MEZCLA DE Li_2ZrO_3-Na_2ZrO_3 COMO ABSORBENTE DE CO_2 A ALTA TEMPERATURA PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO

Laura O. Gamboa Hernández, Daniel Lardizábal Gutiérrez, Virginia Collins Martínez, Alejandro López Ortiz

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

Tel (614) 439 11 29 fax (614) 413 88 32, alejandro.lopez@cimav.edu.mx

Modalidad: oral

RESUMEN

Recientes avances en investigación hacia la producción de hidrogeno han colocado al proceso "Sorption Enhanced Reforming" (SER) como una alternativa al tradicional proceso de reformación de vapor (SMR). Este nuevo proceso combina las reacciones de reformación de metano, desplazamiento de agua y de carbonatación de un absorbente sólido de CO_2 en un solo paso, produciendo alta pureza de H_2 (98%), reduce las emisiones de CO_2 y los requerimientos de energía de este (≈23% ahorro). Parte esencial de este proceso radica en una adecuada capacidad de absorción y durabilidad del material absorbente de CO_2, el cual debe mantener su actividad a lo largo de repetidos ciclos de absorción/regeneración. Estudios recientes en este laboratorio han establecido al Li_2ZrO_3 y al Na_2ZrO_3 como novedosos absorbentes de CO_2 con alta durabilidad, sin embargo su capacidad individual de absorción es limitada. El presente trabajo tiene como objetivo la evaluación de mezclas de Li_2ZrO_3-Na_2ZrO_3 como absorbentes de CO_2 más eficientes que sus componentes por separado. La evaluación de estas mezclas como absorbentes fueron realizadas mediante el uso de análisis termogravimétrico (TGA) a 600°C (80% CO_2/Ar) para la absorción y 850°C (Aire) para la regeneración. La caracterización fue realizada mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Los resultados de XRD indican que la mezcla Li_2ZrO_3-Na_2ZrO_3 es un material donde el Li_2ZrO_3 y el Na_2ZrO_3 se encuentran en fases separadas. Resultados de TGA muestran una capacidad de absorción de CO_2 combinada del 22% en peso acompañada con una rápida cinética de absorción y regeneración, manteniendo su actividad de forma estable después de repetidos ciclos de absorción/regeneración.

1.- Introducción

Actualmente la economía mundial se basa en el uso de combustibles fósiles para la generación de energía factible de comercializar. Las grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) emitidas a la atmósfera han ocasionado problemas ambientales a nivel global como es el cambio climático. Si se implementaran regulaciones de emisiones de CO_2 que se han acordado, la industria requerirá de mejores procesos y tecnologías para la captura eficiente de CO_2. Tales ejemplos de estos procesos son la captura de CO_2 a alta temperatura por un sólido absorbente durante la gasificación de carbón[1,2], producción de hidrogeno combinada con absorción de CO_2[3] y el uso de membranas inorgánicas para la separación de CO_2 en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC)[4].

Algunos investigadores han evaluado los efectos de la temperatura, presión y composición del gas reactivo en materiales base óxido de calcio (CaO) empleando técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) [5,6]; observando sinterización en los materiales después de algunos ciclos de absorción/regeneración.

La dolomita calcinada (MgO*CaO) demostró tener mayor durabilidad en un esquema de reacción multiciclo que los materiales basados únicamente en CaO[5]. Sin embargo, la temperatura necesaria para la regeneración de la dolomita es de 950ªC, la cual es una temperatura aun muy alta y que a final de cuentas terminaría con impactar de forma negativa en el desempeño del absorbente en un esquema multiciclo. Bandi[7] reporta una mejora en el desempeño multiciclo usando el mineral Huntita ($Mg_3Ca(CO3)_4$), mostrando a su vez la desventaja de elevadas temperaturas de regeneración T > 930°C.

