



DESARROLLO DE MATERIALES BASADOS EN CaO Y ZrO₂ PARA LA CAPTURA DE CO₂ A ALTA TEMPERATURA

Pagliaroli, Guillermina

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL
Director/a: Peltzer, Diana

Área: Ingeniería

Palabras claves: captura de CO₂, CaZrO₃, CaO.

INTRODUCCIÓN

En un contexto nacional e internacional en el que la independencia de los combustibles fósiles como fuente energética se percibe como un horizonte lejano, desarrollar avances significativos en la reducción de gases de efecto invernadero resulta fundamental.

El incremento de la concentración de CO₂ es el principal responsable del aumento de la temperatura media global a lo largo de este último siglo. Si bien este gas no es el único causante de este efecto, constituye la principal amenaza, ya que es el que se emite en mayor medida y posee un elevado tiempo de permanencia en la atmósfera.

La captura y almacenamiento de CO₂ es una de las alternativas propuestas para mitigar esta problemática. Se plantea el uso de materiales sólidos que reaccionen con CO₂ mediante la reacción reversible de carbonatación a altas temperaturas (mayor a 450 C), con el fin de ser aplicados en sistemas de generación de energía.

Los materiales basados en CaO presentan elevadas capacidades de captura y cinética de reacción, pero las altas temperaturas que requieren para su regeneración (> 850°C) los hacen inestables debido a la sinterización en pocos ciclos de captura/desorción. Por tal razón, en este trabajo se propone la síntesis de materiales basados en CaO-CaZrO₃, con el fin de mejorar su estabilidad [Luisetto, I].

OBJETIVOS

- Desarrollar materiales basados en CaO y CaZrO₃ con buenas propiedades de captura de CO₂ alta temperatura.
- Estudiar el efecto de la relación molar CaO: CaZrO₃ sobre las propiedades de captura de CO₂
- Analizar el efecto de la vía de síntesis en las propiedades de captura de CO₂ del sólido con una dada relación CaO:CaZrO₃

Título del proyecto: Captura y utilización de dióxido de carbono proveniente de fuentes de gas natural no convencionales

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: John Múnera



METODOLOGÍA

Se sintetizaron sólidos con distintas relaciones molares: $\text{CaO}:\text{ZrO}_2=1:0,05$, $\text{CaO}:\text{ZrO}_2=1:0,1$, $\text{CaO}:\text{ZrO}_2=1:0,15$; denominados $\text{CaO}-0,05\text{ZrO}_2$, $\text{CaO}-0,1\text{ZrO}_2$ y $\text{CaO}-0,15\text{ZrO}_2$ respectivamente. La técnica utilizada fue la impregnación húmeda: se preparó una disolución de ácido acético en la que se disolvió CaCO_3 y posteriormente se incorporó una suspensión de ZrO_2 . Se mantuvo bajo agitación a 70°C hasta observarse la evaporación casi total del agua y la formación de espuma. Se secó en estufa (80°C) y se calcinó en mufla a 750°C por 4 horas (rampa de 3°C min^{-1}).

El compuesto $\text{CaO}-0,1\text{ZrO}_2$ fue también sintetizado mediante impregnación húmeda utilizando una solución de ácido cítrico en vez de ácido acético como medio de disolución. Además, se lo sintetizó mediante coprecipitación. Para ello, se disolvieron las sales precursoras $\text{Ca}(\text{NO}_2)_3$ y $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ en agua (0,2 M) bajo agitación a temperatura ambiente, y luego se incorporó una solución de ácido oxálico (0,4 M) gota a gota hasta obtener un precipitado, dejándose bajo agitación por 1 hora. Se filtró en vacío y se enjuagó el sólido hasta obtener un $\text{pH} \geq 5$. Se secó en estufa (50°C) y se calcinó en mufla a 750°C por 4 horas (rampa de 3°C min^{-1}).

