

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES UTILIZANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS DE ALUMINIO.**

Tutor Académico: Prof. Johnny Vásquez

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
de Ingeniero Químico  
Por los Brs. Botto F. Pablo,  
Iglesias B. Raúl

Caracas, Mayo 2004

Caracas Mayo 2004

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Pablo Botto F. y Raúl Iglesias B., titulado:

**“ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES  
UTILIZANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS DE ALUMINIO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hagan solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

---

Prof. José Papa  
Jurado

---

Prof. Marcos Rosa-Brussin  
Jurado

---

Prof. Johnny Vásquez  
Tutor

*Queremos dedicar este trabajo  
a nuestras familias y amigos  
por su apoyo y paciencia  
a lo largo de nuestra  
formación como  
Ingenieros Químicos.*

*Pablo y Raúl.*

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a las personas y departamentos que colaboraron de una u otra forma en la realización de este proyecto.

- Primero y principalmente a la Universidad Central de Venezuela por contribuir en nuestro desarrollo académico como Ingenieros Químicos.
- A los profesores Johnny Vásquez y Luis García por su tutoría, orientación y apoyo para la realización y culminación de nuestro Trabajo Especial de Grado.
- Al profesor Marcos Rosa-Brussin y el licenciado Alexander Torres del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencia, U.C.V. por permitirnos el empleo de sus equipos, y sobretodo por los consejos y recomendaciones dados.
- Al técnico Héctor Torres y al señor Armando Martín del Laboratorio de Operaciones Unitarias de ingeniería Química, U.C.V., por la ayuda y consejos prestados.
- Al ingeniero Marcos Colmenares técnico del Laboratorio de Refinación de la Escuela de de Ingeniería Química, U.C.V., por su colaboración en la etapa de impregnación de nuestros catalizadores.
- Al personal del Laboratorio del CITELA de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, U.C.V., por su colaboración en la etapa de anodizado de nuestro trabajo.
- Al personal de la División de Servicios del Centro de Química Analítica, U.C.V., por la colaboración prestada en este trabajo.

Y a todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido en la culminación de este trabajo académico.

---

**Botto F., Pablo**

**Iglesias B., Raúl**

**ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS  
VOLÁTILES UTILIZANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS DE  
ALUMINIO.**

**Tutor académico: Prof. Johnny Vásquez.**

**Tesis. Caracas, U. C. V. Facultad de Ingeniería.**

**Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 82 p.**

**Palabras Claves:** catalizadores estructurados, COVs, anodizado, Pd, aluminio.

**Resumen.** En las últimas décadas ha surgido una preocupación mundial por la protección ambiental. Una de las principales causas de esta contaminación ambiental, debido a su toxicidad y por ser precursores de la formación de ozono, son los compuestos orgánicos volátiles (COVs), muchos de los cuales se encuentran en las corrientes gaseosas de la mayoría de los procesos industriales que involucran hidrocarburos.

El objetivo principal de este trabajo fue elaborar y evaluar catalizadores estructurados de soporte aluminio y de fase activa paladio. Se utilizaron dos tipos de geometrías, discos y mallas, para la elaboración de los soportes. A los soportes se le realizó un proceso de anodizado, con dos voltajes distintos, para generar una capa superficial de alúmina donde impregnar la fase activa. Una vez elaborados los catalizadores, fueron caracterizados y se evaluó su actividad catalítica en la oxidación de tolueno y acetato de etilo como COVs seleccionados.

Para caracterizar los catalizadores se realizaron análisis de su composición en peso de paladio y del área superficial que presentaban. Los análisis de la composición de paladio dieron como resultado que la estructura tipo disco presentó alrededor de

---

0,08 % p/p de Pd y la estructura tipo malla alrededor de un 0,27 % p/p de Pd. Con respecto a su área superficial, ésta aumentó unas 55 veces en los discos y unas 100 veces en las mallas, con respecto a las estructuras de aluminio sin anodizar.

Para la evaluación catalítica se consideró el número de estructuras de catalizador utilizado, el tipo de geometría y el voltaje de anodización. Esta evaluación se realizó en un reactor tubular de vidrio de lecho fijo y los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases. El primer estudio consintió en realizar barridos de temperatura a un flujo bajo constante, para determinar la temperatura de reacción óptima que permitiera obtener conversiones superiores al 90%. Una vez obtenida la temperatura de reacción óptima, se realizó un segundo estudio donde se varió el flujo para observar el comportamiento de los catalizadores al disminuir el tiempo de contacto con los COVs.

En la oxidación de tolueno, tanto para discos como mallas de anodizados con un voltaje de 20 voltios, la temperatura de reacción óptima se ubicó en 165 °C. En la oxidación de acetato de etilo, la temperatura de reacción óptima fue de 225 °C y de 230 °C para discos y mallas respectivamente. El aumento en el número de estructuras de catalizador no influye en mejorar la temperatura de reacción del acetato de etilo, mientras que en caso del tolueno esta temperatura disminuye. La temperatura de reacción óptima cuando se utilizaron discos, con anodizado de 30 voltios, resultó ser de 180 °C

El aumento en el número de estructuras de catalizador, tanto discos como mallas, durante el estudio de la variación de flujo permitió mantener conversiones por encima de 90% en la oxidación de tolueno. En la oxidación de acetato de etilo el aumento del número de estructuras de catalizador genera valores superiores al 70% en el caso de los discos y superiores al 90% en el caso de las mallas.

Como resultado de dicho trabajo se comprobó que los catalizadores metálicos estudiados son eficientes en el tratamiento de los COVs seleccionados. Además, se demostró que el proceso de anodización permite generar una capa de alúmina sobre la

---

superficie del soporte en la cual se puede impregnar la fase activa. Los catalizadores tipo disco con anodizados de 20 voltios presentaron temperaturas menores de reacción óptimas que los catalizadores tipo disco con anodizados de 30 voltios en la oxidación de tolueno. Los catalizadores tipo malla presentan mejores resultados que los catalizadores tipo disco en la oxidación de los COVs, cuando se disminuye el tiempo de contacto. Los catalizadores metálicos estudiados demostraron ser mejores que algunos tipos de catalizadores cerámicos sometidos a pruebas similares.

---

**INDICE GENERAL**

<b>CONTENIDO</b>	<b>PAG</b>
1.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	1
2.OBJETIVOS .....	3

**CAPITULO I**

3.REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.....	4
3.1.Compuestos orgánicos volátiles .....	4
3.2.Catalizadores utilizados para el tratamiento de los COVs .....	9
3.2.1.Adsorción .....	9
3.2.2.Cinética de Reacciones Heterogéneas Catalizadas.....	11
3.2.3.La Estructura del Catalizador. ....	12
3.2.4.Características del Catalizador .....	14
3.2.5.Catalizadores de Metales Nobles y a Base de Metal .....	15
3.3.Soportes estructurados.....	18
3.4.Catalizadores sobre Monolitos Metálicos.....	22
3.4.1.Monolito Metálico .....	22
3.4.2.Deposición del Catalizador sobre el Sustrato Metálico.....	24
3.5.Proceso de anodizado.....	26
3.6.Estudios realizados para el tratamiento de COVs.....	29
3.7.Equipos de caracterización y análisis .....	31
3.7.1.Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	31
3.7.2.Área Superficial (método BET): .....	32
3.7.3.Cromatógrafo de Gas .....	33
3.7.4.Espectrómetro de Masa.....	33



---

**CAPITULO II**

4.METODOLOGÍA .....	35
4.1.Preparación del soporte metálico.....	35
4.2.Procedimiento de anodización de los soportes elaborados.....	36
4.3.Procedimiento de impregnación de los soportes elaborados. ....	37
4.4.Calcinación.....	38
4.5.Catalizadores estructurados elaborados.....	39
4.6.Evaluación de la actividad de los catalizadores elaborados.....	39

**CAPITULO III**

5.PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	45
5.1.Caracterización de los catalizadores. ....	45
5.1.1.Análisis Químico. ....	45
5.1.2.Área Superficial.....	47
5.2.Evaluación de la actividad catalítica. ....	48
5.2.1.Actividad Catalítica sin presencia de fases activa. ....	48
5.2.2.Actividad Catalítica en presencia de fases activa. ....	48
5.2.2.1.Evaluación de la actividad catalítica en función de la temperatura. ....	48
5.2.2.2.Evaluación de la actividad catalítica en función de flujo.....	51
5.2.2.3.Comparación de la actividad de los sistemas catalíticos. ....	55
5.2.2.4.Comparación de la actividad con distintos voltajes de anodizado.....	58
5.2.2.5.Comparación de la actividad de catalizadores metálicos y cerámicos.....	59

**CAPITULO IV**

6.CONCLUSIONES .....	61
7.RECOMENDACIONES.....	63
8.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	64
9.ANEXOS .....	66

---

**INDICE DE FIGURAS**

<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>PAG</b>
Figura N° 1. Adsorción física. ....	10
Figura N° 2. Adsorción Química. ....	10
Figura N° 3. Pasos involucrados en una reacción de superficie.....	11
Figura N° 4. Posiciones ácidas en la superficie.....	17
Figura N° 5. Monolito "pañal de abeja".....	19
Figura N° 6. Monolitos cerámicos con secciones transversales diferentes.....	21
Figura N° 7. Formación de un monolito en forma de espiral.....	22
Figura N° 8. Evolución histórica de la fabricación de monolitos metálicos. ....	23
Figura N° 9. Lamina de aluminio anodizada.....	26
Figura N° 10. Soportes metálicos elaborados. ....	36
Figura N° 11. Equipo de anodización.....	37
Figura N° 12. Perfil de temperatura para la calcinación de los catalizadores.....	38
Figura N° 13. Equipo empleado en la evaluación catalítica.....	40
Figura N° 14. Diagrama del equipo.....	42

---

**INDICE DE TABLAS**

<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>PAG</b>
Tabla 1. Algunos Procesos Industriales que generan COVs. ....	4
Tabla 2. Clasificación de acuerdo al tamaño del poro (soporte alúmina). ....	13
Tabla 3. Materiales utilizados en la preparación de monolitos ....	20
Tabla 4. Propiedades típicas de los monolitos de laboratorio preparados ....	26
Tabla 5. Catalizadores estructurados elaborados ....	39
Tabla 6. Pruebas realizadas con los catalizadores elaborados. ....	44
Tabla 7. Valores de Concentración de los COVs seleccionados a -20 °C. ....	44
Tabla 8. Resultados de los análisis químicos realizados ....	45
Tabla 9. Cantidades de paladio en las etapas de la impregnación. ....	46
Tabla 10. Resultados del área superficial. ....	47
Tabla 11. Comparación de catalizadores de discos y mallas con respecto al caudal ....	58
Tabla 12. Temperatura de oxidación en función del soporte para catalizadores de Pd. ....	60

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En las últimas décadas ha surgido una preocupación mundial por la protección ambiental, debido fundamentalmente al efecto conocido como cambio climático. Este fue el primer signo de alarma ya que amenaza con elevar la temperatura promedio del todo el planeta, con la consecuente elevación del nivel de los mares afectando a toda la población mundial. Estos cambios en gran medida se deben a las actividades humanas que comenzaron a partir de la Revolución Industrial. La explotación intensiva de los recursos minerales de la tierra, así como el uso de combustibles fósiles en gran cantidad, ha aumentando algunas sustancias nocivas en la atmósfera. Un ejemplo de ello es el dióxido de carbono producido por el uso de combustibles fósiles que tenía una concentración estable por siglos en 260 ppm (partes por millón), pero en los últimos 100 años ha ascendido a 350 ppm<sup>1</sup>. Esto motivó la Cumbre de la Tierra de 1992, en la cual se fijaron las medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Para el año 1994 los “enemigos” eran otras sustancias conocidas como compuestos orgánicos volátiles (COVs), que provienen de las corrientes gaseosas de la mayoría de los procesos industriales que involucran hidrocarburos y que son responsables de la formación del smog fotoquímico. Este smog<sup>1</sup> se forma cuando los óxidos de nitrógeno de la atmósfera, experimentan reacciones con los hidrocarburos excitados por radiaciones ultravioletas y otras que provienen del Sol, lo cual causa irritación en los seres humanos y daños en las plantas. En el Protocolo de Génova se estableció la necesidad de reducir las emisiones en un 30%, en base a las emisiones de COVs del año 1988.

