

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Estudio Cinético y Modelación de la Absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ para la Producción de Hidrógeno

M. A. Escobedo Bretado¹, Ma. A. González Lozano¹, V. Guzmán Velderrain², Roxana B. Pallares Sámano²,
J. Salinas Gutiérrez², V. Collins-Martínez², A. López Ortiz^{2,*}

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, Av. Veterinaria s/n, Circuito Universitario, Durango, Dgo., 34120, México.

²Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, 31109, México.

*Tel: 6144394815, fax 6144391130, mail: alejandro.lopez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

El hidrógeno como vector energético puede ser obtenido de diversas fuentes renovables y limpias. Sin embargo, el proceso convencional para producir H₂ de alta pureza (98 %) a escala industrial (reformación catalítica) requiere de múltiples pasos, los cuales reducen la eficiencia del sistema. En la actualidad, algunos esfuerzos de investigación para producir H₂ en forma eficiente se han concentrado en la modificación de procesos convencionales mediante la remoción de CO₂ a alta temperatura ($T \geq 500$ °C). Por ejemplo; en la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC), reformación mejorada con absorción (SER) así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC), ya que estos procesos combinados con la captura de CO₂ ofrecen importantes ahorros energéticos además de que pueden ser alimentados con diversas fuentes de biocombustibles. Una parte esencial de estos nuevos sistemas es el uso de un absorbente sólido de CO₂. Entre los absorbentes que pueden ser utilizados a alta temperatura destaca el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) por su gran capacidad de captura y estabilidad térmica. Debido a estas características el presente trabajo experimental tiene como objetivo estudiar y modelar la cinética de absorción de CO₂ del Li₄SiO₄ en un rango de temperatura de 550 – 650 °C. Los resultados de velocidades iniciales de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ fueron consistentes con la dependencia de una reacción de primer orden respecto a la concentración de CO₂, la energía de activación aparente de la reacción sólido-gas (22.5 Kcal/mol) es aproximadamente igual a la energía de activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) lo cual sugiere que la resistencia por la reacción superficial determina la velocidad de reacción global.

Palabras clave: Estudio Cinético, Captura de CO₂, Li₄SiO₄, Producción de Hidrógeno.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Abreviaturas

b	coeficiente estequiométrico de la reacción (1)
C_{Ao}	concentración inicial de reactivo gaseoso, mol/cm ³
C_{So}	concentración inicial del reactivo sólido, mol
D'_{eA}	coeficiente de difusión efectiva del gas cm ² /s
D_g	coeficiente de difusión entre las capas de los granos, cm ² /s
Ea_d	Energía de activación difusional, Kcal/mol
Ea	Energía de activación para la reacción superficial, Kcal/mol
k	Constante de velocidad de reacción, cm ³ /s
km_A	coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre el seno del gas y la superficie exterior sólida, cm ³ /s
k_s	Constante de velocidad de reacción para el sólido, cm ³ /s
M	Masa de reactivo sólido, mg
M/M_o	Relación de masa durante la reacción (adimensional)
M_f	Masa final de reactivo sólido, mg
M_o	Masa inicial de reactivo sólido, mg
n	Exponente que describe el orden de reacción
R	Constante de los gases ideales, Kcal/mol K
r	Radio transiente de partícula, cm
R'	Diámetro promedio de partícula, cm
r_A	Velocidad de reacción inicial (s ⁻¹)
S_g	Resistencia de difusión a través de la capa de reacción, s ⁻¹
S_m	Resistencia por transferencia de masa externa, s ⁻¹
S_r	Resistencia por reacción química, s ⁻¹
T	Temperatura absoluta, K
t	Tiempo de reacción, s
X	Conversión fraccional del reactivo sólido, adimensional
y_{CO2}	Fracción mol de CO ₂

Símbolos Griegos

ρ_s	Densidad molar del sólido, mol/cm ³
ε	Porosidad (adimensional)
τ	Espesor de la partícula, cm

1. Introducción

El uso de hidrocarburos como fuerza motriz para el desarrollo tecnológico ha tenido un notable incremento a partir de la producción comercial de petróleo a mediados del siglo XIX. Sin embargo, este consumo ha emitido grandes cantidades de carbón a la atmósfera en forma de dióxido de carbono (CO_2). Estudios recientes indican que el incremento en la concentración de este gas en la atmósfera está enlazado directamente al efecto invernadero antropogénico el cual provoca el cambio climático [1].

Actualmente se ha hecho énfasis en remover el CO_2 de los gases de descarga producidos en los procesos para generar energía y fijarlos desde su fuente como en la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC, Integrated gasification combined cycle) [2], [3], [4], reformación mejorada con absorción (SER, Sorption Enhanced Reforming) [5], [6], [7], [8] así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) [9], [10], [11].

Estos procesos operan a temperaturas $\geq 600\text{ }^\circ\text{C}$ por lo cual no es posible utilizar adsorbentes como la monoetanolamina debido a que estas aminas trabajan a temperatura $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ [12], [13], [14], [15], [16]. Por esta razón se requiere de un material que sea capaz de remover CO_2 a alta temperatura $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$, que posea una alta capacidad de absorción a baja presión parcial de CO_2 , presente una adecuada cinética de absorción/regeneración, alta selectividad en presencia de vapor de agua y una apropiada resistencia mecánica y estabilidad térmica durante repetidos ciclos de absorción-regeneración [17].

