

LOS MONOLITOS

Gildardo Hernández S. y Consuelo Montes de Correa *

RESUMEN

En este artículo se describen los principios fundamentales involucrados en la manufactura de catalizadores monolíticos y se presentan las principales características y aplicaciones de estos materiales en el control de la contaminación ambiental. Particularmente, en la disminución de las emisiones de CO, HC y NOx en vehículos con motor de gasolina y en procesos industriales, en la reducción catalítica selectiva de NOx con amoníaco como agente reductor y en procesos de producción de energía mediante combustión de hidrocarburos. Adicionalmente, se enfatizan las ventajas que los monolitos han ofrecido para implementar estas tecnologías y se mencionan nuevas aplicaciones de los catalizadores monolíticos, así como algunos de los retos futuros.

ABSTRACT

This paper describes some fundamental aspects related to the manufacture and properties of monolithic catalysts as well as the most important applications of catalysts currently utilized for abating CO, HC and NOx emissions from gasoline engines and industrial processes, selective catalytic reduction of NOx with ammonia as a reducing agent and power plant combustion. Besides, emphasis about the advantages of these technologies and new applications with the associated technical challenges are outlined.

Palabras Claves: monolito, catalizador, emisiones gaseosas, fuentes móviles, estacionarias, ambiente, reducción catalítica, combustión.

1. INTRODUCCIÓN

Los monolitos son materiales cerámicos o metálicos con estructuras continuas que contienen muchos conductos o canales, en su mayoría paralelos o aproximadamente paralelos. En general, se denominan catalizadores monolíticos cuando en las paredes de los monolitos se deposita la fase activa sobre una capa delgada de material apropiado para fijarlos. No obstante, algunas veces la fase activa va incorporada al material monolítico antes de darle forma.

Los catalizadores monolíticos han encontrado amplia aplicación en campos relacionados con el control de la contaminación ambiental, proveniente de los exhostos vehiculares y de las emisiones de chimeneas. A diferencia de los catalizadores usados en procesos industriales los catalizadores de descontaminación deben operar bajo las condiciones impuestas por el funcionamiento del sistema particular donde se aplican, ya que no deben alterar la operación del mismo. Además, en todos los casos se deben evitar

* Grupo Catálisis Ambiental, Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia.

posibles taponamientos que incidirían negativamente en los costos de operación y/o producción.

Gracias a los canales de los monolitos, se minimiza la alta caída de presión característica de los reactores heterogéneos de lecho fijo tradicionales, en los que el catalizador se dispone como un relleno particulado o en pastillas de formas variadas. Esto es de especial importancia para el flujo en los tubos de escape. Además, puesto que la alta caída de presión es un factor desfavorable que en los procesos químicos industriales se traduce en sobrecostos y en pérdida de eficiencia, los monolitos van también ganando espacio en el campo de la catálisis química, donde se alude con bastante frecuencia al reactor monolítico [1].

Las condiciones de flujo y la transferencia de masa y de calor se mantienen a lo largo del monolito debido a la alta reproducibilidad del tamaño y demás características de superficie de los pasajes monolíticos individuales. Esto reduce las maldistribuciones, tan comunes en los lechos catalíticos empacados, y es especialmente válido para monolitos cerámicos, pues en ellos predomina la operación adiabática [2].

En 1975, cuando en Estados Unidos aparecieron los primeros vehículos provistos con convertidores monolíticos [3], ya se había acumulado un trabajo investigativo de más de treinta años sobre estos materiales, con miras a la aplicación en procesos de síntesis química. Sin embargo, fue a partir de 1960 cuando los fabricantes de automóviles auspiciaron decididamente el desarrollo de los convertidores catalíticos, para disminuir los efectos contaminantes de los gases de escape. Los monolitos han alcanzado gran auge como soportes catalíticos, en los convertidores de tres vías usados en los escapes de los vehículos de gasolina para remover HC, CO y NOx [4]. Adicionalmente, en los últimos años, se desarrollaron catalizadores monolíticos que proporcionan una reducción significativa en las emisiones de material particulado en los motores diesel [5].

En la actualidad, los monolitos continúan siendo los soportes preferidos en aplicaciones ambientales debido a la alta área geométrica superficial, baja caída

de presión, durabilidad a alta temperatura, resistencia mecánica, fácil orientación, efectividad como soporte catalítico y facilidad de diseño [6]. En este artículo se presentan las principales características y aplicaciones de los monolitos, como soportes catalíticos, haciendo énfasis en procesos de descontaminación ambiental.

2. CARACTERÍSTICAS DE LOS MONOLITOS.

2.1 Materiales y fabricación de los monolitos

La necesidad de disponer de convertidores catalíticos capaces de soportar las condiciones tan severas que se presentan en los exhostos vehiculares, impulsó la búsqueda de materiales con resistencia a altas temperaturas, al choque térmico y al esfuerzo de compresión. Entre los materiales actualmente más usados para la fabricación de monolitos cerámicos están: La cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), la sepiolita ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$), la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), el aluminato de magnesio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) la cordierita-mulita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), la α o γ -alúmina (Al_2O_3), el espinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), los óxidos de circonio (ZrO_2) y titanio (TiO_2), las zeolitas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) y mezclas de parejas de estos materiales. También se usa el carburo de silicio (SiC), el nitruro de silicio (Si_3N_4) y el carbón activado [1, 7-8].

Los monolitos metálicos se fabrican de acero inoxidable (camet) o aleaciones de acero tales como kanthal (5.5% Al, 22% Cr, 0.5% Co) y fecralloy (0.5-12% Al, 20% Cr, 0.1-3% Y). La superficie de aleaciones de aluminio se hace rica en este metal para mejorar la adherencia de la capa de alúmina con la cual se cubre el soporte. En el comercio se encuentran monolitos hechos en láminas de 50-125 micrones de espesor [1,7-8].

