

Las zeolitas como catalizadores para el control ambiental. Remoción de óxido nítrico

Consuelo Montes de C.

- Departamento de Ingeniería Química

Mauren Zapata N.

- Departamento de Química, Universidad de Antioquia

Aída Luz Villa H.

- Departamento de Química, Universidad de Antioquia

RESUMEN

En este artículo se pretende resaltar el papel de la catálisis en el mejoramiento del medio ambiente. Se presenta una revisión de los recientes progresos en el uso de ciertos materiales zeolíticos como catalizadores para la eliminación del óxido nítrico de sistemas de combustión. Se indican los métodos más empleados para su remoción, así como las ventajas y desventajas de las soluciones propuestas en la actualidad. Se enfatiza, además, sobre la necesidad de realizar más investigación que conduzca al desarrollo de un catalizador activo para la descomposición de óxido nítrico en sus elementos.

INTRODUCCION

El empleo de catalizadores para la protección del medio ambiente constituye una de las aplicaciones de la catálisis moderna denominada¹ catálisis ambiental. Uno de los principales objetivos² de la catálisis ambiental es reducir las emisiones de gases contaminantes provenientes, no sólo del procesamiento de productos químicos y combustibles, sino también de los exhostos de los vehículos automotores y de las plantas de potencia. Por otro lado, mediante la catálisis ambiental se pretende desarrollar nuevos productos y procesos que reemplacen los actuales, por otros menos contaminantes.

La tecnología catalítica juega un papel cada vez mayor en la disminución o eliminación de las emisiones de gases contaminantes. Por ejemplo³, en 1989 el mercado de catalizadores para control de las emisiones, principalmente de los vehículos, excedió el mercado de catalizadores para la refinación del petróleo en los Estados Unidos. No obstante, el área de control de emisiones de fuentes estacionarias es considerada³ como una de las que experimentará un crecimiento de 20% por año en el futuro próximo.

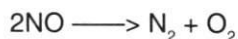
En este artículo nos referimos a los recientes avances en el control de las emisiones de óxido nítrico, mediante el uso de zeolitas. Las zeolitas y los materiales microporosos relacionados con las zeolitas son una clase de catalizadores sólidos que juegan un papel cada vez mayor dentro de las estrategias para un mejor ambiente. La ventaja especial de este tipo de materiales es la posibilidad que presentan para escoger entre una amplia variedad de composiciones químicas, estructuras cristalinas, tamaños y formas de poro, permitiendo, en términos genéricos, diseñar el catalizador ideal para una determinada aplicación.

Los contaminantes provenientes de los vehículos automotores, calderas industriales y plantas de potencia contienen principalmente monóxido y bióxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, partículas y hollín. Actualmente, uno de los principales problemas a resolver⁴ es la remoción de óxidos de nitrógeno (NO_x) producidos durante los procesos de combustión a alta temperatura que ocurren en dichos sistemas.

La remoción de óxidos de nitrógeno de la corriente de salida de varias fuentes de combustión ha llegado a ser muy importante debido a que éstos compuestos están ligados a la formación del «smog» urbano y lluvia ácida, con sus correspondientes efectos dañinos sobre la salud. En particular, la descomposición o la reducción de NO es un objetivo dominante⁵ ya que el NO constituye el principal componente de los óxidos de nitrógeno en los gases de cola.

DESCOMPOSICION DE OXIDO NITRICO

La descomposición del óxido nítrico se representa por la ecuación estequiométrica:



Se ha reportado⁴ que excepto a temperaturas muy altas, el óxido nítrico (NO) es termodinámicamente inestable con respecto a sus elementos O_2 y N_2 . Por lo tanto, la descomposición catalítica directa del NO es posible y ciertamente deseable. No obstante, a pesar de que durante varias décadas, se exploraron catalizadores efectivos para la descomposición del NO, hasta hace relativamente poco tiempo no se habían obtenido resultados notables. Estudios previos sobre la descomposición catalítica del NO han sido revisados⁴ por Hightower y Van Leirsburg.

