

DETERMINACIÓN DE ENERGÍAS DE DESORCIÓN DE SO₂ EN MATERIALES CARBONOSOS DURANTE PROCESOS NO ISOTÉRMICOS

DETERMINATION OF SO₂ DESORPTION ENERGIES ON CARBONACEOUS MATERIALS DURING NON-ISOTHERMAL PROCESSES

ALEXANDER SANTAMARÍA

Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, aisp04@matematicas.udea.edu.co

FANOR MONDRAGÓN

Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, fmondra@carios.udea.edu.co

JHON FERNÁNDEZ

Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, jfernán@quimbaya.udea.edu.co

WILSON RUÍZ

Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, w.a.ruiz@quimbaya.udea.edu.co

DIANA LÓPEZ

Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, diana_lopez@yahoo.com

Recibido para revisar septiembre 16 de 2009, aceptado marzo 4 de 2010, versión final mayo 2 de 2010

RESUMEN: Este artículo presenta la aplicación de un modelo matemático que permite determinar la energía de desorción de complejos superficiales tipo SO₂ en materiales carbonosos sometidos a procesos de desorción a temperatura programada (DTP). El modelo tiene la ventaja de que la función de distribución de energías puede ser calculada directamente a partir de los datos experimentales y puede ser ajustado a cualquier tipo de adsorbato y experimento de desorción a temperatura programada (DTP).

PALABRAS CLAVE: Energía de desorción, fibras de carbono, SO₂, carbón activado, DTP

ABSTRACT: This paper presents the application of a mathematical model that allows the calculation of SO₂ desorption energy from carbon surface complexes during processes of temperature program desorption (TPD). The model has the advantage that the energy distribution function can be calculated directly from the experimental data and can be adjusted to any type of adsorbate and any experiment to temperature program desorption (TPD).

KEYWORDS: Energy desorption, activated carbon fibers, SO₂, activated carbon, DPT

1. INTRODUCCIÓN

La energía de interacción de la molécula de adsorbato con la superficie de un material, puede ser evaluada midiendo la variación local de la temperatura o midiendo el calor de desorción causado por la ruptura del enlace de la especie

adsorbida en la superficie [1,2]. Este último proceso implica que para cada sistema adsorbato-adsorbente existe una temperatura a la cual la velocidad de desorción es máxima, hecho que puede ser usado para estimar la energía de activación de desorción (Ed) de las especies retenidas en la superficie de un material por

medio de la técnica de DTP. Este método es particularmente útil para moléculas que no sufren transformaciones químicas en la superficie y por lo tanto se adsorben reversiblemente [3, 4, 5, 6, 7].

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es determinar la energía de activación para la desorción del SO₂ retenido en una matriz carbonosa usando como modelo la función de distribución de energías propuesta por Du et al [8, 9].

2. FORMULACIÓN DEL MODELO

Este modelo fue inicialmente formulado por Du et al [8, 9], para determinar energías de activación de desorción de CO en función del tiempo durante la oxidación del hollín. A pesar de que los complejos (SO₂)-(carbonizado) y las reacciones elementales por las cuales ocurre la desorción de SO₂ son diferentes, en este artículo se evalúa la validez del mismo modelo para determinar las energías de activación para la desorción de SO₂ en sistemas carbonosos tales como una fibra de carbón activado comercial (FCA) y un carbón activado de Amagá (CA). En un experimento típico de DTP, usualmente se utiliza un espectrómetro de masas para monitorear los productos de desorción. El resultado, que es también llamado perfil de DTP, es una gráfica de la velocidad de desorción de las especies previamente adsorbidas en el material como una función de la temperatura del sistema.

La Figura 1 presenta como ilustración el perfil de DTP para el SO₂ retenido en un carbón activado, el cual presenta un amplio rango de temperaturas de desorción (150-550 °C), lo que a su vez implica la existencia de un amplio rango de energías de desorción y una gran diversidad de sitios activos.

