



Revista Mexicana de Ingeniería Química

ISSN: 1665-2738

amidiq@xanum.uam.mx

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad

Iztapalapa

México

Cuevas, R.; Bueno, M. T.; Ramírez, J.; Salcedo, C.; Mar, B.; Pedraza, F.
Hidrotalcitas como precursores de óxidos Mg-Al sobre arcilla usados en la reducción de emisiones
SOx

Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 2, núm. 1, 2003, pp. 1-7
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62020101>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

HIDROTALCITAS COMO PRECURSORES DE OXIDOS Mg-Al SOBRE ARCILLA USADOS EN LA REDUCCION DE EMISIONES SO_x

HYDROTALCITES AS PRECURSORS OF Mg-Al OXIDES ON CLAY USED FOR SO_x EMISSIONS REDUCTION

R. Cuevas^{1*}, M. T. Bueno¹, J. Ramírez¹, C. Salcedo¹, B. Mar² y F. Pedraza²

¹ UNICAT, Facultad de Química, UNAM, L 225 Conjunto E, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, 04510, Coyoacán, México. D.F.

² STI, Gerencia de Catalizadores, Instituto Mexicano del Petróleo

Resumen

Los óxidos de azufre (SO_x) son unos de los importantes contaminantes atmosféricos. Dentro de las refinerías el proceso de FCC es el principal generador de SO_x. Para evitar la emisión de este gas se utilizan los aditivos DeSO_x. En el presente trabajo se prepararon aditivos a base de hidrotalcitas Mg-Al soportados en arcilla y modificados con Ce y V. Estos se caracterizaron en cuanto a sus propiedades texturales y fases presentes por DRX. Finalmente los aditivos se evaluaron en la adsorción de SO_x y presentaron una alta capacidad de adsorción a las condiciones de FCC, así como una buena regeneración.

Palabras clave: aditivos DeSO_x, hidrotalcitas, óxidos de azufre.

Abstract

Sulfur oxides (SO_x) are one of the main atmospheric pollutants. Inside refineries the FCC process is the primary SO_x generator. In order to avoid SO_x emission the DeSO_x additives are used. In this work DeSO_x additives based on Mg-Al hydrotalcites on clay and modified with Ce and V has been prepared. The additives were characterized in their textural properties, crystallographic phases by XRD. Finally, the additives were evaluated on the SO_x adsorption; they presented a high adsorption capacity at the FCC operating conditions and also good regeneration ability.

Key words: DeSO_x additives, hydrotalcites, sulfur oxides.

1. Introducción

Los óxidos de azufre (SO_x) son unos de los principales contaminantes atmosféricos que contribuyen a la formación de la lluvia ácida. Las estaciones de generación de energía producen un 60% de las emisiones de SO_x, otra contribución a las emisiones de SO_x proviene de plantas petroquímicas y en específico de las unidades de craqueo catalítico fluido (FCCU). Desde 1984 la agencia de regulaciones ambientales (EPA) ha establecido un límite superior de 9.8 Kg de SO_x por 1000 Kg de coque quemado (300 ppm) en FCCU. La tendencia actual es establecer niveles aún menores para estas unidades. En las unidades FCC entre el 45 y 55 % del azufre presente en la alimentación (especialmente los compuestos no-tiofénicos)

se convierte a H₂S, un total de 35-45% permanece en los productos líquidos y el azufre restante (entre 5-10%) se deposita en el coque que se forma en el catalizador, este azufre durante la regeneración del catalizador se desprende como SO₂ y SO₃.

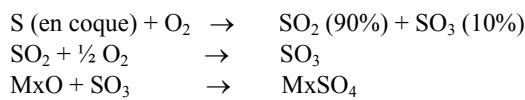
Algunas opciones de control de los SO_x en la FCCU incluyen las siguientes: a) hidrotratamiento de la carga antes del proceso FCC. b) tratar los gases que salen del regenerador y c) introducir un aditivo de transferencia de SO_x en el catalizador de FCCU, el cual transfiera los SO_x desde el regenerador hasta el reactor donde se liberan como H₂S que es recuperado de los efluentes gaseosos y es enviado al proceso Claus. La opción a) incluiría una planta de hidrotratamiento.