Para controlar las emisiones de estos compuestos, se ha venido trabajando en el campo de la catálisis ambiental por las ventajas que presenta su menor costo, comparado con otras tecnologías empleadas. Se ha desarrollado una amplia gama de catalizadores a base de metales nobles o óxidos de transición soportados sobre distintas clases de materiales llamados monolitos que pueden ser metálicos, zeolíticos o cerámicos, y que reciben el nombre de catalizadores estructurados.

Para el presente estudio se elaborarán monolitos metálicos, formados por estructuras de aluminio con diferentes geometrías, a los cuales se les realizará un proceso de anodizado. Los catalizadores a utilizar se formarán mediante la impregnación de estos monolitos metálicos con una solución de cloruro de tetraamin paladio  $[Pd(NH_3)_4Cl_2.H_2O]$  como fase activa. A estos catalizadores se le realizarán distintas pruebas en un reactor, por el cual se harán pasar diferentes corrientes de compuestos orgánicos volátiles (tolueno y acetato de etilo). Luego se determina el grado de conversión alcanzado, para así conocer la eficacia del catalizador en reducir las concentraciones de COVs.

---

## 2. OBJETIVOS

### General

El objetivo de este trabajo especial de grado es estudiar la eliminación de compuestos orgánicos volátiles utilizando catalizadores estructurados de aluminio.

Para el logro de este objetivo, se cubrirán los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar las condiciones de anodizado de las estructuras geométricas de aluminio para elaborar los monolitos metálicos.
- Estudiar el método de impregnación de la solución que contiene Pd sobre la superficie del monolito metálico para obtener el catalizador estructurado.
- Evaluar el catalizador estructurado en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles.
- Comparar el catalizador con soporte metálico con uno soportado sobre cerámica de características similares.

---

**CAPITULO I**
**3. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA****3.1. Compuestos orgánicos volátiles**

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), son una amplia gama de compuestos químicos que contienen átomos de carbono y proporciones que varían de otros elementos tales como Hidrógeno, Oxígeno, Flúor, Cloro, Bromo, Azufre o Nitrógeno. Pueden ser gases o líquidos que tienden a evaporarse fácilmente a temperaturas normales, con una presión de vapor superior a 0,14 mmHg a 25 °C. Generalmente, tienen un número de átomos de carbono entre 2 y 12. Dentro del término compuestos orgánicos volátiles se incluyen compuestos como: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y halogenados, aldehídos y cetonas, alcoholes, glicoles, éteres, fenoles y otros; los que constituyen la mayoría de los compuestos peligrosos en el aire.

Alrededor del 70% de las fuentes de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) es natural, siendo la mayor parte alcanos naturales. El resto es producido por el hombre, correspondiendo las mayores proporciones a productos aromáticos y alcanos antropogénicos. La mayor fuente de emisión de COVs son los autos, camiones y las plantas industriales como la industria química orgánica, polímeros, fibras y unidades más pequeñas tales como las de pinturas, impresiones, etc. En la Tabla 1 se muestran algunos COVs emitidos en la industria.

**Tabla 1.** Algunos Procesos Industriales que generan COVs.<sup>2</sup>

Proceso Industrial	Tipo de COVs emitido
Hornos para el secado de pinturas	Cetonas, tolueno, xilenos
Recubrimiento químico de latas, papel	Alcoholes, fenoles tolueno, cetona
Operaciones de recubrimiento metálico	Cetonas, tolueno, xilenos
Operación de recubrimiento de cables	Fenoles, xilenos, bencenos metálicos

**Tabla 1.** Algunos Procesos Industriales que generan COVs.<sup>2</sup>(Continuación)

Proceso Industrial	Tipo de COVs emitido
Plantas químicas	Formaldehídos, anhídrido ftálico, acrilonitrilo
Imprenta de etilo	Tolueno, n-hexano, acetatopropanol
Plantas textiles	Alcohol, fenol, tolueno
Plantas de componentes electrónicos	Acetato-butirato de celulosa, parafinas

El tratamiento apropiado de las emisiones de COVs es crucial para disminuir las reacciones químicas perjudiciales en la atmósfera. Por ejemplo, los COVs contribuyen a la formación de ozono y smog fotoquímico. Ellos también juegan un rol en la lluvia ácida, ya que contribuyen a la generación de los radicales responsables de la conversión de los óxidos de azufre en ácido sulfúrico. Además algunos de ellos como el benceno y 1,3 –butadieno son conocidos agentes cancerígenos.

#### Tratamiento de Compuestos Orgánicos Volátiles

Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), debido al aumento continuó de emisiones, en relación con restricciones legislativas cada vez mayores principalmente en los países industrializados. Los métodos para la eliminación se pueden clasificar en dos grupos: destructivos y no destructivos. En los métodos destructivos, los COVs se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida. En los métodos no destructivos, los COVs presentes en las corrientes gaseosas son retenidos pero no son transformados. Entre los primeros se encuentran la incineración o quemado térmico y la oxidación catalítica, mientras que entre los métodos no destructivos están la adsorción (generalmente sobre un carbón activo), la condensación y la absorción sobre agua o compuestos orgánicos. La selección de uno u otro método depende de: la naturaleza, el caudal y la concentración del contaminante, la concentración permitida en la corriente de salida y la presencia de venenos para el catalizador o de sólidos en la corriente gaseosa.<sup>3</sup>



A continuación se describen brevemente algunos de los métodos mencionados anteriormente para el tratamiento de los COVs:<sup>3</sup>

### ***a) Adsorción sobre carbón activo***

En este proceso los compuestos orgánicos son retenidos sobre la superficie de un sólido. Como adsorbentes generalmente se usan carbón, silicagel o alúmina. Cuando el carbón se satura se puede regenerar con vapor o aire caliente o por combinación con vacío y aire caliente, pero no es posible conseguir una desorción completa después de cada regeneración, por lo tanto al cabo de un cierto tiempo se debe remplazar el carbón del lecho por uno fresco. El tiempo de duración de un carbón es de cinco años. La eficiencia de este proceso depende de la concentración y composición de COVs en la corriente de entrada. Entre las ventajas de este método se encuentran la recuperación del producto así como la alta eficiencia (del 95%) cuando la concentración en la corriente de entrada es mayor de 1000 ppm. Como desventajas se puede mencionar la generación de residuos y de agua contaminada si la regeneración del carbón es con vapor.

### ***b) Condensación***

En este proceso de separación, la corriente gaseosa se lleva a saturación y los contaminantes se condensan como líquidos. Los condensadores pueden ser de superficie o de contacto. Entre las ventajas de este método se puede mencionar la posibilidad de recuperar el producto, no se generan residuos sólidos o líquidos y bajo requerimiento de espacio. Como desventajas se encuentran la aplicación limitada a corrientes con alta concentración de contaminantes orgánicos y a corrientes de un solo componente si éste debe ser reciclado y utilizado.

### ***c) Absorción***

En esta forma de eliminación, hay transferencia de determinados compuestos de una corriente gaseosa a un líquido no volátil. La elección del absorbente depende de la

solubilidad de los compuestos orgánicos gaseosos y del costo del absorbente. En este tipo de procesos se alcanzan eficiencias del 98% cuando la concentración de entrada es del orden de 5000 ppm y cuando el compuesto orgánico es muy soluble en el adsorbente.

#### ***d) Quemado térmico***

Las emisiones de vapores orgánicos se convierten en dióxido de carbono y agua, mediante un proceso de combustión total. Entre las ventajas se pueden mencionar: operación simple de llevar a cabo, eliminación completa de los contaminantes, no se generan residuos sólidos ni líquidos, costo inicial relativamente bajo, y bajo costo de mantenimiento. La principal desventaja de este tipo de proceso está centrada en el costo del combustible.

#### ***e) Oxidación catalítica***

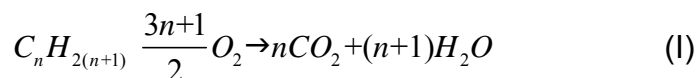
La oxidación catalítica de COVs se lleva a cabo a bajas concentraciones de reactivos y con alta concentración de oxígeno. Las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas y cuando se llevan a cabo con alta concentración de reactivos estos procesos son realmente generadores de calor. Cuando la concentración de reactivos es baja, el proceso es un consumidor de calor y la corriente gaseosa debe ser precalentada hasta cierta temperatura, en consecuencia, puede ser un proceso costoso. Como resultado, la oxidación catalítica de COVs resulta más económica si la reacción se lleva a cabo a temperaturas mas bajas y si están presentes en efluentes gaseosos en bajas concentraciones (10-10.000 ppm). Es una técnica promisoría en la tecnología de descontaminación. En la mayoría de los casos la oxidación catalítica parece ser la tecnología óptima para reducir drásticamente las emisiones de COVs. Sin embargo la formulación catalítica no parece ser tan fácil debido a la gran variedad de moléculas de COVs y a la naturaleza complicada de las mezclas de COVs.

La oxidación catalítica permite alcanzar conversiones cercanas al 99% y operando a temperaturas mas bajas (300-500 °C) cuando se la compara con la

combustión térmica (700-1200 °C). La disminución de la temperatura de operación significa un ahorro en combustible para precalentar la corriente gaseosa y el reactor. Además, este proceso se puede llevar a cabo en unidades de depuración de pequeño tamaño. Entre las desventajas se encuentran el fenómeno de envenenamiento del catalizador, la sensibilidad térmica y las limitaciones de transferencia de masa.