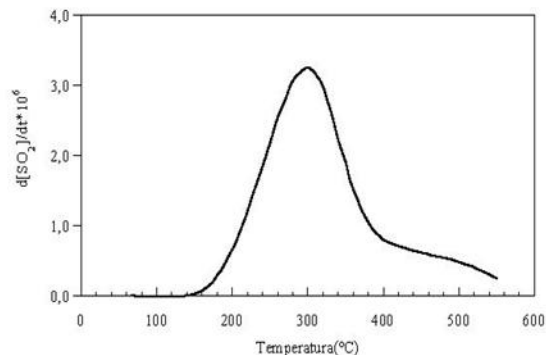


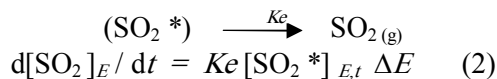
Figura 1. Perfil de DTP para el SO₂ en un carbón activado

Figure 1. TPD profile for SO₂ on activated carbon

Este resultado sugiere que cada uno de los complejos de (SO₂*) formados sobre la superficie carbonosa presenta una marcada diferencia en la energía de activación. Para describir el rango de energías de activación, es útil introducir una función de distribución de energía $f(E)$ de tal manera que $f(E) \Delta E$ denote la fracción poblacional de complejos (SO₂ *) con una energía de activación para la desorción entre E y $E + \Delta E$, de tal forma que, la integración de $f(E)$ en todo el rango de energías debe ser igual a la unidad, Ecuación (1).

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E) dE = 1 \quad (1)$$

Una vez planteada la distribución de energías de activación, podemos suponer que la descomposición térmica global que ocurre sobre la superficie del carbón, corresponde a un gran número de reacciones paralelas independientes cada una con su propia energía de activación y que producen el mismo producto, SO₂ [9]. Para cada energía de activación se asume que la velocidad de desorción de SO₂ es proporcional a la cantidad de complejos que permanece sin desorber; Ecuación (2).



Donde K_e es la constante de velocidad (1/min); $[\text{SO}_2 \text{ *)}_{E,t} \Delta E$, es el número de complejos (SO₂*)

que permanecen sobre la superficie del carbón con una energía de activación entre E y $E + \Delta E$ a un tiempo t (min.) y $[SO_2]_E$ es la cantidad de SO_2 desorbido a partir de los complejos (SO_2^*) con energías de activación entre E y $E + \Delta E$. Expresando la Ecuación (2) en función de todo el rango de energías posibles, es decir entre $-\infty$ y $+\infty$ se obtiene:

$$d[SO_2] / dt = \int_{-\infty}^{\infty} K_e [SO_2^*]_{E,t} dE \quad (3)$$

2.1. Modelo de du aplicado a la desorción de SO_2

Los principios que gobiernan la evolución del SO_2 durante los experimentos de DTP son: la conservación de la masa y la ecuación de velocidad para la generación de SO_2 . La primera condición implica que el SO_2 producido es igual a la diferencia entre los complejos de (SO_2^*) totales iniciales y los complejos de (SO_2^*) que permanecen sobre la superficie. Por lo tanto, el SO_2 producido se puede representar como:

$$[SO_2] = [SO_2^*]_{total} - \int_{-\infty}^{\infty} [SO_2^*]_{E,t} dE \quad (4)$$

Tomando la derivada de (4) con respecto a (t) se tiene:

$$d[SO_2]/dt = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial [SO_2^*]_{E,t}}{\partial t} dE \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones (3) y (5) y resolviendo para todo el rango de energías posibles se tiene que:

$$\partial [SO_2^*]_{E,t} / \partial t + K_e [SO_2^*]_{E,t} = 0 \quad (6)$$

para todo E

Separando variables, integrando de 0 a t y asumiendo que K_e , es de la forma de Arrhenius

Obtenemos: $[SO_2^*]_{E,t} = [SO_2^*]_{total} f(E) \exp(-\int_0^t K_o \exp(-E/RT) dt)$ (7)

Para la solución de la ecuación anterior definimos una función $g(E, t)$ tal que:

$$g(E,t) = \exp[-\int_0^t K_o \exp(-E/RT(\xi)) d\xi] \quad (8)$$

Donde ξ es una variable ficticia correspondiente al tiempo en la integral.

Reemplazando (8) en (7) y este resultado reemplazándolo en la ecuación (4) se obtiene:

$$[SO_2] = [SO_2^*]_{total} (1 - \int_{-\infty}^{\infty} f(E)g(E,t)dE) \quad (9)$$

La presencia de $f(E)$ y $g(E,t)$ en la integral complica el desarrollo matemático de la misma, por lo tanto es necesario realizar una aproximación. De acuerdo con Du et al. [8, 9], un análisis detallado de $g(E,t)$, ecuación (8), muestra que esta función tiene un comportamiento particular dado que el factor pre-exponencial K_o es usualmente muy grande ($> 10^{10}$ / min.). Por lo tanto, el valor de $g(E,t)$ incrementa de 0 a 1 en un rango muy pequeño de energías de activación, ΔE , (Figura 2).