Hufton et. al.,[8] y Ding y Alpay[9] usaron hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$) a temperaturas relativamente altas 400-550ªC, mostrando una baja capacidad de absorción de CO_2. Durante los últimos años una nueva generación de aceptores sintéticos ha evolucionado. A partir del trabajo de Ohashi et al [10], quienes desarrollaron una novedosa técnica de separación de CO_2 usando Zirconato de Litio (Li_2ZrO_3) como absorbente de CO_2 en un rango de temperatura de 450-700°C. Una de las principales ventajas del material comparadas con los absorbentes basados en calcio fue la menor temperatura de regeneración de este (810ªC). La inusual estabilidad térmica de este material permitió un aumento de ciclos absorción/regeneración sin perder la capacidad de captura. Sin embargo, la cinética de absorción del Li_2ZrO_3 es muy lenta. Kato et al [11] propusieron otros aceptores basados en litio como son: ferrita de litio ($LiFeO_2$), niquelita de litio ($LiNiO_2$), titanato de litio (Li_2TiO_3), y meta y orto-silicato de litio (Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4, respectivamente). Entre ellos se encontró que el Li_4SiO_4, que tiene la mayor capacidad de absorción de CO_2. También determinaron que

después de 50 ciclos de absorción-regeneración el material no pierde capacidad de absorcion, solo observaron que el aumento del peso durante la carbonatación fue cerca del 82% de su capacidad máxima teórica.

Esta nueva generación de aceptores sintéticos de CO_2 a altas temperaturas, que posee características de regeneración y estabilidad térmica excepcionalles están basadas en mezclas de óxidos con litio (Li) como componente principal. En estudios previos realizados en nuestro laboratorio, se sintetizaron mezclas basados en óxidos de Na como aceptores de CO_2 [12], observando que el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) tiene una absorción de CO_2 similar o superior a los óxidos basados en Li [1, 4].
Donde el mecanismo de absorción del Na_2ZrO_3 se basa en la siguiente reacción (1):

$$Na_2ZrO_3 + CO_2 \Leftrightarrow Na_2CO_3 + ZrO_2 \quad (1)$$

En aquellos estudios se encontró que el Na_2ZrO_3 presenta la mejor cinética de absorción de entre todos los absorbentes de CO_2 de origen sintético y comparada con los aceptores Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4 [13]. El éxito de cualquier aceptor de CO_2 depende de su durabilidad en multiciclos de absorción/regeneración. En el caso especifico del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) se observaron problemas en la parte final de la reacción de regeneración, los cuales se asocian con una resistencia de tipo difusional dentro de la partícula no permitiendo que el CO_2 sea removido fácilmente y acentuándose más a medida que aumenta el número de ciclos.

Pfeiffer et. al., [14]prepararon y caracterizaron recientemente mezclas de Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3. Ellos proponen que la captura de CO_2 por la mezcla Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 a alta temperatura reside en la movilidad del litio o sodio en las estructuras cristalinas constituidas por ZrO_3^{-2}. Ellos proponen que la difusión del sodio o litio está determinada por la estructura y morfología de los componentes de dichas mezclas. Sugiriendo que estas mezclas podrían presentar un comportamiento prometedor hacia la captura del CO_2. Sin embargo, no reportan ninguna evaluación de captura de CO_2 de forma expermental.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar, caracterizar y evaluar la capacidad de absorción de mezclas de Li_2ZrO_3-Na_2ZrO_3 como absorbentes de CO_2 más eficientes que sus componentes por separado.

2.- Condiciones experimentales

En esta investigación las mezclas de aceptores Na_2ZrO_3/Li_2ZrO_3 fueron sintetizadas por el método de suspensión impregnada [15], el cual consiste en suspender en un medio acuoso uno de los precursores sólidos y simultáneamente incorporar la solución acuosa de la sal disuelta del otro precursor, mientras el sistema se

calienta y se mantiene en agitación constante hasta su completa evaporación. Finalmente, la mezcla seca es calcinada a una temperatura de síntesis previamente determinada.

