

ADSORCIÓN DE HIDROCARBUROS Y REDUCCIÓN DE NO_x USANDO Cs y CsCoMOR.

Ramiro M. Serra^x, Domingo E. Bobó, Eduardo E. Miró, Alicia V. Boix

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, (FIQ, UNL-CONICET).
Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. * rserra@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El crecimiento poblacional y consecuentemente el industrial para satisfacer su demanda, trajeron consigo un incremento alarmante en los niveles de contaminantes tanto en el aire, como en el suelo y el agua. Dado este panorama, es prioritario controlar el nivel de emisión de las sustancias nocivas que deterioran el medioambiente. Durante el proceso de combustión dado en el motor de un vehículo, además de grandes cantidades de CO₂ y H₂O, también se generan CO e hidrocarburos no quemados (debido a ineficiencias en el mismo proceso de combustión) y NO_x por la reacción entre N₂ y O₂ del aire a elevadas temperaturas de la cámara de combustión [1]. Para solucionar esto, una alternativa es la Reducción Catalítica Selectiva de NO_x usando hidrocarburos como agente reductor y en presencia de oxígeno en exceso [2]. Así por ejemplo, se han desarrollado los convertidores catalíticos de automóviles [3], el más comúnmente usado, es el catalizador monolítico de tres vías (TWC).

Una de las principales dificultades encontradas en estos sistemas es que durante el período del arranque del motor, los gases de combustión están relativamente fríos y son ricos en hidrocarburos no quemados, los cuales atraviesan el convertidor catalítico sin reaccionar. Entonces el 50-80% del total de los hidrocarburos no quemados son emitidos a la atmósfera entre los 60 y 90 segundos después del arranque [4]. A su vez los catalizadores usualmente son inactivos a bajas temperaturas, requiriéndose valores cercanos a los 300°C para un óptimo funcionamiento.

Un tipo de solución sería la utilización de tamices moleculares como las zeolitas, las cuáles actuarían como trampas para los mismos antes del convertidor catalítico. La combinación de las propiedades adsorbentes de las zeolitas con la actividad catalítica que poseen los cationes intercambiados, tales como Co, Fe, In, Cs, etc., ofrece un sistema promisorio capaz de adsorber HCs a temperaturas bajas para luego reducir los NO_x a mayores temperaturas.

En este trabajo se presenta un estudio de adsorción isotérmica y desorción a temperatura programada de tolueno (usado como molécula prueba de los compuestos aromáticos) empleando diferentes soportes zeolíticos bajo la forma sódica. Además se analizó la influencia del agregado de Cs sobre las propiedades de adsorción y retención de tolueno, como así también el efecto del agregado de Co en las propiedades de reducción de los óxidos de nitrógeno.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los catalizadores de Cs-NaMOR y Co-NaMOR fueron preparados mediante intercambio iónico de mordenita comercial, NaMOR (Zeolyst CBV-10A, Si/Al=6,5) con soluciones de cesio y cobalto, respectivamente. Para la preparación de Cs-NaMOR se intercambiaron 5g de zeolita con 500 ml de una solución de acetato de cesio 0.057M, se mantuvo en agitación durante 24h a 60°C, luego se filtró repetidas veces y se secó en la estufa a 130°C. La preparación de Co-NaMOR se realizó utilizando 20g de NaMOR y 2 litros de una solución de acetato de cobalto 0.025M. Luego se agitó durante 24h a 50°C, se filtró y secó.

Los sólidos bi-metálicos CsCo-MOR se prepararon mediante una técnica de doble intercambio iónico.

Todos los materiales fueron calcinados en aire por 8h a 500°C. Los contenidos de Cs y Co fueron determinados mediante espectrometría de absorción atómica.

Adsorción isotérmica y desorción a temperatura programada

Las curvas de ruptura fueron obtenidas usando un sistema de flujo continuo. Como molécula prueba, se usó el tolueno diluido en N₂. La concentración de tolueno se obtuvo por el pasaje del gas de arrastre (N₂) por dos saturadores conectados en serie que contienen tolueno a temperatura controlada con un baño termostático. En todos los experimentos se usaron concentraciones de 8000 ppm de tolueno. Esta corriente fue pasada por un reactor de cuarzo donde se emplaza un lecho fijo de aproximadamente 100 mg de muestra. El control de la temperatura del lecho catalítico se realizó mediante un horno eléctrico. La salida se conectó a un espectrómetro de masas cuadrupolo Thermostat GSD 300T Prisma Baltzers, el cuál registra la concentración de tolueno, previamente calibrada.

La adsorción del tolueno sobre los diferentes catalizadores se estudió en forma isotérmica a 100°C. Luego de llegar al equilibrio entre la fase gas del hidrocarburo y la superficie del sólido se realizó un barrido con N₂ durante 10 minutos para eliminar el excedente de tolueno no quimisorbido, para luego realizar la desorción a temperatura programada (TPD) usando una rampa de calentamiento de 5°C/min desde 100 hasta 550°C.

RCS de NO_x

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.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se comparan las curvas de quiebre correspondientes a la adsorción de tolueno a 100°C sobre muestras Cs-NaMOR.

Puede observarse que los sólidos intercambiados con cesio presentan un comportamiento diferente frente a la adsorción de tolueno, en función del contenido metálico en la zeolita. La muestra con menor carga, Cs₂NaMOR, tiene mayor tiempo de saturación, lo cual es beneficioso ya que indica que aumenta la cantidad de tolueno adsorbido.

