

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN EL DESARROLLO DE MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ Y CAPTURA DE CO₂

Mugherli, María Antonella

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Facultad de Ingeniería
Química, Universidad Nacional del Litoral*

Director/a: Múnera, John

Codirector: Imbachí, Carlos

Área: Ingeniería

Palabras claves: *MgO, captura y desorción de CO₂.*

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los tópicos más importantes a tratar es el cambio climático, causado entre otras razones, por las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO₂. La utilización de materiales sólidos que puedan capturar el CO₂ de forma reversible, sin perder el poder de captura, se destaca como una estrategia eficaz para reducir y controlar las emisiones excesivas de CO₂ a la atmósfera. Si bien existe una gran variedad de adsorbentes, algunos de los más prometedores son los óxidos metálicos (especialmente MgO) debido a su gran disponibilidad en la naturaleza, y a su bajo costo en comparación a otros (W. Wang et al 2011).

En la literatura (W. Gao et al 2017), se viene investigando diferentes estrategias con el fin de mejorar las propiedades de captura de CO₂ de los materiales basados en MgO. Se ha reportado que la incorporación de sales fundidas de metales alcalinos, estarían reduciendo los efectos difusivos, mejorando la capacidad de captura. En el mismo sentido la mezcla de nitrato y carbonato de metal alcalino proporciona otras especies intermediarias, que facilita la formación de carbonatos, y, por ende, la capacidad de captura.

Diferentes estudios han demostrado que las condiciones de operación en que se realice la captura de CO₂ pueden influir tanto en el desempeño de los materiales como en su estabilidad (Y. Gao et al 2019), es por eso que en este trabajo se propone, por una parte, analizar el efecto de las sales fundentes sobre el MgO, así como estudiar el efecto de las condiciones para mejorar la estabilidad y el rendimiento de los materiales basados en MgO en la captura de CO₂.

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: MINCYT

Director/a: Múnera, John

OBJETIVOS

Determinar la influencia de la incorporación de sales fundidas al MgO y analizar la condición óptima de captura y desorción de CO₂ que proporcione una alta capacidad de captura y estabilidad del material.

METODOLOGÍA

Materiales

Para el desarrollo del trabajo se empleó nitrato de magnesio hexahidratado (Mg(NO₃)₂·6H₂O, Merck, 99%), carbonato de potasio (K₂CO₃, Cicarelli, 99%), nitrato de sodio (NaNO₃, Cicarelli, 99%), nitrito de sodio (NaNO₂, Cicarelli, 99%) y agua desionizada.

Síntesis de materiales

El MgO se sintetizó por precipitación utilizando como precursor el nitrato de magnesio y como agente precipitante el carbonato de potasio. Se disolvió dicho precursor en 100 ml de agua desionizada y se colocó en agitación, en paralelo, se preparó una solución de 50 ml con el agente precipitante. Posteriormente, se añadió gota a gota la solución del agente precipitante a los 100 ml y se dejó reaccionar en agitación durante 30 minutos. Seguidamente, se suspendió la agitación y se dejó reposar por 1 h. El material se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro, se secó en estufa a 110°C por 14 h y se calcinó en mufla a 500°C por 5 h con una rampa de temperatura de 1°C por minuto.

Se modificó el MgO sintetizado mediante la impregnación a humedad incipiente con sales fundentes de nitrato y nitrito de sodio (NaNO₃:NaNO₂:MgO = 0.07:0.04:1). Se determinó el punto de mojado del sólido, se pesaron las cantidades necesarias de las sales empleadas, y se realizó la dilución de éstas con la cantidad de agua determinada. Se agregó la dilución gota a gota al material hasta formar una pasta, se cubrió con papel aluminio, y se dejó a temperatura ambiente durante toda la noche. Se secó en estufa a 110°C y se calcinó a 350°C por 1h en N₂ con un flujo de 60 mL/min y una rampa de 1°C/min. Esta muestra fue nombrada AMS-MgO.

Caracterización de los materiales

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales fueron determinadas mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Pruebas de captura

Para el proceso de captura, se usaron 20 mg de material, y se llevó a cabo en tres etapas mediante la desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂). Durante el pretratamiento, el material se calentó hasta la temperatura de desorción (375-425°C) empleando un flujo de inerte de N₂. En la etapa de captura, el sistema se enfrió hasta la temperatura seleccionada entre 300-350°C, el flujo consistió en 40 mL/min de CO₂ puro, y en la desorción se empleó nuevamente N₂. El CO₂ desorbido pasó a través de un metanador, y la corriente fue analizada mediante un cromatógrafo de gases con un detector FID. La capacidad de captura de los sorbentes se determinó usando un factor de calibración y el área bajo la curva del pico obtenido en el cromatograma. La prueba de captura realizada en TGA siguió el mismo protocolo mencionado previamente, usando aproximadamente 10 mg de material.