Las mezclas fueron obtenidas a partir de la suspensión sólida acuosa de ZrO_2 (Spectrum Chemical Mfg. Corp.) y una solución acuosa de $LiNO_3$ y $NaNO_3$, estas ultimas fueron preparadas previamente haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de Li_2CO_3/Na_2CO_3 grado reactivo (Sigma Aldrich) con 65.5% HNO_3 (J.T. Baker). Las proporciones molares de Li/Na usadas en las mezclas fueron: 9:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5 y 1:9 y fueron nombradas LiNa-9, LiNa-3/2, LiNa-1, LiNa-2/3 y LiNa-1/9, respectivamente. Estos materiales fueron llevados a sequedad y posteriormente calcinados a 900°C en aire durante 4 horas en un horno Thermolyne F-60000.

La caracterización de las muestras consistió en difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Phillips XPERTMPD con CuKα y la morfología se estudió por difracción de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (SEM) (JEOL JSM-5800LV). La actividad como absorbente de CO_2 fue evaluada a través de análisis termogravimétrico usando un TGA, System-Pyris-1 Perkin-Elmer. Las condiciones de prueba del TGA para la evaluación experimental fueron: 600°C, 80 mol% CO_2/Ar y 150 sccm, mientras que durante la regeneración se usaron 850°C en aire a 100 sccm.

3. - Resultados y Discusión

Los resultados de rayos X para todos los absorbentes Na_2ZrO_3/Li_2ZrO_3 se muestran en la Figura 1. Los patrones de difracción de Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 fueron incluidos para propósitos de comparación.

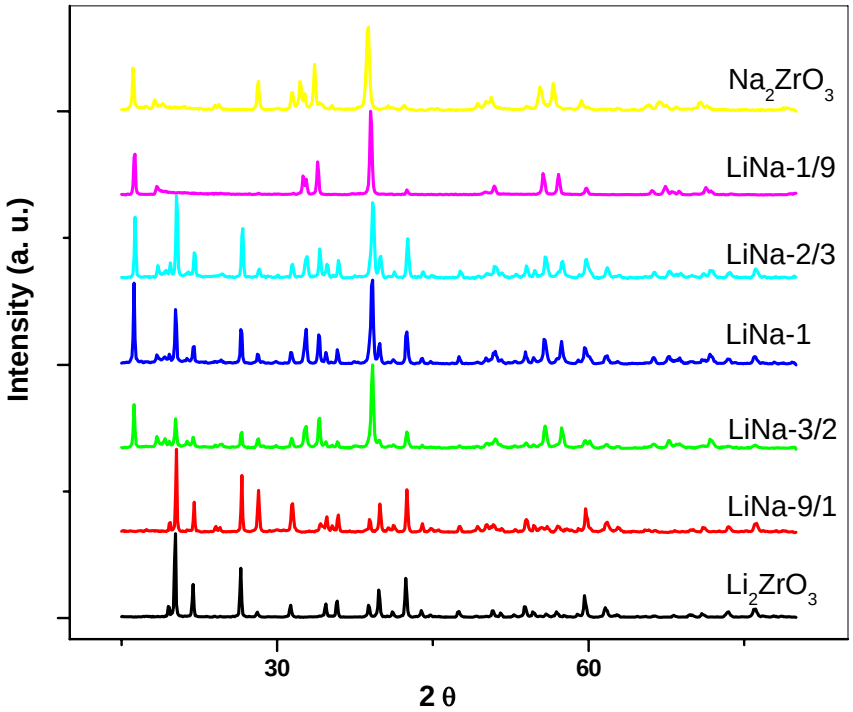

Figura 1. Resultados de XRD de los absorbentes sintetizados Na_2ZrO_3/Li_2ZrO_3

La muestra LiNa-1/9 presenta un pequeño cambio en el patrón de difracción en los valores más grandes 2-theta con respecto a los picos característicos del Na_2ZrO_3. Mientras que la muestra LiNa-9/1 también revela un cambio del patrón de difracción característico de Li_2ZrO_3 pero con una diferencia más pequeña. Estos cambios de comportamiento se pueden atribuir a la disminución de distancias Inter-planares de las estructuras cristalinas del Na_2ZrO_3 o del Li_2ZrO_3, resultado de la sustitución de los átomos de Na por Li en la muestra LiNa-1/9 y átomos de Li por Na en la muestra LiNa-9/1, respectivamente [16]. Finalmente, las muestras LiNa-2/3, LiNa-1 y LiNa-3/2 muestran ambas estructuras cristalinas de Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3. Los patrones de difracción de esas muestras revelan el mismo desplazamiento que las que están exhibidas por las muestras LiNa-1/9 y LiNa-9/1, respectivamente. Estos resultados de XRD coinciden con los resultados encontrados por Pfeiffer et al [14].