No existe una teoría general acerca del mecanismo de oxidación catalítica de hidrocarburos, sin embargo se pueden formular algunas observaciones, que conducen a la hipótesis general acerca de como la reacción tiene lugar. El mecanismo para la oxidación catalítica total depende del tipo de catalizador usado. Como el oxígeno está siempre presente en gran exceso, la concentración superficial de oxígeno es siempre relativamente alta, esto significa que la concentración de oxígeno es constante y la velocidad de reacción es solamente función de la concentración de COVs. Mayoritariamente se han desarrollado estudios de oxidación de un solo componente y en menor cantidad de mezclas, lo que es muy importante sobre todo si hay una diferencia en el nivel de toxicidad de los componentes presentes o si existe influencia entre los COVs.

La degradación completa de los COVs en CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se encuentra fuertemente favorecida termodinámicamente bajo todas las circunstancias cuando el oxígeno y los hidrocarburos pueden reaccionar. A bajas temperaturas (< 500 °C), la principal reacción de oxidación completa a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O es:<sup>4</sup>



### **3.2. Catalizadores utilizados para el tratamiento de los COVs**

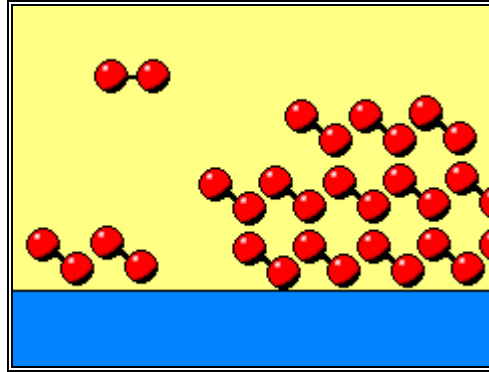
La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.<sup>6</sup>

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador, y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento involucra al fenómeno de *adsorción*.

#### **3.2.1. Adsorción**

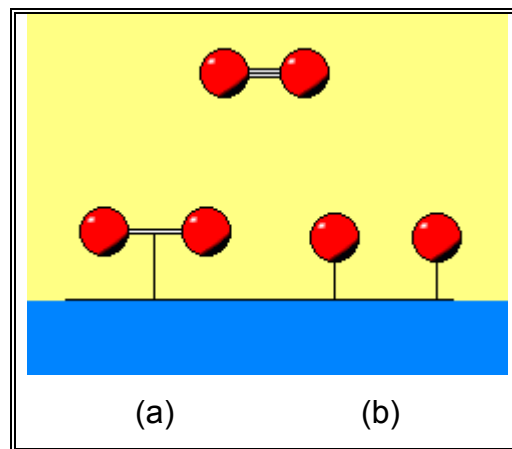
La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido, está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Hay dos clases principales de adsorción: adsorción física y adsorción química.

En adsorción física el enlace es una interacción de Van Der Waals, y la energía de adsorción es típicamente 5-10 kJ/mol. Esto es mucho más débil que un enlace químico típico y los enlaces químicos de las moléculas del adsorbente permanecen intactos. Sin embargo, las interacciones de Van Der Waals de las moléculas con el sólido no son muy diferentes de la interacción de Van Der Waals con las moléculas adsorbidas, y por esta razón pueden formarse muchas capas de moléculas.<sup>5</sup>



**Figura N° 1.** Adsorción física.<sup>5</sup>

Para la adsorción química, la energía de adsorción es comparable a la energía de un enlace químico y la molécula puede adsorberse sin disociarse (a) o disociándose (b). La energía de adsorción química es 30-70 kJ/mol para las moléculas y 100-400 kJ/mol para los átomos.



**Figura N° 2.** Adsorción Química.<sup>5</sup>

En la adsorción química solo una molécula es adsorbida en un sitio activo. El número de sitios es constante y la competición para los sitios de adsorción tiene consecuencias importantes para la cinética macroscópica. Ésta es la razón para tratar a los sitios activos como si fueran reactivos en la ecuación de la reacción.

3.2.2. *Cinética de Reacciones Heterogéneas Catalizadas*

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie se puede resumir en cinco pasos consecutivos<sup>6</sup> los cuales son ejemplificados en la Figura N° 3.

- 1) Difusión de reactivos a la superficie
- 2) Adsorción de los reactivos
- 3) Reacción en superficie
- 4) Desorción de los productos
- 5) Difusión de productos hacia la fase fluida

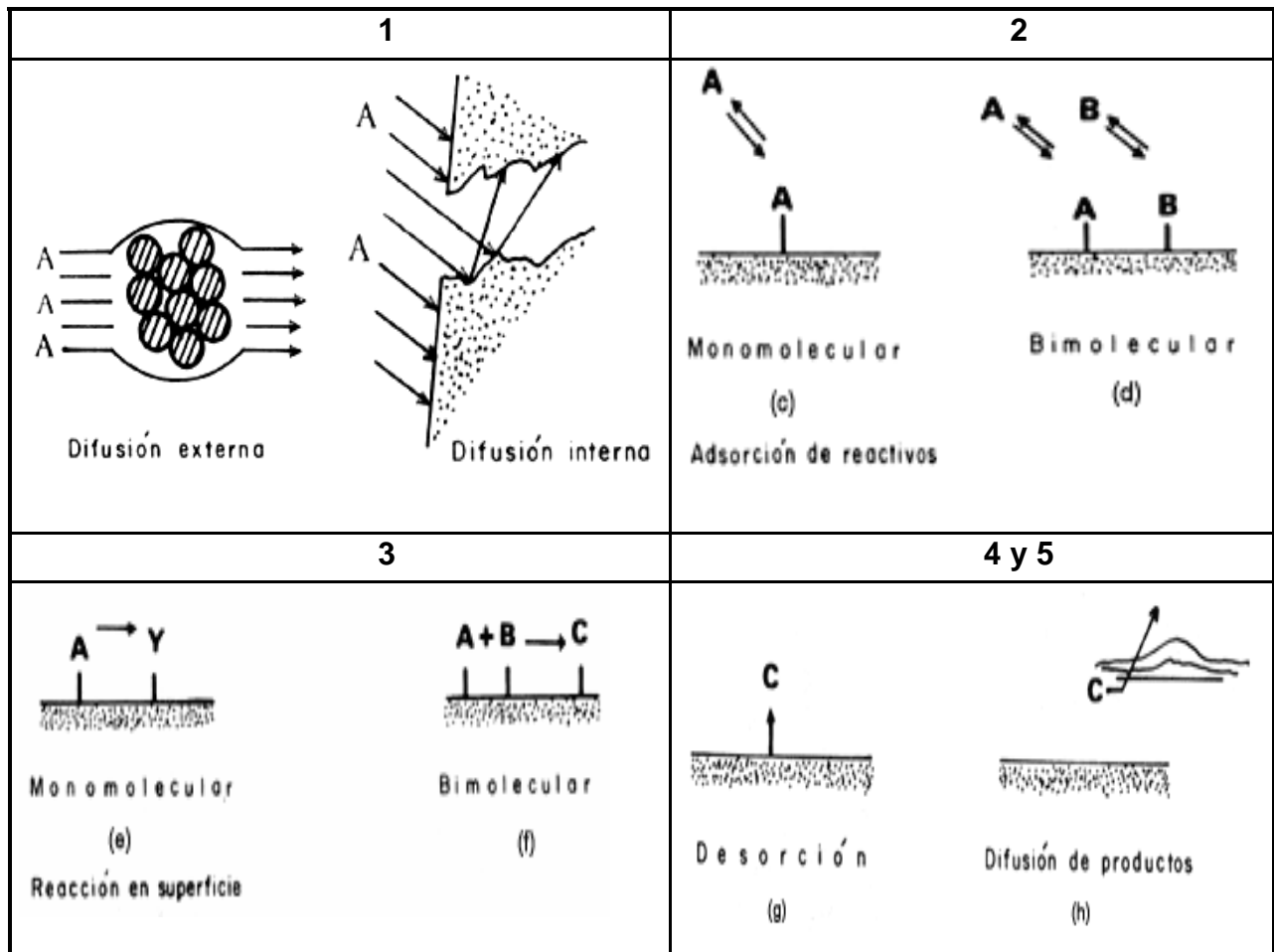


Figura N° 3. Pasos involucrados en una reacción de superficie.<sup>6</sup>

El mecanismo de reacción, llevado a cabo sobre metales nobles puede ser: el de Langmuir-Hinshelwood (reacción entre el oxígeno adsorbido y un reactivo adsorbido), el de Eley-Rideal (reacción entre el oxígeno adsorbido y una molécula del reactivo en la fase gas o viceversa) o el de Mars-Van Krevelan (de oxidación - reducción).

### 3.2.3. *La Estructura del Catalizador*<sup>7</sup>

En la industria se han empleado una gran variedad de catalizadores heterogéneos, algunos de ellos consisten en partículas pequeñas de metales sobre un soporte. Como la reacción catalítica actúa en la superficie de las partículas del metal, los catalizadores se han preparado para exponer un área grande del metal, típicamente 10 - 100 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador.

El tamaño de las partículas de metal puede reportarse de tres maneras estrechamente relacionadas

- El área de la superficie de metal
- El diámetro de las partículas de metal
- La dispersión, definida como la porción de todos los átomos de metal que están presente en la superficie del mismo.

Los catalizadores normalmente consisten de más de un componente que puede realizar uno de lo siguiente tres papeles: fase activa, promotor y apoyo. La fase activa es el componente responsable de la actividad catalizadora, por ejemplo, un metal activo como níquel. De vez en cuando, sólo se requiere una fase activa, como el caso de platino.

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen tres tipos de promotores: a) *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, b) *electrónicos*, los que aumentan la actividad al modificar la estructura

electrónica; y c) los que protegen del envenenamiento a la fase de activa. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

El soporte es el vehículo para la fase activa y el promotor y aumenta al máximo el área de la superficie de fase activa, para así optimizar el proceso. El agente catalizador puede aplicarse a la superficie externa o uniformemente a lo largo del soporte. Los soportes están disponibles en muchas formas diferentes y tamaños para satisfacer una aplicación particular. La mayoría de las veces el soporte es inerte, sin embargo, en compañía con la fase activa puede participar en la reacción global.

La Alúmina es un soporte ampliamente usado debido a que es barato, estructuralmente estable y puede prepararse con una variedad grande de fases cristalinas. Se clasifica según tamaño y distribuciones de poro (en la Tabla 2 se muestra una clasificación por el tamaño del poro). La superficie de alúmina puede ir de 100-800 m<sup>2</sup>/g o pueden ser virtualmente no porosas si se desea. La más importante de las alúminas es la  $\gamma$ -alúmina porque tiene un área de superficie alta y es estable por encima de las condiciones que opera el proceso catalítico.