Entre los absorbentes sólidos que operan a temperaturas $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra el óxido de calcio (CaO), el cual presenta una alta capacidad de absorción. Sin embargo, su estabilidad térmica tras ciclos de absorción/regeneración se ve afectada drásticamente por efectos de sinterización. También se encuentran otros materiales a base de calcio como la huntita y dolomita descarboxatadas, los cuales contienen óxido de magnesio que bajo esta aplicación funciona como un estabilizador térmico. Sin embargo, estos materiales a base de calcio presentan una elevada temperatura de regeneración ($T > 900\text{ }^\circ\text{C}$), además de que el MgO contenido en éstos es inerte a la absorción de CO_2 a las temperaturas de trabajo [18].

Entre los absorbentes sintéticos se encuentra el Na_2ZrO_3 , el cual exhibe una rápida cinética de carbonatación y gran estabilidad térmica [19]. Mientras que entre los absorbentes a base de litio destaca el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) con una rápida cinética y alta capacidad de absorción de CO_2 acompañada de una adecuada estabilidad térmica [20]. Debido a lo anterior, el objetivo de este trabajo es estudiar y modelar la cinética de absorción de CO_2 del Li_4SiO_4 en un rango de temperatura de $550 - 650\text{ }^\circ\text{C}$, establecer los parámetros cinéticos como orden de reacción, constante

de velocidad, energía de activación aparente, energía de activación intrínseca y establecer el paso determinante de la reacción (RDS, rate determining step).

2. Base de la Modelación Cinética

2.1. Captura de CO₂ por el Li₄SiO₄

Para determinar los rangos de temperatura y concentración para la evaluación cinética de absorción de CO₂ se generó una gráfica de presión parcial de CO₂ (P_{CO2}) contra temperatura de reacción entre el CO₂ y Li₄SiO₄ utilizando el software HSC Chemistry 7.1 [22] y ésta se presenta en la Figura 1.

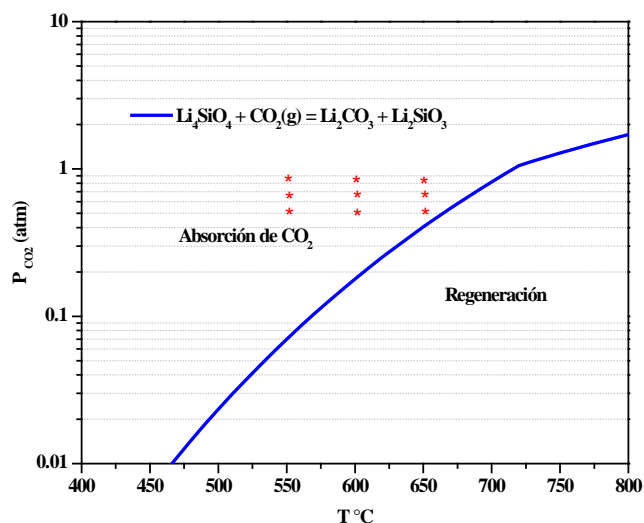


Figura 1. Equilibrio de la Absorción de CO₂ del Li₄SiO₄ en Función de la P_{CO2} vs T

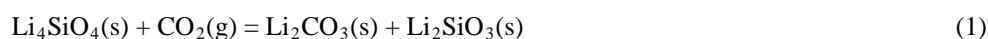
Estos cálculos indican que para estudiar la cinética de carbonatación es necesario establecer las condiciones de presión parcial de CO₂ por arriba de la línea de equilibrio, mientras que por debajo de ésta línea es posible regenerar el absorbente con la consecuente liberación de CO₂. Por lo tanto de acuerdo con los resultados de la Figura 1, se establecieron las siguientes condiciones para el estudio cinético, P_{CO2} = 0.5, 0.65, 0.8 y T = 550, 600 y 650 °C.

La capacidad del Li₄SiO₄ como absorbente de CO₂ fue evaluada por termogravimetría (TGA por sus siglas en inglés), en una microbalanza analítica TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer. Las condiciones experimentales para realizar esta evaluación por TGA fueron: 550, 600 y 650 °C para la absorción, en una atmósfera de 50, 65 y 80%

CO₂/Ar a un flujo de 150 cm³/min. La regeneración se llevó a cabo a 850°C bajo una atmósfera de aire a 100 cm³/min.

3.3 Modelación de la absorción de CO₂

El modelo utilizado para estudiar la reacción sólido – gas fue el modelo de núcleo decreciente ya que considera partículas con geometrías esféricas [20] y comprende los fenómenos que ocurren en la reacción de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ de acuerdo a la siguiente ecuación:



Este modelo proporciona ajustes aceptables al ser utilizado en reacciones de primer orden con respecto al reactivo gaseoso [23], [24]. De acuerdo a Ishida and Wen [25] el tiempo total para que una partícula reaccione completamente considera la suma de cada una de las resistencias individuales de acuerdo a la ecuación (2)

$$t_{total} = \frac{1}{S_m} X + \frac{1}{S_g} \left[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] + \frac{1}{S_r} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad (2)$$

Donde S_m, S_g, S_r y X están dados por:

$$S_m = \frac{3CAk_g}{aRC_{so}} = \frac{bkmACA_0}{\tau(1-\varepsilon)\rho_S} \quad (3)$$

$$S_g = \frac{6D'_A C A}{aR^2 C_{so}} = \frac{6bD_g C A_0}{r_g^2 \rho_S} \quad (4)$$

$$S_r = \frac{k_s C A C_{so}}{R_s} = \frac{bkCA_0}{r_g \rho_S} \quad (5)$$

$$X = \frac{1 - \left(\frac{M}{M_0} \right)}{1 - \left(\frac{M_f}{M_0} \right)} \quad (6)$$

Donde los términos del lado derecho representan la resistencia por transferencia de masa a través de la película externa (S_m), resistencia por reacción química (S_r), resistencia por difusión a través del producto de reacción (S_g) y (X) es la conversión fraccional.

