

Estudio de la oxidación de SO₂ a SO₃ con catalizadores basados en vanadio. Aplicación a motores marinos diésel de dos tiempos

Juan Manuel Colom¹, Peter Glarborg², Jakob Munkholt²

¹ Grupo de procesos termoquímicos (GPT)

² Technical University of Denmark (DTU)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762707, e-mail: 610441@unizar.es

Abstract

Los grandes barcos utilizan generalmente motores diésel de dos tiempos, funcionan con fuelóleo pesado, que contiene grandes cantidades de azufre y vanadio. Por ello, es posible que se de lugar a la formación de ácido sulfúrico y que lleve a la llamada corrosión fría. Este trabajo pretende determinar la influencia de la presencia de vanadio sobre la conversión de SO₂ y, por tanto, sobre la corrosión fría.

Introducción

La quema de combustibles con contenido en azufre lleva a la formación de óxidos de azufre, principalmente SO₂ y SO₃. La presencia de SO₃ en sistemas de combustión causa la formación de ácido sulfúrico, el cual puede condensar y corroer las partes metálicas a temperaturas por debajo de su punto de rocío [1]. A pesar de la importancia del SO₃, hay pocas publicaciones sobre la oxidación de SO₂ en condiciones relevantes para la combustión y procesos industriales a altas temperaturas. Por el momento, la oxidación de SO₂ a SO₃ tiene una secuencia de reacciones en fase gas bien establecidas [2,3]. Sin embargo, los fuelóleos pesados contienen gran cantidad de vanadio, y éste es conocido por catalizar la oxidación de SO₂ a SO₃, como es el caso del proceso de producción de ácido sulfúrico.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la importancia de la oxidación homogénea y heterogénea (catalizada con óxidos de vanadio) de SO₂ a SO₃ a través de la realización experimentos y de modelado cinético.

La cinética de la oxidación catalítica de SO₂ se estudió en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Para asegurar condiciones de flujo pistón en el lecho, de acuerdo con bibliografía, las dimensiones tienen que ser: el ratio de la longitud de

lecho entre diámetro de partícula (Lr/dp)≥50 y, el ratio del diámetro interno del reactor entre diámetro de partícula (d/dp)≥10. En el presente trabajo se utilizó Lr/dp y d/dp de 50 y 17 respectivamente.

Las partículas de vanadio se produjeron en un pirolizador de spray en llama, el cual permite la formación de nanopartículas inyectando en spray una disolución combustible de sales organometálicas en la llama. Con este dispositivo, se pueden producir óxidos catalíticamente activos con un método similar al que ocurría en el motor dando lugar a la formación de especies catalíticas. Se sintetizaron partículas con distintas composiciones de vanadio-sodio (Tabla 1), ya que este último está presente en la cámara de combustión y se sabe que aumenta la actividad del sólido [4], atendiendo a composiciones de acuerdo a las partículas recolectadas en los gases de escape de un motor marino de dos tiempos. En el lecho fijo se mezclaron con una cantidad igual (0,25g) de partículas de sílice (de 150-200 μm) para mejorar las condiciones del lecho.

Los resultados de los experimentos (Fig. 1) se usaron para determinar la ecuación de velocidad de la reacción catalítica. De acuerdo con el modelo:

$$-r_{SO_2} = k \cdot P_{SO_2} \cdot (1 - \beta)$$

Se realizó una regresión no lineal variando los parámetros cinéticos (energía de activación “Ea” y factor preexponencial “A”) y obteniendo aquellos valores que mejor ajustaban los datos experimentales (Tabla 1). Los datos experimentales de las partículas catalíticas que mejor ajustaban con el modelo fue el V/Na: 4/1 (Figura 2). Esta ecuación de velocidad se usó para evaluar de forma sencilla la cantidad de SO₃ formado por vía heterogénea en un motor y se comparó entonces con la oxidación homogénea determinada mediante el set de reacciones descrito en [3] usando el software Chemkin-II.

Conclusiones

Se ha estudiado la reacción de oxidación de SO_2 a SO_3 en un reactor de lecho fijo con diferentes composiciones de partículas de vanadio-sodio a presión atmosférica. En un intervalo de temperatura de 300-600 °C, el caudal de entrada al reactor era de 160 mL/min con una concentración de 1400 ppm de SO_2 , 10% de O_2 y el resto nitrógeno. Se usaron 0,25 gramos de partículas en el lecho.