*Autor para la correspondencia. E-mail cuevas@servidor.unam.mx
Tel. (52) 56 22 53 68 Fax: (52) 56 22 53 66

Desde el punto de vista técnico esto es factible, pero se tendría un costo elevado pues implica la construcción de una nueva planta. La opción b) Se utilizaría una corriente rica en aminas y/o carbonatos que requieren un tratamiento posterior. En contraste, el uso de los aditivos no requiere una gran inversión de capital por lo que su empleo resulta favorable.

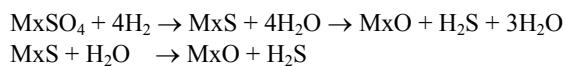
El mecanismo aceptado para los aditivos de transferencia de SO_x es el siguiente:

1. Durante la regeneración del catalizador de FCCU se presentan las reacciones de formación de los SO_x y sulfato:



Como se indica, el aditivo debe ser capaz de oxidar el SO₂ a SO₃ en las condiciones en que opera la regeneración en la FCCU y almacenar el SO₃ como un sulfato estable en el aditivo.

2. En el reactor, donde predominan condiciones reductoras, se presenta la regeneración del aditivo y se libera H₂S:



Bajo este principio diversos aditivos se han empleado de manera comercial. Con el paso del tiempo se han agregado diferentes óxidos que actúan como promotores de oxidación de SO_x siendo el CeO₂ el más empleado. De acuerdo al esquema antes mencionado los óxidos metálicos apropiados para la captura de SO₃ son aquellos que presentan una alta capacidad de adsorción del SO₃ y también deben ser capaces de formar un sulfato metálico estable en las condiciones de operación de FCCU. Debido a las características ácidas del gas tratado deberían

emplearse, en principio, óxidos básicos fuertes (tales como CaO, BaO, y óxidos de metales alcalinos). Pero estos forman sulfatos metálicos altamente estables que no son reducibles, al menos en las condiciones de operación de las FCCU. Por lo que estos materiales no son útiles para este fin.

El MgO presenta una gran capacidad de adsorción. En comparación con los óxidos antes mencionados, pero el sulfato formado también es lo suficientemente estable para que su actividad se pierda rápidamente. Otro óxido que alguna vez fue empleado es la alúmina, que presenta una alta área superficial pero cuya desventaja es la baja capacidad de adsorción y poca estabilidad del sulfato respectivo.

Bajo la hipótesis de aprovechar las propiedades que presentan los óxidos de magnesio y de aluminio. Compuestos con basicidad intermedia tal como espinelas de Mg-Al se han preparado para encontrar una captura óptima de SO_x.

Recientemente se han preparado materiales que presentan aluminio y magnesio en su composición. Estos son las hidrotalcitas. Si bien las hidrotalcitas presentan una baja estabilidad térmica, sus productos de calcinación son estables en las condiciones de operación de FCC y generan óxidos mixtos Mg-Al.

Se ha determinado que estos óxidos son más básicos que el MgO (Di Cosimo, 1998). Debido a estas características se considera interesante evaluarlos para verificar su funcionamiento en la captura de SO_x. Por lo que, en el presente trabajo se prepararon aditivos a base de hidrotalcita de Mg-Al de relación molar Mg/Al=3, calcinada soportados en arcilla y modificados con Ce y V. A éstos aditivos se les determinaron sus propiedades texturales, las fases presentes, comportamiento térmico y se evaluó su capacidad de adsorción de SO_x; así como su capacidad de regeneración a las condiciones existentes en FCC.

