

ADSORCIÓN CATALÍTICA SIMULTÁNEA DE NO Y SO₂ SOBRE CARBONES ACTIVADOS

Por

Diana López¹, Robison Buitrago² & Fanor Mondragón³

Resumen

López, D., R. Buitrago & F. Mondragón: Adsorción catalítica simultánea de NO y SO₂ sobre carbones activados. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **32**(122): 67-78, 2008. ISSN 0370-3908.

Los carbones activados proporcionan una alternativa apropiada para la adsorción simultánea de NO y SO₂ con el fin de controlar las emisiones de baja concentración de estos gases contaminantes. La adsorción de NO y SO₂ a 30°C sobre carbones activados se estudió por espectrometría de masas y quimioluminiscencia, además se estudiaron los complejos superficiales formados durante la adsorción de NO y SO₂ por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y desorción a temperatura programada (DTP), y el efecto de la adición de O₂ y la presencia de cobre como catalizador. El oxígeno presentó un efecto catalítico en la adsorción de estos gases. En la adsorción simultánea de NO y SO₂, se presentó disminución de la adsorción de NO, mientras que la adsorción de SO₂ mejoró levemente. Para la reacción con la mezcla NO/SO₂/O₂ se presentó un efecto sinérgico incrementando la adsorción de ambos. La adición de cobre catalizó la transferencia de oxígeno a la matriz carbonosa.

Palabras clave: carbones activados, gases contaminantes, catalizador, adsorción.

Abstract

Simultaneous adsorption of NO and SO₂ on activated carbon provides an adequate alternative to control the low concentration emissions of these air pollutants. The adsorption of NO and SO₂ at 30°C was followed by a quadrupole mass spectrometer and a NO_x chemiluminescence analyzer and the surface complexes formed during the adsorption were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature programmed desorption (TPD). The effect of the addition of copper supported on the carbon and O₂ on the gas stream were studied. The oxygen presented a catalytic effect on the adsorption of these gases. In the simultaneous adsorption of NO and SO₂, SO₂ inhibited the adsorption of NO, while SO₂ adsorption was notably improved. The reaction carried out under a NO/SO₂/O₂ gas mixture showed a synergic effect by increasing the adsorption of both gases. The addition of copper catalyzed the oxygen transfer to the carbon matrix.

Key words: activated carbons, air pollutants, catalyst, adsorption.

¹ Universidad de Antioquia, Instituto de Química, A.A. 1226 Medellín. Correo electrónico: diana_lopez@yahoo.com

² Universidad de Antioquia, Instituto de Química, A.A. 1226 Medellín. Correo electrónico: robinsonbuitrago@gmail.com

³ Universidad de Antioquia, Instituto de Química, A.A. 1226 Medellín. Correo electrónico: fmondra@carios.udea.edu.co

Introducción

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x) son considerados como unos de los gases más tóxicos emitidos a la atmósfera durante el proceso de combustión de combustibles fósiles en los sectores de la industria y el transporte. En consecuencia, los efectos sobre el ambiente y las leyes que regulan las emisiones de contaminantes son cada vez más drásticas y exigen soluciones inmediatas que implican variaciones sustanciales de los procesos de combustión existentes, rediseño de equipos y aplicación de nuevas tecnologías que conduzcan a la disminución de contaminantes (Agency, 2006).

La eliminación de NO_x y SO_x por adsorbentes proporciona una alternativa apropiada para controlar las emisiones de baja concentración de estos gases contaminantes. Varios adsorbentes potenciales han sido investigados, incluyendo óxidos de metales, metales soportados en alumina, zeolitas entre otros, pero estos presentan varios inconvenientes como desactivación a baja temperatura por formación de sulfatos, desaluminación por el vapor de agua y sinterización de algunos metales a altas temperaturas (Boardman *et al.*, 1993; Gilot *et al.*, 1997; Krijnsen, 2000; Kikuyama *et al.*, 2004).

Los materiales carbonosos han sido muy utilizados para los procesos de adsorción ya que posee un gran número de propiedades físico-químicas que lo hacen un material apto para su uso como adsorbente. Estas propiedades están asociadas con su capacidad para la adsorción, catálisis y/o reacción con gases contaminantes para su transformación a compuestos que incluso pueden ser aprovechados como materia prima en la industria química, poseen extensa área superficial y porosidad, y pueden actuar como adsorbente y/o soporte. Además el bajo costo que implica la obtención de materiales carbonosos es de gran interés para el uso de estos en procesos de control de contaminación ambiental.

Entre los materiales carbonosos está el carbón activado que es un material amorfo utilizado industrialmente como adsorbente por exhibir un alto grado de porosidad y una extensa área superficial. Este es obtenido por pirólisis y activación ya sea química o física de cualquier sustancia rica en carbono con el fin de generar materiales altamente porosos con una gran cantidad de sitios activos.

La adsorción sobre carbones activados es una de las metodologías que más se investiga, ya que además de ser regenerativa, permite eliminar la mayor parte de las impurezas encontradas en el efluente gaseoso como SO_2 , NO_x , material particulado, mercurio, dioxinas, furanos, metales

pesados, compuestos orgánicos volátiles, y trazas de otros elementos (Lizzio *et al.*, 1996; Farrauto *et al.*, 1997). Adicionalmente, los carbones activados pueden ser usados como catalizadores y/o como soportes catalíticos (Radovic *et al.*, 1997; Tomita, 2001; Pârvulescu *et al.*, 2003) con el fin de promover la vida útil y la actividad de dichos sistemas minimizando su papel como reactivo, especialmente cuando hay presencia de oxígeno. Una forma de lograrlo es incorporando metales que tengan actividad catalítica con el fin de reducir las temperaturas de operación y al mismo tiempo minimizar las pérdidas por gasificación. Estudios previos han demostrado que cuando este material es usado como soporte catalítico las capacidades de adsorción aumentan considerablemente (Tomita, 2001; Pârvulescu *et al.*, 2003). En particular el cobre ha sido reportado como un buen catalizador para la adsorción tanto de SO_2 como de NO_x en procesos individuales a bajas temperaturas, sobre los carbones activados sin cobre se han reportado muy bajas capacidades de adsorción (Zhang *et al.*, 1992; Zhang *et al.*, 1993; Tseng *et al.*, 2003).

Existe relativamente poca información disponible acerca de las interacciones entre SO_2 y NO_x con los grupos funcionales de la superficie de un carbón activado y de las interacciones entre estos gases con los metales (García *et al.*, 2002; Tseng *et al.*, 2003; Tseng *et al.*, 2004), como también del diseño de un adsorbente capaz de adsorber simultáneamente estos gases. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación fue estudiar la adsorción simultánea a baja temperatura de NO y SO_2 sobre un carbón activado, el efecto catalítico del cobre y el efecto de la adición de oxígeno en la corriente gaseosa.

Sección experimental

Preparación de las muestras. El carbonizado de carbón fue preparado a partir de un carbón sub-bituminoso de la mina Amagá, usando un tamaño de partícula de 150 μm . La muestra de carbón fue pirolizada a 900°C por 1 hora en nitrógeno y activada con vapor de agua a 850°C por 3 horas. Parte de la muestra de carbón inicial fue sometida a desmineralización ácida con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de materia mineral. En este caso se hizo una modificación al procedimiento propuesto por Bishop y Ward (Bishop *et al.*, 1958) para carbones de bajo rango con un tratamiento ácido según la secuencia HCl-HF-HCl- HNO_3 . Luego la muestra fue pirolizada, activada e impregnada con cobre por el método de impregnación húmeda con una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con una concentración apropiada para obtener un total de 10% de Cu impregnado en la matriz carbonosa.