La variable km_A representa el coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre el seno del gas y la superficie exterior sólida (cm^3/s), b es el coeficiente estequiométrico de la reacción (1), τ es el espesor de la partícula (cm), C_{Ao} es la concentración inicial de gas (mol/cm^3), ε es la porosidad de la partícula, ρ_s es la densidad molar del sólido (mol/cm^3), k_g es la constante de velocidad para la fase gas (cm^3/s), a es el número de moles del gas (marcado como A) que reaccionan con un mol del sólido (marcado como S), R' es el diámetro de la partícula (cm), C_{So} es la concentración inicial del sólido (mol), D'_{eA} es coeficiente de difusión efectiva del gas (cm^2/s), D_g es el coeficiente de difusión entre las capas de los granos (cm^2/s), r es el radio de la partícula (cm) y k_s es la constante de velocidad de la reacción para el sólido (cm^3/s).

La ecuación (2) se ajusta a cada uno de los datos experimentales de conversión (X) contra el tiempo de reacción (t), usando la sección de optimización del software Origin ver. 8.0 [26]. Este software minimiza la diferencia entre valores experimentales de tiempo (t) a una conversión dada y calcula el valor de (t) por ajuste de los parámetros de S_r , S_g y S_m .

3. Sección Experimental

3.1 Síntesis

El Li_4SiO_4 fue sintetizado por el método denominado “suspensión impregnada” [20], [21] a partir de una solución acuosa de LiNO_3 (Sigma Aldrich) y una suspensión de SiO_2 (Degussa) en una relación molar de $\text{LiNO}_3/\text{SiO}_2 = 4:1$. La muestra fue secada y posteriormente calcinada a 900°C en un horno Thermolyne F-62730 por 4 horas bajo atmósfera de aire.

3.2 Caracterización

La fase cristalográfica de los materiales obtenidos fue determinada por difracción de rayos X (DRX) mediante un difractómetro Phillips XPERTMPD con Cu ($K\alpha$). El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Inc. La morfología se estudió por difracción de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5800LV), mientras que para determinar el diámetro promedio de partícula se utilizó la técnica de dispersión cuasi-elástica de luz en un equipo marca Malvern Instruments modelo Masterziser 2000. Finalmente, la cinética de carbonatación fue estudiada mediante análisis termogravimétrico utilizando un TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer.

4 Resultados y discusión

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 2 muestra los resultados de la caracterización por DRX, donde la muestra únicamente la fase cristalina Li_4SiO_4 , este análisis indica que el método de síntesis utilizando fue el adecuado para obtener este material.

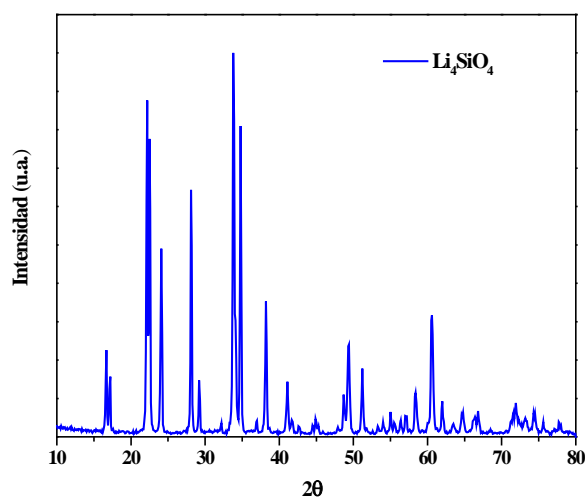


Figura 2. Fase Cristalina de la Muestra Sintetizada de Li_4SiO_4

4.2 Tamaño de Partícula y Morfología

En la Figura 3 se pueden observar las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) a diferentes magnificaciones del ortosilicato de litio en donde se distinguen partículas con un tamaño aproximado de 15 μm . Éste resultado está de acuerdo con los resultados del análisis de distribución de tamaño de partícula que se presenta en la Figura 4 en donde se muestran partículas desde 4.6 hasta 49.2 μm con un promedio de 15.7 μm .