**Tabla 2.** Clasificación de acuerdo al tamaño del poro (soporte alúmina).<sup>7</sup>

PORO	DIÁMETRO
Macros – poros	100 nm o más
Micro-poros	1 nm o menos

La clasificación de los catalizadores heterogéneos, según como se presente la fase activa, puede describirse de dos maneras: por la distribución del componente activo o por la forma externa del catalizador. Entre los primeros se encuentran los catalizadores soportados, los cuales dispersan muy bien la fase activa a lo largo de su estructura porosa, y los catalizadores cubiertos, los cuales consisten de un soporte ligeramente cargado con el componente activo. Entre los segundos se tienen a los catalizadores formados puramente por la fase activa.



### 3.2.4. *Características del Catalizador*

Los catalizadores empleados en el tratamiento de COVs deben cumplir con unos requisitos básicos para poder ser efectivos:<sup>3</sup>

1) Actividad a baja temperatura: En algunos casos la mitad de los costos de operación de un sistema de oxidación catalítica corresponden al combustible para precalentar el gas. Por lo tanto cuanto menor sea la temperatura de operación del catalizador, menores serán los costos de combustible auxiliar y en consecuencia la oxidación catalítica se vuelve más competitiva.

2) Actividad para una amplia gama de COVs: Como la composición química de las emisiones de COVs varía de una fuente a otra, es necesario desarrollar catalizadores que oxiden una amplia gama de compuestos de forma completa y no selectiva.

3) Resistencia a la desactivación: La desactivación debido a impureza o por envenenamiento con átomos de cloro es inevitable pero se debe minimizar. Por lo tanto las propiedades físicas y químicas deben optimizarse para lograr una mayor vida útil del catalizador.

4) Multifuncionalidad: Investigaciones recientes han mostrado que la destrucción de COVs sobre ciertos catalizadores no solo ocurre por oxidación sino que también por hidrólisis. Sin embargo, actualmente se están llevando a cabo investigaciones hacia el desarrollo de catalizadores multifuncionales para mejorar la destrucción de los COVs hacia productos finales más benignos.

De acuerdo a las consideraciones anteriores, se requiere un catalizador altamente activo (>95% de conversión) y selectivo. Es decir que no de productos de oxidación parcial estables, y que su velocidad de desactivación sea baja.

### 3.2.5. *Catalizadores de Metales Nobles y a Base de Metal*

Hay dos clases principales de catalizadores para el control COVs: metales nobles y a base de metales. El platino es el metal noble ampliamente usado. El paladio también se emplea en muchas aplicaciones, particularmente aquellos que involucran oxidación de metano. Las reacciones de oxidación en presencia de platino y paladio ocurren muy rápidamente. El metal debe ubicarse tan cerca como sea posible de la interfase entre el flujo de gas y el catalizador, bien sea, en la superficie del pellet del catalizador o en una capa delgada de recubrimiento depositada en una estructura monolítica.<sup>8</sup>

Un porcentaje pequeño de metal noble produce un catalizador con un costo de centenas a varios miles de dólares por el pie cúbico y reciclando los metales pueden reducir el costo un poco. En unidades pequeñas el costo del catalizador es una porción relativamente pequeña del precio total, lo cual hace beneficioso el empleo de catalizadores con metales nobles. Sin embargo, tales catalizadores se vuelven menos competitivos con los aumentos de flujo. En instalaciones grandes, el catalizador constituye la fracción más grande del costo total de los sistemas y se prefieren catalizadores a base de metales más baratos.

Los catalizadores a base de metal son realmente óxidos de elementos de transición de la Tabla Periódica. Óxidos de manganeso, cobre, cobalto, cromo, hierro y níquel son los más activos en reacciones de oxidación. Se han elaborado una gran variedad de catalizadores usando diferentes mezclas de estos óxidos, por diferentes métodos de preparación, dependiendo de su utilización final. Generalmente, los óxidos mixtos son a menudo más activos que los compuestos individuales.

En los resultados de los trabajos realizados por Strots<sup>9</sup> se demostró que el cromato de cobre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) es significativamente más activo que cualquier óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) o cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). El dióxido del manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) es muy activo, pero tiene baja resistencia al envenenamiento por azufre y cloro. Un aumento en la temperatura sobre los  $\sim 1000$  °F, convierte el  $\text{MnO}_2$  en los óxidos del manganeso de

composición diferente ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) perdiendo su actividad. Sin embargo, al mezclar alúmina con el dióxido de manganeso y calcinarlo a una temperatura muy alta, el óxido del manganeso obtenido muestra una actividad excelente en la oxidación de COVs, combinada con resistencia al cloro y al calor extremo.

*El papel del sitio ácido*<sup>10</sup>

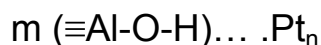
El modelo que se ha formulado para explicar el comportamiento inusual del metal noble en sitios ácidos, se relaciona con la deficiencia electrónica del metal noble durante el intercambio iónico e impregnación del compuesto de metal noble, Pt (en este caso) que se adherirá al sitio ácido:



Donde:  $\equiv\text{Al-O}^-$  representa el sitio ácido en una zeolita o sílice amorfa-alúmina. La calcinación en aire/oxígeno es un paso esencial - y muy crítico - para la transformación de este tipo de catalizador a especies que pueden ejemplificarse como:



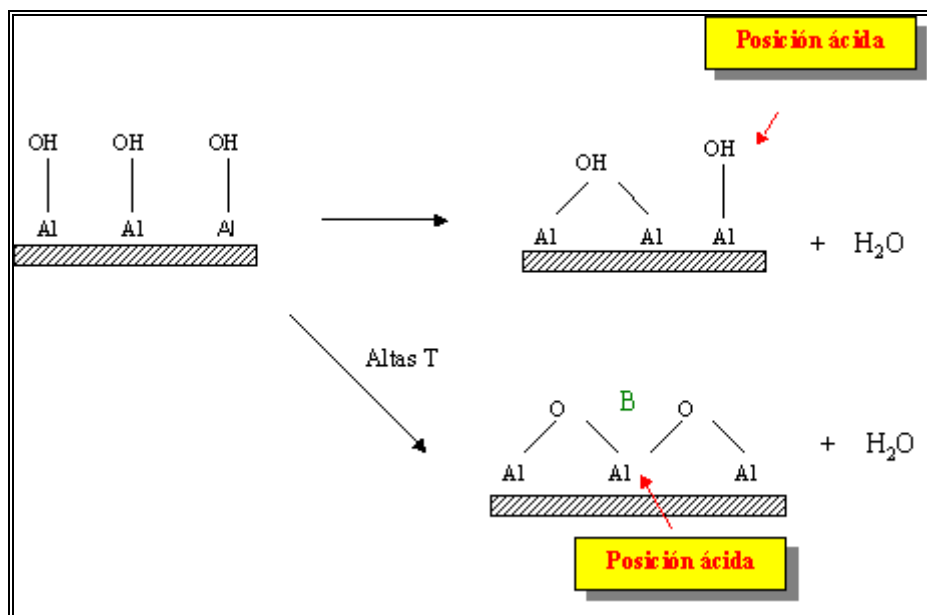
Durante la reducción con  $\text{H}_2$ , se forman pequeños agregados de Pt:



El contacto íntimo entre el ácido fuerte ( $\equiv\text{Al-O-H} \leftrightarrow \equiv\text{Al-O}^- + \text{H}^+$ ) y el pequeño agrupamiento de átomos Pt ó Pd formados posibilita que los electrones sean separados del metal noble, creándose una partícula de metal deficiente de electrón. La carga parcial positiva en el Pt es la responsable de las propiedades peculiares de estos catalizadores.

### Posiciones ácidas y básicas de las superficies

En la superficie de alúmina, el agua ocupa los sitios donde debería ir la fase activa, siendo necesaria la deshidratación (100-150 °C). La eliminación de la mayoría de estas moléculas de H<sub>2</sub>O, deja grupos –OH que actúan como ácidos de Brønsted débiles:



**Figura Nº 4.** Posiciones ácidas en la superficie.

A altas temperaturas se generan posiciones ácidas (Al<sup>3+</sup>) y básicas (O<sup>2-</sup>) que coexisten por la rigidez de la superficie. Estas posiciones catalizan reacciones de deshidratación de alcoholes e isomerización de alquenos.

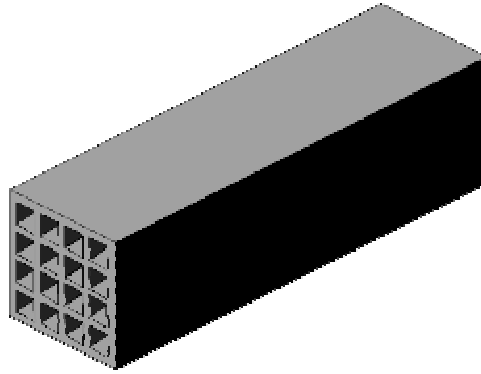
### 3.3. *Soportes estructurados*

Los lechos fijos catalíticos convencionales, formados por partículas de catalizador, presentan problemas a la hora de fijar las variables de proceso y el efecto que estas tendrán sobre parámetros tan importantes como la pérdida de presión y las limitaciones difusionales. Las variables que reducen las limitaciones difusionales: mayor velocidad del fluido (para la difusión externa) y reducción del tamaño de partícula del catalizador (para la difusión interna), producen a su vez un aumento de la pérdida de presión en el lecho. Este compromiso impide que ambas variables puedan ser optimizadas, debido a que la mejora de una influye negativamente sobre la otra.<sup>13</sup>

Para evitar este problema cuando la pérdida de presión es muy importante (porque los flujos a tratar son muy altos) y es necesario también una alta eficacia del catalizador (procesos ambientales en los que el valor añadido económico es nulo), la solución es separar las funciones físicas de las catalíticas usando soportes estructurados.

Los soportes estructurados, son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador. Este catalizador puede ser másico o soportado sobre otro compuesto de propiedades texturales y superficiales adecuadas (soporte catalítico en el sentido clásico). El gran tamaño de los poros o canales y el fino espesor de la película catalítica aseguran una mínima pérdida de carga junto con una resistencia difusional, tanto externa como interna, despreciable.

Los soportes estructurados más utilizados son los denominados estructuras monolíticas, o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección, separados por finas paredes que se denominaron "panal de abeja" (*honeycomb*), por su parecido estructural a dichos elementos (ver Figura N° 5).



