

ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJA DE ALÚMINA IMPREGNADOS CON PALADIO Y PLATINO

Martínez S., Olga T.*; Bastidas, G.; Negrón, E.; Colmenares, M. ;García, L
Universidad de Carabobo*, Universidad Central de Venezuela.
Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Venezuela
oagm@cantv.net

Palabras Clave: Catalizadores estructurados, Paladio, Platino

Introducción: Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por la protección del medio ambiente por parte de los gobiernos y de las industrias. Dentro de la contaminación del medio ambiente, la producida por los compuestos orgánicos volátiles (COV) es una de las principales. En general el termino COV se refiere a aquellos compuestos organicos volatiles que producen un efecto negativo sobre el medio ambiente, incluso en concentraciones de pocos ppm. El termino COV engloba todos los compuestos organicos volatiles capaces de producir oxidantes fotoquimicos mediante reacciones provocadas por la luz solar en presencia de oxidos de nitrógeno.

Dentro del término compuestos orgánicos volátiles se incluyen una amplia variedad de compuestos orgánicos como por ejemplo: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y halogenados, aldehidos y cetonas, alcoholes, glycoles, éteres, fenoles y otros; los que constituyen la mayoría de los compuestos peligrosos en el aire

No existe una definición internacionalmente adoptada para este tipo de compuestos, la mayoría de las acepciones se basan en descripciones estrictamente químicas. La más aceptada es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que textualmente los define como “compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno”. Esta reacción química implica una eliminación del contaminante primario por transformación del mismo en compuestos a veces de mayor carácter tóxico (contaminación secundaria). (1)

Las principales fuentes de COV's están relacionadas directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados: vapores de automóviles por combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas), industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento, disolventes empleados en pinturas y operaciones de desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno), adhesivos (metil-etil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano), aerosoles, industrias de plásticos (compuestos clorados). (1)

Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), debido al aumento continuo de emisiones, en relación con restricciones legislativas cada vez mayores principalmente en los países industrializados. Los métodos para su eliminación se encuentran:

Para la reducción de los COV se plantean una serie de tecnologías, entre las principales podemos citar: los reactores de oxidación térmicos y catalíticos, condensadores, absorbedores y adsorbedores, biofiltros , separación por membranas y otras; aplicadas a diferentes fuentes contaminantes, categorías y concentraciones de COV .

La oxidación o combustion catalítica parece ser la mejor forma de eliminar los compuestos orgánicos en fase vapor, como ventajas de la oxidación catalítica se pueden indicar: una alta eficiencia a concentraciones de contaminantes muy bajas, consumo de energía bajo, pequeño tamaño de la unidad de depuración, y como limitantes del proceso: el fenómeno de envenenamiento, sensibilidad térmica y limitaciones de transferencia de masa.

El diseño y desarrollo de catalizadores para llevar a cabo procesos de descontaminación exige tener en cuenta una serie de factores que les diferencia sensiblemente de los catalizadores utilizados en sistemas de

producción. Aunque en ambos casos el sistema catalítico debe poseer una alta actividad, selectividad y vida útil, los catalizadores utilizados en sistemas de depuración deben además, evitar que se alteren, en la medida de lo posible, las condiciones de operación del proceso productivo. (2)

Este principio hace que generalmente los catalizadores de descontaminación operen en condiciones preestablecidas (presión, temperatura, velocidad espacial, etc.), impuestas por el funcionamiento del sistema productivo. Además, se le suele exigir que la pérdida de carga producida en el conjunto, sea lo menor posible, dado que un posible "taponamiento" de la salida repercutiría sensiblemente en los costos de producción.

Para lograr estos objetivos, se desarrollaron durante los años 60 diferentes tipos de catalizadores entre los cuales figuran los soportes estructurados, son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador. Este catalizador puede ser másico o soportado sobre otro compuesto de propiedades texturales y superficiales adecuadas (soporte catalítico en el sentido clásico). El gran tamaño de los poros o canales y el fino espesor de la película catalítica aseguran una mínima pérdida de carga junto con una resistencia difusional, tanto externa como interna, despreciable.