Recientemente, Iwamoto y colaboradores reportaron⁶ que entre diferentes zeolitas intercambiadas con cationes de valencia variable, las formas Cu^{2+} presentaron actividad apreciable. En los experimentos llevados a cabo con diferentes tipos de zeolitas, ZSM-5 mostró la mayor actividad. La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato cristalino⁷, caracterizado por una estructura definida del tipo MFI⁸. Posee dos tipos de poros, ambos compuestos por anillos de 10 tetrahedros. Un sistema es sinusoidal con área seccional circular de alrededor de 5.5 Å, el otro poro es recto y perpendicular al sistema sinusoidal con poros elípticos de 5.2 X 5.8 Å.

En las series de experimentos del sistema NO/zeolita-Cu, Iwamoto et. al. encontraron⁴ que los iones Na^+ de la zeolita Na-ZSM-5 tal como se sintetiza pueden intercambiarse con exceso de iones de Cu^{2+} después de varios tratamientos de intercambio iónico y la zeolita Cu-ZSM-5 resultante es un catalizador activo para la reacción de descomposición.

Aunque no existe una explicación definitiva, parece que la actividad de descomposición de la zeolita Cu-ZSM-5 está basada¹ en una combinación de los siguientes factores: (1) debido a las propiedades de intercambio iónico y a la estructura definida de las zeolitas, los iones de cobre están soportados con dispersión atómica, de tal manera que permanecen aislados entre sí. (2) el oxígeno generado por la descomposición no está estabilizado por la formación de óxido o adsorción fuerte sobre el catalizador, y desadsorbe fácilmente a temperaturas relativamente bajas. (3) la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ en el látice de las zeolitas es más difícil que la reducción de iones de Pt y Pd pero es más fácil que la de otros metales de transición. En contraste, los iones de los metales preciosos son fácilmente reducidos a los metales respectivos y se unen para dar partículas metálicas. La fácil reducibilidad de Cu^{2+} y la estabilidad de Cu^+ conduce al comportamiento redox reversible entre Cu^{2+} y Cu^+ . (4) El comportamiento redox de los iones de cobre en zeolitas es específico de estos materiales y es muy distinto del observado en otros soportes o en solución acuosa. Los iones Cu^{2+} en zeolitas son justamente estables, como se mencionó antes, mientras que los iones Cu^{2+} soportados en sílica gel o alúmina se pueden reducir fácil y directamente a Cu^0 .

El cambio en la actividad catalítica del catalizador Cu-ZSM-5 también se examinó^{9,10} en presencia de vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno y dióxido de azufre. Cuando se adicionó agua al flujo de gas reaccionante, se observó un cierto decrecimiento en la actividad catalítica. El efecto de la adición de oxígeno fue dependiente de la estructura de la zeolita, del grado de intercambio de iones Cu^{2+} y de las respectivas presiones parciales del NO y del O_2 . Un exceso de carga de iones cobre (intercambio por encima de 100%) incrementa no sólo la actividad catalítica, sino también la

tolerancia al envenenamiento con oxígeno. El SO_2 envenena completamente la actividad a 673-923K. Sin embargo, la actividad se regenera parcialmente cuando el SO_2 se remueve totalmente. En contraste, las estructuras de otras zeolitas tales como la Y y la Mordenita fueron destruidas con SO_2 a temperaturas elevadas y la actividad catalítica no pudo ser regenerada.

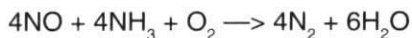
Según lo expuesto hasta aquí, el catalizador Cu-ZSM-5 es activo para la descomposición sostenida de NO en la ausencia de SO_2 . Con los gases reales emitidos, la presencia de SO_2 es inevitable. Por lo tanto, éste catalizador no es lo suficientemente activo para uso comercial. Otro método catalítico ampliamente utilizado para eliminar el NO es el denominado: «Reducción catalítica selectiva», al cual, nos referimos a continuación.

