

**ESTUDIO DE LA CAPTACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO POR MEDIO DE
UN ABSORBENTE ENCAPSULADO**

DIANA CAROLINA ARDILA HERRERA

ERIKA TATIANA VARGAS ORTIZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

**ESTUDIO DE LA CAPTACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO POR MEDIO DE
UN ABSORBENTE ENCAPSULADO**

DIANA CAROLINA ARDILA HERRERA

ERIKA TATIANA VARGAS ORTIZ

**Trabajo de grado, proyecto de investigación para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Ph.D MILTON MANRIQUE GALLARDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

Agradezco a dios por protegerme y guiarme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de toda mi vida, y por poner personas que me brindaron su apoyo

Agradezco profundamente a mis padres José Ardila y Cecilia Herrera y mis hermanas por ser las personas más especiales de mi vida, por sus consejos, su apoyo incondicional y su paciencia, porque todo lo que soy hoy es gracias a ellos

Con estas palabras quiero agradecer muy especialmente a mi compañera de tesis Erika Tatiana por brindarme su amistad y apoyo constante durante la culminación de este proyecto de vida

A mi novio Jorge Solano por ser mi apoyo incondicional durante toda esta etapa de mi vida, dedicándome su tiempo y amor.

A mis amigos, Daniel y José Alberto, por brindarme su compañía, apoyo y amistad llena de alegría y buenos momentos.

<< Diana Carolina Ardila Herrera >>

A Dios dador de vida, por la bendiciones recibidas y siempre encontrar consuelo en él durante los momentos de dificultades.

A mis padres Raúl Vargas y Rosa Mary Ortiz quienes siempre me han brindado su apoyo incondicional y que con sus duros esfuerzos y dedicación han permitido que culmine esta etapa fundamental de mi vida. A mis Hermanos que me han regalado su compañía, apoyo y amor fraterno durante toda mi vida.

A mi tío Víctor Ortiz por su apoyo, compañía y quien con su gran ejemplo me ha enseñado que con esfuerzo, dedicación y sacrificio se puede alcanzar lo que se desea.

A mi Novio y compañero de vida David Duran quien con su amor, apoyo, y sonrisa me ha animado durante los momentos de dificultades.

A Diana Ardila, gran amiga y compañera de proyecto con quien nos embarcamos en esta aventura juntas, por su compañía, amistad y ánimos durante esta etapa de estudiantes.

A mis familiares, amigos y colegas que me vieron crecer durante esta etapa por el acompañamiento, los consejos, los buenos momentos y la amistad.

<<Erika Tatiana Vargas Ortiz>>

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a los laboratorios de Microscopía y Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará, por la asesoría y soporte técnico y profesional durante el desarrollo del presente proyecto.

Al profesor PhD Milton Manrique Gallardo director de esta tesis, por su acompañamiento académico, constante asesoría y por la gestión realizada para que el desarrollo de este proyecto fuera posible.

A la escuela de Ingeniería Química especialmente a la profesora María Paula Maradei quien nos facilitó el préstamo del sistema de medición de emisiones que permitió llevar a término las pruebas finales para la conclusión de esta tesis.

Al señor Ambrosio Carrillo técnico del laboratorio de pirometalurgia por su constante apoyo, colaboración y buena actitud para ayudarnos a ejecutar etapas críticas durante el desarrollo del presente proyecto.

A los señores Mario, Domingo y en general al equipo de técnicos de Planta de Aceros por brindarnos el asesoramiento y colaboración durante el desarrollo de la tesis.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES	16
2. OBJETIVOS.....	18
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A UTILIZAR COMO CÁPSULA....	19
3.1.1. Caracterización de microsílíce.....	19
3.2. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ABSORBENTE	20
3.3. ENCAPSULAMIENTO DE LA SOLUCIÓN ABSORBENTE (Ca(OH) ₂)	20
3.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	21
3.4.1. Impregnación del porta muestras.....	21
3.4.2. Secado del porta muestras impregnado.....	21
3.5. ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	21
3.6. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA ABSORBENTE DESPUÉS DEL PROCESO DE ENCAPSULACIÓN	22
3.7. MECANISMO DE LA ABSORCIÓN DE CO ₂	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ENCAPSULANTE (MICROSÍLICE)	24
4.1.1. Composición química y cristalográfica.....	24
4.1.2. Forma y tamaño de grano.....	25
4.2. ENSAYOS DE ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂)	26
4.2.1. Absorción de CO ₂ a temperatura ambiente.....	26
4.2.2. Ensayo de absorción con cápsulas cargadas y variación de temperatura	28
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DESPUÉS DE LA ABSORCIÓN DEL CO ₂	29
5. CONCLUSIONES.....	32
6. RECOMENDACIONES.....	33
BIBLIOGRAFIA.....	34
REFERENCIAS	35
ANEXOS	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de la Composición química de la microsílíce evaluada por FRX	25
Tabla 2. Nomenclatura de los diferentes ensayos realizados	27
Tabla 3. Nomenclatura de los ensayos realizados con variación de temperatura.....	28
Tabla 4. Valores teóricos y experimentales de la cantidad de CO₂ absorbido	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del encapsulamiento del absorbente $\text{Ca}(\text{OH})_2$.....	20
Figura 2. Diagrama esquemático para la captura de CO_2 usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ encapsulado.....	22
Figura 3. Resultados de la difracción de Rayos X de la microsílíce	24
Figura 4. Micrografía SEM que indica el tamaño de partícula de la microsílíce	25
Figura 5. Absorción de CO_2 con absorbente líquido	26
Figura 6. Absorción de CO_2 con absorbente encapsulado	27
Figura 7. (a) Absorción de CO_2 con capsulas cargadas y variación de temperatura. (b) Ampliación del rango de tiempo para la gráfica (a).	29
Figura 8. Análisis de SEM/EDS del material cargado con CO_2	30

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Tiempo experimental de secado	37
ANEXO B. Datos de la salida y porcentaje de absorción de CO₂ con absorbente líquido.....	37
ANEXO C. Datos de la salida de CO₂.....	38
ANEXO D. Cálculos teóricos	39
ANEXO E. Resultado en peso SEM/EDS después de la absorción de CO₂.....	42

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA CAPTACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO POR MEDIO DE UN ABSORBENTE ENCAPSULADO*

AUTORES: Ardila Herrera, Diana Carolina y Vargas Ortiz, Erika Tatiana**

PALABRAS CLAVES: micro-esferas, Absorción de dióxido de carbono, microsílíce

DESCRIPCIÓN: El crecimiento de las industrias ha generado impactos negativos en el comportamiento del clima debido a la concentración de gases nocivos, principalmente el de dióxido de carbono. Durante las últimas décadas se han estudiado formas para capturar, aminorar o eliminar este gas, sin embargo, estos métodos han presentado inconvenientes económicos y energéticos. Mediante esta tesis de grado se busca implementar la absorción de dióxido de carbono (CO_2) utilizando soluciones de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) encapsuladas dentro de esferas de microsílíce como alternativa para tratar de mitigar este problema. Se realizó la caracterización mediante la técnica de SEM /EDS de una muestra representativa de los diversos ensayos que se efectuaron para observar el cambio químico y estructural de las micro esferas. Se observó que el tiempo de incubación y de absorción de las muestras encapsuladas se incrementó con relación al ensayo realizado con absorbente líquido (muestra estándar). El tiempo de incubación y de absorción en muestras encapsuladas en microsílíce disminuyó considerablemente en función del incremento de la temperatura con relación a la muestra estándar y a las muestras realizadas a temperatura ambiente. Estos resultados abren la posibilidad de utilizar el absorbente líquido encapsulado en microsílíce para capturar el dióxido de carbono(CO_2) presente en las chimeneas industriales, inyectando la microsílíce cargada en co- corriente en la chimenea.