Los soportes estructurados más utilizados son los denominados estructuras monolíticas, o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección, separados por finas paredes que se denominaron "panal de abeja" (honeycomb), por su parecido estructural a dichos elementos.

Esta nueva concepción en el diseño de los catalizadores, constituye uno de los elementos innovadores más importantes que han aparecido en las últimas décadas relacionados con la catálisis de contacto gas-sólido y el aumento espectacular de la utilización de este tipo de catalizadores que se ha producido en las últimas décadas, está motivado principalmente por su aplicación a la solución de problemas medioambientales. Una de estas aplicaciones es el convertidor catalítico.

Esto ha llevado a incrementar la investigación en el desarrollo de nuevas tecnologías para eliminar este tipo de compuestos, entre los cuales destaca el uso de convertidores catalíticos en los escapes de los automóviles. Estos dispositivos al ser importados poseen un elevado costo, ya que dependen directamente del aumento de la paridad cambiaria, por lo cual se está buscando desarrollar en el país sistemas catalíticos que se puedan incorporar a los vehículos a un menor costo, lo cual permitiría masificar el uso de estos sistemas.

Por esta razón, este trabajo plantea el desarrollo de catalizadores estructurados, empleando esponjas de alúmina fabricadas con tecnología nacional, impregnadas con paladio y platino, a fin de determinar su actividad, selectividad y estabilidad en la remoción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados.

Metodología: Se prepararon catalizadores monometálicos de platino o paladio soportado sobre una esponja mesoporosa de α -alúmina. El catalizador fue preparado por impregnación, utilizando como precursor metálico una solución de hexammin paladio(II) o ácido hexacloroplatinico la impregnación se efectuó a temperatura ambiente durante 6 h, seguidamente se seca en estufa a 120 °C por 12 h, por último se calcina en aire a 500 °C por 4 h y se reduce en hidrógeno a 500 °C por 6h.

La caracterización del catalizador se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: Microscopía óptica, Análisis químico, Área superficial específica BET, Volumen de poro, Densidad y Caída de presión

Para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo, fue necesario realizar el montaje del equipo a utilizar. En el cual, en general se busca poner en contacto un flujo de aire con el COV's a eliminar, de modo que los vapores de este compuesto sean arrastrados por la corriente de aire y logren reaccionar con el catalizador estructurado dispuesto para ello.

El equipo consta de un saturador S por donde se hace pasar un flujo de aire, el cual saturará el compuesto orgánico volátil (COV's) a eliminar, los vapores de la mezcla pasan a través de un eliminador de neblina

(Demister), para evitar el paso de líquido hacia el sistema. La mezcla aire – COV circula a través de un venturi y seguidamente ingresa al reactor de cuarzo R donde se encuentra dispuesto el catalizador estructurado envuelto en fibra mineral, de modo de asegurar un mayor contacto entre el gas y la fase activa del catalizador, evitando la formación de canales preferenciales. A la entrada y salida del catalizador, se encuentran ubicados dos dispositivos de medición de temperatura para poder monitorear los cambios de temperatura a lo largo de la reacción, cuyos valores pueden observarse en el controlador C. Cabe destacar, que el reactor posee un medio de calentamiento directo a través de una resistencia RS y a su vez, se encuentra debidamente adiabaticado mediante una envoltura de fibra mineral, para evitar las pérdidas de calor al ambiente.

Los gases de salida son analizados en el cromatógrafo de gases HP 6890, el cual posee un software que permite cuantificar y visualizar los reportes de las áreas y en un espectrofotómetro de masa GCD plus HP G1800B.. El recorrido de los gases desde la salida del reactor hasta el cromatógrafo posee una resistencia que permite calentar los mismos a temperaturas por encima de las de ebullición del COV's a estudiar, con la finalidad de evitar condensados en la línea.

