

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO BASADOS EN COBRE

Vanessa Tangarife¹, Juan Maya², Farid Chejne³, Elizabeth Pabón³

1: Estudiante de Ing. Química, Universidad Nacional de Colombia.

Sede Medellín. Medellín, Colombia

2: Estudiante de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia.

Sede Medellín. Medellín, Colombia

3: Profesor, Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. Medellín, Colombia

*Contacto: vtangar@unal.edu.co

RESUMEN

La combustión es una de las principales fuentes de energía empleada en la actualidad por su simplicidad respecto a otros sistemas de transformación energética. Chemical Looping Combustion (CLC) es una tecnología que permite la separación inherente y la captura del dióxido de carbono. En este trabajo se utilizó como soporte Alúmina Puralox NWA-155, la cual fue impregnada con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de diferente composición (%p), por el método de impregnación húmeda. Las muestras fueron caracterizadas por SEM EDX, BET y DRX. Estos análisis evidencian que las muestras con un bajo porcentaje de óxido de cobre mostraron una buena dispersión del metal sobre el soporte. En general, se observó una disminución considerable del área superficial del transportador a medida que incrementa el porcentaje de impregnación del óxido del metal.

Palabras Clave: *Transportador de oxígeno, Impregnación humedad, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Óxido de cobre*

ABSTRACT

Combustion is a major source of energy used today because of its simplicity compared to other energy conversion systems. Chemical Looping Combustion (CLC) is a technology that allows the inherent separation and capture of carbon dioxide. In this work was used Alumina Puralox NWA-155 as support, which was impregnated with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ of different composition (wt%), by the wet impregnation method. The samples were characterized by SEM EDX, BET and XRD. These analyze show that the samples with a low percentage of copper oxide showed a good metal dispersion on the support. In general, was observed a significant decrease of the surface area of the carrier increases as the rate of impregnation of the metal oxide.

Keywords: *Oxygen carrier, Wet impregnation, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Copper oxide*

1 INTRODUCCIÓN

La transformación de combustibles fósiles como fuente de energía, genera grandes cantidades de dióxido de carbono, uno de los gases de efecto invernadero más importantes que contribuyen al

calentamiento global. El interés generado en la disminución de emisión de estos gases y el potencial uso de CO_2 ha derivado en el desarrollo de nuevas tecnologías como lo es *Chemical Looping Combustion* (CLC) que permite la separación inherente y la captura del dióxido de carbono[1]. Esta tecnología se fundamenta en el uso de transportadores de oxígeno, los cuales son básicamente óxidos metálicos de cobre, níquel, manganeso, hierro o cobalto, soportados en una especie inerte que actúa como matriz porosa, que le provee área superficial y resistencia mecánica al transportador[2-3]. El interés por el uso del Cu en los soportes se debe a que este material tiene una mayor capacidad de transferencia de oxígeno comparado con otros metales como Co, Ni, Fe, entre otros, y permite la combustión completa del combustible a CO_2 carbono y H_2O [4]. En trabajos recientes se estudió la síntesis del transportador de oxígeno soportado con cobre, a temperaturas de operación superiores a 900°C evitando la aglomeración [5-6].

En la síntesis de transportadores de oxígeno basados en cobre se han empleado diferentes métodos de síntesis como la co-precipitación, el mezclado mecánico, el *spray drying* y la impregnación. Los soporte más empleados han sido el SiO_2 que mostró una buena reactividad e inercia con el cobre; sin embargo, el CuO se descompuso en Cu_2O [7-8]. También se probó con TiO_2 como soporte, pero mostró una fuerte tendencia a formar CuTiO_4 [9]. Finalmente, se encontró que el método óptimo de preparación de los transportadores de oxígeno basados en cobre es la impregnación en α -Alúmina, γ -Alúmina, MgAl_2O_4 o $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ con contenidos menores del 20 wt% de CuO para evitar la aglomeración[2]. Además se ha realizado la evaluación de transportadores de oxígeno, basados en CuO y NiO sobre Al_2O_3 y preparados por impregnación, mostrando que son adecuados para la captura de CO_2 [10].