*Proyecto de grado en investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Ph.D. Milton Manrique Gallardo

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF CARBON DIOXIDE CAPTURE BY AN ENCAPSULATED
ABSORBENT*

AUTHORS: Ardila Herrera, Diana Carolina and Vargas Ortiz, Erika Tatiana**

KEYWORDS: Microsphere, carbon dioxide absorption, silica fume

DESCRIPTION: The growth of the industries has generated negative impacts on the behavior of the climate due to the concentration of harmful gases, mainly carbon dioxide. During the last decades have been studied different ways to capture, reduce or eliminate this gas, however, these methods have energetic and economic disadvantages. This study aims to implement the absorption of carbon dioxide (CO₂) using solutions of calcium hydroxide (Ca (OH)₂) encapsulated within hollow microsilica spheres as an alternative to minimize these problems. The characterization of the samples from the experimental tests was done using SEM / EDS technique. Chemical and structural changes of the loaded and used microspheres were observed. The absorption tests done using non-encapsulated liquid absorbent were taken as standard to compare the results using encapsulated liquid absorbent was determined. It was observed that the incubation and absorption time of the encapsulated samples was increased in relation to the assay performed with the liquid absorbent. The incubation and absorption time in samples encapsulated in microsilica decreased considerably in the function of temperature increase with relation to the standard samples and samples performed a temperature environment. These results apply to the possibility of using the liquid absorber encapsulated in the microsilica to capture the carbon dioxide (CO₂) present in the industrial chimneys, injecting the charged microwave into co-current in the chimney.

*Degree project in research

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Adviser: Ph.D. Milton Manrique Gallardo

INTRODUCCIÓN

El cambio climático ha sufrido variaciones, el problema es que el ritmo de estas se ha acelerado y la tendencia es que esta aceleración sea exponencial gracias al rápido desarrollo de la industria moderna. Se estima que la temperatura promedio se incrementará entre 1.4 – 5.8 °C para el año 2100. Los principales agentes que contribuyen al efecto invernadero son: dióxido de carbono (CO₂), clorofluorocarbonos (CFCs), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O). El aporte de cada gas al efecto invernadero es: CO₂ – 55%, CFCs – 24%, CH₄– 15% y N₂O – 6%. [4], como se observa el CO₂ es el gas que más contribuye a este efecto.

El dióxido de carbono contenido en los gases de combustión proveniente de las plantas de energía y otras actividades industriales es visto comúnmente como uno de los principales contribuyentes al cambio climático. [3]. Es por esto que el calentamiento global se está convirtiendo en uno de los temas más importantes a tratar y muchos de los países del mundo están buscando la forma para limitar o minimizar sus emisiones de gases de invernadero, con el CO₂ como actor principal. [2].

Dada la magnitud de las reducciones de emisiones necesarias para estabilizar las concentraciones de CO₂ atmosféricas y el difícil cambio a fuentes de energía alterna primarias en el mundo, la captura y almacenamiento de dióxido de carbono se considera como una alternativa para mitigar las emisiones de este gas a la atmósfera. [9]. Sin embargo, los sistemas actuales para la captura del dióxido de carbono de los gases de combustión están restringidos, debido al alto capital necesario que envuelve, costos químicos y energéticos, limitando su estudio y aplicación. [10]

Debido a los inconvenientes descritos anteriormente para el desarrollo de un proceso adecuado, factible y viable para atrapar el CO₂, se estudió en este proyecto un método alternativo, el cual busca reducir costos utilizando materiales secundarios provenientes de procesos industriales tradicionales y un absorbente conocido para tal fin cuyo costo es relativamente bajo.

1. ANTECEDENTES

La técnica más establecida para la captura de dióxido de carbono (CO_2) es contactando los gases de combustión con una solución acuosa de amina, típicamente monoetanolamina (MEA) [7], que reacciona con CO_2 para formar carbonatos. Mientras MEA tiene una tasa de absorción rápida y una alta capacidad de carga de CO_2 , también posee varios inconvenientes que limitan su uso generalizado. MEA es altamente corrosivo, genera productos de degradación tóxicos [3], y requiere mucha energía para eliminar CO_2 durante la regeneración del absorbente. Para superar estas limitaciones, se necesitan nuevos absorbentes.

Recientemente, los absorbentes sólidos con altas áreas superficiales y bajas energías de enlace de CO_2 , como zeolitas, marcos metal-orgánicos, pares de Lewis y polímeros nanoporosos, se han introducido; sin embargo, sufren de baja capacidad de absorción de CO_2 en presencia de vapor de agua que es abundante en los gases de combustión, además su estabilidad se reduce considerablemente debido a los múltiples ciclos de absorción-desorción. Los costos de producción son altos. [10]

Por otro lado, uno de los absorbentes de CO_2 que ha generado resultados aceptables son las soluciones de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1], ya que presentan ciertas ventajas tales como, la estabilización del CO_2 gas precipitado como CaCO_3 por la reacción de carbonatación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Además es un material muy abundante, no corrosivo, económico y no tóxico para el medio ambiente. Sin embargo, la producción actual de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se hace por calcinación endotérmica del CaCO_3 que implica un alto costo energético generando altas cantidades de CO_2 que son descargadas directamente a la atmósfera [8] por esta razón su utilización como absorbente a nivel industrial está limitada.

En el presente trabajo se estudia la absorción de CO_2 utilizando soluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ encapsuladas dentro de esferas de microsílíce. Estas soluciones se inyectan dentro de las micro - esferas por medio de vacío y se mantienen dentro por efecto de capilaridad. El

tamaño de las esferas de microsílíce permitiría su dispersión en fase gas a lo largo de las chimeneas que llevan el CO_2 producto de la combustión en un proceso industrial. Se estudió el tiempo de absorción requerido y el factor temperatura del medio.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ✓ Estudiar la absorción de dióxido de carbono (CO_2) utilizando una solución de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ encapsulado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar el material a utilizar como medio de encapsulamiento.
- ✓ Estudiar el proceso de encapsulamiento del hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el material a utilizar como cápsula.
- ✓ Evaluar la absorción de CO_2 en el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ encapsulado.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El humo de sílice, también llamado microsíllice, es un producto inorgánico constituido por partículas esféricas de gran finura que se originan durante la reducción del cuarzo con carbón, durante los procesos de obtención de silicio metálico y ferrosilicio en hornos de arco eléctrico. El polvo se recoge en filtros de mangas y cuenta con partículas esféricas de SiO₂ amorfo en un porcentaje variable entre un 85 y un 98%. [6]. La microsíllice utilizada como material encapsulante proviene de la empresa FERROVEN S.A, ubicada en Ciudad Guayana, Venezuela.