La Tabla 1 contiene los resultados obtenidos a partir de los estudios de adsorción isotérmica y desorción a temperatura programada de tolueno en los materiales zeolíticos. En la columna 2 de la Tabla, se presentan los moles de tolueno adsorbidos a 100°C (Q^A), calculados a partir de las curvas de quiebre. Un bajo contenido de cesio (2%) mejora la capacidad de adsorción del soporte original. Cuando la carga de cesio es de 7 y 19 %, se produce una disminución en la cantidad adsorbida. Este comportamiento está relacionado con el menor volumen de poro disponible para la adsorción. En la muestra Cs₂Co_{2,8}NaMOR, se observa que el valor de la capacidad de adsorción y de la capacidad de retención de tolueno (Q^D) no se modificó por la presencia de cobalto en la estructura.

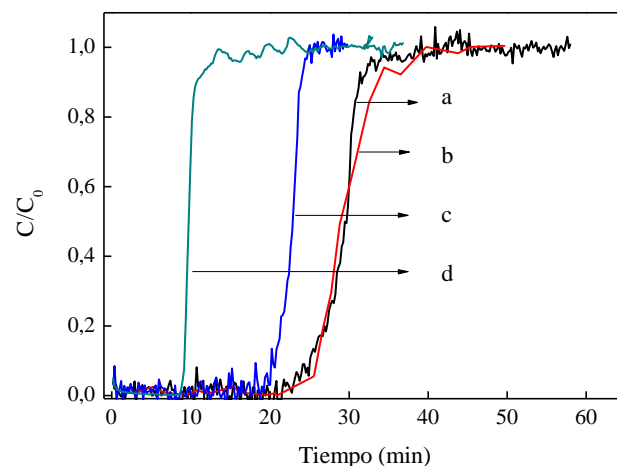


Figura 1: Curvas de quiebre relativas a la adsorción de tolueno a 100°C sobre: (a) NaMOR, (b) Cs₂NaMOR, (c) Cs₇NaMOR y (d) Cs₁₉NaMOR. Condiciones: 100 mg. de muestra, 20 cm³/min, tolueno (8000 ppm)/N₂.

Tabla 1: Capacidad de adsorción y retención de tolueno.

Adsorbente	Q ^A	Q ^D	Φ (%)
NaMOR	13,42	8,78	65,5
Cs ₂ NaMOR	14,00	10,08	72,0
Cs ₇ NaMOR	8,91	6,69	75,0
Cs ₁₉ NaMOR	5,50	4,97	90,3
Cs ₂ Co _{2,8} NaMOR	13,82	10,01	72,4

Q^A: μmoles/g de tolueno adsorbido a 100°C.
 Q^D: μmoles/g de tolueno retenidos a temperaturas mayores a los 100°C, luego del barrido en N₂.
 Φ: Q^D/Q^A: Porcentaje de moles de tolueno retenidos a temperaturas superiores a la temperatura de adsorción.

Comparando la cantidad de moléculas de tolueno retenidas en las muestras intercambiadas con Cs, con la cantidad retenidas en el sólido sin intercambiar NaMOR, vemos que el agregado de Cs produce un aumento en la relación.

El estudio de reducción catalítica selectiva de NO_x a N₂ usando butano como agente reductor de las muestras Cs₂CoNaMOR y Cs₇CoNaMOR, arrojó similares resultados a la ocurrida en la muestra CoNaMOR.

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 CoNaMOR. Asimismo la conversión de butano alcanza el 100% cuando la conversión de NO_x es máxima.

Cuando se evaluó el catalizador con 7% de cesio fue observada una actividad catalítica similar a la generada en el catalizador con 2% de cesio, con lo cual se puede decir que el cesio no está involucrado en la reacción de conversión de NO_x.

Los sólidos Cs₂CoNaMOR y Cs₇CoNaMOR poseen elevada capacidad de adsorción de hidrocarburos a baja temperatura y mantenerlos retenidos hasta temperaturas similares a las del máximo de conversión catalítica. Por lo tanto estos materiales resultan activos para la RCS y también son capaces de adsorber y retener tolueno hasta temperaturas elevadas.

Conclusiones

El aumento del contenido de cesio, aumenta la capacidad de retención de tolueno a temperaturas elevadas, pero disminuye la capacidad de adsorción. Este efecto se debe a que a medida que aumenta el contenido de cesio, aumenta la basicidad del oxígeno de la red, generando una mayor fuerza de interacción con las moléculas de tolueno que fueron adsorbidas. Sin embargo genera un impedimento estérico debido al volumen del catión (Cs⁺). Sin embargo el agregado de 2 % de cesio favorece la capacidad de adsorción y retención de tolueno, sin que el bloqueo de poros sea significativo.

Los catalizadores Cs₂CoNaMOR y Cs₇CoNaMOR fueron probados en la reducción catalítica selectiva de NO_x con butano como agente reductor, y resultaron ser activos tanto en condiciones secas como en presencia del 2% de H₂O.

Con estos catalizadores basados en Cs y Co fue posible combinar en un mismo sistema zeolítico la capacidad de adsorción y retención de un hidrocarburo con la reducción catalítica de los NO_x.

Bibliografía

- [1] R. Heck, R. Farrauto; *Appl. Catal. A*, 221 (2001) 443.
- [2] A.V. Boix, J.M. Zamaro, E.A. Lombardo, E.E. Miró; *Appl. Catal. B: Environmental* 46 (2003) 121.
- [3] J. Jirát, M. Kubíček, Milos Marek. *Chem. Eng. Sc.* 56 (2001) 1597.
- [4] K.F. Czaplewski, T.L. Reitz, Y.J. Kim, R.Q. Snurr; *Microp. and Mesop. Mat.* 56 (2002) 55.