En la Figura 2 se muestran imágenes del SEM de la mezcla Li_2ZrO_3/Na_2ZrO_3 sintetizadas por el método suspensión impregnada y calcinadas a 900ºC. en las micrografías se puede observar mayor homogeneidad en los aglomerados de las muestras con mayor cantidad de sodio. Mientras que las muestras con mayor proporción de Li_2ZrO_3 presentan indicios de sinterización. La muestra de Li_2ZrO_3/Na_2ZrO_3 con una relación 1:1 (LiNa-1) muestra una dispersión homogénea del material. Sin embargo, la muestra Na_2ZrO_3 (LiNa-9/1)

presenta aglomerados de mayor tamaño. Este comportamiento esta relacionado con las cantidades estequiométricas de Li y Na presentes en la mezcla.

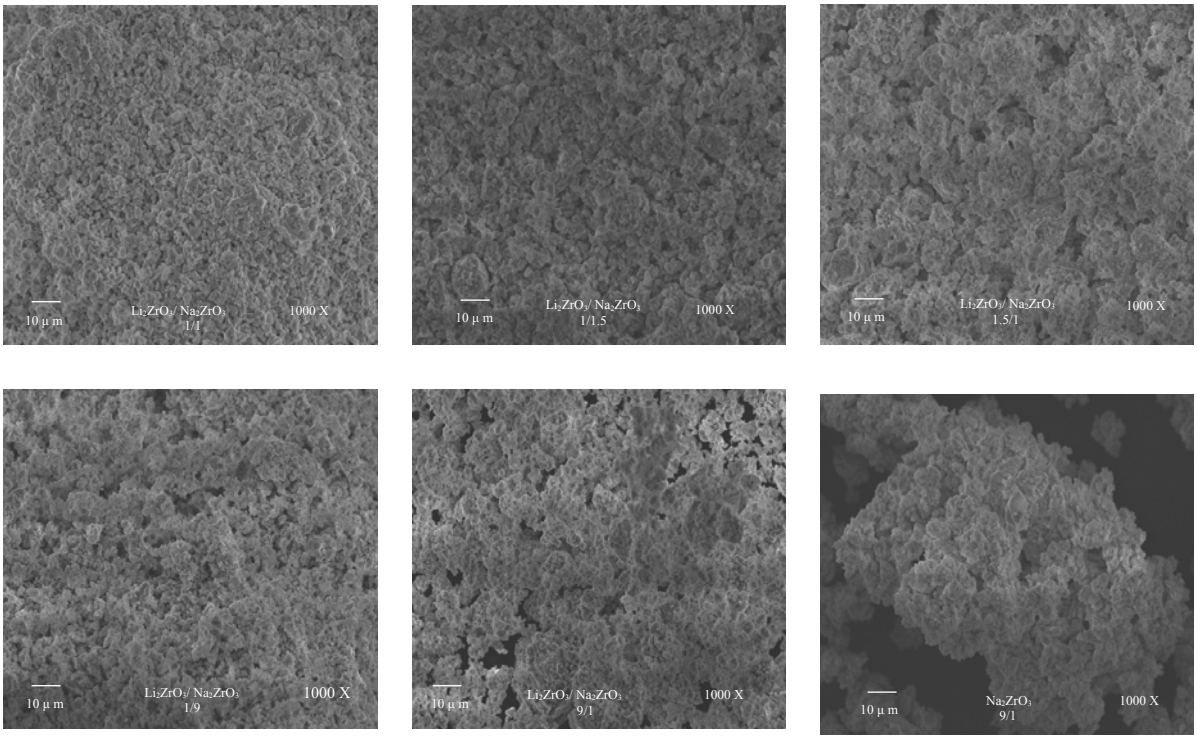

Figura 2. Imágenes de MEB de los absorbentes sintetizados Na_2ZrO_3/Li_2ZrO_3

La Figura 3 muestra los resultados de absorción de todas las muestras sintetizadas en el presente estudio mediante análisis termogravimétrico (TGA).