2. Metodología experimental

2.1 Preparación del precursor de óxidos de Mg-Al

Se preparó hidrotalcita (HT), con relación Mg/Al=3 cuya fórmula es $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16})\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por el método de coprecipitación (Cavani y col., 1991). A partir de dos soluciones A y B. La solución acuosa A contiene las cantidades correspondientes de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt, 99.1%) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Técnica Química, 99.2%). La B es una solución básica constituida por KOH (J.T.Baker, 87.9%) y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Mallinckrodt). La coprecipitación se llevó a cabo a pH constante (8.5 a 9.5) y temperatura ambiente.

2.2 Preparación de los aditivos HT- CeO_2 - V_2O_5 /Arcilla

Se elaboró una serie de aditivos, CHT1-CHT4, con diferentes contenidos de HT (20, 40, 60 y 100% peso) sobre arcilla (caolín), con un 10% de CeO_2 y 3% V_2O_5 . Se preparó una lechada con HT y agua desmineralizada en un recipiente con agitación continua, posteriormente se adicionó la arcilla en

suspensión. Después se adicionó una solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y otra de oxalato de vanadio (patente U.S. 3,689,515). Los materiales se secaron en atmósfera de aire a 130°C. Para obtener los aditivos, las muestras se calcinaron en atmósfera de aire a 650 °C durante 4.5 horas.

2.3 Caracterización

Las propiedades texturales de las muestras fueron obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP 2000, empleando la ecuación de BET a partir de la adsorción de N_2 a 77 K.

Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-5000 provisto con un monocromador y empleando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406 Å) y una velocidad de barrido de 20°/0.7 s.

Los análisis térmico-gravimétricos de los precursores fueron llevados a cabo en un equipo Perkin Elmer serie 7. Para simular el proceso de FCC se utilizó un equipo TG-DTA Perkin Elmer serie 7 modificado con un juego manual de válvulas para los procesos de óxido-reducción, adsorción y limpieza del sistema. El procedimiento utilizado se presenta en la Fig. 1.

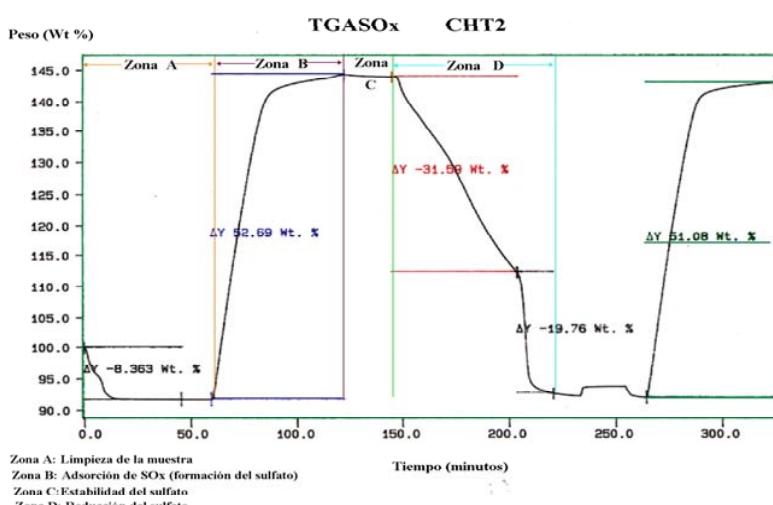


Fig. 1. TGA DeSOx para la muestra CHT2.

El aditivo (20-30 mg) se coloca en un crisol de platino y se calienta hasta 650 °C (zona A) en atmósfera de aire. Posteriormente se inicia la adsorción de SO₂ exponiendo la muestra a una mezcla gaseosa de SO₂ (1.5%)/aire a la misma temperatura, observándose un incremento en el peso de la muestra (zona B), lo cual indica la adsorción de SO₃ por el óxido metálico para formar el sulfato correspondiente; el tiempo de adsorción de SO_x depende de la muestra. Se limpia el sistema con N₂ (zona C), donde se verifica la estabilidad del sulfato formado.