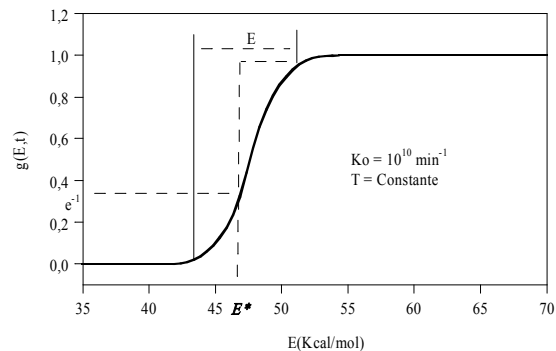


Figura 2. Grafica de la función $g(E,t)$ con respecto a E para $ko = 1.0 \times 10^{10}$

Figure 2. Plot of $g(E,t)$ versus E for $ko = 1.0 \times 10^{10}$

El cambio drástico en la pendiente sugiere que $g(E,t)$ se puede aproximar a una función paso, cuyo salto se identifica como una energía crítica de activación E^* . En otras palabras, la aproximación de la función paso para $g(E,t)$ en la integral puede ser escrita como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E) g(E,t) dE \approx \int_{E^*}^{\infty} f(E) dE \quad (10)$$

La validez del criterio de aproximación de $g(E^*, t)$ como función de paso, ecuación (10), se discute en la referencia [8, 9]. Tal que el criterio de aproximación para la función de paso podría ser:

$$2\delta > \Delta E \quad \text{o} \quad \frac{\delta}{1.36RT} > 1 \quad (11)$$

Esto implica que el modelo puede introducir un pequeño error si el criterio de $(\delta/1.36RT) > 1$.

Aplicando la aproximación de la función paso para $g(E, t)$ podemos escribir:

$$[\text{SO}_2] \cong [\text{SO}_2^*]_{\text{total}} \left(1 - \int_{E^*}^{\infty} f(E) dE\right) \quad (12)$$

El significado físico de (12) nos dice que los complejos (SO_2^*) con una energía de activación por debajo de E^* son muy activos en un experimento de DTP y por lo tanto desorben rápidamente como SO_2 , mientras aquellos complejos con energías de activación por encima de E^* son más estables y son observables en un experimento de DTP.

Tomando la derivada a la ecuación (12) con respecto a (t) tenemos:

$$d[\text{SO}_2]/dt = [\text{SO}_2^*]_{\text{total}} \frac{dE^*}{dt} f(E^*) \quad (13)$$

Las cantidades $d[\text{SO}_2]/dt$ y $[\text{SO}_2^*]_{\text{total}}$ son medidas durante los experimentos de DTP. La función de distribución se determina a partir de la ecuación (13) utilizando los valores de E^* y dE^*/dt obtenidos de los datos experimentales.

El cálculo de E^* se lleva a cabo a través de la ecuación (14)

$$E^*/RT(t) = a - \ln(a) + \ln(a)/a + \ln(a) [\ln(a) - 2] / 2a^2 \quad \text{para } 0 \leq t \leq t_f \quad (14)$$

Donde $a = \ln[K\alpha(T(t)/T(t))]$, término que incluye la velocidad de calentamiento $T'(t) = dT(t)/dt$.

Seguidamente, el cálculo de dE^*/dt se realiza a través de la ecuación (15).

$$\frac{dE^*}{dt} \approx E^* \frac{T'(t)}{T(t)} \quad \text{para } 0 \leq t \leq t_f \quad (15)$$

Sustituyendo el valor de E^* y dE^*/dt en la ecuación (13) podemos calcular la función de distribución de energías de activación para la desorción de SO_2 acorde a:

$$f(E^*) = \frac{1}{[\text{SO}_2]_{\text{tot}}} \frac{d[\text{SO}_2^*]/dt}{dE^*/dt} \quad (16)$$

Una descripción detallada del desarrollo matemático de estas ecuaciones, lo cual no hace parte del presente artículo, podrá ser encontrada en las referencias [8,9]

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Modelo de prueba

El procedimiento de prueba consiste en tres etapas: **1)** Realizar experimentos de DTP para los materiales carbonosos a evaluar (carbón activado, CA y fibras de carbón activado, FCA). **2)** Determinar $T(t)$, $d[\text{SO}_2]/dt$ y la cantidad inicial de SO_2 adsorbido en la superficie, luego se calcular E^* , dE^*/dt y $f(E^*)$ acorde a las ecuaciones (14), (15) y (16) y **3)** Calcular la desviación estándar y evaluar si el criterio de la ecuación (11) se satisface.

