamente la presencia del Cobre con diversos facetamientos con el óxido precursor, de calcio.

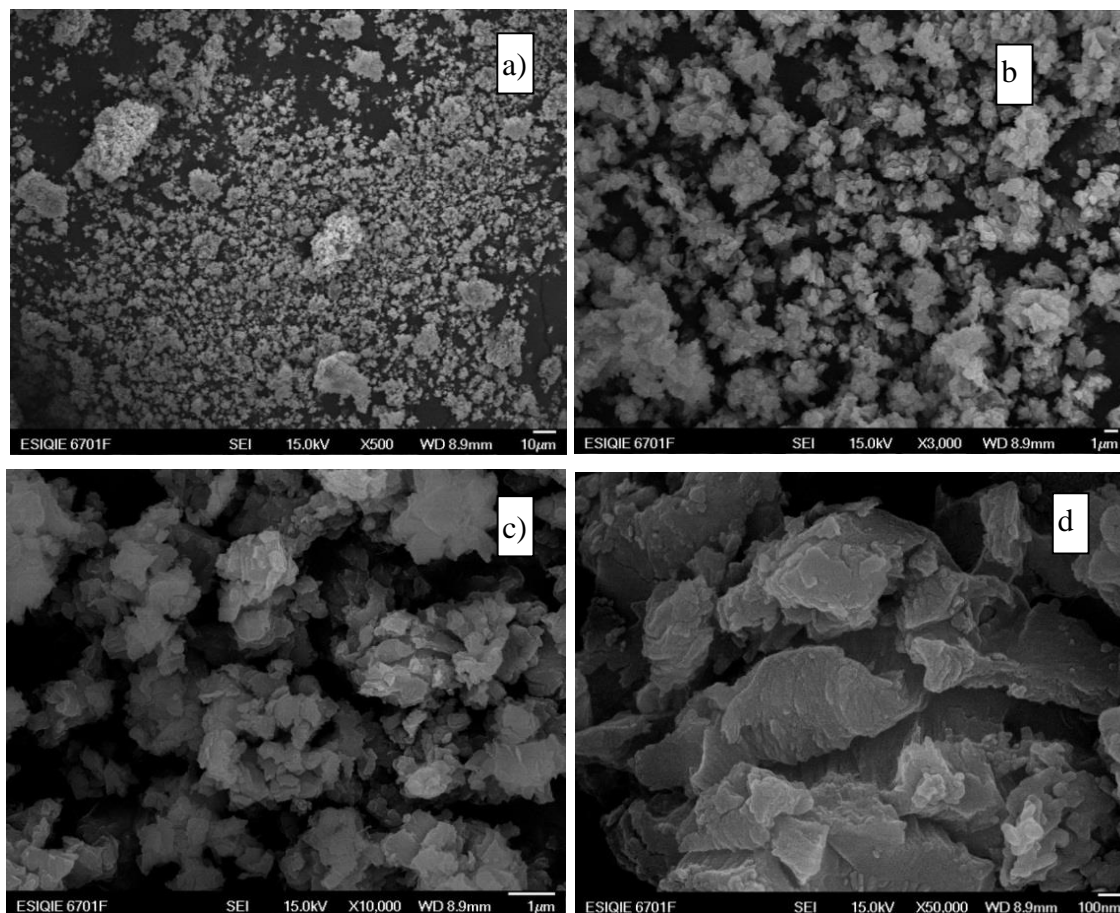


FIGURA 4. Muestra YOS-01. Imagen panorámica obtenida de MEB. a) 500 aumentos con resolución de 1 μm , b) 3000 aumentos con resolución de 1 μm , c) 10000 aumentos con resolución de 1 μm , d) 50000 aumentos con resolución de 1 μm .

Resultados EDS

En el espectro, del resultado del análisis cualitativo, véase figura 5, se observó la presencia de los elementos químicos Ca, Cu y de O provenientes de la muestra, tal y como se esperaba. También se observa la línea de carbón, proveniente de la cinta de grafito, que se utilizó para esparcir la muestra. Se detecta Au y Pd, que son provenientes del recubrimiento realizado sobre las muestras para hacerlas conductoras, condición necesaria para la obtención de imagen.

Se muestran el espectro obtenido relacionado con el análisis de la zona 1 de la muestra. Además, se presentan los resultados cuantitativos de los elementos de interés en la muestra. Los resultados cuantitativos indicaron que la composición es homogénea, dado que en dos zonas diferentes de la muestra, seleccionadas al azar, sus valores numéricos son muy cercanos.

