

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS EMPLEADOS EN LA ELIMINACIÓN DE EFLUENTES GASEOSOS

María Deharbe¹

Instituto Nacional de Catálisis y Petroquímica (INCAPE)-FIQ-UNL

Director: Ramiro Serra

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la actividad de investigación junto al desarrollo tecnológico se caracterizan por un creciente interés de la sociedad como agente involucrado en el cambio tecnológico y por un mayor protagonismo de los programas tipo “ciencia y sociedad” dentro de las acciones de promoción tecnológica. Se conoce que los grandes daños a la atmósfera se deben fundamentalmente a la emisión de óxidos de nitrógeno (NO , NO_2), óxidos de carbono (CO , CO_2), hidrocarburos (HCs) no quemados, y compuestos orgánicos volátiles, que provienen de centrales generadoras de energía, industria química y petroquímica junto a la producida por los medios de transporte. En consecuencia, el control de la emisión de gases contaminantes es aún un problema ambiental que obliga a la industria en general y al estado nacional a focalizar la investigación en estatemática.

Existen varias alternativas para disminuir la concentración de NO_x e hidrocarburos liberados a la atmósfera y es una opinión bastante consensuada, que las tecnologías catalíticas son las de mayor desarrollo para el control de las emisiones de los contaminantes atmosféricos [1]. Así por ejemplo, se han desarrollado los convertidores catalíticos de automóviles, el más comúnmente usado, mostrado en la Figura 1 es el catalizador monolítico de tres vías (TWC) donde se logra la oxidación de CO y C_xH_y y la reducción de NO_x .

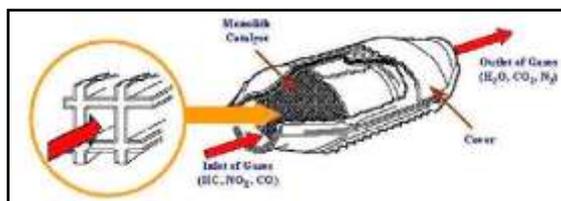


Figura 1: Esquema del escape de un automóvil

Por lo tanto en este trabajo se presentan resultados de adsorción de butano (usado como patrón de los HC lineales) en materiales CsCoNaM (siendo M= Mordenita). Se evaluaron estos catalizadores preparados en polvo y soportados en estructuras monolíticas de cordierita en la reacción de RCS (reducción catalítica selectiva) de NO_x . A su vez se muestran resultados de caracterización de estos materiales usando medidas de superficie específica (BET) y micrografías. La concentración de los cationes intercambiados en la estructura mordenita fue determinada mediante absorción atómica. También se presentan resultados de la estabilidad mecánica del material en la estructura.

Título del proyecto: Eliminación catalítica de NO_x y captura de CO_2 empleando monolitos bifuncionales
Instrumento: CAI+D Numero: 50020150100077LI
Año convocatoria: 2016
Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral
Director/a: Serra Ramiro

OBJETIVOS

- Lograr el desarrollo de materiales eficientes capaces de controlar y purificar las emisiones gaseosas provenientes de procesos de combustión.
- Preparar estructuras zeolíticas con agregado de Cs y Co. Depositar dichos materiales en superficies monolíticas y caracterizar los catalizadores.
- Evaluar catalíticamente a través de la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

METODOLOGÍA

Preparación y caracterización de los materiales

Los catalizadores utilizados en este trabajo se prepararon con NaMOR (Zeolyst CBV-10 A, Si/Al= 6,5). La preparación de $CsxNaMOR$ (siendo $x=2$ y 7 % en peso) se realizó mediante intercambio iónico con solución de CsAc, a partir del sólido original. En cada caso, se agregó en un erlenmeyer 10g del soporte y se adicionó 1litro de solución de acetato de cesio 0,005M y 0,05M. Luego se dejó durante 24 horas en agitación a una temperatura de 60°C. Finalmente, los materiales preparados, previo de un secado en estufa, se calcinaron a 550°C durante 8 horas en un flujo de 25 cc de aire.

El sólido $CsxCoNaM$ se preparó mediante una técnica de doble intercambio iónico, la misma consiste en dos intercambios iónicos consecutivos. Primero se agregó el cobalto, se siguieron todos los pasos hasta obtener el sólido seco y sobre este se realizó el segundo intercambio con la sal de cesio.