En esta investigación se utilizó como soporte alúmina comercial ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Puralox NWA-155, Alemania), la cual se impregnó con óxido de cobre a partir de una solución precursora de Nitrato de cobre trihidratado (>99.5% Merck), por métodos de impregnación húmeda (exceso (H) e incipiente (I)), con el fin de encontrar la concentración máxima a la cual la impregnación era exitosa sin producir bloqueo de poros, mala dispersión o reducción excesiva del área superficial.

2 PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación del transportador sólido de oxígeno se utilizó como soporte alúmina comercial ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Puralox NWA-155, Alemania), la cual se impregnó con óxido de cobre a partir de una solución precursora de Nitrato de Cobre Trihidratado (>99.5% Merck) de diferente composición para mantener un porcentaje (%w) de impregnación del 8-23%w, por los métodos de impregnación húmeda en exceso e impregnación húmeda incipiente [4,11] (Tabla 1).

Impregnación húmeda en exceso (H): Se sumergió el polvo de alúmina Puralox NWA-155 en un exceso de solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por 12 horas con agitación a temperatura ambiente. Las muestras fueron filtradas y secadas a 60°C durante 24 horas. Luego se calcinaron en atmósfera de aire a 650°C / 10 h para descomponer el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en CuO .

Impregnación húmeda incipiente (I): La alúmina se mantuvo al vacío a 65°C / 2 horas. Se adicionó lentamente la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hasta saturación. El material fue secado a 100°C / 3 h y calcinado a 650°C /10 horas, usando un incremento de temperatura de 1 K/min.

Tabla 1. Composición de los transportadores de oxígeno obtenidos

Muestra	Concentración $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (M)	%w CuO	Muestra	Concentración $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (M)	%w CuO
H9	1,60	8,6	I20	0,94	20,3
H10	2,40	9,9	I21	1,18	20,7
H12	3,60	11,8	I23	1,41	23,0

3 CARACTERIZACIÓN

En el análisis SEM-EDX se utilizó el equipo SEM JEOL JSM 5910 LV. En la difracción de rayos X se usó el equipo Difractómetro de Rayos X Marca Panalytical referencia X Pert PRO MPD con ánodo de Cu y filtro de Ni. Para el análisis térmico se utilizó la balanza termogravimétrica LINSEIS STA PT1600. Finalmente las propiedades de textura se analizaron por fisisorción de N_2 a 77K, usando el equipo ASAP 2020.

4 RESULTADOS

Las muestras impregnadas presentan una coloración café oscuro homogénea atribuida al CuO. La muestra H12 fue descartada debido a que no presentó homogeneidad en el color, asimismo la muestra I21 ya que presenta aproximadamente la misma cantidad de CuO impregnada que el transportador I20. En la Figura 1 se muestra la micrografía obtenida para Al_2O_3 . Se observa que las partículas tienen formas irregulares con bordes redondeados con tamaños de partícula variable.

