



METANACIÓN DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN Ni-Ru: EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO SOBRE SiO₂ OBTENIDO DE CÁSCARA DE ARROZ

Tomasini, Santiago

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" INCAPE-UNL

Director/a: Faroldi, Betina

Área: Ingeniería

Palabras claves: cáscaras de arroz, catalizadores Ni-Ru/Ca-SiO₂, metanación de CO₂.

INTRODUCCIÓN

Para la mitigación del cambio climático, el uso de CO₂ como materia prima en el desarrollo de productos y servicios está abierto a nuevas oportunidades, la reacción de metanación de CO₂ ha cobrado gran interés en las últimas décadas, esencialmente cuando el H₂ es suministrado por medio de procesos limpios. El desempeño de los catalizadores durante la reacción de metanación puede verse influenciado por las especies de los metales activos, el soporte, los promotores y las estrategias de síntesis. Como metal no noble, el Ni exhibe una buena actividad y selectividad, y un bajo costo, sin embargo, estos catalizadores tienden a favorecer la reacción inversa de Water-Gas Shift, lo que resulta en una desactivación debido a la sinterización del metal y la deposición de carbón, entonces, la incorporación de un metal noble como el Ru, mejora la dispersión y reducibilidad del Ni, y una mayor capacidad de disociación de H₂, aumentando también la selectividad hacia CH₄. La adición de metales alcalinotérreos, como el Ca²⁺, se ha informado como una alternativa para mejorar el rendimiento catalítico a baja temperatura. El soporte utilizado es SiO₂ que tiene gran área superficial y alta estabilidad térmica, la sílice es obtenida a partir de residuos de biomasa, específicamente, de la cáscara de arroz (Quindimil A., 2018, Guo M., 2014).

Título del proyecto: VALORIZACIÓN DE CÁSCARAS DE ARROZ MEDIANTE LA OBTENCIÓN DE MATERIALES SUSTENTABLES AVANZADOS APLICADOS EN PROCESOS DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL

Instrumento: PLAN DE EXCELENCIA EN INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA- Proyectos I+D

Año convocatoria: 2021

Organismo financiador: Agencia Santafesina de Ciencia, Tecnología e Innovación (ASACTei)

Director/a: Faroldi, Betina



OBJETIVOS

- Obtener precursores de silicio a partir de cáscaras y cenizas de cáscaras de arroz para ser empleados en la síntesis de los materiales.
- Incorporar fases activas sobre los soportes mixtos de CaO-SiO₂ para obtener un catalizador en el cual el CO₂ capturado se combine con H₂ para producir CH₄.

METODOLOGÍA

Síntesis de soportes basados en sílice a partir de cáscara de arroz

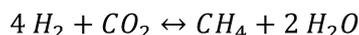
Las cáscaras de arroz fueron proporcionadas por una industria arrocera de la provincia de Santa Fe. Las cáscaras de arroz se lavaron con agua destilada para eliminar impurezas. Posteriormente, las muestras se trataron con soluciones ácidas de HCl 0,5M a una temperatura de 60°C, se enjuagaron con agua destilada hasta pH neutro. Luego, el quemado se llevó a cabo en aire estático a 550°C por 6 horas. Por un lado, se sintetizó el catalizador soportado sobre SiO₂ y por otro se modificó dicho material incorporándole el 5%p/p de Ca mediante el método de impregnación húmeda. El soporte mixto, Ca-SiO₂, se secó en estufa y se calcinó en atmósfera de aire estático a 400°C durante 5 horas.

Síntesis de catalizadores

Se sinterizaron catalizadores con 5% en peso de Ni y 0,4 % en peso de Ru, soportados sobre SiO₂ y Ca-SiO₂. Los sólidos se prepararon por impregnación húmeda, se utilizaron Ni(NO₃)₂ (>0.97 %) y RuCl₃ (38-42% Ru) como precursores. Las muestras se secaron en estufa a 80°C y se calcinaron en mufla a 400°C durante 5 horas. Los catalizadores se denominaron Ni5-Ru04/Ca5-SiO₂.

Evaluación catalítica

Se evaluó la actividad y estabilidad de los sólidos en la reacción de metanación de CO₂:



La reacción que puede ocurrir en paralelo es el desplazamiento inverso del gas de agua (Reacción inversa de Water-Gas Shift)



Las experiencias se llevaron a cabo en un reactor convencional de lecho fijo en el rango de temperatura de 250°C a 500°C.

Con el fin de evitar la sinterización del metal, los sólidos se redujeron a 400°C en una corriente de H₂, diluida en Ar (H₂/Ar = 1), luego se alimentó la mezcla reaccionante (H₂/CO₂ = 4) también diluida en Ar al 50% ($F_v^0 = 50 \frac{ml}{min}$). La corriente de salida del reactor fue analizada por cromatografía gaseosa con detector TCD. La conversión de CO₂ y la selectividad de CH₄ se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones:

$$X_{CO_2} = 100 \times \frac{CO_2^{entrada} - CO_2^{salida}}{CO_2^{entrada}} \quad (1)$$

$$S_{CH_4} = 100 \times \frac{CH_4^{formado}}{CO_2^{entrada} - CO_2^{salida}} \quad (2)$$

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El SiO₂ empleado para los soportes se obtuvo de la cáscara de arroz con un rendimiento cercano al 20%, con una pureza superior al 98%. El área de la superficie del soporte se midió después de la calcinación a 550 °C. Se encontró que el área superficial disminuye después de impregnar SiO₂ con sales precursoras de CaO, de 318 a 100 m² g⁻¹. (Múniera J., 2014) (Faroldi B., 2009)

La Figura (1) y la Figura (2) muestran los resultados catalíticos obtenidos con relación masa-flujo (W/F) igual a 1 mg mL⁻¹ min en el rango de temperatura de 250 a 450 °C.