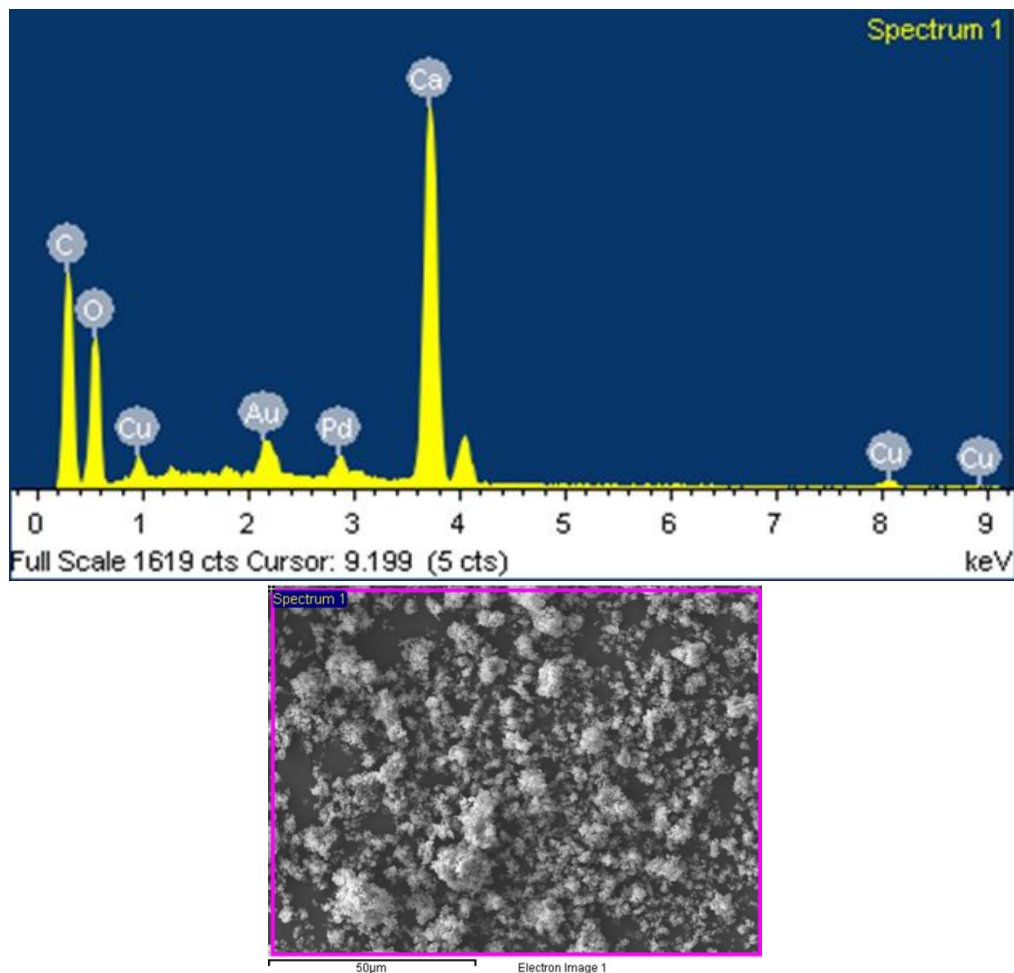


Figura 5. Muestra YOS-01, zona 1

Método Volumétrico

En cuanto a la capacidad de sorción (figura 6), se analiza el comportamiento para la muestra YOS01 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, cuando se analiza la muestra con 30 % de Cobre, muestra YOS04, la de mayor contenido, se 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 a 300 minutos, mientras que la fisisorción se efectúa en el rango de, 500 a 660 torr. Para los casos evaluados y presentados, se concluye que la capacidad de sorción ésta asociado al contenido de Cobre en el óxido de calcio.