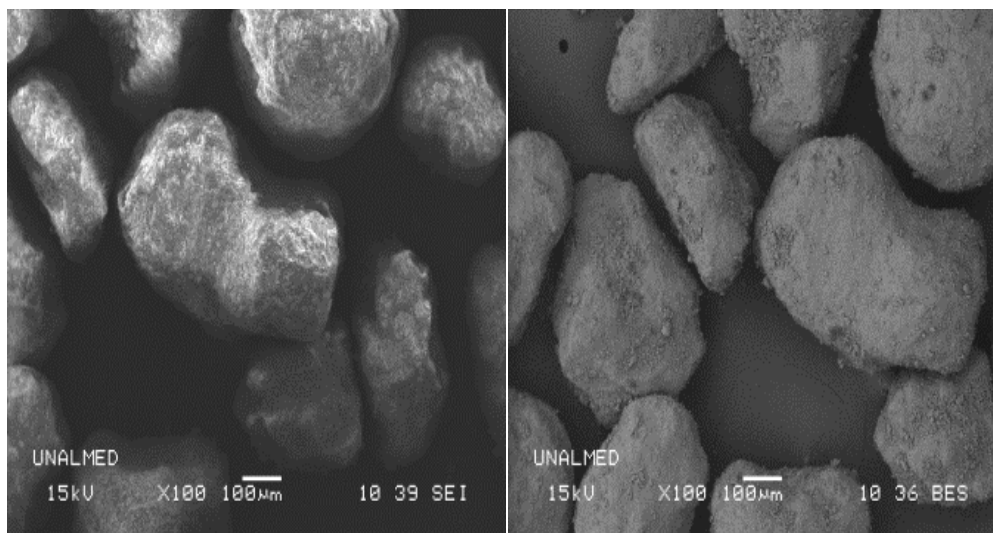
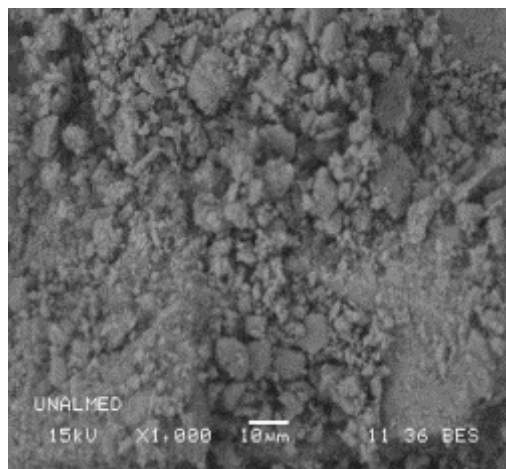
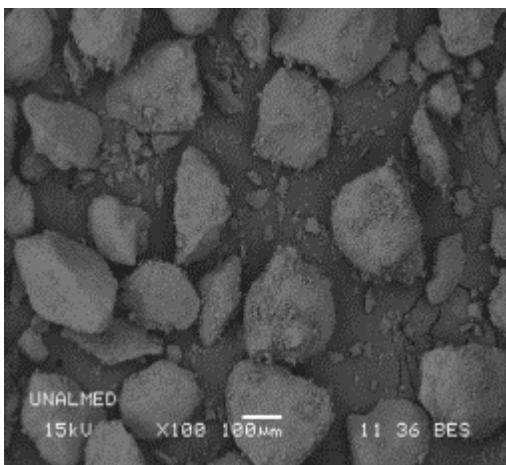
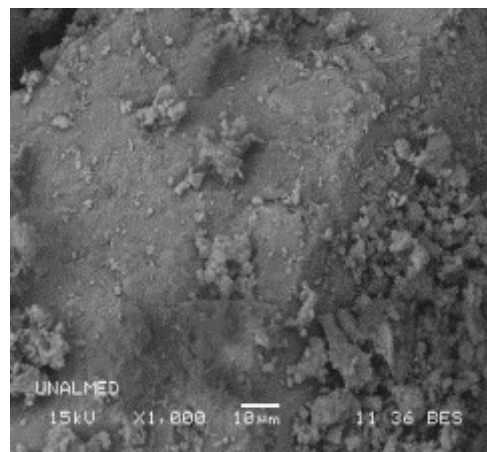
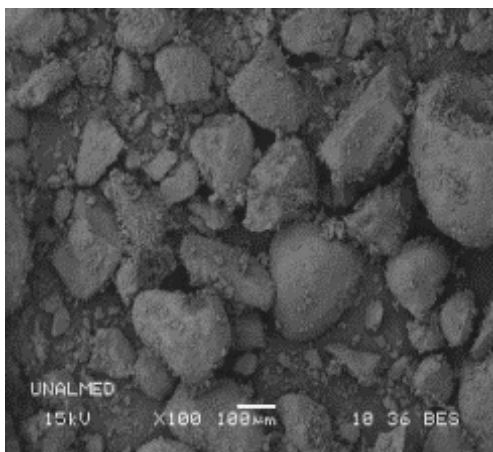


Figura 1. Micrografías SEM de Al_2O_3

Para las muestras impregnadas en exceso (H9 y H10) se observa que las partículas tienen un tamaño inferior al de la alúmina original debido a la atrición que se produce en la agitación durante el proceso de síntesis del transportador (Ver Figura 2). Al usar una mayor magnificación se observa material particulado sobre el soporte correspondiente al óxido de cobre en la superficie. La muestra H10 presenta mayor atrición.