3.2. Experimentos de adsorción y desorción de SO_2

Los experimentos de adsorción/desorción de SO_2 fueron realizados sobre dos materiales carbonosos; a) fibra de carbón activado (FCA) base fenol formaldehído, la cual fue suministrada por la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Gunma Japón y b) Carbón activado (CA) de Amagá, el cual fue carbonizado a 900°C y activado a la misma temperatura con vapor de agua durante 1h.

Cada material fue empacado en un reactor de cuarzo de 80 cm de largo y 13 mm de D.I. y luego colocado en un horno eléctrico dispuesto de forma vertical. En un experimento típico se colocó aproximadamente 0.5 g de muestra (FCA y/o CA) en el reactor. La muestra se precalentó

a 400°C en atmósfera inerte de N₂ durante 30 min, con el fin de eliminar la humedad de estos materiales. Posteriormente se dejó enfriar hasta 80°C, temperatura a la cual se realizó la adsorción de SO₂ haciendo pasar una corriente gaseosa que contenía 2000 ppm SO₂, 5% O₂, 10 % de H₂O_(v) y balance N₂, durante 1 hora y a un flujo total de 100 ml/min. Vale la pena mencionar que bajo las condiciones experimentales usadas en este trabajo no se observó el fenómeno de fisiorción, por lo tanto, la incorporación de SO₂ corresponde solamente a especies quimisorbidas. Después de la adsorción se purgó el sistema durante 20 min con N₂, para evacuar los gases que no se adsorbieron en el material e inmediatamente se procedió a realizar los experimentos de desorción a temperatura programada en atmósfera inerte. En este caso, el tratamiento comenzó desde $T_i = 80^\circ\text{C}$ (temperatura de adsorción) hasta $T_f = 700^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los gases a la salida del reactor fueron continuamente monitoreados utilizando un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo.

La cantidad inicial de SO₂ retenido en las muestras carbonosas fue evaluada durante la desorción a temperatura programada, en donde el SO₂ liberado se hizo burbujear a través de una solución de H₂O₂ al 10 % y el H₂SO₄ (ac) producido se determinó volumétricamente con una solución estándar de NaOH 0,05 M.

Los valores de $\mathcal{I}(t)$, $d[\text{SO}_2]/dt$, fueron obtenidos directamente de los datos de DTP. Mientras que E^* , dE^*/dt y $\mathcal{I}(E)$ fueron determinados a partir de las ecuaciones (14), (15) y (16) utilizando una hoja de cálculo. El factor pre-exponencial ($K_0 = 10^{14}$) fue introducido como un parámetro debido a que experimentalmente es muy difícil de determinarlo [2-4]. Sin embargo, existen evidencias experimentales que muestran que para reacciones de primer orden, el valor de K_0 cae en el rango de $10^{14} - 3 \cdot 10^{15}/\text{min}$. Algunos autores afirman, que el valor de K_0 podría ser del orden de la frecuencia vibracional de sólidos ($5 \cdot 10^{14} - 1.5 \cdot 10^{16}/\text{min}$). La frecuencia vibracional del diamante por ejemplo es alrededor de $1.5 \cdot 10^{16}$ y puede ser considerado como el límite superior de K_0 para materiales de carbono.

Con el propósito de verificar si se formaron complejos superficiales de SO₂ después de la adsorción, la muestra de carbón activado (CA) fue analizada por Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para identificar los complejos de azufre 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.

4. DISCUSIÓN

La Figura 3 presenta los perfiles de distribución de energías de activación, $\mathcal{I}(E)$, para la desorción de SO₂ en el carbón activado de Amagá y la fibra de carbón activado comercial.

En el gráfico se puede apreciar que la energía de activación para la desorción de SO₂ en ambos materiales tienen una forma gaussiana centrada alrededor de 23 kcal/mol, la cual es atribuida al SO₂ adsorbido químicamente y que está de acuerdo con los resultados reportados por Raymundo et al. [11], quienes reportan energías de desorción de SO₂ cercanas a las 19.4 kcal/mol.