REDUCCION CATALITICA DE OXIDO NITRICO

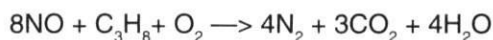
Ultimamente, las nuevas máquinas a gasolina desarrolladas para trabajar con exceso de aire y las máquinas diesel han estado recibiendo atención considerable debido a la economía mejorada de combustible, comparada con la máquina de gasolina convencional que opera bajo condiciones estequiométricas (relación de aire/combustible, A/F = 14.6). Las máquinas Diesel y las modernas máquinas a gasolina, generalmente operan¹⁸ bajo condiciones netamente oxidantes, típicamente a relaciones aire/combustible mayores de 17.

Bajo estas condiciones¹⁸, los catalizadores de tres vías que contienen primariamente metales nobles tales como Platino, Paladio, y Rodio exhiben poca actividad hacia la reducción de NO_x ya que la actividad de reducción se suprime por la presencia de oxígeno en exceso. Por lo tanto, se requiere un catalizador que tenga alta actividad sostenida para la reducción de NO, de tal manera que las máquinas modernas a gasolina y las máquinas diesel puedan satisfacer los futuros estándares de emisión.

La reducción catalítica selectiva («Selective catalytic reduction, SCR») es actualmente una de las tecnologías más avanzadas para la remoción eficiente de NO_x de procesos de combustión a escala pequeña y grande¹¹. La SCR usando amoníaco como agente reductor se ha desarrollado y comercializado en Japón y Europa para plantas de potencia a gran escala. La reacción de reducción es la siguiente:



La reducción de NO_x con hidrocarburos en lugar de usar amoníaco, en una atmósfera oxidante es objeto de intensa investigación¹². Con el uso de hidrocarburos se pueden evitar los problemas asociados con el uso de amoníaco en la reducción catalítica selectiva: fugas, transporte a través de áreas residenciales y corrosión de equipo. Corrientemente, propano, propeno y etileno son los hidrocarburos más intensamente investigados para la reducción de NO_x ⁴. Con propano como agente reductor la reacción de reducción de NO es:

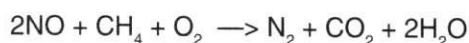


Iwamoto¹³ y Held et. al.¹⁴ reportaron independientemente que las zeolitas, especialmente aquellas intercambiadas con cobre, son activas para la reducción de óxido nítrico con hidrocarburos en exceso de oxígeno³, demostrando que los

hidrocarburos pueden ser efectivos para la reducción selectiva de NO_x . En general, con Cu-ZSM-5 los hidrocarburos tienen cierto grado de selectividad para promover la reducción de NO frente a su reacción con O_2 en la presencia de exceso de oxígeno. Esta selectividad es alta para etileno, propileno, propano y butileno (reductores selectivos), mientras que la selectividad es baja para metano y etano (reductores no selectivos). Algunos otros importantes reductores presentes en los gases emitidos en los sistemas de combustión, tales como CO y H_2 , se conocen como no selectivos hacia la reducción de NO en la presencia de exceso de oxígeno¹⁵.

Con la gran abundancia y el amplio uso de gas natural como combustible en los servicios públicos, es deseable usar metano como agente reductor. Sin embargo, el metano¹⁶ es difícil de activar por el fuerte enlace C-H (101 Kcal/mol) el cual necesita a menudo altas temperaturas de reacción. Además, el metano reacciona mucho más fácil con oxígeno que con óxido nítrico sobre la mayoría de catalizadores y el uso de metano selectivamente para reducción de NO_x es un gran desafío.

Hace relativamente poco, se descubrió¹⁷ que el NO_x puede ser reducido selectivamente con metano en una atmósfera oxidante sobre una clase de zeolitas intercambiadas con metal, según la siguiente reacción:



Li y Armor observaron¹⁴ conversión completa de óxido nítrico a 400°C con metano sobre un catalizador a base de Co-ZSM-5. Contrario a los reportes previos sobre esta reacción, se encontró que sobre Co-ZSM-5 la actividad catalítica se mejora grandemente por la presencia de oxígeno, y la actividad es proporcional al nivel de metano en la alimentación. También se encontró que la zeolita Y intercambiada con Co^{2+} es menos activa que la zeolita ZSM-5 intercambiada con Co^{2+} para la reducción de NO, a pesar de que el contenido de Co^{2+} en la zeolita Y intercambiada es mucho mayor que en la zeolita ZSM-5 intercambiada. El óxido de cobalto soportado fue completamente inactivo. Los resultados iniciales sugieren que ciertos tipos de zeolitas tienen la capacidad para posicionar los cationes de cobalto proporcionando un ambiente electrónico adecuado para llevar a cabo la reducción selectiva de NO con metano.

