

Estudio comparativo de la capacidad de adsorción reversible de CO₂ en zeolitas tipo ST5-Na (sódica) y ST5-H (protónica) frente a geles de sílice funcionalizados

Comparative study of the CO₂ reversible adsorption capacity in zeolites of the types ST5-Na (sodical) and ST5-H (protonic) against functionalized silica gels

RICARDO A. HARNER^{1,*}, ARCANGELO G. SENA¹, XACVIER GALINDO¹, KIBY MORA²,
YAJAIRA GUILLEN²

¹ Gerencia de Ambiente / Contaminación Atmosférica y Tecnologías de Control de Emisiones / INTEVEP, Urb. Santa Rosa, El Tambor, Código Postal 76343-Caracas 1070-A Venezuela,

E mail: harnerr@PDVSA.COM

² Gerencia de Refinación / Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Refinación / Catálisis / INTEVEP, Urb. Santa Rosa, El Tambor, Código Postal 76343-Caracas 1070-A Venezuela

RESUMEN

La investigación en el área de materiales en estado sólido ofrece la posibilidad de desarrollar tecnologías alternativas, eficientes y de bajo costo para la captura selectiva de CO₂ en corrientes gaseosas. El presente trabajo reporta los resultados del estudio de adsorción reversible de dióxido de carbono (CO₂) sobre sólidos inorgánicos: zeolitas tipo ST5-H y ST5-Na, y geles de sílice funcionalizados APG-2EX y MM1-M mediante el análisis por desorción a temperatura programada (DTP). Los sólidos APG-2EX, ST5-Na, y MM1-M, mostraron capacidades de adsorción de CO₂ de: 0,33; 0,30; y 0,20 mmol CO₂/g respectivamente, bajo condiciones estándar de temperatura y presión (25°C, 1 atmósfera) mientras que la zeolita ST5-H no presentó capacidad adsorbente. Estas capacidades son cercanas a las reportadas para el sólido ADSUB con valores entre 0,39 – 0,57 mmol CO₂/g y superiores a los valores reportados para los sólidos APG-1, APG-2, APG-3 y APG-4 los cuales se encuentran en el rango entre: 0,14 – 0,19 mmol CO₂/g.

Palabras Clave: Adsorbentes, dióxido de carbono, zeolitas, gel de sílice

ABSTRACT

The research in solid materials could provide efficient and low cost alternatives for the selective capture of CO₂ from gas streams. This paper shows the results of reversible adsorption of carbon dioxide (CO₂) followed by thermal programmed desorption (TPD) over inorganic solids: zeolite-type materials (ST5-H and ST5-Na) and functionalized silica gels (APG-2EX and MM1-M). The CO₂ adsorption capacity of APG-2EX, ST5-Na, and MM1-M, under standard conditions (25°C, 1 atm) was respectively 0,33, 0,30, and 0,20 mmol CO₂/g, whereas the ST5-H zeolite showed no adsorption capacity. These CO₂ adsorption values are close to those reported for the solid ADSUB whose values ranging from 0,39 to 0,57 mmol CO₂/g and are higher than the values reported for solids APG-1, APG-2, APG-3 and APG-4 ranging between 0,14 to 0,19 mmol CO₂/g.

Keywords: Adsorbents, carbón dioxide, zeolites, silica gel

INTRODUCCIÓN

El incremento de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera es directamente proporcional a la cantidad de combustible fósil que a diario se quema para satisfacer las necesidades básicas de energía a nivel mundial. Las proyecciones realizadas con los modelos globales estiman un incremento de $3,6^\circ\text{C}$ en la temperatura del planeta para los próximos cien años, si no se realizan esfuerzos para controlar las emisiones de CO_2 [1]. Los combustibles fósiles continuarán proporcionando más del 80% de los requerimientos energéticos mundiales en las décadas venideras. Los gases de combustión que provienen del sector industrial y que son emitidos continuamente, poseen concentraciones de CO_2 que varían entre 3% (v/v) para plantas de gas natural y 14% (v/v) para hornos operados a carbón y petróleo [2]. Adicionalmente existen otras fuentes industriales estacionarias de CO_2 que incluyen procesos de endulzamiento del gas natural, refinerías, mejoradores de crudo, así como plantas de manufactura de cemento [2].