La evaluación de la actividad catalítica de los monolitos impregnados con platino o paladio fueron realizadas las reacciones de oxidación catalítica a un flujo aproximado de mezcla aire-COVs de 60 cm³/s y una velocidad espacial aproximada de 8604 h⁻¹. Utilizando los catalizadores estructurados impregnados con platino o paladio, con dos tipos de compuestos orgánicos volátiles: aromáticos, siendo el caso del m-xileno y el tolueno, y oxigenados, como lo es la butanona (MEC).

Resultados y discusión:

Encontrando como primeros resultados la siguiente tabla

Tabla 1 Caracterización de los catalizadores preparados

% platino (Pt)	0,034 ± 0,001
% paladio (Pd)	0,055 ± 0,003
Área	> 10 m ² /g
Volumen de poro	6 ± 1 mL
ρ real	3 ± 1 g/mL
ρ aparente	0,44 ± 0,01 g/mL
Caída de presión (Velocidad lineal 4 m/s)	0,50 ± 0,01 cm H ₂ O/g cat

En la tabla 1 podemos observar que la cantidad de metal depositada es muy poca, apenas del 0,034 % para platino y de 0,055 % para paladio, esto podría indicar que el método de impregnación no fue eficiente o que el área superficial del soporte es muy baja, lo cual se puede observar con el resultado de área superficial lo cual demuestra que el soporte no es poroso y por lo tanto al tratar de depositar un metal sobre esta superficie la impregnación será muy pobre, el área de esta estructura es muy baja debido a que en la preparación de las esponjas cerámicas se alcanzan temperaturas hasta de 1200 °C lo cual crea una superficie no porosa o sea con muy poca área superficial.

Los resultados obtenidos para volumen de poro y densidades real y aparente del monolito evidencian la baja caída de presión encontrada en estas estructuras, lo cual implica un mayor paso de flujo a través del monolito y

por lo tanto bajas perdidas de carga, esto es muy beneficioso para el uso posterior como convertidor catalítico que se le quiere dar a este tipo de monolitos, ya que esto es determinante en estos sistemas de depuración.

Otro resultado de caracterización del catalizador es la microscopia óptica, al observar las fotos del monolito sin impregnar y el catalizador con paladio o platino, se puede observar que el metal no se deposita uniformemente sobre todo el sólido sino que se deposita solo en los extremos punteagudos de la estructura.

Al realizar las curvas de conversión una vez finalizadas las reacciones obtenemos:

Conversión de m-xileno

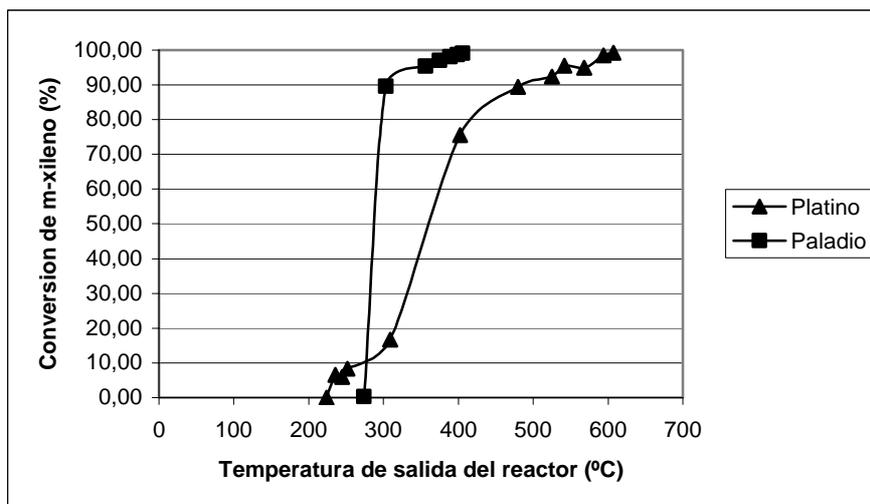


Figura 1 Conversión de m-xileno

En la figura 1, se presentan los resultados obtenidos una vez realizadas las reacciones de oxidación catalítica para el m-xileno, observándose un comportamiento similar para los dos catalizadores utilizados, una vez que los catalizadores empiezan a reaccionar la reacción se lleva a cabo muy rápidamente, elevando la temperatura de salida del reactor y convirtiendo el compuesto alimentado, sus temperaturas iniciales de reacción son de 224 °C para el catalizador de platino y 249 °C para el catalizador de paladio. Sin embargo la temperatura de light – off (T50), es decir, la correspondiente a un porcentaje de conversión del 50 % (2), para el catalizador de paladio de 285 °C, mientras que para el de platino es de 360 °C a pesar de que este catalizador empieza a reaccionar a menor temperatura. Con los dos catalizadores utilizados se alcanzan conversiones de m-xileno de 99 %, a temperaturas de salida del reactor de 607 °C para el catalizador de platino y 406 °C para el de paladio.

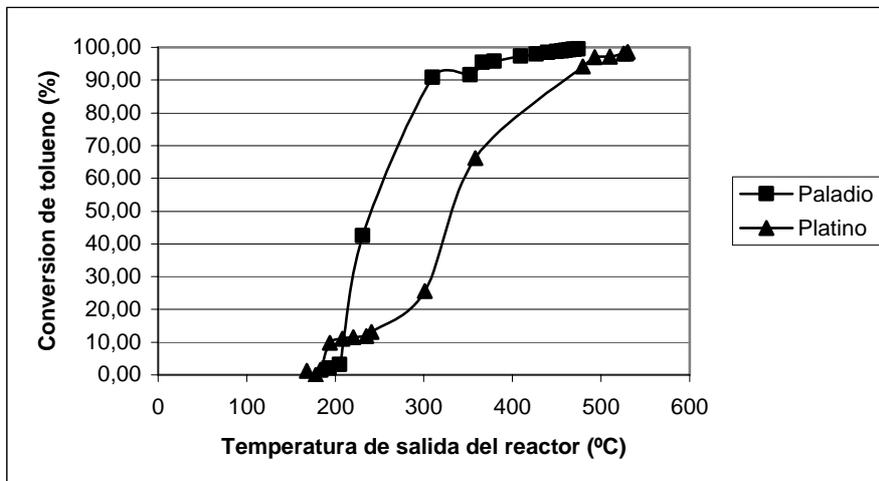


Figura 2 Conversión de tolueno

Para las oxidaciones de tolueno encontramos que el catalizador de paladio resultó ligeramente superior al catalizador de platino, en la figura 2 podemos observar que el inicio de la reacción se encuentra a 167 y 168 °C para el catalizador de paladio y el de platino respectivamente. La temperaturas de 50 % de conversión se encontraron a 350 °C para el platino y algo menor para el catalizador de paladio, 235 °C y la máxima conversión se reporta a 474 °C para el paladio y 530 °C para el catalizador impregnado en platino.