La preparación del monolito se realizó mediante la preparación de una suspensión al 20 % (p/p) de $CsxCoNaM$ en agua desionizada, la cual se impregnó en la estructura de cordierita (densidad de celda de 400/pulg²). Luego de aproximadamente 4 inmersiones sucesivas del monolito en la suspensión se obtuvo una carga de aproximadamente el 20 % en base húmeda en el monolito. Después de cada inmersión, un flujo de aire se usó para eliminar el excedente de la suspensión y obtener un film homogéneo en la superficie cerámica. Posterior a este proceso se realizó una calcinación en flujo de aire a 550 °C durante 8h.

Volumen de poro y superficie específica

La adsorción física (o fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo.

Micrografías ópticas

Un microscopio óptico Leica S8 APO equipado con una cámara digital Leica LC3 y un software LAS EZ fue usado para obtener las imágenes de distintos cortes de los monolitos.

Test de estabilidad

Para evaluar la adherencia del catalizador en la estructura de cordierita se realizaron ensayos de estabilidad mecánica. El monolito se sometió a distintos tiempos de ultrasonido inmerso en agua. Entre cada etapa de sonicado se seca el monolito en estufa a 100 ° C y se determina el porcentaje de masa perdida entre cada estudio.

RCS de NOx

El comportamiento catalítico de los sólidos preparados se realizó en un sistema de flujo unido a un cromatógrafo de gases, equipado con una columna rellena con zeolita 5A, que permite analizar la concentración de O₂, N₂, en las corrientes de reactivos y productos. La reacción se llevó a cabo simulando condiciones reales encontradas en los efluentes gaseosos de combustión: 1000ppm de NO, 500 ppm de C₄H₁₀, 2% de O₂ en He y una velocidad espacial de 20000 h⁻¹. Las muestras también fueron analizadas agregando 2% de agua en la alimentación.

RESULTADOS

Volumen y superficie específica:

Mediante las isotermas de adsorción de N₂ (-196°C), se determinó el área superficial y el volumen de poro de los diferentes materiales preparados. En la Tabla 1 se compara la superficie específica (BET) y el volumen de poro medido para las muestras NaMOR (M) intercambiadas con Cs y/o Co.

Las zeolitas se caracterizan por su alta superficie específica debida a su estructura característica de microporos. El valor del área de M (sodio mordenita) es coincidente con el reportado por el fabricante. También puede observarse que la superficie específica obtenida para las muestras con bajo contenido de cesio (2 %) permanece casi constante. Sin embargo cuando el cobalto es el catión intercambiado, la superficie disminuye a medida que se agregó Cs. El volumen de microporo calculado por el método t-plot, mostró la misma tendencia que el área BET. Sin embargo cuando el contenido de cesio fue del 7 % tanto el volumen de poros como la superficie específica disminuye considerablemente debido a que el catión Cs es voluminoso. En el caso de los sólidos bimetalicos el cambio no presentó casi diferencia respecto a los sólidos monometalicos intercambiados.

| Adsorbente ^a | S _{BET} (m ² /g) | Vol.de poro (cm ³ /g) |
|---|---|--|
| NaMOR | 409 | 0,165 |
| Cs ₂ NaMOR | 408 | 0,158 |
| Cs ₇ NaMOR | 344 | 0,138 |
| Co _{2,8} NaMOR | 400 | 0,163 |
| Cs ₂ Co _{2,8} NaMOR | 397 | 0,159 |
| Cs ₇ Co _{2,8} NaMOR | 349 | 0,136 |

Tabla 1: Propiedades texturales de los materiales.

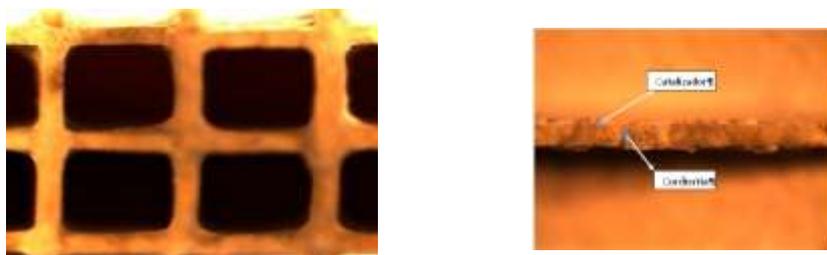
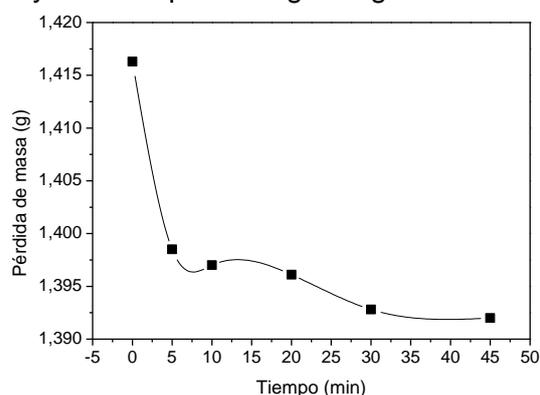


Figura 2: Fotografías del monolito de cordierita impregnado.