Entre las posibles alternativas tecnológicas a los procesos convencionales de captación y separación de CO_2 en corrientes gaseosas (Aminas líquidas y membranas), podemos mencionar los materiales sólidos microporosos: zeolitas, polímeros de coordinación, geles de sílice funcionalizados y nanomateriales los cuales se perfilan como potenciales candidatos para la captación segura, selectiva, efectiva y ambientalmente amigable de este gas de efecto invernadero.

Los geles de sílice han sido estudiados como adsorbentes y soportes catalíticos debido a su gran área superficial, tamaño de poro dimensionable y modificación de su química superficial mediante anclaje de grupos funcionales [3].

Leal y col. [3,4] publicaron diversos trabajos donde se describe la síntesis y el mecanismo de adsorción, de un compuesto que almacena CO_2 preparado a partir de un gel de sílice con diámetro de poro 12 nm, área superficial específica de $340 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el agente modificador 3-amino propil trietoxisilano (APS). La superficie del gel de sílice contiene grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), que reaccionan en proporción de uno (1), dos (2) o tres (3), por cada molécula de APS, obteniendo un material sólido con un área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio de 11 nm. La evidencia experimental en dicho estudio sugiere que el proceso de adsorción se debe a la interacción entre el CO_2 y los grupos amino (NH_2) con la formación de especies tipo carbamato en la superficie del material, donde interactúan dos (2) grupos amino (centro activo) por molécula de dióxido de carbono adsorbida (proporción 2:1) dando una capacidad de adsorción de $0,57 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$. Cuando el CO_2 se encuentra humedecido, la capacidad de adsorción del material se incrementa a $0,85 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$, debido a la formación de especies tipo bicarbonato (HCO_3^-) enlazadas iónicamente a las especies terminales propil amonio ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$); lo que se traduce en la adsorción de 1 mol de CO_2 por cada mol de grupo amino ($-\text{NH}_2$).

González y col. [5] publicaron un análisis comparativo de la capacidad de adsorción entre el sólido ADSUB (patentado por Leal y col.) [4], y el sólido Baylith® (marca registrada de Bayer, que consiste en una combinación de dos zeolitas: A y X), cuyas

adsorciones mostraron valores de 0,39 mmol CO₂/gramo y 1,35 mmol de CO₂/gramo respectivamente.

Harner y col. [8] estudiaron la capacidad de adsorción de CO₂ para cuatro sólidos tipo APG-1, APG-2, APG-3, APG-4, sintetizados a partir de diferentes geles de sílice modificados con la molécula de APS, obteniendo los siguientes valores de adsorción: 0,17; 0,19; 0,14 y 0,17 mmol/g respectivamente.

El empleo de zeolitas naturales y sintéticas para los ciclos de adsorción/desorción de CO₂ en emisiones industriales ha sido estudiado. El empaque de la estructura de la zeolita permite la formación de cavidades regulares unidas por canales donde las moléculas con un tamaño adecuado tales como el gas de CO₂, y cationes metálicos intercambiables (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺) pueden circular. Los cationes compensan las cargas negativas residuales creadas por la sustitución de tetraedros AlO₄ por tetraedros SiO₄ en la estructura. La mayoría de las zeolitas conocidas tienen una capacidad de adsorción de CO₂ a altas presiones y bajas temperaturas que varían desde 0,15 hasta 5,5 mmol de CO₂/g de zeolita a 273-373 K [6].

LeVan [7] publicó un estudio sobre la capacidad adsorbente de zeolitas faujasitas X e Y, sustituidas con metales alcalinos (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) obteniendo como resultado las siguientes valores de adsorción de CO₂ a 1 atmósfera de presión y a una temperatura de 298 K:

Zeolitas tipo X: 5,62 mmol/g (LiX zeolita tipo X con litio), 4,98 mmol/g (NaX), 4,44 mmol/g (KX), 4,08 mmol/g (RbX) y 3,09 mmol/g (CsX).