Los experimentos de adsorción se realizaron en un reactor de lecho fijo en un horno vertical. Para cada ensayo se emplearon aproximadamente 1 g de muestra. La temperatura se registró mediante una termocupla insertada en una hendidura de la pared del tubo quedando embebida en el lecho de la muestra acoplada a un controlador de temperatura. Antes de iniciar el calentamiento, el sistema se purgó por 30 min en atmósfera de He con un flujo que se mantuvo en 100 mL/min, luego el horno se calentó a 15 °C/min hasta 500 °C y se dejó a esta temperatura por 30 min con el fin de limpiar parcialmente la muestra de óxidos formados por su exposición al aire. Al final el sistema se dejó enfriar hasta 30°C y el He se cambió por la mezcla de reacción: NO, SO₂, NO/SO₂ y NO/SO₂/O₂, manteniendo el flujo de 100 mL/min. Las concentraciones de los gases usados en los experimentos fueron: NO, 500 ppm; SO₂, 500 ppm; O₂, 5% balance He. Las adsorciones fueron seguidas por Quimioluminiscencia cuando la mezcla contenía NO y por espectrometría de masas cuando se tenía SO₂ hasta la estabilización de las concentraciones. Para efectos de comparación se estudiaron las reacciones sobre la muestra pirolizada y activada (CA) y el material desmineralizado, pirolizado, activado e impregnado (Cu/CAD).

Después de dos horas de adsorción, la muestra fue analizada por XPS para identificar los complejos de C, N, O, S y Cu formados en la superficie. Los espectros XPS se tomaron en un equipo VG-Microtech Multilab Electron usando una fuente de rayos X Mg K α (15kV, 20mA). La corrección de energía por efectos de carga se realizó fijando el pico C1s en 284.6 eV. Para establecer los cambios en la concentración de los complejos superficiales debidos a

la reacción se tomó como referencia el material sometido a tratamiento térmico a 500°C en atmósfera de He y luego analizado por XPS.

Para establecer el efecto de cada reacción en la quimisorción reversible de NO y SO₂ y en la formación de complejos oxigenados se repitieron los experimentos y las muestras fueron sometidas a desorción a temperatura programada (DTP) *in-situ*. Después de las 2 horas de reacción la mezcla se cambió por He (50 mL/min) y durante 30 min se hizo una purga del sistema antes de iniciar el calentamiento de la muestra. El DTP se realizó a 15°C/min hasta 950°C en atmósfera de He y los productos gaseosos NO, SO₂, CO y CO₂ fueron analizados con un espectrómetro de masas OmniStart tipo cuadrupolo.

Caracterización de las muestras. El análisis de área superficial y estructura de poro se realizó por medio de la adsorción de N₂ a 77K utilizando la teoría de BET y por adsorción de CO₂ a 273K usando la teoría de Dubinin, en un equipo ASAP 2010 de la marca Micromeritics, los resultados se presentan en la tabla 1, en la que se puede ver que se tienen materiales altamente porosos, además se ve el efecto de la desmineralización en el material impregnado por la clara diferencia en el área superficial.

Al material de partida (carbón sub-bituminoso de Amagá) se le hizo un análisis de fluorescencia de rayos X con el fin de determinar la composición de sus cenizas. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos por esta técnica y se revela la necesidad de realizar la desmineralización debido al alto contenido de especies minerales como Fe₂O₃ y CaO, las cuales han sido reportadas como buenos catalizadores para las reacciones de adsorción de gases contaminantes. (Davini, 2001; Hong *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 2003).

Tabla 1. Análisis de área superficial y microporosidad.

Muestra	S_{N_2}		S_{CO_2}		V_{CO_2}	
	(m ² /g)	26	(m ² /g)	30	(cm ³ /g)	1x10 ⁻²
CA	228		598		0.23	
Cu/CAD	711		937		0.40	

Tabla 2. Resultados del análisis de fluorescencia realizado al carbón inicial.

Compuesto	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Otros
Porcentaje	12.3	9.7	13.4	3.1	11.1	25.2	22.4	2.8

Otros: K₂O, TiO₂, SrO, NiO, CuO, Cl, P₂O₅.

A la muestra impregnada con cobre se le hizo un análisis de DRX con el fin de ver las especies cristalinas presentes. Con un equipo Seifert 3000P provisto de un cátodo de Cu y un filtro de Ni. En este análisis se evidenció la presencia de CuO evidenciado por los picos a 35.4° y 38.6° , correspondientes a los planos 002 y 111 de la estructura cristalina monoclinica del CuO y confirmado por la técnica de XPS donde se observó una señal con una energía enlazante de 932 eV correspondiente a Cu^{2+} .

Resultados y discusión

Adsorción de NO. Todas las curvas de adsorción que se presentan en este trabajo presentan un comportamiento similar en el que se aprecian dos etapas de la adsorción claramente diferenciadas, la primera en la que no se presentan rupturas (breakthrough) se da la difusión y adsorción de los gases principalmente en la superficie interna del catalizador, la segunda parte que es después del breakthrough se da principalmente la adsorción en los sitios activos de la superficie y el llenado completo de los poros, en esta etapa se presentan reacciones de adsorción-desorción-readsorción de algunos de los gases, finalmente, aunque la mayoría de las reacciones no se llevan hasta este punto en los procesos de adsorción sobre materiales porosos se presenta una tercera etapa que corresponde a la saturación del material por el agotamiento de los poros y los sitios activos disponibles (Izquierdo *et al.*, 2001).

La figura 1 presenta el seguimiento realizado a la adsorción de NO sobre las muestras, en esta se puede ver un leve favorecimiento en la adsorción de NO para la muestra impregnada con cobre evidenciado en un mayor tiempo de adsorción y una menor concentración de estabilización.

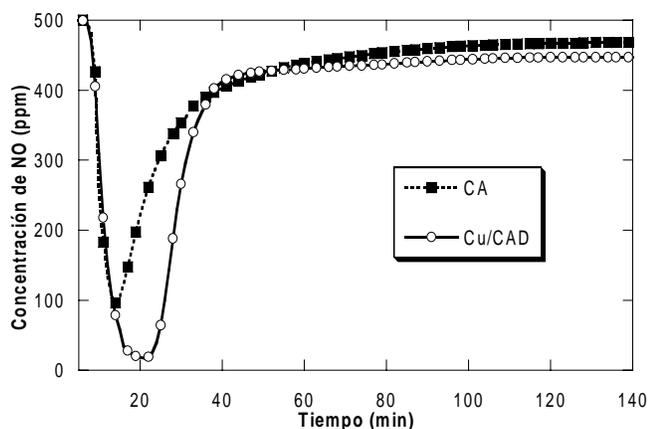


Figura 1. Perfil de la concentración de NO para la reacción de adsorción de NO sobre CA y Cu/CAD.

Para la cuantificación de los complejos presentes o formados sobre la superficie carbonosa por XPS se toman las áreas de los picos son normalizadas al área de carbono y estas a su vez son corregidas de acuerdo al factor de sensibilidad. Para establecer los cambios en la concentración de cada complejo de N, O, y S por efectos de la reacción, al valor de la relación calculada para cada complejo se le restó el correspondiente al material activado tratado con helio a 500°C sin reaccionar. La Figura 2 presenta esquemáticamente los posibles complejos nitrogenados que se pueden formar en una superficie carbonosa en la adsorción de NO y que pueden ser detectados por la técnica de XPS (Suzuki *et al.*, 1994).