RESULTADOS

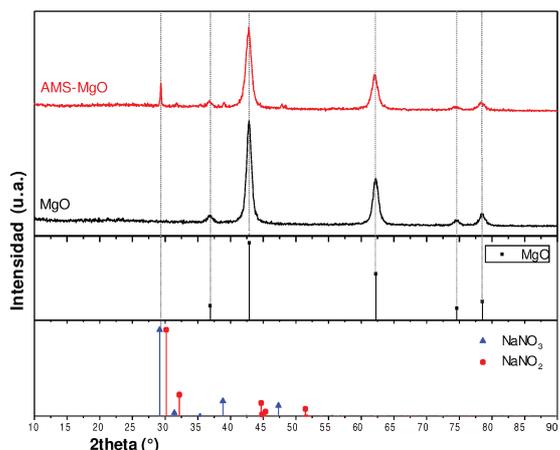


Figura 1. DRX del MgO y AMS-MgO.

La Figura 1 presenta los difractogramas de rayos X de MgO puro y de MgO impregnado (AMS-MgO), donde se puede observar que la muestra AMS-MgO presenta picos coincidentes con la fase cristalina del MgO, además se evidencia la presencia de picos referidos a la sal impregnada, NaNO_3 , en el material.

La morfología de las muestras se analizó mediante SEM. Por un lado, se observó que el MgO (Figura 2a y 2b) presenta morfología en forma de bastones, mientras que el AMS-MgO (Figura 2c y 2d) está conformado por

aglomerados de partículas laminares, aumentando la rugosidad del material. Es decir que, el agregado de sales impregnadas al material modifica su morfología.

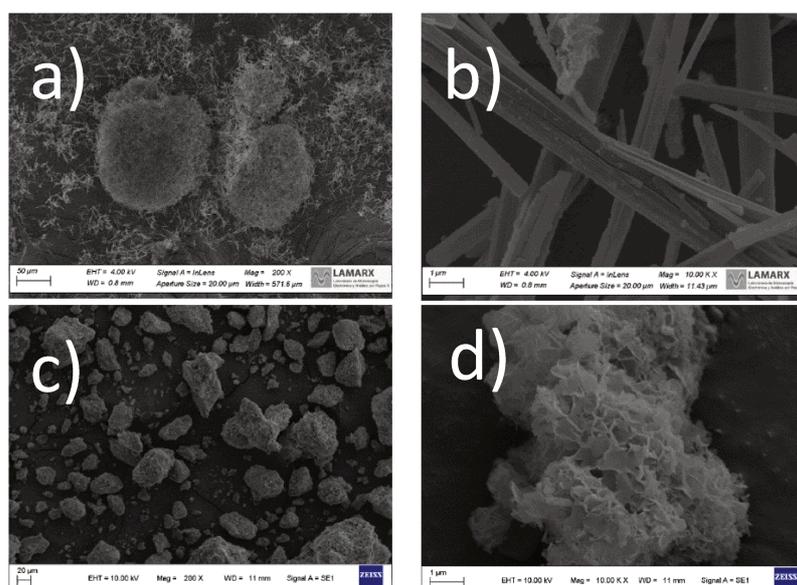


Figura 2. Imágenes SEM de las muestras MgO (a y b), AMS-MgO (c y d).

En la Figura 3a se observa la curva a partir de la prueba de captura realizada por TGA, usando la muestra AMS-MgO. En los primeros 20 min no se observa un aumento significativo en la capacidad de captura, posterior a ese tiempo, se ve evidenciado un aumento constante en la capacidad de captura del material hasta lograr un valor cercano a $11,8 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ después de 80 min. En este tiempo, el material aún no ha llegado a la saturación. Para la muestra AMS-MgO se decidió realizar el CO_2 -TPD entre $300\text{--}450^\circ\text{C}$, en la Figura 3b, se observa la presencia de un pico que tiene como máxima temperatura aproximada de 412°C , obteniéndose una capacidad de captura igual a $11,31 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$. La capacidad de captura del MgO puro, analizada con el mismo procedimiento es de $0,5840 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$, por lo tanto, queda en evidencia que el agregado de sales al material aumenta la capacidad de captura del mismo.