Zeolitas tipo Y: 5,21 mmol/g (LiY zeolita tipo Y con litio), 5,18 mmol/g (NaY), 4,40 mmol/g (KY), 4,48 mmol/g (RbY) y 2,57 mmol/g (CsY).

Estos resultados sugieren que existe un importante efecto del catión sustituyente metálico sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de las faujasitas, debido a los efectos electrostáticos inducidos por los cationes en los microporos de las mismas.

Esta revisión nos indica que las zeolitas y los geles de sílice son materiales con interesantes capacidades de adsorción de CO₂ por lo que el presente trabajo muestra un estudio experimental comparativo entre ambos tipos materiales y sus potencialidades.

EXPERIMENTAL

Materiales y métodos. Los materiales estudiados en este trabajo fueron sintetizados y caracterizados en PDVSA Intevep. Las zeolitas ST5-Na y ST5-H fueron sintetizadas según el protocolo experimental descrito en [9] y la patente US 5254327 [10]. Para la síntesis de los geles de sílice APG-2EX se colocaron 10 g de gel de sílice Davisil Grace grado LC250A (80-100 Mesh) con 60 mL de m-xileno (99% de pureza marca Aldrich), en un balón de dos bocas de 250 mL provisto de un difusor de vidrio poroso con corriente de nitrógeno gaseoso, sometiéndose a reflujo durante 20 minutos a 137°C. Pasado este tiempo, se recolectó el exceso de agua (aproximadamente 0,5 mL) presente en el gel de sílice en una trampa de humedad. Posteriormente se quitó la trampa y se agregaron

aproximadamente 8 g de 3-amino propil trimetoxisilano (APS) ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$), dejándose nuevamente en reflujo bajo atmósfera inerte (nitrógeno gaseoso) durante 24 horas a 137°C (temperatura de ebullición del m-Xileno) con 80 mL del solvente. Una vez culminada la reacción, se desmontó el sistema de reflujo, se decantó el solvente (m-xileno) y se lavó el sólido modificado con una nueva porción de m-xileno y luego con dos porciones consecutivas de n-hexano de aproximadamente 10 mL cada una. A continuación el gel de sílice se secó al vacío durante 3-4 horas en un balón provisto con una llave de paso y una bomba de vacío (Leybold-Trivac). El sólido obtenido presentó una textura de material particulado, finamente dividido y de color blanco. Adicionalmente, se funcionalizó el gel de sílice tipo MM1 preparado en Intevep según el protocolo experimental reportado en la patente US 5840271 [11] bajo las mismas condiciones experimentales señaladas para el APG-2EX empleando el mismo ligando monoamino (APS) para obtener el sólido MM1-M.

La capacidad de adsorción de CO_2 de los cuatro (4) sólidos se evaluó colocando 500 mg de cada uno de los sólidos: APG-2EX, MM1-M y las zeolitas ST5-H y ST5-Na; en una trampa de vidrio de un sistema de análisis por desorción a temperatura programada (DTP) (Autochem II 2920 marca Micromeritics) en corriente de argón, acoplado a un cuadrupolo de masas tipo PFEIFFER, siguiendo la secuencia de fases que se describe en la Tabla 1.