Los monolitos cerámicos se fabrican principalmente por corrugado o extrusión. El método de fabricación y las características de la materia prima determinan las propiedades del monolito. El corrugado implica la impregnación del substrato o soporte monolítico con lodo de óxidos y sales inorgánicas, aglutinantes y plastificantes orgánicos, reforzados con fibras apropiadas, seguido de un rolado con corrugación,

estacado o acople, y por último calcinación a alta temperatura. Las láminas corrugadas se pueden disponer de varias maneras para obtener una estructura con pasajes paralelos o una estructura de flujo cruzado. Los monolitos metálicos también se pueden obtener en la forma de estructuras corrugadas [9].

La gran mayoría de monolitos cerámicos se fabrican por extrusión. En este caso se mezcla material cerámico finamente molido con aglutinantes y plastificantes y la mezcla resultante se somete a extrusión, secado y calcinación. Comúnmente el diámetro de los monolitos extruidos es hasta de 25 cm y las longitudes hasta de 1 m, aunque se pueden fabricar con dimensiones específicas dependiendo de los volúmenes o tamaños de lecho requeridos [9].

Cada compañía fabricante asigna un nombre comercial al producto que puede ser específico en cuanto a la composición porcentual, el tratamiento térmico y a las propiedades térmicas y físicas. En la Figura 1 se presentan algunos monolitos típicos de la empresa Corning.

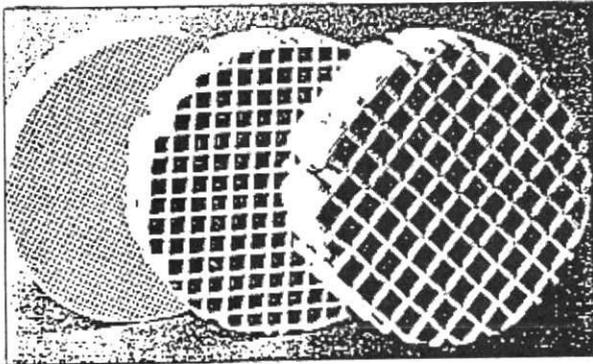


Fig. 1 Monolitos típicos de la empresa Corning.

Existen varias compañías fabricantes de monolitos, entre las cuales cabe mencionar: Corning Glass Works; General Refractories Co; Norton Co; American Lava Corporation; E.I. du Pont de Nemours & Co; Ceramtec; Coors; Camet; Behr, Emitec, Nipon Yakin; NKG; Annawerke; Ceramiques et Composites; Kentucky Metals; Jonhson Matthey Corporation y W.R. Grace & Co [9].

La resistencia al choque térmico de los materiales cerámicos monolíticos se puede mejorar desarrollando estructuras microcraqueadas mediante tratamiento térmico o por incorporación de ciertos componentes. Por ejemplo, a la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) se agrega titanato de aluminio u óxido de circonio. No obstante, el microcraqueo rebaja la resistencia mecánica del monolito, la cual es aproximadamente 35 Mpa, y es probablemente la más alta lograda para composiciones de cordierita-mulita [9].

La mayor desventaja de los monolitos cerámicos es la baja conductividad térmica. En postquemadores esta circunstancia retrasa la ignición y desplaza el punto de ignición hacia el extremo de salida del monolito. Por ejemplo, la conductividad térmica de la cordierita con 30% de porosidad es $0.1 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Por lo tanto, la ignición de una mezcla de reacción es más rápida en monolitos metálicos ya que la conductividad térmica es mucho mayor. Además, por ser altamente porosos, la masa y la capacidad térmica son menores. No obstante, la refractariedad de los soportes metálicos es más baja que la de los cerámicos. Los primeros tienen un límite superior de temperatura hasta 1670° K comparada con 2470° K para los cerámicos [9].

2.2 Clasificación de los monolitos [9]

Los soportes monolíticos se dividen en monolitos de baja área y monolitos de alta área. Los de baja área son los más utilizados en el control de emisiones, pues las condiciones de operación exigen alta resistencia al choque y a los esfuerzos térmicos, buenas características refractarias, alta resistencia a la compresión axial, superior a 200 bares, características apropiadas de poro: 30-40 % de porosidad abierta y tamaño de poro entre 2-15 micrones, aunque el valor promedio en los productos comerciales suele fluctuar entre 2.5-5 micrones. Se ha encontrado que la cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) es el material más apropiado en convertidores catalíticos de fuentes móviles y en sistemas de combustión, aunque en algunas aplicaciones encuentran limitaciones debido a que el punto de fusión es de 1735° K . Mientras mayor es el poro, mejor es la adherencia de la capa de recubrimiento exterior al soporte monolítico. El

área de estos monolitos está comprendida, generalmente, entre 0.1-2 m²/g.

Los monolitos de alta área tienen porosidades entre 40-65%, con tamaño de poro promedio frecuentemente menor que el de los de baja área; por ejemplo, para la γ -alúmina, también usada como recubrimiento exterior, es de 3.5×10^{-3} micrones. El área de superficie varía entre 30 m²/g, para SiO₂-TiO₂, y 200 m²/g para la γ -alúmina. El área de superficie del recubrimiento exterior usualmente está comprendida entre 100-200 m²/g, mientras que el área definitiva del monolito de baja área una vez recubierto queda entre 2.5-40 m²/g, la del monolito de alta área está entre 40-200 m²/g. Los soportes de alta área, cerámicos o metálicos, son de menor interés para el control de emisiones debido a la baja resistencia y estabilidad térmica. Además, la manufactura es más difícil que la de los monolitos cerámicos de baja área, cuyas técnicas de fabricación están bien establecidas. No obstante, estos monolitos, especialmente los metálicos, son apropiados para ciertas aplicaciones en procesos de síntesis química a nivel industrial.

