



Proyecto Final de Carrera

Ingeniería de materiales

“Desarrollo de nuevos materiales sólidos para la
captura de CO₂ a alta temperatura”

MEMORIA

Autor: Daniel Ruso Gómez

Directoras: Roberta Pacciani, Lourdes Vega

Tutor: Javier Rodríguez Viejo

Septiembre 2010



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 los 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 los Materiales.

Certifican, que el presente trabajo llamado:

“Desarrollo de nuevos materiales sólidos para captura de CO₂ a alta temperatura”,

Ha sido realizado por Daniel Ruso Gómez 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 los Materiales.

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

Lourdes Vega

Roberta Pacciani

Javier Rodríguez Viejo

Quisiera dedicar este trabajo a todas las personas que me han apoyado incondicionalmente durante la realización del mismo y toda la etapa de estudio de la carrera especialmente a mis padres, mi hermano y Ariadna que sin ellos no hubiera sido posible la culminación de todo el trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente quisiera agradecer a Lourdes Vega, por haberme dado la oportunidad de realizar el Proyecto de Fin de Carrera en Matgas, a Roberta Pacciani y Raquel Ramírez por la gran ayuda científica y técnica ofrecida durante la realización del mismo y a Javier Rodríguez por la atención prestada.

Agradecer también la colaboración de todo el equipo de Matgas que ha participado en el proyecto así como al equipo del Servei de Microscopia y de Rayos X de la Universidad Autònoma de Barcelona.

A todos ellos, muchas gracias por todo.

“Lo que sabemos, es una gota de agua;

lo que ignoramos es el océano”

Isaac Newton

ÍNDICE

Índice de figuras.....	iv
Índice de tablas.....	viii
Símbolos y acrónimos.....	ix
Resumen.....	1
1.Introducción.....	3
2. Contexto de este trabajo.....	9
2.1 Captura post-combustión.....	11
2.2 Captura pre-combustión.....	12
2.3 Captura Oxidación.....	14
3. Objetivos.....	17
4. Método experimental.....	19
4.1 Síntesis del material.....	19
4.2 Selección y tratamiento de muestras.....	20
4.3 Métodos de caracterización.....	22
4.3.1 Análisis BET del área superficial y porometría.....	22
4.3.2 Microscopía MEB (Microscopio Electronico Barrido).....	24
4.3.3 Difracción de rayos X.....	26
4.3.4 Análisis de la captura de CO ₂ con microbanza de suspensión magnética (IMS).....	28
5. Resultados experimentales.....	31
5.1 Área superficial BET y tamaño de poro.....	31
5.2 Análisis del comportamiento en captura de CO ₂	33
5.3 Microscopía MEB.....	48
5.4 Difracción de rayos X (XRD).....	53
6. Coste e impacto ambiental.....	61
7. Resumen y Conclusiones.....	69
8. Posibles vías de investigación.....	73
9. Bibliografía.....	75
10.Anexos.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolución de la temperatura media superficial(a), el nivel medio del mar (b) y la capa de hielo en el Hemisferio Norte (c) de los años 1850-2000 [1].....	4
Figura 1.2: Distribución de la radiación media mundial en el año 2005 desde 1750 [1].....	5
Figura 1.3: Esquema básico del Efecto Invernadero.....	7
Figura 1.4: a) Evolución de las emisiones antropogénicas anuales de GEI de 1970 a 2004. b) Origen de los diferentes GEI antropogénicos en el año 2004. c) Atribución por actividad de las emisiones de GEI del año 2004 [1].....	7
Figura 2.1: 1) Captura POST-COMBUSTIÓN. 2) Captura PRE-COMBUSTIÓN, 3) Captura OXICOMBUSTIÓN [5].....	10
Figura 2.2: Esquema del sistema Post-Combustión [4].....	12
Figura 2.3: Equipo de producción de energía eléctrica con sistema de captura tipo pre-combustión [4].....	13
Figura 2.4: Esquema del montaje de la captura Oxidación [4].....	15
Figura 4.1 Esquema principal de las vías escogidas en la primera síntesis.....	20
Figura 4.2 Esquema principal de las vías escogidas en la segunda síntesis.....	21
Figura 4.3 Equipo BET utilizado disponible en Matgas.....	23
Figura 4.4 Imagen de un microscopio electrónico de barrido.....	24
Figura 4.5 Espectro electromagnético [11].....	26

Figura 4.6 Microbalanza utilizada para el análisis de captura de CO ₂	29
Figura 4.7 Esquema básico del montaje de medida.....	30
Figura 5.1 Fotografía del aspecto que presenta el material sintetizado.....	31
Figura 5.2: Diagrama del comportamiento a captura del material experimento 2/E1. Se muestra en color negro la masa de la muestra, en color rojo el flujo de N ₂ y en azul el flujo de CO ₂	37
Figura 5.3: Capacidad de captura de CO ₂ (% en masa) con la realización de los 25 ciclos absorción/desorción del experimento 2/E1.....	38
Figura 5.4: Capacidad de captura de CO ₂ (% en masa) con la realización de los 8 ciclos absorción/desorción del experimento 2/E2.....	38
Figura 5.5: Capacidad de captura de CO ₂ (% en masa) con la realización de los 25 ciclos absorción/desorción del experimento 1/E1.....	39
Figura 5.6: Capacidad de captura de CO ₂ (% en masa) con la realización de los 25 ciclos absorción/desorción del experimento 1/E2.	40
Figura 5.7: Diagrama del comportamiento a captura del material experimento 3/E1. Se muestra en color negro la masa de la muestra, en color rojo el flujo de N ₂ y en azul el flujo de CO ₂	41
Figura 5.8: Capacidad de captura de CO ₂ (% en masa) con la realización de los 35 ciclos absorción/desorción del experimento 3/E1.....	42

Figura 5.9: Seguimiento de la captura de CO ₂ (% en masa) con la realización de los 35 ciclos absorción/desorción del experimento 3/E2.....	43
Figura 5.10: Diagrama del comportamiento en el experimento 4/E1, (calentamiento y en flujo de CO ₂ enfriar hasta temperatura ambiente).....	44
Figura 5.11: Resumen de los resultados obtenidos en las condiciones estudiadas en el material.....	45
Figura 5.12: Comparación de los resultados obtenidos en las dos síntesis sin presencia de vapor de agua (experimentos 2/E1 y 2/E2).....	46
Figura 5.13: Comparación de los resultados obtenidos en las dos síntesis en presencia de vapor de agua (experimentos 1/E1 y 1/E2).....	47
Figura 5.14: Comparación entre las dos síntesis con los experimentos 3/E1 y 3/E2. Absorción en 15vol. % CO ₂ , 10 vol. % vapor de agua y 0,95 vol. % SO ₂ en N ₂	47
Figura 5.15 Microestructura de las muestras: a) CaO patrón, b) material sintetizado.....	49
Figura 5.16 (a) Espectro EDS de la imagen a) mostrada en la Figura anterior 5.15, (b) Espectro EDS de la imagen b) mostrada en la Figura anterior 5.15.....	50
Figura 5.17 Microfotografías de las muestras: a) Enfriamiento hasta temperatura ambiente b) Muestra después de 25 ciclos con vapor de agua, c) Muestra después de 25 ciclos sin vapor de agua d) Muestra después de 25 en presencia de SO ₂ 0,95 % vol.....	51

Figura 5.18 Difractograma del CaO comercial utilizado como precursor del material.....	54
Figura 5.19 Difractograma correspondiente al material sintetizado.....	55
Figura 5.20 Difractograma correspondiente a la muestra de la primera síntesis después de 25 ciclos con presencia de agua.....	56
Figura 5.21 Difractograma correspondiente al material después de 25 ciclos sin presencia de agua.....	57
Figura 5.22 Difractograma correspondiente a la muestra de la primera síntesis después de 35 ciclos en presencia de SO ₂	58
Figura 5.23 Difractograma del material de la primera síntesis bajo enfriamiento con flujo de CO ₂	59
Figura 10.1: Representación de la recta que muestra información sobre A.....	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 Tabla resumen de los resultados obtenidos en el análisis BET.....	32
Tabla 5.2: Nomenclatura de los experimentos y composiciones de los gases en los diferentes experimentos de captura a 750°C y presión atmosférica.....	34
Tabla 5.3 Composición de las muestras en las Figuras 5.15 y 5.17 (% masa). ¹	52
Tabla 5.4 Área BET, volumen de poro y diámetro medio de poro de las muestras patrón, material sintetizado y después del los experimentos de captura de CO ₂	53
Tabla 6.1 Comparación de costes entre el material CaO natural y el material sintetizado. ¹ Precio de obtención del material. ² Ciclos a los que el material se desactiva a la mitad [21].....	63

SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

λ : Longitud de onda

ACV: Análisis del ciclo de vida.

Al(NO₃)₃·9H₂O : Nitrato de aluminio nonahidratado.

atm : atmósfera

Ca₁₂Al₁₄O₃₃ : Óxido mixto de calcio y aluminio. Matriz del material.

CaO: Óxido de calcio

Ca(OH)₂ : Hidróxido de calcio.

CaSO₄: Sulfato cálcico

CaTiO₃: Titanato de calcio.

CCS: Carbon Capture and Storage

CO₂: Dióxido de carbono

EDS: Espectrómetro de dispersión de energía

GEI: Gases causantes de Efecto Invernadero

GtC: billones de toneladas métricas

Gt: Gigatoneladas (10⁹ toneladas)

Hg: Mercurio

MDEAs : metil-dietanolaminas

MEAs: Mono etilaminas

Mt: Megatoneladas (10⁶ toneladas)

N: nitrógeno

nm: nanómetro (10^{-9} m)

NO_x: Óxidos de nitrógeno.

S: azufre

sccm: Centímetro cúbico estándar por minuto

SO_x : Óxidos de azufre.

ppm : Partes por millón

ppmv: Partes por millón en volumen

V: Diferencia de potencial

WGS : Water Gas Shift

XRD: Difracción de Rayos X

Z: Número atómico.

Resumen

“Desarrollo de nuevos materiales sólidos para la captura de CO₂ a alta temperatura”

El efecto invernadero provocado por la emisión masiva de CO₂ derivado de la combustión de derivados fósiles, entre otros, está provocando serios problemas ambientales que afectan a ecosistemas de todo el planeta. Para reducir las emisiones se emplea la ciencia para diseñar nuevos métodos para capturar CO₂ proveniente de la industria, transporte, energía, etc., y así causar el mínimo impacto ambiental posible hasta que dispongamos de la tecnología suficiente para abastecer la demanda energética por fuentes renovables.

Entre las distintas tecnologías existentes, el trabajo pretende desarrollar un material sintético basado en calcio para captura Post-Combustión de CO₂ en condiciones de presión atmosférica y alta temperatura (750 °C) para la principal aplicación en centrales termoelectricas.

El material ha sido sintetizado por duplicado aplicando una caracterización de área superficial BET, microestructura con MEB, detección de fases con XRD y finalmente un estudio de la captura de CO₂ con microbalanza de suspensión magnética.

También es objetivo del trabajo estudiar el comportamiento de captura del material cuando existe la presencia de agua y/o SO₂ éste normalmente presente en los gases de salida procedentes de la combustión de combustibles fósiles, tal como carbón, petróleo o gas natural. De nuevo las técnicas mencionadas han sido utilizadas para el estudio del comportamiento de captura.

El material, tiene una captura de CO₂ superior a otros materiales utilizados con el mismo fin. Se comporta mejor en presencia de agua y se anula la capacidad de captura por la formación de CaSO₄, si en el flujo de gases está presente SO₂ en una concentración mínima del 0,95%.

Finalmente se realiza una breve mención sobre el posible impacto ambiental de la implantación del material así como un pequeño análisis de costes asociados a la utilización del mismo en comparación con otro material utilizado actualmente.

1. INTRODUCCIÓN

El progreso del hombre hace evolucionar y revolucionar muchos aspectos de su vida cotidiana. Los aspectos ambientales y climáticos no son una excepción. La comprensión de cómo el clima está cambiando en el espacio y en el tiempo ha sido estudiado por la humanidad en los últimos tiempos. Mediante mejoras y extensiones de conjuntos de datos y análisis de la geografía, una gran variedad de medidas y una mejor comprensión de las incertidumbres han permitido el estudio con precisión y exactitud relativamente elevadas de la evolución del clima en todo el planeta [1].

El análisis de datos revela que se ha producido un cambio relativamente brusco en las tendencias naturales de las evoluciones del clima en algunas regiones del planeta. Se definirá primeramente que se entiende por cambio climático:

Se entiende por cambio climático la variación del estado del clima de forma natural o provocada directamente por la humanidad, que puede ser identificada y que persiste durante un periodo prolongado de tiempo que puede llegar hasta décadas [1]. Esta definición difiere de la que realizó La Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, la cual concluye que el cambio climático es aquel creado directamente por el hombre y a éste se suma una parte casi insignificante creado por la naturaleza [1]. Indistintamente, las dos definiciones explican la realidad. Según los últimos datos registrados el calentamiento global de la atmósfera es innegable, como también lo es la subida del nivel medio del mar o la disminución de la cantidad de hielo en la Antártida. A continuación se muestran algunos datos [1]:

1. En el siglo que va de 1906 a 2006 la temperatura global superficial de la Tierra se ha incrementado en una media de 0,074 °C por década.

2. Once de los últimos doce años se encuentran entre los doce años más calientes en el registro instrumental de la temperatura superficial mundial desde 1850.
3. La temperatura media del Hemisferio Norte durante la segunda mitad del siglo XX es la más alta de los periodos de 50 años desde el siglo XVI.
4. Los aumentos en el nivel del mar son coherentes con el calentamiento. El nivel medio del mar entre 1961 y 2003 ha estado aumentado en una tasa de 3,1 mm por año.
5. Desde 1978, imágenes por satélite, muestran que la media de hielo en el mar Ártico se ha reducido de media en un 2,7 % por década (como se muestra en la Figura 1.1).

Cambios en la temperatura, nivel del mar y capa de hielo del Hemisferio Norte

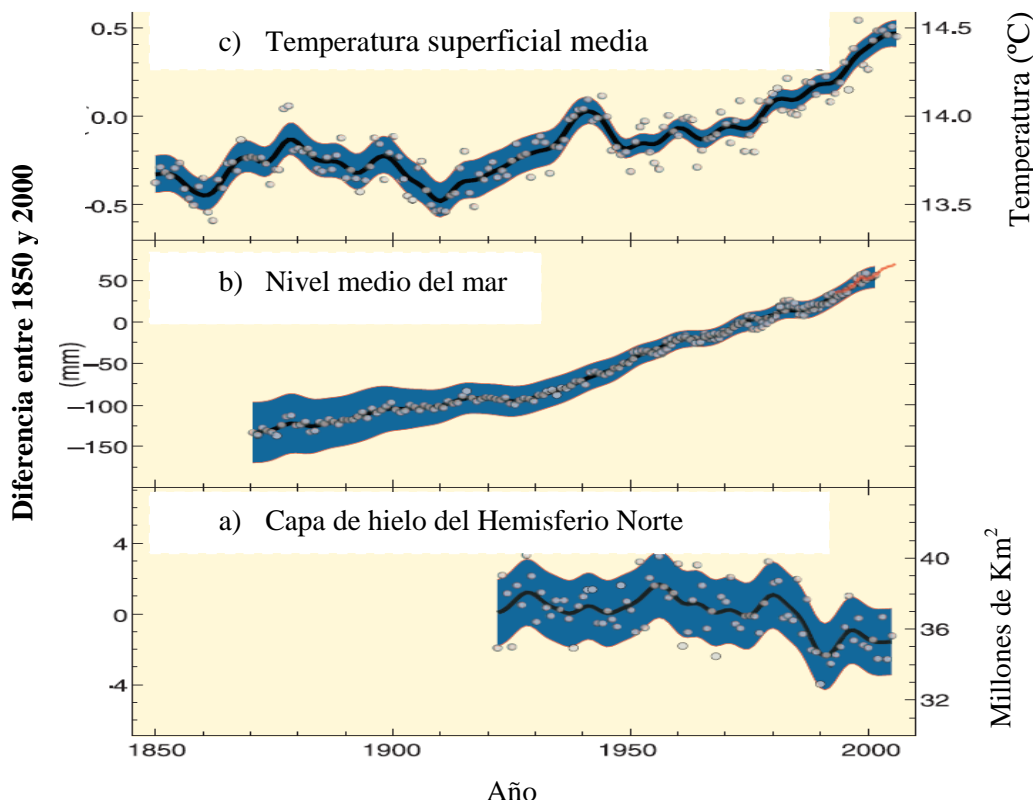


Figura 1.1: Evolución de la temperatura media superficial(a), el nivel medio del mar (b) y la capa de hielo en el Hemisferio Norte (c) de los años 1850-2000 [1].

Estos efectos ya están causando consecuencias en la vida del planeta como por ejemplo cambios en la migración y puesta de huevos de las aves, cambios en ecosistemas marinos debido a cambio de salinidades, hielo o cantidad de oxígeno disuelto en agua, cambios en la abundancia y situación de plancton y zooplancton en determinadas zonas, etc [2].

El cambio climático provoca reacciones en cadena, que pueden afectar a todo el sistema biológico de la Tierra provocando consecuencias que pueden ser irreversibles y mortales para algunos ecosistemas. La causa del cambio climático es, aun hoy en día, un debate. Muchos sectores políticos y/o sociales afirman que no se puede concluir que el ser humano tenga una influencia directa sobre el cambio climático. Otros sectores afirman que el hombre influye directamente sobre el clima debido a su actividad. El estudio [1] muestra que el hombre tiene una influencia directa sobre el calentamiento global. A continuación se muestra la tabla en la Figura 1.2.

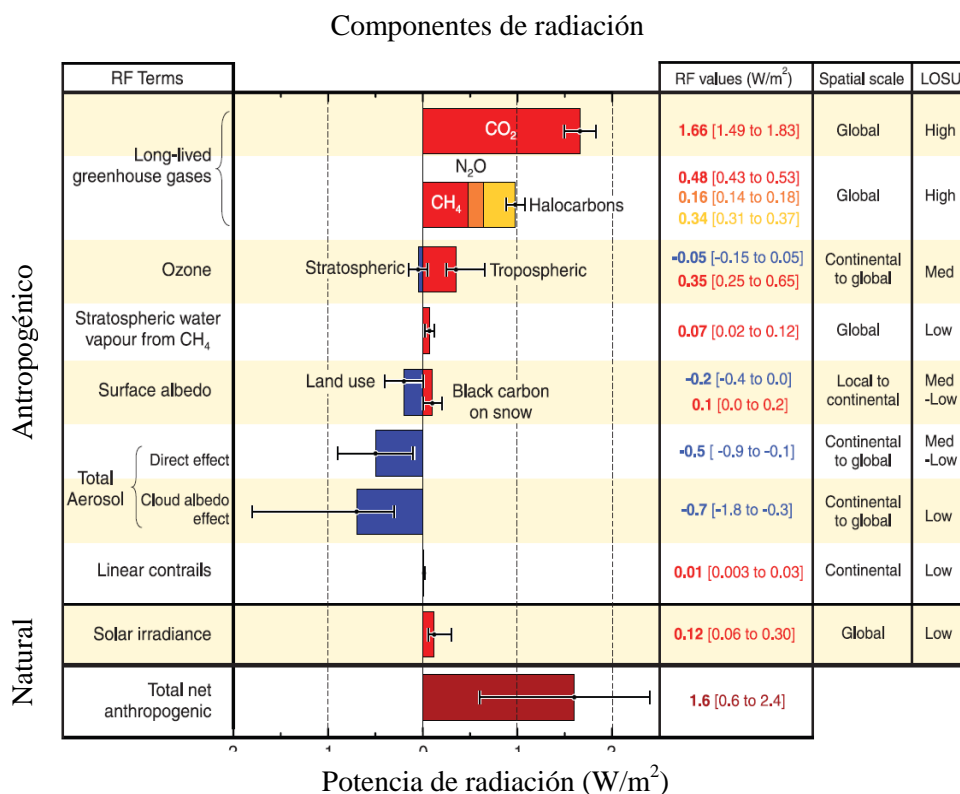


Figura 1.2: Distribución de la radiación media mundial en el año 2005 desde 1750 [1].

El estudio realiza un balance sobre la radiación neta que existe en la tierra la cual es provocada por la actividad antropogénica (por el hombre), teniendo en cuenta la radiación natural del Sol y la “neutralización” de algunas emisiones como la fijación por el subsuelo y el ozono. En la Figura 1.2 se observa que la radiación neta antropogénica es muy elevada y por lo tanto se puede concluir que la actividad del hombre influye directamente sobre el calentamiento global. Según los datos observados anteriormente, se observa que el hombre influye directamente en el calentamiento global pero es necesario analizar de qué forma lo hace. Principalmente el problema radica en lo que se conoce como emisiones de Gases Efecto Invernadero (GEI). Estos gases son principalmente vapor de agua, dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), metano (CH₄) y fluorocarbonatos, llamados CFC's, algunos ya prohibidos.

El Sol constantemente irradia la Tierra. Parte de esta radiación es reflejada al espacio pero otra penetra en la atmósfera y proporciona luz y calor. Parte de ésta es reflejada en la superficie y se libera al espacio de nuevo. Los citados GEI crean una barrera a la radiación impidiendo así que una mayor parte de la radiación que entra en la tierra se escape de nuevo creando así una atmósfera cada vez más caliente. Este fenómeno es conocido como Efecto Invernadero, y es el principal causante del calentamiento global [2].