Tabla 1: Procedimiento experimental utilizado para realizar DTP- CO_2

Fases	Proceso	Gas	Flujo [mL/min]	T inicio [$^\circ\text{C}$]	Rampa [$^\circ/\text{min}$]	T Final [$^\circ\text{C}$]	Tiempo minutos
A	Pretratamiento	Ar	20	T amb	10	200 *	60
B	Adsorción CO_2	CO_2	20	T amb	--	T amb	15
C	Desalajo del exceso de CO_2	He	40	T amb	--	T amb	60
D	DTP	He	20	T amb	10	210**	30

* 300°C para zeolitas y 200°C para geles de sílice modificados

** 313°C para zeolitas y 210°C para geles de sílice modificados

El pretratamiento permitió remover el CO_2 retenido naturalmente en el sólido, calentando la muestra bajo una corriente de argón (Ar) hasta una temperatura de 200°C para los geles de sílice y 300°C para las zeolitas. En la etapa de adsorción, se hizo pasar CO_2 a través de la muestra a un flujo continuo de 20 mL/min a temperatura ambiente (25°C) durante 15 minutos, a fin de establecer un equilibrio dinámico entre los centros activos de adsorción (grupos aminos dispuestos por la reacción de silanización en el soporte de gel de sílice y poros en la zeolita) y el adsorbato (moléculas de CO_2). La etapa de desalajo consistió en la remoción de exceso de CO_2 mientras que en la fase D se llevó a cabo la desorción de CO_2 a temperatura programada (DTP- CO_2) haciendo pasar helio a 20 mL/min y calentando, con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 210°C para sólidos de gel de sílice y 313°C para las zeolitas. Una vez realizado el primer DTP, el sólido se sometió nuevamente a los procesos B, C y D hasta completar tres veces el análisis. La cuantificación se realizó mediante la estimación del área bajo la curva de la señal 44 UMA (unidad de masa atómica) del cuadrupolo de masa, correspondiente al CO_2 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis del contenido de sodio (Na), área superficial (BET) y tamaño de poro.

Para los sólidos MM1, LCD250 (geles de sílice sin modificar) y las zeolitas ST5-H y ST5-Na, se obtuvieron los resultados indicados en la Tablas 2 y 3, los cuales corresponden al análisis de área superficial (BET; Brunauer Emmett Teller) con nitrógeno (N₂) y la caracterización fisicoquímica del contenido sodio (Na) en las zeolitas.

Tabla 2: Parámetros fisicoquímicos y análisis BET para zeolitas ST5-Na, ST5-H

Sólido	Na %	Area superficial BET (m ² /g)	Área de micro poro (m ² /g)	Área externa superficial (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
ST5-Na	2,86	426,5	410,2	16,3	16,5
ST5-H	0,04	384,5	374,3	10,2	18,8

Los diámetros promedio de poro para las zeolitas (Tabla 2) permiten que moléculas de diámetro cinético como el CO₂ (3,3 Å) puedan difundir sin limitación estérica a través de las cavidades de las mismas, es por ello que estos materiales fueron seleccionados a efectos de evaluar su posible capacidad adsorbente.

Tabla 3: Características físicas de los soportes de gel de sílice empleados como soportes para el ligando; 3-amino propil trimetoxisilano (APS)

Tipo de gel de sílice	Diámetro nominal de poro (Å)	Área superficial BET (m ² /g)	Tamaño de partícula μm	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)
Sílica Grace Davison LC250A 60-200μm	250	285	60-200 μm	1,8
MM1	29	988	-	0,7

Resultados de los análisis de desorción de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂).

Como se aprecia en la Figura 1, la cantidad de CO₂ total que desorbe el sólido APG-2EX durante el pretratamiento, 0,68 mmol CO₂/g, es mayor que para el sólido seco en el proceso DTP. La curva de desorción para la etapa de pretratamiento no es simétrica: se observa un máximo principal centrado en 100°C y un hombro a 70°C. Esto último hace presumir que, al menos, hay dos sitios de interacción para la adsorción del CO₂ en el sólido. La capacidad de adsorción del sólido seco arrojó un valor promedio de 0,33 mmol CO₂/g con un máximo de temperatura a 100°C, mostrando una distribución asimétrica, lo cual sugiere que el sólido seco mantiene los dos tipos de interacción con las moléculas de CO₂. El sólido sin pretratar se encuentra hidratado por la humedad del ambiente por lo que los grupos aminos, dispuestos en el soporte por la reacción de silanización, al entrar en contacto con el CO₂, forman bicarbonato de amonio lo que incrementa en un factor de dos (2) la capacidad de adsorción del sólido respecto al sólido seco [3].