A continuación se hace una breve descripción de las técnicas y procedimientos realizados para la ejecución y desarrollo del presente proyecto de grado.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A UTILIZAR COMO CÁPSULA

3.1.1. Caracterización de microsíllice. La materia prima que se utilizó fue obtenida a través de un proceso secundario. Se utilizaron las técnicas de difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) para determinar la composición química y fases cristalinas presentes en la microsíllice. Los análisis se realizaron con el difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE y el Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos-X de longitud de Onda Dispersiva marca Bruker modelo S8 Tiger equipos ubicados en el parque tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

Con el fin de conocer la forma y tamaño de partícula de la microsíllice, se llevó una muestra al microscopio electrónico de barrido (SEM) marca FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM) ubicado en el parque tecnológico Guatiguará UIS.

3.2. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ABSORBENTE

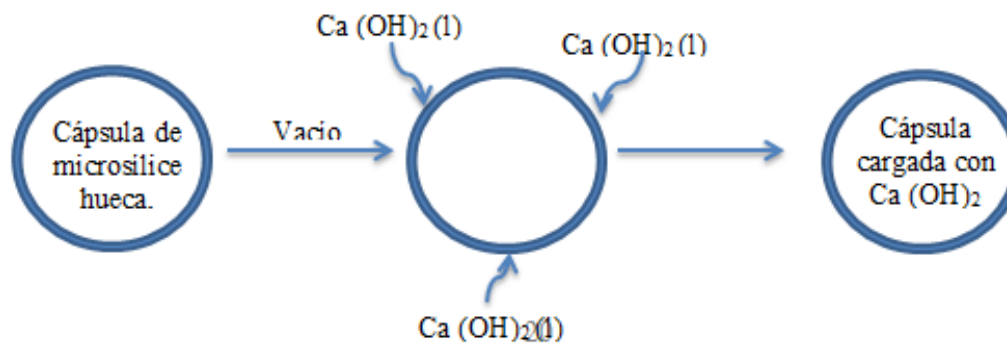
Se realizaron ensayos preliminares con diferentes absorbentes líquidos, sin embargo los mejores resultados se obtuvieron con una solución de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Teniendo en cuenta la solubilidad del hidróxido de calcio en agua (1,48 g/L), se preparó la solución acuosa correspondiente a 30 ml de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en el cual el hidróxido de calcio fue disuelto a su máxima solubilidad de 0,044 g. El sólido en suspensión se separó por filtración.

3.3. ENCAPSULAMIENTO DE LA SOLUCIÓN ABSORBENTE ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Se realizó preparando una suspensión de 30 ml de solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 6 g de microsíllice, esta suspensión se colocó en un Beaker de 250 ml y se llevó a vacío con una presión de 70 cm Hg. Al hacerse el vacío se extrae el aire que está llenando las esferas huecas de microsíllice y este espacio es ocupado por la suspensión de hidróxido de calcio dentro de las pequeñas esferas. La muestra encapsulada se somete a secado manteniendo la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dentro de las esferas por efecto de capilaridad.

Figura 1. Esquema del encapsulamiento del absorbente $\text{Ca}(\text{OH})_2$



3.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.4.1. Impregnación del porta muestras. La suspensión proveniente del encapsulamiento se utilizó para impregnar una espuma polimérica seleccionada como porta muestra, este sistema facilita el contacto del material absorbente con la mezcla de gases que contiene el CO₂ (gas de chimenea).

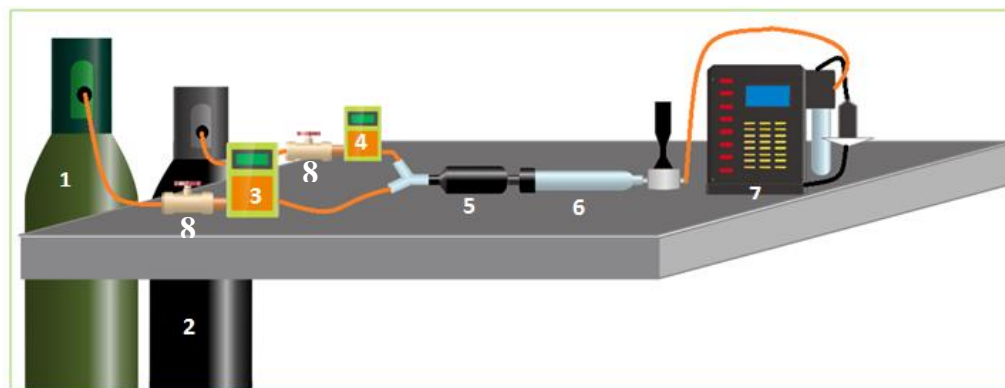
3.4.2. Secado del porta muestras impregnado. El porta muestras impregnado se sometió a secado en una estufa marca MEMMER a una temperatura de 60°C durante una hora. El tiempo de secado óptimo se determinó previamente a nivel experimental (ver ANEXO A)

3.5. ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

En la figura 2 se observa un esquema del sistema experimental utilizado para realizar los ensayos de absorción de CO₂ en las muestras previamente preparadas, este sistema está conformado por un reactor cilíndrico de vidrio donde se coloca el porta muestras impregnado y secado, el cual se acopla herméticamente para permitir que la mezcla de gases contenedora de CO₂ pase a través de este. También se puede observar un cilindro de dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂), cada uno conectado a una línea que lleva el gas a una válvula de control seguida de un medidor de flujo digital OMEGA FMA 4000 y se une a la otra línea a un dispositivo mezclador. La absorción de dióxido de carbono se monitoreó mediante el uso de un sistema de medición de emisiones ENERAC modelo 700 equipado con un sensor infrarrojo para las mediciones de gas de CO₂. La relación de la mezcla de gases fue de 0,01 L/min para CO₂ y 0,05 L/min para N₂, la concentración de CO₂ de la mezcla de gases utilizada fue de 16,666%. El reactor cilíndrico de vidrio dispone además de una cinta térmica que permite hacer ensayos de absorción variando la temperatura del sistema.

Figura 2. Diagrama esquemático para la captura de CO₂ usando Ca(OH)₂ encapsulado

(1) Cilindro de CO₂, (2) Cilindro de N₂, (3) y (4) Medidores de flujo, (5) Mezcladores de gases, (6) Reactor cilíndrico de vidrio, (7) Sistema de medición de emisiones ENERAC modelo 700, (8) Válvulas de control.

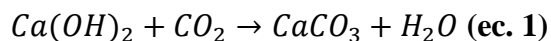


3.6. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA ABSORBENTE DESPUÉS DEL PROCESO DE ENCAPSULACIÓN

Se seleccionó una muestra después del proceso de absorción para su caracterización utilizando la técnica SEM/EDS. Esta muestra se impregnó previamente con resina epóxica para permitir su preparación antes de la observación.

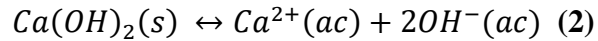
3.7. MECANISMO DE LA ABSORCIÓN DE CO₂

La absorción de CO₂ en la muestra ocurre por la reacción química:

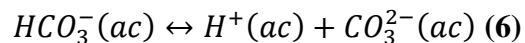
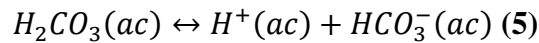
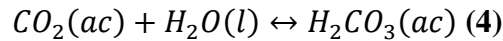
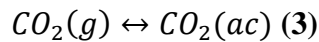


Durante el proceso de absorción de CO₂ además de la reacción global (ec. 1), se producen otras reacciones individuales como la disolución de Ca(OH)₂ y la producción de HCO₃⁻.