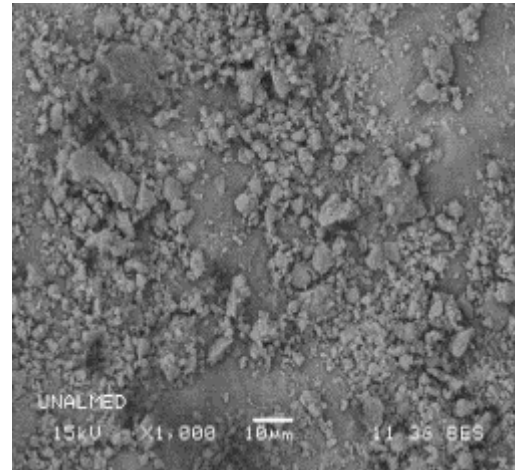
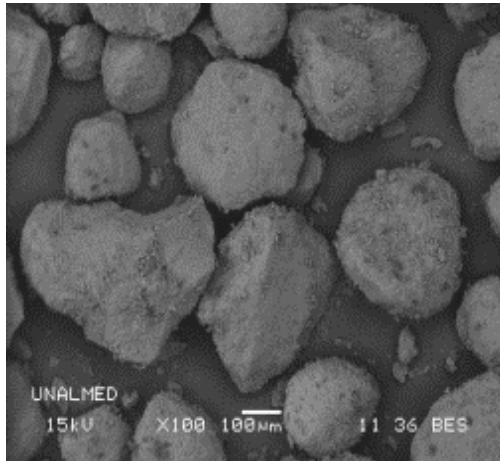
H9



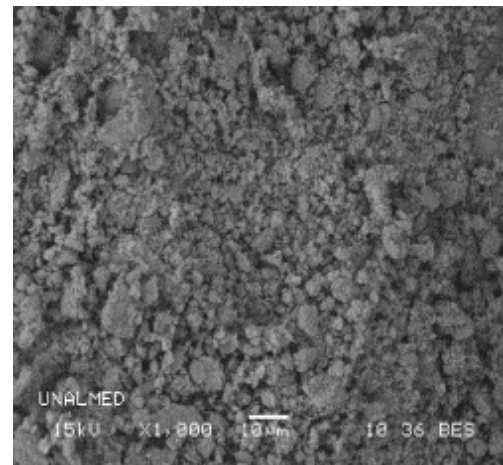
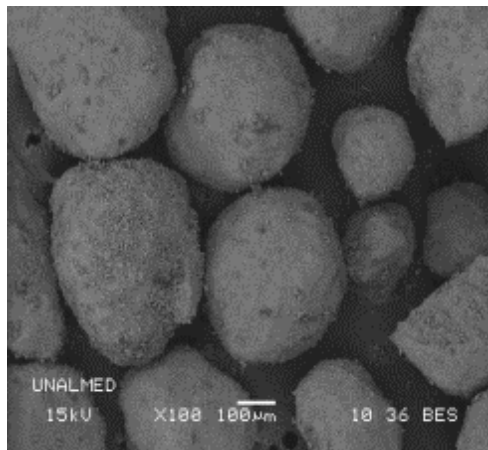
H10

Figura 2. SEM de muestras impregnadas en exceso

Las micrografías obtenidas para las muestras con impregnación incipiente se muestran en la Figura 3. En las muestras I20 y la I23 se observa que las partículas conservaron un tamaño aproximado al de la alúmina original, debido a que no se utiliza agitación en la preparación de las muestras impregnadas. Asimismo, se observan los granos de CuO en la superficie de la partícula, los cuales presentan una dispersión homogénea en toda la superficie. Para la muestra I23 se observa mayor acumulación de granos de CuO dispersos en la superficie de alúmina, que pueden bloquear los poros internos del soporte de Alúmina.