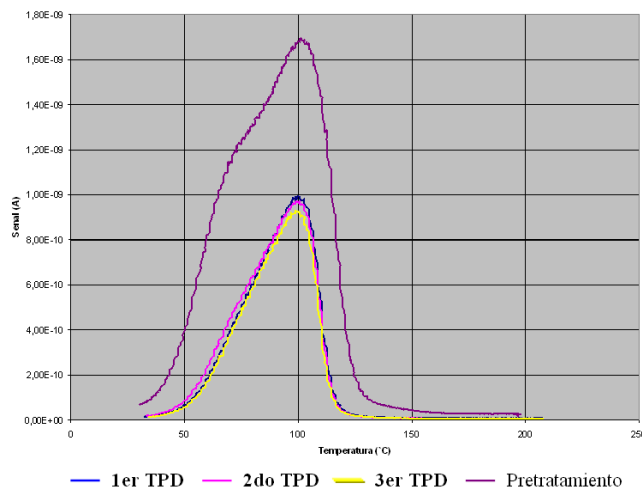


Figura 1: Perfil de Desorción de CO₂ para la muestra APG-2EX.

La cantidad de CO₂ total que desorbe el sólido MM1-M durante el pretratamiento es de 0,12 mmol CO₂/g mientras que durante los ciclos DTP para el sólido seco mostró un valor promedio de 0,20 mmol CO₂/g. De acuerdo con la Figura 2, en el sólido pretratado se observa una banda ancha con un máximo de temperatura a 79 °C y un hombro a 105 °C, mientras que para los ciclos de desorción del sólido seco se aprecia una señal con un ligero sesgo y un máximo de temperatura a 90 °C.

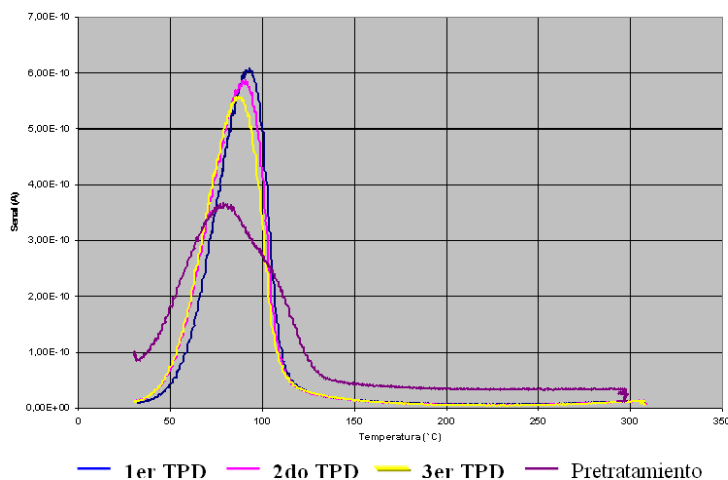


Figura 2: Desorción de CO₂ para la muestra MM1-M.

En la Figura 3, se observa que la zeolita ST5-Na, no desorbe CO₂ durante el pretratamiento. En cuanto a los procesos de DTP-CO₂ se observa que las bandas de desorción son simétricas alrededor de 100°C, por lo que se presume que existe un solo tipo

de adsorción. La capacidad promedio de adsorción del sólido evaluado es constante luego de la segunda repetición así que tomando en consideración las dos últimas corridas, se obtuvo un valor medio de 0,30 mmol CO₂/g. El sólido ST5-H no registró capacidad de adsorción de CO₂