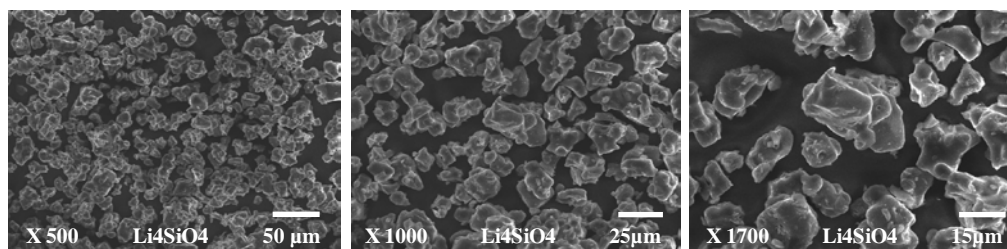


Figura 3. Micrografías de SEM de la muestra sintetizada Li_4SiO_4

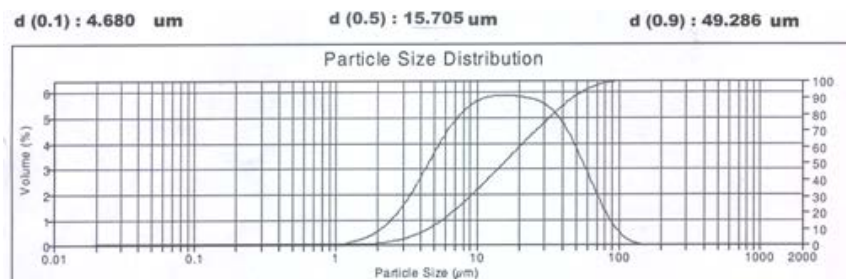


Figura 4. Distribución de Tamaño de Partícula del Li_4SiO_4

4.3 Área Superficial (BET)

El área superficial del Li_4SiO_4 sintetizado se presenta en la Figura 5 y resultado ser de $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto indica que el proceso de absorción de CO_2 puede presentar importantes problemas de difusión de gas hacia el interior y exterior de las partículas durante la reacción sólido-gas.

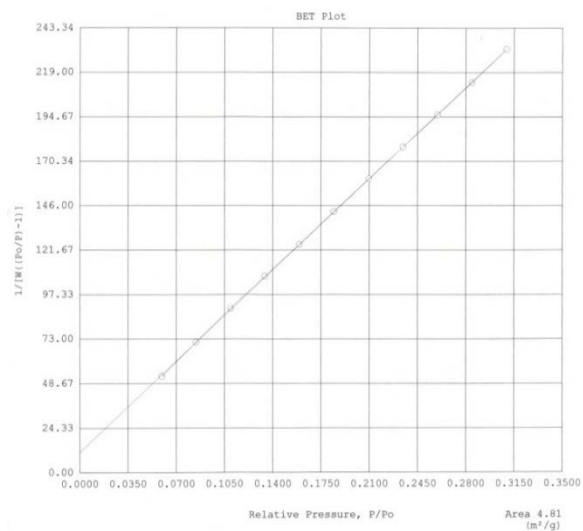


Figura 5. Área Superficial BET de la Muestra Sintetizada Li_4SiO_4

4.4 Efecto de Temperatura

Los resultados obtenidos por TGA a diferentes temperaturas muestran la gran influencia que tiene la temperatura en el rango de 550 a 650 °C sobre la cinética de absorción de CO₂ para la reacción (1) bajo una atmósfera al 80 % CO₂/Ar y 150 ml/min, estos resultados se presentan en a Figura 6.

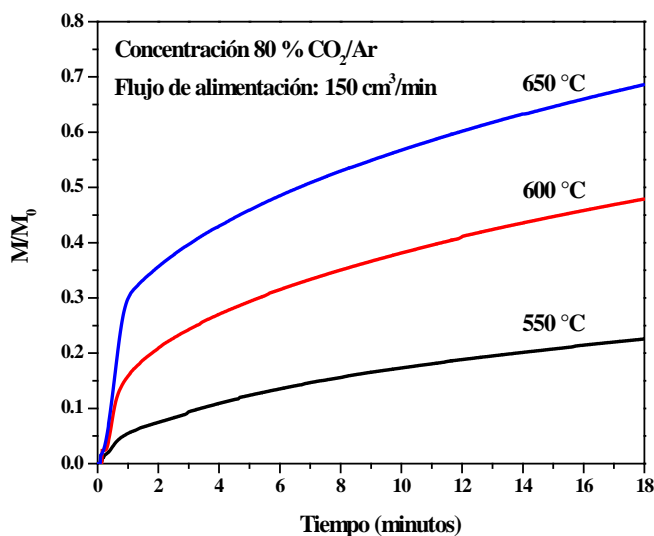


Figura 6. Efecto de la Temperatura en la Cinética de Absorción de CO₂

4.5 Efecto de la Concentración de CO₂

Para evaluar el efecto de la concentración de CO₂ se realizaron pruebas utilizando una concentración de 50, 65 y 80 % CO₂/Ar a una temperatura de 650 °C y un flujo de 150 cm³/min. Los resultados indican que la concentración de CO₂ ejerce un fuerte efecto en la velocidad de carbonatación del Li₄SiO₄ ya que ésta se incrementa significativamente con la concentración de gas como se muestra en la Figura 7. Sin embargo, a medida que avanza la formación de carbonato de litio se pueden apreciar problemas de difusión de CO₂ a través de la capa de Li₂CO₃ de acuerdo a la ley de Fick [24] ya que la velocidad de reacción disminuye ya avanzada la reacción.