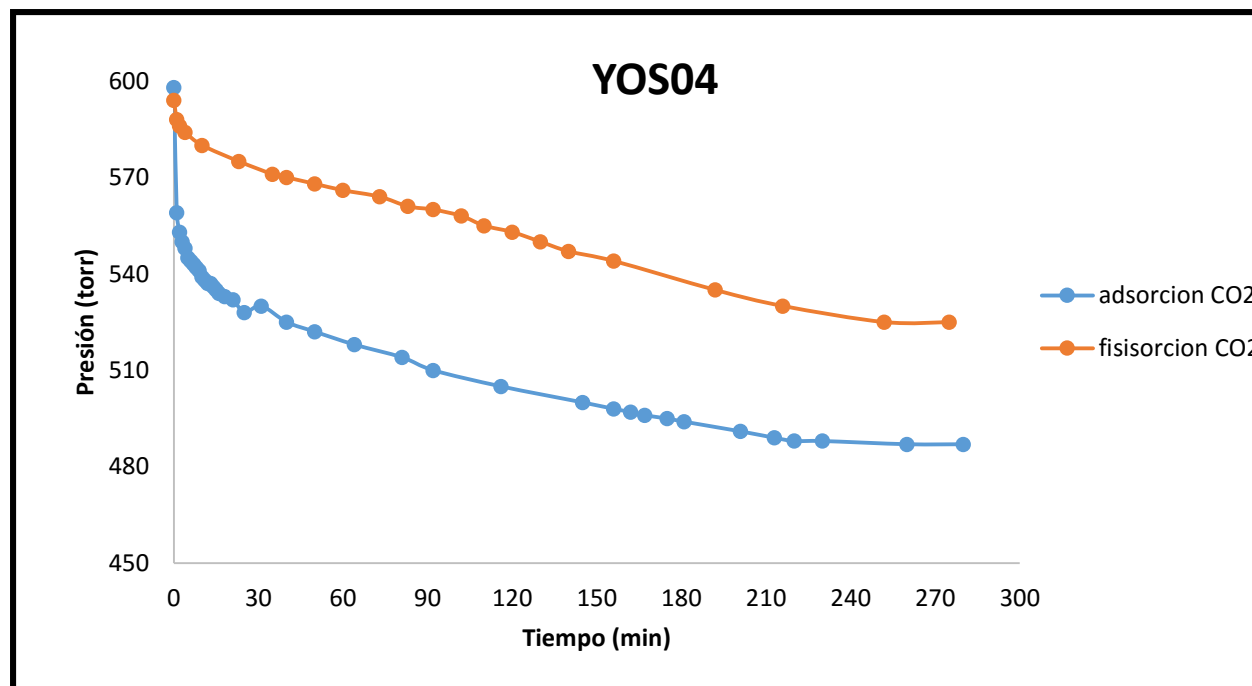
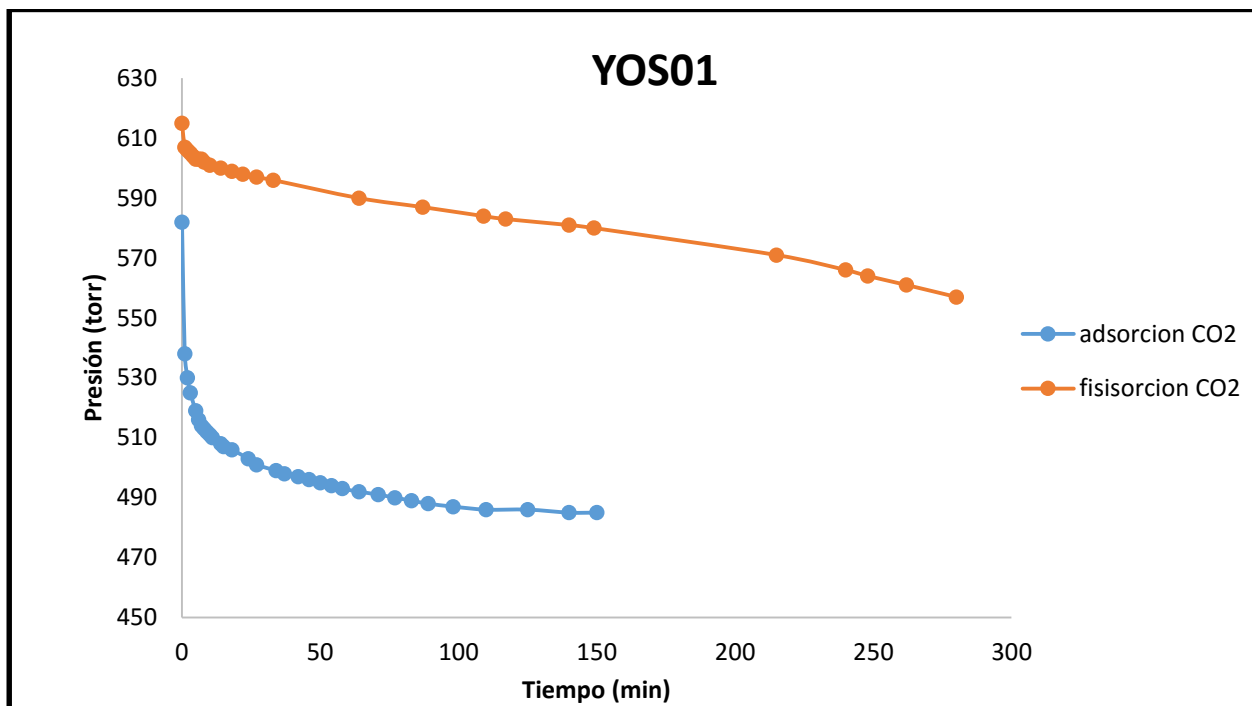