Algunas de estas reacciones individuales se producen independientemente del rango de pH pero otras si son dependientes de este. A continuación se describen las diferentes reacciones. [8]

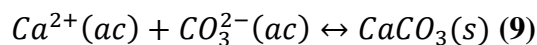
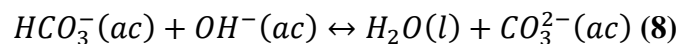
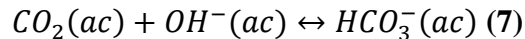


Mientras tanto, el $CaCO_3$ producido se disuelve ligeramente en condiciones ácidas para $pH < 6.5$. Las reacciones individuales se van dando para este rango de pH, estas están enumeradas de la ecuación 3 a la 6.



Las reacciones 3 y 5 son muy rápidas. La reacción 4 puede ser controladora de velocidad porque su velocidad es relativamente lenta, excepto a pH altos. La reacción 6 es más rápida que la reacción 4 y más lenta que la reacción 5.

Las reacciones individuales de la 7 a la 9 se dan para rangos de $pH > 10$



La velocidad de reacción 8 es incluso más rápida que la de la reacción 7, y se sabe que la reacción 9 es instantánea. Por lo tanto, la reacción 7 puede ser el paso de control de velocidad en este intervalo. El $CaCO_3$ es producido de acuerdo con la reacción 9, en el que la nucleación de $CaCO_3$ se da a pH superiores a 12. Para rangos de $7 < pH < 10$ la reacción 7 es más rápida que la reacción 8, lo que provoca una mayor concentración de HCO_3^- que de CO_3^{2-} en solución, por lo tanto, el $CaCO_3$ se produce raramente en este rango de pH. [8]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ENCAPSULANTE (MICROSÍLICE)

4.1.1. Composición química y cristalográfica. Mediante las técnicas de difracción de rayos x (DRX), se determinó la presencia de óxido de silicio (SiO_2), lo que se observa principalmente es que el material es básicamente amorfo (ver figura 3), y con fluorescencia de rayos X (FRX) se identificaron los elementos y óxidos presentes además de sus contenidos en porcentaje (ver tabla 1).

Figura 3. Resultados de la difracción de Rayos X de la microsíllice

	FASE	PDF No.	NOMBRE
Cristalinos	Si	010-75-0589	Silicio
	SiO_2	010-71-6246	Óxido de silicio

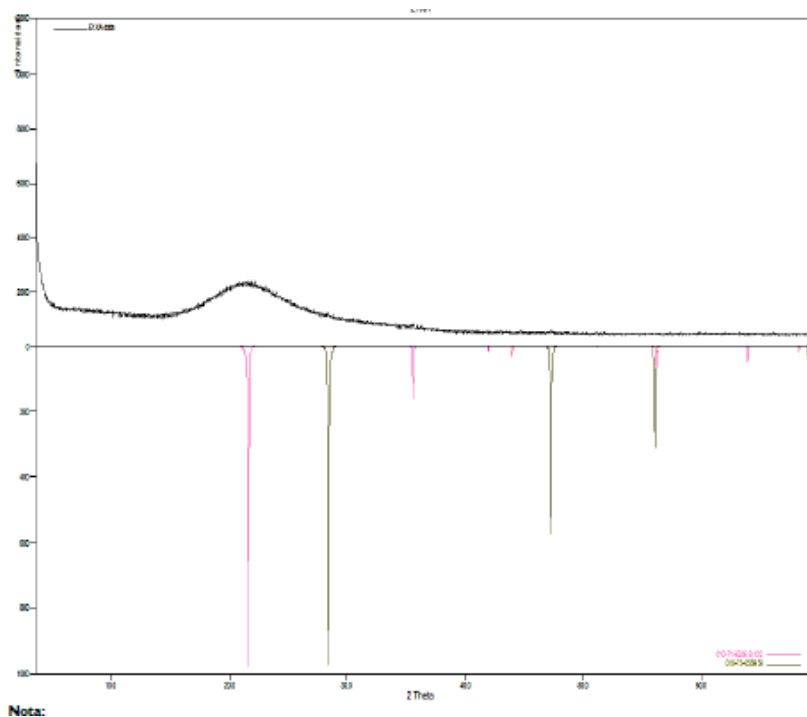
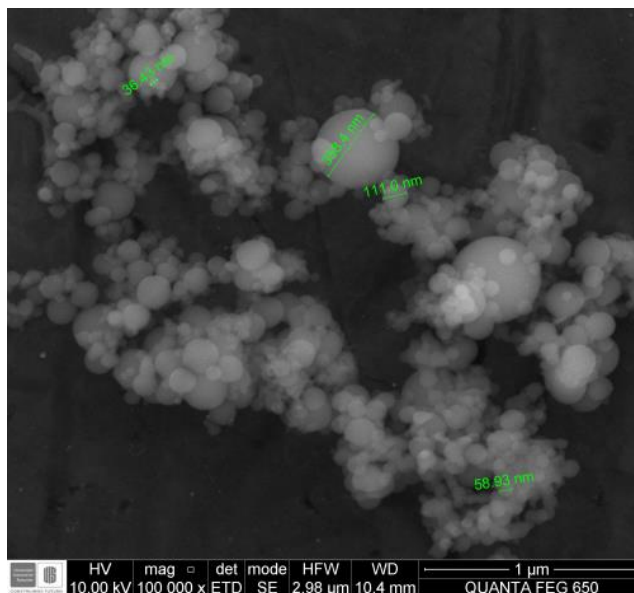


Tabla 1. Resultados de la Composición química de la microsílíce evaluada por FRX

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Si	14	45,22%	SiO ₂	96,73%
K	19	0,43%	MgO	0,67%
Mg	12	0,40%	P ₂ O ₅	0,60%
Fe	26	0,28%	K ₂ O	0,52%
P	15	0,26%	SO ₃	0,50%
S	16	0,20%	Fe ₂ O ₃	0,40%
Ca	20	0,20%	CaO	0,27%
Na	11	0,14%	Na ₂ O	0,19%
Al	13	0,04%	Al ₂ O ₃	0,08%
Zn	30	0,01%	ZnO	0,01%

4.1.2. Forma y tamaño de grano. La morfología y tamaño de las partículas de microsílíce se determinó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 4 es una micrografía SEM de la microsílíce donde se observa una morfología esférica con un tamaño de partícula disperso que oscila entre 36 nm y 360 nm. De acuerdo con referencias bibliográficas, las esferas de microsílíce son huecas.[5]

Figura 4. Micrografía SEM que indica el tamaño de partícula de la microsílíce



4.2. ENSAYOS DE ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

4.2.1. Absorción de CO₂ a temperatura ambiente. Los ensayos de absorción del dióxido de carbono se realizaron utilizando el esquema experimental descrito en la sección 3.5 figura 2. A continuación se muestran los resultados obtenidos del proceso de absorción de CO₂ a temperatura ambiente. El tiempo máximo para cada ensayo fue de 5 minutos.