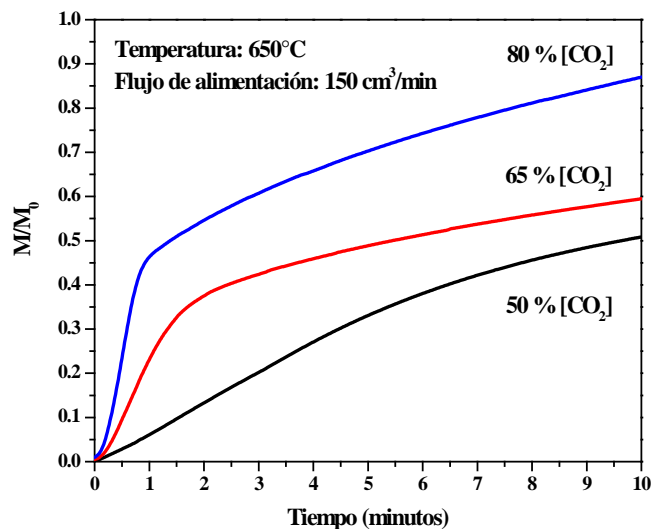


Figura 7. Efecto de la Concentración de CO_2 en la Cinética de Absorción de CO_2

4.6 Velocidad de Reacción Global

Los datos provenientes de un termograma de M/M_0 (M = masa de la muestra, M_0 = Masa inicial) contra el tiempo de reacción química son razonablemente lineales para un periodo de tiempo después de iniciar la reacción. En este periodo de tiempo el perfil de cambio de M/M_0 vs t es lineal y la pendiente de esta línea recta es proporcional a la velocidad inicial de reacción la cual fue evaluada en cada prueba de absorción de CO_2 como se muestra en la Figura 8.

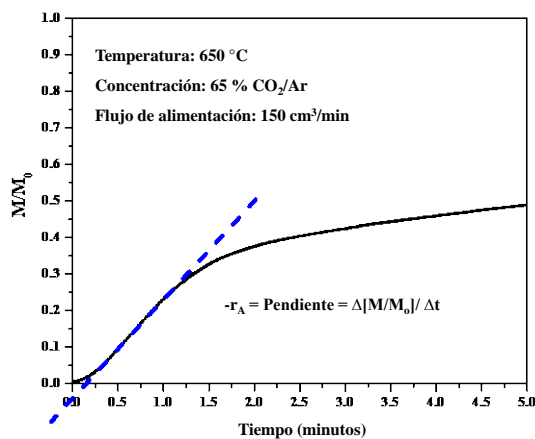


Figura 8. Método de evaluación de la velocidad inicial de reacción

Para determinar el orden global de reacción se utilizó la siguiente expresión:

$$r_A = kC_A^n \quad (7)$$

Donde k es la constante de velocidad, C_A es la concentración de CO_2 en fracción mol y n es el orden de reacción con respecto a C_A [24].

En la Figura 9 se presenta el logaritmo de la velocidad inicial contra el logaritmo de la concentración de CO_2 donde la pendiente de la regresión lineal es igual al orden de reacción con respecto a la concentración de CO_2 para las temperaturas estudiadas (550, 600 y 650 °C).

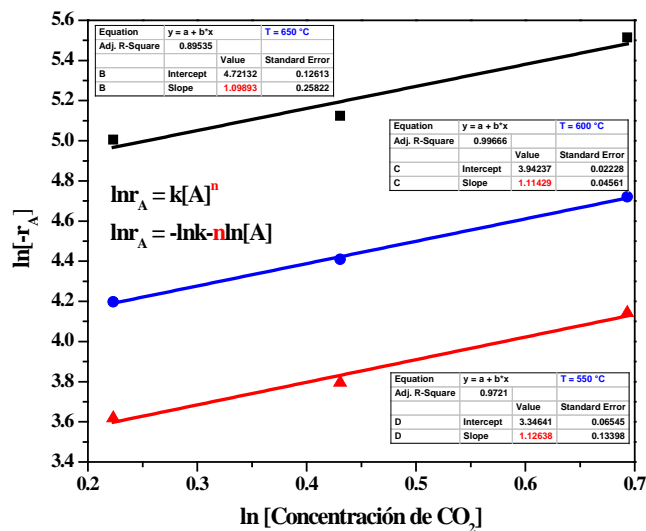


Figura 9. Orden de Reacción Global

El rango en el que se encuentran los valores correspondientes al orden de reacción varía de 1.09 a 550 °C, 1.11 a 600 °C y 1.12 a 650 °C con un promedio de 1.1 para las tres temperaturas. Los coeficientes determinados por las regresiones lineales para cada temperatura fueron muy cercanos a uno confirmando una cinética global de primer orden con respecto al gas. La desviación de 0.1 en el orden de reacción encontrada puede deberse a la variación intrínseca experimental del sistema de reacción particularmente a valores pequeños de concentración de CO_2 .

La constante de velocidad (k) fue obtenida al graficar $-r_A$ vs % CO_2 de la ecuación (7) para cada temperatura estudiada (Figura 10). Resultando una (k) de 8.5×10^{-5} (seg^{-1}) para 550 °C, 1.8×10^{-4} para 600 y 3.3×10^{-4} para 650 °C.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Los valores obtenidos de (k) confirman el fuerte efecto que presenta con la temperatura y se encuentra de acuerdo con los resultados de la Figura 5.