**Figura Nº 5.** Monolito "pañal de abeja".<sup>11</sup>

Para la fabricación de monolitos actualmente se utilizan diversos materiales, que tratan de responder a los requerimientos particulares de las diferentes aplicaciones. Así, en procesos catalíticos en los que se requiere alta resistencia al choque térmico, se utiliza cordierita que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica ( $2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) y una conductividad térmica de  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que los monolitos metálicos están más indicados cuando la resistencia al impacto es importante. Por otro lado, en los procesos catalíticos o de adsorción que operan a temperaturas no muy altas ( $T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en fuentes fijas, generalmente se requiere monolitos cerámicos preparados con materiales de alta superficie específica ( $20\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), tales como  $\gamma$ -alúmina, sílice, óxido de titanio, etc., siendo la resistencia al choque térmico o al impacto mecánico menos importante.<sup>11</sup>

En la Tabla 3 se muestran los materiales básicos más frecuentemente utilizados en la preparación de monolitos. En algunos casos se emplean mezclas como son los casos de cordierita-mullita, aluminato de magnesio-zirconia, etc. Con polvo de estos materiales se forman unas pastas o barros a los que se pueden incorporar plastificantes, aglomerantes temporales y permanentes, gelificantes, lubricantes, etc., para facilitar su conformado y mejorar las propiedades mecánicas y texturales del producto terminado.

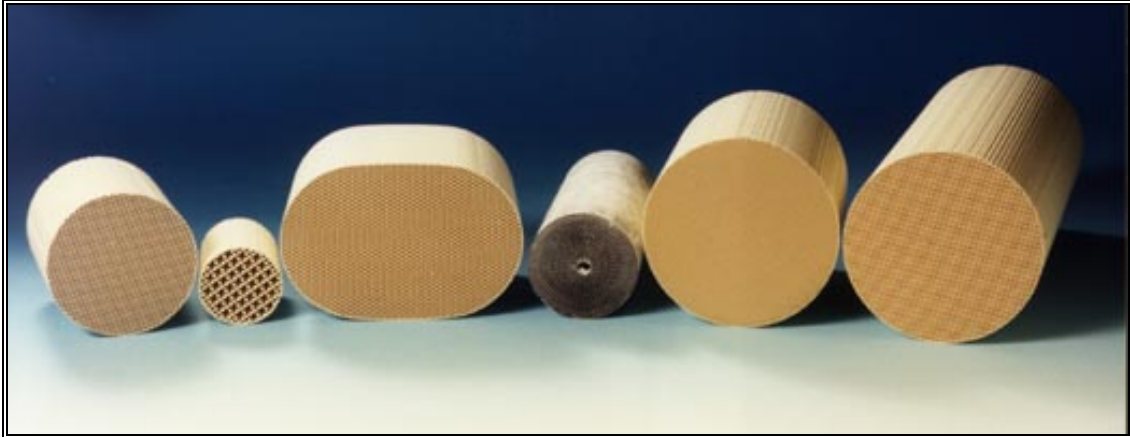
**Tabla 3.** Materiales utilizados en la preparación de monolitos.<sup>11</sup>

<b>Materiales</b>	<b>Composición</b>
$\gamma$ -ALÚMINA	$Al_2O_3$
Sílice	$SiO_2$
Dióxido de titanio	$TiO_2$
Zirconia	$ZrO_2$
Carburo de silicio	$SiC$
Nitruro de silicio	$Si_3N_4$
Carbón activo	C
Aluminato de magnesio	$MgO.Al_2O_3$
Titanato de aluminio	$TiO_2.Al_2O_3$
Zeolita	$Al_2O_3.SiO_2$
Mullita	$3Al_2O_3.2SiO_2$
Sepiolita	$3SiO_2.2MgO$
Cordierita	$2MgO.2Al_2O_3.3SiO$
Metálicos	Fe-Cr-Al

Los más populares debido a su amplio uso en el sector del automóvil, son los cerámicos (cordierita, principalmente) obtenidos por extrusión. A pesar de su amplio uso, estos dispositivos tienen limitaciones relacionadas con el espesor mínimo de pared para una correcta extrusión (alrededor de 100  $\mu$ m), su fragilidad y la baja conductividad térmica de los materiales cerámicos, que unida al modelo de flujo en canales longitudinales, origina una mala homogeneidad térmica radial.<sup>13</sup>

La geometría y dimensiones de la sección transversal de estos canales puede tener forma circular, hexagonal, rectangular, triangular o sinusoidal (ver Figura N° 6), siendo los más comunes los de forma cuadrada en el caso de monolitos cerámicos y sinusoidal en los monolitos metálicos. El número de canales (celdas) por unidad de superficie de la sección transversal, generalmente está comprendido entre 1-100

celdas·cm<sup>-2</sup>, con espesores de pared que varían entre 0,2-1,4 mm. dependiendo del proceso al que se vayan a aplicar.



**Figura Nº 6.** Monolitos cerámicos con secciones transversales diferentes.<sup>12</sup>

Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes características:<sup>11</sup>

- El paso de los gases a través del catalizador produce una pérdida de carga muy pequeña.
- Presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- El flujo de gases es muy uniforme.
- Reducen las limitaciones causadas por fenómenos de transferencia de materia
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos.

En el campo de la protección ambiental, los monolitos ocupan un lugar destacado en los siguientes procesos:

- Eliminación de contaminantes (HC, CO y NOx) en gases de escape de automóviles (motores de gasolina). Catalizadores de tres vías "TWC".
- Eliminación de óxidos de nitrógeno con amoníaco en grandes calderas e instalaciones industriales. Catalizadores "SCR" (reducción catalítica selectiva)
- Combustión catalítica de hidrocarburos y de monóxido de carbono.

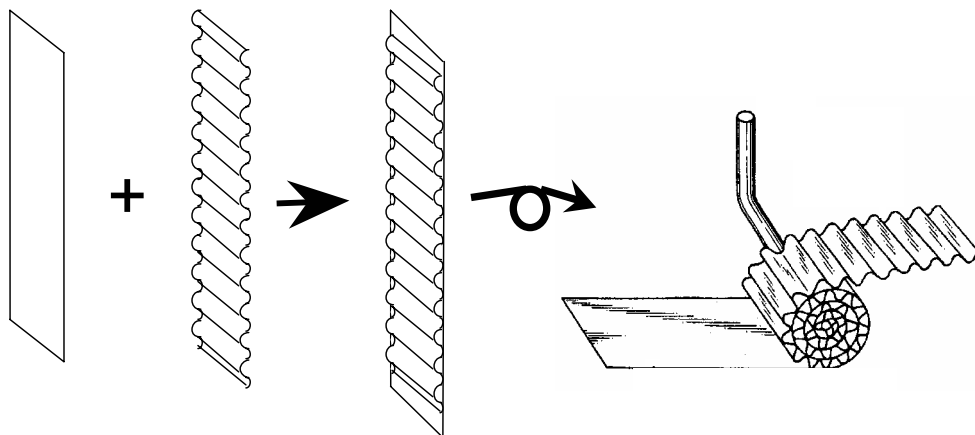


### 3.4. *Catalizadores sobre Monolitos Metálicos*<sup>13</sup>

A la hora de estudiar los dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos hay que distinguir claramente los elementos de los que están compuestos. En primer lugar tenemos el material estructural o sustrato que en este caso estará formado por un metal. De él dependerán aspectos como la forma y por tanto el flujo, la resistencia mecánica y térmica etc. En segundo lugar, tendremos el catalizador propiamente dicho que recubrirá las paredes del monolito, y que normalmente está compuesto de una fase activa dispersada sobre un soporte catalítico. Por tanto, a la hora de discutir la preparación distinguiremos entre el monolito metálico propiamente dicho y de recubrimiento catalítico.

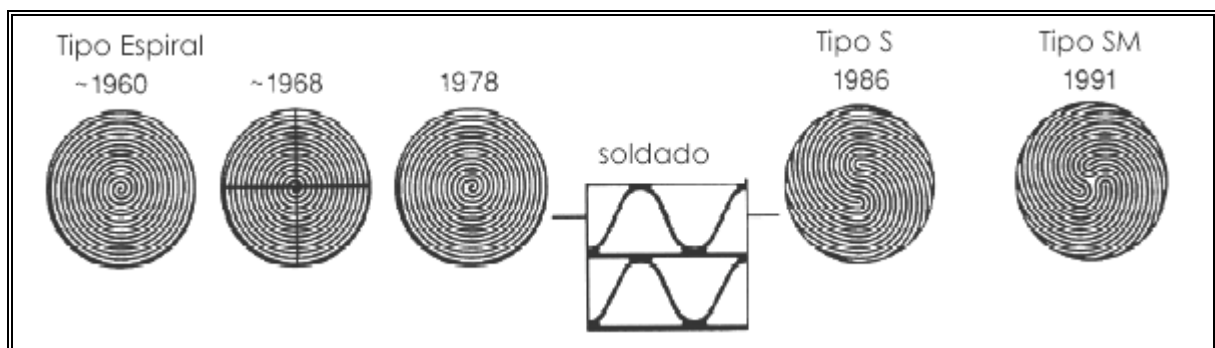
#### 3.4.1. *Monolito Metálico*<sup>13</sup>

La forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos es enrollando un conjunto de placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral (Figura N° 7). Los canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente. También se pueden preparar bloques paralelepípedos por apilamiento de placas lisas y corrugadas.



**Figura N° 7.** Formación de un monolito en forma de espiral.<sup>15</sup>

La primera generación de monolitos metálicos en los años 60, adolecía del llamado efecto telescópico, producido por los altos flujos de gas que empujaban el centro de la espiral que se desplegaba como un telescopio o una antena de radio. Para evitarlo, la segunda generación (« 1968) incorporaba tirantes transversales de alambre o se soldaban ambas placas (1978). En la tercera generación, aparecida en 1986 y denominada "Tipo S", las láminas alternadas lisas y corrugadas se enrollan alrededor de dos mandriles, en dirección opuesta soldándose los extremos a la carcasa. Esta disposición da lugar a excelentes propiedades mecánicas. En 1991 se introdujo el "Tipo SM" que incluye el enrollado en un mandril triple. En la Figura N° 8 se muestra como han ido evolucionando los monolitos metálicos.



**Figura N° 8.** Evolución histórica de la fabricación de monolitos metálicos.

Entre las grandes ventajas de los sustratos metálicos para los monolitos están la posibilidad de reducir el espesor de pared entre celdas y el de disminuir la sección transversal de éstas ( $n^{\circ}$  de celdas por  $cm^2$ ). El resultado es una menor pérdida de carga, con un aumento de la superficie lateral expuesta por unidad de volumen. Hoy en día se logran espesores de pared de  $25 \mu m$ , lo que permite densidades de celda de 800 celdas por pulgada cuadrada. Estos valores son impensables en monolitos cerámicos, en los que la reducción del espesor de pared está limitado por la dificultad de la extrusión y la fragilidad del monolito final.