El hombre está vinculado al Efecto Invernadero de la forma siguiente. En su actividad genera miles de toneladas de CO₂ al año debido a la combustión de combustibles fósiles de los automóviles, camiones, barcos, aviones, en las centrales térmicas de carbón u otros combustibles fósiles y destruye miles de hectáreas de bosque (deforestación) para la producción, por ejemplo, de papel. Así la temperatura media va aumentando progresivamente con el tiempo. En la Figura 1.3 se muestra un esquema básico del Efecto Invernadero.

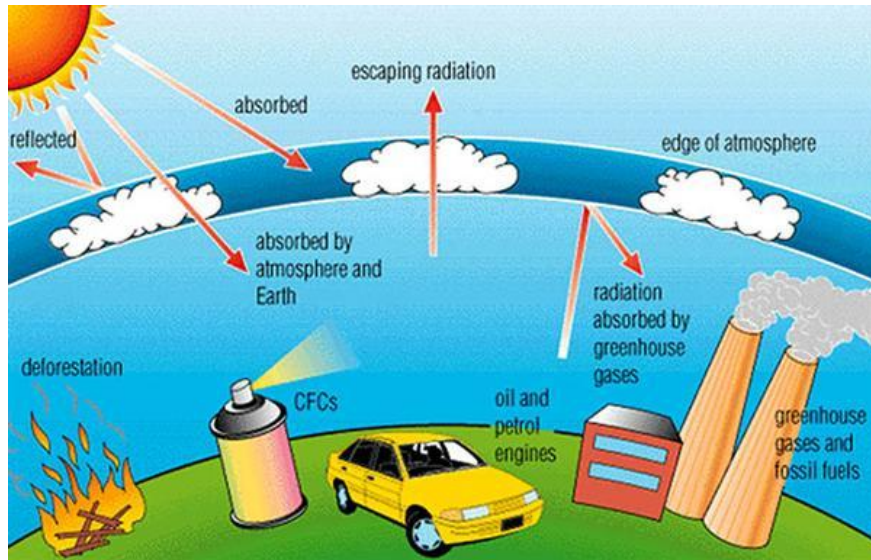


Figura 1.3: Esquema básico del Efecto Invernadero.

A continuación se muestra un grafo en la Figura 1.4 que indica cual es la evolución de la cantidad de GEI emitidos (en Gt de CO₂ por año) entre los años 1970 y 2004 separados por su naturaleza, origen y sectores industriales de emisión.

Emisiones antropogénicas de GEI

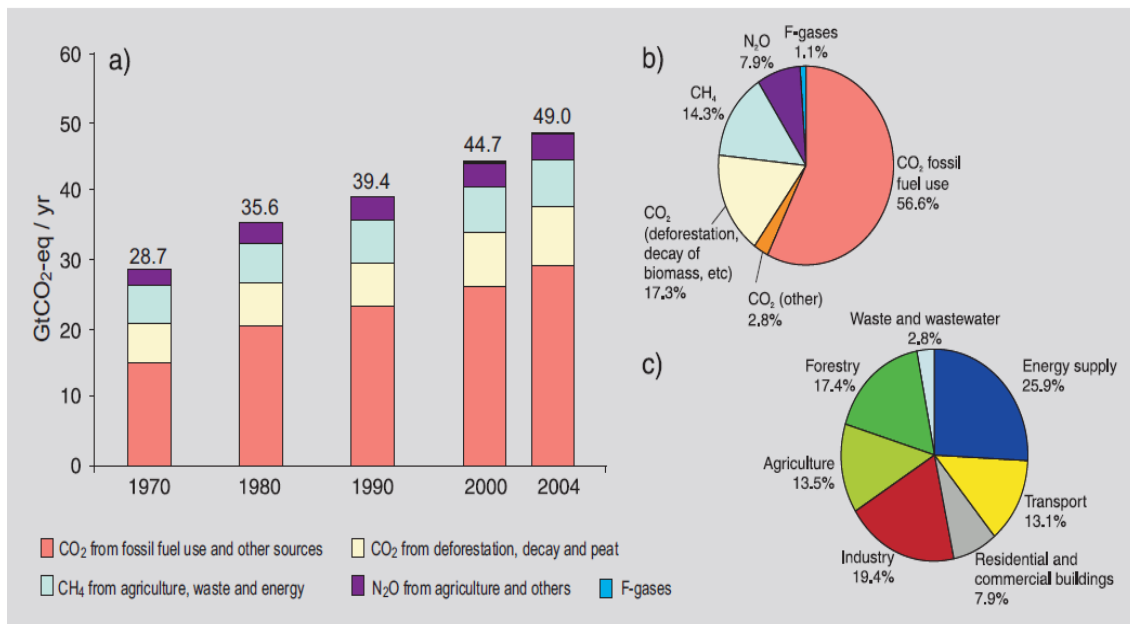


Figura 1.4: a) Evolución de las emisiones antropogénicas anuales de GEI de 1970 a 2004. b) Origen de los diferentes GEI antropogénicos en el año 2004. c) Atribución por actividad de las emisiones de GEI del año 2004 [1].

Desde 1970 a 2004 la emisión total de GEI ha crecido casi en un 70%. El principal GEI que se emite es el CO₂ y además proveniente de la combustión de combustibles fósiles, sobretudo del transporte, la industria, deforestación y la generación de electricidad. Cabe destacar, que el CO₂ no es nocivo, es más, es clave para la vida en la Tierra ya que interviene de forma clave en los procesos vitales de los organismos, el problema, aparece cuando se emite de forma excesiva a la atmósfera tal y como se está haciendo hoy en día y como se espera que se haga en los próximos años si no se realiza nada para evitarlo.

En los últimos años, en general, el hombre se empieza a preocupar por el efecto de las emisiones y está utilizando la tecnología y la ciencia para intentar disminuir las emisiones de gases para frenar el ritmo de calentamiento global.

La producción de electricidad a partir de energías renovables cada vez está más presente en el mundo, gracias al desarrollo de nuevas tecnologías innovadoras, pero aun así todavía no disponemos de la tecnología suficiente para abastecer la demanda energética con fuentes renovables. La demanda energética es muy elevada, por lo que es imprescindible hacer uso de los combustibles fósiles.

2. CONTEXTO DE ESTE TRABAJO

El objetivo actual es el de reducir al máximo las emisiones de GEI derivados principalmente de la combustión de combustibles fósiles hasta que exista una tecnología adecuada en fuentes renovables, la cual sea capaz de abastecer a toda la demanda energética. Como ya se ha visto, existen diferentes GEI, y ya se está trabajando en tratar de reducir las emisiones de muchos de ellos, pero centraremos la atención del presente estudio en el más abundante, el CO₂.

El proceso típico que se realiza en la actualidad en la reducción de emisiones de CO₂ es: CAPTURA-TRANSPORTE-ALMACENAJE. Hoy día ya existen métodos y materiales de captura, y también se diseñan nuevos. Estos métodos son muy caros, sobretodo la parte de la captura de CO₂, donde se hace más inversión económica [3]. El transporte es relativamente fácil y seguro, ya que el CO₂ no es inflamable, es compresible y no tóxico. El CO₂ se suele transportar en camiones, barcos y gasoductos. Finalmente se vende a terceros o directamente se almacena bajo el subsuelo donde retorna a su ciclo natural. Todo el proceso desde la captura hasta su almacenaje, es largo y complicado; este trabajo se centrará en la captura de CO₂ y sus procesos físico-químicos.

Cuando se habla de captura, se hace referencia a aquel proceso, ya sea químico o físico, que separa moléculas de CO₂ de una corriente gaseosa determinada reduciendo así su concentración. Por otro lado se obtiene una corriente de CO₂ relativamente pura y lista para ser comprimida y almacenada de forma permanente. En la actualidad existen tres procesos básicos que se están desarrollando en materia de captura: captura Post-Combustión, captura Pre-Combustión y Oxidación. Existen varios porque ninguno es absolutamente eficiente en las diferentes variables que podemos modificar como, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la cinética de absorción-desorción, la cantidad de captura, la estabilidad con los ciclos de captura y

regeneración del sorbente o la contaminación del material debido a otros gases presentes en la corriente de gas a tratar como H₂O, Hg, SO₂ y NO_x. Todos los materiales desarrollados hasta ahora tienen puntos fuertes y puntos débiles según las condiciones de trabajo de la planta. A continuación se muestra un esquema resumen de los tres métodos y se realiza una breve descripción de cada uno de ellos.

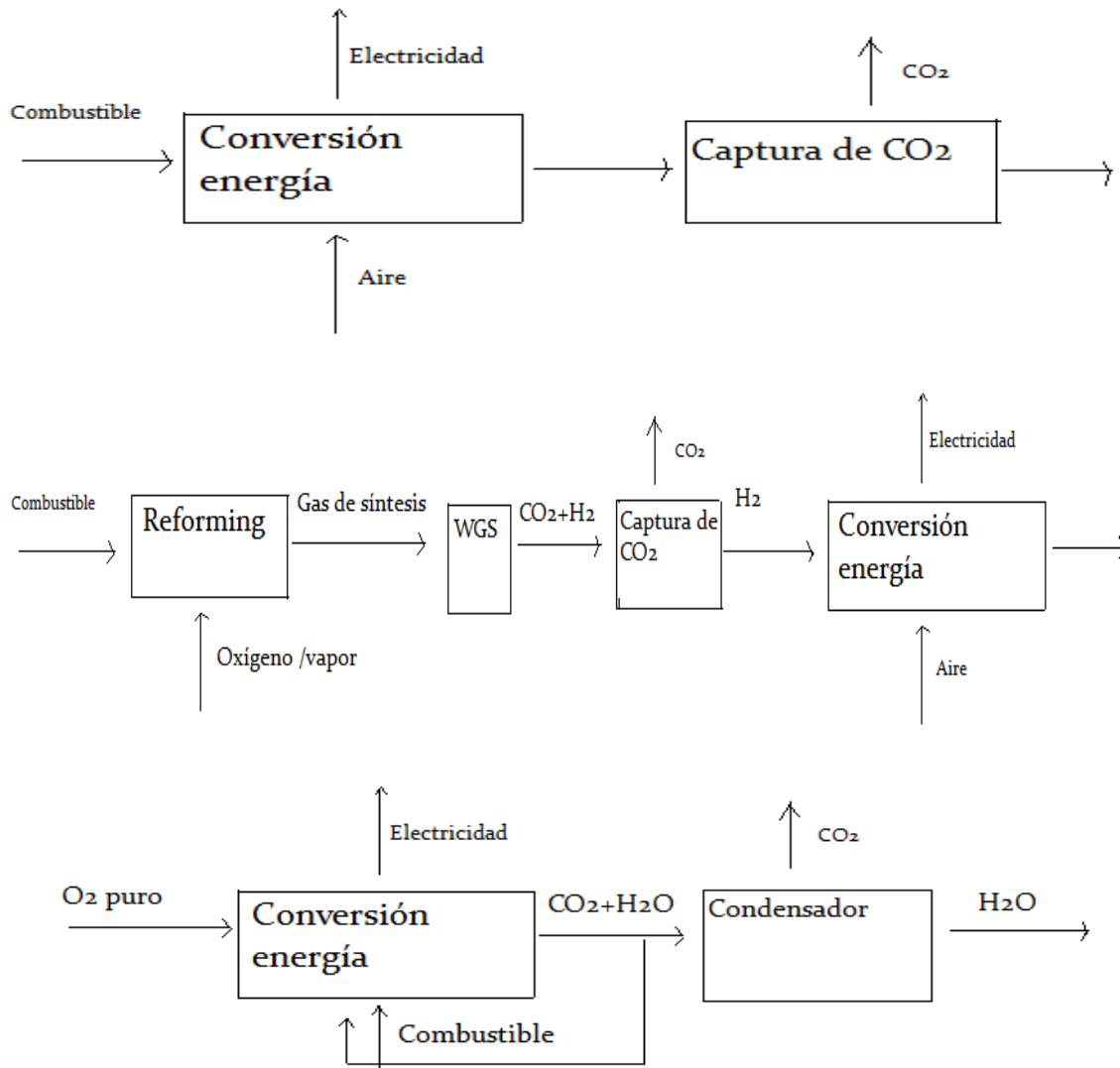
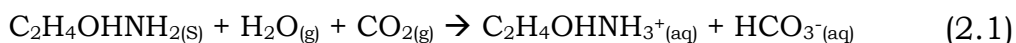


Figura 2.1: 1) Captura POST-COMBUSTIÓN. 2) Captura PRE-COMBUSTIÓN, 3) Captura OXICOMBUSTIÓN [5].

2.1 CAPTURA POST-COMBUSTIÓN

Esta tecnología se basa en la captura directa del CO₂ en corrientes de gases derivadas de la quema de combustibles fósiles y en la reactivación del absorbente o adsorbente mediante ciclos de captura y regeneración. Esta tecnología ya existe desde hace décadas y se ha utilizado sobre todo para aplicaciones con corrientes limpias de gas, es decir, mezclas libres de impurezas de polvo, SO_x o NO_x como, por ejemplo, la industria del amoníaco, fertilizantes o la separación de CO₂ del gas natural [4]. Por ello se han de desarrollar nuevos materiales capaces de tener una gran eficiencia en atmósferas que contienen éstos tipos de gases citados.

Existen varios materiales que pueden capturar CO₂ a nivel industrial pero se puede decir que el principal que se utiliza en la captura, son las llamadas MEAS (Monoetanolaminas). Éstos son unos compuestos químicos funcionalizados que contienen grupos orgánicos amina que reaccionan con el CO₂ produciendo subproductos y reduciendo así la presencia del gas en la corriente de salida. La reacción principal es la siguiente:



Esta reacción es posible a bajas temperaturas (25-100°C) y consigue aproximadamente una captura de un 15 % en peso, un valor relativamente bajo debido que la corriente de combustión está cargada con impurezas como azufre o nitrógeno que reaccionan con el material, impidiendo la reacción con CO₂ y disminuyendo así la captura. Desgraciadamente aún no se han optimizado los materiales, por lo que las impurezas bajan mucho la eficiencia del material utilizado. Para solucionar los inconvenientes procedentes del uso de MEAS, se están diseñando materiales sólidos capaces de absorber CO₂ a alta temperatura, es decir a temperaturas reales de operación de la mayoría de las plantas termoeléctricas. Este trabajo se centrará precisamente en

desarrollar este tipo de materiales sólidos. A continuación en la Figura 2.2 se muestra un esquema del sistema post-combustión.

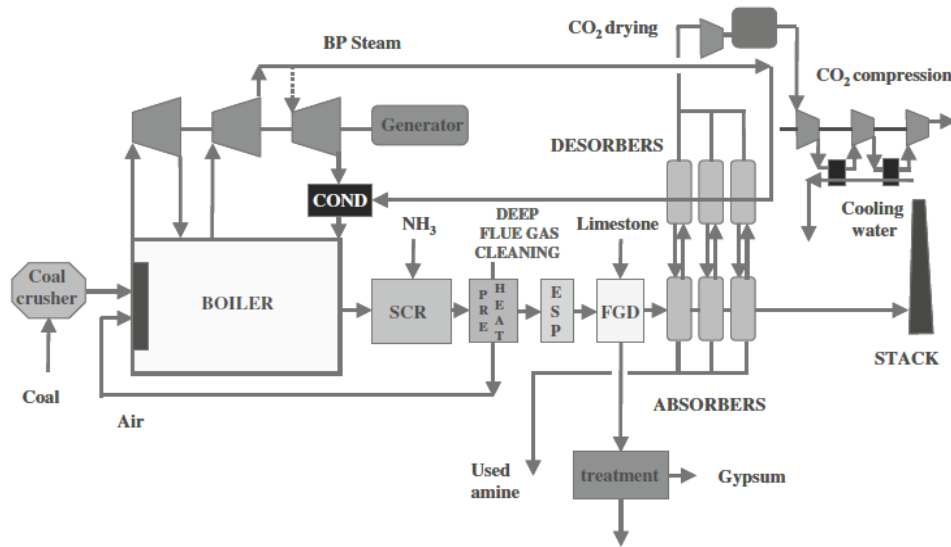


Figura 2.2: Esquema del sistema Post-Combustión [4].

2.2 CAPTURA PRE-COMBUSTIÓN

Esta tecnología se basa en la producción de lo que se llama gas de síntesis (CO + H₂). Este gas se fabrica a partir de gas natural (CH₄) y vapor de agua (*steam*) a unos 700°C y 20 bares de presión. Es el método más extendido de producir hidrógeno industrialmente. La reacción que es la siguiente:



Seguidamente se hace reaccionar a 300°C y 20 bares de presión el monóxido de carbono con vapor de agua en un proceso algo delicado basado en dos fases, una a alta temperatura y otra a baja temperatura. Este proceso es conocido como Water Gas Shift (WGS) dando lugar a la siguiente reacción:



De esta manera se obtiene CO₂, que puede ser capturado con algún disolvente, normalmente metanol o MDEAs (metil-dietanolaminas), y H₂,

En la Figura 2.3 se puede ver que una planta de producción de electricidad equipada con un sistema de captura en Pre-Combustión es un sistema de montaje bastante sofisticado. La idea principal es intentar obtener electricidad de manera que obtenemos dos corrientes de gases diferentes de las cuales una es libre de CO₂ y es posible emitirlo directamente a la atmósfera y la otra, concentrada en CO₂, transportarlo y almacenarlo. Anteriormente se ha comentado la gasificación de gas natural. El hidrógeno se puede producir por gasificación de gas natural pero también es posible hacerlo a partir de carbón mineral.

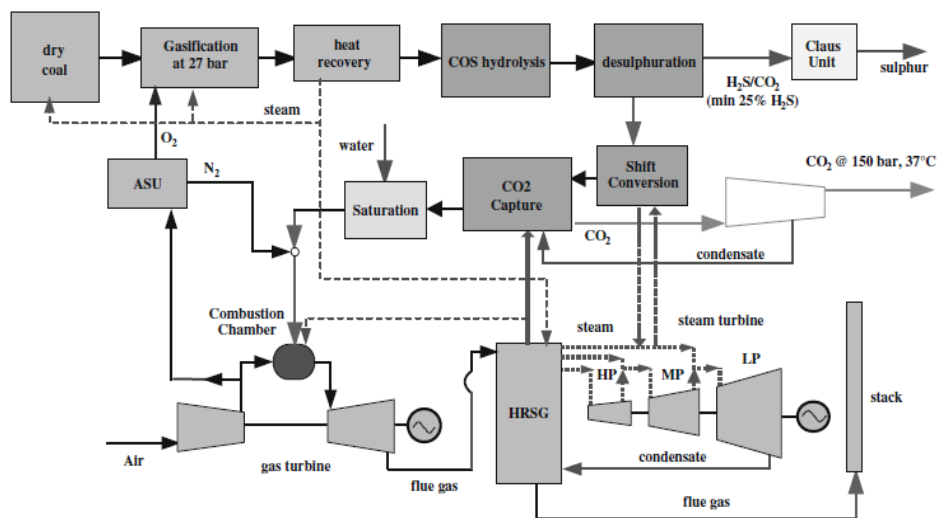


Figura 2.3: Equipo de producción de energía eléctrica con sistema de captura tipo Pre-Combustión [4].

La gasificación de gas natural es la más eficiente, pero debido a la gran cantidad de carbón disponible (en comparación con otras fuentes como el petróleo), se están estudiando procesos de gasificación de carbón con captura en Pre-Combustión.

El gas de síntesis se hace reaccionar de nuevo con agua produciendo más hidrógeno y CO_2 , que se separa desde la corriente de salida. La

corriente, rica en hidrógeno, entra en una turbina de gas o en una célula de combustible y se quema para producir electricidad. Es importante señalar que el carbón inicial puede contener cantidades apreciables de azufre, que se deberán eliminar y/o tratar porque puede provocar disminuciones importantes en la eficiencia de captura. Veremos que este es un problema típico en los sistemas de captura.

2.3 CAPTURA OXICOMBUSTIÓN

Consiste en realizar la combustión de gas natural (CH₄) u otro combustible con oxígeno puro produciendo la combustión completa y la obtención de CO₂ y H₂O. Así, la concentración de CO₂ en la corriente de gases es mayor que en los procesos anteriores citados, y así es más fácil su tratamiento y captura. Una parte de la corriente de gases se recicla a la entrada del reactor de tal manera que se concentra el CO₂ y contribuye a mantener la temperatura moderada diluyendo la cantidad de oxígeno. La otra parte que no se recicla, es decir la corriente de salida del reactor, que es rica en los dos gases, CO₂ y H₂O, se trata de tal manera que el agua condensa fácilmente y se disgrega del CO₂. Una gran ventaja de este método es que permite casi un 100% de captura, ya que todo el gas capturado es comprimido y almacenado. Otra ventaja es que se consigue tener una gran presión parcial de CO₂, y así no es necesario capturarlo para comprimirlo y almacenarlo. En los métodos anteriores la presión parcial de CO₂ del gas a tratar es relativamente baja, dificultando así su absorción [4]. La parte negativa del proceso es que es relativamente caro, ya que se necesita oxígeno puro, es decir la obtención de oxígeno puro es cara debido al proceso de destilación del aire para separarlo principalmente del nitrógeno y argón. Otro inconveniente es que es necesario eliminar el agua presente (normalmente con trietilenglicol) para que su concentración residual sea menor de 50 ppmv. A continuación se muestra en la Figura 2.4 un esquema del montaje.