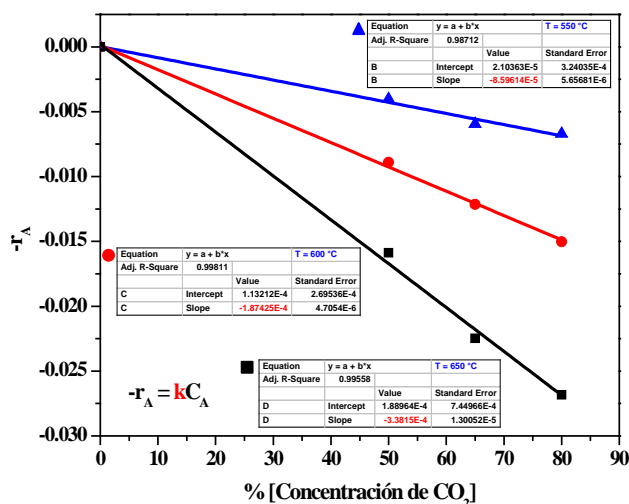


Figura 10. Constante de Reacción Global

La energía de activación aparente fue calculada a partir de la ecuación de Arrhenius, graficando $1/T$ vs $\ln k$ Figura 11. La pendiente resultante de la línea recta de esta grafica es igual a la energía de activación aparente o global de la reacción de absorción de CO_2 para el Li_4SiO_4 , resultando de 22.5 kcal/mol. Esta energía de activación es característica de la formación o destrucción de enlaces químicos, lo cual sugiere que posiblemente la reacción química este controlando el proceso de absorción ya que este valor es mayor a 20 kcal/mol [23].

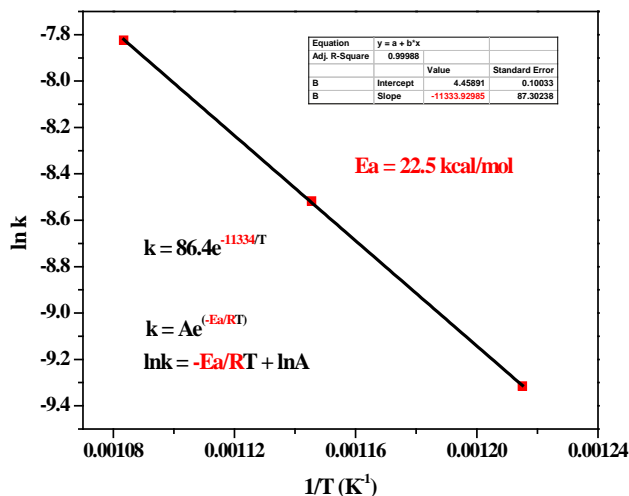


Figura 11. Energía de Activación Aparente

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

De la pendiente de la gráfica de Arrhenius la ecuación de velocidad (7) basada en las velocidades iniciales para la absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ puede ser escrita como:

$$-r_A = 86.4 \exp(-20.5/RT) y_{CO_2} \quad (8)$$

Donde r_{CO_2} tiene unidades de (s⁻¹), la energía de activación E_A en (Kcal/mol), y_{CO_2} es la fracción mol, $R = 1.987E^{-3}$ Kcal/mol*K y $T = K$.

4.7 Modelación cinética

Para ajustar el modelo de núcleo decreciente se sustituyeron los siguientes resultados en la ecuación (2): (coeficiente estequiométrico $b = 1$ de la ecuación 1), $\rho_s = 3.5$ g/mol/cm³ (densidad del Li₄SiO₄) y $r = 0.0007$ cm (radio promedio del tamaño de partícula equivalente del Li₄SiO₄).

Los resultados obtenidos de los ajustes mediante la ecuación (2) se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Valor de parámetros obtenidos S_m , S_g y S_r por optimización usando la ecuación (2)

Temp.	[CO ₂]	S_m (s ⁻¹)		S_g (s ⁻¹)		S_r (s ⁻¹)	
°C	(%)	Mejor ajuste	± Error	Mejor ajuste	± Error $\times 10^{-3}$	Mejor ajuste	± Error $\times 10^{-3}$
550	50	4.93	11.7	0.07	2.3	0.02	0.1
550	65	8.00	94.6	0.27	4.2	0.12	0.5
550	80	11.20	13.2	0.59	14.9	0.34	3
600	50	17.11	226.4	0.08	0.9	0.03	1.1
600	65	13.25	606.7	0.30	217.6	0.09	0.4
600	80	11.10	29.5	0.70	1.4	0.29	311.8
650	50	18.32	7.1	0.09	3.5	0.04	0.1
650	65	2107645	1365.9	0.38	2.8	0.13	46.5
650	80	15.82	123.4	0.80	61	0.46	268

Los parámetros con errores relativamente pequeños indican que la resistencia por difusión (S_g) como la resistencia por reacción química (S_r) juegan un rol muy importante en la determinación de la cinética, mientras que los parámetros con errores relativamente grandes (S_m), indican que los valores pueden variar en un amplio rango sin

algún cambio significativo al final del ajuste [26]. Por lo tanto, estos parámetros no contribuyen significativamente a la resistencia total de forma que la resistencia por transferencia de masa es mínima y puede ser excluida de la ecuación (2). Por ejemplo para el análisis de la muestra a 550 °C y presión parcial al 50 % de CO₂ se tomaron los mejores valores de forma que la ecuación resultante puede ser expresada como:

$$t = \frac{1}{6.9 \times 10^{10} C_A e^{(-26954/RT)}} \left(1 - (1-X)^{1/3} \right) + \frac{1}{4.6 \times 10^{10} C_A e^{(-24724/RT)}} \left(1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right) \quad (9)$$

Donde la concentración C_A está dada por la ley del gas ideal para cada prueba en unidades de mol/cm³.