I20



I23

Figura 3. SEM de muestras con impregnación incipiente

En la Tabla 3 se puede observar que las cuatro muestras disminuyeron su área superficial con respecto a la alúmina original, esto sugiere que al ir aumentando el porcentaje de cobre soportado se genera un bloqueo de los poros de la alúmina y así una disminución considerable en su área.

Tabla 3. Área superficial específica de los transportadores de oxígeno

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	Wo (cm ³ /g)	Tamaño de poro promedio (Å)	Porosidad
Al ₂ O ₃	144	0,43	92,20	0,56
H9	107,4	0,40	105,46	0,53
H10	96,25	0,37	103,41	0,49
I20	49,44	0,32	78,51	0,42
I23	13,81	0,05	99,90	0,07

La distribución de tamaño de mesoporos, el volumen de poro y la distribución de área se calcularon con el método BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) [12]. En los resultados obtenidos se observó que los transportadores H9, H10 y I20 conservaron una distribución de tamaño de poro

similar a la de la alúmina original, mientras que la porosidad del transportador I23 se redujo fuertemente hasta 0,07 (Ver Figura 3), indicando un bloqueo de poros por el CuO.

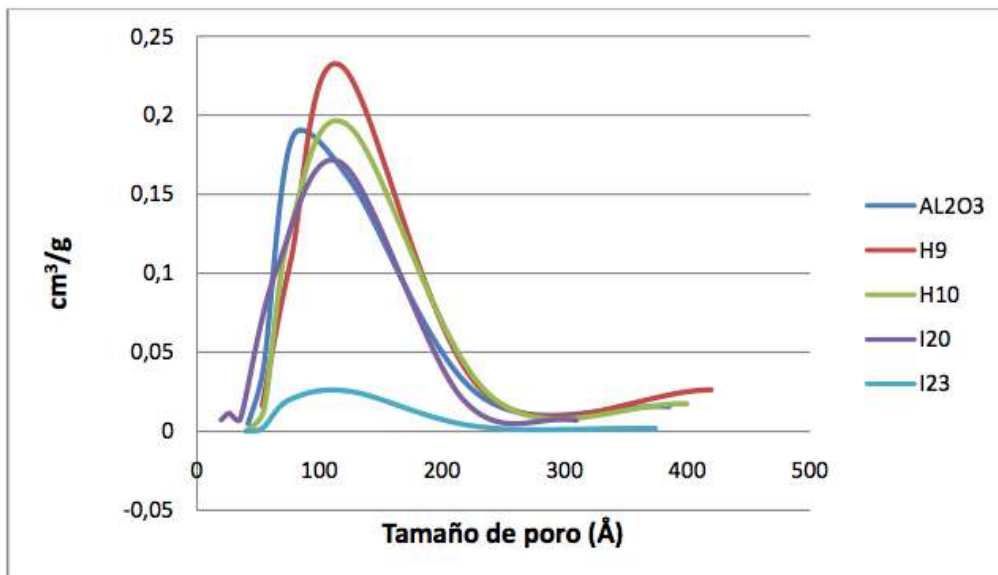


Figura 3. Distribución de tamaño de poro de Al₂O₃ y muestras impregnadas

El tamaño de poro promedio (Ver Tabla 3) se mantuvo similar para todos los transportadores de oxígeno. Sin embargo, la porosidad y por ende el volumen total de poros se redujo para cada transportador, especialmente para I23 como se mencionó anteriormente.

En la Figura 4, se muestran los difractogramas de los transportadores de oxígeno H9 e I20 respectivamente, como indicador de la presencia de Cu en los transportadores impregnados por ambos métodos. En todas las muestras se observó la presencia de CuO, Alúmina y Aluminato de cobre.