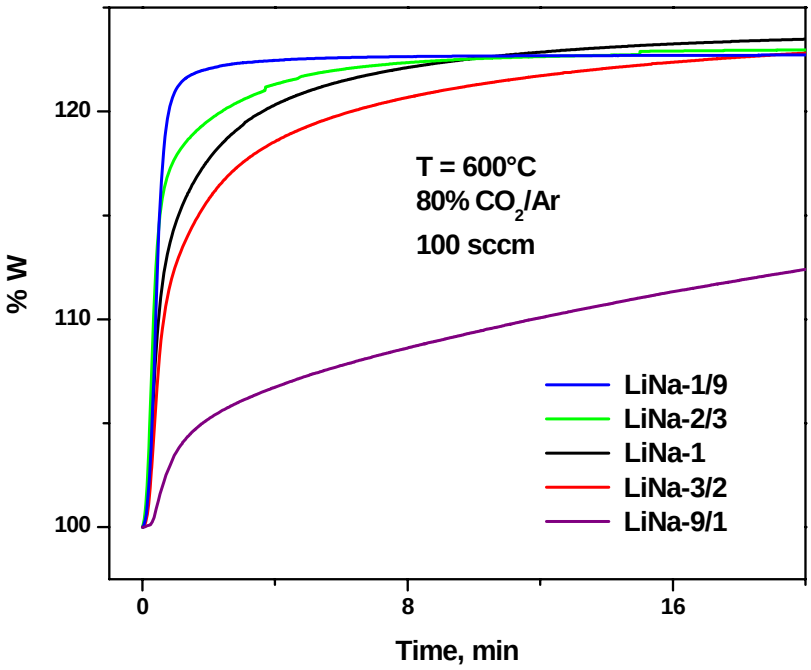

Figura 3. Resultados de absorción de CO_2 de las mezclas de Na_2ZrO_3/Li_2ZrO_3 evaluadas por TGA

En esta Figura se observa claramente que el orden de cinética de absorción va de más rápida a lenta en el siguiente orden: LiNa-1/9 > LiNa-2/3 > LiNa-1 > LiNa-3/2 > LiNa-9/1. El comportamiento indica que entre más sodio este presente en las mezclas la cinética de absorción gradualmente se incrementara. Este resultado esta de acuerdo con los resultados reportados por Lopez et al.[12] and Bok Yi y Eriksen [17]. Ellos a su vez también encontraron que el Na_2ZrO_3 presentó una cinética de absorción más rápida comparada con el Li_2ZrO_3. Otro aspecto importante de hacer notar en la Figura 2 es que el Li_2ZrO_3 presenta una significativamente lenta cinética de absorción reduciéndose a medida que el contenido de Li en la mezcla se incrementa. Este comportamiento puede ser explicado en base a los estudios cinéticos de absorción de CO_2 que se han reportado en la literatura previamente para ambos materiales por separado. En el caso del Li_2ZrO_3 la cinética de absorción es dominada por la difusión del CO_2 en el Li_2CO_3 [18], ya que siguiendo un modelo de reacción-sólido gas del tipo coraza-hueso (core-shell) en la parte externa (coraza) de la partícula de Li_2ZrO_3 se formaría una capa de Li_2ZrO_3 en forma conjunta con ZrO_2. Ida et. al.,[4] propuso un modelo cinético para la absorción del CO_2 por Li_2ZrO_3 en base a que el fenómeno difusional de CO_2 controla la cinética de absorción del Li_2ZrO_3 y encontró que la energía de activación difusional de este fue de 13.37 Kcal/mol. En otros estudios realizados en este laboratorio Barraza et. al.,[13] mediante la modelación de la absorción de CO_2 por el Na_2ZrO_3 a partir de un modelo solido-gas del tipo coraza-hueso encontró que la cinética de reacción del