Finalmente, se procede a la reducción del sulfato, reduciendo la muestra con una corriente de H₂ a 550 °C; si la reducción no se completa a esta temperatura, se calienta hasta 650 °C en la misma atmósfera de H₂ obteniéndose así nuevamente el óxido metálico (zona D), el cual se puede someter nuevamente a otro ciclo adsorción-reducción.

Con esta prueba se puede determinar la capacidad total de adsorción, velocidad de adsorción y velocidad de reducción.

Las velocidades de adsorción y de reducción se calcularon con los datos

obtenidos en los 30 minutos iniciales de la prueba.

3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades texturales

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales de los aditivos. Se observa que existe un incremento en el área específica en función del contenido de HT. Este aumento es lineal, como se observa en la Fig. 1, sugiriendo que no existe interacción entre el soporte y la fase activa. Se encontró que al aumentar el contenido de HT también aumenta el volumen de poros. En la Fig. 2 se presentan la distribución del diámetro de poro de los aditivos, de la HT calcinada (CHT4) y del soporte empleado (arcilla).

Las muestras con contenidos intermedios presentan una transición suave, tanto en la forma como en los máximos, de la curva de distribución, pasando entonces desde la arcilla hasta la hidrotalcita. Lo cual refuerza la idea de la no-interacción entre el soporte y la fase activa.

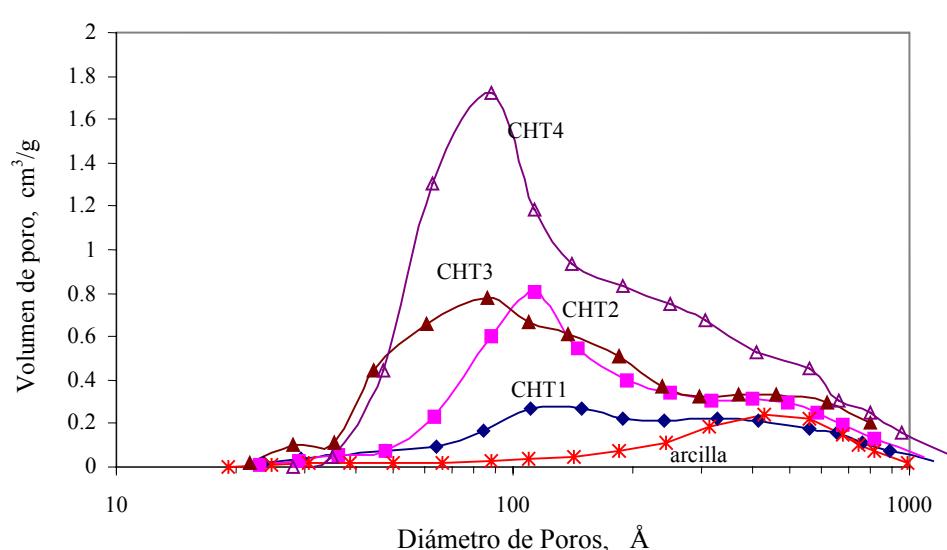


Fig. 2. Distribución de diámetro de poros para las muestras trabajadas.