Tabla 2. Valores calculados de k_s y D_g por el modelado del trabajo experimental.

Temperatura (°C)	[CO ₂] (%)	$k_s \times 10^{-2}$ (cm ³ /mol*s*cm ²)	$D_g \times 10^{-5}$ (cm ² /s)
550	50	5.58	1.86
600	50	6.54	2.31
650	50	9.78	2.76
550	65	18.21	5.28
600	65	15.54	6.48
650	65	23.57	8.78
550	80	40.86	9.28
600	80	39.33	12.24
650	80	66.36	14.85

La Figura 12 presenta la gráfica de Arrhenius generada con los valores de las constantes de velocidad intrínseca tomados de la Tabla 2, estos resultados muestran una energía de activación de 26.9 kcal/mol la cual es aproximadamente igual a la energía de activación aparente 22.5 kcal/mol. Ambas energías están asociadas con la energía necesaria para promover una reacción química ≈ 20 kcal/mol mientras que energías de activación por debajo de este valor no representan un efecto significativo en la cinética de la reacción sólido gas [23].

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

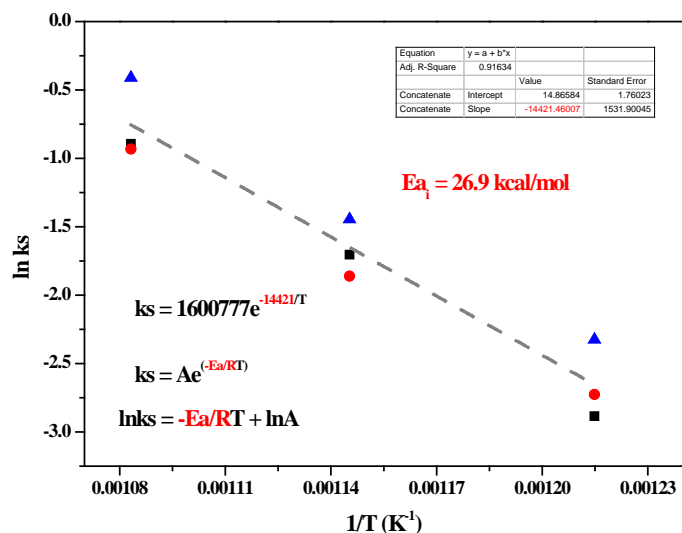


Figura 12. Energía de Activación Intrínseca

La energía de activación difusional que se obtuvo al ajustar el modelo con los datos experimentales resulto en un valor de $Ea_d = 8.1 \text{ kcal/mol}$ (Figura 13). Esta energía explica que para el proceso cinético de absorción de CO_2 por el Li_4SiO_4 la resistencia por difusión no tiene un efecto significativo debido a que se encuentra por debajo de las 20 kcal/mol que indican un fuerte efecto de esta variable [23].

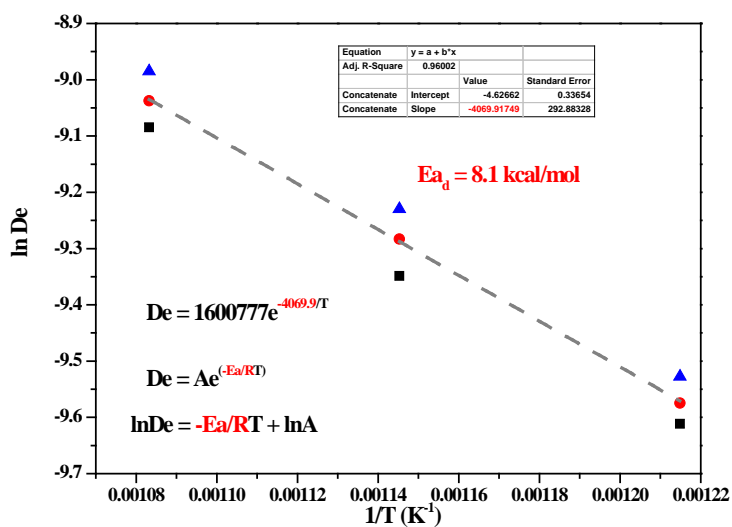


Figura 13. Energía de Activación Difusional

La Figura 14 muestra una comparación entre la curva de conversión contra el tiempo experimental y la predicción del modelo para la prueba a 550 °C y presión parcial al 50 % de CO₂ utilizando la ecuación (9).