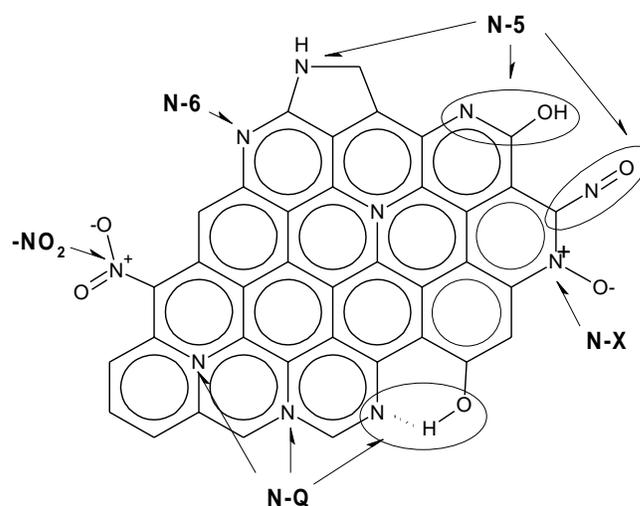


Figura 2. Representación esquemática de los complejos nitrogenados en una superficie carbonosa que pueden ser identificados por XPS.

La Figura 3 presenta los complejos nitrogenados y oxigenados formados en la superficie cuando se hizo la adsorción del NO sobre el carbón activado (CA) y el carbón activado impregnado con cobre (Cu/CAD). Como puede observarse los complejos nitrogenados formados sobre el carbón activado (CA) fueron N-óxido de piridina (N-X) y nitratos (NO_3), estos últimos formados probablemente sobre la materia mineral, ya que en un análisis de XPS realizado a la muestra de carbón activado desmineralizado solo se observó la formación de complejos N-cuaternario (N-Q) y NO_2 . Para el material impregnado (Cu/CAD) no fue posible evidenciar complejos nitrogenados, lo que podría significar que se están adsorbiendo sobre agregados del catalizador o están siendo transferidos del catalizador a sitios más internos de la matriz carbonosa donde la técnica de XPS no puede detectarlos.

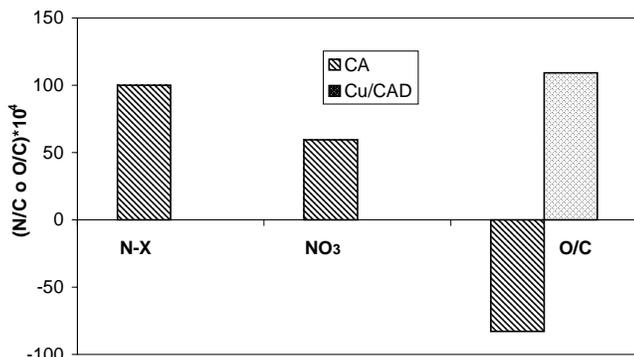


Figura 3. Complejos nitrogenados y oxigenados formados durante la adsorción de 500 ppm NO.

Con respecto a los complejos oxigenados se puede ver como para la muestra de CA esta ocurriendo una gasificación del material carbonoso, donde posiblemente se este presentando una quimisorción disociativa del NO, formando complejos de baja estabilidad que desorben como CO y CO₂. La relación de CO/CO₂ obtenida del DTP después de la adsorción de NO sobre el carbón activado (CA) fue menor comparada con la relación CO/CO₂ obtenida del DTP para la misma muestra antes de la adsorción. Además, el análisis por XPS mostró una disminución en la señal O1s con energías enlazantes entre 532 eV y 534.8 eV las cuales corresponden a complejos oxigenados tales como C-O, C=O, -COO-, formados después de la adsorción de NO sobre esta muestra.

Los nitratos y nitritos se pueden descomponer a NO₂ los cuales se pueden transformar a NO y un complejo oxigenado en la superficie que resorbe como CO₂. Se ha reportado que la superficie reductiva del carbón captura oxígeno del NO₂ y NO₃ para formar grupos funcionales oxigenados que desorben como CO y CO₂ en el DTP y libera especies NO (Shirahma *et al.*, 2002; García *et al.*, 2004).

Para el impregnado Cu/CAD se observa un aumento considerable de los complejos oxigenados, lo que podría significar que el NO se quimisorbe disociativamente sobre el catalizador y que el oxígeno se transfiere a la matriz carbonosa en un mecanismo de spill-over.

En la Figura 4 se presentan los perfiles de desorción del NO para las diferentes muestras. Son perfiles predominantemente unimodales con pequeños hombros a diferentes temperaturas. En el caso del Cu/CAD el perfil de desorción es más angosto y está centrado alrededor de los 180°C mientras que para el CA la desorción está centrada alrededor de 300°C. Esto es prueba de la diferencia en los

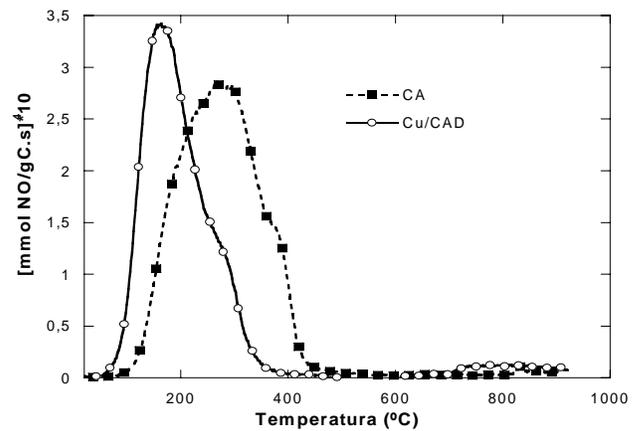


Figura 4. Perfiles de desorción de NO después de la adsorción de 500 ppm NO.

sitios activos de cada muestra. En el DTP el NO empieza a desorber desde temperaturas tan bajas como 50°C (para el Cu/CAD) hasta los 480°C, lo que significa que varios complejos de diferentes estabilidades térmicas están siendo formados sobre la superficie. El carbón activado CA presenta los complejos con mayor estabilidad térmica representados probablemente por los complejos de nitrato formados sobre la materia mineral, como fue observado en los resultados del XPS. Es interesante observar que los complejos de NO no fueron observados por XPS en la muestra Cu/CAD, sin embargo con la adsorción y la desorción se corrobora la adsorción de NO.

Adsorción de SO₂. La Figura 5 presenta el perfil de la concentración de SO₂ para la adsorción de SO₂ sobre las muestras de CA y Cu/CAD. En esta se puede ver como

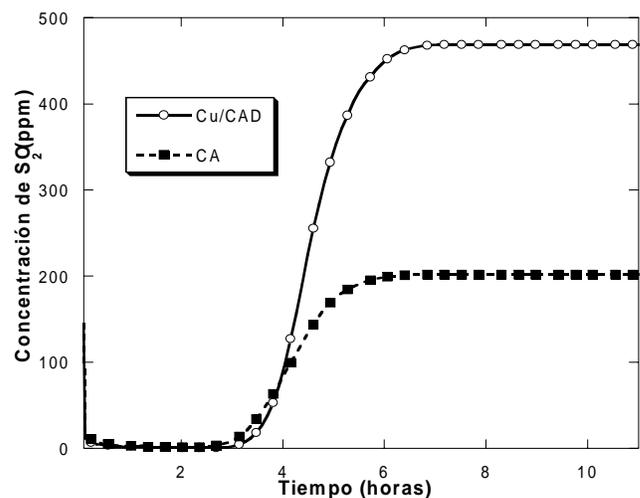


Figura 5. Perfil de la concentración de SO₂ para la adsorción de SO₂ sobre CA y Cu/CAD.

ambas muestras presentan tiempos similares de adsorción pero el Cu/CAD alcanza casi la concentración de entrada (500 ppm) indicando que los sitios activos están prácticamente saturados mientras que para el CA la concentración de SO₂ se estabiliza en un valor mucho menor, lo que implica que este sigue adsorbiendo por mas tiempo probablemente como un efecto de la materia mineral, como Fe y Ca, los cuales han mostrado actividad catalítica para la reacción de SO₂-Carbon (Davini, 2001; Hong *et al.*, 2002).