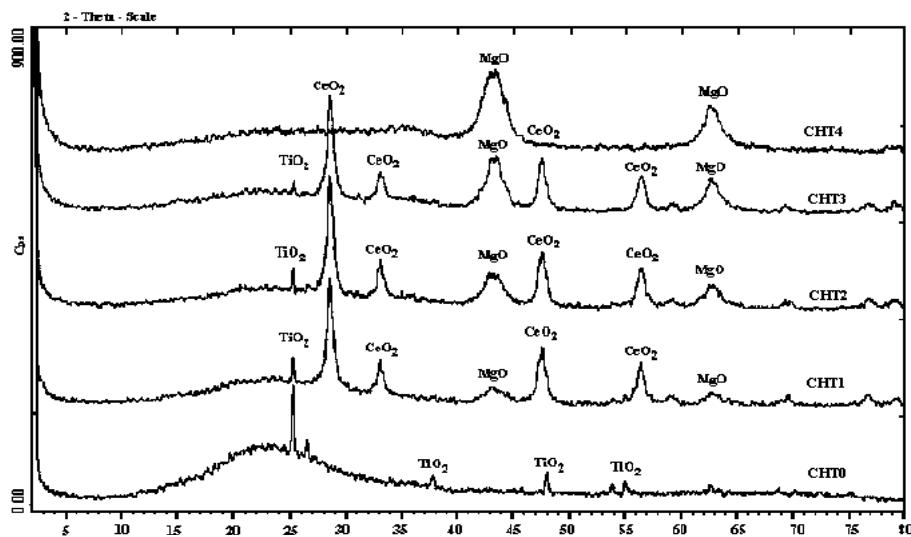


Fig. 3. Diffractograma de los aditivos.

Tabla 1. Propiedades texturales de los aditivos preparados.

Aditivo	HT (%peso)	Propiedades texturales		
		Sg(m ² /g) Experimental	Vol. poro (cm ³ /g)	Diámetro poro promedio (Å)
CHT0	0	21	0.14	220
CHT1	20	55	0.26	137
CHT2	40	102	0.49	133
CHT3	60	163	0.67	99
CHT4*	100	252	1.13	112

CHT4* HT sin Ce y V.

3.2. DRX

La HT, precursor de los óxidos de Mg-Al, presenta la fase cristalográfica de una hidrotalcita identificada por la ASTM con la tarjeta No. 22-0700.

En la Fig. 3 se presentan los difractogramas de los aditivos, la HT y la arcilla, CHT1-CHT3, CHT4 y CHT0 respectivamente. En estos se observan las fases cristalográficas del MgO, CeO₂ y una porción (arcilla) como material amorfó.

En ésta última se detecta la presencia de anatasa, por lo que el pico representativo de ésta se puede emplear para identificar la presencia de la arcilla en los aditivos. La fase MgO está presente en todos los aditivos y

como se aprecia la cantidad aumenta en función de la concentración de HT.

3.3. Análisis térmico gravimétrico y diferencial

Los termogramas de los materiales presentaron una pérdida de peso entre un 35 - 40%. Un resumen de los resultados de DTA se muestra en la Tabla 2. Se observan cuatro transiciones de fase las que corresponden a las asignadas por Di Cosimo y Apesteguía (1998) a: la deshidratación de la muestra, la deshidroxilación, la descarboxilación y por último la formación de los óxidos correspondientes.

3.4. Capacidad de adsorción

Los aditivos tardan aproximadamente 60 min. para saturarse completamente de SO₃. Los aditivos preparados presentaron una mayor capacidad de adsorción comparados con los aditivos compuestos de espinelas (Bhattacharyya y col., 1988) i.e. aproximadamente 26%. Como se aprecia en la Tabla 3, la capacidad de adsorción de las muestras aumenta en función de la concentración de MgO. La capacidad de adsorción de la muestra CHT4 es similar a la HT sin Ce y V (CHT4*).

Con respecto a la velocidad de adsorción se observa que ésta aumenta en función del contenido de HT en los aditivos. Esto señala la importancia de la presencia del MgO en estos aditivos. Comparando las muestras CHT4 y CHT4*, se observa el papel del Ce y V. Por una parte, no existe un gran aumento la cantidad total adsorbida y por el otro aumenta la velocidad de adsorción, se concluye entonces que ambos promotores ayudan en la oxidación de SO₂ a SO₃.

Se ha identificado como principal material absorbente al MgO. Dado que las muestras presentan diferente área, la cantidad de SO_x adsorbida se calculó por unidad de área. La cantidad de SO₃ adsorbido/m² contra el contenido de HT, ver Fig. 4, presenta un máximo para la muestra que contiene 40% de HT.