Se estudiaron las capacidades de captura de cada compuesto mediante desorción de CO_2 a temperatura programada (DTP). Previo al análisis, se realizó un pre-tratamiento de la muestra para eliminar todo tipo de hidratación (debido a su alta higroscopicidad) y carbonatos que se puedan haber formado en condiciones atmosféricas ($8^\circ\text{C. min}^{-1}$ hasta 750°C , 15 min. a 750°C con una corriente de N_2 puro). Luego, se llevó a cabo la captura mediante el pasaje de una corriente de 100% CO_2 o 15% CO_2 en N_2 a 600°C por 1 hora. Se regeneró el material con N_2 puro ($10^\circ\text{C. min}^{-1}$ hasta 750°C , 15 min. a 750°C). La cuantificación del CO_2 desorbido se realizó mediante cromatografía gaseosa, previo paso de la corriente de gases de salida por un metanador para posibilitar su detección mediante un detector de ionización de llama. Los experimentos con 15% de CO_2 se realizaron en dos condiciones: alimentación seca, y agregando 10% de agua durante la etapa de captura. Las pruebas de estabilidad consistieron de 10 ciclos consecutivos de captura (100% CO_2 a 600°C por 30 min) y desorción (mismas condiciones que las mencionadas anteriormente).

Se analizaron las fases presentes en las muestras mediante difracción de rayos X (DRX), con un equipo PANalytical Empyrean con radiación $\text{Cu K}\alpha$, con un (de 45 kV-45 mA). Los tamaños de cristalita se calcularon mediante la ecuación de Scherrer.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se observan los difractogramas de $\text{CaO}-0,15\text{ZrO}_2$, $\text{CaO}-0,1\text{ZrO}_2$ y $\text{CaO}-0,05\text{ZrO}_2$. En los tres casos se evidencian las fases CaO , CaZrO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La presencia de esta última se debe a la hidratación de los sólidos, dada por la elevada higroscopicidad que presentan estos compuestos en condiciones ambientales. Nótese que la circonia agregada se encontraría en forma de CaZrO_3 , ya que no se observó la presencia de ZrO_2 libre. Además, la relación de intensidades entre los picos de CaZrO_3 ($31,5^\circ$) y CaO ($32,2^\circ$), disminuyó conforme lo hizo la cantidad nominal de ZrO_2 en las muestras. No se observaron diferencias significativas en el tamaño de cristalita de la fase CaZrO_3 entre muestras, los cuales oscilaron entre 16 y 20 nm. Por su parte, el tamaño de cristalita de la fase CaO se mantuvo en 0,28nm en $\text{CaO}-0,1\text{ZrO}_2$ y $\text{CaO}-0,15\text{ZrO}_2$, mientras que en la muestra con menor contenido de ZrO_2 , aumentó a 40 nm. Estos resultados indicarían que la presencia de mayores concentraciones de ZrO_2 reduce el crecimiento de los cristales de CaO .



Se obtuvieron las capacidades de captura luego de 60 minutos de reacción con 100% CO₂, para las muestras de CaO-xZrO₂, (x=0,15; 0,1 y 0,05), sintetizadas con ácido acético para las diferentes relaciones CaO:ZrO₂ (Tabla 1).