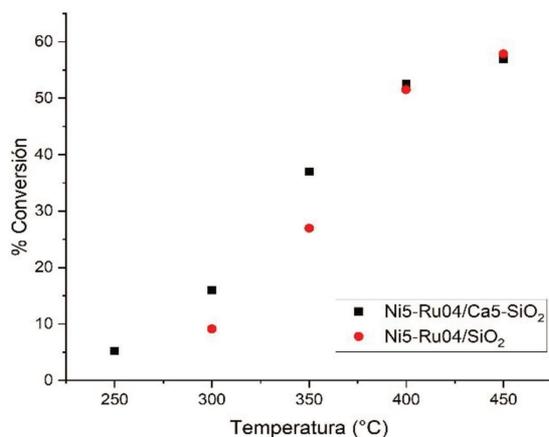


Figura (1): T(°C) vs X(%).
Rendimiento catalítico a diferentes temperaturas.

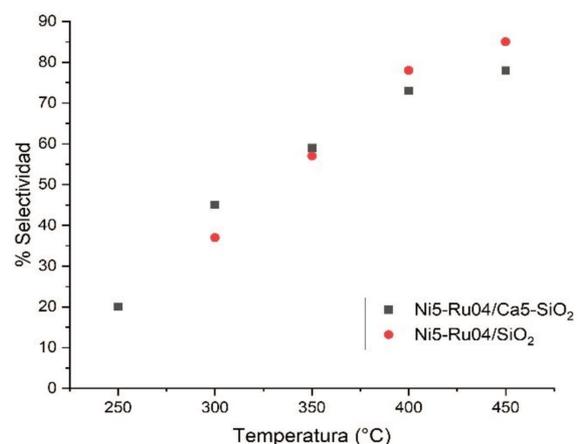


Figura (2): T(°C) vs S(%).
Rendimiento catalítico a diferentes temperaturas.



Se puede observar una tendencia decreciente de la conversión y de la selectividad cuando la temperatura desciende. Para ambos catalizadores, la mayor actividad catalítica y la mayor selectividad hacia CH_4 se observó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ siendo estable durante 24 horas en las condiciones de reacción.

Como se observa en la Figura (3), las bandas asociadas con la sílice aparecen en los espectros FT-IR de los catalizadores calcinados en la región entre 450 y 1300 cm^{-1} . Las bandas a 475 , 805 y 1115 cm^{-1} están relacionadas con los enlaces Si-O-Si, Si-OH y Si-O, respectivamente. Los materiales dopados con CaO no mostraron bandas adicionales (Paviotti M.A., 2020).

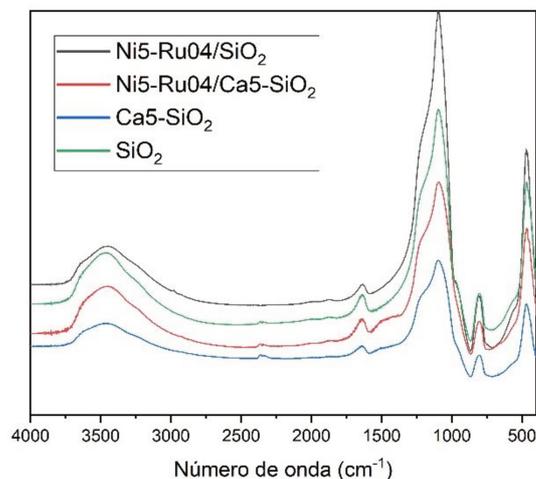


Figura (3): IR

Concluyendo, la adición de Ca al soporte mejoró considerablemente la conversión de CO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, pasando del 9% a 16%, en comparación con el comportamiento del $\text{Ni}_5\text{-Ru}_{0,4}/\text{SiO}_2$. El catalizador dopado con CaO fue ensayado a $250\text{ }^\circ\text{C}$ obteniéndose una conversión del 6%. Por otro lado, la selectividad a bajas temperaturas es mayor para el catalizador $\text{Ni}_5\text{-Ru}_{0,4}/\text{Ca}_5\text{-SiO}_2$. Por lo tanto, se puede apreciar como a bajas temperaturas, tanto la selectividad y la conversión mejoraron a partir de la adición de CaO, mientras que, para temperaturas más elevadas, los resultados que nos brindan ambos catalizadores son similares. En vistas a futuro, ya que como se observó la adición de óxidos metálicos tiene un alto impacto en las características del catalizador, se desea continuar con el estudio de estos catalizadores de modo de obtener aun mejores resultados a bajas temperaturas para favorecer la reacción de metanación termodinámicamente, y logrando conservar una cinética favorable.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Quindimil A., De-La-Torre U., Pereda-Ayo B., González-Marcos J.A., González-Velasco J.R., 2018. Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO_2 methanation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 238, 393-403.

Guo M., Lu G., 2014. The difference of roles of alkaline-earth metal oxides on silica-supported nickel catalysts for CO_2 methanation. *RSC Adv.*, 4, 58171-58177.

Múnera J., Faroldi B., Frutis E., Lombardo E., Cornaglia L., Carrazán S.G., 2014. Supported Rh nanoparticles on CaO-SiO₂ binary systems for the reforming of methane by carbon dioxide in membrane reactors *Appl. Catal. A: Gen.*, 474, 114-124.

Faroldi B., Lombardo E., Cornaglia L., 2009. Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ oxides, *Appl. Catal. A: Gen.*, 369, 15-26.

Paviotti M.A., Busilacchio V., Cornaglia L., Faroldi B., 2020. CO_2 methanation over Ni based catalysts: effect of addition of metal oxides to silica from rice husk, XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis- Puerto Vallarta, México.