Na_2ZrO_3 con el CO_2 esta dominada, a diferencia del Li_2ZrO_3, por la reacción química con una energía de activación intrínseca de reacción de 23.5 Kcal/mol, mientras que la energía de activación difusional se encontró que fue de 7.7 Kcal/mol. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados cinéticos reportados en la literatura es de esperarse que durante la absorción de CO_2 de una mezcla de Li_2ZrO_3/Na_2ZrO_3 entre mayor cantidad de Na este presente en la mezcla esta presentara una cinética de absorción mayor con respecto a las mezclas que contengan mayor cantidad de Li. Finalmente, la difusión del CO_2 hacia el interior de la partícula si reaccionar es la que ultimadamente dominara la cinética de reacción de la mezcla y en el caso de la muestra LiNa-1/9 esta será la que presente la mayor cinética de reacción cuando el Na_2CO_3 oponga menor resistencia difusional al CO_2. Mientras que en el caso de la muestra LiNa-9/1 esta presentara la mas lenta cinética de reacción debido a que el Li_2CO_3 opone una mayor resistencia a la difusión de CO_2 durante el fenómeno de absorción. Por lo tanto, podemos concluir que la cinética absorción está íntimamente asociada con la cantidad de Na y Li presentes en la mezcla.

Por otro lado, la Figura 4 presenta resultados de TGA de la regeneración de las muestras sintetizadas en el presente estudio.

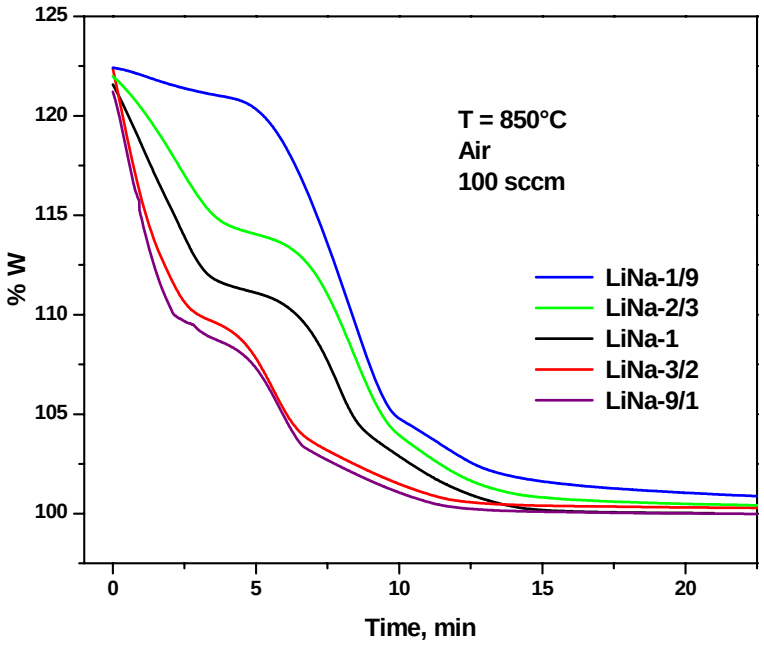

Figura 4. Resultados del TGA de la regeneración de los absorbentes Na_2ZrO_3/Li_2ZrO_3

En ésta figura el orden en que la cinética de regeneración toma lugar de la más rápida a lenta es de la forma siguiente: LiNa-9/1 > LiNa-3/2 > LiNa-1 > LiNa-2/3 > LiNa-1/9. Estos resultados son exactamente opuestos al orden de la cinética de absorción y por lo cual podemos inferir que en principio a grandes cantidades de Li

en la mezcla, la cinética de regeneración es más rápida y a mayores cantidades de Na la cinética es más lenta. Esto es debido a que durante el proceso de regeneración (de manera inversa al de absorción) el CO_2 debe difundirse desde el interior de la partícula hacia el exterior y debe vencer la resistencia de una coraza de Li_2ZrO_3 y de Na_2ZrO_3. Aparentemente, el compuesto que ofrece mayor resistencia a la difusión del CO_2 es el Na_2ZrO_3, ya que si se comparan las cinéticas de regeneración de forma individual de cada zirconato es sabido a partir de la literatura [12, 13] que el Li_2ZrO_3 posee una mayor cinética de regeneración comparada con el Na_2ZrO_3.