Otra ventaja que presentan los monolitos metálicos es su empleo en convertidores catalíticos para automóviles, los cuales resuelven el problema relacionado con el arranque en frío. En efecto, la eficacia adecuada del convertidor no se obtiene

hasta que se alcanza la temperatura de régimen. Esto supone un cierto tiempo, o unos cuantos kilómetros recorridos, los cuales aumentan particularmente en climas fríos y en periodos invernales. Estudios realizados al respecto demostraron que en el uso cotidiano de un auto para desplazamientos cortos en ciudad, la eficacia promedio del convertidor bajaba del 50% de la que tenía en régimen estacionario. Por ello los nuevos test de homologación de los convertidores incluyen numerosos ciclos cortos de arranque en frío. Por tanto, con objeto de adecuarse a estas nuevas exigencias, se han desarrollado sistemas de precalentamiento del convertidor con energía eléctrica. Para esta aplicación los sustratos metálicos están particularmente bien adaptados, tienen mucha menos masa y capacidad calorífica que los cerámicos (con lo que el calentamiento es más rápido), y sobre todo pueden usarse como resistencia óhmica para calentar rápidamente al convertidor.

#### 3.4.2. *Deposición del Catalizador sobre el Sustrato Metálico*

El catalizador suele estar siempre formado por una especie activa dispersada sobre un soporte catalítico. Las formas de introducir la fase activa sobre el soporte son las tradicionales, pero teniendo en cuenta las limitaciones impuestas por el monolito, se suelen emplear la impregnación húmeda con o sin intercambio iónico, la precipitación-depósito, las reacciones con grupos superficiales, etc.<sup>13</sup>

Entre los métodos más conocidos para realizar la impregnación húmeda se encuentran la utilización de un gel de síntesis y la impregnación directa sobre el soporte. El primero consiste en introducir el monolito metálico en un coloide del soporte, escurrir el exceso y secarlo y/o calcinarlo. El otro método se realiza mediante la deposición por impregnación de las sales precursoras de la fase activa, sobre la superficie del soporte, el cual ha sido conformado en estructura monolítica y tratado térmicamente.

El procedimiento típico de impregnación de la fase activa sobre un soporte preparado consiste en emplear una solución con la sal del metal a utilizar de una concentración adecuada para proporcionar la cantidad deseada típicamente, entre 1 a

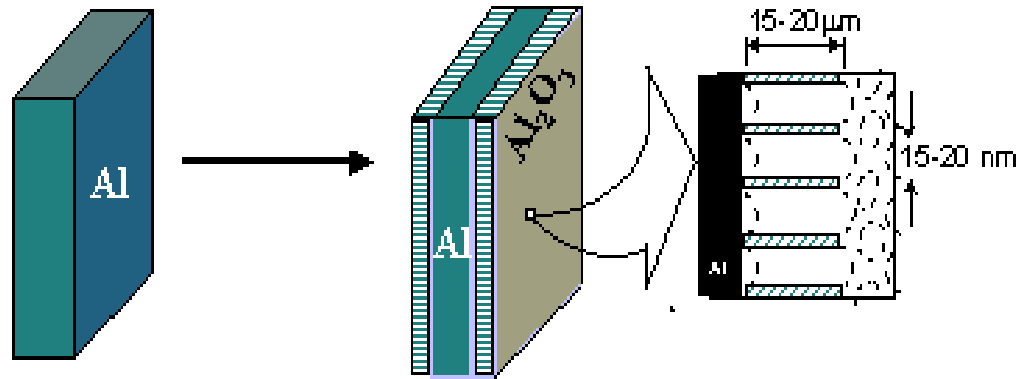
5%. El catalizador es entonces envejecido, normalmente durante un tiempo corto (15 mins-2 hrs), secado (alrededor de 125 °C) y calcinando (por encima 500 °C). La impregnación de la fase activa es realizada sobre la superficie porosa del soporte, para lo cual se utiliza una cantidad suficiente de solución que permita llenar los volúmenes de dichos poros.

Pero el aspecto más importante de la preparación no es la introducción de la fase activa, sino la fijación del soporte sobre el metal. En concreto, el punto crítico es la adherencia de la película de soporte catalítico al sustrato metálico. El metal utilizado para este sustrato puede ser aleaciones ferríticas o aluminio.

### Aluminio<sup>13</sup>

Una alternativa interesante a los soportes de aleaciones ferríticas para aplicaciones en las que no son necesarias altas temperaturas, es la utilización de aluminio como sustrato metálico. Su interés se basa en la capacidad que tiene el aluminio de oxidarse superficialmente por anodización, recubriéndose de una capa de alúmina extremadamente adherente. La formación de dicha capa por anodizado ha sido ampliamente estudiada como procedimiento de protección de dicho metal para su uso en el sector de la construcción y en el ornamental. Sin embargo, se han realizado recientemente algunos estudios dirigidos a adaptar el proceso de anodizado para la producción de alúmina que actuaría como soporte catalítico e incluso a la fabricación cermets (constituido por una parte cerámica y una parte metálica) alúmina/aluminio para la preparación de monolitos. Con ello, se logra optimizar la capa de alúmina con porosidad y superficie específica altas.

Como resultado de dichos estudios es posible anodizar láminas de aluminio en condiciones fáciles y reproducibles, produciendo capas de alúmina de unos 15µm de espesor con porosidad muy regular de 20 nm, que aportan una superficie específica de unos 3500 m<sup>2</sup> por m<sup>2</sup> de lámina de aluminio (Ver Figura N° 9).



**Figura N° 9.** Lamina de aluminio anodizada.<sup>15</sup>

Con estos cermets, se han fabricado monolitos a escala de laboratorio cuyas características se presentan a continuación y que son perfectamente comparables con los comerciales cerámicos y metálicos (Tabla 4).

**Tabla 4.** Propiedades típicas de los monolitos de laboratorio preparados.<sup>13</sup>

Cantidad Óxido $\text{gal}_2\text{O}_3/\text{m}^2\text{al}$	$S_{\text{bet}}$ $\text{M}^2/\text{Monolito}$	Volumen de Poro $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{al}$	Diámetro de Poro (nm)	Volumen Geométrico ( $\text{cm}^3$ )	N° de Celdas por $\text{In}^2$	Relación Superficie/Volumen	Fracción Libre (%)	Ancho Pared (nm)
62	28	8,0	18,4	6	350-360	1900	81	0.1

Dichos monolitos pueden fácilmente cargarse con Pt o Pd, con lo que se obtienen dispositivos catalíticos extremadamente activos, en las reacciones de eliminación de compuestos orgánicos volátiles en emisiones industriales.

### 3.5. *Proceso de anodizado*<sup>14</sup>

La finalidad del proceso de anodizado es la formación de una capa de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que recubra la superficie de una base de aluminio. El anodizado consiste en llenar una cuba con agua hecha conductora por la adición de una pequeña cantidad de ácido, de base o de sal y si en este electrolito, se dispone de un cátodo (polo negativo),

inatacable (níquel o plomo) y un ánodo de aluminio, se observa un desprendimiento de hidrógeno en el cátodo y ningún desprendimiento en el ánodo.

Se observa por otra parte, que el ánodo de aluminio se ha recubierto de una película de alúmina. El oxígeno procedente de la disociación electrolítica del agua ha sido utilizado para oxidar el aluminio del ánodo, de aquí la expresión «Oxidación anódica» anteriormente utilizada y sustituida actualmente por el término «Anodizado». La naturaleza del electrolito tiene una importancia capital sobre los fenómenos que se desarrollan en la superficie anódica.

Se pueden señalar dos tipos de reacciones anódicas, que presentan variantes:

1º En los electrolitos que no tienen acción disolvente sobre la capa de óxido, se forma una película muy adherente y no conductora. El crecimiento de la película se realiza hasta que su resistencia eléctrica es tan elevada que impide la circulación de la corriente hacia el ánodo. Se forma entonces una capa de alúmina, llamada «capa barrera», la cual no presenta porosidad.

2º En los electrolitos que tienen una acción disolvente sobre la capa de óxido, si el metal del mismo es disuelto y si los productos de reacción son solubles en el electrolito, se forma una capa de alúmina con porosidad en su superficie.

El procedimiento de anodizado, en medio sulfúrico es el más utilizado debido a las condiciones económicas de explotación, a los resultados satisfactorios que se obtienen y a los medios a utilizar para obtenerlos.

La naturaleza del metal base (aluminio no aleado de diversas purezas y aleaciones) tiene una importancia capital sobre los resultados que se consiguen y los medios a utilizar para obtenerlos.

### **Formación de capas porosas**

Si se oxida una pieza de aluminio en una solución que tenga una acción disolvente sobre la capa de alúmina, se observa que la intensidad de la corriente para una tensión determinada, disminuye muy rápidamente pero se estabiliza a un nivel más elevado. Después de los primeros segundos de la electrólisis, se forma una verdadera capa barrera, la cual tiende hacia el valor límite de 14 A/V.

El óxido formado en este estado, consiste en una alúmina anhidra en estado amorfo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), habiéndose descubierto en los últimos tiempos, que esta capa está constituida por un apilamiento de células hexagonales yuxtapuestas en las que, precisando más, el centro será de alúmina amorfa poco resistente a los ácidos, mientras que la periferia está formada por alúmina cristalina muy resistente a los ácidos. Aparecen entonces en la superficie de la capa barrera, una multitud de puntos de ataque como consecuencia del efecto de disolución de la película por el electrolito que se produce en el centro de las células de alúmina y que constituye el comienzo de los poros.

Las variables del proceso de anodización que afectan principalmente las propiedades finales (área superficial, espesor de la capa, porosidad, etc.) de la capa de alúmina formada son:

- La concentración del electrolito.
- La densidad de la corriente.
- El tiempo de anodizado.
- La temperatura de anodizado.
- El voltaje.

### **3.6. Estudios realizados para el tratamiento de COVs**

Burgos<sup>15</sup> y colaboradores realizaron estudios sobre la eliminación de COVs, utilizando catalizadores metálicos soportados en monolitos de alúmina/aluminio. Los monolitos fueron elaborados mediante un proceso controlado de anodización de láminas de aluminio. Estos soportes fueron impregnados algunos con metales nobles (Pt o Pd) y otros con un óxido de un metal de transición ( $Mn_2O_3$ ), para formar los catalizadores metálicos. Estos catalizadores fueron comparados con otros soportados en polvo de alúmina e impregnados con los mismos metales, analizando sus grados de actividad para la conversión completa del tolueno. Con los resultados obtenidos se pudo concluir que la anodización controlada de láminas de aluminio es un proceso fácil y reproducible para la preparación de soportes catalíticos, además de obtener una alta producción de alúmina por área de aluminio lo cual facilita la impregnación de metales nobles y óxidos metálicos. También se pudo demostrar que existe una mayor actividad de los catalizadores en soportes monolíticos en la oxidación completa del tolueno que en los catalizadores soportados en polvo, destacando entre los catalizadores monolíticos el impregnado con platino como el de mayor eficiencia.