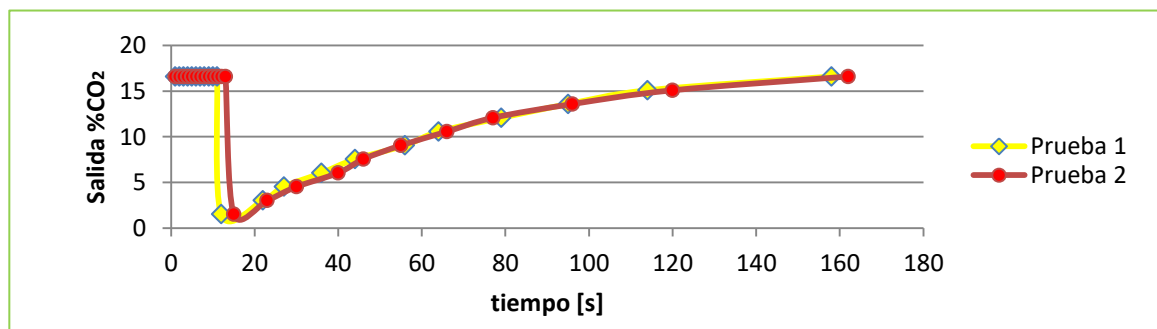
- **Absorción de CO₂ con absorbente líquido sin encapsulamiento.**

En la figura 5 se observa una gráfica de porcentaje de CO₂ vs tiempo, esta gráfica describe el comportamiento de la concentración de CO₂ a la salida del reactor de absorción en función del tiempo. En la gráfica se observa que se presenta un tiempo de incubación de aproximadamente 11 s donde todo el gas que entra al sistema sale sin reaccionar, después de este tiempo ocurre la absorción del CO₂ logrando hasta un 90% de absorción (Ver ANEXO B) durante los 3 s siguientes, después de este tiempo la cantidad de absorción de CO₂ se va reduciendo de manera paulatina como se observa.

Estos ensayos preliminares utilizando absorbente líquido impregnando el portamuestras de espuma polimérica se tomaron como referencia o ensayo estándar para comparar los ensayos subsiguientes de absorción en presencia del absorbente encapsulado.

Las pruebas 1 y 2 se realizaron en iguales condiciones para verificar su comportamiento.

Figura 5. Absorción de CO₂ con absorbente líquido



- **Prueba de absorción con micro-cápsulas cargadas**

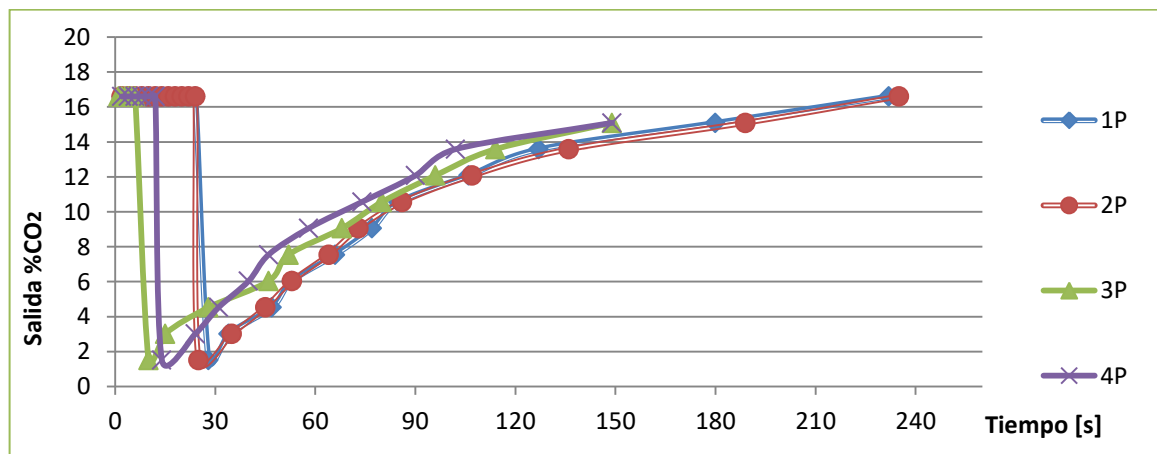
Se prepararon 4 pruebas para realizar los ensayos de CO₂, se denominaron 1p, 2p, 3p, 4p las cuales corresponden a pesos de 1,89 g, 1,88 g, 1,73 g y 1,75 g respectivamente.

Tabla 2. Nomenclatura de los diferentes ensayos realizados

Prueba	Equivalente
1p	1.89 g
2p	1.85 g
3p	1.73 g
4p	1.75 g

La figura 6 es una representación gráfica del porcentaje de salida de CO₂ vs el tiempo para cápsulas de microsíllice cargadas de absorbente, como se observa hay una diferencia en el tiempo de incubación de la reacción, la cual varía entre 11 s para la muestra estándar y 24 s para estos ensayos. (Ver ANEXO C). El tiempo de absorción total para la muestra estándar es de 162 s mientras que para los ensayos encapsulados es de 192 s, lo que indica que hay un incremento.

Figura 6. Absorción de CO₂ con absorbente encapsulado



4.2.2. Ensayo de absorción con cápsulas cargadas y variación de temperatura

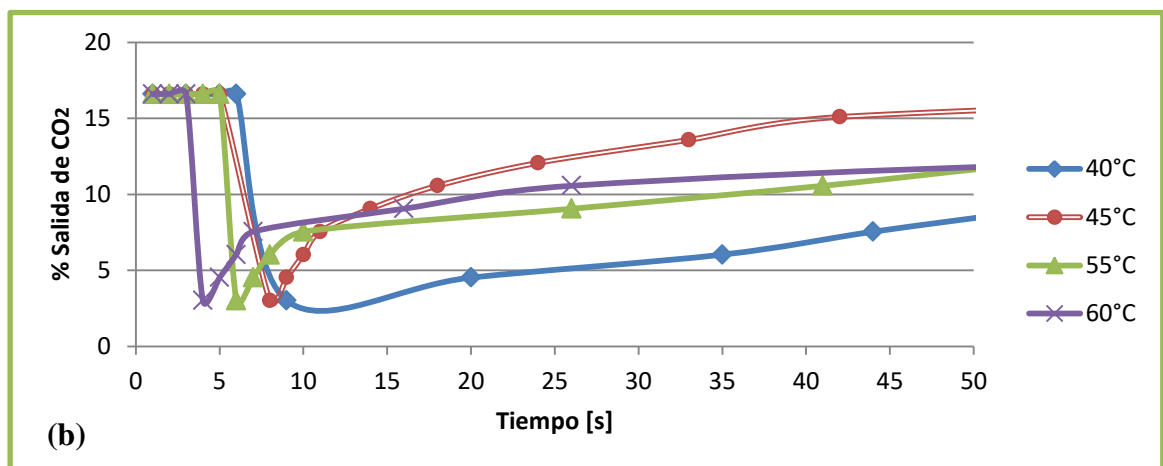
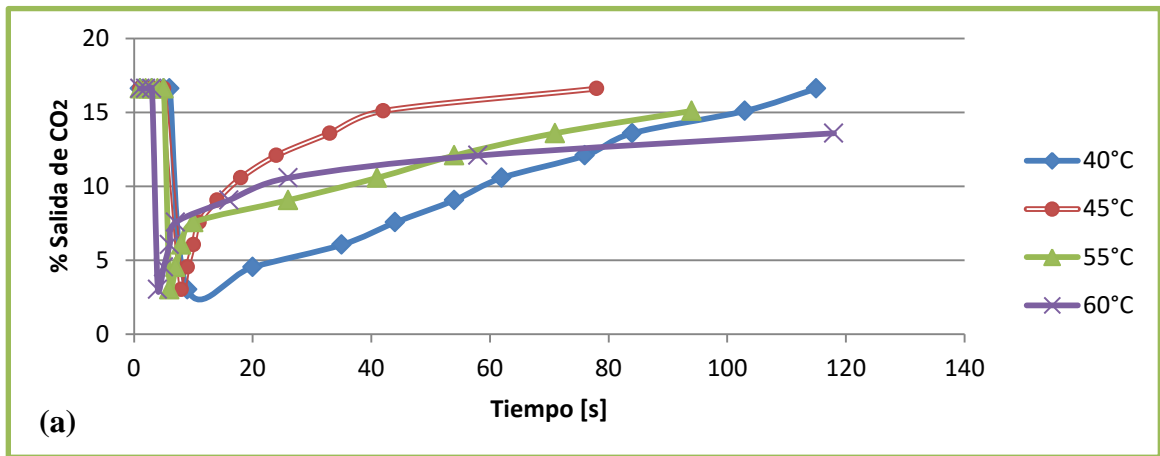
Los ensayos de absorción del dióxido de carbono se realizaron con base en el esquema experimental descrito en la sección 3.5 figura 2. A continuación se muestran los resultados obtenidos del proceso de absorción de CO₂ a diferentes temperaturas. El tiempo máximo para cada ensayo fue de 5 minutos.