Sin embargo, hay un pequeño comportamiento intermedio que todas las muestras tienen ya sea en un principio, en la parte media o hacia la parte final del proceso de regeneración. Este comportamiento esta dominado por ciertas secciones, las cuales se caracterizan por un retrazo en la cinética y están asociadas con el cambio de regiones de absorción presidida por Na_2ZrO_3 o Li_2ZrO_3 y la sustitución de $LiNaZrO_3$ (Na dentro de la estructura de Li_2ZrO_3) y $NaLiZrO_3$ (Li dentro de la estructura de Na_2ZrO_3).

Pfeiffer et al [14] han propuesto que la formación de éstas mezclas sustituidas es debido al limite de la solubilidad del Li dentro del Na_2ZrO_3 que es de Li/Na=7/3. Sin embargo los resultados de rayos X muestran que aun y cuando los cocientes de Li/Na ≤ 2/3 (LiNa-2/3), ambas estructuras cristalinas de $LiNaZrO_3$ y $NaLiZrO_3$ están presentes en los patrones de difracción. Por lo tanto, esto implica que aun y cuando el límite de solubilidad no es alcanzado por el Li en Na en el Na_2ZrO_3, ambas estructuras puede estar presentes todo el tiempo. Esto no es el caso para la sustitución del Na en Li en el Li_2ZrO_3, puesto que a los valores de Li/Na ≥ 9 (LiNa-9/1) el Li_2ZrO_3 es la única estructura cristalina presente en el patrón de difracción. Sin embargo, pequeñas cantidades de Na_2ZrO_3 pueden estar presentes en mezclas que no pueden ser detectadas por el análisis de XRD.

A su vez, es posible que el retraso de la cinética de transición puede ser atribuida a limitación difusional en regiones donde la estructura de $LiNaZrO_3$ o $NaLiZrO_3$ está presente. Estas limitaciones pueden estar asociadas con la cubierta de las estructuras cristalinas causada por la sustitución de átomos que obstaculizan el proceso de evolución del CO_2 durante la regeneración de la mezcla [14].

Otro punto importante es el periodo de tiempo en la transición antes mencionada que retrasa la cinética de regeneración (como se observa en la figura 4) pues la cantidad de Na también se aumenta en éstas muestras. En el caso del Na_2ZrO_3 puro se ha reportado una cinética de regeneración más lenta con respecto al Li_2ZrO_3 [12,17] y se espera que a grandes cantidades de Na pueda tener una cinética de regeneración más lenta en un aceptor de mezcla.

Considerando los procesos de absorción y regeneración se puede concluir que la muestra LiNa-1 (Li/Na=1) es la que presenta un balance razonable entre la cinética de absorción y regeneración. Finalmente, es conveniente realizar más estudios experimentales para aclarar cuál sustitución de estructura $LiNaZrO_3$ o $NaLiZrO_3$ es responsable del retraso por la transición durante la regeneración de los aceptores. Estos estudios pueden incluir análisis XRD-Rietveld para determinar la estructura cristalina exacta de las mezclas mientras que el contenido de Na y Li es variado y eso se relaciona con el funcionamiento de la absorción/regeneración de CO_2.

4.- Conclusiones

De acuerdo con los resultados de rayos X, las mezclas estudiadas de Na_2ZrO_3 y Li_2ZrO_3 dieron lugar a la sustitución de átomos de Na en la estructuras de Li_2ZrO_3 y de Li en Na_2ZrO_3. El grado de estas sustituciones se encontró que esta relacionado con los límites de solubilidad del Li y Na en ambas estructuras de zirconatos. Según los experimentos de absorción de CO_2 de TGA de las mezclas de aceptores, el orden de cinética de absorción de más rápida a más lenta fue de: LiNa-1/9 > LiNa-2/3 > LiNa-1 > LiNa-3/2 > LiNa-9/1 mientras que la cinética de regeneración resultó un comportamiento opuesto.