En una investigación sobre la oxidación de metano sobre catalizadores metálicos, Cullis<sup>16</sup> encontró que el oxígeno se une frecuentemente a la superficie del metal. En el caso del paladio el oxígeno puede unirse a cualquier orbital *sp* o *d* del metal. En el platino sin embargo, solo el orbital *d* está involucrado en la adsorción del oxígeno. El orden de la reacción de oxidación del metano fue de primer orden para el metano e independiente de la concentración de oxígeno. Además determinó que el platino soportado en  $\gamma$ -alúmina es normalmente más resistente a la sinterización (desactivación del catalizador) en presencia de nitrógeno o hidrógeno que los catalizadores de paladio, mientras que en presencia de oxígeno o aire se verifica lo opuesto. La superficie activa de un catalizador de paladio fue cubierta en un 20% por productos carbonosos, producto de la pirolisis del metano a 753 K, mientras que para el platino (773 K) lo hizo en un 40%.



Comparando la actividad de catalizadores de metal noble (Pt y Pd) soportados en alumina con otros de perovskita soportado en cordierita, Musialk<sup>17</sup> encontró que el catalizador de Pt presenta una alta actividad en la oxidación de COVs no clorados, particularmente tolueno y etanol. El catalizador de perovskita fue más activo que el de platino en la oxidación de cetonas y etilacetato. La oxidación de tricloro etileno presentó la mayor dificultad para oxidarse sobre todos los catalizadores investigados. El catalizador de paladio y perovskita resultaron ser mas activos que el de platino.

Malley<sup>18</sup>, realizó un estudio sobre la eliminación de COVs usando Pt soportado sobre zeolitas (ZSM-5 y  $\beta$ -zeolita), comparándolo con Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub>. El platino (2 %p/p Pt) soportado sobre la  $\beta$ -zeolita, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> presentan una actividad similar para la conversión completa de etilbenceno (170 °C, 173 °C y 179 °C respectivamente), mientras que para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> requiere una temperatura de 233 °C para la oxidación completa. El soporte sin la fase activa (Platino) no muestra una actividad apreciable en el rango de temperatura probado. Comparando diferentes concentraciones de Pt encontró que la  $\beta$ -zeolita (0,5 %p/p Pt), la conversión completa de tolueno se alcanzó a 170 °C y aumentos posteriores de la cantidad de platino, no presentó un aumento apreciable de la actividad. Con la ZSM-5 (0,5 %p/p Pt) alcanzó los 227 °C y para una cantidad de platino de 2 %p/p fue de 170 °C para la conversión completa de tolueno. En el caso del catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 %p/p) la temperatura para la conversión completa fue de 250 °C, y con una carga de 6,5 %p/p alcanzó 220 °C.

Montes<sup>19</sup> realizó un trabajo sobre la oxidación de mezclas de COVs sobre platino soportado en un monolito de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. Los COVs utilizados fueron 2-propanol, tolueno, metil etil cetona (MEK) utilizando un flujo de 700 ml/min y una velocidad espacial de 3680 h<sup>-1</sup>. La oxidación completa se obtuvo en todos los casos excepto para el 2-propanol que se convierte rápidamente en acetona, la cual presentó la mayor dificultad para oxidarse. Para el caso de 225 ppm de tolueno, la temperatura para la cual se alcanzó el 100% de conversión fue de 230 °C. Comparando el efecto de una mezcla de compuestos orgánicos encontró que el tolueno no es afectado por la presencia del 2-propanol o MEK. Sin embargo, si se observa el efecto sobre la conversión del 2-

propanol esta se ve afectada por distintas concentraciones de tolueno. La conversión del 2-propanol hacia acetona para la temperatura de 110 °C es de 82%, 58%, 38% y 20%, para el 2-propanol solo y con 112,5 ppm, 225 ppm y 450 ppm de tolueno respectivamente.

M. Paulis<sup>20</sup> y M Montes<sup>21</sup> estudiaron el efecto del cloro, proveniente de la sal utilizada durante la impregnación, sobre la actividad de un catalizador de platino. Observaron una reducción de la actividad catalítica, pero a medida que el agua formada durante la oxidación del tolueno reaccionaba con el cloro formando HCl que se desprende, produjo un aumento en la actividad del catalizador para alcanzar conversiones mayores que las iniciales. Un pre-tratamiento a 773 K en condiciones húmedas durante 18 horas, produce la misma eliminación completa del cloro provocando la activación completa del catalizador para la oxidación del tolueno.

### **3.7. Equipos de caracterización y análisis**

Para la caracterización del catalizador, se requiere determinar la distribución de la fase activa en su superficie mediante un microscopio electrónico de barrido y el área superficial expuesta por medio de un equipo que utiliza el método BET. En el análisis de la actividad catalítica se requiere de un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masa para determinar los compuestos presentes y la cantidad de los mismos.

#### **3.7.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscope).<sup>22</sup>**

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido consiste en barrer la superficie de la muestra repetidas veces con un haz de electrones muy estrecho (aprox. 1  $\mu$  de diámetro). Ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen grandes variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios (electrones asociados a átomos de la muestra, que son expulsados por la fuerza de la colisión con electrones primarios del haz de electrones) que salen de la superficie del material. La señal del haz de electrones se observa en una pantalla de televisión, cuyo tiempo e barrido esta sincronizado con el haz de electrones que barre la superficie de la muestra. La

amplificación que es posible obtener con el SEM está limitada por el diámetro del haz de electrones, y es muchísimo mayor que la que proporciona un microscopio óptico. Lo importante de la imagen proporcionada por este microscopio es que aparece una imagen visual de la pieza a gran escala. El microscopio electrónico de barrido es especialmente útil para realizar inspecciones de borde de grano. Además de producir electrones secundarios, el haz de electrones incidente en el microscopio electrónico de barrido genera rayos X de longitud de onda característica que permite identificar la composición elemental del material de estudio.

### 3.7.2. *Área Superficial (método BET).*<sup>23</sup>

La medición del área superficial y la estructura de poros depende de su habilidad para predecir el número de moléculas de adsorbato requeridas para cubrir la superficie del sólido con una monocapa. Existen multitud de métodos reportados para la determinación del área superficial, sin embargo, el modelo propuesto por Brunauer – Emmet – Teller (BET) es el más usual en la evaluación del área superficial a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de ebullición. Existen dos pasos para calcular el área con el método BET. Primero, es necesario calcular la capacidad de monocapa, la cual se define como la cantidad de adsorbato requerida para cubrir la superficie de una unidad de masa del material con una sola capa de moléculas. Con los datos de la isoterma de adsorción y realizando una regresión lineal se obtiene el orden de magnitud de las interacciones adsorbato-adsorbente, el tipo de isoterma y la capacidad de la monocapa. Luego conociendo el área ocupada por una molécula de adsorbato y el peso molecular se determina el área superficial. El funcionamiento del equipo consiste en colocar la muestra a analizar y utiliza N<sub>2</sub> como gas a ser adsorbido indicando la cantidad máxima de N<sub>2</sub> que fue adsorbido por la muestra. Luego se procede a desorber el nitrógeno, dependiendo si es completamente o no desorbido indica que tipo de poro presenta la superficie. La cantidad de nitrógeno adsorbida multiplicada por la masa de la muestra es el área superficial.

### 3.7.3. *Cromatógrafo de Gas.*<sup>24</sup>

Los analizadores cromatográficos se emplean bastante para separar y medir compuestos volátiles y compuestos que se pueden convertir cuantitativamente en derivados volátiles. Estos materiales se separan colocando una porción de la muestra en una columna cromatográfica y transportando los compuestos por la misma por medio de una corriente de gas. Como resultado de las afinidades diferentes de los componentes de la muestra con el relleno de la columna, los compuestos emergen sucesivamente como mezclas binarias con el gas portador. En la salida de la columna se tiene un detector que mide alguna propiedad física que se pueda correlacionar con la concentración de los compuestos contenidos en el gas portador. El área que reporta el cromatógrafo se puede relacionar con la concentración del compuesto de la muestra original.

### 3.7.4. *Espectrómetro de Masa.*<sup>25</sup>

Los espectros de masas se obtienen por conversión de los componentes de una muestra en iones gaseosos que se mueven rápidamente, y se separan en función de su relación masa-carga. El espectrómetro de masa consta de un sistema de entrada cuyo objetivo es el de introducir una pequeña muestra (un micromol o menos) en el equipo, donde sus componentes se convierten en iones gaseosos. A menudo, el sistema de entrada contiene un medio para la volatilización e muestras sólidas y líquidas. La fuente de iones de un espectrómetro de masas convierte los componentes de una muestra en iones por bombardeo con electrones, iones, moléculas o fotones. Alternativamente, la ionización se lleva a cabo por energía térmica o eléctrica. En muchos casos el sistema de entrada y la fuente de iones están combinadas en un único componente. En ambos casos lo que se obtiene es un haz de iones positivos o negativos (frecuentemente positivos) que es entonces acelerado en el analizador de masas. La función del analizador de masas es parecida a la rejilla de un espectrómetro óptico. En el primero, sin embargo, la dispersión esta basada en las relaciones carga/masa de los iones del analito en vez de en la longitud de onda de los fotones. Existen diversos tipos de espectrómetros de masas, dependiendo de la naturaleza del analizador de masas. Al

igual que en un espectrómetro óptico, un espectrómetro de masas contiene un detector (para iones) que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser entonces procesada, almacenada en la memoria de un ordenador y mostrada o registrada de varias maneras. Un hecho característico de los espectrómetros de masas, que no es común con los instrumentos ópticos (pero que se encuentran en los espectrómetros de electrones), es la necesidad de un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones ( $10^{-4}$  a  $10^{-8}$  torr) en todos los componentes del instrumento excepto el procesador de señal y el dispositivo de lectura.

---

## CAPITULO II

### 4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología realizada para la elaboración, preparación y activación de los catalizadores estudiados en el presente Trabajo Especial de Grado. Además, se indican los análisis químicos y métodos de caracterización de dichos catalizadores. También se describe el equipo y las condiciones de trabajo bajo las cuales se realizó el estudio de la actividad catalítica.