Se ha propuesto un modelo para la conversión de SO_2 a SO_3 que ajusta bien los datos experimentales. Los parámetros cinéticos obtenidos se han utilizado para calcular la cantidad de SO_3 producida en unas condiciones determinadas de la cámara de combustión de un motor de barco de dos tiempos. Los resultados se han comparado con la simulación (en Chemkin-II) de la oxidación en fase gas de SO_2 a SO_3 . La comparación ha mostrado que la reacción de oxidación está gobernada por la fase gas (Figura 3). Cabe destacar que éstos son los primeros estudios en cuanto a la importancia de especies

catalíticas en la producción de óxidos de azufre en motores.

Referencias

- [1]. CULLIS, C.F. and MULCAHY, M.F.R. The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds. *Combustion and Flame*. 1972, 18(2), 225–292.
- [2]. ALZUETA, M.U., BILBAO, R. and GLARBORG, P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO_2 . *Combustion and Flame*. 2001, 127(4), 2234-2251.
- [3]. HINDIYARTI L., GLARBORG, P. and MARSHALL, P. Reactions of SO_3 with the O/H radical pool under combustion conditions. *Journal of Physical Chemistry A*. 2007, 111, 3984-3991.
- [4]. LYYRÄNEN, J. *Particle formation, deposition, and particle induced corrosion in large-scale medium-speed diesel engines*. Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland, 2006.

Tabla 1. Composiciones, áreas y parámetros cinéticos de la oxidación para los catalizadores utilizados.

Catalizador [m/m]	Área [m ² /g]	Ea [kJ/mol]	A [mol/(s·g·bar)]
V/Na: 4/1	91,2	69,53	20,6
V/Na: 8/1	87,6	67,3	14,48
V/Na: 15/1	153,0	57,84	2,96
V 100%	155,1	47,91	0,17

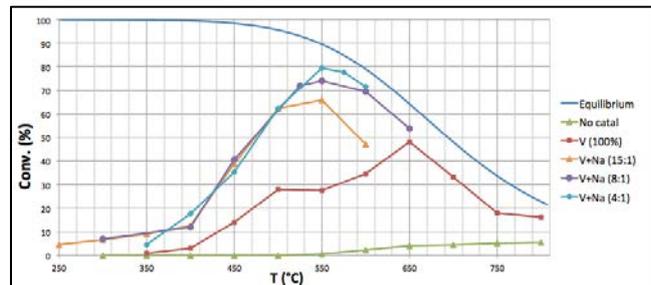


Figura 1. Conversión de SO_2 sobre catalizadores de V-Na a diferentes temperaturas

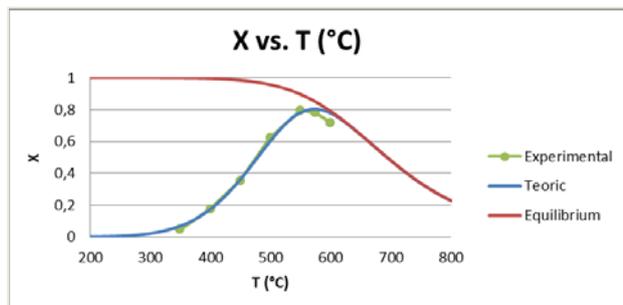


Figura 2. Ajuste del modelo cinético al catalizador V/Na: 4/1

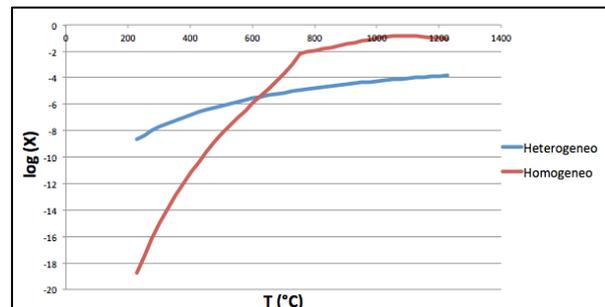


Figura 3. Comparación entre oxidaciones homogénea y heterogénea de SO_2 . Log de la conversión vs. temperatura.