

Trampas para la adsorción de fósforo

*Nawer David Montoya**, *Wilson Emilio Villegas**,
*Lino Mauricio Rodríguez**, *Nelson Taborda**
y *Consuelo Montes de Correa**

(Recibido el 8 de mayo de 2001)

Resumen

Se investigó la capacidad de varios óxidos soportados en alúmina, como: óxido de níquel (NiO), de cobre (CuO), de cobalto (Co₂O₃), de cerio (CeO₂), de bario (BaO) y de cinc (ZnO), para adsorber trazas de fósforo (P). El óxido de cinc (ZnO) soportado en alúmina mostró la mayor capacidad de retención de P. Sin embargo, cuando dicho adsorbente se usa como recubrimiento del catalizador 0,3% Pd-H-MOR para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x con metano, la actividad disminuye. Por tanto, no es recomendable usar dicho adsorbente como recubrimiento del catalizador, sino que debería ubicarse corriente arriba del catalizador. Entre los procedimientos para la remoción de fósforo del adsorbente, el lavado de ZnO/ γ -Al₂O₃ con ácido cítrico, permitió remover más del 70% de fósforo sin afectar la estructura del adsorbente.

----- *Palabras clave:* envenenamiento fósforo, adsorción fósforo, aditivos aceites, paladio, mordenita, reducción catalítica selectiva, monolito.

Traps for phosphorus adsorption

Abstract

Several γ -Al₂O₃ supported oxides such as: NiO, CuO, Co₂O₃, BaO, CeO₂ and ZnO were investigated for phosphorus adsorption. ZnO/ γ -Al₂O₃ exhibited the highest phosphorus adsorption capacity. However, since it diminishes the activity of to the reaction mixture it should be located upstream of the NO_x catalyst, i.e. 0,3% Pd-H-MOR, in order to protect it against P poisoning. The treatment procedure with citric acid was effective for the removal of more than 70% phosphorus from the adsorbent, ZnO/ γ -Al₂O₃.

----- *Key words:* phosphorus poisoning, phosphorus adsorption, lubricant-oil aditives, palladium, mordenite, selective catalytic reduction, monoliths.

* Departamento de Ingeniería Química. Grupo Catálisis Ambiental. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia.
cmontes@carios.udea.edu.co, catal@jaibana.udea.edu.co.

Introducción

Una de las causas de la desactivación de los catalizadores para el control de emisiones de los automóviles, es el envenenamiento con compuestos de fósforo y cinc. Estos provienen de los aditivos que actúan como antidesgastantes y antioxidantes del combustible (por ejemplo, gasolina) y el aceite lubricante del motor. En los combustibles, el fósforo se encuentra como crecildifenilfosfato CDP y en los aceites lubricantes como cinc dialquilditiofosfato ZDTP y tricrecilfosfato TCP. Se ha encontrado que el fósforo se deposita principalmente a la entrada del catalizador [2] y disminuye muy poco la actividad de los catalizadores de tres vías, pero cuando está acompañado de cinc la desactivación es más pronunciada. Por tanto, los aceites lubricantes son los que más afectan la eficiencia del catalizador, especialmente durante los primeros 300 s de operación, cuando el motor aún está frío [1]. El fósforo proveniente del ZDTP afecta el desempeño de los catalizadores, debido principalmente a la formación de diferentes compuestos amorfos de fósforo. El pirofosfato de cinc, $Zn_2P_2O_7$, que se forma a bajas temperaturas, se retiene en la superficie del material catalítico, cubre los sitios activos y aumenta la resistencia a la difusión de los gases hacia el interior de los poros del catalizador [3]. Estos fosfatos se remueven de forma parcial por tratamiento térmico a 790 °C, sin embargo, la actividad no se restaura totalmente. A temperaturas mayores de 800 °C el fósforo se encuentra principalmente como aluminofosfato, $AlPO_4$. Aunque se considera que para un recorrido de 50.000 millas es normal que el catalizador contenga 2% p/p de $AlPO_4$ aproximadamente, el consumo excesivo de aceite puede conducir a niveles mayores de este compuesto y afectar severamente el catalizador por la formación de una película vidriosa en la superficie [3].

En una patente reciente [4], se describe el uso de varios óxidos metálicos soportados sobre γ -alúmina como adsorbentes de los óxidos de azufre y fósforo. Los óxidos metálicos son del grupo IIA, IIB de la tabla periódica y de elementos con número atómico entre 22 y 29 como los óxidos de

vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. Sin embargo, hasta donde se ha podido investigar existe muy poca información en la literatura disponible sobre trampas regenerables que puedan adsorber estos venenos. En este artículo se presentan los resultados del estudio sobre la capacidad de varios óxidos metálicos soportados en alúmina para adsorber el fósforo. El óxido con mayor capacidad de adsorción de fósforo se puso como recubrimiento sobre el catalizador 0,3% Pd-H-MOR que ha demostrado ser activo para la reducción de NOx con metano. Adicionalmente, se estudió el efecto de ubicar el adsorbente en serie antes del catalizador.

Experimentación

Preparación de los óxidos soportados

El soporte de los óxidos, γ - Al_2O_3 , se preparó a partir de gibsita —elemento ligante entre el monolito y el recubrimiento—, con este propósito, partes iguales en peso de gibsita y agua se llevaron a la estufa a 200 °C por veinticuatro horas. El material resultante se calcinó a 550 °C durante cuatro horas y se analizó por difracción de rayos X para verificar que efectivamente se hubiera obtenido γ - Al_2O_3 . Los materiales adsorbentes se prepararon por el método de impregnación húmeda incipiente. Este método consiste en adicionar una solución acuosa de la sal precursora del óxido al soporte (en este caso γ -alúmina). La cantidad de sal se ajustó para obtener la composición deseada del óxido. En este experimento el contenido de óxido fue de aproximadamente 10%. Las muestras de alúmina impregnadas con las distintas sales se calcinaron a diferentes temperaturas, según el óxido. Los sólidos obtenidos se analizaron por difracción de rayos X para verificar la formación del óxido respectivo. La temperatura de calcinación y el óxido soportado obtenido se muestran en la tabla 1.

Capacidad de los óxidos soportados para adsorber fósforo

Con el fin de determinar la capacidad de los diferentes óxidos soportados para adsorber fósforo

Tabla 1 Preparación de los óxidos soportados en γ -Al₂O₃

Sal precursora	Temperatura de calcinación (°C)	Óxido obtenido
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	650	ZnO
Ba(NO ₃) ₂	850	BaO
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	650	NiO
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	650	Co ₂ O ₃
Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	650	CuO
Ce(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	650	CeO ₂

se introdujeron 500 mg del óxido soportado tamizado previamente entre mallas 30-40 de la serie Tyler, en un reactor tubular. El reactor que contenía el adsorbente se introdujo en un horno, a través del cual, se hizo pasar una corriente de 100 ml de gas inerte (He o N₂) saturada con ácido fosfórico. Esto se logró ubicando un burbujeador con ácido fosfórico antes del reactor. La temperatura del burbujeador se fijó en 60 o 120 °C con una manta de calentamiento regulada con un controlador de temperatura. La adsorción se realizó a temperatura constante de 350 o 700 °C. El tiempo de adsorción es de dos horas. Seguidamente, el adsorbente se purgó con el gas inerte durante una hora. Por último, se enfrió el sistema a 30 °C. El contenido de fósforo en cada muestra se analizó por espectrofotometría.

Procedimiento para la remoción de fósforo

Para la regeneración, el adsorbente contaminado con fósforo se redujo a una temperatura de 500 °C en 200 ml/min de una mezcla gaseosa que contenía 5% H₂/N₂, durante tres horas. Seguidamente se introdujo en una solución 1 M de ácido cítrico a 80 °C por una hora, luego se lavó con abundante agua destilada hasta pH neutro. Por último, la muestra se calcinó a 650 °C por tres horas. Otros ácidos, como el ácido oxálico y el ácido acético se han propuesto [2] para la regeneración de los catalizadores de tres vías, pero presentan varios inconvenientes, ya sea porque atacan la cordierita,

material del cual está hecho el monolito donde está soportado el catalizador o porque remueven las especies activas del catalizador.

Recubrimiento de los monolitos

Los monolitos de cordierita empleados en este experimento tenían una longitud 25 mm y la sección transversal consiste de 36 celdas cuadradas de 1 mm de lado. Previo al recubrimiento, los monolitos de cordierita se sumergieron en un baño de acetona durante seis horas para remover la grasa, luego se secaron a 80 °C durante tres horas. Posteriormente, se introdujeron en un baño de ácido nítrico al 20% p/p durante seis horas para aumentar la rugosidad. Por último, se lavaron exhaustivamente con agua destilada y se secaron a 80 °C por tres horas.

Con el fin de recubrir los monolitos con la zeolita mordenita en forma amónica (NH₄-MOR) se preparó un sol de alúmina que sirvió de elemento ligante entre la zeolita y el monolito. Para preparar el sol de alúmina se mezclaron 4,2 g de bohemia con 61 g de agua destilada, se adicionaron 1,5 g de ácido nítrico (65% p/p) y la mezcla se agitó vigorosamente durante media hora; si no se formaba un gel, se agregaba gota a gota ácido nítrico hasta obtener un pH entre 3,5-4,5. Luego, por cada 3,8 g del sol de alúmina se agregaron 5 g de NH₄-MOR suspendida en 24 g de agua destilada. La mezcla obtenida se llevó a un molino de bolas durante cuatro horas a 60 rpm. Bajo estas condiciones, se obtuvo una suspensión con tamaño de partícula menor de 9 micrones. Para impregnar el monolito con NH₄-MOR el monolito se sumergió en la lechada de NH₄-MOR y el exceso de lechada se retiró con aire a presión para evitar el taponamiento de los canales. Seguidamente, el monolito recubierto se calcinó en una mufla durante 1,5 h a 500 °C, luego se dejó enfriar y se repitió la impregnación hasta alcanzar un peso de sólido entre 15 y 20% p/p (tabla 2). Por último, se calcinó a 500 °C durante cuatro horas en flujo de aire. En estas condiciones NH₄-MOR se transformó a H-MOR por eliminación de amoníaco a alta temperatura. El paladio se introdujo en el monolito recubierto con H-MOR

por el método de impregnación húmeda incipiente usando una solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La cantidad de sal se calculó teniendo en cuenta que el contenido de Pd en el recubrimiento de H-MOR fuera de aproximadamente 0,3% en peso. El monolito se puso en contacto con la solución de impregnación llenando todos los canales y se llevó a un horno a 80 °C durante seis horas. Luego, el monolito impregnado se calcinó a 500 °C en un flujo de nitrógeno durante cuatro horas. La velocidad de calentamiento fue de 1 °C/min. Por último, se cambió el flujo de nitrógeno por aire y se continuó el calentamiento a 500 °C por tres horas adicionales. Esto último, con el fin de oxidar todo el Pd hasta el estado de oxidación +2.

El monolito impregnado con 0,3% Pd-H-MOR se sumergió en la lechada de $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El procedimiento se repite dos veces, retirando el exceso de lechada con aire a presión, el monolito recubierto se calcinó a 500 °C durante 1,5 h y este procedimiento se repitió varias veces para obtener diferentes espesores de recubrimiento. La lechada de $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se preparó de la siguiente forma: se pesaron 17 g de $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 1,5 g de bohemita (elemento ligante). Se adicionaron 40 ml de agua

destilada y se ajusta el pH a 4 con ácido nítrico al 10% p/p. Finalmente, la mezcla se llevó a un molino de bolas durante cinco horas a 60 rpm.

Ensayos catalíticos

Los catalizadores monolíticos recubiertos con 0,3% Pd-H-MOR de 1 x 1 x 25 mm con recubrimiento de $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o sin ella se ensayaron para la RCS de NOx a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo entre 150-500 °C. El calentamiento del reactor se logró por medio de un horno cilíndrico, dotado de un sistema controlador e indicador de temperatura programable OMEGA, modelo CN 2041/2042. La temperatura en el reactor se controló por medio de un termopar tipo J en contacto con el lecho catalítico. La composición de la mezcla reaccionante fue: 1.000 ppm de NOx, 2.000 ppm de CH_4 , 6% O_2 , 10% H_2O y el resto helio. El flujo total fue de 45 ml/min. La concentración inicial y final de reactivos y productos se controló con un analizador de gases por infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca GASMET, que poseía una celda de dos litros y un paso óptico de 240 cm. La temperatura de la celda fue de 120 °C.

Tabla 2 Cantidad de mordenita incorporada a los monolitos

Monolito	Peso en gramos de monolito solo	Peso en gramos de monolito impregnado	Peso en gramos de la mordenita incorporada	% de mordenita en cada monolito
1	0,7654	0,9430	0,1776	18,8300
2	0,7680	0,9675	0,1995	20,6200
3	0,7701	0,9500	0,1799	18,9400
4	0,7720	0,9553	0,1833	19,1800
5	0,7785	0,9674	0,1889	19,5300
6	0,7793	0,9560	0,1767	18,4800
7	0,7800	0,9630	0,1830	19,0000
8	0,7723	0,9601	0,1878	19,5600
9	0,7747	0,9523	0,1776	18,6500
10	0,7756	0,9518	0,1762	18,5100

Resultados y discusión

La capacidad de los óxidos soportados en polvo para adsorber el fósforo se presenta en la tabla 3. Como puede observarse en la tabla 3, el ZnO/ γ -Al₂O₃ fue el único que adsorbió cantidades detectables de fósforo. Con base en este resultado se seleccionó este óxido soportado para determinar su efecto contra el envenenamiento por fósforo del catalizador 0,3% Pd-H-MOR en la RCS de NOx con metano. En la figura 1 se observa que el recubrimiento del catalizador con una o varias capas de ZnO/ γ -Al₂O₃ no favorece la RCS de NOx con metano, lo cual sugiere que dichas capas son poco permeables al paso de la mezcla de reacción.

Cuando el catalizador 0,3% Pd-H-MOR recubierto con una o dos capas de ZnO/ γ -Al₂O₃ se pretrató con ácido fosfórico antes de la RCS de NOx, se observó que la disminución en la conversión de los NOx era más dramática. Este resultado sugiere la formación de fosfatos de cinc que impiden la difusión de los NOx a los sitios activos del catalizador [3]. Por tanto, el recubrimiento de los catalizadores con ZnO/ γ -Al₂O₃ no parece apropiado.

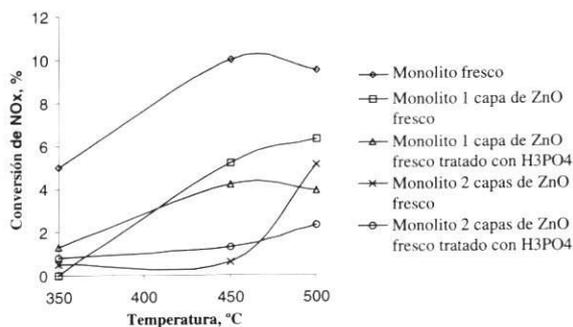


Figura 1 Conversión de NOx en función de la temperatura en la RCS de NOx con metano sobre 0,3% Pd-H-MOR soportada en monolito. Condiciones: CH₄: 2.000 ppm; NOx: 1.000 ppm; O₂: 6%; H₂O: 10%. GHSV: 3.000 h⁻¹

Posteriormente, se optó por ubicar la trampa para fósforo corriente arriba del catalizador, esto es, antes de entrar en contacto con el sistema catalítico (arreglo trampa-catalizador). En la figura 2 se compara el desempeño de dicho arreglo con el del sistema 0,3% Pd-H-MOR recubierto con ZnO/ γ -Al₂O₃. Como puede observarse la RCS de NOx, se favorece con el arreglo trampa-catalizador en serie.

Tabla 3 Ensayos de adsorción de fósforo

Compuesto	temperatura de adsorción (°C)	Temperatura del burbujeador (°C)	% óxido	Fósforo adsorbido (ppm)
ZnO/ γ -Al O	350	60	10,0	24,0
CeO / γ -Al O	350	60	10,0	0,0
BaO/ γ -Al O	350	60	10,0	0,0
NiO/ γ -Al O	350	60	10,0	0,0
Co O / γ -Al O	350	60	10,0	0,0
CuO/ γ -Al O	350	60	10,0	0,0
ZnO/ γ -Al O	700	60	10,0	64,0
CeO / γ -Al O	700	60	10,0	0,0
ZnO/ γ -Al O	700	120	10,0	280,0
ZnO/ γ -Al O	700	120	12,5	149,0
ZnO/ γ -Al O	700	120	15,0	96,7

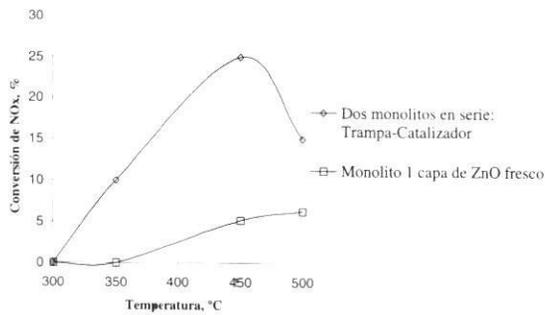


Figura 2 Conversión de NOx en función de la temperatura en la RCS con metano sobre 0,3% Pd-H-MOR en monolito. Condiciones: CH₄: 2.000 ppm; NOx: 1.000 ppm; O₂: 6%; H₂O: 10%. GHSV: 3.000 h⁻¹

Regenerabilidad del adsorbente

En la tabla 4 se presentan los resultados de la remoción de fósforo de dos muestras de ZnO/ γ -Al₂O₃ tratadas con ácido fosfórico. Inicialmente, las dos muestras contenían 71,5 ppm de fósforo. La desorción de fósforo en la muestra 1 se realizó en una corriente de 5% H₂/N₂, a una temperatura de 500 °C durante tres horas. La muestra 2 se trató primero en atmósfera reductora bajo las mismas condiciones anteriores, luego se sumergió en una solución 1 M de ácido cítrico, se enjuagó con agua destilada y finalmente se calcinó en aire a 650 °C por tres horas. Como se observa en la tabla 4 el contenido final de fósforo de la muestra 1 fue de 60 ppm lo que corresponde a un porcentaje de eliminación de fósforo de 16% mientras que el contenido final de P en la muestra 2 fue de 18 ppm, con porcentaje de remoción de 74,8%. Este porcentaje de remoción de fósforo es similar al reportado por Beck [5] en el tratamiento

Tabla 4 Remoción de fósforo

	% ZnO	Temperatura de adsorción °C	Fósforo inicial (ppm)	Fósforo final (ppm)
Muestra 1	10	500	71,5	60
Muestra 2	10	500	71,5	18

de un convertidor catalítico con este mismo ácido.

En la tabla 5 se comparan los resultados obtenidos por otros autores en el tratamiento de catalizadores envenenados con fósforo usando diferentes ácidos. Aunque, el ácido oxálico y el ácido acético parecen más eficientes, se ha reportado que el primero ataca el soporte monolítico [2], y el uso del ácido acético podría remover otros metales presentes en el sólido.

Los análisis de difracción de rayos X del adsorbente ZnO/ γ -Al₂O₃, tanto fresco como después del lavado con el ácido cítrico (figuras 3-4) indican que el lavado no afectó la estructura del material. Por tanto, el tratamiento usado para la muestra 2 podría ser efectivo para la regeneración del adsorbente, ya sea que se retire del exhosto para su regeneración, o que se trate in situ por bombeo de ácido al exhosto como lo propone Angelidis [6].

Tabla 5 Remoción de fósforo usando diferentes ácidos

Ácido	Remoción de fósforo, %	Referencia
Cítrico	74,8	Ensayos en el laboratorio
Cítrico	75,0	Beck [5]
Oxálico	89,3	Darr [2]
Acético	78,6	Angelidis [6]

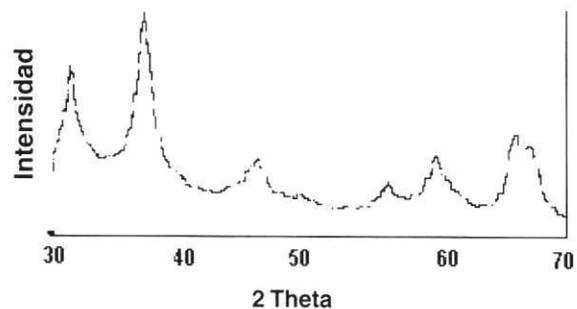


Figura 3 Difractograma de ZnO/ γ -Al₂O₃ fresco

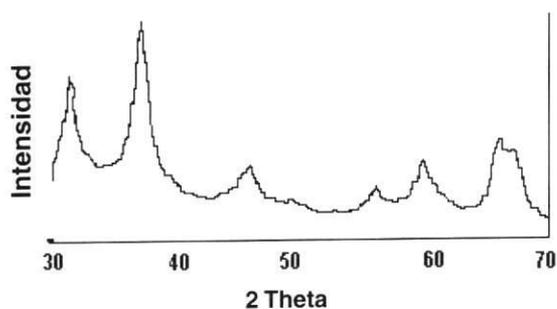


Figura 4 Difractograma de ZnO/ γ -Al₂O₃ después del tratamiento de reducción y posterior lavado con el ácido cítrico

Conclusión

Entre los óxidos soportados estudiados como adsorbentes para el fósforo, ZnO/ γ -Al₂O₃ demostró ser el más efectivo, pero su uso como recubrimiento bloquea los poros del catalizador disminuyendo dramáticamente la actividad para la RCS de NO_x. Por tanto, resulta más conveniente usar el ZnO como trampa en lugar de recubrimiento. El lavado de la trampa para retención de fósforo con ácido cítrico resultó ser muy efecti-

vo y se obtuvieron altos porcentajes de remoción del fósforo sin afectar la estructura del material adsorbente.

Referencias bibliográficas

1. Williamson, W. *et al.* "Effects of oil phosphorus on deactivation of monolithic three-way catalysts". En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 15. 1985. p. 277.
2. Darr, S. *et al.* "Effects of oil-derived contaminants on emissions from two-equipped vehicles". En: *SAE Technical paper series* No. 20-01-1881. Junio, 2000.
3. Williamson, W. *et al.* "Catalyst deactivation due to glaze formation from oil-derived phosphorus and zinc". En: *SAE Technical paper series* No. 841406. 1984.
4. Farrauto, Robert. *et al.* "A catalytic trap regenerable. Method for use". *Patente US* No. 5792436. Agosto, 1998.
5. Beck D. *et al.* "Axial characterization of catalytic activity in close-coupled lightoff and underfloor catalytic converters". En: *Applied catalysis B: Environmental*. Vol. 1. 1997. p. 257.
6. Angelidis T. *et al.* "Partial regeneration of an aged commercial automotive catalyst". En: *Applied catalysis B: Environmental*. Vol. 2. 1997. p. 193.