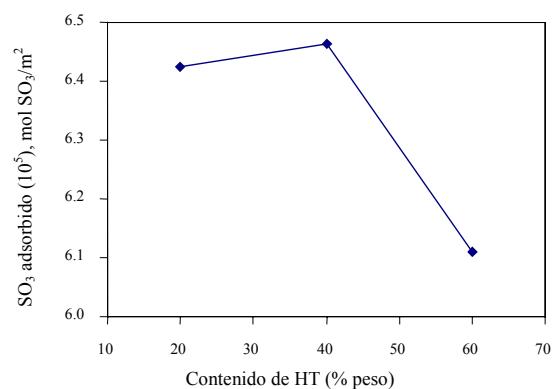


Fig. 4. Adsorción de SO₃ en función del contenido de HT.

Tabla 2. Análisis DTA de la muestra CHT2.

Catalizador	Pérdida de peso (% peso)	Intervalo de temp.(° C)	Transición
CHT2	35.84	170 – 235	Endotérmica
		248 – 295	Endotérmica
		300 – 480	Endotérmica
		485 - 600	Endotérmica

Tabla 3. Resultados de la capacidad de adsorción de los aditivos.

Aditivo	Capacidad de adsorción			
	Adsorción total (% peso)	Vel. adsorción (min ⁻¹)	Vel. reducción a 550 °C(min ⁻¹)	Vel. reducción a 650 °C(min ⁻¹)
CHT1	29.5	0.91	0.26	0.50
CHT2	52.7	1.65	0.52	0.68
CHT3	79.7	2.03	0.50	1.79
CHT4	114	2.70	0.60	2.43
CHT4*	112	1.93	0.25	1.32

CHT4* HT sin Ce y V.

Lo que indica que existe un mejor aprovechamiento de las especies activas en la muestra; esto debido a una mayor cantidad de área expuesta de MgO después de la calcinación. En cuanto a la reducción de los aditivos se debe señalar que en la literatura se realiza rutinariamente la reducción a 650°C (Bhattacharyya y col. 1988). Los aditivos aquí preparados presentan una reducción bastante rápida a dicha temperatura, como se observa en la Fig. 1. En cambio en el proceso se trabaja a una temperatura de 550°C, aún a esta temperatura se observa una reducción mensurable. De los aditivos evaluados, la muestra CHT4 se regenera muy lentamente en comparación con los aditivos que contienen Ce y V. Si bien, el aumento en la velocidad de reducción puede estar relacionado con un incremento en la concentración superficial de los sulfatos; relacionado a su vez con el aumento en la cantidad de HT en la muestra; de nueva cuenta las propiedades Redox del V estén jugando un papel preponderante en este proceso. Este comportamiento es similar con lo observado previamente para aditivos basados en espinelas de Mg-Al (Bhattacharyya y col., 1988) que se atribuyó a las propiedades Redox.

Conclusiones

Los aditivos preparados a partir de hidrotalcitas y adicionados con Ce y V soportados son materiales prometedores como aditivos DeSOx ya que presentan una alta capacidad de adsorción.

La capacidad de adsorción es proporcional al contenido de hidrotalcita presente en las muestras estudiadas. La presencia de Ce y V aumentan tanto la velocidad de adsorción de SOx como la de reducción de los sulfatos en los aditivos estudiados.

Agradecimientos

Se agradece el soporte financiero al programa IMP-FIES 98-23-II, T. Bueno agradece el apoyo de CONACYT para realizar sus estudios de maestría.

Referencias

- Bhattacharyya, A., Woltermann, G., Yoo, J. S., Karch, J. A, y Cormier, W. (1988). Catalytic SOx abatement: the role of magnesium aluminate spinel in the removal of SOx from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas. *Industrial Engineering Chemical Research* 27, 1356-1360.
- Cavani, F., Trifiró, F. y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 11, 173-301.
- Di Cosimo, J.I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E. y Apesteguía, C.R. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis* 178, 499-510.
- Yoo, J. S., Bhattacharyya, A. y Radlowski, C. (1994). De-SOx catalysts: a XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions. *Industrial Engineering Chemical Research* 39, 1444-1446.