2.3 Distribución de las fases activas en los monolitos

Cybulski y Moulijn [9] clasificaron los catalizadores monolíticos en dos clases: Catalizadores del tipo recubierto y Catalizadores del tipo incorporado. En el primer tipo, la fase activa, comúnmente óxidos, se deposita sobre la superficie del monolito, previamente recubierta con γ -alúmina o algún material apropiado para aumentar el área de superficie; algunas veces la fase activa y el material de recubrimiento se mezclan antes de depositarlos sobre la superficie monolítica. Es muy importante que exista formación de enlaces fuertes entre el recubrimiento y el monolito. El espesor de la capa de recubrimiento suele ser aproximadamente la décima parte del espesor de pared. El recubrimiento usualmente se lleva a cabo poniendo en contacto el monolito con un lodo de polvo fino de material de alta área superficial y con una solución que contenga el ión metálico deseado, seguido de una precipitación; o un sol del compuesto con el ión deseado, seguido de gelación y tratamiento térmico final.

Aunque el recubrimiento de alta área de superficie más comúnmente utilizado es la γ -alúmina, se debe tener en cuenta que a temperaturas por encima de 1170° K puede ocurrir la transformación a α -alúmina conduciendo a la sinterización, lo cual resulta desfavorable para la actividad y demás características del catalizador. Para el uso en el campo de la industria química este riesgo no suele presentarse debido a las bajas temperaturas generalmente involucradas. Los catalizadores monolíticos recubiertos son los más empleados en fuentes móviles.

En corrientes gaseosas que llevan partículas en suspensión se recomiendan los catalizadores monolíticos incorporados para aumentar la resistencia a la desactivación por abrasión [8]. En los catalizadores monolíticos incorporados los componentes catalíticos activos se encuentran dispersos uniformemente sobre el conjunto de la estructura monolítica la cual suele ser de carácter poroso.

Dependiendo del procedimiento de preparación, los catalizadores monolíticos incorporados pueden ser: máscicos e impregnados [8]. En el caso de los máscicos las sales precursoras de las fases activas se mezclan con los precursores del soporte en una etapa previa al proceso de extrusión. En los impregnados, las sales precursoras de las fases activas se depositan por impregnación después de que el monolito se ha conformado y tratado térmicamente.

2.4 Configuración geométrica de los monolitos [2, 8]

Los canales o conductos en los monolitos pueden tener formas geométricas muy variadas. Aunque la más común es la sección cuadrada, se encuentran también en el comercio las formas circular, triangular, trapezoidal, rómbica, hexagonal - o tipo colmena - y sinusoidal. El número de celdas por centímetro cuadrado, o por pulgada cuadrada, es un parámetro muy importante, entre otros, para especificar las características de un monolito. Este parámetro, llamado densidad de celda, varía comúnmente desde

1-100 celdas/cm², con espesores de pared que varían entre 0.2-1.4 mm. Para reducir el espacio ocupado por el catalizador en los automóviles se ha ido aumentando la densidad de la celda hasta alcanzar valores de 140 celdas/cm² con monolitos de cordierita (900 celdas por pulgada cuadrada). Recientemente se han comercializado catalizadores monolíticos metálicos de 155 celdas/cm², preparados a partir de acero corrugado sobre el que se deposita el recubrimiento y la fase activa, antes de enrollarlas para preparar el monolito. En aplicaciones industriales, especialmente cuando el gas por tratar contiene una alta concentración de partículas en suspensión la sección transversal de las celdas debe ser mayor para evitar el taponamiento.

Como se ilustra en la tabla 1, se han deducido expresiones [2] que permiten calcular tanto la densidad de celda, como el espacio libre de los monolitos, en función de la longitud del lado interior, d, y el espesor de pared, δω, según su geometría.

El diámetro hidráulico, Dh, y el área de superficie geométrica por unidad de volumen, σ, están a su vez relacionados con δω y ε por las siguientes ecuaciones, para las geometrías anteriores:

$$Dh = (\epsilon \delta\omega)^{1/2} / (1 - \epsilon^{1/2})$$

$$\sigma = 4(\epsilon^{1/2} - \epsilon) / (\delta\omega)$$

Tabla 1. Expresiones para calcular la densidad de celda y el espacio libre en los monolitos [2].

GEOMETRÍA DE CELDA	DENSIDAD DE CELDA (η)	ESPACIO LIBRE (ε)
cuadrado	1/(d+δω) ²	d ² /(d+δω) ²
triángulo equilátero	2.3/(d+δω) ²	(d-0.73δω) ² /(d+δω) ²
diamante	1.15/(d+δω) ²	(d-0.15δω) ² /(d+δω) ²
hexágono	0.38/(d+δω) ²	(d+0.42δω) ² /(d+δω) ²

El área abierta para soportes cerámicos fluctúa entre 60% y 80%, mientras que para metálicos puede alcanzar hasta un 90%, debido al bajo espesor de pared. La geometría de los canales afecta tanto el flujo como la transferencia de masa y de calor. Por ejemplo, los factores de fricción límites para geometrías de celda circular, cuadrada y rectangular son 64, 56.92 y 72.93 respectivamente, mientras que los respectivos valores asintóticos de número Nusselt son 3.657; 2.976 y 4.439. Estas diferencias, así como la que se presenta en la transferencia de calor, afectan el desempeño de los convertidores catalíticos.

Los bloques de monolito se disponen de tal manera que adopten la forma de la camisa del reactor o cámara de reacción, para satisfacer los requisitos de

longitud y volumen total requeridos por los cálculos de diseño. En caso de postquemadores para automóviles los bloques monolíticos suelen ser circulares o aproximadamente ovales, mientras que en los exhostos o escapes de incineración suelen ser circulares, cuadrados o rectangulares. La geometría de celda influye grandemente en el desempeño general del catalizador monolítico, inclusive en la resistencias mecánica térmica y, en el caso de postquemadores, en el tiempo de ignición. Además, se pueden disponer monolitos con celdas de diferente tamaño de tal manera que haya un decrecimiento gradual desde la entrada hasta la salida. Se ha encontrado que el desempeño de los combustores mejora significativamente cuando a la entrada se ubican las celdas mayores, seguidas de celdas

medianas en la posición intermedia y de celdas pequeñas a la salida, dando lugar a canales ahusados. Las dimensiones externas de los monolitos están comprendidas entre 10-150 cm de longitud y de 3-30 cm de diámetro. Generalmente se agrupan en canastas las cuales se acoplan hasta completar la sección del reactor catalítico.