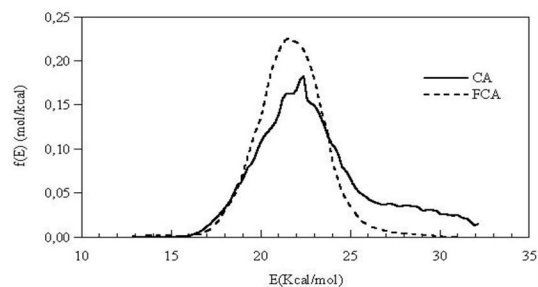


Figura 3. Distribución de energías de activación para la desorción de SO₂ en FCA y CA

Figure 3. Activation energy distribution for SO₂ desorption on FCA and CA

También se puede notar que el rango de energías de desorción es mucho más amplio para el carbón activado, el cual se extiende hasta 30 kcal/mol, mientras que para la FCA el rango solo llega hasta 25 kcal/mol. Lo anterior indica que en la superficie carbonosa de estos materiales se están formando complejos de SO₂ con diferentes energías de enlace que van a depender en gran

parte del ambiente químico circundante, el cual puede estar determinado por el grado de desorden como también por un efecto de la materia mineral.

Resultados obtenidos por TGA (Tabla 1) indican que el CA presentó un mayor contenido de cenizas, que de acuerdo a un estudio previo [12], son de carácter alcalino, lo que favorece el proceso de adsorción del SO₂ y explica en parte el amplio rango de desorción observado. Por su parte, los resultados de área superficial (Tabla 2) mostraron que el FCA tiene mayor área microporosa (DR) que el CA, sin embargo en términos relativos ambos materiales presentan capacidades de adsorción similar. Lo que fortalece la suposición del efecto de la materia mineral en la capacidad de adsorción del CA.

Tabla 1. Análisis próximo de los materiales carbonosos

Table 1. proximal analysis of carbonaceous material

Muestra	%Volátiles	%Cfijo	%Cenizas
CA	3.3	90.5	6.2
FCA	7.5	91.6	0.9

Tabla 2. Área superficial de material carbonosos

Table 2. Surface area of carbonaceous material

Muestra	DR(m ² /g)	Vm(cm ³ /g)	Dm(Å)
CA	520.0	0.36	12.7
FCA	1125.0	0.61	10.1

Por otro lado, la distribución de energías de desorción de SO₂ para la FCA es mucho mayor comparado con el CA de Amagá, esto se debe a que la función de distribución, $f(E)$, es inversamente proporcional a la concentración de complejos de SO₂ iniciales en la superficie carbonosa. Este comportamiento sugiere, en principio, que el CA tiene mayor cantidad de sitios activos aptos para la adsorción de SO₂ y por ende mayor cantidad de complejos de SO₂ formados sobre la superficie.

La formación de estos complejos superficiales se puede verificar mediante un análisis XPS realizado después de la adsorción de SO₂. La Figura 4 presenta el espectro XPS de la muestra de carbón activado (CA) en el nivel S2p después de la adsorción de SO₂. La deconvolución de la superficies carbonosas puede ser utilizado para evaluar la desorción de SO₂ de materiales carbonosos tales como fibras de carbono y

señal principal presenta dos contribuciones, un doblete correspondiente a los niveles S2p_{3/2} y S2p_{1/2} indicando un acoplamiento spin-orbital con una relación de intensidad de 2:1. La señal mas intensa (S2p_{3/2}) aparece con una energía de enlazamiento de 168.2 eV, característica de un átomo de azufre rodeado de tres átomos de oxígeno (tipo sulfito). Este resultado es interesante, porque su presencia explica la evolución a H₂SO₄ una vez que se lava la superficie con agua.

Finalmente, las distribuciones de energías obtenidas para los materiales en este estudio satisfacen el criterio de la aproximación de función de paso establecido aquí ($\delta/(1.36RT) > 1$). Donde T es la temperatura máxima de desorción que en este caso es de 573K (ver Figura 1), los valores de la media y la desviación estándar para el carbón activado de Amagá y la FCA son (22.43, $\delta=5.85$) y (22.94, $\delta= 5.69$) respectivamente.

