

Efecto de la concentración de ZrO_2 en las propiedades de captura de materiales basados en Li_2ZrO_3 dopado con K

Peltzer, Diana; Múnica John; Cornaglia Laura*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE (FIQ UNL-CONICET) Santa Fe Capital, Argentina. lmcornag@fiq.unl.edu.ar

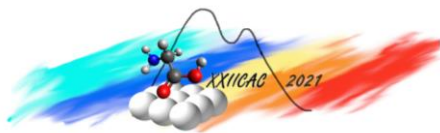
Palabras Claves: captura de CO_2 , ZrO_2 , Li_2ZrO_3 , DRX

Resumen

Se sintetizaron sorbentes para la captura de CO_2 basados en Li_2ZrO_3 dopado con K, con un exceso molar porcentual de circonia de 16, 25, 35 y 45, respectivamente. Mediante difracción de rayos X se observaron las fases t- Li_2ZrO_3 y m- ZrO_2 . A partir de los principales picos de DRX, se calculó la proporción Li_2ZrO_3/ZrO_2 , la cual disminuyó conforme aumentó el exceso de circonia. Todas las muestras alcanzaron valores de captura cercanos a su máximo teórico con 60 minutos de reacción a 500 °C y 50% de CO_2 . Al disminuir el tiempo de reacción a 30 minutos, las muestras con mayor exceso de ZrO_2 presentaron capacidad de captura, lo que implicaría un efecto benéfico de la presencia de ZrO_2 como dispersante de la fase Li_2ZrO_3 , aumentando su reactividad.

Abstract

K-doped Li_2ZrO_3 based sorbents for CO_2 capture at high temperature were synthesized using 16, 25, 35, and 45 % molar excess of ZrO_2 . The presence of t- Li_2ZrO_3 y m- ZrO_2 phases was confirmed through XRD analysis. Moreover, the Li_2ZrO_3/ZrO_2 intensity ratio, calculated from the main XRD peaks decreased in the samples with higher zirconia excess. All the solids reached capture values near their theoretical maximum capture capacity in 60 minutes of reaction at 500 °C with 50% CO_2 . However, the samples with higher ZrO_2 contents increased their capture capacity at lower reaction times (30 minutes), which could indicate a promoting effect of ZrO_2 in the reactivity of Li_2ZrO_3 species.



Introducción

El calentamiento global es una de las principales amenazas que enfrenta la civilización actual, y ha conducido a la aplicación de distintas estrategias de adaptación y mitigación. En este contexto, la captura de CO₂ es una alternativa para reducir la huella de carbono de los combustibles fósiles, mientras se produce la transición a energías más limpias. Para tal fin, se han desarrollado distintas tecnologías, entre las que se encuentra la captura de CO₂ a alta temperatura, adaptable a sistemas industriales de producción de energía. Idealmente, los sorbentes para captura de CO₂ deben presentar elevada velocidad y capacidad de sorción, y ser estables en ciclos consecutivos de captura/regeneración. Dadas sus buenas propiedades, los cerámicos de metales alcalinos resultan una opción atractiva para este fin. Particularmente, los materiales basados en Li₂ZrO₃ poseen una elevada capacidad de captura y buena estabilidad, aunque una cinética de reacción lenta. En este sentido, modificaciones en la estructura y composición de estos sólidos podrían tener un impacto positivo en sus propiedades cinéticas y estabilidad [1]. Por lo tanto, en el presente trabajo se propone estudiar el efecto del agregado de distintas concentraciones de ZrO₂ en las propiedades de captura de materiales basados en Li₂ZrO₃ dopado con K.

Experimental

Síntesis de los materiales

Los materiales fueron sintetizados mediante impregnación húmeda de carbonatos de litio y potasio en nanopartículas de circonia. Específicamente, se disolvieron los carbonatos de metales alcalinos en una solución ácido acético glacial y se agregó luego una suspensión de nanopartículas de circonia (Nyacol® ZRO2-AC). Se mantuvo la suspensión bajo agitación constante a 70 °C hasta la obtención de una espuma firme y se llevó a estufa a 80 °C hasta secado total. Finalmente, se calcinó en flujo de aire a 650 °C por 6 horas (rampa de temperatura de 1,8 °C min⁻¹). Las relaciones molares K₂CO₃:Li₂CO₃:ZrO₂, la nomenclatura y las capacidades teóricas de captura se especifican en la tabla 1.

Tabla 1: Composición y capacidad teórica de captura teórica de los sorbentes.

Muestra	Composición elemental K:Li:Zr	exceso molar de ZrO ₂ (%)	Capacidad de captura teórica (g CO ₂ .g mat ⁻¹)
KLiZr_a	0,044:1.68:1	16	0,25
KLiZr_b	0,032:1,57:1	25	0,23
KLiZr_c	0,029:1,45:1	35	0,21
KLiZr_d	0.026:1.38:1	45	0,19

Caracterización estructural

Para la obtención de los difractogramas se utilizó un equipo PANalytical Empyrean con radiación Cu K α , trabajando con un voltaje de 45 kV y una corriente de 45 mA.