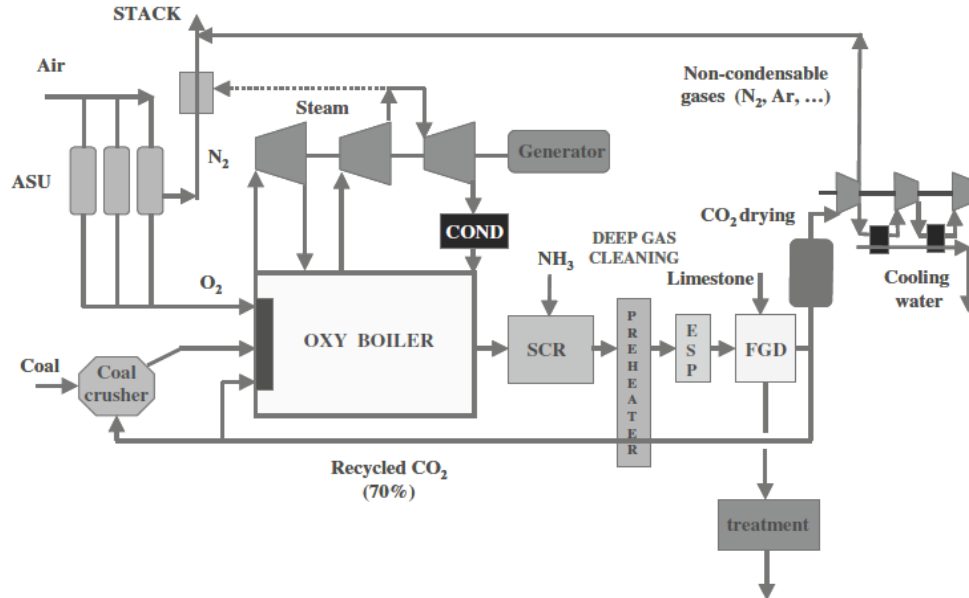
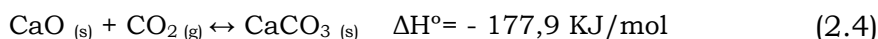


Figura 2.4: Esquema del montaje de la captura Oxicombustión [4].

Como ya se ha mencionado anteriormente, este trabajo se centrará en una clase de materiales adecuados para la captura Post-Combustión. Hoy día existen diferentes tipos de materiales sólidos para este tipo de captura que se están desarrollando y, algunos ya se utilizan comercialmente. Algunos ejemplos son las zeolitas, los carbonos activos, compuestos funcionalizados orgánicamente (las ya mencionadas MEAs), el circonato de litio, hidrotalcitas, óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y óxidos de metales de transición [6].

El presente trabajo se centra en el estudio de los materiales sólidos de captura basados en óxidos básicos, en concreto en la captura con óxido cálcico (CaO). Se sabe desde hace ya décadas que el CaO reacciona con CO₂ y se carbonata. Se han realizado estudios de captura con materiales naturales como dolomitas y los resultados no son satisfactorios ya que la capacidad de captura se ve seriamente afectada después de pocos ciclos [7][17]. Lo mismo ocurre con CaCO₃ sintético. Éste es un material muy barato pero se desactiva en pocos ciclos. Por los resultados negativos obtenidos, se están diseñando y estudiando nuevos materiales basados en CaO con el objetivo de alargar la vida del material y mantener lo mas elevada posible, la capacidad de captura

con los máximos de ciclos posibles. El presente trabajo, trata precisamente de estudiar uno de estos materiales. Se trata de CaO sobre una matriz de Ca₁₂Al₁₂O₃₃. Como ya se ha mencionado, la captura de CO₂ por este tipo de material se basa en la carbonatación de óxido cálcico con el CO₂ presente en la corriente gaseosa siguiendo la siguiente reacción:



En general, la cinética del proceso de captura de CO₂ es muy rápida a temperaturas elevadas. Éste es uno de los dos motivos por los cuales estos materiales trabajan principalmente a altas temperaturas (800°C). En estas condiciones y en presencia de una concentración adecuada de CO₂ en el gas de reacción, el material se carbonata (reacción exotérmica) pero al extraer el flujo de CO₂ se descarbonata rápidamente (reacción endotérmica) [6]. Este hecho nos permitirá crear multiciclos absorción/desorción. Aquí aparece el primer problema a evaluar, y es que según los experimentos, la capacidad de captura del material disminuye progresivamente a medida que va realizando ciclos, sobretodo como ya se ha comentado, en minerales naturales (dolomita). El material no tiene una capacidad de captura constante [6].

Debido a las desventajas que presentan los materiales de origen natural, es preciso desarrollar materiales sintéticos basados en calcio en los cuales el tamaño de poro, el tamaño de partícula y el área superficial estén optimizados, porque de estos factores dependerá la eficiencia del material. Otra observación estudiada es cuando las partículas de óxido cálcico, están sobre un soporte como por ejemplo Al₂O₃ o CaTiO₃. Siendo así, la captura es mucho mayor y la pérdida de capacidad de captura con los ciclos no es tan pronunciada [6].

A continuación, teniendo en cuenta lo mencionado hasta ahora, se van a definir los objetivos a cumplir en este trabajo.

3. OBJETIVOS

A continuación se detallan los objetivos principales de la realización de este trabajo:

1) Vistos los problemas causados por el Efecto Invernadero, es necesario desarrollar nuevos materiales que sean capaces de tener un buen comportamiento en captura de CO₂ a altas temperaturas ya que son las condiciones más habituales de las centrales termoeléctricas. Este material es sintético (ya se ha comentado que los naturales tienen peor comportamiento), basado en CaO y una matriz soporte de Ca₁₂Al₁₄O₃₃.

2) Para asegurar la reproducibilidad y realizar más estudios en el futuro o comercializar el material si es necesario, es imprescindible conocer las condiciones óptimas de síntesis del material y si éstas son reproducibles.

3) Es muy importante caracterizar el material mediante diferentes técnicas para determinar parámetros importantes como el tamaño de poro, área superficial, tamaño de partícula, microestructura o identificar fases presentes. Se puede decir que conocer estos parámetros es clave y totalmente imprescindible en los materiales aplicados en captura de CO₂.

4) La parte más importante del trabajo es la de comprobar la capacidad de captura del material frente a la captura de CO₂ en las condiciones que se conocen y determinar el comportamiento en nuevas condiciones. Estas condiciones nuevas son: presencia de agua, sin presencia de agua y presencia de SO₂ con una concentración del 0,95% vol. Esta parte del trabajo es totalmente novedosa, no habiendo datos anteriores en la bibliografía.

5) Una vez estudiado el comportamiento, será importante comprobar que el comportamiento de captura se corresponde de forma coherente

con los parámetros determinados en las técnicas experimentales. De esta manera se podrán asegurar los resultados obtenidos entre las técnicas utilizadas.

6) Este trabajo debe aportar nuevas ideas o líneas de investigación con el fin de mejorar algunos puntos e innovar en otros.

7) Será importante dar una idea de las consecuencias ambientales y de los costes que pueden surgir de la implantación de este material en un sistema real.

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

El método experimental utilizado ha sido el de sintetizar dos veces el material en el laboratorio y crear varias muestras para hacer una buena caracterización del material y analizar su comportamiento en captura de CO₂.

A continuación se detalla el método utilizado para la síntesis del material, la selección de las muestras y sus características, así como los métodos utilizados para caracterizar el material y la teoría o el principio de funcionamiento básico de los instrumentos utilizados.

4.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL.

La síntesis se ha realizado de la manera siguiente [7]:

1. En un vaso de precipitados de 1L, se crea una disolución con 760 ml de agua destilada y 130 ml de disolvente (2-propanol).
2. Seguidamente se añade a dicha disolución 28,4 g de Al(NO₃)₃·9H₂O y 26,2g de CaO.
3. Se pasa la disolución a un agitador magnético que sea capaz de calentar y agitar a 75°C hasta que se evapore todo el disolvente (2-propanol).
4. Una vez evaporado se seca en una estufa a 120°C hasta que el producto sólido esté completamente seco. En este momento, se tamiza el material para tener diferentes fracciones de tamaños de partícula que se detallan a continuación en la selección y tratamiento de muestras

Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich®.

4.2 SELECCIÓN Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS.

Una vez el producto es secado, se ha optado por hacer una división del material en varias vías dependiendo del tratamiento a hacer tal y como se detalla el esquema que se muestra a continuación en la Figura 4.1.

El producto una vez secado se separa en dos partes llamadas A1 y A2. Ésta última será calcinada directamente a 800°C durante 3 horas. A1 se calcina a 500°C para descomponer el posible Al(NO₃)₃ restante a óxidos de nitrógeno (siempre en campana) y formar una especie intermedia que nos interesa para formar la matriz del material. La reacción que se produce es la siguiente:

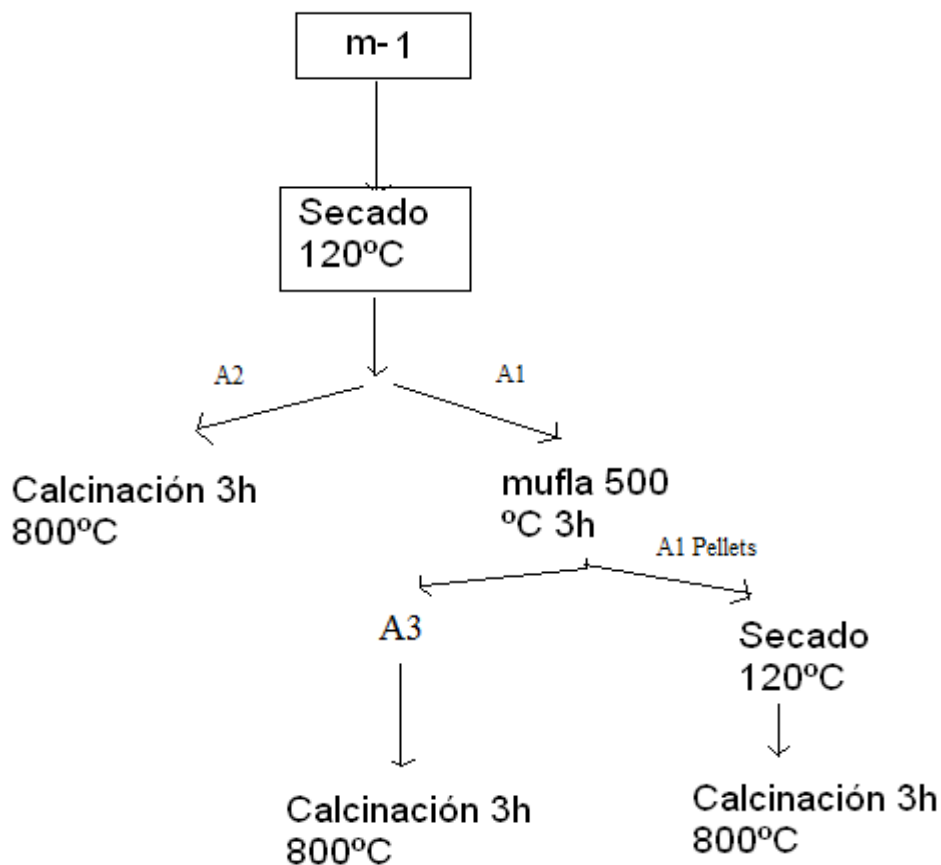
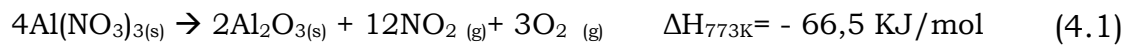


Figura 4.1 Esquema principal de las vías escogidas en la primera síntesis.

La segunda síntesis difiere sensiblemente de la primera. La separación de las fracciones han sido de tal manera que del producto seco se separan únicamente dos vías, una en la que forman *pellets* y la otra que directamente se calcina a 800°C durante 3 horas (A1' y A3'). El esquema de la segunda síntesis se muestra a continuación.

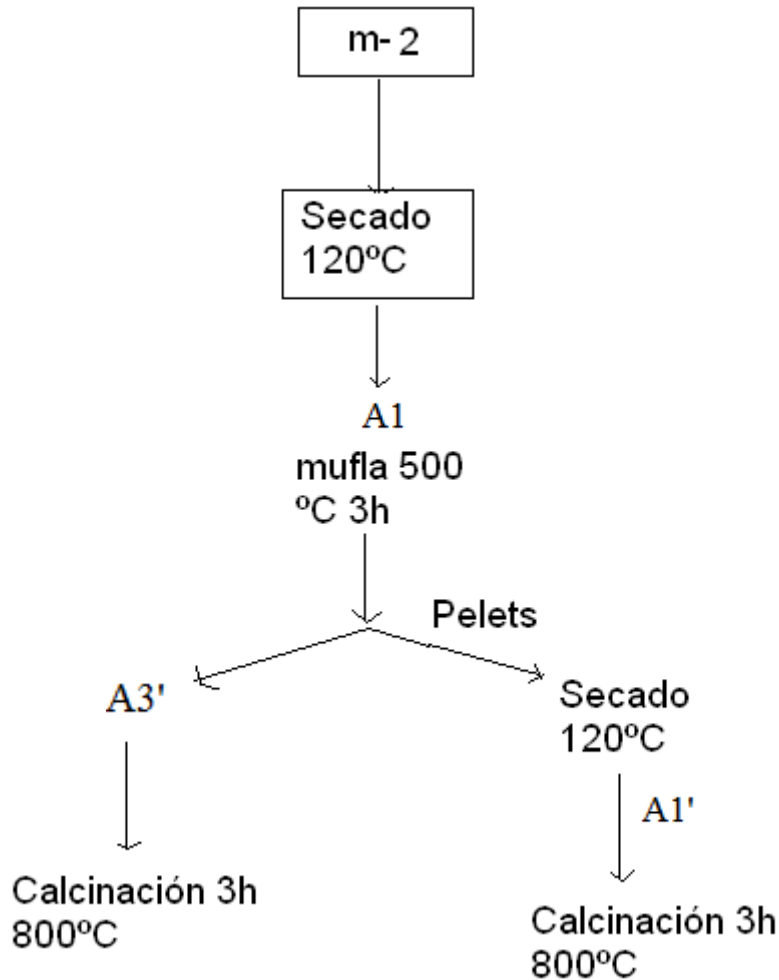
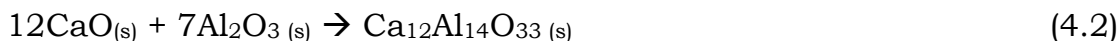


Figura 4.2 Esquema principal de las vías escogidas en la segunda síntesis.

A continuación se hacen dos vías, A3' y A1' *pellets*, que finalmente también serán calcinados a 800°C durante 3 horas. Después de descomponer el nitrato restante comienza la reacción de formación de la matriz. El material final es éste, una matriz de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ y un material sobre ella de CaO que será el responsable de la captura. La reacción presente es la siguiente:



Debido a los diferentes tratamientos en función de la vía escogida, es necesario realizar una buena caracterización del material para poder interpretar correctamente los resultados obtenidos.

Finalmente de cada vía se mortera el producto y se tamiza para obtener 4 fracciones de tamaños de partícula siguientes: tamaño a) $x > 0,710$ mm, tamaño b) $0,710 > x > 0,500$ mm, tamaño c) $0,500 > x > 0,250$ mm, tamaño d) $x < 0,250$ m.

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

El material a estudiar ha sido caracterizado mediante diferentes técnicas que serán explicadas y detalladas en las secciones siguientes. Los métodos escogidos han sido: Análisis BET del área superficial y porometría, estudio de la microestructura con MEB, estudio de las fases presentes con XRD y, por último, estudio de la captura de CO₂ con el equipo de microbalanza de suspensión magnética disponible en el Laboratorio de Reactividad de Gases de Matgas.

4.3.1 Análisis BET del área superficial y porometría.

En el mundo de la ciencia, el área superficial de los objetos macroscópicos y microscópicos así como la de las sustancias es muy importante, ya que ésta es determinante en algunos procesos tanto químicos como bioquímicos. Influye en la velocidad de disolución de un fármaco, en la actividad de un catalizador, en el fraguado de cemento, en el procesado de materiales en polvo, etc.

En general afecta a las velocidades de las reacciones químicas y procesos físicos. En este caso será fundamental determinar el área superficial del material sintetizado. El objetivo es capturar CO₂, es decir provocar una reacción del producto sintetizado con el mismo para eliminarlo de la corriente de salida y que no se emita a la atmósfera. El área superficial del producto determinará entonces la velocidad de

captura de CO₂, siendo en general la norma que a mayor área superficial más velocidad adquiere la reacción [8].

Todas las medidas de área superficial y tamaño de poro se han realizado con la instrumentación BET marca Micromeritics® ASAP 2020 disponible en el Laboratorio de Reactividad de Gases de MATGAS, que se muestra en Figura 4.3.



Figura 4.3 Equipo BET utilizado disponible en Matgas.

La teoría del BET describe la adsorción física de las moléculas de un gas en una superficie sólida pasando de una monocapa adsorbida a multicapas. El nombre hace referencia a las tres personas que en 1938 desarrollaron el método: Brunauer, Emmet y Teller [9].

Sobre un balón de vidrio se introduce una muestra de material (0,100 g aprox.) y se realiza una desgasificación. Este proceso es necesario para eliminar el aire que pueda haber en la muestra. A continuación se mide la masa con precisión. La balanza utilizada ha sido la Mettler AE 200 con una incertidumbre de 0,0001g. El principio de medida del área superficial es sencillo. A una temperatura constante (ebullición del nitrógeno líquido, -195,79°C), se introduce al interior del balón nitrógeno gaseoso a una cierta presión. Éste va ocupando los poros del material y va creando una capa superficial. Una vez formada, el sistema

es capaz de controlar la cantidad de nitrógeno introducido. Así, conociendo el volumen que ocupa cada molécula, el equipo controla la cantidad de nitrógeno introducida, o lo que es lo mismo, el volumen vacío que tiene el material (poros) en la superficie por gramo de material. A partir de los datos, el equipo calcula el tamaño de poro y el área superficial.

4.3.2 Microscopía MEB (Microscopio electrónico de barrido)

Para poder analizar la microestructura y tener información sobre el tamaño de las partículas microscópicas de las muestras, o incluso de la presencia de algunos elementos químicos, se ha utilizado el MEB, es decir, un microscopio electrónico de barrido, equipado con un detector de rayos EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) disponible en el Servei de Microscopia de la UAB, que se muestra en la Figura 4.4.



Figura 4.4 Imagen de un microscopio electrónico de barrido

El MEB es un instrumento que permite obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. También permite observar cualquier tipo de espécimen o de materiales orgánicos (crustáceos, plantas, parásitos, hongos, invertebrados, plancton, protozoarios, bacterias, tejidos,

músculo, células, neuronas, cabello y pelo) y materiales inorgánicos (industria petroquímica, deterioro de obras y artes, pintura, papel, enlatados, balística, material geológico, material de electrónica y computación, metales, aleaciones, plásticos, vidrios, etc.

El funcionamiento principal del microscopio electrónico de barrido se basa en acelerar electrones en un campo eléctrico, y así aprovechar el comportamiento ondulatorio de los mismos. Dicha aceleración se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran electrones por una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 voltios. Para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes, se utilizan electrones acelerados por un voltaje pequeño [11]. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lente condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea [11].

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Existen electrones que pueden ser rebotados. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios) y producir rayos X. Son precisamente estos electrones los que nos dan una imagen topográfica y de textura de la muestra. De hecho, éstos son los más utilizados comúnmente, ya que con ellos se obtienen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS de rayos X, el cual identifica la distribución principalmente cualitativa de los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es

pertinente señalar que el analizador EDS de rayos X identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material biológico e inerte. Los mapas de rayos X también ofrecen imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona [11].

4.3.3 Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de λ entre 0,05 – 0,25 nm (ver Figura 4.7), aunque puede abarcar desde 0,01 a 1 nm, (luz visible 400 - 800 nm).

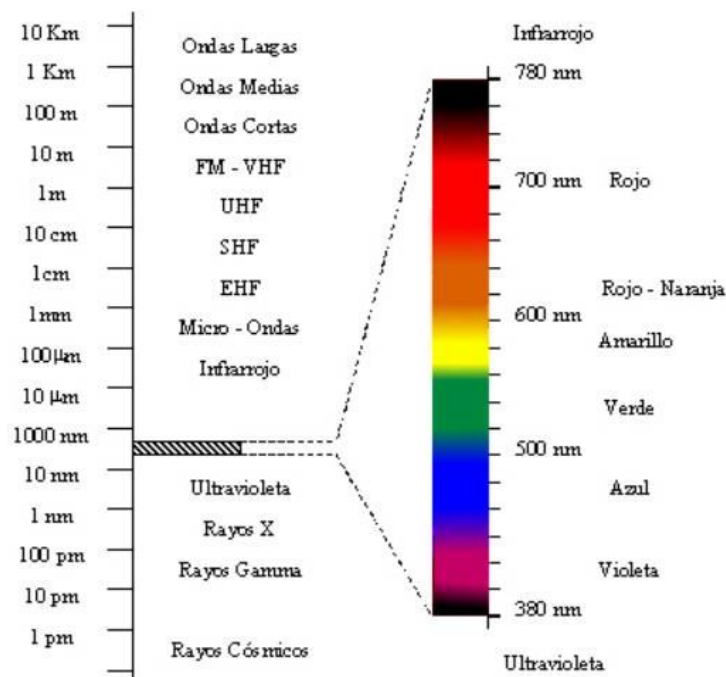


Figura 4.5 Espectro electromagn3tico [11].