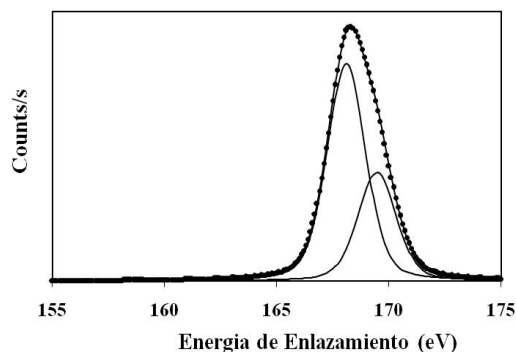


Figura 4. Espectro S2p después de la adsorción de SO₂ sobre la muestra de carbón activado

Figure 4. S2p spectrum after SO₂ adsorption on activated carbon

Por lo tanto teniendo en cuenta lo anterior podemos corroborar que dicho criterio es válido. Esta técnica podría fallar si la energía de distribución es muy estrecha.

5. CONCLUSIONES

El modelo desarrollado por Du et al. para el cálculo de las energías de desorción de CO de carbones activos. Las distribuciones de energías de activación para la desorción de SO₂ en ambos materiales tienen una forma gaussiana centradas

a un valor promedio de energía de 22.65 Kcal/mol con una desviación estándar de 5.80.

La aproximación de $g(E)$ a una función paso empleada para determinar distribuciones de energías de activación da buena exactitud siempre y cuando se satisfaga el criterio establecido. La técnica podría no ser apropiada si la distribución de energía de activación es muy estrecha.

Por otra parte la energía de activación promedia para la desorción de SO_2 obtenida para ambos materiales esta de acuerdo con los resultados reportados por Raymundo et al. quienes sugieren que tal energía corresponde a la especie de SO_2 adsorbida químicamente como SO_3 , lo cual fue corroborado por XPS.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia la financiación del programa Sostenibilidad 2009-2010 y al Banco de la República por la financiación del proyecto No 1867. Igualmente, agradecemos a la Universidad de Gunma Japon por las muestras de fibra de carbón suministradas. A.S. agradece a Colciencias y la Universidad de Antioquia por la beca doctoral.

REFERENCIAS

- [1] MENÉNDEZ, J.A. "On the modification and characterization of chemical surface properties of active carbon: Microcalorimetric, Electrochemical and Thermal Desorption Probes". *Langmuir*. Vol. 13. 1997. pp. 3414-3421.
- [2] REDHEAD, P. "Thermal desorption of gases". *Vacuum*. 1963. pp. 203.
- [3] GARCÍA, P., MONDRAGÓN, F., MOLINA, A. "Desorption activation energy distribution function of nitric oxide chemisorbed on carbonaceous materials at 373 K". *Carbon*. Vol. 43. 2005. pp. 1445-1452.
- [4] FENG, B.O., JENSEN, A., BHATIA, S.K. AND DAM-JOHANSEN, K. "Activation energy distribution of thermal annealing of a bituminous coal". *Energy & Fuels*. Vol. 17. 2003. pp. 399-404
- [5] MIURA, K. AND MAKI, T. "A simple method for estimating $f(E)$ and $K_0(E)$ in distributed activation energy model". *Energy and Fuels*. Vol. 12. 1998. pp. 864-869.
- [6] MIURA, K. "A New and Simple Method to Estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data". *Energy and Fuels*. Vol. 9. 1995. pp. 302-307.
- [7] MIURA, K. AND SILVESTON P.L. "Analysis of gas-solid reactions by using a temperature-programmed reaction technique". *Energy and Fuels*. Vol. 3. 1989. pp. 243-249.
- [8] DU, Z., SAROFIM, A.F. AND LONGWELL, J.P. "Activation energy distribution in temperature-programmed desorption: Modeling and application to the soot-oxygen system". *Energy and Fuels*. Vol. 4. 1990. pp. 296-302.
- [9] DU Z., SAROFIM, A.F. AND LONGWELL, J.P. "Kinetic modeling of carbon oxidation" Thesis (Sc. D.)--Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering, 1990.
- [10] BENDER, C.M. AND ORSZAG. S.A. *Advanced Mathematical Methods For Scientists and Engineers*. New York. McGraw-Hill. 1978. pp. 265.
- [11] RAYMUNDO, E. Factores que controlan la eliminación de SO_2 por fibras de carbón activado y carbones activado. Estudio del mecanismo de oxidación de SO_2 [PhD Tesis] Alicante, España.: Universidad de Alicante 2000.
- [12] OROZCO, V.H. Influencia de la materia mineral contenida en carbones activados para el atrapamiento del SO_2 [T. Pregrado]. Medellín, Colombia: Universidad de Antioquia, 2004.