Al ver los resultados obtenidos para la adsorción de NO y SO₂ se ve como ambos materiales adsorben mayor cantidad de SO₂ que de NO, lo que esta de acuerdo con la literatura en la cual se ha encontrado que el SO₂ presenta mejores adsorciones en materiales carbonosos (Das *et al.*, 2002).

La figura 6 presenta el análisis cuantitativo por XPS para ambas muestras después de la adsorción de 500 ppm de SO₂, sobre el CA se observo una señal S2p_{3/2} a 168.2 eV correspondiente a complejos SO₃ acompañado de una disminución de los complejos oxigenados. Para el material impregnado Cu/CAD no se detectaron complejos azufre por XPS después de la adsorción de SO₂, probablemente este ocurriendo lo mismo que con el NO donde el cobre cataliza la adsorción de estos gases en los intersticios del material, donde la técnica de XPS no puede detectarlos. Sin embargo, los complejos O/C se formaron en mayor cantidad indicando una transferencia de oxígeno a la matriz carbonosa posiblemente debido a una quimisorción disociativa del SO₂ sobre el catalizador, la cual ha sido ampliamente reportada en la literatura.

A continuación se presentan algunas de las investigaciones publicadas sobre este tipo de reacción. Lizzio y DeBarr (Lizzio *et al.*, 1996) plantearon la quimisorción

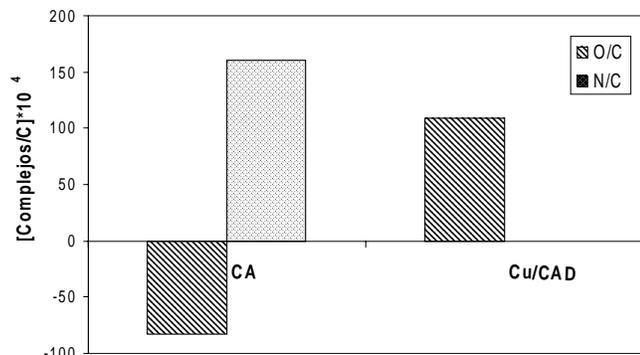
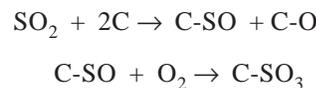
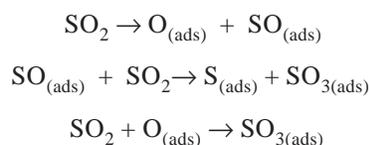


Figura 6. Complejos de azufre y oxígeno formados en la superficie de las muestras de CA y Cu/CAD después de la adsorción de SO₂.

disociativa del SO₂ en dos sitios libres de la matriz carbonosa de la siguiente manera:



Sin embargo no se presentó ninguna evidencia experimental de la especie SO₃. Rodríguez *et al.* (Rodríguez *et al.*, 2003) estudiaron de manera teórica y experimental la adsorción y descomposición del SO₂ sobre una superficie de TiC (001) por encima de 200K, encontrando que el SO₂ quimisorbe en S_(ads) y O_(ads), y en una pequeña fracción de SO₃ y SO₄. Sellers y Shustorovich (Sellers *et al.*, 1996) mediante cálculos ab initio de los calores de adsorción del SO₂ sobre cobre y níquel, estudiaron la disociación del SO₂, la estabilidad del SO y la oxidación del SO₂, encontrando: 1) que la disociación: SO₂ ® S + O + O es la mas favorable, 2) la formación de SO sobre las superficies de Cu y Ni no fue favorable, y 3) el SO₃ es formado por la oxidación del SO₂ con un O_(ads) previamente adsorbido. Li y Henrich (Li *et al.*, 1993) estudiaron la interacción del SO₂ sobre NiO por XPS y UPS, cuando se hizo la adsorción sobre una superficie de NiO con defectos a temperatura ambiente se observó una quimisorción disociativa del SO₂, sugiriendo que las vacancias de oxígeno son los sitios activos para esta quimisorción. Lu *et al.* (Lu *et al.*, 1998) estudiaron por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de alta resolución la adsorción de SO₂ a temperatura ambiente sobre una superficie de Cu (100) y una superficie previamente oxidada, el siguiente mecanismo para la adsorción en la superficie de cobre libre de oxígeno fue propuesto:



En el caso de la superficie oxidada se inhibe la descomposición del SO₂ observando solamente la formación del SO₃. Similares resultados fueron observados con la técnica de XPS para la adsorción de SO₂ sobre superficies de Cu (111) y Ni (111) a temperatura ambiente (Jackson *et al.*, 2000; Galtayries *et al.*, 2004). Como se puede observar hay suficiente información publicada que soporta la quimisorción disociativa del SO₂ sobre metales. Sin embargo, aun hay controversia sobre la manera más favorable como este se disocia en la superficie.

La Figura 7 presenta los perfiles de desorción del SO₂ para las muestras de CA y Cu/CAD. Ambos perfiles son bimodales centrados alrededor de 180°C y 400°C respecti-

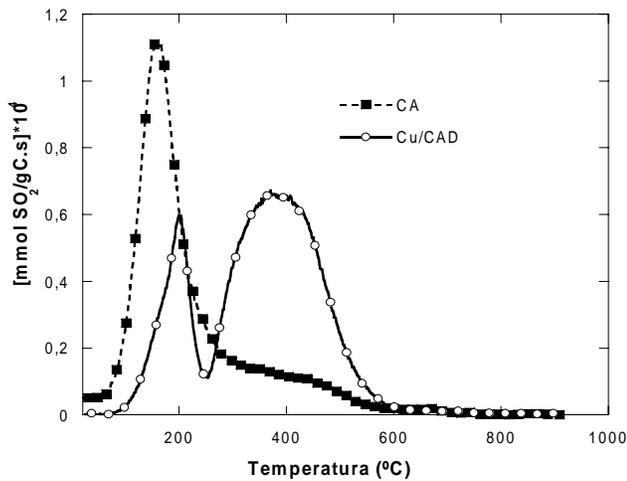


Figura 7. Perfiles de desorción de SO₂ después de la adsorción de 500 ppm SO₂.

vamente. Sin embargo, las contribuciones de las dos señales son diferentes. En el caso de la muestra de CA la desorción a baja temperatura es la predominante (posiblemente SO₂ fisisorbido) mientras que para la muestra de Cu/CAD la contribución de la desorción a alta temperatura es más importante.

La muestra de Cu/CAD presenta mayor cantidad de SO₂ desorbido especialmente a altas temperaturas lo que indica que el cobre tiene una acción catalítica en el proceso de transformar el SO₂ en especies de mayor estabilidad que pueden ser adsorbidas más fuertemente en la matriz carbonosa posiblemente del tipo SO₃ o SO₄. Los resultados del DTP complementados con el resultado de la adsorción para la muestra de Cu/CAD evidencia la adsorción de SO₂, aunque por XPS no haya sido posible evidenciar la formación de especies azufradas para esta muestra.