3. PRINCIPALES APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES MONOLÍTICOS

A continuación se presenta una revisión sobre algunas aplicaciones en el campo de la protección ambiental, donde los catalizadores monolíticos vienen ocupando un lugar destacado: control de emisiones en vehículos con motor de gasolina y en procesos industriales, eliminación de óxidos de nitrógeno con amoníaco en grandes calderas e instalaciones industriales y combustión catalítica de hidrocarburos [1].

3.1 Emisiones vehiculares [2-3]

Las primeras aplicaciones de los monolitos se dieron en el campo del control de emisiones contaminantes de origen vehicular, en busca de métodos para disminuir los hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x) característicos de las máquinas de combustión interna que operan con combustibles fósiles. Empezando por la relativamente baja caída de presión, los resultados obtenidos fueron tan satisfactorios, que la investigación y uso se extendió rápidamente. La γ -

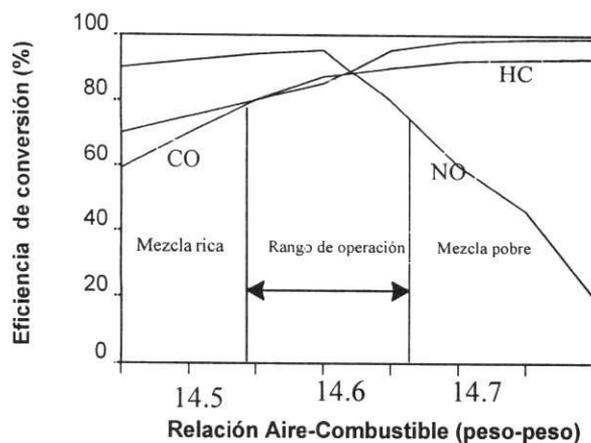


Fig 2. Eficiencia de conversión en un convertidor catalítico de tres vías.

alúmina, cuando se usa con este propósito, debe ser modificada con la adición de óxidos estabilizadores de La, Si y Ba, entre otros, lográndose así mantener altas áreas superficiales después de operar a temperaturas tan altas como 1373°K e inclusive con la presencia de agua, a los niveles característicos del exhosto de los automóviles.

En el caso de los gases de escape en motor Otto, o motor de gasolina, se ha logrado desarrollar y comercializar catalizadores monolíticos, llamados de tres vías, que han permitido disminuir simultáneamente, hasta valores tolerables, los contenidos de CO y HC, por oxidación, y el contenido de los NO_x , por reducción. La reducción de los óxidos de nitrógeno se hace exitosa sólo dentro de un estrecho intervalo (± 0.05) de la relación aire/combustible estequiométrica, de 14.6. Esta relación se logra mantener dentro de los límites exigidos mediante el sensor lambda de oxígeno, ubicado antes del catalizador, en el tubo de exhosto del vehículo.

En la Fig. 2 se presenta la curva de conversión de CO, HC y NO_x en función de la relación aire/combustible. Si la relación aire/combustible está por debajo de la estequiométrica, mezcla rica, las conversiones de los hidrocarburos y el monóxido de carbono son muy bajas, aunque la reducción de los óxidos de nitrógeno es muy alta. Este es el caso encontrado en los escapes de los motores Otto o de gasolina sin inyección electrónica. En contraste, si la relación aire/combustible es superior a la estequiométrica, mezcla pobre, las conversiones de hidrocarburos y monóxido son muy altas, pero la de los óxidos de nitrógeno es muy baja. Esta situación se presenta en los exhostos de los vehículos operados con motor Diesel.

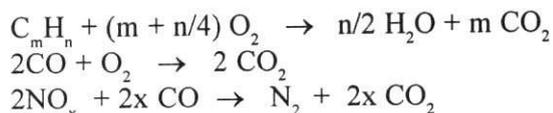
Los catalizadores de tres vías, capaces de remover hidrocarburos, monóxido y óxidos de nitrógeno a la vez, están constituidos comúnmente por un soporte de cordierita tipo colmena (también se usan aleaciones metálicas), con 400 celdas/pulg² y paredes desde 0,006 pulg (0.15 – 0.25 mm) cubierto con una capa de γ -alúmina, estabilizada con 1-2% de La_2O_3 y/o BaO. Sobre esta cubierta se deposita la fase activa que constituye aproximadamente 0.1 - 0,15% del monolito y esta compuesta por platino y rodio en

una relación de 5 a 1. Últimamente se han desarrollado y probado con éxito monolitos metálicos con 400 celdas/pulg², 0.002 pulg. (0.05 mm) de espesor de pared y 90% de área frontal abierta, usados en casos especiales donde la caída de presión debe ser mantenida en un mínimo absoluto, como en los vehículos de competencia o alto rendimiento.

El paladio, que es menos costoso que el platino y el rodio, también se utiliza, aunque es menos resistente al envenenamiento por plomo y azufre. Se continúa investigando con preparaciones Pd/Rh, inclusive las de alto contenido de Pd. Si el combustible es de calidad mejorada con relación a un menor contenido de Pb y S, el catalizador de Pd promovido con ciertos óxidos metálicos resulta promisorio para la remoción de contaminantes hasta valores tolerables. Además, se han desarrollado catalizadores multicapas, cada una con su carga de metal o metales activos.

Se ha reportado [14] la obtención de catalizadores con alto contenido de Pd y bajos contenidos de Pt y Rh, disponiendo el Pd en una primera capa y evitando de esta manera la desactivación debida a la formación de aleación Pd-Rh. Más recientemente se ha desarrollado un catalizador constituido por una capa superior de Pd y óxidos promotores, y una capa inferior de Pd con estabilizadores y almacenadores de oxígeno (CeO₂ y ZrO₂). De esta manera se separa la acción de cada capa, sin que haya perturbación entre ellas, lográndose una mayor reducción de NO_x en la capa superior y mayor oxidación de CO y HC en la inferior. La adición de óxidos de La y Nd parece promover la reducción de los óxidos de nitrógeno y mejorar la resistencia a la desactivación del Pd por óxidos de azufre.

La estequiometría de las reacciones que toman lugar es la siguiente:



Estas reacciones van acompañadas por otras menores como la de oxidación del SO₂ a SO₃. Debe tenerse en cuenta que las cantidades de azufre, plomo y fósforo en el combustible deben ser mínimas para

obtener la durabilidad y actividad deseadas en el catalizador.

El monolito catalítico se dispone en un cilindro de acero inoxidable de 10-15 cm de diámetro y de 15-20 cm de longitud, conectado mediante secciones cónicas al tubo de escape del vehículo, cuyo diámetro suele estar entre 4 y 6 cm. Aunque el flujo es turbulento a través del tubo de escape, con número Reynold entre 5000 y 8000, a su paso por el convertidor catalítico se torna en flujo laminar con valores de número Reynold entre 40 y 400. La expansión a la entrada y la constricción a la salida, en las secciones cónicas de la mufla monolítica, conducen a que el flujo sea no uniforme, de tal manera que la velocidad es 5 veces mayor en la línea central que en la línea próxima a la pared. La falta de uniformidad en el flujo tiene consecuencias negativas tales como una conversión decreciente desde la pared hacia el centro y una aceleración en el proceso de envejecimiento del catalizador. El acanalamiento en el flujo y sus indeseables efectos pueden reducirse mediante deflectores, aunque éstos tienen el inconveniente de elevar la caída de presión.

3.2 Emisiones Industriales

En muchas plantas industriales las emisiones de compuestos orgánicos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y bióxido de azufre, que son los contaminantes característicos de las emisiones vehiculares, se pueden generar en procesos de transformación de materias primas en mayor o menor grado. Por ejemplo, en plantas de: papel, craqueo catalítico, anhídrido ftálico y maleico, óxido de etileno y fenol. Estas emisiones serían adicionales a las generadas en los hornos o quemadores de las calderas y plantas de potencia de las empresas, en caso de haberlas, y en los cuales se queman combustibles fósiles como carbón, ACPM, fuel oil o gasolina.

Puesto que los gases de emisiones industriales son fundamentalmente los mismos encontrados en los exhostos vehiculares, los catalizadores usados para bajar su contenido hasta valores permisibles, se fabrican también a base de metales preciosos: Pt, Pd y Rh sobre la capa de recubrimiento de γ -alúmina en monolitos de cordierita. La diferencia estriba en

que los grandes volúmenes de flujo a tratar, exigen también grandes cantidades de monolito catalítico, apropiadamente dispuesto y acoplado en camisas de acero, como se evidencia en los siguientes casos:

En la planta “Houdry Catadiene” de Texas [14] para el tratamiento de un flujo de 54500 m³/hr de emisiones, que arrastran contenidos significativos de monóxido de carbono, butano y butadieno, se diseñaron dos unidades de incineración, aproximadamente de 2.5 m de diámetro, con secciones cónicas de entrada y salida cada una de 5 m de longitud, con el fin de lograr una distribución uniforme del flujo a través del monolito. El calor liberado se aprovecha en una caldera para la generación de vapor de agua para la planta.

Otro caso bien ilustrativo es el relacionado con la incineración de los gases emitidos por una unidad de oxidación de etileno en el complejo petroquímico Gulf Coast [14]. Los gases, sustancialmente nitrógeno con bajas concentraciones de etileno, monóxido y bióxido de carbono y oxígeno, se pasan por un reactor monolítico de aproximadamente 2.5 m de diámetro y 6.1 m de longitud. Los gases entran precalentados a 470° K y salen del reactor a sólo 870° K. En diez años de funcionamiento, se estima que el uso de la combustión catalítica a baja temperatura permitió un ahorro superior a los costos de operación y financieros totales relacionados con tal período, si se compara con los costos totales en el caso de que se hubiera usado la combustión térmica.

En las plantas de producción de ácido nítrico los gases de escape contienen exceso de oxígeno, por lo cual se recurre a la reducción catalítica selectiva (RCS), usando amoníaco como reductor para la remoción de óxidos de nitrógeno. El uso de amoníaco en la RCS resulta práctico en este caso, debido a que es materia prima para el proceso de fabricación de ácido nítrico. La reacción entre el óxido nítrico, el amoníaco y el oxígeno se representa en la siguiente ecuación:



La remoción de óxidos de nitrógeno se optimiza usando la relación estequiométrica NO_x/NH₃. Experimentalmente se ha comprobado[15] que la reducción del óxido nítrico con amoníaco se mejora por la presencia de oxígeno; sin embargo, la rata de reducción decrece a temperaturas superiores a 720° K, debido a que se favorece la oxidación del amoníaco.

Cuando es necesario remover óxidos de nitrógeno (NO_x) y bióxido de azufre (SO₂) de gases de cola que contienen exceso de oxígeno, se suele usar un arreglo apropiado de equipos para desnitrificar y desulfurizar los gases. Este es el llamado proceso Desonox. En el mismo reactor se instalan dos catalizadores diferentes en serie, obteniéndose HNO₃ como producto principal y H₂SO₄ como subproducto. En la Fig. 3 se ilustra el proceso Desonox para la remoción de NO_x y SO_x de los gases de cola.

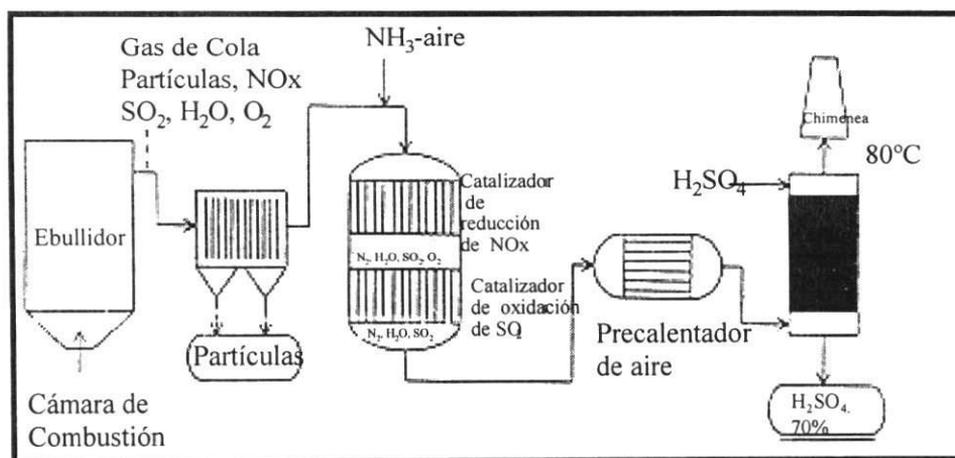


Fig. 3 Proceso Desonox para la remoción simultánea de NO_x y SO_x [2].

Cuando se usa carbón como combustible en la generación de energía, se deben utilizar monolitos de baja densidad de celda para la desnitrificación, con aperturas de 3-6 mm, pues los gases transportan gran cantidad de partículas que tienden a obstruir y erosionar el monolito, aumentando la caída de presión y disminuyendo la actividad catalítica. Para asegurar una mejor resistencia al efecto abrasivo de las partículas de polvo los monolitos catalíticos deben ser del tipo incorporado.

Así, por ejemplo, los catalizadores más usados están constituídos por óxido de wolframio (WO_3) y pentóxido de vanadio (V_2O_5) incorporados en óxido de titanio tipo anatasa (TiO_2), o también catalizadores de platino/alúmina (Pt/Al_2O_3) y otros que contienen Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO y/o MoO_3 . Los monolitos, que para este propósito se forman en bloques de 1.0 m de diámetro, se disponen en camisas de acero, dándole al reactor un sobrediseño apropiado para compensar efectos negativos tales como desactivación catalítica, acanalamiento, erosión y bloqueo por polvo.

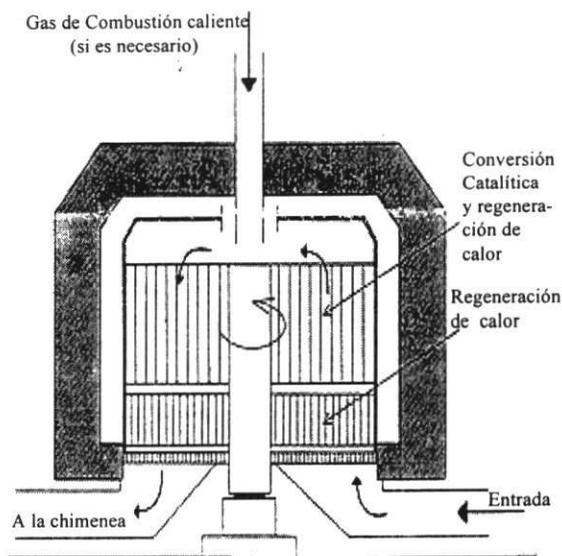
La cantidad de monolito requerido para la remoción de NO_x en operaciones industriales puede ser de gran tamaño. Se estima que en las plantas de potencia, por ejemplo, cada megavatio producido exige 1-1.5 m^3 de catalizador monolítico. No son raras las plantas de potencia que usan carbón con capacidad de 800 Mw. En algunas de ellas se han instalado reactores

monolíticos del orden de 1000 m^3 . Existen métodos bien desarrollados para el diseño de estos reactores que han mostrado buena concordancia en su desempeño real [2].

En Alemania se desarrolló un sistema denominado Rotocat [2], reactor catalítico rotante, que permite llevar a cabo la remoción de contaminantes en gases de chimenea con regeneración simultánea de calor (Ver Fig. 4). El monolito rotatorio consta de una parte superior catalítica, en la que toman lugar las reacciones, y de una parte inferior no catalítica usada para regenerar calor. El gas entra inicialmente a la sección regenerativa de calor donde se precalienta hasta la temperatura de ignición; luego pasa a la sección catalítica donde se calienta aún más al absorber el calor liberado por las reacciones. Por último, el gas se enfría restaurando calor a la sección regenerativa.

Se han instalado unidades Rotocat de gran tamaño con excelentes resultados en la remoción de contaminantes de las emisiones industriales. Por ejemplo, en la planta de potencia de Mannheim (Alemania) se instaló un reactor monolítico rotatorio de 1130 ton, con diámetro de 19.5 m, para procesar 1.5 millones de m^3/hr (STP). En la Fig. 4 se muestra un esquema de una unidad Rotocat. El sistema Rotocat se ha utilizado no sólo para reacciones de combustión sino para reacciones tales como adsorción/desadsorción y RCS de NO_x .

Esquema del reactor monolítico Rotocat [2]



3.3 Sistemas de Combustión

Tradicionalmente, la liberación de la energía química o interna de los combustibles fósiles se ha hecho mediante combustión homogénea a alta temperatura, usando aire como fuente de oxígeno, según la ecuación teórica ideal siguiente:



En la práctica la oxidación no es completa, por lo cual los productos de la reacción contienen monóxido y bióxido de carbono, agua, hidrocarburos, nitrógeno y óxidos de nitrógeno. Mientras mayor sea la temperatura de los gases de combustión mayor disponibilidad se tiene para obtener trabajo útil, pero mayor es el contenido de NOx. Por tanto, una manera muy efectiva para disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno sería llevar a cabo el proceso de combustión a baja temperatura. Esto es posible mediante la combustión catalítica. Aunque obviamente la cantidad de trabajo obtenido de un calor a baja temperatura sería menor, se están desarrollando sistemas compensatorios que permiten conciliar bajas emisiones de NOx con rendimientos satisfactorios de conversión de energía. La combustión catalítica permite trabajar a temperaturas por debajo de los 1900° K, temperatura fácilmente alcanzable en la combustión térmica, en la cual, la formación de óxidos de nitrógeno es significativa.

Cualquiera sea el objetivo de la combustión catalítica, ya sea obtener potencia útil o quemar gases de emisión, es interesante analizar cómo varían algunos

parámetros, tales como: la temperatura de los gases y de la pared del monolito en función de la distancia axial desde la entrada hasta la salida del monolito, así como la rata de reacción y la rapidez de generación y transferencia de calor en función de la temperatura a través del monolito catalítico, cuando se lleva a cabo la combustión. En la Fig. 5 se muestra el perfil de temperatura del gas y la temperatura de la pared del monolito en función de la posición en el monolito. En la Fig. 6 se representa la curva típica de la rata de reacción en función de la temperatura y en la Fig.7 se ilustra la velocidad de generación y transferencia de calor en función de la temperatura [2]. La combustión en los monolitos cerámicos es adiabática, por lo cual la temperatura del gas va aumentando a medida que fluye desde la entrada hasta la salida (Fig.5). Si la temperatura no alcanza un valor límite llamado temperatura de ignición la recta que representa la velocidad de transferencia de calor desde el monolito hacia el gas (Fig 7) intercepta la curva sigmoideal representativa de la rata de calor generado por reacción en dos puntos posibles de operación y, además, en este intervalo de temperatura la velocidad del proceso estará controlada por la combinación química heterogénea (Fig. 6). Si se alcanza la llamada temperatura de ignición, la recta y la curva solamente tienen un punto de intersección, que es también ahora el punto único de operación con un régimen de velocidad del proceso controlada por la etapa de difusión desde el gas hasta la superficie catalítica. Por último, si la temperatura excede la temperatura adiabática, hay autoignición del gas. Por tanto, la combustión homogénea o térmica se superpone y la velocidad del proceso se dispara a valores muy altos.

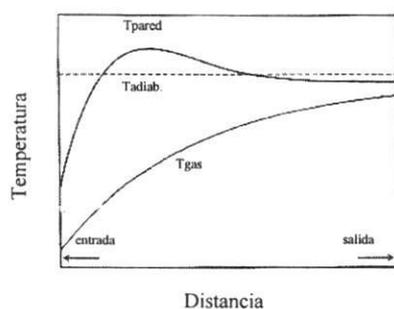


Fig. 5 Perfiles de temperatura axial en los canales del monolito durante la combustión [2].

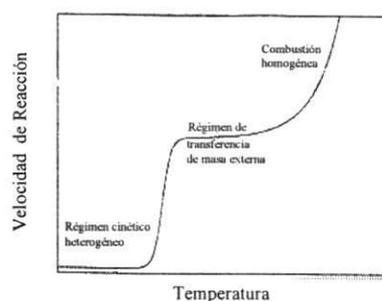


Fig. 6 Velocidad de reacción en función de la temperatura durante la combustión [2].

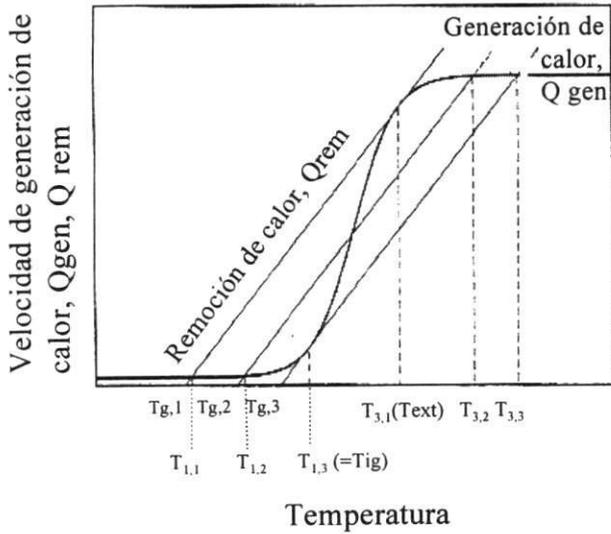


Fig. 7 Velocidad de generación y transferencia de calor en función de la T en un sistema de combustión [2].

Con base en lo anterior, se han desarrollado procesos tales como el llamado sistema catatérmico de la empresa Engelhard [16], con catalizador de Pd, capaz de soportar temperaturas tan altas como $1600^{\circ} K$ durante 2000 horas. Por otro lado, en la unidad catalítica de Johnson Matthey, que puede ser operada continuamente a temperaturas de $1700^{\circ} K$ [2] se han obtenido altas eficiencias con combustibles tanto de bajo poder calorífico (LHV), como el gas sintético del carbón, hasta los de alto poder calorífico (HHV) como el de avión con propulsión a chorro (jet-A). Además, se han quemado catalíticamente destilados pesados, aceites residuales, mezclas de aceites residuales y combustibles sintéticos.

Según se ilustra en la Fig. 8, el sistema Jhonson Matthey consta de 3 secciones o zonas. La primera sección, no catalítica, se usa para precalentar el combustible

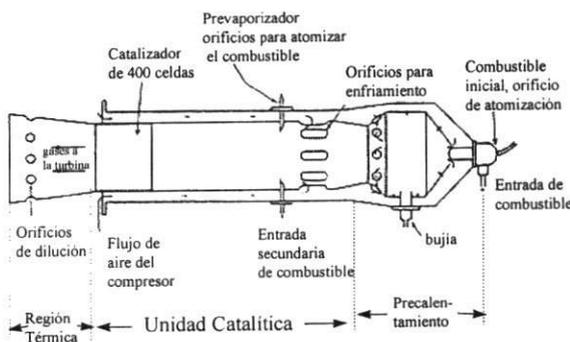


Fig. 8 Cámara de Combustión de Johnson Matthey [2]

hasta la temperatura de combustión mediante un quemador de llama para mezcla rica. Aquí el combustible no se quema completamente y la llama se enfría con aire secundario para minimizar la formación de NO_x , impidiendo que la temperatura ascienda a valores altos. Luego, en la sección catalítica la combustión toma lugar a temperaturas relativamente bajas que desfavorecen la formación de óxidos de nitrógeno. Los gases que abandonan la zona catalítica todavía llevan combustible sin reaccionar, evitándose así una temperatura demasiado alta a la entrada de la sección tres, o zona térmica, en la cual se completa la combustión.

En la operación de etapa dual [17], propuesta por Tucci solamente se tienen dos secciones o zonas de combustión, tal como se ilustra en la Fig. 9.

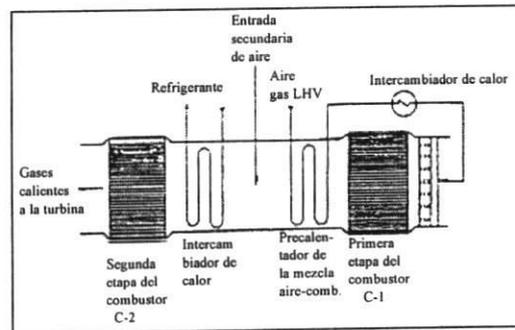


Fig. 9 Diseño conceptual de un sistema de combustión de etapa dual [2].

En la primera etapa la temperatura se controla mediante una relación de aire combustible tal que se logra la oxidación parcial del combustible; la temperatura relativamente baja previene la formación significativa de óxidos de nitrógeno. El gas que abandona esta sección se mezcla con aire secundario y se pasa a una segunda etapa de combustión. Si se opera con las relaciones apropiadas de aire/combustible las unidades emiten un mínimo de contaminantes. La ventaja de este sistema sobre el de Jhonson Matthey es la recuperación de energía térmica y el hecho de trabajar con una temperatura máxima inferior, asegurando una mínima formación de óxidos de nitrógeno.

El uso de combustores catalíticos para turbinas de gas ha mostrado un decrecimiento en contenido de CO hasta una décima parte y hasta la mitad el contenido de NO_x . Además estos combustores

catalíticos mejoran la estabilidad de la llama en comparación con los no catalíticos. A pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, dichos combustores catalíticos aún no se han comercializado. Recientemente un nuevo concepto del proceso se encuentra en desarrollo [18], en el cual se coloca el catalizador en canales alternados de un monolito metálico. La mezcla de aire combustible en los canales no catalizados enfría los canales catalizados protegiendo el sustrato y el catalizador de temperaturas excesivamente altas. Bajo estas condiciones la temperatura de salida del gas es lo suficientemente alta para iniciar la combustión térmica. Queda por demostrar la aplicabilidad de este sistema mediante la combinación de nuevos materiales e ingeniería.

4. OTRAS APLICACIONES

Ultimamente, los catalizadores monolíticos también han encontrado aplicación para descomponer el ozono presente en el aire a baja temperatura. Con este propósito se usan como intercambiadores metálicos en radiadores, condensadores y sistemas de aire acondicionado [10]. Otra interesante aplicación es en la eliminación de emisiones de restaurantes [11], motocicletas, y en máquinas de uso doméstico [12] tales como: guadañadoras, despejadores de cizaña y motosierras de cadena, entre otros.

Además de las aplicaciones anteriores, existen otros procesos en desarrollo en los que los catalizadores monolíticos presentan grandes posibilidades de aplicación [8], como por ejemplo: en la eliminación de óxidos de nitrógeno bajo condiciones oxidantes

usando hidrocarburos como agentes reductores, en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles y en la depuración de aguas.

Una interesante mejora en la preparación de monolitos se encuentra en investigación con el fin de obtener materiales de alta área superficial, térmicamente estables tales como alúmina, aluminosilicatos y peroskitas que permitan la impregnación directa de los componentes catalíticos sin necesidad de recubrimiento previo. Aunque ya se ha demostrado la factibilidad a nivel de laboratorio se requiere mejorar la integridad mecánica para todas las aplicaciones.

5. CONCLUSION

El convertidor catalítico de los automóviles ha sido y continua siendo el precursor de nuevas aplicaciones para el control de la contaminación ambiental de fuentes fijas y móviles. Los monolitos cerámicos y metálicos son los soportes preferidos para aplicaciones donde se requiere baja caída de presión y altos flujos. Las mejoras adicionales en las propiedades físicas y químicas de los catalizadores monolíticos permitirán avanzar en el desarrollo de sistemas más eficientes para la protección del medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el aporte de Colciencias y la UdeA al proyecto "Catalizadores para el Control de la Contaminación Ambiental-Fase II, cod. 1115-13-133-95.

REFERENCIAS

1. S. Irandoust and B. Anderson, *Cat. Rev. Sci Eng.*, 30, (1988), 341.
2. A. Cybulsky and J.A. Moulijn, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 36, (1994), 179.
3. R. Heck and R. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York (1995).
4. K. Taylor, *Catal. Rev.*, 35, (1993), 457.
5. R. Farrauto and K. Voss, *App. Cat. B. Env.*, 10, (1996), 29.

- 6 R. Farrauto and R. Heck, *Cattech*, 1997.
7. J. Blanco, P. Avila, A. Bahamonde, E. Alvarez, M. Yates, J.M.R. Blas and C. Knapp, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio* 36, (1997), 195.
8. P. Avila, "Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana", (1998), 173.
9. A. Cybulsy and J.A. Moulijn, "Structured Catalysts and Reactors", De Marcell and Dekker, Inc., (1998).
10. J. Hoke, M. Larkin, R. Farrauto, K. Voss, R. Whitely and L. Quick, US Patent 5,580,535.
11. J. Mooney, H. Hwang, K. Daby and J. Winberg, SAE 941087 (1994).
12. J. Summers and B. Williamson, ACS Symposium Series 552, Environmental Catalysis (1993), 94.
13. Z. Hu, C. Huan, Y. Lui, J. Detting and J. Steger, *Catalysis Today* 30, (1996), 83.
14. R. E. Kenson, *Chem. Eng. Progr.*, 81, (1985), 57.
15. H. Bosch and F. J. Janssen, *Catal. Today* 2, (1988), 369.
16. R. Farrauto, M. Larkin, J. Fu and J. Feeley, "Materials Research Society Symposium Proceedings", 344, (1994), 101.
17. J. Chambers, "Materials Research Society Symposium Proceedings", 344, (1994), 101.
18. R. Dalla Betta, F. Ribeiro, T. Shoji, K. Tsurumi, N. Esawa and S. Nicholas, U.S. Patent 5,250,489.