La radiaci3n monocrom3tica utilizada en los experimentos de difracci3n de rayos X se genera haciendo incidir electrones acelerados con una gran diferencia de potencial, generalmente de 40 KV sobre un blanco met3lico. En el proceso de, se ioniza un 3tomo mediante la eyecci3n de electrones de las capas m3s profundas. La relajaci3n de dichos electrones de los estados excitados produce la emisi3n de rayos X que

son característicos y como decíamos monocromáticos. Estos fotones son canalizados y dirigidos a la muestra para realizar los experimentos necesarios.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más fiables y utilizadas para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas; es de aplicación en un gran número de campos científicos, por ejemplo en química orgánica, inorgánica y analítica, mineralogía, farmacología, etc.

En los experimentos de difracción realizados al material se realizan mediante la difracción de polvo en geometría Bragg-Brentano, que es la comúnmente utilizada en la mayoría de laboratorios de investigación. Esta técnica se aplica principalmente a sólidos cristalinos. La geometría utilizada en el presente trabajo será útil para identificar las fases presentes en las diferentes muestras.

Los experimentos se han realizado en el Servei de Raigs X de la Universidad Autònoma de Barcelona con el equipo de la marca Philips modelo Expert x' it. Las muestras fueron analizadas en forma de polvo. Los difractogramas han sido cotejados con la base de datos del "Powder Diffraction File" (PDF), mantenida por el "International Centre for Diffraction Data" (ICDD), para identificar las fases presentes. Las condiciones de análisis fueron: voltaje 50 KV, un rango de medida de 5.0° a 60.0°, un paso de 0,03° y un tiempo de medida por punto de 1 segundo.

4.3.4 Análisis de la captura de CO₂ con microbanza de suspensión magnética (IMS) de Matgas

Conocer la capacidad de captura de CO₂ de un material, es decir la cantidad de CO₂ que el material puede capturar en cada ciclo de absorción, y saber cómo influyen los ciclos en el material sintetizado será clave para establecer el mismo como un buen captador. Para ello se ha utilizado la microbalanza marca Rubotherm® disponible en Matgas (ver Figura 4.6).

La cuantificación de la capacidad de captura de CO₂ por un material se realiza mediante mediciones de la variación de masa de una muestra del mismo. Éste es tarado inicialmente y a posteriori se le pasan corrientes gaseosas de presiones controladas determinadas como vapor de agua, CO₂, N₂ u otros gases como el SO₂. También es posible controlar la temperatura de funcionamiento. Se trata de medir la variación de la masa de la muestra al ir pasando diferentes gases por la cavidad. Las condiciones de análisis en este trabajo han sido una temperatura de 750°C y 1 atm. de presión.

La idea del montaje es muy simple, es decir, se mide cuánto aumenta la masa de la muestra al hacer pasar el gas, pero se necesita una balanza que sea capaz de medir variaciones muy pequeñas de masa. Para ello se ha utilizado una microbalanza que es capaz de detectar hasta millonésimas de gramo (0,000001 g). El equipo se muestra a continuación en la figura 4.6.



Figura 4.6 Microbalanza utilizada para el análisis de captura de CO₂.

La microbalanza utilizada es un instrumento que realiza las medidas bajo suspensión magnética. Es decir, la muestra cuelga mediante un hilo metálico de un imán permanente (imán en suspensión) el cual está instalado bajo un electroimán (imán de sujeción) que lo mantiene en posición de equilibrio de tal manera que la muestra no presenta contacto físico con ningún elemento, evitando así indeterminaciones en la medida [15]. El principio básico se puede ver en la Figura 4.7.

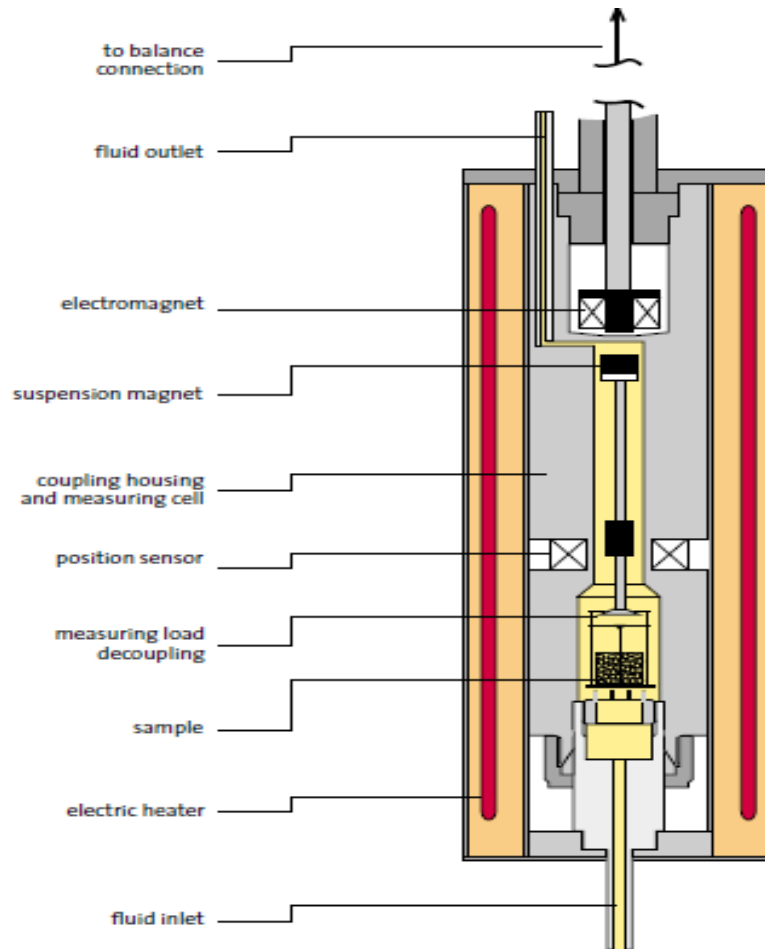


Figura 4.7 Esquema básico del montaje de medida.

La medición se realiza mediante sensores magnéticos instalados en las paredes alrededor del imán permanente en suspensión que dan la señal al sistema de adquisición de datos que los procesa y traduce la señal magnética a masa, la cual se muestra en una pantalla y se registra en un ordenador. A pesar que el principio de medida es básico, el sistema requiere un gran control de todos los parámetros. En todo momento se ha de controlar la presión total del sistema, las presiones parciales de cada gas de entrada, los flujos de gases, la temperatura etc. Por lo tanto es necesario disponer de bombas, llaves de paso, termostatos, aislantes térmicos, en definitiva un sistema de montaje sofisticado y complejo para minimizar las variaciones instrumentales y así evitar errores en la medida.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se representan los resultados experimentales más relevantes del presente trabajo. Éstos serán clave para analizar el comportamiento de captura y caracterización del material sintetizado, así como una explicación de los mismos. En primer lugar se mostraran los resultados de la caracterización del área superficial y tamaño de poro. Seguidamente se analizará el comportamiento en captura del material, las correspondientes micrografías realizadas con el MEB y la difracción de rayos X.

5.1 ÁREA SUPERFICIAL BET Y TAMAÑO DE PORO.

Los análisis de las áreas superficiales se han hecho con el instrumental BET ya citado anteriormente en el capítulo 4, utilizando como temperatura de análisis la de ebullición del N₂ líquido (-195,79°C). La masa de producto en cada análisis ha sido de aproximadamente 0,100 g.

A continuación en la Figura 5.1 se muestra una fotografía del aspecto que tiene el material analizado.



Figura 5.1 Fotografía del aspecto que presenta el material sintetizado.

La tabla 5.1 muestra la determinación del área superficial BET y el tamaño de poro analizado para las muestras de CaO patrón (Sigma Aldrich®) por duplicado y los diferentes productos con sus respectivos tamaños de partícula.

Tabla 5.1 Tabla resumen de los resultados obtenidos en el análisis BET.

	MUESTRA	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN PORO (cm ³ /g)	DIÁMETRO MEDIO DE PORO (cilíndrico) (nm)
REF.	CaO (patrón)	4,2	0,01	12,2
	CaO (patrón)	5,2	0,03	17,0
SÍNTESIS 1	A1a	10,9	0,07	26,5
	A1b	10,4	0,07	28,2
	A1 c	13,9	0,09	27,2
	A1d	11,4	0,06	24,0
	A3b	4,4	0,02	17,9
	A3c	3,5	0,02	22,0
	A2b	2,7	0,02	25,4
	A2c	3,2	0,02	21,0
SÍNTESIS 2	A1'b	8,6	0,06	28,1
	A1'c	7,2	0,06	30,7
	A3'b	2,6	0,02	29,2
	A3'c	3,2	0,02	21,4

En la tabla 5.1 se pueden ver los diferentes análisis realizados a productos de diferentes vías así como de diferente tamaño de partícula. La vía escogida se denota tal y como siguen los esquemas mostrados en las Figuras 4.1 y 4.2. Éstas se acompañan de letras de la a) a la d) que corresponden a los diferentes tamaños de partícula creados a partir de

los tamices: tamaño a) $x > 0,710$ mm, tamaño b) $0,710 > x > 0,500$ mm, tamaño c) $0,500 > x > 0,250$ mm, tamaño d) $x < 0,250$ m.

Los resultados de la primera síntesis indican que al realizarla por la vía A1 se provoca un aumento significativo del área superficial en el producto, mientras que al seguir la vía A2 y A3 (sin calcinación a 500°C ni formación de pellets), el área superficial queda similar a la del CaO original.

También se observa el mismo efecto con el volumen y el diámetro de poro. Por lo tanto, el tratamiento térmico a 500°C y la formación de *pellets* son beneficiosos para el material en cuanto a que, tanto el área superficial como el diámetro medio de poro aumentan.

5.2 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO EN CAPTURA DE CO₂

Los experimentos del comportamiento en captura se han realizado con las muestras de las dos síntesis correspondientes al tamaño de partícula de entre 0,500 y 0,750 mm (tamaño b).

Los experimentos se han realizado a 750°C de temperatura y presión atmosférica. Se han realizado cuatro experimentos diferentes: (i) dos experimentos de 25 ciclos de absorción y desorción de una hora de duración cada uno con la diferencia entre los dos de la presencia de agua, (ii) uno de 25 ciclos con la presencia de SO₂ en un 0,95% vol. y finalmente, (iii) un experimento para carbonatar el material y enfriarlo con la corriente de CO₂ para observar su estructura a temperatura ambiente. La composición del gas de reacción en cada etapa de cada experimento se puede encontrar en la tabla 5.2. Los mismos experimentos se han realizado a partículas de la segunda síntesis. En la tabla 5.2 se muestra también la nomenclatura utilizada para cada muestra. Es objetivo de este trabajo estudiar la capacidad de captura en condiciones de presencia de agua o SO₂, aunque es un punto de partida el comparar la reproducibilidad del material respecto a materiales sintetizados por otros investigadores utilizando las mismas condiciones utilizados por los mismos. Por ello, se muestran primeramente los

resultados obtenidos sin presencia de vapor de agua. Se ha partido de estas condiciones porque son las que aparecen en artículos de otros experimentos ya realizados a este tipo de material [16]. Una vez analizado el comportamiento, se mostrarán los resultados obtenidos en presencia de vapor de agua para comparar los comportamientos en condiciones de la bibliografía con las condiciones en presencia de vapor de agua.

Tabla 5.2: Nomenclatura de los experimentos y composiciones de los gases en los diferentes experimentos de captura a 750°C y presión atmosférica.

Experimento/Síntesis	Proceso	Número de ciclos	% N ₂	%H ₂ O	%CO ₂	%SO ₂
1/E1	Absorción	25	75	10	15	0
	Desorción	25	75	25	0	0
2/E1	Absorción	25	0	0	100	0
	Desorción	25	85	0	15	0
3/E1	Absorción	35	74,05	10	15	0,95
	Desorción	35	75	25	0	0
4/E1	Enfriamiento	0	85	0	15	0
1/E2	Absorción	25	75	10	15	0
	Desorción	25	75	25	0	0
2/E2	Absorción	8	0	0	100	0
	Desorción	8	85	0	15	0
3/E2	Absorción	25	74,05	10	15	0,95
	Desorción	25	75	25	0	0
4/E2	Enfriamiento	0	85	0	15	0

Experimento 2/E1

El gráfico de la figura 5.2 muestra un ejemplo de la evolución de la masa de la muestra en gramos (color negro), el flujo de CO₂ (azul) y flujo de nitrógeno (rojo) en sccm en función del tiempo.

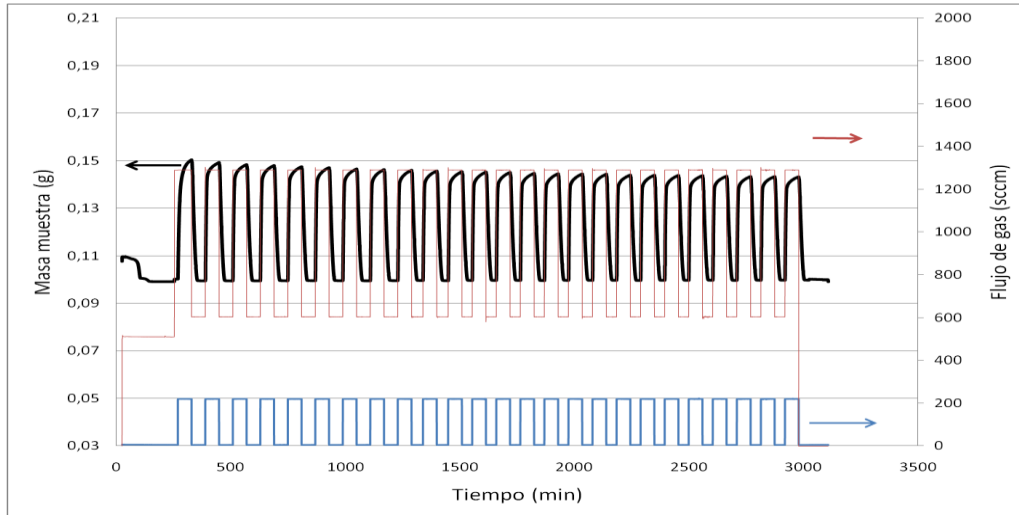


Figura 5.2: Diagrama del comportamiento a captura del material experimento 2/E1. Se muestra en color negro la masa de la muestra, en color rojo el flujo de N₂ y en azul el flujo de CO₂.

La masa de la muestra se referencia en el eje de la izquierda mientras que el flujo de gas se referencia en el eje de la derecha. El tiempo total de cada ciclo de absorción y desorción es de una hora. La línea negra horizontal que se muestra en los gráficos siguientes corresponde con la capacidad máxima teórica de captura del material.

El gráfico de la figura 5.2 muestra como al inicio del experimento la masa de la muestra disminuye. Esto es debido al aumento de la temperatura que provoca una disminución de la densidad de los gases y provoca un descenso de la masa aparente de la muestra que, se recuerda, está suspendida dentro del reactor. Al introducir el flujo de CO₂ en una concentración de un 15 vol. % CO₂ el material absorbe el CO₂ y su masa aumenta. Al acabar el ciclo de absorción el material desorbe todo el CO₂ que había capturado y vuelve a tener la masa que tenía inicialmente. Esto es debido a que la temperatura es de 750 °C y

el material espontáneamente al extraer el flujo de CO₂ vuelve al estado de CaO. También se puede observar claramente con la línea de color negro que a medida que va pasando el tiempo y se van realizando ciclos, el material va perdiendo eficiencia y cada vez captura menos cantidad de CO₂.

A continuación, en la Figura 5.3 se observa la evolución del porcentaje en masa de captura del material con el paso de los 25 ciclos realizados. Este gráfico se ha realizado mediante la diferencia de masa de la muestra entre ciclo y ciclo y su división por la masa de la muestra inicial.

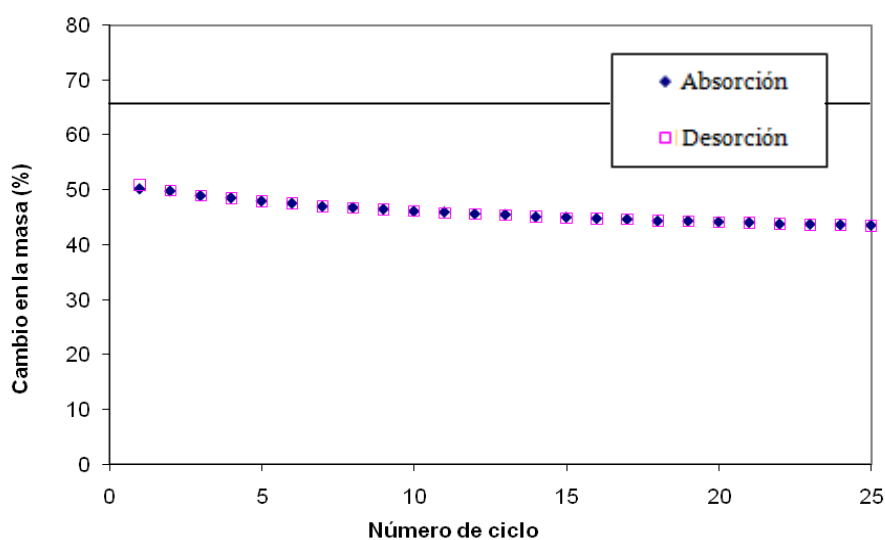


Figura 5.3: Capacidad de captura de CO₂ (% en masa) con la realización de los 25 ciclos absorción/desorción del experimento 2/E1.

Como ya se ha comentado anteriormente, con el paso del tiempo y los ciclos el material va perdiendo capacidad de captura. Se observa también que el material absorbe y desorbe rápidamente el CO₂ en las condiciones empleadas. En particular, el material desorbe rápidamente todo el CO₂ que había capturado en la etapa anterior de absorción. Es necesario razonar respecto a la capacidad máxima de captura teórica del material, mostrada en los gráficos como una línea horizontal de color negro. Este cálculo se realiza a partir de la siguiente reacción:



Considerando que la reacción es equimolar, la cantidad de captura en % es:

$$\frac{\text{g CO}_2}{\text{g CaO}} \cdot 100$$

Reaccionando cantidades estequiométricas de un mol de ambos, la captura máxima es:

$$\frac{44 \text{ g CO}_2}{56 \text{ g CaO}} \cdot 100 = 78,6\%.$$

Teniendo en cuenta que el material no está formado íntegramente por CaO, sino que contiene un 15 % en peso de la fase de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ que no es reactiva, la capacidad máxima de captura teórica es: 78,6 % · 0,85 (concentración de la fase CaO en el material), es decir, la capacidad máxima teórica del material es de un 66,8 %. Teniendo este número de referencia como capacidad máxima teórica del material, si se compara el resultado de captura obtenido con el máximo teórico se comprueba que la capacidad de captura experimental del material es elevada, en concreto, un 76 % en peso del material reacciona con el CO₂. En el primer ciclo el material captura en torno a un 51 %, que es un muy buen resultado en comparación con otros experimentos realizados con este tipo de materiales [6][20] que se sitúan en torno a un 45 %.

Experimento 2/E2

Este experimento se realizó en las mismas condiciones experimentales del anterior, pero utilizando la muestra de la segunda síntesis (E2).

A continuación se mostrará en la figura 5.4 la evolución del porcentaje de captura en función de los ciclos realizados.

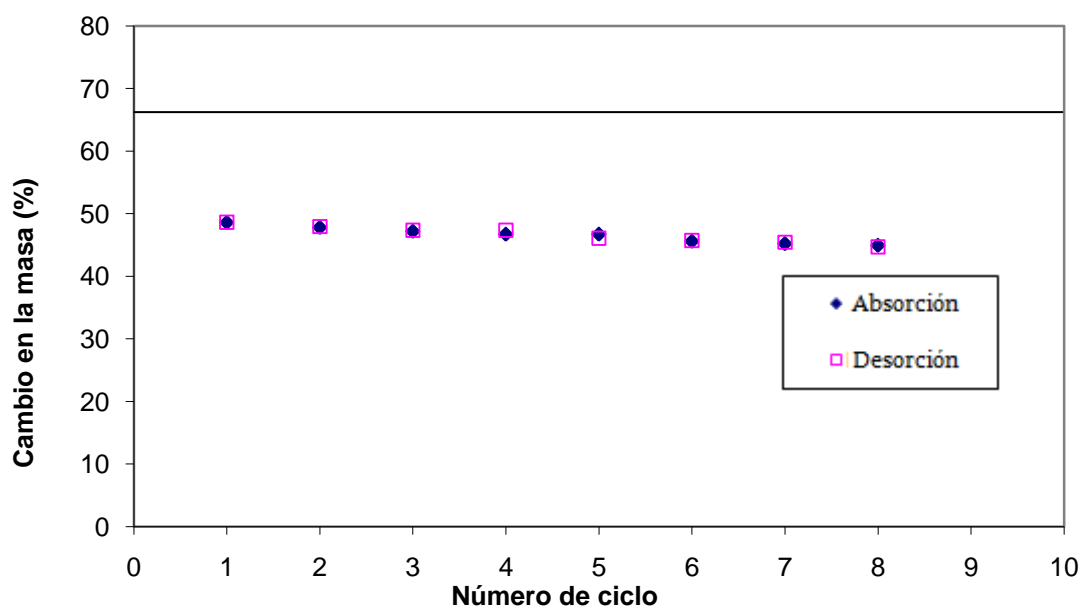


Figura 5.4: Capacidad de captura de CO₂ (% en masa) con la realización de los 8 ciclos absorción/desorción del experimento 2/E2.