Adsorción simultánea de NO/SO₂ y el efecto del O₂.
Con el propósito de evaluar la adsorción simultánea de NO y SO₂ sobre los catalizadores se preparó una mezcla de 500 ppm NO/500 ppm SO₂ y se evaluó el efecto de la adición de O₂ a la mezcla de reacción. La figura 8 presenta los perfiles de adsorción de NO(a) y SO₂(b) para la adsorción simultánea de NO/SO₂, de esta se puede ver como para ambas muestras el cobre desempeña un papel catalítico favoreciendo la adsorción tanto de NO como la de SO₂, comparado con la adsorción que se da en el carbón activado (CA). Un análisis un poco más profundo de estos resultados para el material impregnado revela que al comparar las adsorciones presentadas de NO y SO₂ en los procesos independientes y la adsorción simultánea de NO/SO₂ se ve un leve favorecimiento para la adsorción de SO₂ cuando se está en presencia de NO y una menor adsorción para

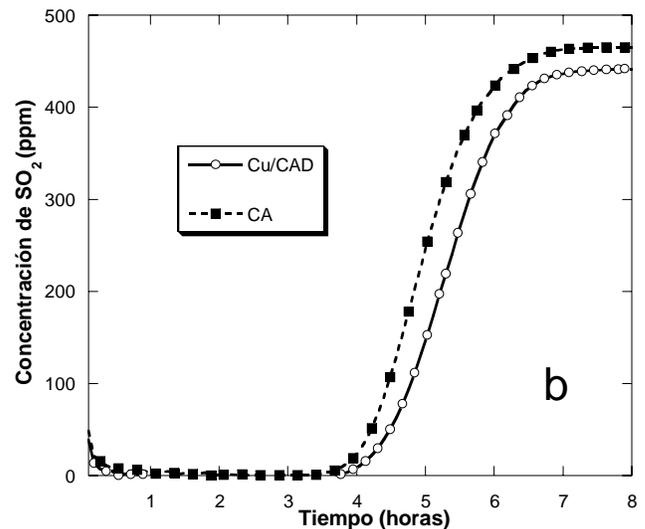
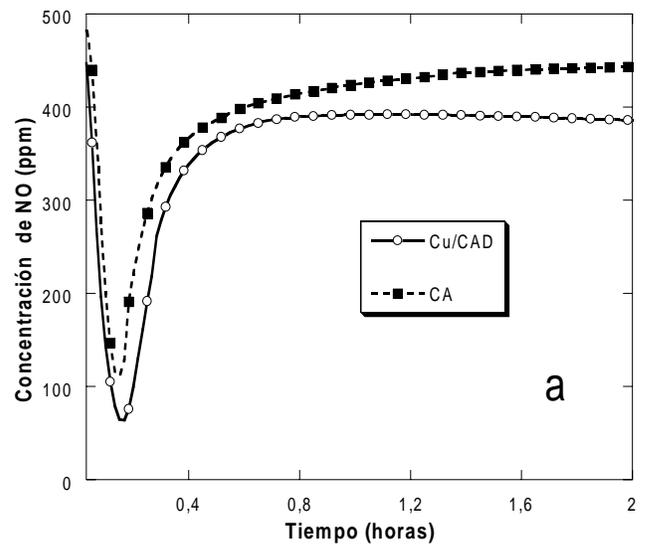


Figura 8. Perfil de la concentración de NO(a) y SO₂(b) para la adsorción de SO₂/NO sobre CA y Cu/CAD.

el NO cuando se tiene la presencia de SO₂, lo que podría significar que el SO₂ se adsorbe en sitios activos en los que antes se adsorbía NO, y que el NO adsorbido posiblemente genera especies que favorecen la adsorción de SO₂.

La figura 9 presenta los perfiles de NO y SO₂ para la adsorción simultánea de NO/SO₂ en la presencia de oxígeno. Se observa el claro papel catalítico que tiene el oxígeno formando nuevos sitios activos los cuales favorecen la adsorción en ambas muestras, además se ve como el material impregnado con cobre presenta las mejores adsorciones para ambos gases ratificando el papel catalítico del cobre.

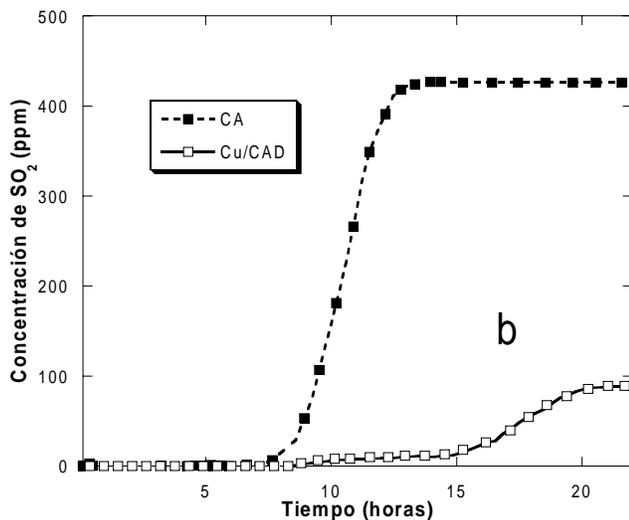
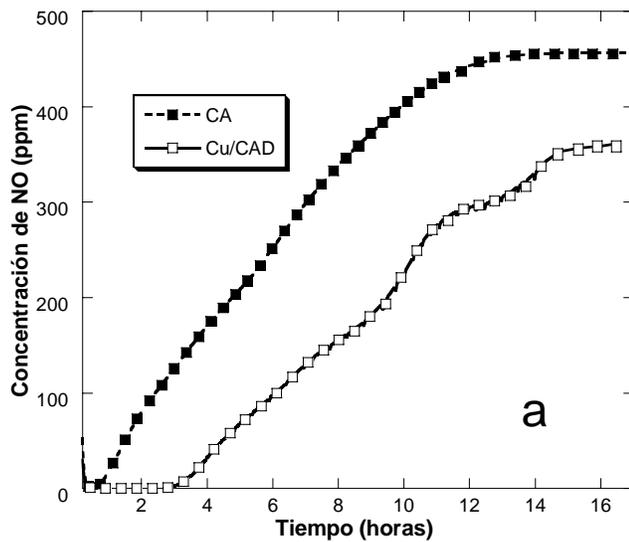


Figura 9. Perfil de la concentración de NO(a) y SO_2 (b) durante la adsorción de $\text{SO}_2/\text{NO}/\text{O}_2$ sobre CA y Cu/CAD.

La Figura 10 presenta los complejos nitrogenados formados sobre el carbón activado (CA) después de la adsorción de NO y SO_2 en la ausencia y presencia de O_2 , para efectos de comparación se adicionan los resultados obtenidos para la adsorción de solo NO. Como se observa en la figura, en la adsorción simultánea de NO y SO_2 en la ausencia de O_2 se formaron complejos N-óxido de piridina en menor proporción que cuando se hizo la adsorción con solo NO y complejos N-5 los cuales son de diferente naturaleza como se observó en la Figura 2. Al igual que lo encontrado con el análisis de adsorción la cantidad total de complejos nitrogenados fue menor en la presencia de SO_2 , lo que significa que el SO_2 inhibe parcialmente la adsorción

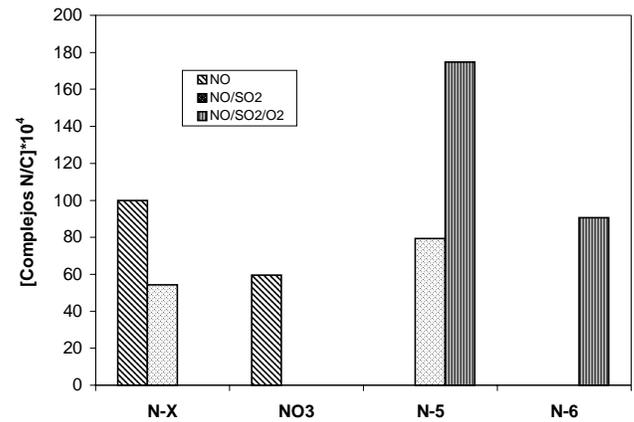


Figura 10. Complejos nitrogenados formados durante la adsorción simultánea de NO y SO_2 sobre el carbón activado (CA).

del NO ocupando posiblemente los sitios activos donde el NO era adsorbido. Algunos autores han reportado una inhibición total sobre otros tipos de adsorbentes (Mochida *et al.*, 2000; Wilde *et al.*, 2000).