Tabla 3. Nomenclatura de los ensayos realizados con variación de temperatura

Prueba	Equivalencia
5p 40C	40° C
6p 45C	55° C
7p 55C	55° C
8p 60C	60° C

La figura 7 corresponde a la gráfica de porcentaje de salida de CO₂ vs el tiempo, para las cápsulas de microsílíce cargadas con el absorbente y variación de la temperatura, como se observa el comportamiento de cada uno de los ensayos es diferente. En la figura 6(b) se observa que el tiempo de incubación disminuye a medida que aumenta la temperatura, como por ejemplo, para 40°C el tiempo de incubación es de 8s, mientras que para 60°C es de 3s, este tiempo de incubación es menor en comparación con el reportado para el ensayo estándar (11s). Por otro lado, el tiempo absorción de CO₂ disminuye, en comparación a la muestra estándar ya que pasa de 162s a 118s. También se observa que la velocidad de absorción aumenta con el incremento de la temperatura respecto a la vista en el ensayo estándar.

Figura 7. (a) Absorción de CO₂ con cápsulas cargadas y variación de temperatura. (b) Ampliación del rango de tiempo para la gráfica (a).

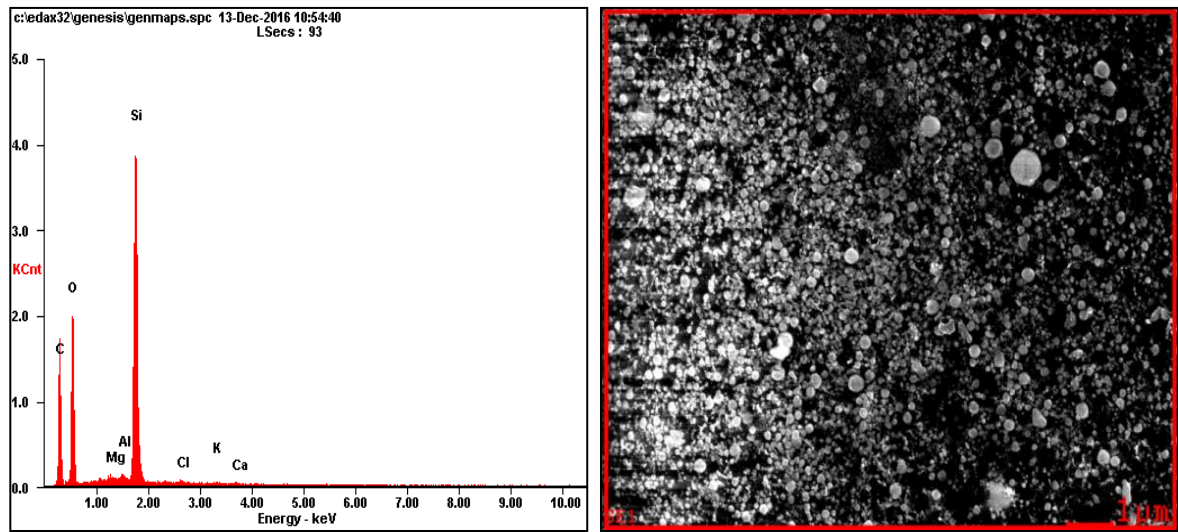


4.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DESPUÉS DE LA ABSORCIÓN DEL CO₂

Se llevó una muestra representativa de las micro cápsulas cargadas a microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 8 se puede observar que las cápsulas mantienen su forma esférica, con el análisis elemental de EDS se detectó la presencia de los elementos silicio (Si), carbono (C) y oxígeno (O) con mayor intensidad y a una menor proporción se

detectó la presencia de calcio (Ca) además de otros elementos en menor medida. (Ver ANEXO E)

Figura 8. Análisis de SEM/EDS del material cargado con CO₂



En general, gracias al efecto de capilaridad el absorbente líquido queda encapsulado dentro de las esferas, esto permite que se pueda realizar el proceso de absorción de CO₂. Todos los ensayos que se realizaron presentan un comportamiento similar en el que hay un tiempo de incubación mientras el gas de CO₂ entra en contacto con las micro cápsulas cargadas y empieza la reacción. En esta etapa el porcentaje de absorción de CO₂ es de un 90% para la mayoría de los ensayos. (Ver ANEXO B y C).

El volumen de la absorción de CO₂ calculado teóricamente según la ecuación 1 equivale a 13,31 ml de CO₂ (ver ANEXO D). En la tabla 4 se muestran los valores teóricos y experimentales de absorción de CO₂, se puede ver una similitud entre los datos teóricos y experimentales. Basado en los resultado de SEM/EDS se observa que las micro cápsulas mantienen su forma esférica y que se presenta un porcentaje pequeño de calcio (0,38 % en peso) derivado de la reacción química (ec.1), también se presenta un incremento en el

carbono determinado por la presencia de carbonato y del recubrimiento que se utiliza para llevar a cabo la técnica.

Los resultados fueron satisfactorios, sin embargo ajustando ciertas variables como mejor manejo y control de temperatura, el equipo detector de CO₂ en mejores condiciones, controladores de flujo con mayor precisión y realizar los ensayos a mayor escala, podrían arrojar mejores resultados que puedan ser llevados a una prueba piloto.

Los valores experimentales del volumen de absorción de CO₂ se hallaron median el uso de Excel ajustando los valores del área bajo la curva y calculando la respectiva integral.