El comportamiento del material es muy similar al que muestra el material de la primera síntesis. Con la entrada de CO₂ el material absorbe el mismo y aumenta su masa. En el momento de la desorción el material desorbe el CO₂ capturado y vuelve a tener la masa que tenía inicialmente. De nuevo a medida que van sucediendo los ciclos el material alcanza cada vez valores máximos de masa menores, es decir, el material va perdiendo capacidad de captura con el transcurso de los ciclos, hecho que sucedía con el material de la primera síntesis. La captura inicial también está en torno a un 50 %. Así, se comprueba que las dos síntesis se comportan de forma análoga y por lo tanto el método de síntesis es reproducible dando resultados de captura y análisis BET muy similares en las diferentes síntesis.

A continuación se mostrarán los resultados de los experimentos realizados con flujo de vapor de agua para comparar resultados con los realizados en su ausencia. Este apartado será importante para determinar el comportamiento del material en la captura ya que al realizar la captura de CO₂ proveniente de la combustión de un combustible, sea éste fósil o biomasa, se genera vapor de agua en el

flujo de gases de salida del reactor. Así pues, será muy importante ver cómo afecta el agua al comportamiento del material por tratarse de un compuesto que está presente en las condiciones reales de operación.

Experimento 1/E1

En la figura 5.5 se muestran los resultados de la evolución de la capacidad de captura del material de la primera síntesis.

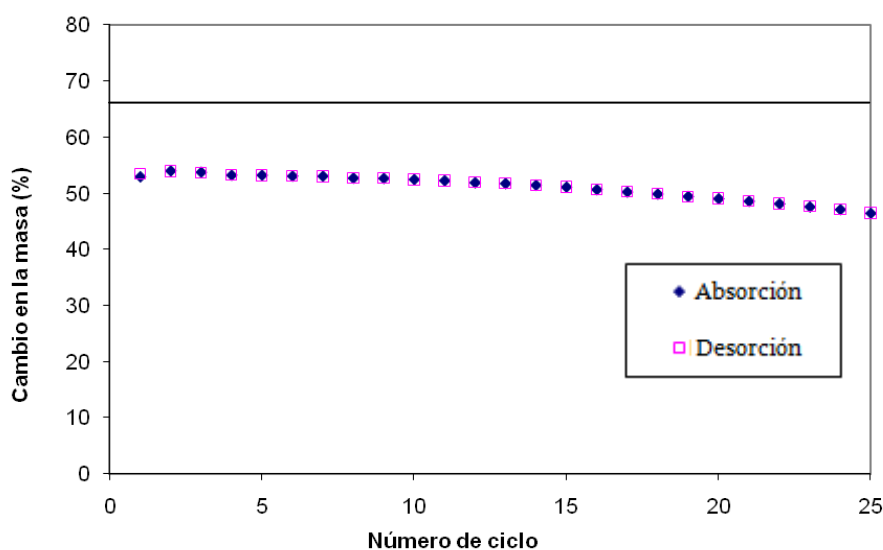


Figura 5.5: Capacidad de captura de CO₂ (% en masa) con la realización de los 25 ciclos absorción/desorción del experimento 1/E1.

El material presenta de nuevo tendencia a perder capacidad de captura a medida que van sucediendo los ciclos de absorción/desorción. Cabe recordar que las condiciones experimentales de temperatura y presión para la absorción y desorción, y también la composición del gas durante la desorción, son idénticas que en los experimentos realizados sin la presencia de vapor de agua.

Cabe destacar que el material en presencia de agua se comporta mejor que sin ella, es decir, es capaz de lograr una capacidad de captura de CO₂ más elevada por unidad de masa de material. Sin vapor de agua el material partía de una captura aproximada del 51 %. En este caso el material parte de una captura del 54 %. De nuevo este resultado es óptimo en comparación con los resultados generales de la literatura

nombrada [6][20]. Estos estudios realizados sobretudo con materiales naturales tienen unas capturas de un 15 % y alguno sintéticos, en el mejor de los casos capturan en torno a un 40%. En todos ellos es común la pérdida de capacidad de captura con los sucesivos ciclos, sobretudo en los materiales naturales como las dolomitas, que se desactivan rápidamente en menos de 10 ciclos.

A continuación se estudiará el comportamiento del material de la segunda síntesis bajo las condiciones de presencia de vapor de agua.

Experimento 1/E2

En la figura 5.6 se muestra el gráfico correspondiente a la capacidad de captura en función de los ciclos correspondiente al material de la segunda síntesis en presencia de vapor de agua.

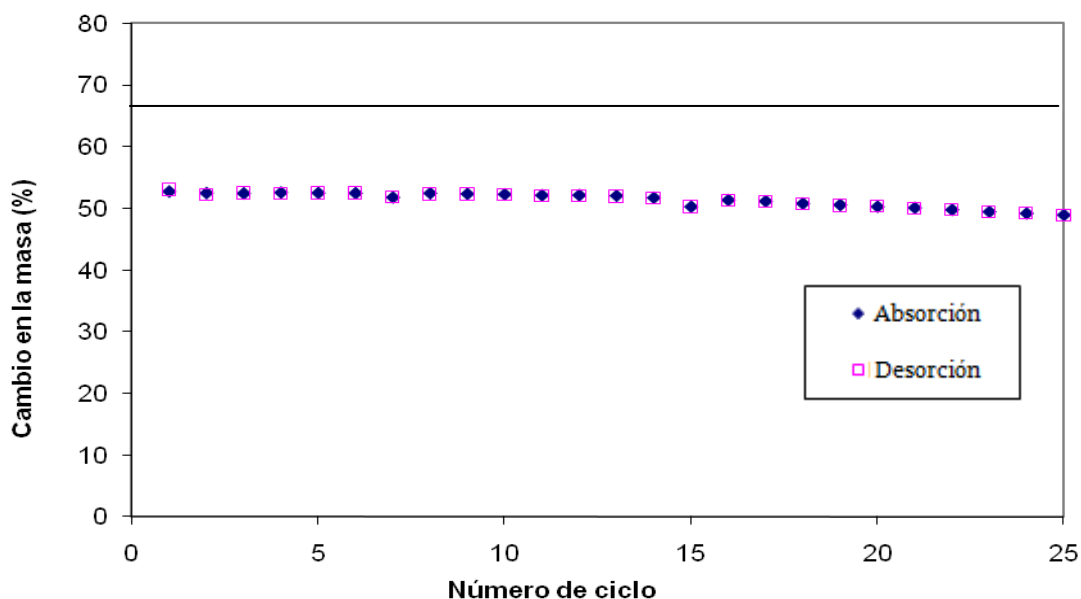


Figura 5.6: Capacidad de captura de CO₂ (% en masa) con la realización de los 25 ciclos absorción/desorción del experimento 1/E2.

De nuevo se puede observar un comportamiento similar. Destaca la captura inicial, muy similar a la síntesis 1 y además de nuevo la tendencia es de disminuir la capacidad de captura con el paso de los ciclos.

Experimento 3/E1

El objetivo principal es determinar el comportamiento del material en captura de CO₂ en condiciones reales de operación. En estas condiciones además del vapor de agua, es frecuente la presencia de azufre, sobretodo en carbón mineral. Con la presencia de este gas el material rápidamente pierde eficacia y se envenena, es decir, en cada etapa de absorción reacciona con ambos el CO₂ y el SO₂, pero en la etapa de desorción no es capaz de eliminar el SO₂ capturado previamente. De esta manera en el gráfico 5.7 se aprecia que al inicio del experimento, el material tiene un comportamiento muy similar al correspondiente sin SO₂ y en presencia de agua.

En la figura 5.7 se muestra la evolución de la masa de la muestra con presencia de SO₂ en un 0,95 % vol. en las etapas de absorción.

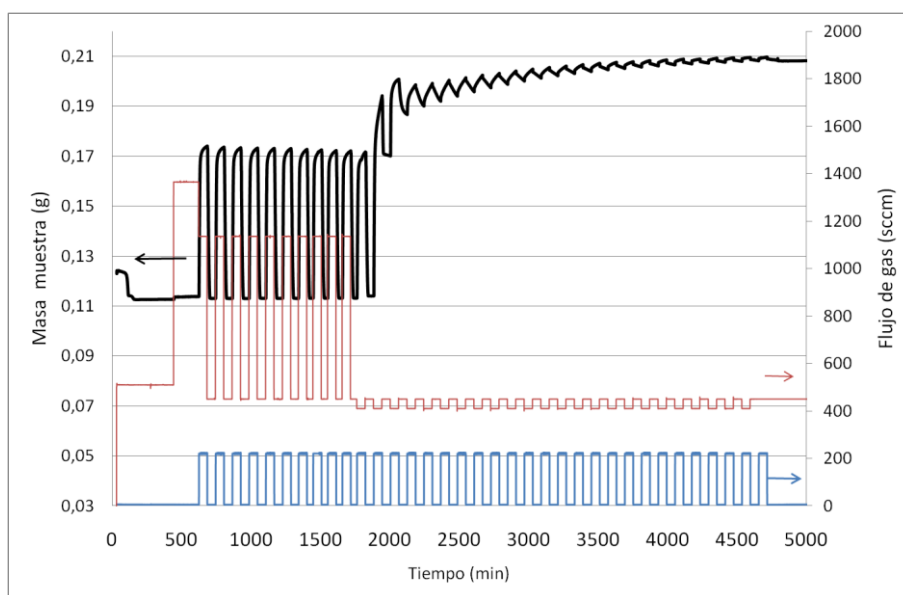


Figura 5.7: Diagrama del comportamiento a captura del material experimento 3/E1. Se muestra en color negro la masa de la muestra, en color rojo el flujo de N₂ y en azul el flujo de CO₂.

A partir del primer ciclo con SO₂ el material se envenena debido a la entrada del SO₂ y aumenta la masa de la muestra, pero ésta, no regresa a la masa inicial en el ciclo de desorción, por lo que refleja que el material no desorbe el SO₂ capturado. Hasta el primer ciclo con

presencia de SO₂, el comportamiento era idéntico a los obtenidos sin este gas.

La Figura 5.8 muestra el comportamiento del material.

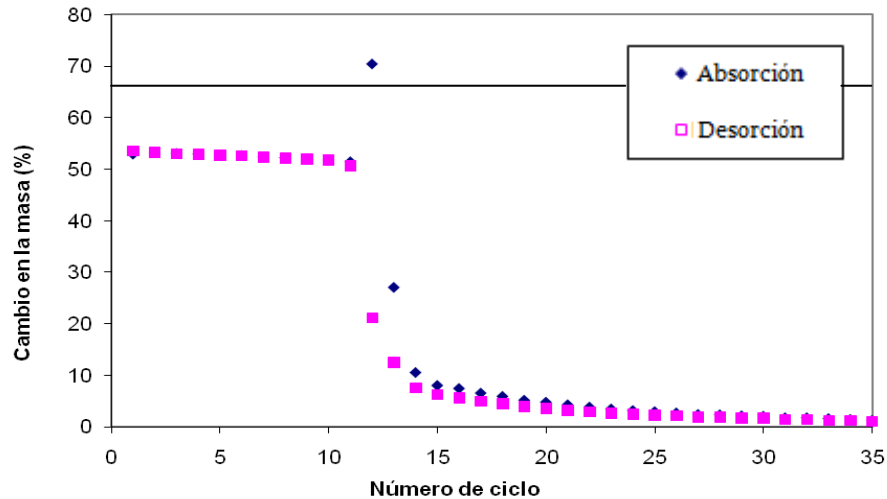


Figura 5.8: Capacidad de captura de CO₂ (% en masa) con la realización de los 35 ciclos absorción/desorción del experimento 3/E1.

Hasta el ciclo número 11, cuando todavía no se introduce flujo de SO₂, el comportamiento es idéntico a los resultados mostrados en la figura 5.5 sin SO₂; la capacidad de captura en el décimo ciclo es de un 53 %. A partir de ese ciclo, se empieza a introducir SO₂ y la capacidad de captura de CO₂ del material baja bruscamente hasta anularse por completo después de 25 ciclos. Se puede observar un punto de absorción por encima de la línea de captura máxima teórica. Este aumento de masa repentino en el ciclo que comienza a introducirse flujo de SO₂, es debido a la reacción de éste con el material y no por el CO₂. Por este motivo la absorción se produce por encima de la línea máxima de captura teórica.

Experimento 3/E2

En este caso se mostrará en la figura 5.9 el mismo experimento pero realizado con el material de la segunda síntesis

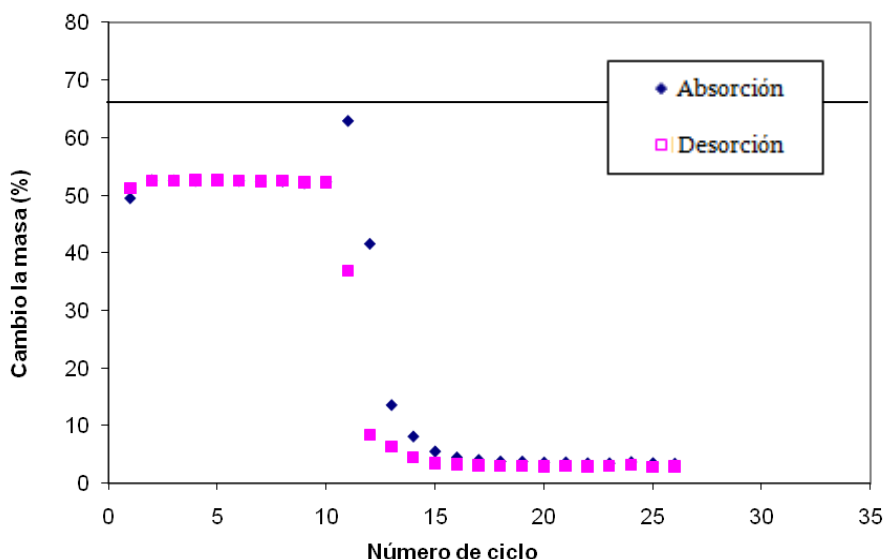


Figura 5.9: Seguimiento de la captura de CO₂ (% en masa) con la realización de los 35 ciclos absorción/desorción del experimento 3/E2.

El comportamiento observado es muy similar al observado en el caso anterior. En el momento que se introduce SO₂ en el sistema, el material aumenta su masa pero no es capaz de desorber el SO₂ capturado y pierde la capacidad de captura.

De nuevo se puede comprobar que el cambio debido a la absorción de CO₂ es idéntico al experimento 1 hasta el ciclo número 11 que se ve drásticamente afectado por el SO₂, que provoca una brusca disminución de su capacidad de captura de CO₂, hasta anularla.

Finalmente se mostrarán los resultados obtenidos con el último experimento, el experimento 4. Recordamos que éste no se basaba en realizar ciclos sino en mantener el flujo de CO₂ y al mismo tiempo enfriar hasta temperatura ambiente para mantener el material carbonatado y poder así realizar su estudio con MEB y difracción de rayos X.

Experimento 4/E1

El último experimento muestra cómo el material se comporta cuando enfriamos hasta temperatura ambiente pero manteniendo el flujo de CO₂. En el gráfico de la figura 5.10 se puede apreciar que la masa de la

muestra (color negro) es constante hasta el minuto 780. Desde este momento entra flujo de CO₂ (color azul) y la masa de la muestra aumenta debido a la carbonatación. Una vez el material es carbonatado, manteniendo constante el flujo de CO₂, se enfría la muestra hasta temperatura ambiente. En este caso el material no se descarbonata, si no que mantiene su masa constante hasta bajar la temperatura totalmente. Inicialmente el material tiene una captura aproximada de un 49 %, similar al análisis de ciclos del material con el experimento 2/E1.

El experimento se ha realizado sin presencia de vapor de agua porque se preveía que al bajar la temperatura, condensaría agua que influiría en el resultado de la masa de la muestra ocultando así su comportamiento. En la figura 5.10 se muestra el diagrama de la evolución de la masa de la muestra en función del tiempo y el flujo de los gases.

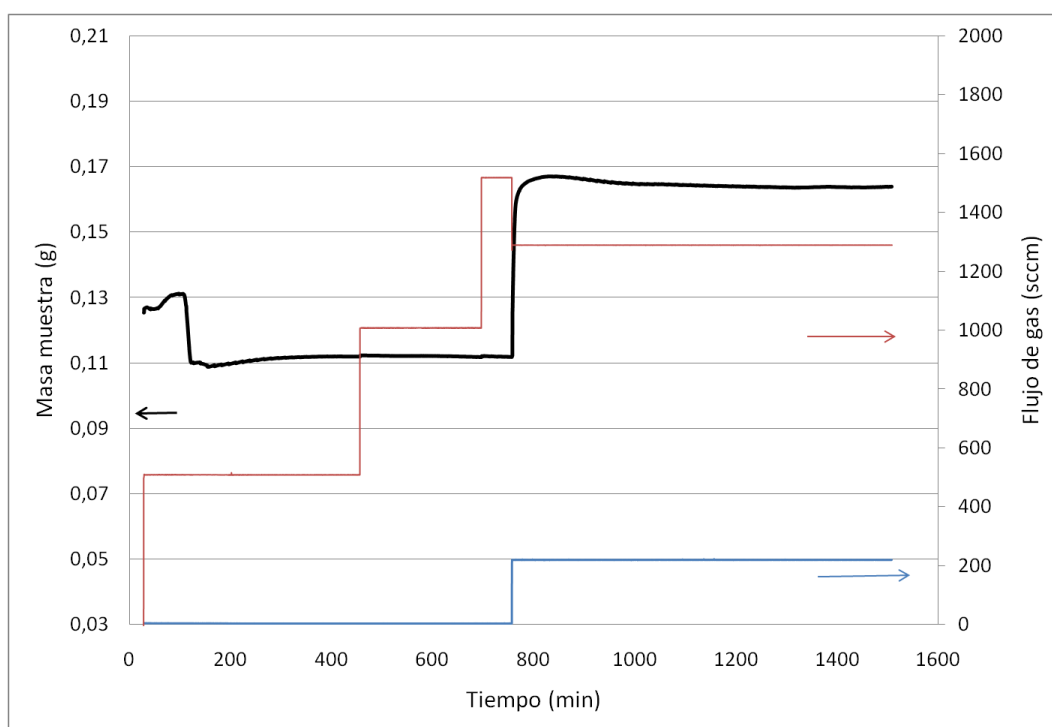


Figura 5.10: Diagrama del comportamiento en el experimento 4/E1, (calentamiento y en flujo de CO₂ enfriar hasta temperatura ambiente).

Experimento 4/E2

Se ha utilizado de nuevo el mismo experimento para la síntesis 2, es decir, calentar hasta 750°C manteniendo un flujo constante de CO₂ y enfriar con el mismo flujo hasta temperatura ambiente. Se recuerda que este experimento ha sido realizado con la intención de analizar a posteriori la microestructura con MEB y las fases con difracción de rayos X.

Para finalizar este apartado, se muestran a continuación unas gráficas resumen de los diferentes análisis realizados con microbalanza con el fin de comparar los diferentes comportamientos observados entre experimentos y síntesis a lo largo de todo el apartado.

Resumen

En la Figura 5.11 se muestra el comportamiento de los tres experimentos realizados superpuestos en un mismo gráfico con el fin de comparar los comportamientos del material en función de las condiciones seleccionadas.