Sin embargo, en la presencia de O_2 hubo un aumento drástico de los complejos N-5 y aparecieron los complejos N-6 correspondientes a N-piridínico, por lo tanto es claro que la adición de O_2 favorece la adsorción del NO proporcionando sitios activos para su adsorción. Cuando se realizó el DTP de estas muestras se observó solo una muy pequeña cantidad de complejos que desorben como NO, lo que pudiera significar que los complejos N-5 y N-6 son del tipo pirrólico y piridínico, respectivamente, y por lo tanto muy estables a alta temperatura. Con el propósito de verificar esta hipótesis se realizó un análisis de XPS a la muestra de carbón activado después del DTP, los resultados obtenidos son resumidos en la Figura 11. Como se puede observar después del DTP permanecen los comple-

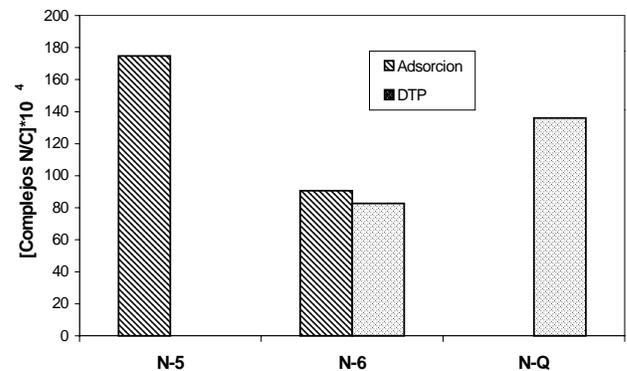


Figura 11. Complejos nitrogenados formados después de la adsorción simultánea de $\text{NO}/\text{SO}_2/\text{O}_2$ y la desorción a temperatura programada para el carbón activado (CA).

jos N-piridínico (N-6) y se forman los N-Q debido probablemente a una transformación del nitrógeno pirrólico (N-5) a nitrógeno cuaternario por efectos de la temperatura. Por lo tanto se puede concluir que durante la adsorción simultánea de NO y SO₂ en la presencia de O₂ se presenta una quimisorción disociativa del NO y el nitrógeno es incorporado en la matriz carbonosa.

La Figura 12 resume los complejos totales formados después de las diferentes mezclas de adsorción sobre CA. La naturaleza de los complejos de azufre formados durante la adsorción simultánea en la ausencia y presencia de O₂ fueron los mismos que los observados durante la adsorción con solo SO₂ (señal S2p_{3/2} a 168.2eV). Como puede observarse, los complejos de azufre aumentaron con la adsorción simultánea de NO/SO₂, lo que significa que la presencia de NO favorece la adsorción del SO₂. Bagreev et al. (Bagreev et al., 2002) reportaron que especies de nitrógeno como N-pirrólico, N-piridínico y nitrógeno cuaternario (N-Q) favorecen la adsorción del SO₂, en acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación.

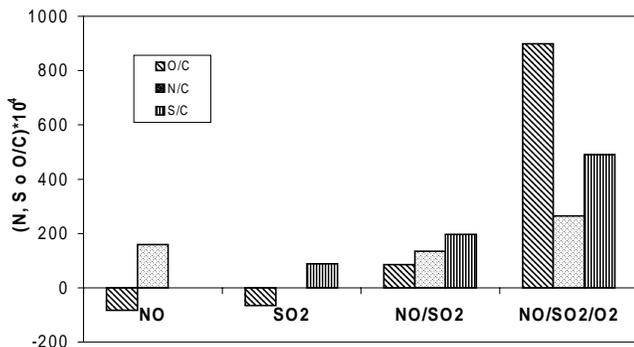


Figura 12. Complejos superficiales totales formados durante la adsorción sobre carbón activado (CA).

En presencia de O₂ los complejos de azufre y nitrógeno aumentaron en una mayor proporción mostrando un efecto sinérgico, donde el O₂ posiblemente se quimisorbe disociativamente suministrando sitios activos en la superficie como puede verse en el drástico aumento de los complejos oxigenados.

Para el material impregnado Cu/CAD, no se observaron complejos nitrogenados por XPS en ninguna de las mezclas de reacción, sin embargo cuando se hizo la adsorción simultánea se observaron complejos de azufre a 168.4 eV correspondientes al complejo SO₃ y estos complejos incrementaron en la presencia del O₂, los complejos oxigenados aumentaron más drásticamente que en el caso de la muestra sin catalizador.

La Figura 13 presenta los perfiles de desorción del SO₂ para las diferentes adsorciones sobre la muestra de Cu/CAD. Podemos observar como la adición de NO favorece la desorción de complejos azufre a más bajas temperaturas, los cuales pueden corresponder a SO₂ físisorbido o SO₃ débilmente adsorbido. En la presencia de O₂ vemos como se favorecen en mayor cantidad los complejos de mayor estabilidad térmica, correspondiendo posiblemente a la descomposición de sulfatos que pudieron formarse sobre el cobre o en sitios más internos donde el XPS no puede detectarlos, como por ejemplo al interior de la estructura porosa de la matriz carbonosa.

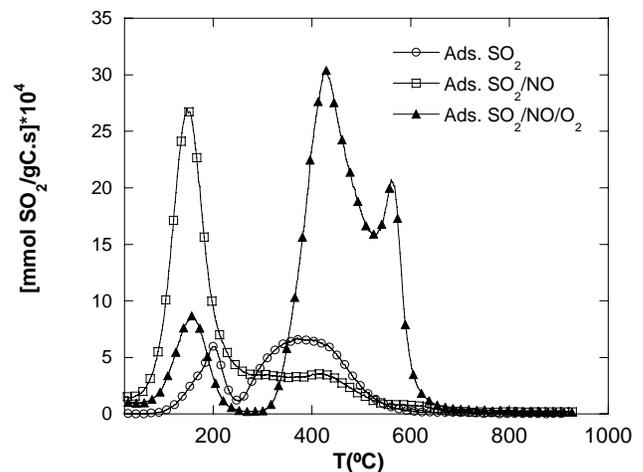


Figura 13. Perfiles de desorción del SO₂ después de la adsorción de diferentes mezclas de reacción sobre el carbón impregnado (Cu/CAD).

Sin embargo, cuando se hizo un análisis el DTP de estas muestras se encontró que el impregnado presenta mayor desorción de SO₂ como puede verse en la Figura 14. Allí se puede apreciar que el efecto del catalizador es facilitar la adsorción de SO₂ o la transformación de este en especies más estables que desorben como SO₂ a alta temperatura y formándose en sitios activos dentro de los poros donde el XPS no puede detectarlos.