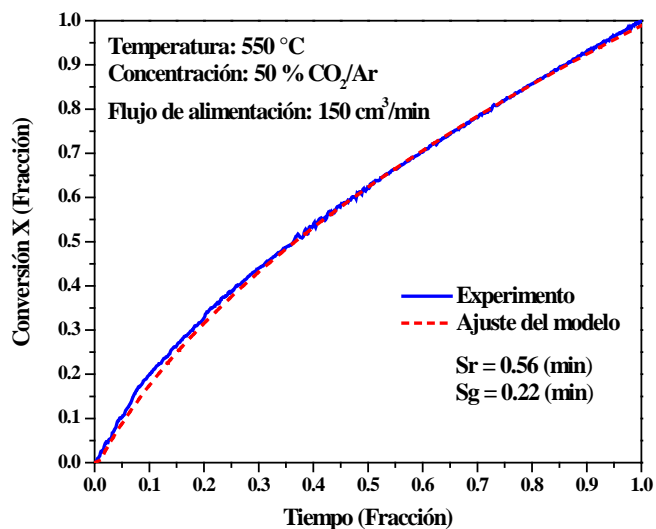


Figura 14. Comparación del Modelo con los Resultados Experimentales

En esta Figura se puede observar que el grado de predicción es bastante alto entre los valores experimentales y el modelo obtenido lo cual confirma que el modelo seleccionado (núcleo decreciente) representa de forma adecuada a los fenómenos que toman lugar en la absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄.

5 Conclusiones

Las velocidades iniciales obtenidas de los termogramas de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ fueron consistentes con la dependencia de primer orden respecto a la concentración de CO₂. La solución aproximada del modelo de núcleo decreciente describe satisfactoriamente el comportamiento de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄. Del ajuste del modelo se encuentra que la resistencia por transferencia de masa a través de la capa de frontera es despreciable. La dependencia de velocidad de reacción con respecto a la concentración del CO₂ es de primer orden y con respecto a la temperatura es función de Arrhenius. El valor de la energía de activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) es aproximadamente igual al de la energía de activación aparente (22.5 Kcal/mol) y la energía de activación difusional (8.1 Kcal/mol) confirman que la reacción química superficial es el paso que determina la velocidad de la reacción global (rate determining step) solo con una pequeña contribución del proceso difusional en un rango de temperatura de 550 – 650 °C.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Agradecimientos

Los autores agradecen al M. C. Enrique Torres, a la M.C Karla Campos y al Ing. Luis de la Torre por sus aportaciones en los resultados de DRX, SEM y BET, respectivamente. Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo en financiamiento e infraestructura.

Referencias

- [1] D. Aaron and C. Tsouris, Sep. Purif. Rev., 40, 321 (2005).
- [2] Hoffmann, Bettina Susanne, Szklo, Alexandre, Appl. Energy, 88, 3917 (2011).
- [3] Christian Kunze, Karsten Riedl, Hartmut Spliethoff, Energy 36, 1480 (2011).
- [4] C.C. Cormos, A. Padurean, P.S. Agachi, Energy Procedia, 4, 1861 (2011).
- [5] Magnus Rydén, Pedro Ramos, Fuel Process. Technol., 96, 27 (2012).
- [6] Zhongxiang Chen, Friedrich Po, John R Grace, C Jim Lim, Said Elnashaie, Andrés Mahecha-Botero, Mohammad Rakib, Yoshinori Shirasaki, Isamu Yasuda, Chem. Eng. Sci., 63, 170 (2008).
- [7] D.P. Harrison, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 6488 (2008).
- [8] Bjørnar Arstad, Joanna Prosta, Richard Blom, Chem. Eng. J., 189, 413 (2012).
- [9] Y.D. Wang, Y. Huang, D. McIlveen-Wright, N. Hewitt, P. Eames, S. Rezvani, J. McMullan, Fuel, 85, 2133 (2006).
- [10] Gabriele Discepoli, Giovanni Cinti, Umberto Desideri, Daniele Penchini, Stefania Proietti, Int. J. Greenhouse Gas Control, 9, 372 (2012).
- [11] S. Campanari, P. Chiesa, G. Manzolini, International Journal of Greenhouse Gas Technology, 4, 441 (2010).
- [12] Hari Prasad Mangalapally and Hans Hasse, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1216 (2011).
- [13] Levente L. Simon, Yannick Elias, Graeme Puxty, Yuli Artanto, Konrad Hungerbühler, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1684 (2011).
- [14] Patricia Moresa, Nicolas Scenna, Sergio Mussati, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1587 (2011).
- [15] Teeradet Supap, Raphael Idem, Paitoon Tontiwachwuthikul, Chintana Saiwan, Int. J. Greenhouse Gas Control, 3, 133 (2009).
- [16] Jochen Oexmann, Christian Hensel, Alfons Kather, Int. J. Greenhouse Gas Control, 2, 539 (2008).
- [17] M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, Fuel, 99, 154 (2012).
- [18] Laura O. Gamboa Hernández, Daniel Lardizábal Gutiérrez, Virginia Collins-Martínez and Alejandro López Ortiz, J. New Mat. Electrochem. Systems, 11, 137 (2008).
- [19] A. López, N. G. Perez, A. Reyes, D. Lardizábal. Sep. Sci. Technol., 39, 3559 (2004).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [20] M. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez and A. López Ortiz, Catal. Today, 107, 863 (2005).
- [21] C.C. Chang et al., Mater. Des., 22, 617 (2001).
- [22] Roine HSC Chemistry®, v7.0, 2010, “Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Data base”.
- [23] Froment and Bischoff, Chemical Reaction Analysis and Design, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1990).
- [24] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1999).
- [25] M. Ishida and C. Y. Wen, (1968), AIChE J., 14, 311 (1968).
- [26] OriginLab®, v8.0, OriginLab Corporation, Copyright© (2007).