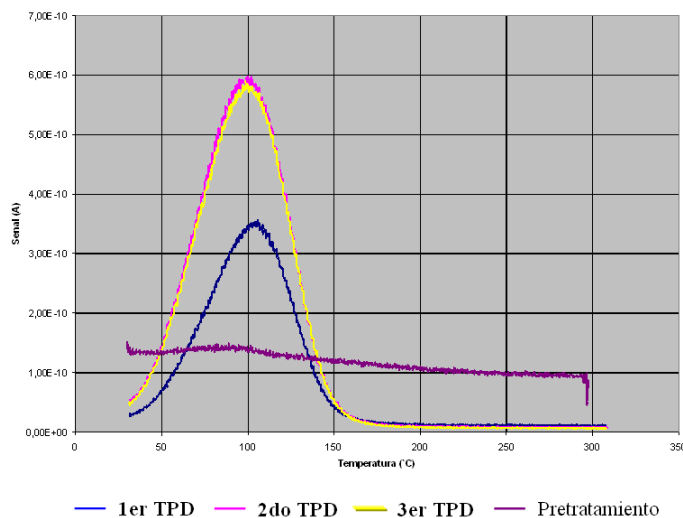


Figura 3: Desorción de CO₂ para la muestra ST5-Na

Tabla 4: Resumen de las Capacidades de adsorción de CO₂ de los geles modificados y zeolita ST5-Na

Tipo de adsorbente	Temperatura de desorción promedio (°C)	Capacidad adsorbente mmol CO ₂ /g
APG2-EX	100	0,33
MM1-M	90-93	0,20
ST5-Na	100	0,30

Las capacidades de adsorción de CO₂ reportadas en este trabajo (Tabla 4) se obtuvieron bajo condiciones estándar de temperatura y presión (25°C y 1 atmósfera de presión). En la Figura 4 se indican en barras de color amarillo los valores de adsorción de CO₂ reportados por Harner y col. [8] los cuales se ubican por debajo de las capacidades de los materiales APG-2EX , ST5-Na y MM1-M .

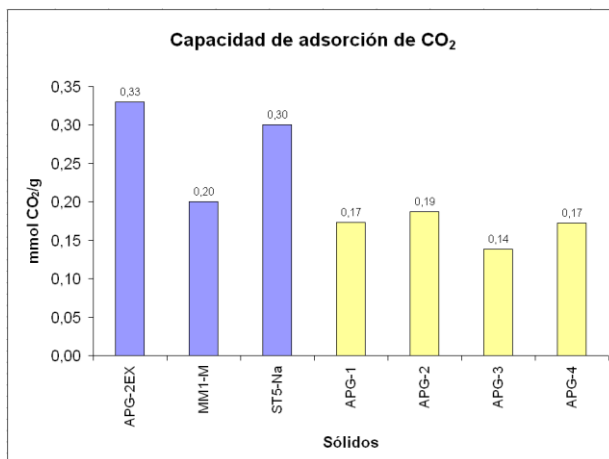


Figura 4: Resultados de adsorción en mmol CO₂/gramo de adsorbente para una serie de sólidos estudiados en el año 2008 (amarillo) por Harner y col. [8] y en este trabajo (azul).

La carga negativa residual en la estructura de las zeolitas se incrementa al disminuir la relación Si/Al. Los cationes intercambiables como el Na⁺ originan un incremento en el campo eléctrico de los poros de las zeolitas, obteniéndose una mejor capacidad de adsorción y selectividad hacia moléculas con momento cuadrupolar como el CO₂. Las capacidades reportadas en el presente trabajo para el material zeolítico podrían incrementarse al preparar otros derivados catiónicos de este sólido mediante reacciones de intercambio iónico y trabajando a presiones parciales de CO₂ superiores a la presión atmosférica.

Los sólidos APG-2EX y ST5-Na poseen capacidades de adsorción de CO₂ superiores al valor reportado por Yogo [12] para el sólido modificado APS/SBA (con el ligando 3-amino propil trietoxisilano en condiciones libres de agua) el cual fue de 0,15 mmol CO₂/g, e inferiores al valor 0,66 mmol CO₂/g para el sólido APS/SBA (en presencia de agua). Sin embargo, el APG-2EX en presencia de humedad (pretratamiento) posee una capacidad adsorbente de 0,68 mmol CO₂/g comparable con el APS/SBA húmedo.