Posibles rutas mecanísticas. Diferentes mecanismos de reacción han sido propuestos en la literatura para la adsorción de NO y SO₂. Para la adsorción de SO₂ la mayoría de los estudios coinciden en proponer que hay un primer paso donde el SO₂ es adsorbido en la superficie del carbón activo (Py et al., 1995; Mochida et al., 2000; Wilde et al., 2000). Davini sugiere que los grupos básicos superficiales son los responsables de la quimisorción disociativa del SO₂. Bagreev et al. (Bagreev et al., 2002) mostraron

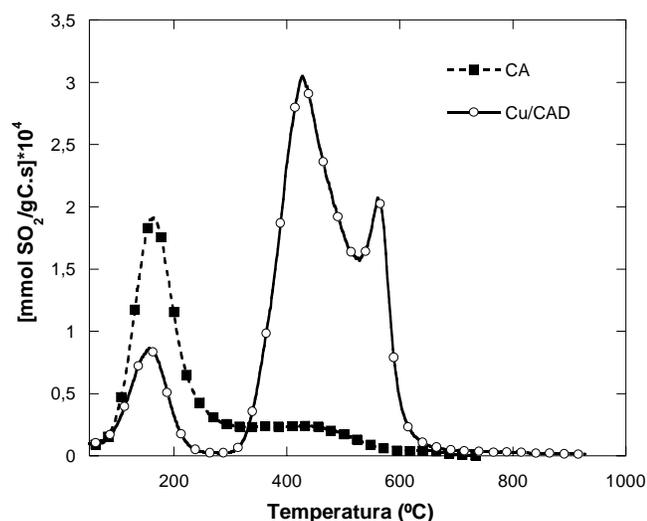


Figura 14. Perfiles de desorción del SO₂ después de la adsorción simultánea de NO/SO₂/O₂ sobre ambas muestras de carbón.

que especies nitrogenadas presentes en el carbón activado, como N-piridínico y cuaternario parecen tener influencia favorable en la adsorción del SO₂. En la presencia de O₂, Raymundo et al. (Raymundo et al., 2001) propusieron un mecanismo siguiendo un modelo cinético Eley-Rideal para explicar la oxidación de SO₂, primero siendo este adsorbido en la superficie y luego reaccionando con el O_{2(g)} para dar SO₃ adsorbido. Mochida et al. (Mochida et al., 2000) han propuesto que el O₂ se adsorbe reversiblemente en la superficie del carbón el cual luego oxida el SO₂ adsorbido. Todas estas propuestas de mecanismos se han basado principalmente en los resultados de las actividades de adsorción y en desorción del SO₂ por la técnica de DTP, sin embargo no hay una evidencia clara de la formación del complejo SO₃.

Los resultados encontrados en esta investigación para la adsorción de SO₂ sobre carbón activado (CA) dan evidencia de la formación del complejo SO₃ observado por XPS con una energía enlazante de 168.2 eV, este complejo se forma posiblemente por oxidación del SO₂ con un complejo oxigenado presente en la superficie del carbón. Para la muestra de carbón impregnado con cobre (Cu/CAD) se observó un aumento considerable de los complejos oxigenados lo que podría significar que el SO₂ esta siendo quimisorbido disociativamente sobre el catalizador y el oxígeno está siendo transferido a la superficie carbonosa. De los resultados del DTP podemos evidenciar la formación de dos tipos de complejos SO₃, uno débilmente adsorbido que desorbe como SO₂ aproximadamente a 180°C el cual es formado principalmente sobre el carbón activado y uno mas fuertemente adsorbido que desorbe a tem-

peraturas superiores de 300°C observado principalmente en el carbón impregnado con cobre, dejando un oxígeno sobre la superficie del carbón que luego desorbe como CO₂ o CO a temperaturas mas altas.

Para la adsorción de NO, los mecanismos propuestos en la literatura coinciden principalmente en la formación de un complejo NO₂ siempre y cuando el O₂ este presente en la mezcla gaseosa sugiriendo que los grupos oxigenados mejoran la adsorción del NO (Mochida et al., 1994; Mochida et al., 2000; Wilde et al., 2000). Estos estudios no presentan una evidencia clara de la formación de este complejo. García et al. (García et al., 2002) en un trabajo previo reportaron la formación de complejos N-piridínico (N-6) y -NO₂ por XPS durante la adsorción de NO a 100°C sobre un carbonizado de carbón, el complejo NO₂ se formó posiblemente por la quimisorción disociativa de NO en una superficie la cual posee complejos oxigenados.

En esta investigación se encontró que los complejos nitrogenados formados durante la adsorción de NO a 30°C sobre un carbón activado corresponden a complejos N-óxido de piridina (N-X) y nitrato (NO₃), este último formado posiblemente sobre la materia mineral. Para la muestra de carbón impregnado con cobre (Cu/CA) se observó un aumento considerable de los complejos oxigenados lo que podría significar que el NO esta siendo quimisorbido disociativamente sobre el catalizador y el oxígeno está siendo transferido a la superficie carbonosa. De los resultados del DTP podemos evidenciar la formación de tres tipos de complejos que desorben como NO, uno a baja temperatura correspondiente a NO débilmente adsorbido sobre la muestra impregnada con cobre, y para la muestra de carbón activado se observó principalmente un complejo mas fuertemente adsorbido y un hombro alrededor de los 400°C el cual pudiera corresponder a descomposición de los nitratos formados sobre la materia mineral.

Son muy pocos los trabajos publicados sobre la adsorción simultánea de NO y SO₂ y aún más escaso encontrar evidencia experimental de los complejos propuestos. Rubel y Stencel (Rubel et al., 1997) proponen que el NO_(ads) y SO_{2(ads)} son las especies que se forman durante la adsorción simultánea de estos gases. Qiang et al. (Qiang et al., 2005) proponen que durante la adsorción simultánea de NO/SO₂ se crea una nueva especie intermedia [(NO₂)(SO₃)]_(ads), sin embargo no presenta una evidencia experimental de la formación de este complejo. Davini (Davini, 1993) propone que el NO ayuda a crear o estabilizar óxidos básicos superficiales los cuales mejoran la adsorción del SO₂.

Durante esta investigación se encontró que durante la adsorción simultánea de NO/SO₂ se formaron los complejos nitrogenados N-X y N-5 siendo este último probablemente N-pirrólico debido a que no fue desorbido durante el DTP. En presencia de O₂ los complejos nitrogenados aumentaron drásticamente y se formaron los complejos N-pirrólico(N-5) y piridínico (N-6), los cuales favorecen la adsorción del SO₂ y están en acuerdo con lo reportado en la literatura (**Bagreev et al.**, 2002).

Con respecto a los complejos de azufre, tanto en la ausencia como en la presencia de O₂ se formó el complejo SO₃ en la superficie carbonosa, la especie activa del catalizador fue el CuO el cual reacciona fácilmente con el SO₂ y O₂ para formar sulfatos (**Mochida et al.**, 2000). Del análisis del DTP del carbón impregnado con cobre se observó la presencia de al menos tres complejos con diferentes estabildades térmicas, uno SO₃ débilmente adsorbido, otro SO₃ mas fuertemente adsorbido que desorbe aproximadamente a 420°C y otro alrededor de 580°C correspondiente a la descomposición de sulfatos formados posiblemente sobre la superficie del cobre.

Conclusiones

Durante la adsorción de NO sobre carbón activado se formaron los complejos N-X y NO₃.

El complejo SO₃ fue el único complejo observado durante la adsorción de SO₂. La cantidad de SO₂ desorbido fue mayor para el carbón activo impregnado con cobre.

Durante la adsorción simultánea de NO/SO₂ se presentó una disminución de los complejos nitrogenados debido a una inhibición por parte del SO₂ el cual compite por sitios activos. Sin embargo, la adsorción del SO₂ se favoreció con la presencia de las especies nitrogenadas. La cantidad de SO₂ desorbido fue mayor para el carbón impregnado con cobre.

La presencia del O₂ en la adsorción simultánea de NO/SO₂ tuvo un efecto sinérgico favoreciendo la formación del complejo SO₃ y complejos nitrogenados del tipo N-pirrólico y N-piridínico. La cantidad de SO₂ desorbido fue favorecida por la presencia del cobre como catalizador.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Banco de la República la financiación del proyecto No. 1867, a la Universidad de Antioquia por la financiación del programa de Sostenibilidad. D.L. agradece al CYTED y a la Universidad de Alicante, España, por la pasantía de investigación y R.B.

agradece a la universidad de Antioquia por el programa jóvenes investigadores.