En recientes pruebas de vehículos, se ha demostrado¹⁸ que los catalizadores a base de ZSM-5 con metales de transición, particularmente, cobre y cobalto, tienen mejor actividad hacia la reducción de NO bajo condiciones de exceso de oxígeno, que los catalizadores a base de metales nobles. Sin embargo, esta actividad superior todavía no es lo suficientemente alta para disminuir las emisiones de NO a través del exhosto por debajo del nivel requerido en los estándares de emisión cada vez más estrictos¹⁸.

Por otro lado, se ha observado¹⁹ que el uso de hidrocarburos en una atmósfera oxidante disminuye la selectividad del proceso y genera CO_2 adicional. La descomposición de NO a nitrógeno y oxígeno representa una alternativa mucho más atractiva¹⁹ para remover NO, ya que esta reacción es termodinámicamente factible en un amplio rango de temperaturas, no requiere agente reductor y los productos no son contaminantes.

CONCLUSION

A pesar de los esfuerzos realizados en la búsqueda de catalizadores activos para remover el NO proveniente de sistemas de combustión, como en los vehículos automotores, plantas de potencia y calderas industriales, todavía no existe un catalizador ideal que sea estable bajo las condiciones de trabajo tan severas a las que estaría sometido. No obstante, teniendo en cuenta que hay aproximaciones interesantes con ciertos catalizadores zeolíticos vale la pena intensificar la investigación, a fin de desarrollar un catalizador activo en la descomposición de NO a nitrógeno y oxígeno. Las aplicaciones de este tipo de catalizador serían enormes.

REFERENCIAS

1. Iwamoto, M. En: Zeolites and related microporous materials, State of the Art 1994, J. Weitkamp, Karge, H. Pfeifer and W. Holderich (Eds), Elsevier Science, 1994, p.1395-1410.
2. Cusmano, J.A., Chemtech, 22, 1992, p.482.
3. Rabo, J.A. En: Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis 19-24 July 1992, Budapest, Hungary, Elsevier Science Publishers B.V., 1993.
4. Li, Y., Hall, K., The J. of Physical Chemistry, Vol 94, 16, August 9, 1990, p.6145-6149.
5. Li, Yuejin. Armor, J. N., Applied Catalysis B: Environmental, 2, 1993, p. 239-256.
6. Iwamoto, M., Furukawa, H., Kagawa, S., New Developments in Zeolite Science and Tecnology, 1986, p.943-949.
7. Argauer, R., and Landolt, J., U>S> Pat. 3 702 886, 1992.
8. Atlas of Zeolite Structure, Ed. Meier, W.M. and Olson, D.H., Structure Commission International Zeolite Association, J.Druck Verlag AG, Zurich. 1978, p.67.
8. Iwamoto, et al., Catalysis Today, 10, 57, 1991.
9. Ibid, Studies in Surface Science and Catalysis, 37, 219, 1988.
11. Bosch, H., Jansen, F., Catalysis Today, 2, 369, 1988.
12. Applied Catalysis B: Environmental, 2, 1993, p. 165-182.
13. Iwamoto, M. Proc of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, Jan 1990, p.17-22.
14. Held, W., et. al., SAE paper 900496, 1990.
15. Iwamoto, M., Mizuno, N., Journal of Automobile Engineering, 207, 1993, p.23-33.
16. Harrison, B., Wyatt, M. Gough, K.G., Catalysis, Royal Society of Chemistry (London), Vol 5, 1982, p.127-171.
17. Li, Y., Armor, J.N., Applied Catalysis, B: Environmental, 1, L31, 1992.
18. Byong, K. Cho., Journal of Catalysis, 142, 1993, p.418-429.
19. Armor, J.N., Chemistry of Materials, 6, 1994, p.730-738.