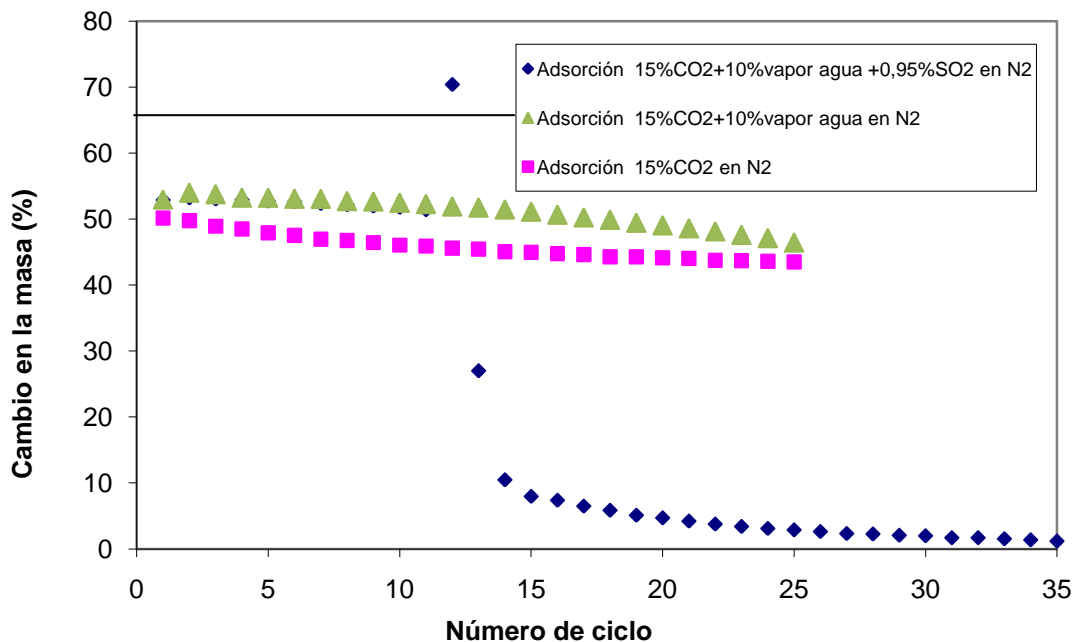


Figura 5.11: Resumen de los resultados obtenidos en las condiciones estudiadas en el material.

Sin presencia de agua el material pierde ligeramente capacidad de captura respecto al experimento realizado en presencia. La presencia de SO₂ bloquea la captura de CO₂ anulando así las propiedades deseadas en el material.

En la figura 5.12 se muestra la comparación de las dos síntesis en los experimentos realizados sin presencia de agua.

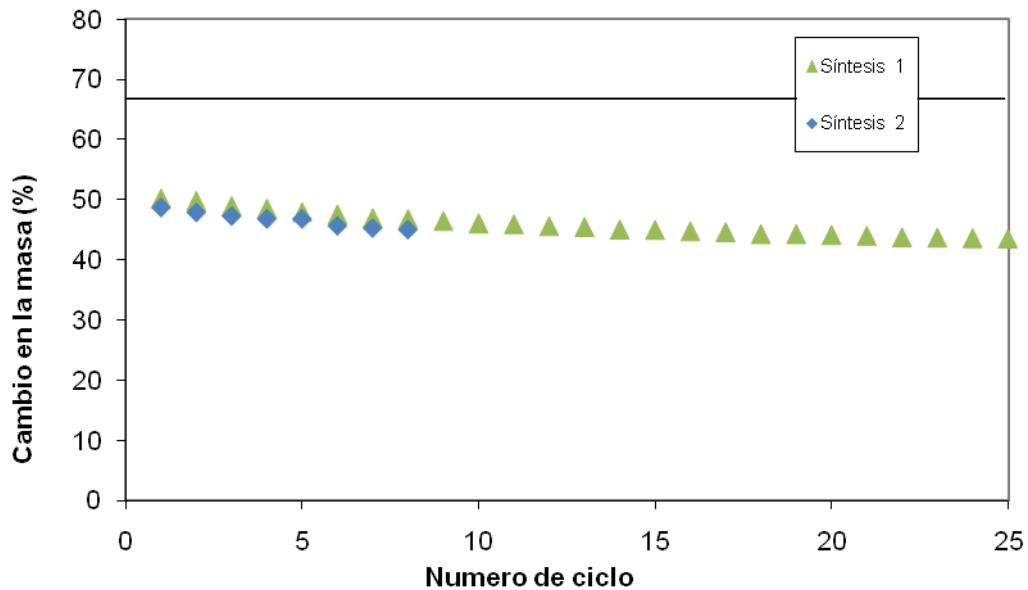


Figura 5.12: Comparación de los resultados obtenidos en las dos síntesis sin presencia de vapor de agua (experimentos 2/E1 y 2/E2).

Se puede observar, que ambos resultados son reproducibles y muestran comportamientos y capturas similares.

A continuación se muestra en la figura 5.13 la comparación de los resultados obtenidos en las dos síntesis en presencia de vapor de agua.

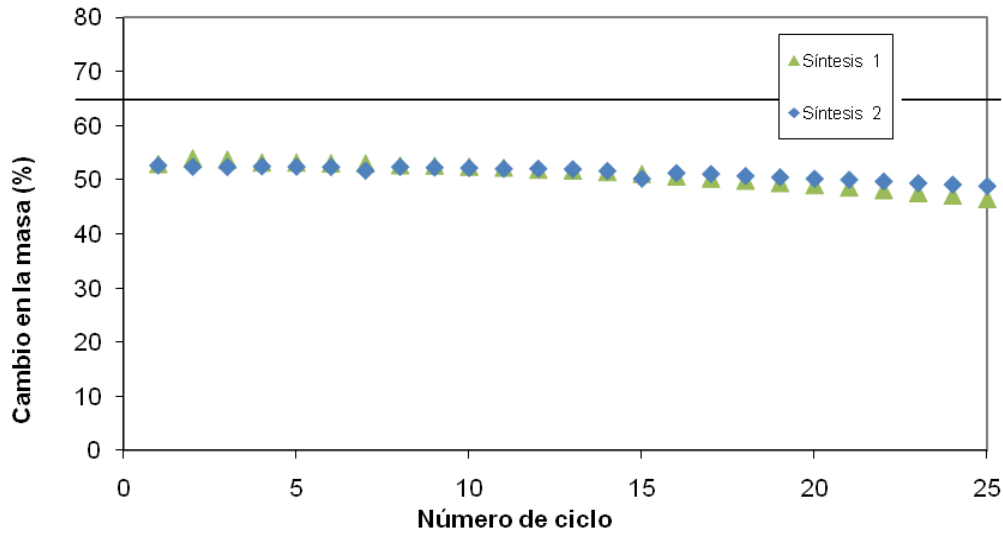


Figura 5.13: Comparación de los resultados obtenidos en las dos síntesis en presencia de vapor de agua (experimentos 1/E1 y 1/E2).

Se puede observar de nuevo que los resultados entre ambas síntesis son muy similares y por lo tanto dan reproducibilidad a la metodología de síntesis del material. Finalmente se muestra en la figura 5.14, la comparación de los resultados en flujo de SO₂ en las dos síntesis.

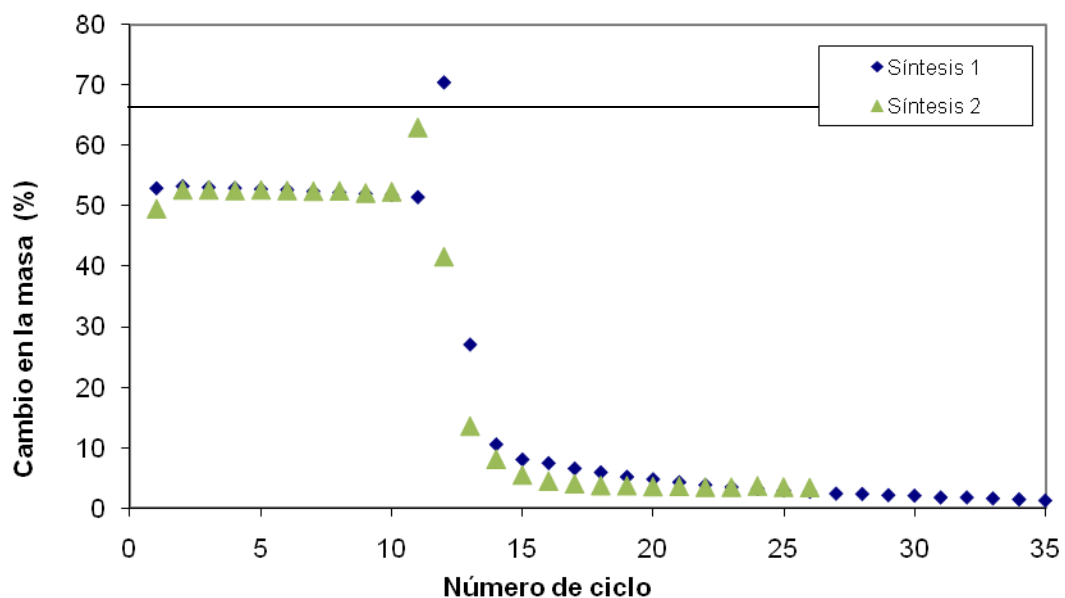


Figura 5.14: Comparación entre las dos síntesis con los experimentos 3/E1 y 3/E2. Absorción en 15vol. % CO₂, 10 vol. % vapor de agua y 0,95 vol. % SO₂ en N₂

En resumen, el mejor comportamiento corresponde con presencia de agua. Este hecho es característico de estos tipos de materiales. Según la literatura [20], experimentos realizados de forma similar también dan como mejor comportamiento la presencia de agua. No se sabe con exactitud cual es el motivo, seguramente la presencia de agua provoca una sinergia con el material que le provoca aumentar su área superficial o forma una textura diferente aunque no existen experimentos precisos que concluyan esta teoría. Para sacar alguna conclusión sería preciso realizar algún experimento químico más asociado a análisis químico inorgánico.

Se puede observar que la presencia de SO₂ anula la capacidad de captura del material y la realización de los ciclos produce un descenso progresivo de la capacidad de captura de CO₂ del material. La metodología de síntesis es reproducible.

5.3 ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA CON MEB.

El objetivo de este apartado es analizar con un microscopio electrónico de barrido (MEB) la microestructura del material y observar el tamaño de partícula del material respecto al patrón (CaO Sigma Aldrich®). El equipo utilizado ha sido el MEB Jeol JSM-6300® equipado con EDS (Energy Dispersive XRay Spectroscopy).

Las muestras han sido recubiertas con una capa de oro mediante *sputtering* para crear una superficie conductora ya que el material es una cerámica y es aislante.

Todas las imágenes que se han obtenido han sido capturadas con un voltaje de 20 KV y con 15000 aumentos. De esta manera la barra de tamaño (1 μm) es igual en todas las fotografías para comparar directamente los tamaños de grano así como la textura superficial del material.

En la Figura 5.15 se destaca la diferencia entre el tamaño de grano de la muestra patrón (CaO) con el del material sintetizado. Se puede decir

que el material sintetizado posee un tamaño de grano bastante menor que el CaO puro. Esta información se puede complementar con los datos del área superficial BET obtenidos en la tabla 5.1 donde también se aprecia la diferencia entre el patrón y el material ya sintetizado.

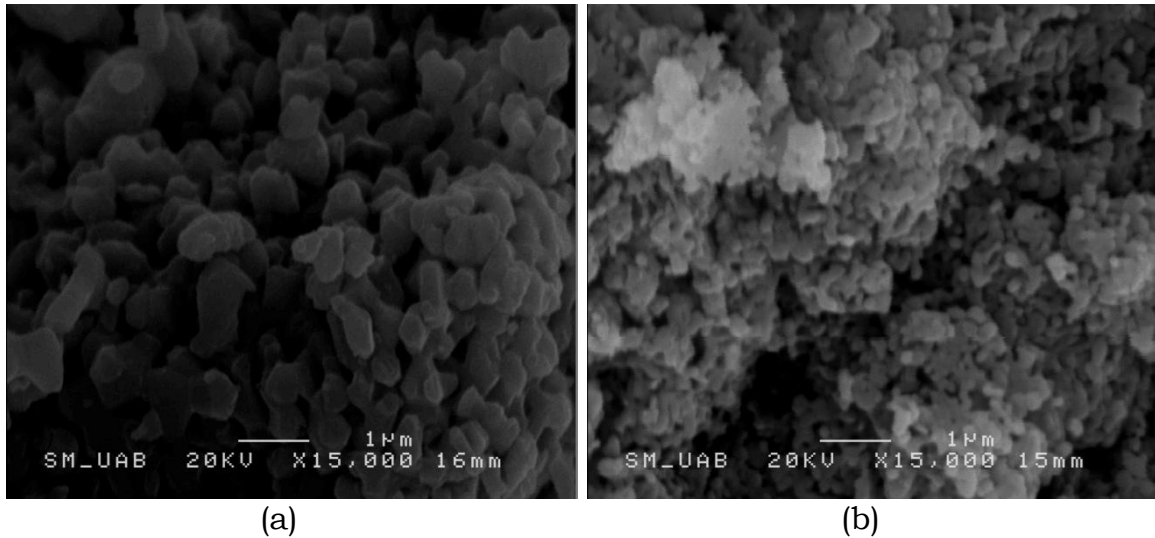


Figura 5.15 Microestructura de las muestras: a) CaO patrón, b) material sintetizado

A continuación en las Figuras 5.16a-b se muestran los mapas elementales obtenidos de las microfotografías mostradas anteriormente con el EDS del microscopio. En el espectro de la muestra de CaO puro patrón, existe la presencia de Ca, O y, también la presencia de restos o trazas de Mg. Hay que decir que también existe carbono en la muestra que puede haber aparecido como consecuencia de la reacción entre la muestra y el CO₂ atmosférico, o simplemente como contaminación superficial.

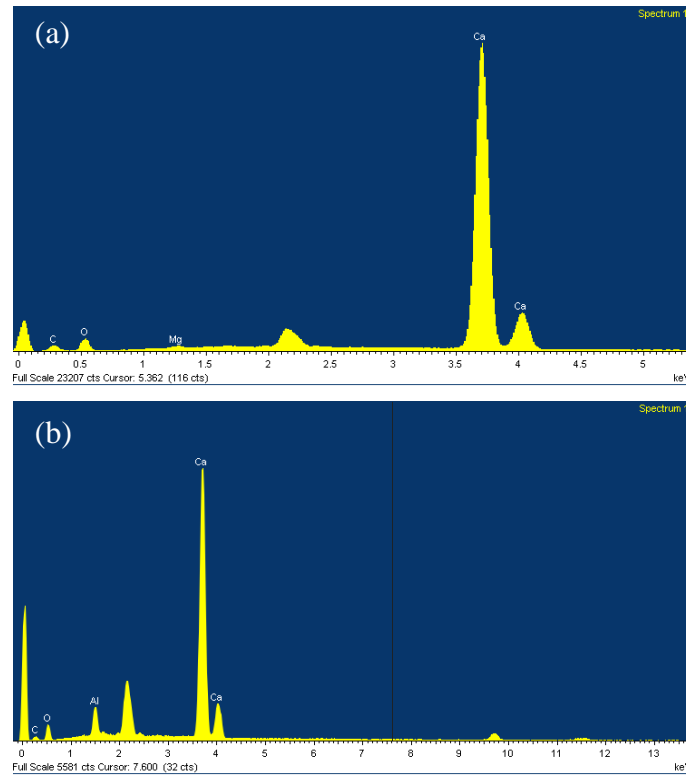


Figura 5.16 (a) Espectro EDS de la imagen a) mostrada en la Figura anterior 5.15, (b) Espectro EDS de la imagen b) mostrada en la Figura anterior 5.15.

Posiblemente existe una parte de Ca(OH)_2 que es el compuesto estable de calcio a temperaturas bajas. En el material sintetizado se observa la presencia de aluminio que, intuitivamente, está ausente en el precursor de CaO . A continuación se muestran en las figuras 5.17a-d las microestructuras de las muestras después de haber realizado los ciclos tanto con vapor de agua como sin él así como el efecto de los ciclos en presencia de SO_2 en un 0,95% vol.

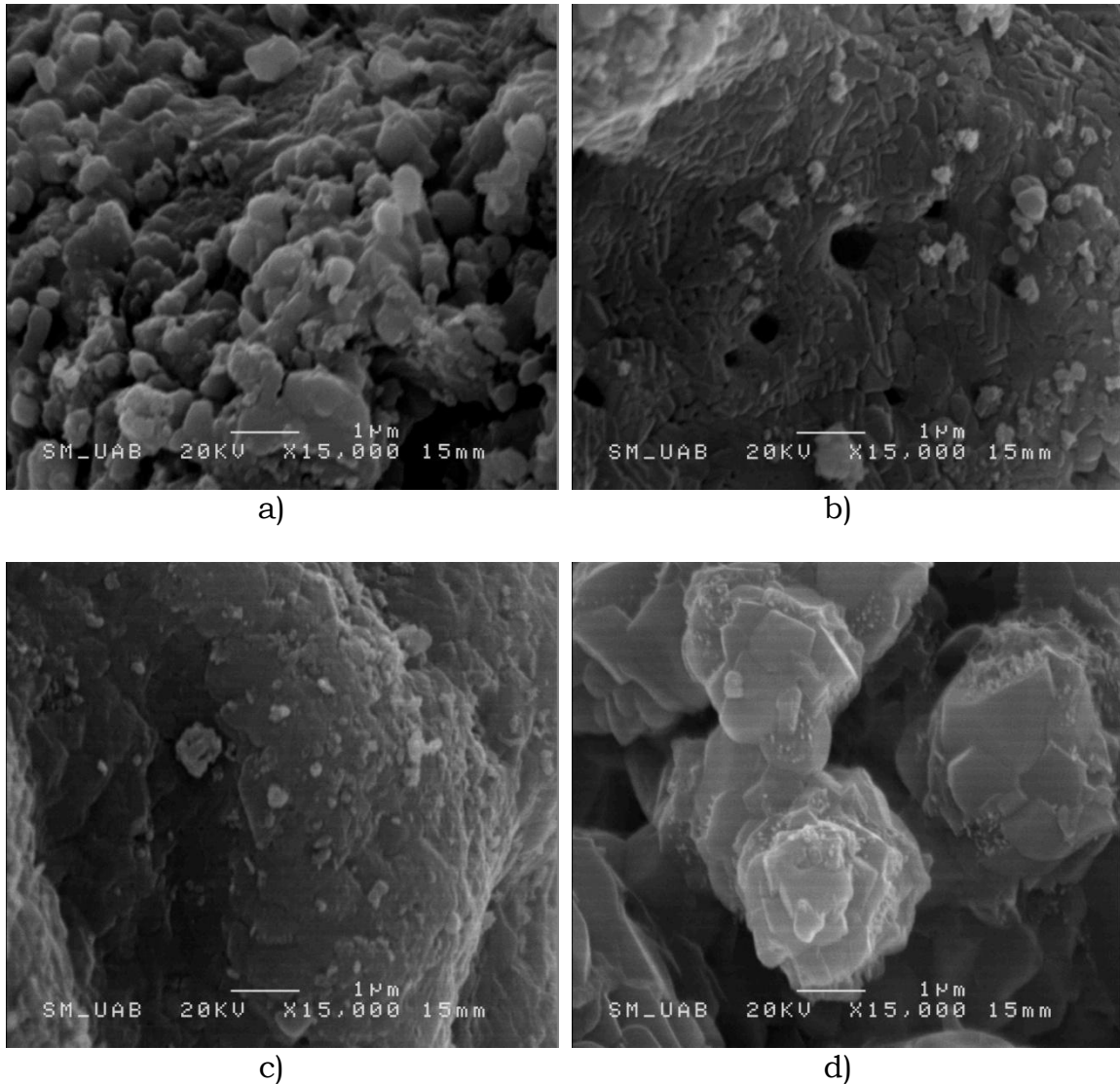


Figura 5.17 Microfotografías de las muestras: a) Enfriamiento hasta temperatura ambiente b) Muestra después de 25 ciclos con vapor de agua, c) Muestra después de 25 ciclos sin vapor de agua d) Muestra después de 25 en presencia de SO₂ 0,95 % vol.

Las imágenes muestran una gran diferencia en cuanto a la microestructura de las muestras c) y d) respecto a las imágenes del material sintetizado mostradas en la figura 5.15-b. Se observa que el material ha cambiado totalmente la microestructura y se ha sinterizado masivamente obstruyendo los microporos. En la figura b) además se observan macroporos. Estos son los resultantes del movimiento de los microporos debido al sinterizado del CaO. Por lo tanto, los ciclos

interfieren claramente en la microestructura del material, explicando de esta manera el comportamiento de disminución de captura. Recordamos que la barra de tamaño es igual en todas las fotografías.

En la imagen d) Se observa claramente la formación de capas de material que identificaremos posteriormente. La microestructura del material es similar a los casos anteriores. Han desaparecido los granos y se ha sinterizado la superficie además de la presencia de zonas donde existe una acumulación de capas de un material, probablemente CaSO₄. Para comentar los resultados composicionales, se mostrará una tabla resumen donde se reflejan las composiciones proporcionadas por el EDS de las fotografías obtenidas.

Tabla 5.3 Composición de las fotografías obtenidas (% masa).¹

Elemento	O	Al	Ca	S
CaO patrón	24,7	0	63,3	0
Mat Sintesis 1	32,4	4,9	59,7	0
Experimento 1/E1	37,3	5,7	52,7	0
Experimento 2/E1	34,2	4,2	54,6	0
Experimento 4/E1	39,2	3,2	35,6	0
Experimento 4/E2	29,9	1,7	47,0	0
Experimento 1/E2	21,1	5,4	55,0	0
Experimento 2/E2	25,0	4,3	49,0	0
Experimento 3/E2	30,1	1,6	29,2	23,0

¹ La suma de los porcentajes en ningún caso es del 100% debido a que han sido eliminados los datos de C y Au (del sputtering)

Las composiciones de las otras muestras son comparables excepto la última, en la que claramente se ve la presencia de azufre.

El azufre ha contaminado la muestra y claramente ha formado un compuesto de azufre que ha envenenado el material. En esa misma

muestra se observa también el gran aumento de la cantidad de oxígeno. Se comprobarán las fases mediante difracción de rayos X.