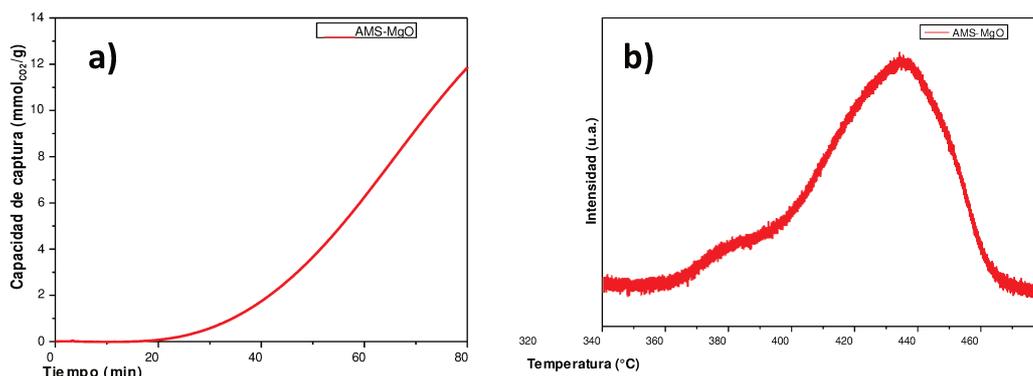


Figura 3. Prueba de captura de la muestra AMS-MgO en a) TGA y b) TPD-CO₂.

Los resultados obtenidos a partir de experiencias realizadas a distintas temperaturas de captura y de desorción para el AMS-MgO se muestran en la Figura 6. Se determinó que los mejores resultados se lograron para una temperatura de captura y de regeneración de 325°C y 400°C respectivamente. En este caso, el material mantuvo un 55 % de su capacidad de captura durante 3 ciclos.

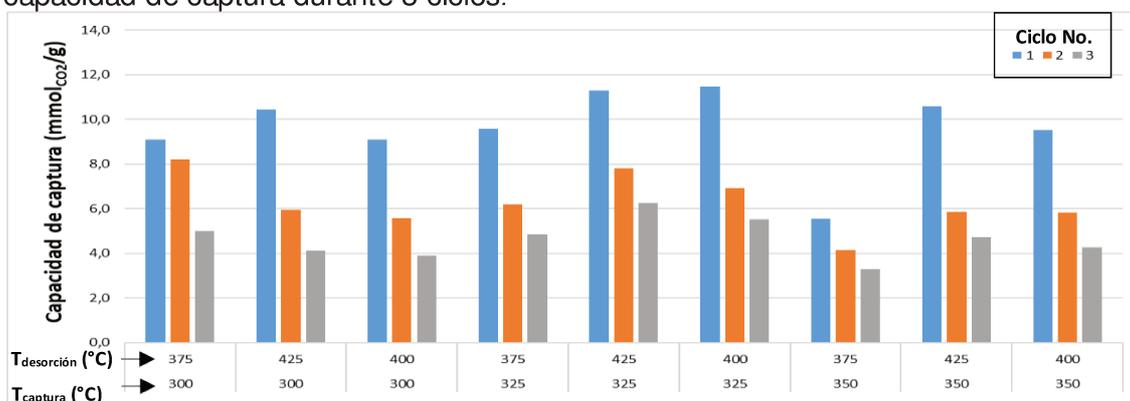


Figura 4. Prueba de captura de la muestra AMS-MgO a diferentes condiciones de operación.

CONCLUSIONES

Mediante el método de precipitación con carbonato de potasio se logró sintetizar una muestra de MgO que presenta cambios en su morfología además de cambios en la fase cristalina después del tratamiento de hidratación-deshidratación con agua desionizada, en comparación con un material de referencia. Mediante la impregnación de sales de NaNO₃ y NaNO₂, se evidenció la presencia de las fases cristalinas correspondientes al MgO y al NaNO₃, que estarían jugando un rol importante en el proceso de difusión del CO₂, favoreciendo así las propiedades de captura del material en estudio.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Wang, W., Wang, S., Ma, X. y Gong, J. 2011. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 7, 3703-3272.

Gao, W., Zhou, T., Gao, Y., Louis, B., O'Hare, D. y Wang, Q. 2017. Molten salts modified MgO based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture. *J. Energy Chem.*, 26, 830-838.

Guo, Y., Tan, C., Wang, P., Sun, J., Li, W., Zhao, C. y Lu, P. 2019. Magnesium-based basic mixtures derived from earth-abundant natural minerals for CO₂ capture in simulated flue gas. *Fuel*, 243, 298-305.