Tabla 4. Valores teóricos y experimentales de la cantidad de CO₂ absorbido

Prueba	Valor teórico de absorción de CO₂ (ml)	Valor experimental de absorción de CO₂ (ml)
1p	13.31	9.54
2p	13.31	9.43
3p	13.31	5.28
4p	13.31	6.37

5. CONCLUSIONES

- El material utilizado contaba con la morfología esférica de la microsílíce y su tamaño de partícula se determinó mediante los resultados que arrojó la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).
- El tiempo de incubación y absorción varía de 11 a 24 segundos y de 162 a 192 segundos respectivamente con respecto al ensayo utilizado como estándar, ya que hay una restricción adicional para que el CO₂ penetre a las cápsulas de microsílíce y entre en contacto con el absorbente líquido.
- El aumento de la temperatura disminuye el tiempo de incubación así como el tiempo de absorción total con respecto al ensayo estándar, de acuerdo a los resultados obtenidos la temperatura de 40°C arroja valores de tiempo más cercanos.
- Los resultados obtenidos abren la posibilidad de utilizar el absorbente líquido encapsulado en microsílíce para capturar el dióxido de carbono (CO₂) presente en las chimeneas industriales, inyectando la microsílíce cargada en co- corriente en la chimenea.
- Mediante los resultados obtenidos por la técnica de SEM/EDS se determinó un porcentaje de calcio debido a la presencia del absorbente y carbono por el recubrimiento de grafito que se utilizó para realizar la prueba.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar una prueba de microscopía electrónica de transmisión TEM para alcanzar una mayor resolución y de esta forma poder corroborar que las esferas de microsílíce son huecas.
- Se recomienda realizar un reactor de lecho fluidizado a pequeña escala que genere condiciones tanto de temperatura como de emisiones de gases similares a las reales y verificar el comportamiento y absorción de las cápsulas.

BIBLIOGRAFIA

- Choi, S., Drese, J. H. & Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2,(2009).
- Nielsen, C. J., Herrmann, H. & Weller, C. Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS). *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012).
- Mehdipour, M., Karami, M. R., Keshavarz, P. & Ayatollahi, S. Analysis of CO₂ separation with aqueous potassium carbonate solution in a hollow fiber membrane contactor. *Energ. Fuel.* 27, 2185–2193 (2013).
- Jou, F.-Y., Mather, A. E. & Otto, F. D. The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *Can. J. Chem. Eng.* 73, 140–147 (1995).
- Pell, M. & Dunson, J. B. in *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (eds Perry, R. H. & Green, D. W.) (McGraw-Hill, 1997).
- Kucka, L., Richter, J., Kenig, E. Y. & Gorak, A. Determination of gas–liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor. *Sep. Purif. Technol.* 31, 163–175 (2003).
- Zhang, S., Zhang, Z., Lu, Y., Rostam-Abadi, M. & Jones, A. Activity and stability of immobilized carbonic anhydrase for promoting CO₂ absorption into a carbonate solution for post-combustion CO₂ capture. *Bioresour. Technol.* 102, (2011).

8. REFERENCIAS

- [1] BISHNOI, S. & ROCHELLE, G. T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine-reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science* vol.55 (2000) p. 5531-5543
- [2] DEVRIES, NICHOLAS P, CO₂ absorption into concentrated Carbonate solutions with promoters at elevated temperatures. *Thesis degree of Master of Science in Agricultural and Biological Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign. Urbana, Illinois. (2014)*
- [3] ELEVENTH ANNUAL CARBON CAPTURE, UTILIZATION & SEQUESTRATION CONFERENCE – April 30-May 3, 2012. *Convention Center David L Lawrence, Pittsburgh (PA)*
- [4] GEBREYESSUS. G, KABA. T, SINGH CHANDRAVANSI. B, Removing carbon dioxide from a stationary source through co-generation of carbonate/bicarbonate: The case of Mughher cement factory. *African Journal of Environmental Science and Technology* Vol. 81, January 2014, p. 75-85.
- [5] MANRIQUE M, TAYLOR PR, PIRZADA SA, conversion of microsilica waste to value added ceramics. *Department of materials engineering, simon bolivar university caracas, venezuela (1995) p. 177-184*
- [6] MINISTERIO DE FOMENTO. “INSTRUCCIÓN PARA LA RECEPCIÓN DE CEMENTOS (RC-08). *Ficha técnica humo de sílice, Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente, Diciembre (2012)*
- [7] ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. *R. Science* vol.325, September (2009) p. 1652-1654

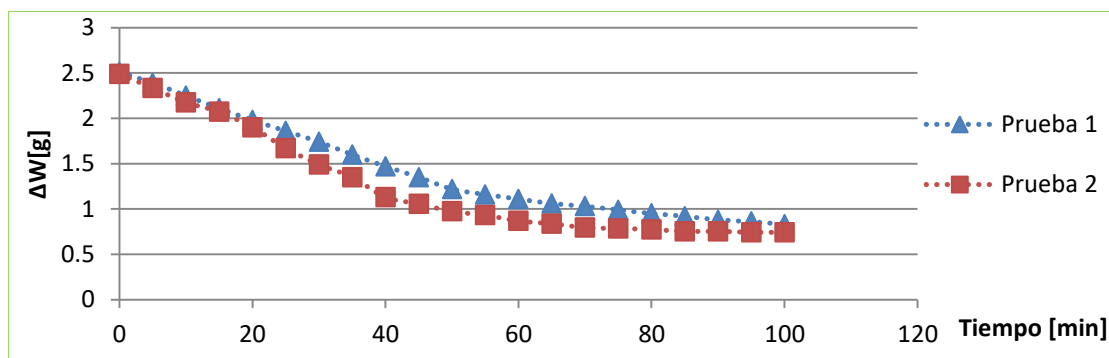
[8] SANG-JUN HAN, MIRAN YOO, DONG-WOO KIM Y JUNG-HO WEE, Carbon dioxide capture using calcium hydroxide aqueous solution as the absorbent. *R. Energy Fuels* vol. 25 2011, p. 3825–3834

[9] STOLAROFF J, LOWRY J, CARNEGIE Mellon, A pilot-scale prototype contactor for CO₂ capture from ambient air: cost and energy requirements. *University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA. Keith. D, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada.*

[10] VERICELLA. J, BAKER. S, STOLAROFF. J, DUOSS. E, HARDING. J, LEWICKI. J, GLOGOWSKI. E, FLOYD. W, VALDEZ. C, SMITH. W, SATCHER Jr. J, BOURCIER. W, SPADACCINI. C, LEWIS. J, AINES, Encapsulated liquid sorbents for carbon dioxide capture. *R. Nature communications* vol 6, (2015) p. 6124

ANEXOS

ANEXO A. Tiempo experimental de secado



ANEXO B. Datos de la salida y porcentaje de absorción de CO₂ con absorbente líquido

PRUEBA 1

tiempo (s)	salida % CO ₂	% absorción CO ₂
1	16.6	0.00
2	16.6	0.00
3	16.6	0.00
4	16.6	0.00
5	16.6	0.00
6	16.6	0.00
7	16.6	0.00
8	16.6	0.00
9	16.6	0.00
10	16.6	0.00
11	16.6	0.00
12	1.5	90.91
22	3.0	81.82
27	4.5	72.73
36	6.0	63.64
44	7.5	54.55
56	9.1	45.45
64	10.6	36.36
79	12.1	27.27
95	13.6	18.18
114	15.1	9.09
158	16.6	0.00

PRUEBA 2

tiempo (s)	salida % CO ₂	% absorción CO ₂
1	16.6	0.00
2	16.6	0.00
3	16.6	0.00
4	16.6	0.00
5	16.6	0.00
6	16.6	0.00
7	16.6	0.00
8	16.6	0.00
9	16.6	0.00
10	16.6	0.00
11	16.6	0.00
12	16.6	0.00
13	16.6	0.00
15	1.5	90.91
23	3.0	81.82
30	4.5	72.73
40	6.0	63.64
46	7.5	54.55
55	9.1	45.45
66	10.6	36.36
77	12.1	27.27
96	13.6	18.18
120	15.1	9.09
162	16.6	0.00