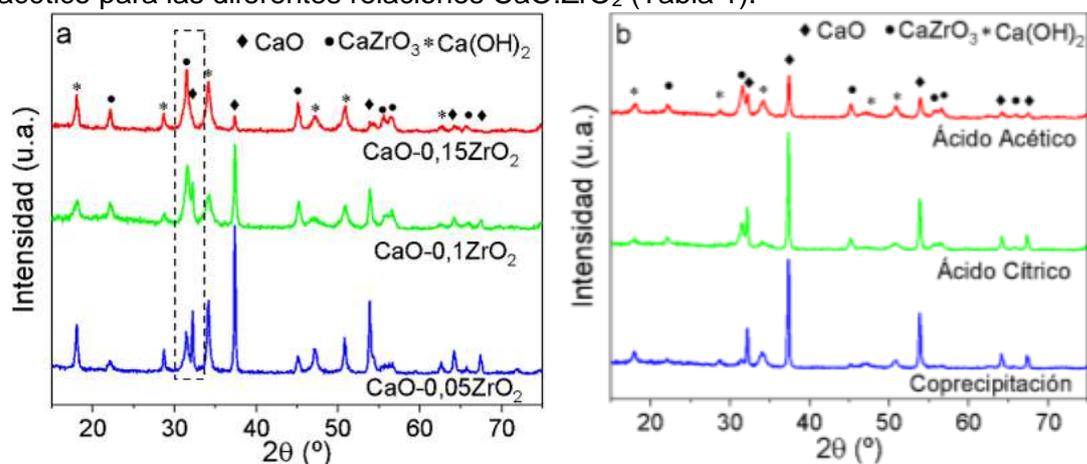


Figura 1a: difractogramas de CaO-xZrO₂ (x=0,15; 0,1 y 0,05). Figura 1b: difractogramas de CaO-0,1ZrO₂ para las vías de síntesis con ácido acético, ácido cítrico y coprecipitación.

La muestra CaO-0,05ZrO₂ presentó la mayor capacidad de captura (0,49 g CO₂/g mat), por ser el compuesto con mayor proporción de CaO, seguida por CaO-0,1ZrO₂ (0,46 g CO₂/g mat). Para el sólido con mayor contenido de CaZrO₃ se observó la menor capacidad de captura (0,39 g CO₂/g mat).

Tabla 1: capacidades de captura del CaOxZrO₂, en sus distintas relaciones molares.

| Muestra | Relación molar CaO:CaZrO ₃ | Capacidad de captura teórica (g CO ₂ /g mat) | Capacidad de captura medida (g CO ₂ /g mat) |
|--------------------------|---------------------------------------|---|--|
| CaO-0,15ZrO ₂ | 1:0,15 | 0,70 | 0,39 |
| CaO-0,10ZrO ₂ | 1:0,1 | 0,73 | 0,46 |
| CaO-0,05ZrO ₂ | 1:0,05 | 0,76 | 0,49 |

CaO-0,1ZrO₂ y CaO-0,05ZrO₂, que presentaron mejor capacidad inicial de captura, se evaluaron en 10 ciclos consecutivos de captura (30 minutos en 100% CO₂ a 600 °C) y regeneración (10°C. min⁻¹ hasta 750 °C, 15 min. a 750 °C, en 100% N₂). En el primer ciclo, las capacidades de captura de CaO-0,05ZrO₂ y CaO-0,1ZrO₂ fueron 0,43 y 0,41 g CO₂/g mat, respectivamente. Luego de 10 ciclos, CaO-0,1ZrO₂ retuvo el 85% de su capacidad inicial de captura, mientras que CaO-0,05ZrO₂ retuvo solo el 72%. Esto podría deberse a la mayor proporción de CaZrO₃, que actúa como estabilizante.

Dadas las buenas propiedades de captura de CaO-0,1ZrO₂, se decidió estudiar el efecto de la vía de síntesis en este material. Para ello, se lo preparó también mediante impregnación húmeda usando ácido cítrico, y coprecipitación. En los difractogramas se detectaron las fases CaO, CaZrO₃ y Ca(OH)₂ (Figura 1b). Cabe destacar que, respecto a la muestra sintetizada con ácido acético, la señal de CaZrO₃ disminuyó en el sólido preparado con ácido cítrico, siendo aún menor en el compuesto sintetizado por coprecipitación. Dado que las tres muestras cuentan con la misma relación CaO:ZrO₂, la disminución de la intensidad de la señal de zirconato podría estar asociada a la producción de cristales de menor tamaño, los cuales se encontrarían por debajo del límite de detección de la técnica. Esto, a su vez, indicaría un efecto del método de síntesis en la estructura de la muestra.