CONCLUSIONES

(i) Los sólidos APG-2EX, ST5-Na, y MM1-M, mostraron capacidades de adsorción de CO₂ de: 0,33; 0,30; y 0,20 mmol CO₂/g respectivamente, bajo condiciones estándar de temperatura y presión (25°C, 1 atmósfera) mientras que la zeolita ST5-H no presentó capacidad adsorbente.

(ii) Las capacidades de adsorción de CO₂ de APG-2EX, ST5-Na y MM1-M, son cercanas a las reportadas para el sólido ADSUB con valores entre 0,39 – 0,57 mmol CO₂/g [3,4] y superiores a los valores de los sólidos APG-1, APG-2, APG-3 y APG-4 los cuales se encuentran en el rango entre: 0,14 – 0,19 mmol CO₂/g [8].

(iii) Los sólidos APG-2EX, ST5-Na presentaron temperaturas promedio de desorción alrededor de 100°C, mientras que el sólido MM1-M presentó una temperatura de desorción promedio de 90°C.

(iv) Los geles de sílice modificados y las zeolitas estudiadas poseen interesantes propiedades adsorbentes de CO₂, las cuales, pudieran incrementarse modificando la composición (carga iónica en el caso de las zeolitas) y la estructura molecular básica de los sólidos (tamaño y distribución de poros), incrementando adicionalmente las condiciones de presión durante las pruebas experimentales de DTP.

(v) Las perspectivas futuras apuntan hacia el estudio de nuevos materiales zeolíticos, nuevos nanomateriales a base de sílice y sólidos cristalinos microporosos con tamaño de poro ajustable como los polímeros de coordinación, que han sido reportados en la literatura como materiales con interesantes capacidades catalíticas y adsorbentes.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a PDVSA-Intevep y al personal de las Gerencias de Ambiente y Refinación por su participación en la realización del presente trabajo. Adicionalmente extendemos nuestro reconocimiento al Prof. Orlando Leal Pinto por sus valiosos aportes y conocimientos en esta área de investigación.

REFERENCIAS

1. Intergovernmental Panel on Climate Change. The Physical Science, IPCC (2007).
2. R. Steeneveldt, B. Berger. Trans IChem E. Part A. Chemical Engineering Research and Design, 84 (A9) (2006) 739-763.
3. O. Leal, C. Bolívar, C. Ovalles, J.J. Garcia, Y. Espidel. Inorg. Chim. Acta 240 (1995) 183-189.
4. O. Leal, C. Bolívar, G. Sepúlveda, G. Molleja, G. Martínez, L. Esparragoza. "Carbon dioxide adsorbent and method for producing the adsorbent". U.S. Patent N°: 5087597. (Febrero, 1992).
5. G. Gonzalez, V. de Gouveia, J.C. Rodríguez. "Estudio comparativo de dos adsorbentes para la adsorción de CO₂". PDVSA Intevep. Archivo Técnico. INT-03013,95. (1995).
6. D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hauster. Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008).
7. D.M. Levan, M.B. Abney, K.S. Walton. Microp. Mesop. Mat. 91 (2006) 78-84.
8. R. Harner, X.A. Galindo, O. Leal Pinto, J. López, A.G. Sena, C. Pazo, M. Olivo, J. Quiroz. Informe técnico INT-12512,2008.
9. Y. Guillen. "Metodología de preparación de ST5 con diferente relación Si/Al". PDVSA, Intevep. Archivo Técnico. INT-12001, 2008.
10. N.P. Martínez, J.A. Lujano, N. Alvarez, F. Machado, C.M. López. "Zeolitic catalyst MFI type, its preparation and use" U.S Patent N° 5254327.
11. J. Carraza, J.R. Córdova, J. Lujano, J.M. Cruz. "Synthetic material with high void volume associated with mesoporous tortuous channels having a narrow size distribution" U.S Patent N° 5840271.
12. K. Yogo, T. Yashima, N. Hiyoshi. Microp. Mesop. Mat. 84 (2005) 357-365.