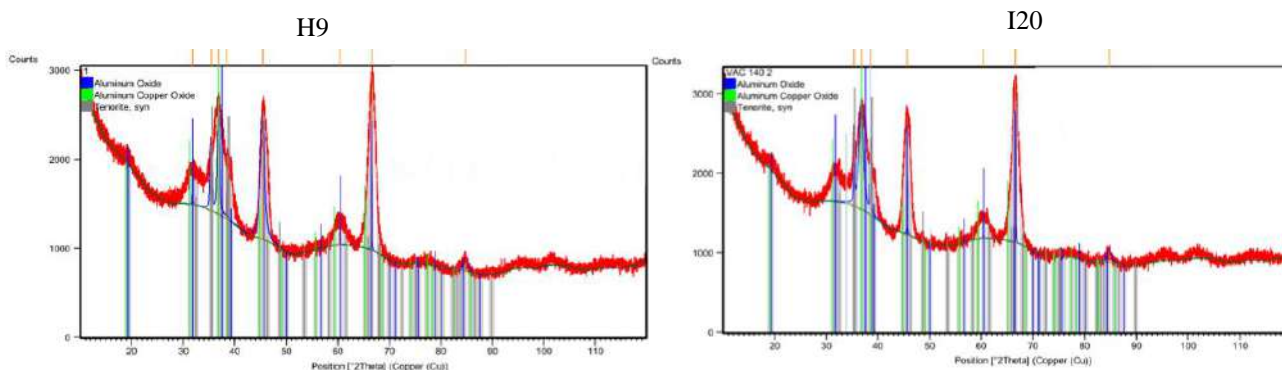


Figura 4. Difractogramas de los transportadores de oxígeno H9 e I20.

5 CONCLUSIONES

Las muestras con impregnación húmeda (8-10%) con bajo porcentaje de óxido de cobre mostraron una buena dispersión del metal sobre el soporte. A diferencia de las muestras con impregnación incipiente, los altos porcentajes de CuO producen un bloqueo de los poros del material y mala dispersión del óxido metálico, inhibiéndose así la actividad de transportador sólido de oxígeno.

6 AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia por el financiamiento para realizar la investigación. Proyecto DIME 20201009525.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, and P. Gayán, "Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier," *Combustion and Flame*, vol. 157, no. 3, pp. 602–615, Mar. 2010.
2. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and L. F. de Diego, "Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, no. 2, pp. 215–282, Apr. 2012.
3. H. Fang, L. Haibin, and Z. Zengli, "Advancements in Development of Chemical-Looping Combustion: A Review," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2009, no. ii, pp. 1–16, 2009.
4. J. Celaya, "Combustión de CH₄ en lecho fluidizado con separación inherente de CO₂ por medio de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre," Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2007.
5. P. Gay, C. R. Forero, A. Abad, L. F. De Diego, F. García-labiano, and J. Ad, "Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 1316–1326, 2011.
6. C. R. Forero, P. Gayán, F. García-Labiano, L. F. de Diego, a. Abad, and J. Adánez, "High temperature behaviour of a CuO/ γ Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, no. 4, pp. 659–667, Jul. 2011.
7. Q. Zafar, T. Mattisson, and B. Gevert, "Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO₂ and MgAl₂O₄," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 34–44, Dec. 2005.
8. J. Adánez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, and J. M. Palacios, "Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 18, no. 2, pp. 371–377, Jan. 2004.

9. M. M. Hossain and H. I. de Lasa, "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent separations—a review," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 18, pp. 4433–4451, Sep. 2008.
10. C.R. Forero, J. Adánez, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labianos, A. Abad. "Captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno". *Revista Colombiana de Química*, vol 39, no.2, pp. 271-285, 2010.
11. V. Jiménez, "Síntesis , activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono," Tesis Doctoral. Universidad de Castilla, 2011.
12. Micromeritics, "ASAP 2020. Accelerated Surface Area and Porosimetry System" 2011. [Online]. Available: <http://www.micromeritics.com/product-showcase/ASAP-2020-Physisorption.aspx>.