ANEXO C. Datos de la salida de CO₂

PRUEBA 1P= 1.89 g

PRUEBA 2P= 1.88 g

Salida %CO2	% absorción CO2	tiempo[s]	Salida %CO2	%absorción CO2	tiempo[s]
16.6	0.0	2	16.6	0.0	2
16.6	0.0	4	16.6	0.0	4
16.6	0.0	6	16.6	0.0	6
16.6	0.0	8	16.6	0.0	8
16.6	0.0	10	16.6	0.0	10
16.6	0.0	12	16.6	0.0	12
16.6	0.0	14	16.6	0.0	14
16.6	0.0	16	16.6	0.0	16
16.6	0.0	18	16.6	0.0	18
16.6	0.0	20	16.6	0.0	20
16.6	0.0	22	16.6	0.0	22
16.6	0.0	24	16.6	0.0	24
1.5	90.9	28	1.5	90.9	25
3.0	81.8	34	3.0	81.8	35
4.5	72.7	47	4.5	72.7	45
6.0	63.6	53	6.0	63.6	53
7.5	54.5	66	7.5	54.5	64
9.1	45.5	77	9.1	45.5	73
10.6	36.4	85	10.6	36.4	86
12.1	27.3	106	12.1	27.3	107
13.6	18.2	127	13.6	18.2	136
15.1	9.1	180	15.1	9.1	189
16.6	0.0	232	16.6	0.0	235

PRUEBA 3P= 1.73 g

PRUEBA 4P= 1.75 g

Salida %CO2	% absorción CO2	tiempo[s]
16.6	0.0	1
16.6	0.0	2
16.6	0.0	3
16.6	0.0	4
16.6	0.0	5
16.6	0.0	6
1.5	90.9	10
3.0	81.8	15
4.5	72.7	28
6.0	63.6	46
7.5	54.5	52
9.1	45.5	68
10.6	36.4	80
12.1	27.3	96
13.6	18.2	114
15.1	9.1	149

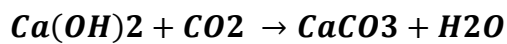
Salida %CO2	% absorción CO2	tiempo[s]
16.6	0.0	2
16.6	0.0	4
16.6	0.0	6
16.6	0.0	8
16.6	0.0	10
16.6	0.0	12
1.5	90.9	14
3.0	81.8	24
4.5	72.7	31
6.0	63.6	40
7.5	54.5	46
9.1	45.5	58
10.6	36.4	74
12.1	27.3	90
13.6	18.2	102
15.1	9.1	149

ANEXO D. Cálculos teóricos

➤ **CÁLCULOS TEÓRICOS A TEMPERATURA AMBIENTE SEGÚN LA SOLUBILIDAD**

$$\begin{aligned}
 1.48 \text{ g } Ca(OH)_2 &\rightarrow 1000 \text{ ml } H_2O \\
 X &\leftarrow 30 \text{ ml } H_2O \\
 X &= 0.044 \text{ g } Ca(OH)_2
 \end{aligned}$$

- De acuerdo a la reacción:



$$74 \text{ g} \quad 44 \text{ g}$$

$$\begin{aligned}
 74 \text{ g } Ca(OH)_2 &\rightarrow 44 \text{ g } CO_2 \\
 0.044 \text{ g } Ca(OH)_2 &\rightarrow X \\
 X &= 0.026 \text{ g } CO_2
 \end{aligned}$$

- Se hallan las moles de CO₂

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol} &\rightarrow 44 \text{ g CO}_2 \\
 X &\leftarrow 0.026 \text{ g CO}_2 \\
 X &= 5.95 \times 10^{-4} \text{ moles CO}_2
 \end{aligned}$$

- Se halla el volumen teórico a condiciones normales

$$1 \text{ mol} \rightarrow 22.4 \text{ l}$$

$$5.95 \times 10^{-4} \text{ moles CO}_2 \rightarrow X$$

$$X = 0.0133 \text{ L CO}_2$$

$$\left(\frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}}\right) (0.0133 \text{ L CO}_2) = \mathbf{13.31 \text{ ml CO}_2}$$

➤ **CÁLCULOS TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LOS MILILITROS DE CO₂ POR GRAMO DE MICROSÍLICE (SiO₂)**

- Peso de los gramos de microsíllice mas la solución = 12.44

$$12.44 \text{ g} - 6 \text{ g} = 6.44 \text{ g solución Ca(OH)}_2$$

$$\frac{6.44 \text{ g solución Ca(OH)}_2}{6 \text{ g SiO}_2} = 1.07 \frac{\text{g solución}}{\text{g SiO}_2}$$

- De acuerdo a la solubilidad:
- Se asume que 1ml = 1g

$$1.48 \text{ g Ca(OH)}_2 \rightarrow 1000 \text{ sln}$$

$$x \rightarrow 1.07 \frac{\text{ml solución}}{\text{g SiO}_2}$$

$$X = 1.58 * 10^{-3} \frac{\text{g Ca(OH)}_2}{\text{g SiO}_2}$$

$$0.044 \text{ g Ca(OH)}_2 \rightarrow 0.026 \text{ g CO}_2 \text{ estequiometrico}$$

$$1.58 * 10^{-3} \quad \rightarrow \quad x$$

$$x = \frac{9.33 * 10^{-4} \frac{\text{g CO}_2}{\text{g SiO}_2}}{44 \text{ g}} = 2.12 * 10^{-5} \frac{\text{moles CO}_2}{\text{g SiO}_2}$$

$$\frac{2.12 * 10^{-5} \frac{\text{moles CO}_2}{\text{g SiO}_2}}{1 \text{ mol}} * 22400 \text{ ml} = 0.47 \frac{\text{ml CO}_2}{\text{g SiO}_2}$$

➤ **CÁLCULOS TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LOS MILILITROS DE CO₂ POR GRAMO DE ABSORBENTE**

De acuerdo a la solubilidad:
Se asume que 1ml = 1g

$$1.48 \text{ g Ca(OH)}_2 \rightarrow 1000 \text{ g absorbente líquido}$$

$$\frac{1.48}{1000} = 1.48 * 10^{-3} \frac{\text{g Ca(OH)}_2}{\text{g absorbente líquido}}$$

$$\frac{\left(1.48 * 10^{-3} \frac{g \text{ Ca(OH)}_2}{g \text{ absorbente líquido}}\right) (44 g \text{ CO}_2)}{(74 g \text{ Ca(OH)}_2)} = \frac{8.8 * 10^{-4} \frac{g \text{ CO}_2}{g \text{ absorbente líquido}}}{44 g \text{ CO}_2}$$

$$= 2 * 10^{-5} \frac{\text{moles CO}_2}{g \text{ absorbente líquido}}$$

$$= \frac{2 * 10^{-5} \frac{\text{moles CO}_2}{g \text{ absorbente líquido}}}{1 \text{ mol}} * 22400 \text{ ml} = \mathbf{0.448} \frac{\text{ml CO}_2}{g \text{ absorbente líquido}}$$

ANEXO E. Resultado en peso SEM/EDS después de la absorción de CO₂

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	40.66	53.80
<i>OK</i>	29.81	29.61
<i>MgK</i>	00.30	00.20
<i>AlK</i>	00.46	00.27
<i>SiK</i>	27.66	15.66
<i>ClK</i>	00.41	00.18
<i>KK</i>	00.33	00.13
<i>CaK</i>	00.38	00.15
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF