

EVALUACIÓN CINÉTICA Y TRANSFERENCIA DE MASA EN LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE TRICLOROETILENO USANDO ALÚMINA PURA Y ALÚMINA DOPADA CON HIERRO AL 5% POR VÍA SOL-GEL

CARLOS LUCIO ORTIZ¹, JAVIER RIVERA DE LA ROSA^{1,2} Y ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Universidad S/N, cd Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., C.P. 64450, México. ²Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), Km 10 de la nueva carretera al Aeropuerto Internacional de Monterrey, PIIT Monterrey, C.P. 66600, Apodaca, Nuevo León, México.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron dos catalizadores vía sol-gel, alúmina pura (A) y alúmina con hierro al 5% (AF), se recubrieron monolitos de cordierita con estos catalizadores y se investigó la cinética de la reacción superficial de la combustión del tricloroetileno. Se consideraron y probaron 2 modelos cinéticos de Langmuir Hinshelwood (L-H) con la finalidad de comprender los mecanismos de reacción. En uno de ellos se consideró el fenómeno de autoinhibición (M4) examinando la posibilidad de adsorción de hidrocarburo fresco sobre una capa carbonosa formada en el curso de la reacción. Se utilizó una rutina basada en el algoritmo Levenberg-Marquardt para el ajuste de las ecuaciones no lineales de rapidez de reacción a los datos experimentales. El modelo propuesto M4 fue el que presentó el mejor ajuste a los datos experimentales en casi todas las temperaturas, resultando el mecanismo más acertado para la reacción de oxidación del tricloroetileno dando como resultado que la reacción donde se forma la capa carbonosa, controla la rapidez de reacción. Se determinaron los parámetros cinéticos para dos modelos de L-H para ambos catalizadores y se calcularon las energías de activación, observando que solo la calculada para la formación de la capa carbonosa en catalizador AF corresponde a una reacción química, mientras que las otras energías coinciden con mecanismos de transferencia de masa por presentar valores menores a 10,000 cal/mol.

1. Introducción

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por la protección del medio ambiente por parte de los gobiernos y de las empresas industriales. Dentro de la contaminación del medio ambiente, la producida por los compuestos orgánicos volátiles (COV) es una de las principales. Algunos de estos compuestos son tóxicos en sí mismos, mientras que otros, la mayoría, son precursores en la formación de ozono. Bajo la influencia de la luz solar los COV y los NOx reaccionan formando una mezcla compleja, la cual es referida como smog fotoquímico. Una disminución de los COV, puede prevenir la ocurrencia del smog fotoquímico y la formación del O₃ en la atmósfera. Estos compuestos son peligrosos tanto al ambiente como a la salud humana. [1].

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

Para la reducción de los COV se plantean una serie de tecnologías, entre las principales podemos citar: absorción, adsorción, condensación, membranas, oxidación térmica y oxidación catalítica, entre otras [2]. 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. Por ejemplo, en la combustión de COV clorados como, el tricloroetileno, producen CO₂ y CO y compuestos clorinados como el HCl, Cl₂, C₂Cl₄, CCl₄ y CHCl₃, donde alguno de estos compuestos puede desactivar el catalizador [3], el cual debe demostrar una alta actividad y resistencia a la desactivación [4-6]. Se ha demostrado que los metales de transición son buenos catalizadores en las reacciones que incluyen con hidrocarburos debido a que sus moléculas interactúan fácilmente con la superficie de estos metales [7], el hierro, además de económico, presenta un buen comportamiento en términos de conversión y selectividad debido a que son más resistentes a temperaturas elevadas y resisten el envenenamiento de azufre y halógenos [8].

2. Parte experimental

Para sintetizar alúmina pura (etiquetada como A), se agregaron 24.04 g. de nitrato de aluminio nonahidratado al 98% (Al(NO₃)₃·9H₂O) marca Sigma-Aldrich en un matraz de 3 bocas con 200 ml de agua destilada con

agitación hasta dilución completa, se agregó gota a gota 24 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) marca Fermat, hasta obtener un pH de 9, se dejó en agitación magnética durante 24 horas y por último se llevó a evaporación completa en un rotavapor marca Yamato modelo RE500. Para la síntesis de la alúmina con hierro al 5% (etiquetada como AF), se siguió la misma ruta, solo que antes de agregar el NH_4OH , se agregaron 0.48 g. de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ marca Aldrich y después se continuó con el mismo procedimiento.

Se recubrieron monolitos de corderita de 1" de diámetro y 230 celdas por pulg² con las soluciones de los catalizadores mediante la técnica sol-gel-dip-coating y se calcinaron a 600 °C durante varios ciclos, y estos fueron colocados en un reactor tubular en donde se hizo pasar una corriente de tricloroetileno variando la concentración de entrada pero manteniendo un flujo constante (100 ml/min) y se realizaron pruebas a diferentes temperaturas (250, 300 y 350 °C). Se analizaron la concentración a la entrada y a la salida utilizando un cromatógrafo de gases HP 5890. Se determinó el efecto de transferencia de masa (ETM) en el canal del monolito utilizando el siguiente criterio (ecuación 1).

$$\frac{\overline{\Delta C}}{C_{Ab}} > 0.2 \quad (1)$$

Donde $\overline{\Delta C}$ es el promedio de la diferencia entre la concentración del seno del fluido y la superficie del monolito y C_{Ab} es el promedio de la concentración en el seno del fluido entre la entrada y salida del canal del monolito. Se estudió la cinética de la reacción utilizando diferentes modelos cinéticos, Eley-Rideal (ER), Mars Van Krevelen (MVK) y Langmuir Hinshelwood (L-H). Para el modelo cinético de L-H se propusieron 4 modelos en el cual, en uno, se consideró un efecto de autoinhibición examinando la posibilidad de adsorción de hidrocarburo fresco sobre una capa carbonosa formada en el curso de la reacción (se le llamo modelo M4). Se utilizó el software Microcal Origin® para determinar los parámetros cinéticos de los modelos propuestos.

3. Resultados y discusión

Se graficaron los datos experimentales para observar el efecto de transferencia de masa. En la fig. 1a se observa el efecto de transferencia de masa para el catalizador AF y como se puede apreciar este efecto se presentó solo para la temperatura de 350°C.

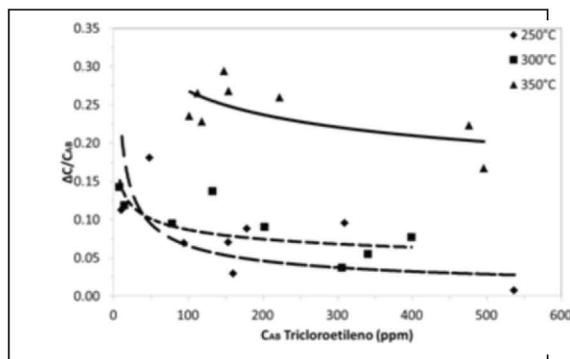


Figura 1. Evaluación del efecto de transferencia de masa en la combustión catalítica del tricloroetileno a diferentes temperaturas para el catalizador AF.

Se propusieron 2 modelos mecanísticos basados en la teoría de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que asumen un paso limitante de rapidez de reacción. El mecanismo 1 (M1) considera una reacción lenta en la superficie en comparación con la adsorción y desorción de los reactivos y el paso controlante es la reacción superficial. El mecanismo 4 (M4) considera la posibilidad de adsorción de hidrocarburo fresco sobre una capa carbonosa formado en el curso de la reacción y sobre los sitios activos del catalizador. Se utilizó una rutina basada en el algoritmo Levenberg-Marquardt para el ajuste de las ecuaciones no lineales de rapidez de reacción a los datos experimentales y se calculó la rapidez de reacción para el M1 utilizando la ecuación 2 y para el M4 con la ecuación 3.

$$r_{SR} = \frac{k_{sr}(K_{ARPR})(K_{OPO_2})^{1/2}}{[1+K_{ARPR}+(K_{OPO_2})^{1/2}]^2} \quad (2)$$

$$r_{SR} = r_{R[R]} + r_{[R]} = \frac{k_{[R]sr}K_{A[R]}K_{ARPR}^2(K_{OPO_2})^{1/2}}{[1+(K_{OPO_2})^{1/2}+K_{ARPR}+K_{A[R]}K_{ARPR}^2]^2} + \frac{k_{Rsr}K_{ARPR}(K_{OPO_2})^{1/2}}{[1+(K_{OPO_2})^{1/2}+K_{ARPR}+K_{A[R]}K_{ARPR}^2]^2} \quad (3)$$

Donde:

- r_{SR} Rapidez de reacción en la superficie ($\text{mol}_{\text{TCE}}/\text{sg}_{\text{cat}}$)
- k_{SR} Constante cinética de la reacción en la superficie ($\text{mol}_{\text{TCE}}/\text{sg}_{\text{cat}}$)
- K_{AR} Constante de equilibrio de adsorción para el tricloroetileno (atm^{-1})
- p_R Presión parcial del tricloroetileno (atm^{-1})
- K_O Constante de equilibrio de adsorción para el oxígeno (atm^{-1})
- p_{O_2} Presión parcial del oxígeno (atm^{-1})
- $r_{R[R]}$ Rapidez de reacción en la superficie del tricloroetileno sobre una capa de tricloroetileno formado en el curso de una reacción ($\text{mol}_{\text{TCE}}/\text{sg}_{\text{cat}}$)
- $r_{[R]}$ Rapidez de reacción en la superficie del sitio activo tricloroetileno adsorbido ($\text{mol}_{\text{TCE}}/\text{sg}_{\text{cat}}$)
- $k_{[R]sr}$ Constante cinética de la superficie de reacción de tricloroetileno adsorbido sobre una capa de tricloroetileno y oxígeno disociado adsorbido ($\text{mol}_{\text{TCE}}/\text{sg}_{\text{cat}}$)
- $K_{A[R]}$ Constante de equilibrio de adsorción del tricloroetileno sobre una capa de tricloroetileno formado en el curso de una reacción (atm^{-1})
- k_{Rsr} Constante cinética de la superficie de reacción de tricloroetileno ($\text{mol}_{\text{TCE}}/\text{sg}_{\text{cat}}$)

En la figura 2 se muestra la rapidez de reacción con respecto a la presión parcial del TCE en los ajustes de los modelos cinéticos para los mecanismos M1 y M4 de L-H los cuales se realizaron a 3 diferentes temperaturas (250, 300 y 350°C) en ambos catalizadores, A (2a) y AF (2b). La línea punteada representa el ajuste que presentó el M1 y la línea continua el ajuste que presento M4.

Como se puede apreciar, el M4 fue el que mejor se ajustó para explicar el fenómeno de autoinhibición. Este efecto ya ha sido reportado en otros trabajos atribuyendo a diferentes factores este fenómeno en la oxidación de diferentes compuestos orgánicos volátiles utilizando diversos catalizadores [9-11].

Royae *et al.* [9] propusieron un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood el cual predice un efecto de inhibición causado por el agua y considera 5 constantes para la reacción de deshidratación del metanol utilizando como catalizador clinoptilolita-zeolita. Este efecto de inhibición se presentó a altas presiones parciales de metanol y en un rango de temperatura de 310 a 350°C. El mecanismo propuesto por Royae es similar al descrito en esta investigación.

Ordoñez *et al.* [10] utilizaron un catalizador de Pd/Al₂O₃ (0.15% Pd) en la combustión de tetracloroeteno, tricloroeteno y dicloroeteno y encontraron un importante fenómeno de inhibición trabajando con una mezcla de los compuestos organoclorados mencionados. El fenómeno fue modelado utilizando un modelo de Langmuir-Hinshelwood en el cual el hidrógeno y todos los compuestos organoclorados son adsorbidos en el mismo sitio activo. En este trabajo también se usa alúmina pero la síntesis de sol-gel genera otro tipo de sitios activos y además presenta la ventaja de no tener sitios metálicos (como el Pd) que puedan envenenarse por Cl₂ libre como subproducto.

Barresi *et al.* [11] estudiaron la oxidación catalítica de una mezcla diferentes hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno y estireno) con un catalizador de paladio. Adoptaron un mecanismo tipo Eley-Rideal asumiendo la existencia de compuestos estables intermediarios. El efecto de autoinhibición es explicado por la fuerte competencia de adsorción de los hidrocarburos y la adsorción del oxígeno que no se encuentra en equilibrio, en diferentes sitios activos del catalizador. En nuestro caso el fenómeno de autoinhibición no es tan marcado, lo cual significa que la especie de cloro-hidrocarburo y posibles intermediarios adsorbidos reaccionan con el oxígeno también adsorbido.

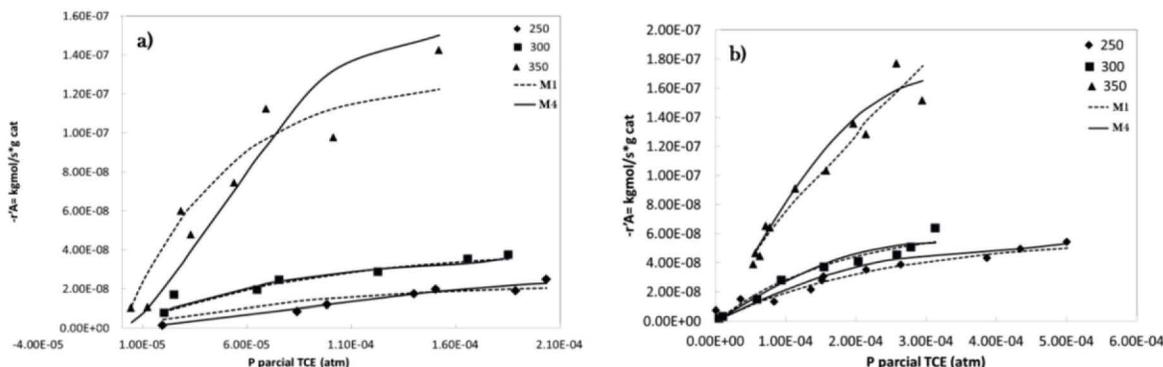


Figura 2. Ajustes de modelos cinéticos para los mecanismos M1 y M4 de L-H para el catalizador A (a) y para AF (b).

Se calcularon las energías de activación a partir del análisis de Arrhenius para ambos modelos y catalizadores. En la tabla 1 se observan sus valores, donde k_{sr} corresponde a la constante de reacción en la superficie del catalizador y $k_{[R]sr}$ a la constante obtenida en la capa carbonosa.

Tabla 1. Energías de activación.

Catalizador	E_a, k_{sr} en M1 cal/mol	$E_a, k_{[R]sr}$ en M4 cal/mol	E_a, k_{sr} , en M4 cal/mol
A	8,733.53	8,261.64	7,463.58
AF	6,905.59	22,387.39	7,554.5

Los bajos valores de energías de activación (menores a 10,000 cal/mol) indican que el proceso se lleva a cabo bajo el régimen de fenómenos de transporte, en lugar de un proceso totalmente reactivo [6, 12]. Los valores determinados de las energías de activación de las constantes cinéticas indican que la reacción sobre la capa de TCE es por un mecanismo de reacción química (22,387 cal/mol) y la reacción superficial sobre el catalizador puro es más por un mecanismo por transferencia de masa (7,554 cal/mol) que concuerda con otros trabajo de combustión de TCE sobre otros tipo de catalizadores. La presencia del Fe aumentó la energía de activación al modificar la morfología del catalizador [6] así como el uso de los monolitos al obtener mayor superficie externa de contacto entre el catalizador y el reactante. En la tabla 2 se muestran estas energías de activación.

Tabla 2. Comparación de energías de activación

Catalizador	E_a (cal/mol)	Referencia
Térmica	44,831.37	Everaet <i>et al</i> [13]
$V_2O_5 - WO_3 / TiO_2$	12,682.72	Everaet <i>et al</i> [13]
ZrO_2	6,330	Lucio <i>et al</i> [6]
ZrO_2 dopado con La-Fe	13,920	Lucio <i>et al</i> [6]
ZrO_2 dopado con La-Mn-Fe	9,236	Lucio <i>et al</i> [6]
Cr_2O_3	6,616.03	Miranda <i>et al</i> [14 pág. 14]
Mn	11,631.8	Miranda <i>et al</i> [14 pág. 14]
γ -alúmina	8,261.64	Lucio <i>et al</i> [2]
γ -alúmina con Fe al 5%	22,387.39	Lucio <i>et al</i> [2]

4. Conclusiones

Se lograron recubrir los monolitos de corderita mediante el método sol-gel-dip-coating con diferentes catalizadores, A y AF, los cuales funcionaron como multireactores presentando un área superficial externa alta, lo que favoreció a la reacción. Se distinguieron dos zonas en la reacción de oxidación del tricloroetileno, la primer zona a bajas concentraciones de TCE y la segunda a partir de 300 ppm, donde se observa el efecto de transferencia de masa. Los datos experimentales se ajustaron mejor al mecanismo M4 propuesto de L-H, y de acuerdo las energías de activación calculadas se concluye, que fue el más acertado para la reacción del tricloroetileno, dando como resultado que la reacción donde se forma la capa carbonosa controla la rapidez de la reacción mientras que las otras energías calculadas presentaron valores menores de 10,000 cal/mol, lo que sugiere que los mecanismos corresponden a un mecanismo por transferencia de masa.

5. Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada 290575 y por los fondos para el proyecto 51389. A la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo otorgado mediante el proyecto "Dirección de Tesis entre la UANL, University of Texas at Austin y/o Instituciones de Educación Superior de la ANUIES" que tiene como clave: N.L.-2006-C09-32652

6. Referencias

- [1] United States Environmental Protection Agency. [En línea] [Citado el: 15 de January de 2010.] <http://www.epa.gov/>.
- [2] Lucio Ortiz, Carlos. Nanocatalizadores de óxido de hierro para la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados. 2010, Tesis de Doctorado.
- [3] S.K. Agorwal, J.J. Spivey, J.B. Butt., Catalysts deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons. 259-275, Appl. Catal., 1992, Vol. 82.
- [4] Rivera de la R. J., Hernández A., Rojas F., Ledezma J.J., Sol-Gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia: Catalytic combustion activity of trichloroethylene. 147-155, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, Vol. 315.
- [5] Lucio C., Rivera J., Hernandez A., De los Reyes J.A., Del Angel P., Muñoz S., De León Covian L.M, Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion.. 2, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, Vol. 58. 374-384.
- [6] Lucio Ortiz C., Rivera de la Rosa J., Hernandez Ramirez A., Lopez Cuellar E., Beltran G., Miranda Guardiola R., Pedroza Solis C, La-, Mn- and Fe-doped zirconia catalysts by sol-gel synthesis: TEM characterization, mass-transfer evaluation and kinetic determination in the catalytic combustion of trichloroethylene.. 81-90, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, Vol. 371.
- [7] Fuentes Sergio, Díaz Gabriela. Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX? México D.F. : Fondo de Cultura Económica, 1997. 968-16-5233-9.
- [8] Pecchi G., Reyes p., Orellana F., López T., Gómez R., Methane combustion on sol-gel Rh/ZrO₂-SiO₂ catalysts. 897-903, J.Chem. Technol. Biotechnol, 1999, Vol. 74.
- [9] Royae S., Falamaki C., Sohrabi M., Ashraf S, A new Langmuir-hinshewood mechanism for the methanol dimethylether dehydration reaction over clinoptilolite-zeilite catalysts.. 114-120, Applied Catalysts A: General, 2008, Vol. 338.
- [10] Ordoñez S., Díez F., Sastre H., Catalytic Hydrodechlorination of Chlorinated Olefines over a Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Inhibition Phenomena. 505-511, Ind. Eng. Chem Res, 2002, Vol. 41.
- [11] Barresi A., Baldi G., Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures: Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics. 2964-2974, Ind. Eng. Chem, 1994, Vol. 33.
- [12] R.E., Treyball. Mass-Transfer Operations. Mc Graw Hill, 1980.
- [13] Evaraert K., Baeyens J., Catalytic combustion of volatile organic compounds. 113-139, Journal of Hazardous Materials, 2004, Vol. B 109.
- [14] Miranda B., Díaz E., Ordoñez S., Vega A., Díez F., Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: Kinetic studies and correlation with adsorption properties. 1706-1715, Chemosphere, 2007, Vol. 66. Catalysis B: Environmental, 2002, Vol. 39.