Figura 6. Gráficas de sorción de CO₂ para la muestra YOS01, YOS04.

CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción real para cada una de las muestras de óxidos de calcio con diferente composición de carga de metal, está asociado con la adsorción de CO₂, conforme se incrementa el contenido de metal, para las composiciones de 0 a 30%, de CuO/CaO.

Las muestras han sido caracterizadas estructuralmente mediante el uso de un equipo ASAP 2600, la muestra YOS01 indica que el área determinada mediante el modelo de BET; presenta un valor de 21.58 m²/g, con un volumen de poro de 0.13 cm³/g, donde lo significativo de la misma es el decremento de área y del volumen de poros, conforme se incrementa la carga de metal. Aunado a lo anteriormente mencionado, se observa, que el diámetro de poro para esta muestra fue de 228.46 Å y éste decrece conforme se incrementa el contenido de Cobre.

Los resultados se complementan con las caracterizaciones, MEB. Mediante la caracterización morfológica de los óxidos se puede apreciar que presenta una estructura definida en su forma pura y conforme se aumenta el contenido de Cobre se forman aglomerados atribuidos a la presencia del metal.

AGRADECIMIENTOS

J. Salmones agradece al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado al proyecto de investigación 20140602 “SÍNTESIS y CARACTERIZACIÓN de MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASE NÍQUEL y COBRE para el ALMACENAMIENTO de DIÓXIDO de CARBONO”.

REFERENCIAS

- Aveen Kaithwas, Murari Prasad, Ankita Kulshreshtha, Sajay Verma (2012), “Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: a mini review” *Chemical engineering research and desing* Vol. XL, p. 1623-1641.
- 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.
- D.M. D’Alessandro, B. Smit J.R. Long (2010), “Carbon dioxide capture: current trends and prospects for new materials, *Angew. Chem. Int. Ed* Vol. 40, p. 6058-6082.
- Góra-Marek K, Palomares, A.E, Glanowska A, Sadowska K, Datka, J. (2012), “Copper sites in zeolites-quantitative IR studies”, *Microporous and Mesoporous Materials* 162: 175-180.
- Guojun Yin, Zhenyu Liu, Weize Wu, Qingya Liu (2013), “Dynamic adsorption of CO₂ over activated carbon – Error analysis and effect of N₂” *Chemical Engineering Journal* 219: 380–384.
- Honghong Yi, Hua Deng, Xiaolong Tang, Qiongfeng Yu, Xuan Zhou, Haiyan Liu (2012), “ Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA”, *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, p 111-117.
- 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. Walton, Morgan B. Abney, M. Douglas LeVan (2006), “CO₂ adsorptions in y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91: 80 - 84.
- Singh R, Ram Reddy M.K, Wilson S, Joshi K, Diniz da Costa J.C., Webley, P (2009), “High temperature materials for CO₂ capture” *Energy Procedia* 1: 623-630.

Wan Nor Roslam Wan Ishak, Zatil Amali Che Ramli, Mohamad Wafiuddin Ismail, Khomah Ismail, Rahimi M. Yusop, Mohamed Wahab Mohamed Hisham, Mohd Ambar Yarmo, (2013). "Adsorption-desorption of CO₂ on different type of copper oxies surfaces: Physical and chemical attractions studies", *Journal of CO₂* Vol. II, p. 8-15.

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.