Bibliografía

- Agency, U. S. E. P.** (2006). U.S. Environmental Protection Agency. www.epa.gov
- Bagreev, A., S. Bashkova and T. J. Bandosz.** (2002). Adsorption of SO₂ on activated carbons: the effect of nitrogen functionality and pore sizes. *Langmuir* **18**: 1257-1264.
- Bishop, M. and D. L. Ward** (1958). The direct determination of mineral matter in coal. *Fuel* **37**: 191-199.
- Boardman, R. D. and D. L. Smoot** (1993). Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use. Amsterdam, Elsevier Science Publishers.
- Das, A. K., G. B. Marin, D. Constales and G. S. Yablonsky** (2002). Effect of surface nonuniformity on the kinetics of simultaneous adsorption of SO₂-NO_x over Na-g-Al₂O₃ sorbent: a coverage-dependent stoichiometry. *Chemical Engineering Science* **57**: 1909-1922.
- Davini, P.** (1993). Adsorption and desorption of sulphur dioxide from simulated flue gas on active carbon: The effect of the ash content. *Carbon* **31**(1): 47-51.
- Davini, P.** (2001). The effect of certain metallic derivates on the adsorption of sulphur dioxide on active carbon. *Carbon* **39**: 419-424.
- Davini, P.** (2001). SO₂ and NO_x adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivatives. *Carbon* **39**: 2173-2179.
- Farrauto, R. J. and C. H. Bartholomew** (1997). Fundamentals of industrial catalytic processes. London, Blakie Academic & Professional.
- Galtayries, A., C. Cousi, S. Zanna and P. Marcus** (2004). SO₂ adsorption at room temperature on Ni(111) surface studied by XPS. *Surface and Interface Analysis* **36**(8): 997-1000.
- García, P., F. Coloma, C. S. M. d. Lecea and F. Mondragón** (2002). Nitrogen complexes formation during NO-C reaction at low temperature in presence of O₂ and H₂O. *Fuel Processing Technology* **77-78**: 255-259.
- García, P., J. F. Espinal, C. S. M. d. Lecea and F. Mondragón** (2004). Experimental characterization and molecular simulation of nitrogen complexes formed upon NO-char reaction at 270 °C in the presence of H₂O and O₂. *Carbon* **42**: 1507-1515.
- Gilot, P., M. Guyon and B. R. Stanmore** (1997). A review of NOx reduction on zeolitic catalysts under diesel exhaust conditions. *Fuel* **76**(6): 507-515.
- Hong, I., H. Jiang, Y.-D. Park, J.-Y. Kim and B.-H. Ha** (2002). Metal dispersed activated carbon fibers and their application for removal of SOx. *Chemical Physics Letters* **366**: 572-577.
- Izquierdo, M. T., B. Rubio, M. J. Lázaro and R. Moliner.** (2001). Eliminación de SO₂ y NOx mediante catalizadores carbonosos procedentes de carbones de bajo rango. Instituto de Carboquímica (CSIC). 97-102.

- Jackson, G. J., S. M. Driver, D. P. Woodruff, N. Abrams, R. G. Jones, M. T. Butterfield, M. D. Crapper, B. C. C. Cowie and V. Formoso** (2000). A structural study of the interaction of SO₂ with Cu(111). *Surface Science* **459**: 234-244.
- Kikuyama, S., A. Miura, R. Kikuchi, T. Takeguchi and K. Eguchi** (2004). SO_x sorption-desorption characteristics by ZrO₂-based mixed oxides. *Applied Catalysis* **259**: 191-197.
- Krijnsen, H.** (2000). *Advanced Control of NO_x*. Chemistry. Delf, Delf University: 189-192.
- Li, X. and V. E. Henrich** (1993). Reaction of SO₂ with stoichiometric and defective NiO(100) surfaces. *Physical Review B* **48**(23): 17486-17492.
- Lizzio, A. A. and J. A. DeBarr** (1996). Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char. *Fuel* **75**(13): 1515-1522.
- Lu, H., E. Janin, M. E. Dávila, C. M. Pradier and M. Giithelid** (1998). Adsorption of SO₂ on Cu(100) and Cu(100)-c(2 x 2)-O surfaces studied with photoelectron spectroscopy. *Vacuum* **49**(3): 171-174.
- Ma, J., Z. Liu, S. Liu and Z. Zhu** (2003). A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO₂ adsorption at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental* **45**: 301-309.
- Mochida, I., S. Kawano, S. Kisamori, H. Fujitsu and T. Maeda** (1994). Reduction of low concentration NO with NH₃ over pitch based active carbon fiber in humid air at ambient temperature. *Carbon* **32**(1): 175-177.
- Mochida, I., Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa and A. Yasutake** (2000). Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon* **38**: 227-239.
- Pârvulescu, V. I., S. Boghosian, V. Pârvulescu, S. M. Jung and P. Grange** (2003). Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over mesoporous V₂O₅-TiO₂-SiO₂ catalysts. *Catalysis* **217**(1): 172-185.
- Py, X., C. Roizard and N. Midoux** (1995). Kinetics of sulfur dioxide oxidation in slurries of activated carbon and concentrated sulfuric acid. *Chemical Engineering Science* **50**(13): 2069-2079.
- Qiang, T., Z. Zhigang, Z. Wenpei and C. Zidong** (2005). SO₂ and NO selective adsorption properties of coal-based activated carbons. *Fuel* **84**: 461-465.
- Radovic, L. R. and F. Rodriguez-Reinoso** (1997). *Chem. Phys. Carbon*. **25**: 243.
- Raymundo, E. P., D. C. Amorós and A. L. Solano** (2001). Temperature Programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibres. *Carbon* **39**: 231-242.
- Rodriguez, J. A., P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi and K. Nakamura** (2003). Adsorption and decomposition of SO₂ on TiC(0 0 1): An experimental and theoretical study. *Surface Science* **543**: L675-L682.
- Rubel, A. M. and J. M. Stencel** (1997). The effect of low concentration SO₂ on the adsorption of NO from gas over activated carbon. *Fuel* **76**: 521-526.
- Sellers, H. and E. Shustorovich** (1996). Chemistry of sulfur oxides on transition metal surfaces: a bond order conservation-Morse potential modeling perspective. *Surface Science* **356** (1996) 209-221 **356**: 209-221.
- Shirahma, N., S. H. Moon, K. H. Choi, T. Enjoji, S. Kawano and Y. Korai** (2002). Mechanistic study on adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon fibers. *Carbon* **40**: 2605-2611.
- Suzuki, T., T. Kyotani and A. Tomita** (1994). Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen. *Ind. Eng. Chem. Res* **33**(11): 2840-2845.
- Tomita, A.** (2001). Suppression of nitrogen oxides emission by carbonaceous reductants. *Fuel Processing Technology* **71**: 53-70.
- Tseng, H.-H. and M.-Y. Wey** (2004). Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts. *Carbon* **42**: 2269-2278.
- Tseng, H.-H., M.-Y. Wey and C.-H. Fu** (2003). Carbon materials as catalyst supports for SO₂ oxidation: catalytic activity of CuO-AC. *Carbon* **41**: 139-149.
- Wilde, J. D. and G. B. Marin** (2000). Investigation of simultaneous adsorption of SO₂ and NO_x on Na-g-alumina with transient techniques. *Catalysis Today* **62**: 319-328.
- Zhang, W., H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi and M. Iwamoto** (1992). Adsorption-desorption Properties of Nitrogen Monoxide on Metal Ion-exchanged Zeolites. *Chemistry Letters* **21**(5): 851.
- Zhang, W., H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi and M. Iwamoto** (1993). Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption. *Langmuir* **9**: 2337-2332.

Recibido: abril 13 de 2007

Aceptado para su publicación: febrero 28 de 2008