Para complementar la información proporcionada por esta técnica, se muestra en la tabla 5.4 el área superficial BET, el volumen de poro y el diámetro medio de poro de las muestras patrón, los materiales sintetizados y después de haber realizado los ciclos de captura de CO₂.

Tabla 5.4 Área BET, volumen de poro y diámetro medio de poro de las muestras patrón, material sintetizado y después de los experimentos de captura de CO₂.

Propiedad	Patrón	Material	Material+ ciclos
Área BET(m ² /g)	4,2	10,4	4,9
Volumen poro (cm ³ /g)	0,01	0,07	0,16
Diámetro medio poro (nm)	12,2	28,2	39,0

Como se puede observar, los ciclos de captura de CO₂ hacen disminuir el área superficial del material y aumentar el volumen de poro y el diámetro medio de poro, por lo que se puede afirmar que se forma un sinterizado de CaO que minimiza la presencia de microporos a favor de la formación de macroporos que le hace disminuir la capacidad de captura de CO₂.

5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Tal como se describió en las técnicas experimentales, la difracción de rayos X (XRD) es una técnica muy potente para identificar las fases presentes en materiales cristalinos. En este caso, principalmente se busca identificar las fases en la muestra del material sintetizado y comparar los resultados con los obtenidos después de haber realizado los ciclos de captura.

Los resultados en Figuras 5.18-5.23 muestran en color negro el difractograma obtenido de cada muestra. En diferentes colores,

mostrados en la leyenda de cada difractograma, se identifican los picos de las fases correspondientes a la base de datos (PDF). En cada figura se puede comprobar el color con cada fase.

En primer lugar se mostrará el difractograma del material sintetizado. Junto con éste se mostrará el difractograma del CaO comercial del cual se ha partido como precursor para sintetizar el material. Seguidamente se mostrarán los difractogramas de los materiales que se han experimentado en la captura con agua y sin agua (experimentos 1 y 2). También se incluirá un análisis de la muestra expuesta a ciclos con presencia de SO₂ (experimento 3) y, finalmente, el resultado del material que fue enfriado hasta temperatura ambiente en flujo de CO₂ (experimento 4).

Como se ha comentado se partirá del difractograma del CaO comercial utilizado como precursor del material. Como muestra la Figura 5.18, el material de partida es CaO con presencia de Ca(OH)₂.

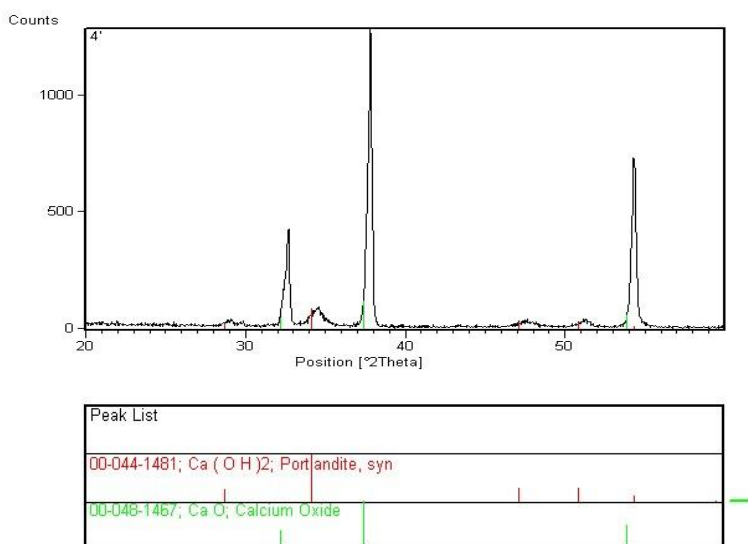
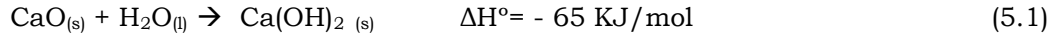


Figura 5.18 Difractograma del CaO comercial utilizado como precursor del material.

El Ca(OH)₂ se ha formado con casi toda seguridad debido a que las partículas de CaO han reaccionado con partículas de vapor de agua presentes en la atmósfera dando lugar a la reacción:



A continuación en la Figura 5.19 se muestra el difractograma del material de la primera síntesis. Como se observa, las fases que se esperaba de CaO y de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ están presentes. También está presente la fase de Ca(OH)₂. De nuevo la estabilidad de este compuesto le hace estar presente en el material ya sintetizado.

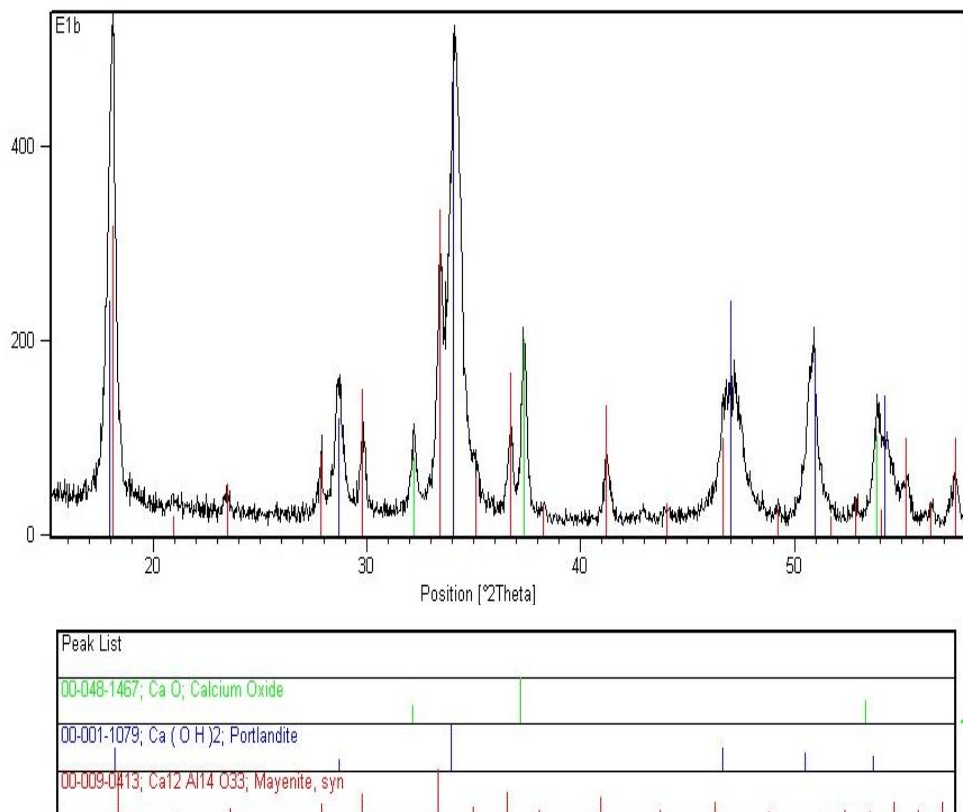


Figura 5.19 Difractograma correspondiente al material sintetizado.

Como se puede observar las fases presentes en el material sintetizado son las teóricas (CaO, Ca₁₂Al₁₄O₃₃) además de la presencia de nuevo de Ca(OH)₂.

A continuación se muestran los resultados del análisis de rayos X del material en el experimento 1, en Figura 5.20.

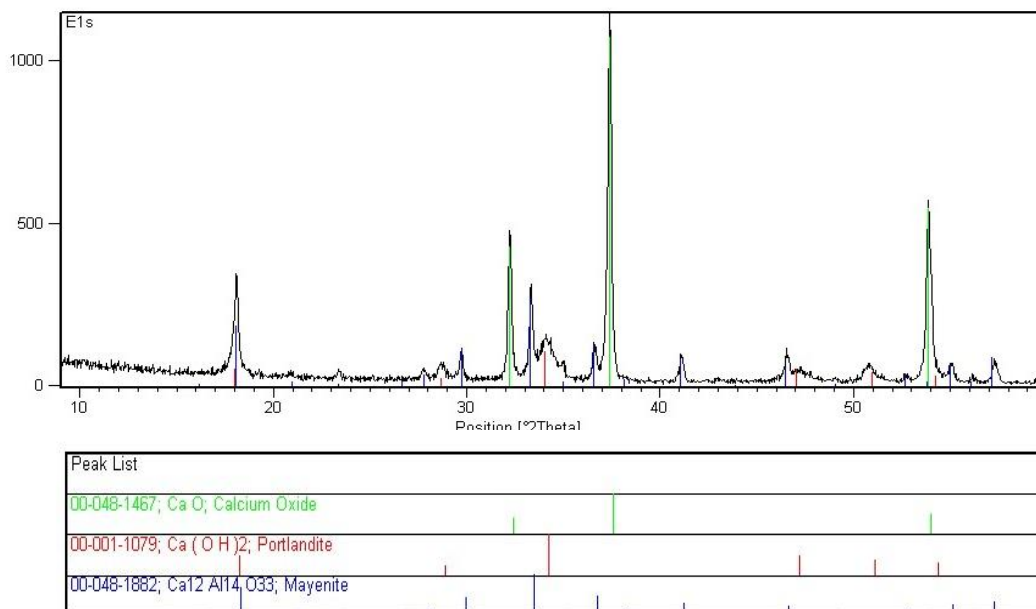


Figura 5.20 Difractograma correspondiente a la muestra de la primera síntesis después de 25 ciclos con presencia de agua

Los resultados muestran que después de 25 ciclos en presencia de agua, las fases que están en el material siguen siendo las mismas que en el material de partida. Este hecho es una buena noticia ya que eso significa que el material es capaz de regenerarse después de las capturas y no formar nuevas fases que provoquen un comportamiento diferente y no permita una absorción/desorción efectiva del CO₂.

A continuación en la Figura 5.21 se muestra el difractograma en el experimento 2. En este caso podemos observar prácticamente lo mismo que en el caso anterior. Aunque el material no se comporta tan óptimamente como con presencia de agua, las fases presentes siguen siendo las fases teóricas previstas en el material.

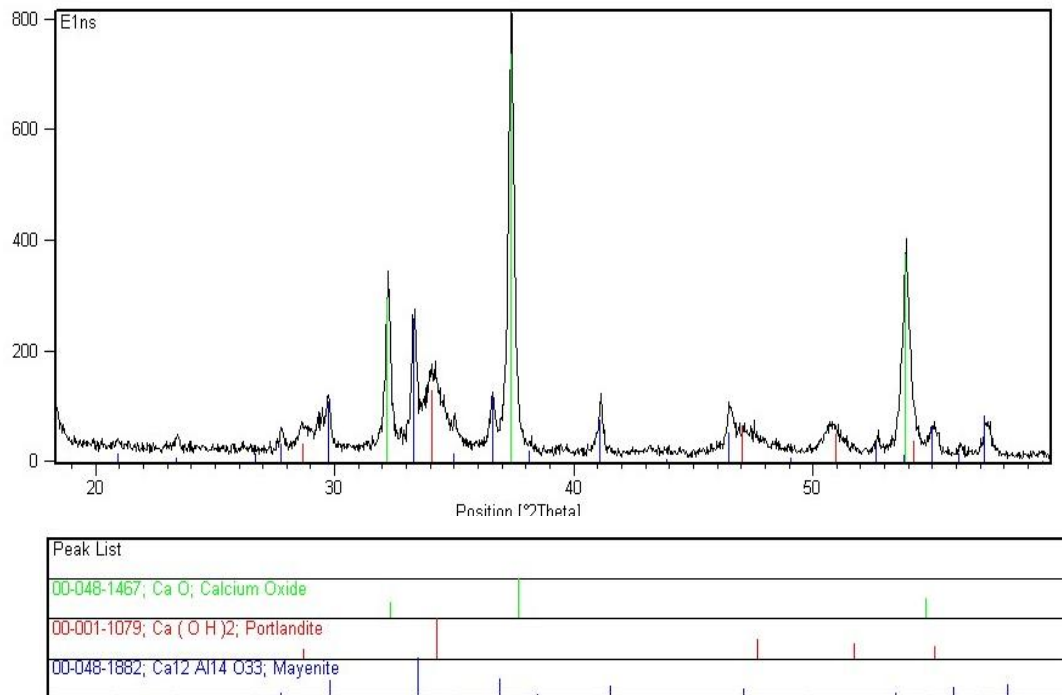


Figura 5.21 Difractograma correspondiente al material después de 25 ciclos sin presencia de agua.

De la misma manera el material es regenerable y no forma fases nuevas. Por lo tanto el mejor comportamiento en captura no se le atribuye a ninguna diferencia en cuanto a la composición química sino a la textura y superficie del material.

A continuación se muestran los resultados del análisis XRD correspondientes al experimento 3, es decir, muestras ensayadas en presencia de SO₂.

Los resultados se muestran en la Figura 5.22. Los resultados de este apartado son muy interesantes. Como se puede observar, la presencia de SO₂, que hemos visto por el análisis en la microbalanza que anula el efecto capturador del material, hace aparecer una nueva fase que se forma en la superficie e inhibe la absorción de CO₂.

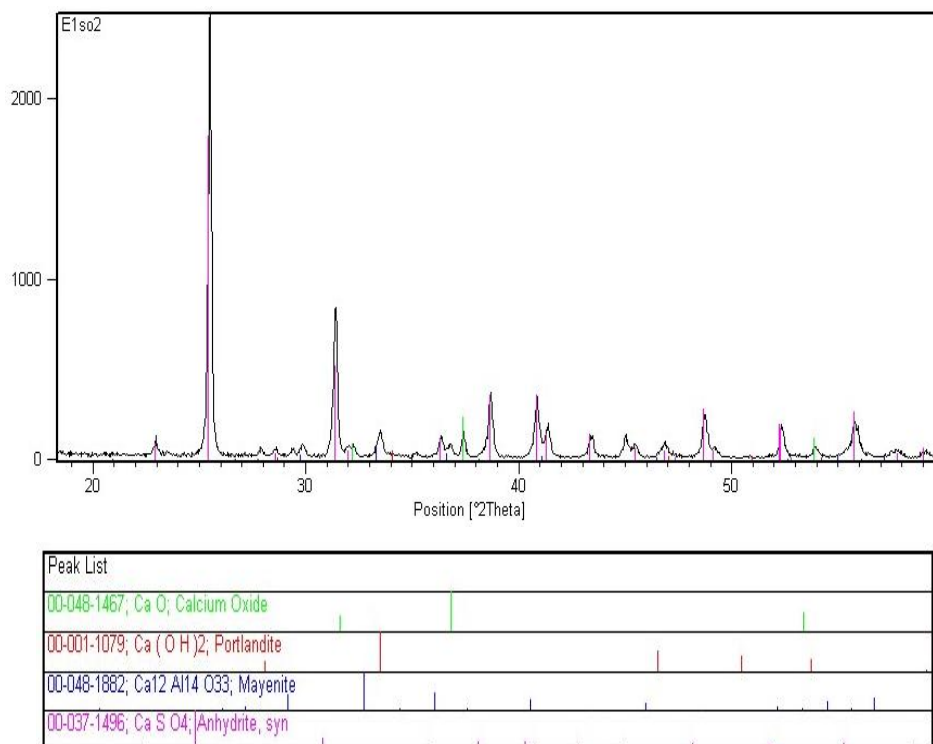


Figura 5.22 Difractograma correspondiente a la muestra de la primera síntesis después de 35 ciclos en presencia de SO₂.

Se trata de la fase CaSO₄. Esta fase tal y como se observa en la micrografía de la figura 5.17-d, se va depositando en forma de capas obstruyendo los microporos responsables de la captura y anulando la capacidad de captura del material. Las otras fases presentes anteriormente siguen apareciendo.

Finalmente, se muestra a continuación los resultados XRD para la caracterización del material en el momento de la absorción (experimento 4). En este caso, el objetivo de este apartado es analizar las fases presentes en el momento de la captura. Para ello, como ya se ha comentado anteriormente, se enfrió el material en presencia de CO₂ para tener el material carbonatado a temperatura ambiente y poder analizarlo.

El resultado, como era de esperar, muestra la presencia de las fases iniciales del material pero con una disminución de la cantidad de CaO a favor de un compuesto creado de la carbonatación, el CaCO₃, mostrado en color rosa en el difractograma correspondiente, en Figura 5.23. Por

lo tanto la reacción esperada es la que se da a altas temperaturas entre el CaO y el CO₂.

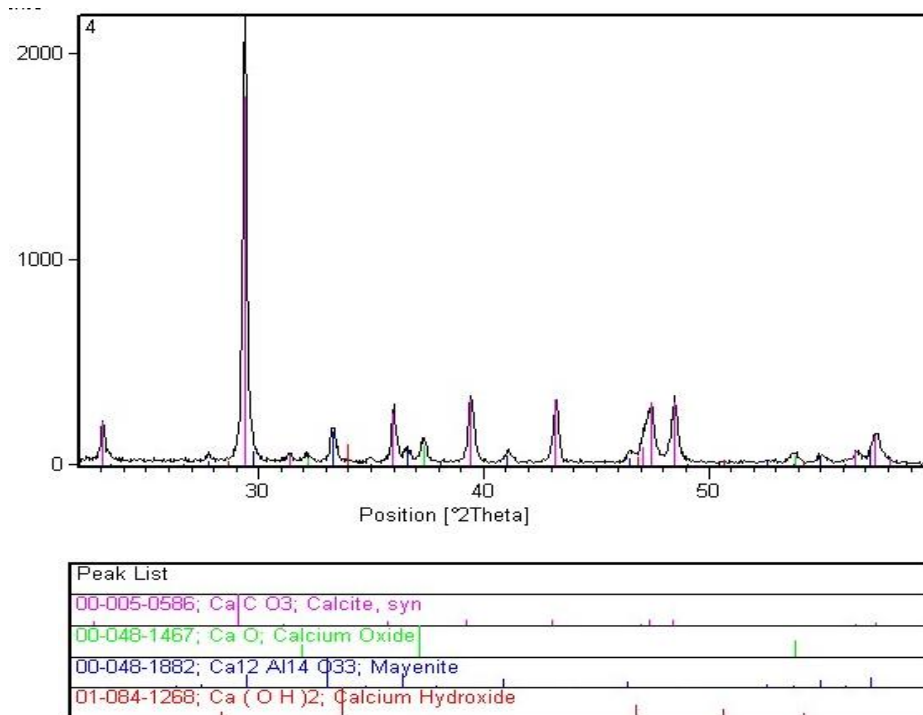


Figura 5.23 Difractograma del material de la primera síntesis bajo enfriamiento con flujo de CO₂.

En la figura 5.23 se puede apreciar la formación del compuesto de CaCO₃. En estos casos, la cantidad de fase de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ y CaO son muy bajas a favor de la creación de la fase CaCO₃, por lo que el material se ha carbonatado casi en su totalidad. Hay que comentar que las intensidades relativas no tienen por qué especificar un análisis cuantitativo. En este caso, la difracción permite identificar las diferentes fases. La intensidad depende de varios factores pero si los picos de una fase respecto a otra difieren en diferentes experimentos realizados en las mismas condiciones, se puede atribuir a la concentración de fase por lo tanto dar una idea, aunque no completamente precisa, de la cantidad de fase presente en la muestra.

6. COSTE E IMPACTO AMBIENTAL

En este capítulo se va a realizar una breve síntesis del coste asociado al material y una breve especulación en cuanto al impacto ambiental que es capaz de causar.

Como ya se ha comentado en la introducción del todo el proceso, el paso más costoso es sin duda el de la captura. Evidentemente si el material es eficiente y es capaz de tener un buen comportamiento, el hecho de capturar un gas efecto invernadero sería un buen punto de arranque ya que contrarrestaría en parte las posibles emisiones creadas para producir en sí el material. Pero el hecho de colocar un sistema de captura hace bajar la potencia de salida de la central y hace encarecer sensiblemente el precio del KWh [19]. Se estima que los costes de producción de electricidad se encarecería entre 0,01 y 0,05 c€/Kwh dependiendo del combustible y la tecnología utilizada. Ésta cifra supone aproximadamente un 30% del precio del KWh. Ésta cifra es hoy día un gran impedimento para la instalación de estas tecnologías en las plantas eléctricas. Es por este motivo que se están diseñando métodos nuevos y más eficientes para rebajar el precio de las tecnologías y posibilitar la implantación de las mismas. De todas formas para obtener datos más detallados y fiables necesitaríamos hacer un ACV. El análisis del ciclo de vida (ACV) es una metodología empleada en el estudio del ciclo de vida de un producto y de su proceso de producción. Con el auge del ecodiseño, este enfoque ha ido integrando con más frecuencia diferentes criterios y parámetros de evaluación del impacto ambiental.

El análisis del ciclo de vida (ACV) es una herramienta que se usa para evaluar el impacto potencial sobre el ambiente de un producto, proceso o actividad a lo largo de todo su ciclo de vida mediante la cuantificación del uso de recursos ("entradas" como energía, materias primas, agua) y emisiones ambientales ("salidas" al aire, agua y suelo) asociados con el sistema que se está evaluando.

El Análisis del ciclo de vida de un producto típico tiene en cuenta el suministro de las materias primas necesarias para fabricarlo, transporte de materias primas, la fabricación de intermedios y, por último, el propio producto, incluyendo envase, la utilización del producto y los residuos generados por su uso.