La capacidad de captura de los materiales se evaluó en un reactor de lecho fijo convencional. El sistema fue alimentado con 50% CO₂ equilibrados con N₂ durante 1 hora a 500 °C, y con N₂ puro durante los procesos de desorción (rampa de 500 °C a 700°C, 10 °C. min⁻¹), regeneración (15 min. 700 °C) y enfriamiento a 500 °C. Durante la desorción, los gases de salida ingresaron a un reactor de lecho fijo para su metanación, utilizando un catalizador comercial de níquel, alimentando a éste una corriente de H₂ de 35 mL. min⁻¹. La corriente de salida fue analizada en un cromatógrafo FID (Shimadzu GC-8^a) conectado en línea. Las capacidades de captura fueron calculadas mediante la siguiente ecuación:

$$g \text{ CO}_2 / g \text{ mat.} = \frac{A \times PM \text{ CO}_2}{F \times M. \text{muestra}}$$

donde A es el área de la señal obtenida por cromatografía, PM CO₂ es el peso molecular del CO₂, F es el factor de calibración del cromatógrafo, y M.muestra es la masa de la muestra colocada en el reactor.

Resultados y discusión

La estructura de los materiales fue analizada mediante DRX (Figura 1). Las cuatro muestras presentaron picos correspondientes a $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $m\text{-ZrO}_2$, confirmando la formación de la fase activa para captura y la presencia de un exceso de circonia. Adicionalmente, $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$ podría estar presente,

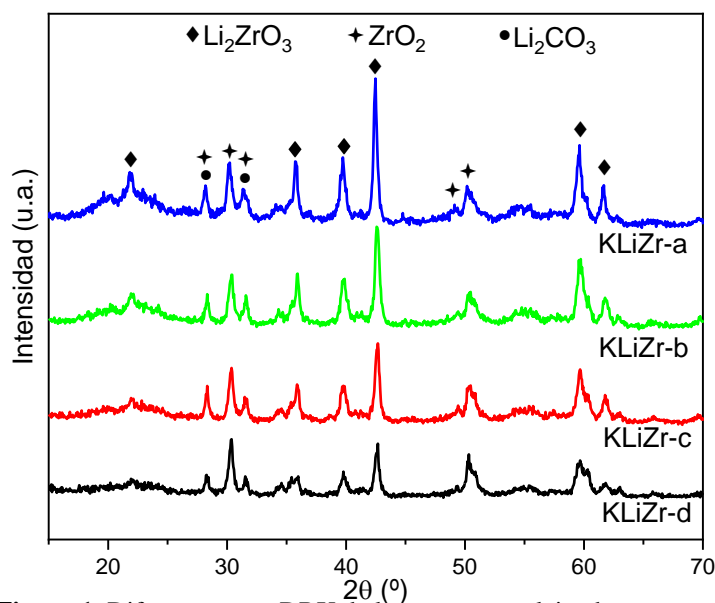


Figura 1: Difractogramas DRX de las muestras calcinadas

aunque no puede ser confirmado debido al solapamiento con picos correspondientes a $m\text{-ZrO}_2$. Los resultados muestran un decrecimiento de la fase $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ a medida que aumenta el exceso de circonia en las muestras. Esta tendencia puede visualizarse más claramente a partir del cálculo del cociente de áreas del pico principal de $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ a $42,6^\circ$ y uno de los principales picos de la fase $m\text{-ZrO}_2$ a $30,5^\circ$ (Tabla 2).

A fin de analizar el efecto del exceso de circonia en las propiedades de captura, se evaluaron los sólidos en reacción durante 30 o 60 minutos a 500°C con 50% de CO_2 . En la Tabla 2 se muestran las capacidades de captura y los porcentajes respecto a la capacidad máxima de cada material. Todos los

sólidos presentaron buena capacidad de captura con 60 minutos de reacción, alcanzando alrededor del 90% de su capacidad máxima. Sin embargo, se observaron diferencias más notorias entre las muestras con 30 minutos de reacción. En este caso, las muestras con mayor exceso de ZrO_2 aumentaron la capacidad de captura, lo cual estaría relacionado con una mayor velocidad de reacción. Este comportamiento podría asociarse al efecto de la circonia como agente dispersante, evitando la aglomeración de las partículas de Li_2ZrO_3 aumentando su reactividad [2]. Estudios de la morfología utilizando microscopía SEM podrían contribuir al análisis de este efecto.

Tabla 2: Capacidades de captura y relación de áreas

Muestra	$I_{\text{ZrO}_3}/I_{\text{ZrO}_2}^*$	Capacidad de captura ($\text{g CO}_2/\text{g mat}^{-1}$)	
		30 minutos	60 minutos
KLiZr_a	2,21	0,14 (56%)	0,22 (91%)
KLiZr_b	1,91	0,13 (58%)	0,20 (90%)
KLiZr_c	1,35	0,15 (72%)	0,19 (91%)
KLiZr_d	0,90	0,17 (87%)	0,18 (93%)

* calculada a partir del área de los picos DRX a 30° (ZrO_2) y $42,5^\circ$ (Li_2ZrO_3)

Conclusiones

Se sintetizaron materiales basados en Li_2ZrO_3 dopado con K, con distintos porcentajes de ZrO_2 . Se observó que un aumento en la proporción de circonia en las muestras favorece la velocidad de captura. Este fenómeno podría estar asociado a una mejor dispersión del Li_2ZrO_3 en la matriz de ZrO_2 , aumentando la reactividad de dichas partículas.

Referencias

- [1] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, RSC Adv., 6 (2016) 8222-8231.
- [2] E. Ochoa-Fernandez, M. Ronning, X. Yu, T. Grande, D. Chen, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 434-442.