Durante la regeneración de las muestras un comportamiento de transición lenta fue encontrado el cual genera un retraso en la cinética de regeneración y este fue asociado con la sustitución del $LiNaZrO_3$ (Na en la estructura de Li_2ZrO_3) y $NaLiZrO_3$ (Li en la estructura de Na_2ZrO_3). El periodo de tiempo de la transición retrasa la cinética de regeneración el cual se incremento de acuerdo a la cantidad Na aumenta en las mezclas.

De acuerdo con los procesos de absorción y regeneración se puede concluir que la muestra de LiNa-1 (Li/Na = 1) es la que presenta un balance razonable entre la cinética de absorción y regeneración. Más estudios experimentales serán necesarios para aclarar cual estructura sustituida es responsable del retraso de transición durante la regeneración de los aceptores.

5.- Agradecimientos

Los autores le dan un agradecimiento al M.C. Enrique Torres, Ing. Wilber Antúnez, M.C. Daniel Lardizabal. Por su ayuda durante éste trabajo.

6.- Referencias

[1] Kato, M.; Yoshikawa, S.; Essaki, K.; Nakagawa, K. "Novel CO_2 Absorbents Using Lithium-containing Oxides". In Toshiba Corporation. INTERMAC, 2001, Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers' Association, Joint Technical Conference, Paper ID: SE-3 (1021).
[2] Ida J., Lin, Y. S., Environ. Sci. Technol., 37 (2003) 1999.
[3] Lopez-Ortiz, A, Harrison, D. P., Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 5102
[4] Ida J., Xiong R., and Lin Y. S., Sep. Pur. Tech. 36 (2004) 41
[5] Silaban A., Harrison D. P. Chem. Eng. Comm., 147 (1996) 149.
[6] Han, C., Harrison D. P., Sep. Sci. Tech., 32 (1997) 681.

[7] Bandi, A. In situ gas conditioning in fuel reforming for hydrogen generation, 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, Morgantown. 2002
[8] Hufton, J.R., Mayorga, S.G., Sircar, S., AICHE J. 45 (1999) 248.
[9] Ding, Y., Alpay, E. Process Saf. Environ. Prot. 79 (2001) 45.
[10] Ohashi, T., Nakagawa, K. Effect of Potassium Carbonate Additive on CO_2 Absorption in Lithium Zirconate Powder. In Materials and Devices Research Laboratories, Research and Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki, Japan. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1999, 547 Solid-State Chemistry of Inorganic Materials II, 249-254.
[11] Kato, M., CO_2 separation techniques using lithium containing oxide, 6th Workshop of the International Test Network for CO_2 Capture, Trondheim, 2004.
[12] López Ortiz A., Pérez Rivera N. G., Reyes Rojas A., Lardizábal Gutiérrez D. Sep. Sci. Tec. 39 (2004) 3559
[13] Barraza Jiménez D., Collins-Martínez V., Reyes Rojas A., Guzmán-Velderraín V., López-Ortiz A., Presentation at 2004 AIChE Annual Meeting/ November 10th Austin, TX /[263], Novel Developments in Adsorption.

[14] H. Pfeiffer, E. Lima, and P. Bosch, *Chem. Mater.* 2006**,** *18*, 2642-2647
[15] M. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, D. Lardizabal Gutierrez, V. Collins-Martinez, A. Lopez Ortiz, Catalysis Today 107–108 (2005) 863–867
[16] S. Y. Li, Y. M. Xiong, W. Q. Mo, R. Fan, C. H. Wang, X. G. Luo, Z. Sun, H. T. Zhang, L. Li, L. Z. Cao and X. H. Chen, Phys. C: Superconductivity, 363 (2001) 219.
[17] Kwang Bok Yi and Dag Øistein Eriksen, Separation Science and Technology, 41: 283–296, 2006
[18] Rusten H. K., Ochoa-Fernandez E., Chen D., Jakobsen H. A., Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 4435-4443