El ciclo de vida de un producto o una actividad está formado por dos tipos de sistemas, que revisten un interés especial para los evaluadores ambientales. Los estudios de ACV se realizan con la finalidad de responder a determinadas preguntas, y son esas preguntas las que conforman el diseño del estudio. Una de estas preguntas podría ser: ¿Qué diferencia existe entre el posible impacto ambiental de un producto nuevo y otros productos ya existentes en el mercado?

El ACV no es una evaluación de riesgo y esto se debe a que ACV no tiene en cuenta la exposición, que es un factor esencial para evaluar el riesgo. El ACV cuantifica las emisiones, pero el impacto real de esas emisiones depende de cuándo, dónde y cómo se liberen en el ambiente. ACV es una de las herramientas con las que se cuenta para evaluar los productos, envases y procesos. Las otras herramientas se comentan en otras secciones y entre ellas figuran:

- Evaluación de riesgos ambientales
- Gestión de riesgos para el ambiente
- Análisis de riesgo comparativo
- Análisis del impacto socioeconómico

Aunque no se haga un análisis a fondo es interesante comparar ciertos valores aproximados, en comparación con algún otro material de captura. En este caso se comparará con óxido de calcio natural con nuestro material. El objetivo es discernir sobre los costes de captura en función del rendimiento de los dos materiales. En la figura siguiente se muestra una tabla resumen de los principales costes de captura así como el precio por tonelada del material.

Tabla 6.1 Comparación de costes entre el material CaO natural y el material sintetizado.¹ Precio de obtención del material.² Ciclos a los que el material se desactiva a la mitad [21].

	Precio (\$/Tn) ¹	N (1/2) ²	Captura inicial (%)	Tn CO ₂ /Tn material	\$/Tn CO ₂ capturado
CaO natural	230	13	40	387	0,594
CaO material	2000	70	54	2746	0,728

Como vemos, el precio de síntesis es mucho mayor al de la obtención del material natural. En cambio, ofrece una disminución mucho menos brusca de la captura llegando a la mitad de la capacidad de captura a los 70 ciclos. Valor grande en comparación con los 13 del material natural. El material sintetizado posee mayor capacidad de captura por unidad de material. La parte en contra, es quizás, el precio por tonelada de CO₂ capturado, donde es más alto en el material sintetizado por lo que puede ser un impedimento en cuanto a la instalación a nivel industrial.

A parte de todo esto es interesante plantearse preguntas como: qué hacer con todo el CO₂ capturado, ¿a donde va ese CO₂?. A continuación se presenta una breve respuesta a estas preguntas.

Actualmente se estima que, en todo el mundo, es probable que haya un potencial técnico de cómo mínimo 2000 Gt de capacidad de almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas; sin embargo podría incrementarse ese potencial para el almacenamiento geológico en formaciones salinas, pero las estimaciones del límite superior no son seguras debido a la falta de información y de una metodología acordada. Los cálculos de los modelos para la capacidad de almacenamiento de CO₂ en los océanos indican que esta capacidad podría ser del orden de miles de Gt de CO₂, dependiendo del nivel asumido de estabilización en la atmósfera y de limitaciones ambientales como el cambio del pH del océano. La medida en que la carbonatación

mineral podrá utilizarse no puede determinarse en este momento, ya que depende de la cantidad de reservas de silicatos que pueden ser técnicamente explotadas, actualmente desconocida, y de cuestiones ambientales como el volumen de desechos de productos.

Es probable que el potencial técnico del almacenamiento geológico sea suficiente para abarcar el extremo superior del punto máximo de la función del potencial económico, pero, en determinadas regiones, es posible que éste no sea el caso. La incertidumbre en estas estimaciones de potencial económico es significativa. Para que la CCS (Carbon capture and Storage) alcance ese potencial económico, sería necesario instalar varios cientos y miles de sistemas de captación de dióxido de carbono durante el próximo siglo y que cada uno de ellos captara entre 1 y 5 Mt de CO₂ al año. Todavía faltan métodos capaces de estimar las cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero reducidas, evitadas o eliminadas de la atmósfera. Mientras que una tonelada de CO₂ almacenada de forma permanente ofrece las mismas ventajas que una tonelada de CO₂ no emitida, una tonelada de CO₂ almacenada de forma temporal proporciona muchos menos beneficios. Los métodos actualmente disponibles para los inventarios nacionales sobre las emisiones de gases de efecto invernadero, podrían adaptarse para integrar los sistemas de captura y almacenamiento de CO₂. Sin embargo, todavía quedan algunas cuestiones por resolver mediante desarrollo de políticas adecuadas. No obstante, uno de los aspectos más importantes de la captura y almacenamiento de CO₂, es el desarrollo y la aplicación de métodos para estimar y notificar las cantidades en que las emisiones de gases de efecto invernadero son reducidas, evitadas o eliminadas de la atmósfera. Esto requiere:

Realizar estimaciones e informes sobre las emisiones actuales para los inventarios nacionales sobre gases de efecto invernadero. Inscribir la captura y almacenamiento de CO₂ en el marco de acuerdos internacionales destinados a limitar las emisiones netas. Ante la ausencia de acuerdos internacionales, no queda claro si las diversas

formas de captura y almacenamiento de CO₂ serán tratadas como reducción de emisiones o como eliminación de las emisiones de la atmósfera.

La técnica de la captura y almacenamiento de CO₂ se diferencia claramente y en muchos aspectos del secuestro de CO₂ en sumideros biológicos de carbón (bosques, suelo, etc.), a la vez que las diferentes formas de captura y almacenamiento se diferencian claramente las unas de las otras. Esta diferencia debería reflejarse en todos los sistemas que contabilizan las reducciones netas de gases de efecto invernadero. En los últimos diez años, la tecnología de captura y almacenamiento del carbono ha avanzado enormemente; a pesar de las vicisitudes a que se ha visto sometida. La reducción de emisiones puede conseguirse mediante la eficiencia energética o el cambio de las fuentes de energía renovable y nuclear. La captura y almacenamiento de carbono cumplan estas áreas de investigación. Conceptualmente, estas estrategias son semejantes a la reducción de SO₂, NO_x, partículas y otros contaminantes de las emisiones. Una gran diferencia, sin embargo, es que el volumen de CO₂ generado es mucho más grande que en las otras emisiones. Algunas oportunidades futuras en la captura del CO₂ pueden provenir de la producción de los combustibles base hidrógeno, tales como el gas natural, carbón y biomasa. El subproducto obtenido, CO₂ será relativamente puro y el coste incremental de la captura del carbono será relativamente bajo. El hidrógeno puede usarse en celdas de combustible de baja temperatura y en otras tecnologías de combustible base hidrógeno; aunque hay algunos costos mayores en el desarrollo del mercado y la infraestructura para estos combustibles. ¿Qué se puede hacer con las grandes cantidades de CO₂ capturado?

Su uso comercial sería ideal, pero, aplicaciones a gran escala están limitadas. La mayoría de los procesos químicos usan CO₂ y éstos requieren cantidades relativamente pequeñas, están en el orden de millones de toneladas, en tanto que los combustibles fósiles producen billones de toneladas. Estos procesos son principalmente aplicados en

la alimentación, bebidas, envasado de productos, refrigeración, sector textil y tratamientos de aguas residuales. Alternativamente, grandes cantidades de CO₂ capturado pueden almacenarse en formaciones geológicas y en el fondo del océano aunque fuera de Europa, ya que ésta no aprueba su almacenamiento en mares ni océanos.

Los sumideros geológicos para el CO₂ incluyen formaciones salinas muy profundas, la utilización de los pozos petroleros vacíos y de gases tan dispersos por todo el mundo y pueden ser utilizados para estos fines. Todas estas posibilidades de almacenamiento pueden contener varios cientos de miles de Gt de carbono.

No olvidemos que este material está pensado para trabajar en una central térmica, recurso de la cual utiliza no es infinito ni eterno. Los recursos naturales fósiles algún día se acabaran, y tal como se comentó en la introducción, la idea es obtener energía lo más limpia posibles de los combustibles fósiles hasta tener tecnología suficiente para abastecer la demanda energética a partir de fuentes renovables.

El impacto ambiental creado por el material puede ser muy variables en función de la eficiencia obtenida por el mismo, de tal manera que de todos los procesos de captura existentes y por desarrollar, la captura postcombustión es una de las que mejor futuro se espera y además las tecnologías utilizadas en este tipo de sistemas son menos costosas económicamente que otras como por ejemplo tecnologías oxicomcombustión [19], pero ningún material es eficiente 100 %, y por lo tanto no es posible reducir al 100 % la emisión de CO₂.

De todas formas existe bastante información sobre comparación de tecnologías de captura pero dentro de la tecnología postcombustión, la más utilizada es la MEA, la cual ya se utiliza industrialmente desde hace décadas.

Partiendo de la base que estas centrales ya existen, y que funcionan desde hace décadas, el impacto ambiental más notorio que se realizaría con este tipo de sistemas sería en remodelar o instalar el sistema de captura adecuado y apropiado a la salida del reactor de combustión, instaurar un sistema de transporte desde la central hasta el lugar de reinyección, con lo cual el transporte emitiría CO₂ rebajando así la eficiencia global del sistema o por vía gasoducto. Finalmente instaurar un sistema de reinyección bajo tierra con los costes asociados a ello y la contaminación provocada al fabricar los equipos de inyección.

Otra parte importante es pensar que el material está basado en CaO y Al(NO₃)₃, con lo cual éste se han de extraer de algún sitio. Existen minas naturales de CaO, de las cuales se extraería el mineral (dolomita) como materia prima del material causando así la contaminación típica que se puede provocar en una cantera o en una mina como partículas en suspensión, emisiones de CO₂ por transporte, impacto visual, impacto sobre algunas especies animales y vegetales, agotamiento de recursos naturales etc. En cuanto al aluminio es muy abundante en la corteza terrestre pero en forma de silicatos y otros minerales. Por lo tanto éste se ha de fabricar normalmente con ácido nítrico concentrado pudiendo provocar los problemas de gestión de ácidos.

7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

De este trabajo, es posible extraer las ideas más importantes resultantes de la investigación y experimentación realizada.

- La demanda energética masiva que existe hoy día está propiciando un gran aumento de las emisiones de gases del tipo CO₂, NO_x, SO_x, provocando así el llamado Efecto Invernadero y en consecuencia un Cambio Climático. El Efecto Invernadero ya está causando efectos negativos en la Tierra, tanto en la climatología como en los ecosistemas.
- Hasta que no exista una tecnología adecuada y eficiente en energías renovables que permita atender a toda la demanda energética existente, es necesario tratar de utilizar los combustibles fósiles de una manera responsable y la que se utilice, sea lo más limpia posible.
- Con el objetivo de minimizar los efectos del CO₂ proveniente de la combustión de fuentes fósiles, es necesario crear sistemas de captura eficientes que sean capaces de secuestrar CO₂ del corriente de gases para no liberarlo directamente a la atmósfera. Ningún sistema actual es perfecto.
- El material estudiado trabaja a altas temperaturas, aprovechando la termodinámica de las reacciones de absorción/desorción del CO₂ con el óxido cálcico. De ésta manera es ideal pensar en una aplicación donde por ejemplo se coloque el material en la salida de un reactor de una central térmica donde las temperaturas son elevadas.
- El área superficial es importante en cuanto a la velocidad y cantidad de carbonatación y descarbonatación. Se ha realizado diferentes medidas de área superficial del material utilizando diferentes procedimientos térmicos así como la formación de *pellets*.

El material de mayor área superficial es el de diámetros de partícula de entre 500 y 750 μm . formado con *pellets*.

- El material optimizado captura inicialmente un 53% en peso aproximadamente. Uno de los inconvenientes es que el material expuesto a ciclos de absorción/desorción va perdiendo eficacia a medida que se realizan ciclos. Parece ser que se forman capas de sinterizado importante que obstruyen los microporos y no permite capturar la misma cantidad de CO₂ que en ciclo anterior.
- Se han realizado diferentes análisis de captura en diferentes condiciones. El material en presencia de agua se comporta mejor. Esto es una gran ventaja debida que de una combustión fósil existe la presencia de agua en el corriente de gases de salida.
- En presencia de un compuesto muy típico en la corriente de salida de un reactor, el SO₂, sobretodo en plantas térmicas de carbón, el material rápidamente se contamina por la formación de CaSO₄ y la captura de CO₂ se ve seriamente afectada envenenando así el material y haciéndolo prácticamente inútil. Por lo tanto, hay que decir que para capturar CO₂ de un corriente de gases que por algún motivo tiene presencia un gas como el SO₂, es necesario previamente eliminar este gas, sino el proceso de captura no será eficiente.
- En presencia de agua, el material se comporta mejor y ofrece mayor captura de CO₂.
- El material a temperaturas elevadas tiene una cinética de reacción muy elevada por lo que los ciclos de absorción/desorción ocurren a velocidades muy grandes permitiendo así descarbonatar lo que había capturado de forma casi instantánea.
- Teniendo una buena implantación tecnológica, y comprobando el comportamiento del material en plantas piloto y a escala industrial, el material tiene altas probabilidades que tenga un buen

rendimiento siempre y cuando se cumplan las condiciones de temperatura, composición de los gases y buen control de la calidad.

- Los materiales de las dos síntesis se comportan de una forma muy similar, por lo que se concluye que el método de síntesis utilizado es reproducible.

8. POSIBLES VIAS DE INVESTIGACIÓN

Este material, al igual que muchos otros en materia de captura, son estudiados y optimizados para estudiar cual es el comportamiento y sus posibles mejoras. Éste no es una excepción. A pesar que se conoce desde hace ya bastante tiempo que el CaO reacciona con CO₂, no son muchos los estudios realizados sobre esta clase de compuestos. Viendo las partes más débiles de éste material, sería interesante tratar de encontrar la manera o intentar desarrollar una metodología que evitara que el material pierda esa eficacia a medida que van pasando los ciclos de absorción/desorción, ó al menos minimizarla. Controlando el tamaño de poro es posible regular en cierto modo la velocidad de pérdida de eficiencia. Un tamaño de poro pequeño crea mayor área superficial de reacción y un retardo en la pérdida de eficiencia. Aún así el material acaba perdiendo la capacidad de capturar CO₂ en un número determinado de ciclos.

Otra vía de estudio puede ser la de intentar diseñar una matriz de un material diferente. En este caso se ha analizado un óxido mixto de aluminio y calcio pero por qué no intentar soportar el CaO con otra matriz que quizás le dé propiedades diferentes e provoquen un comportamiento diferente o no en la captura.

Los análisis realizados bajo presencia de SO₂ han sido realizados con una concentración del 0,95% vol. Ésta es una concentración elevada y en muchos casos la concentración real de SO₂ en una corriente de gases es menor. Por lo tanto se ha tratado el caso más desfavorable. Sería interesante tratar de determinar la mínima concentración de SO₂ que anula la capacidad de captura del material.

Los análisis realizados de capacidad de captura han sido realizados en un número de ciclos determinado. Como se ha visto, el material pierde capacidad de captura con el transcurso de los ciclos. Sería muy interesante ir más allá, y realizar más ciclos para ver cual es el

comportamiento del material después de 35 ciclos. También sería interesante determinar con exactitud las condiciones de presión y temperatura óptima, o al menos estudiar a la vez éstas variables.

Otro punto importante a comentar es que no se sabe qué ocurre si en la corriente de gases existe presencia de NO_x. Los ensayos realizados en este trabajo abarcan el comportamiento del material con flujo de CO₂, presencia de agua o sin ella y, finalmente, presencia de SO₂. Por lo tanto, sería interesante analizar que ocurre con estos tipos de gases. A parte sería interesante corroborar el motivo por el cual mediante flujo de agua el material es más eficiente y captura mayor cantidad de CO₂.

Finalmente, una puesta a punto en planta piloto o a escala semi-industrial sería un buen paso para comenzar a estudiar a gran escala, la viabilidad de este material como material de captura de CO₂ en una gran central térmica.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Bernstein, P. Bosch, O. Canziani, Z. Chen, R. Christ; 2007, Climate Change 2007, Synthesis Report; *IPCC Plenary XXVII*, 10-70
- [2] E. Christianson, Greenhouse: the 200-year story of global warming; London, 1999.67-101
- [3] R. Steeneveldt, B. Berger and T. A. Torp; 2006, CO₂ Capture and Storage Closing the Knowing–Doing Gap; *Trans IChemE*, 10-39
- [4] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P.Jaud, J. Valle, J. Amann, C. Bouallou; 2010, Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plan for CO₂ capture; *Applied Thermal Engineering*, 14-25
- [5] K. Damen, M.Troost, A. Faaij, W. Turkenburg; 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
- [6] S. Choi, J. Drese, C. Jones; 2009, Absorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources; *ChemSusChem*, 2, 796 – 854
- [7] Z. Li, N. Cai, Y. Huang; 2006, Effect of Preparation Temperature on Cyclic CO₂ Capture and Multiple Carbonation –Calcination Cycles for a New Ca-Based CO₂ Sorbent; *Ind Eng.Chem.* Vol. 45, No. 6.
- [8] <http://www.iesmat.com/img/Productos>
- [9] P. Webb and C. Orr; 1938, Analytical Methods in the fine particle technology; *Micromeritics*, 125-167.
- [10] L. Irvine; 1916, The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption, *Physical Reviews*. 8, 149–176

- [11] S. Surinyach; Apuntes de la Asignatura de Complementos de caracterización de los Materiales de la titulación de Ingeniería de Materiales UAB, 2009

- [12] N. del Valle; Apuntes de la Asignatura de Comportamiento Óptico y magnético de los materiales de la titulación de Ingeniería de Materiales UAB, 2009

- [13] E. Estop; Apuntes de la Asignatura de Cristalografía de la titulación de Ingeniería de Materiales UAB, 2009

- [14] J. Rodríguez; Apuntes de la Asignatura de Complementos de caracterización de los Materiales de la titulación de Ingeniería de Materiales UAB, 2009

- [15] Folleto técnico de la casa Microbalanza Rubotherm®, *Magnetic Suspension Balances*.

- [16] R. Pacciani, C.R. Müller, J.F. Davidson, J.S Denis, A.N. Hayhurst; 2008, How Does the Concentration of CO₂ Affect Its Uptake by a Synthetic Ca-Based Solid Sorbent?; *Wiley InterScience*, Vol. 54, No. 12, 3308-3309

- [17] Z. Li, N. Cai, Y. Huang, H. Han; 2005, Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent; *Energy and fuels, American Chemical Society*; Vol. 19, No. 4.

- [18] K. Damen, M. Troost, A. Turkenburg; 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*, 11-13

- [19] K. Damen, M. Troost, A. Turkenburg; 2006, A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part B: Chain analysis of promising CCS options, *Science Direct*, 5-6

[20] J.C. Abanades; 2002, The maximum capture efficiency of CO₂ using carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. *Chem. Eng. J.* 90, 303.

[21] J.C Abanades, E.S. Rubin, E.J. Anthony; 2004, Sorbent Cost and Performance in CO₂ Capture Systems, *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 43, 3462-3466

10. ANEXOS

El concepto de la teoría es una extensión de la llamada Isoterma de Irving Langmuir formulada en 1916 [10]. Dicha ecuación se refiere a la adsorción de moléculas gaseosas sobre una superficie sólida en función de la presión del gas a una temperatura fija, según la ecuación:

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (10.1)$$

donde θ es la cobertura fraccional de la superficie, P es la presión del gas que se adsorbe y α es una constante llamada Constante de Langmuir que depende de la energía de adsorción y la temperatura.

A partir de la ecuación (10.1) se deduce la ecuación BET principal:

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v'c} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v'c} \quad (10.2)$$

donde P y P_0 son la presión de equilibrio y de saturación, respectivamente, v es la cantidad de gas adsorbido en unidades de volumen, v' es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa en unidades de volumen y c es la constante BET, la cual depende de la temperatura de forma que:

$$c = \exp \frac{E_1 - E'}{RT} \quad (10.3)$$

donde E_1 es el calor de adsorción de la primera capa y E' es el calor de adsorción de la segunda capa y posteriores.

La ecuación (10.2) es una recta con respecto a $\phi = P/P_0$ y como tal se puede representar gráficamente como se muestra a continuación en la Figura 10.1:

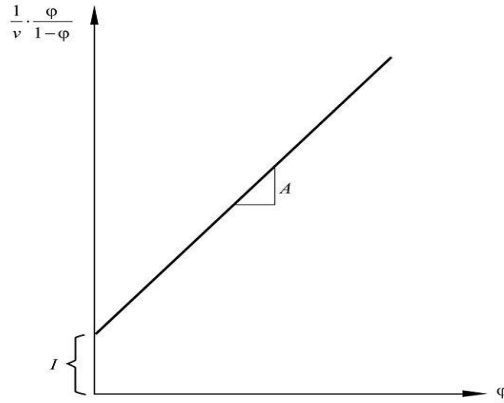


Figura 10.1: Representación de la recta que muestra información sobre A .

Del valor de la pendiente A y de la ordenada al origen I podemos deducir que:

$$v' = \frac{1}{A + I} \quad (10.4)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (10.5)$$

Finalmente reagrupamos términos, obteniendo:

$$S_{BET} = \frac{v'NS}{V} \quad (10.6)$$

donde S_{BET} es el área superficial BET, N es el número de Avogadro, S es la superficie que ocupa una molécula de gas adsorbido y V es el volumen molar del gas adsorbido.