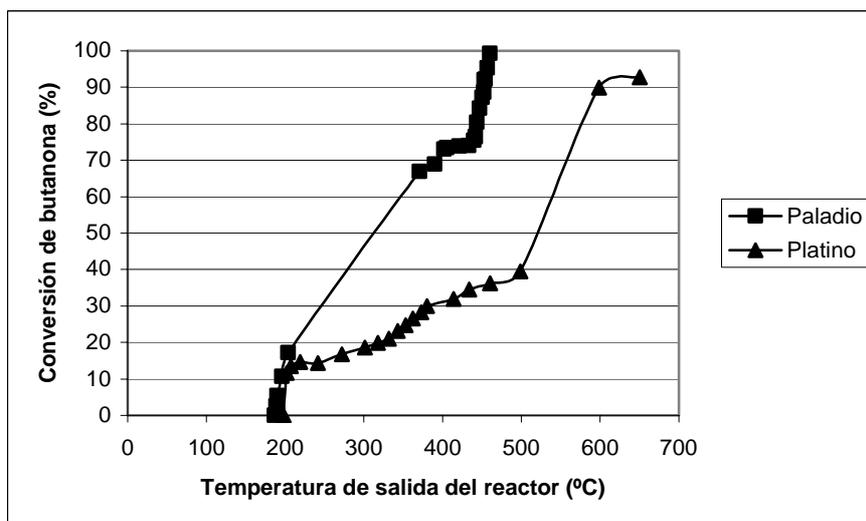


Figura 3 Conversión de butanona

En la figura 3 se presentan los porcentajes de conversión de butanona para los catalizadores impregnados con paladio y platino. El catalizador de paladio presenta una temperatura inicial de reacción de 187 °C, mientras que con el catalizador de platino esta temperatura es de 198 °C aproximadamente. El mayor porcentaje de conversión de butanona es alcanzado al utilizar el catalizador de paladio siendo este de 99 % a una temperatura de 460 °C y el catalizador de platino presentó una máxima conversión de butanona del 93% a una temperatura de 650 °C. Al observar el comportamiento de la gráfica se encuentran temperaturas de lith-off de 310 °C para el catalizador de paladio y 520 °C para el catalizador de platino.

Para todas las reacciones de oxidación se puede observar que independientemente del tipo de COVs utilizado se logran alcanzar conversiones mayores al 90 % con todos los catalizadores empleados, esto parece indicar que los catalizadores utilizados no presentan afinidad alguna hacia un tipo de COVs, es decir, reaccionan de igual modo tanto para los COVs aromáticos como los oxigenados.

Al comparar los catalizadores impregnados con paladio o platino, se determinó que los catalizadores con paladio logran el alcance de la reacción al igual que las máximas conversiones de COVs a menores temperaturas. Este comportamiento no era el esperado, ya que existen trabajos de investigación en los que se utilizaron catalizadores impregnados con paladio y platino en los que se evidencia una mayor actividad a menores temperaturas para los de platino. (3) Este hecho se puede atribuir a que en la preparación de los catalizadores impregnados con platino, la calcinación del mismo se llevo a cabo a 500 °C y existen trabajos que encuentran que al calcinar a estas temperaturas el platino se sinteriza.(4) Por lo cual se plantea la hipótesis, de que este mismo comportamiento podría reflejarse en la preparación de este tipo de catalizadores estructurados, y por consiguiente afectar el desempeño de estos en la oxidación catalítica de los COVs.

A los gases de salida del reactor, una vez ocurrida la reacción de oxidación, se les realizó un análisis en un cromatógrafo con detector de masa GCD plus HP G1800B, para cada uno de los compuestos orgánicos volátiles, y los catalizadores impregnados con platino o paladio utilizados, y se determinó que estos gases están compuestos en su mayoría por dióxido de carbono y agua en menor proporción. Por lo cual, no se realizó el cálculo de selectividad ya que los catalizadores utilizados son altamente selectivos hacia la producción de CO₂. Esto nos indica, que la combustión fue completa y esta condición es favorable al momento de utilizar estos catalizadores estructurados como convertidores catalíticos, ya que se evitan emisiones tóxicas al ambiente.

Es importante mencionar, que estos catalizadores fueron reutilizados con distintos COVs, y que cada catalizador fue igualmente activo en las reacciones establecidas con su compuesto correspondiente. Es decir, no se evidenció ningún fenómeno de desactivación en los catalizadores estructurados utilizados.

Conclusiones:

Las estructuras monolíticas presentan bajas pérdidas de carga.

El área superficial específica es menor a 10 m²/g.

La cantidad de paladio y platino depositada en el soporte es menor al 0,06 % en peso del metal.

Los catalizadores impregnados con Pd o Pt permiten alcanzar conversiones mayores al 97%, estas se observan a:

- 450 a 800 °C para la butanona,
- 410 a 690 °C para el m-xileno y
- 480 a 730 °C para el tolueno.

Se observó combustión completa en la oxidación catalítica de los COVs.

Los catalizadores empleados son altamente activos y estables.

Bibliografía:

1. Pina M., Hirsuta S., Menéndez M.y Santamaría J. Ediciones CYTED, (2001) 55.
2. Garetto T. y Apesteguía C. Ediciones CYTED, (2001) 49
3. Burgos N., Paulis M. y Montes M. Ediciones CYTED, (2001) 189
4. Borges P. y Díaz K. "Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetálicos del tipo Pt-Cu/H-Zeolita en la transformación de acetonas" Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas 2003.