En la Tabla 2 se observan las propiedades de captura de las muestras bajo distintas condiciones. Con 100% de CO₂, el sólido sintetizado por coprecipitación presentó la mayor capacidad de captura, absorbiendo más de la mitad de su peso en CO₂, seguidos por los preparados por impregnación húmeda con ácido cítrico y ácido acético, respectivamente. Notablemente, la muestra con mejor capacidad de captura (coprecipitación) presentó menores señales de CaZrO₃ en DRX. Por lo tanto, las diferencias en la capacidad de captura podrían relacionarse a diferencias estructurales.

Tabla 2: capacidades de captura del CaO-0,1ZrO₂, distintos precursores.

| Muestra | Capacidad de captura (g CO ₂ /g mat) | | |
|---|---|---------------------|----------------------|
| | 100% CO ₂ | 15% CO ₂ | |
| | | 0% H ₂ O | 10% H ₂ O |
| CaO-0,1ZrO ₂ Ácido acético | 0,46 | 0,40 | 0,41 |
| CaO-0,1ZrO ₂ Ácido cítrico | 0,49 | 0,45 | 0,42 |
| CaO-0,1ZrO ₂ Coprecipitación | 0,52 | 0,51 | 0,48 |

En las pruebas con 15% CO₂ y con 0% o 10% de H₂O se observó una disminución en las capacidades de captura. La incorporación de 10% de H₂O no produjo cambios significativos en la capacidad de captura en las condiciones evaluadas. Sin embargo, para el caso de los compuestos sintetizados por coprecipitación y utilizando ácido cítrico, se observó una ligera disminución en la capacidad de captura. En la literatura se han reportado resultados variables en cuanto a las propiedades de sorción de materiales basados en CaO en presencia de agua. Por ejemplo, Dong et al. [Dong, J] reportaron un marcado efecto promotor en la cinética de carbonatación de CaO, a 650 °C con 20% de CO₂ y 10-40% de H₂O. Por el contrario, Lindén et al. [Lindén, I] observaron un decrecimiento en la capacidad de captura de CaO derivado de caliza a 550 °C y 15% de CO₂, al incorporar 10% o más de H₂O. De acuerdo con estos estudios, la influencia positiva o negativa del agua en las propiedades de captura de materiales basados en CaO estaría asociada también a otras condiciones de reacción, como la temperatura y concentración de CO₂, así como características propias de cada material.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron sorbentes con tres relaciones molares CaO:CaZrO₃. Dicha relación tendría influencia en la estructura y propiedades de los sólidos. La muestra CaO-0,1ZrO₂ presentó la mejor relación capacidad de captura/estabilidad, por lo que fue sintetizada mediante dos métodos adicionales. El material preparado mediante coprecipitación presentó las mejores propiedades de captura. Además, incorporación de H₂O no produjo un efecto significativo en las propiedades de captura en las condiciones evaluadas. Estos resultados posicionan a estos materiales como posibles candidatos para la captura post combustión o acoplados a sistemas de reformado para producción de H₂.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- 1- Donga J., Tangb Y., Nzihoub A. and Weiss-Hortalab E. 2020. Effect of steam addition during carbonation, calcination or hydration on re-activation of CaO sorbent for CO₂ capture. Journal of CO₂ Utilization 39 (2020) 101167.
- 2- Lindén I, Backman P, Brink A and Hupa M. 2011. Influence of water vapor on carbonation of CaO in the temperature range 400-550 °C. Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 14115–14120.
- 3- Luisetto I., Mancini M.R., Della Seta L., Chierchia R., Vanga G., Grilli M.L. and Stendardo S. 2020. CaO–CaZrO₃ Mixed oxides prepared by auto-combustion for high temperature CO₂ capture: The effect of CaO content on cycle stability. Metals 2020, 10, 750.