En la Figura 2 se presentan dos imágenes del catalizador monolítico. La primera de ellas muestra una vista frontal de los canales, donde puede distinguirse parte del material catalítico depositado sobre ellos. Mientras que en la otra figura se muestra un corte transversal del canal, que permite distinguir la capa de catalizador depositado, el cual es de aproximadamente 20 micrones.

Además se observa una distribución homogénea del cubrimiento sobre todo el monolito, sin producirse obturaciones en los canales.

La Figura 3 se muestra una curva de masa de catalizador perdida en función del tiempo expuesto a los efectos del ultrasonido para la muestra CoNaMOR. Se puede observar que a los 5 minutos se registra la mayor pérdida de material catalítico, aunque la misma representa sólo 1.3 % de la masa inicial del catalizador. Luego, a mayores tiempos se sigue registrando una leve pérdida de masa, que no supera el 1.5 %

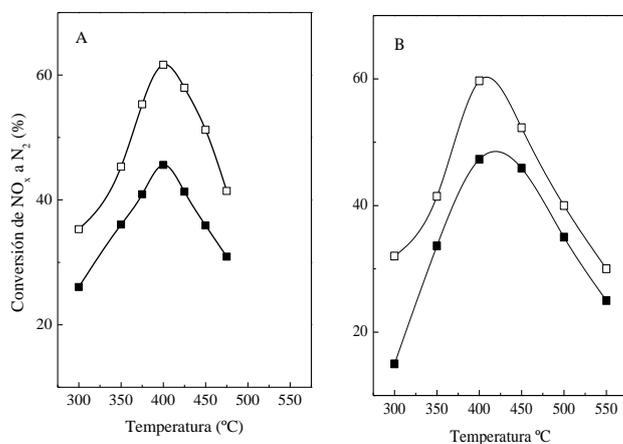


, y después de los 30 minutos de exposición a ultrasonido, se mantiene prácticamente constante, siendo menor a 1.7%.

Por lo tanto se podría establecer que el material permanece adherido al monolito de cordierita por más que el mismo sea sometido a vibraciones considerables. A su vez, se realizó el estudio en la muestra Cs_xCoNaMOR obteniéndose resultados similares.

Figura 3: curva de masa de catalizador perdida en función del tiempo expuesto a los efectos del ultrasonido para la muestra CoNaMOR

En la Figura 4 se muestra el comportamiento catalítico de Cs₂Co_{2,8}M. La conversión de NO_x a N₂ en el sólido con 2 % de cesio, fue del 42% en condiciones secas y del 62 % con agregado de vapor de agua en la corriente de entrada al reactor. El agregado de cesio no afecta la conversión a N₂ obtenida en CoM.



Asimismo la conversión de butano alcanza el 100% cuando la conversión de NO_x es máxima. La diferencia en la conversión máxima, 51% (seco) y 58% (2% H₂O) es atribuida a un efecto de formación de carbón en seco y remoción del mismo por acción del agua agregada. A su vez, este mismo ensayo se realizó con el material sólido en la estructura de cordierita en donde se encontró que los resultados fueron muy similares.

Figura 4: RCS de NO_x a N₂ usando (A) Cs₂Co_{2,8}M y (B) Cs₇Co_{2,8}M como catalizadores.

Observando que se conserva la actividad catalítica luego de depositarlo en la estructura de cordierita (forma en que debe ser usado en condiciones reales) y sumado a la estabilidad mecánica del mismo, podemos concluir que estamos en presencia de un potencial material para usarlo en pos de mejorar el medio ambiente.

REFERENCIAS

1. A. Martínez-Hernandez, G.A. Fuentes, S.A. Gómez. *Applied Catalysis B* 166-167 (2015) 465-474.
2. R.M. Serra, S.G. Aspromonte, E.E. Miró, A.V. Boix. *Applied Catalysis B* 166-167 (2015) 592-602.