Pasos que se cumplieron para la realización del trabajo:

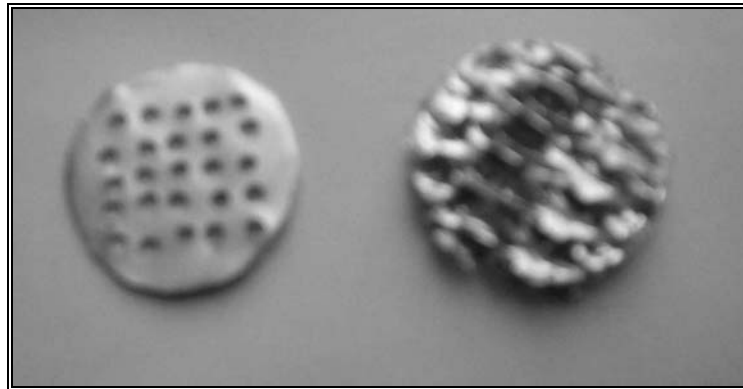
- Elaboración de los soportes metálicos de aluminio con los tipos de geometrías seleccionadas (discos y mallas).
- Realización el proceso de anodizado a los soportes metálicos elaborados.
- Impregnación los soportes metálicos anodizados con una solución de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para formar los catalizadores estructurados con Pd.
- Evaluación la actividad catalítica utilizando un reactor tubular con los catalizadores elaborados para oxidar corrientes de tolueno y acetato de etilo.

#### 4.1. *Preparación del soporte metálico*

A partir de una hoja de aluminio de alta pureza (>99%) de un espesor de 0,5 mm., se cortaron discos de 2 cm. de diámetro. A los discos se le realizaron perforaciones de 1,16 mm. distribuidas uniformemente sobre su superficie. A cada disco se le dejó una pestaña que se utilizó durante el proceso de de anodizado.

Una malla de aluminio limpia, de las utilizadas en los filtros de aire acondicionado, fue cortada en forma de discos de 2 cm. de diámetro y a cada una se le

dejo una pestaña. Se formaron grupos de cinco mallas cortadas con la finalidad que represente un disco de aluminio de los anteriormente nombrados. Estas mallas se mantuvieron unidas enrollando sus pestañas. A la malla de aluminio se le realizó un análisis para determinar su pureza mediante absorción atómica, el cual fue realizado en el laboratorio de la Planta Experimental de Tratamiento de Agua, de la Escuela de Ingeniería Sanitaria, U.C.V. En la Figura N° 10 se muestran los soportes metálicos elaborados.



**Figura N° 10.** Soportes metálicos elaborados.

#### **4.2. Procedimiento de anodización de los soportes elaborados.**

En el laboratorio de CITELA de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, U.C.V., se realizó el procedimiento de anodización de los soportes elaborados. El anodizado fue realizado a dos voltajes diferentes, 20 y 30 voltios, para obtener dos superficies de alumina distintas sobre las cuales impregnar la fase activa. Este proceso fue realizado a temperatura ambiente con una solución electrolítica de ácido fluorhídrico a 2 % p/p. y un tiempo de anodizado de 5 minutos por soporte.

En la Figura N° 11 se observa el equipo utilizado para realizar el proceso de anodización de los soportes de aluminio elaborados. Este equipo consta de una fuente de poder de voltaje variable, una barra de acero inoxidable (cátodo) y un Tester para medir el voltaje utilizado. El soporte de aluminio cumplirá las funciones de ánodo.



**Figura N° 11.** Equipo de anodización.

#### **4.3. Procedimiento de impregnación de los soportes elaborados.**

Los soportes anodizados se separaron en cuatro beakers (500 ml.) según el tipo de estructura y el voltaje de anodización aplicado. La solución utilizada fue cloruro de tetraamin paladio hidratado  $[Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O]$ , la cual permitió incorporar la fase activa. Mediante el peso total de los soportes en cada beaker se determinó la cantidad necesaria de sal de paladio requerida para obtener un 0,5% p/p sobre el soporte, utilizando la siguiente formula (ec. II):

$$m_{sal} = \frac{\%W_A * N * m_{cat} * PM_{sal}}{100 - \%W_A * PM_A} \quad (II)$$

Donde:

N : Cantidad de catalizadores a impregnar.

$m_{cat}$  : Masa del catalizador a impregnar.

$m_{sal}$  : Masa de la sal de impregnación.

$PM_A$ : Peso molecular del metal noble presente en la sal.

$PM_{sal}$ : Peso molecular de la sal de impregnación.

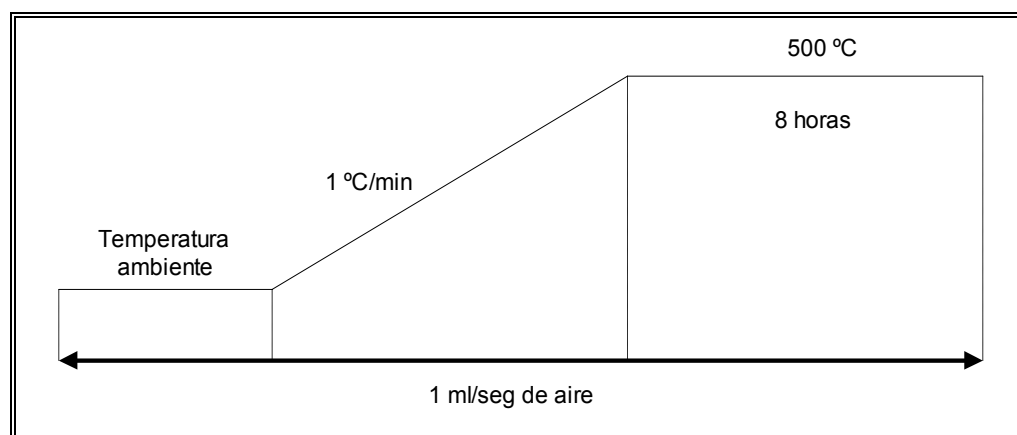
$\%W_A$ : Porcentaje de paladio deseado.



Con la cantidad de sal calculada para cada beaker se preparó una solución con 200 ml. de agua destilada, y se colocó bajo agitación por 12 hr. a temperatura ambiente. Posteriormente se calentaron, aproximadamente a 60 °C con la finalidad de evaporar la solución. Los soportes impregnados fueron introducidos en una estufa a 120 °C por 2 hr. Los beakers fueron lavados con agua destilada recogiendo el contenido en cuatro balones de 100 ml. Estas soluciones fueron analizadas mediante Espectroscopía de Absorción Atómica de llama, para determinar la cantidad de paladio que no se impregnó en los soportes; esto fue realizado en el Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, U.C.V.

#### 4.4. *Calcinación*

Una vez secos los soportes impregnados fueron introducidos en un reactor de vidrio tubular, al cual se le hizo pasar un flujo constante de aire 1 ml/seg . El reactor fue calentado desde 25 °C hasta 500 °C a una velocidad de 1 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura de 500 °C se mantuvo constante durante 8 hr. Finalmente, se apagó el reactor dejando enfriar hasta temperatura ambiente. Este procedimiento se realizó para eliminar cualquier traza de humedad y/o contaminantes. En la Figura N° 12 se observa el perfil de temperatura utilizado durante la calcinación.



**Figura N° 12.** Perfil de temperatura para la calcinación de los catalizadores.

#### 4.5. *Catalizadores estructurados elaborados*

Finalmente se obtuvieron los siguientes catalizadores estructurados de paladio soportados sobre aluminio:

**Tabla 5.** Catalizadores estructurados elaborados.

Tipo Estructura	Voltaje de anodizado (volt.)	Cantidad de unidades elaboradas (unid.)	Peso prom/unidad con pestaña (gr.)	Peso prom/unidad sin pestaña (gr.)
Discos	20	8	0,432	0,368
	30	8	0,433	0,370
Mallas	20	8	0,564	0,415
	30	8	0,562	—

Se utilizó uno de cada tipo de estos catalizadores para realizar un análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica de llama y así determinar la cantidad de paladio impregnado, dicho análisis fue realizado en el Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, U.C.V. Además, se determinaron las áreas superficiales de cada tipo de catalizador mediante el método de BET, adsorbiendo nitrógeno, utilizando el equipo Micromeritics modelo Fluo Sorb II 2300 perteneciente al Laboratorio de Servicio de la Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V.

#### 4.6. *Evaluación de la actividad de los catalizadores elaborados.*

Las pruebas para determinar la actividad de los catalizadores elaborados fueron realizadas en el Laboratorio de Petróleo y Petroquímica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V.

El equipo utilizado para realizar dichas pruebas en los catalizadores preparados esta constituido por tres sistemas: Un sistema de alimentación y medición de reactivos,

el sistema de reacción y el sistema de recuperación y análisis de productos. En la Figura N° 13 y Figura N° 14 se muestran una fotografía del equipo y su diagrama correspondientes.



**Figura N° 13.** Equipo empleado en la evaluación catalítica.

#### Sistema de Alimentación y Medición de Reactivos

El sistema que se empleó utiliza aire como gas de arrastre del compuesto orgánico a oxidar, y como fuente de oxígeno para realizar la oxidación de dicho compuesto. El cilindro de aire cuenta con un manómetro (**M**) y con una válvula de globo (**VG-1**) utilizada para abrir o cerrar el paso del gas. Mediante una válvula de aguja (**VA-1**) que permite regular el flujo de gas a emplear y con una válvula micrométrica (**VG-2**) se regula el caudal que es medido en el rotámetro (**RT-1**). Luego mediante una válvula de tres vías (**VW-1**) se direcciona el flujo de gas a que pase por el sistema de burbujeo (**D**) o se dirige directamente al reactor (**R**). El aire se burbujea sobre el compuesto orgánico. En el primer depósito se introduce una cantidad del COV tal como lo indica la figura. El segundo depósito se coloca dentro de un equipo marca Termo Neslab modelo

---

RTE-111 que permite mantener temperaturas bajas, y el último depósito en un baño de hielo con sal, con el objeto de obtener temperaturas bajas que reduzcan la presión de vapor del COV a emplear, para obtener una concentración del COV en el aire, parecida a procesos industriales reales. Posteriormente, con las válvulas de tres vías (**VW-2**) y (**VW-3**) se puede dirigir el flujo de gas para que pase o no por el reactor. Las tuberías marcadas con rojo, en el diagrama, poseen una resistencia eléctrica para evitar la condensación de los vapores, generalmente fijada en 50 °C.

### Sistema de Reacción

Esta está constituido por un reactor tubular de vidrio de 2,2 cm. de diámetro interno, de lecho fijo y flujo continuo. Además, posee un termopozo central donde se coloca un termopar (tipo k) con la finalidad de medir la temperatura en el interior del reactor. El reactor se ubica dentro de una chaqueta de calentamiento que utiliza un controlador programable (PID) que regula el calor suministrado.

### Sistema de recuperación y análisis de productos

La recolección de los productos de reacción se hace a través de un dispositivo colocado justo a la salida del reactor. Para el análisis de las muestras se utiliza un cromatógrafo de gases, marca Hewlett Packard, modelo HP 6890 con detección FID.

Para registrar los resultados obtenidos con el cromatógrafo, se dispone de un integrador computarizado marca HP, el cual permite obtener los cromatogramas respectivos de cada muestra.

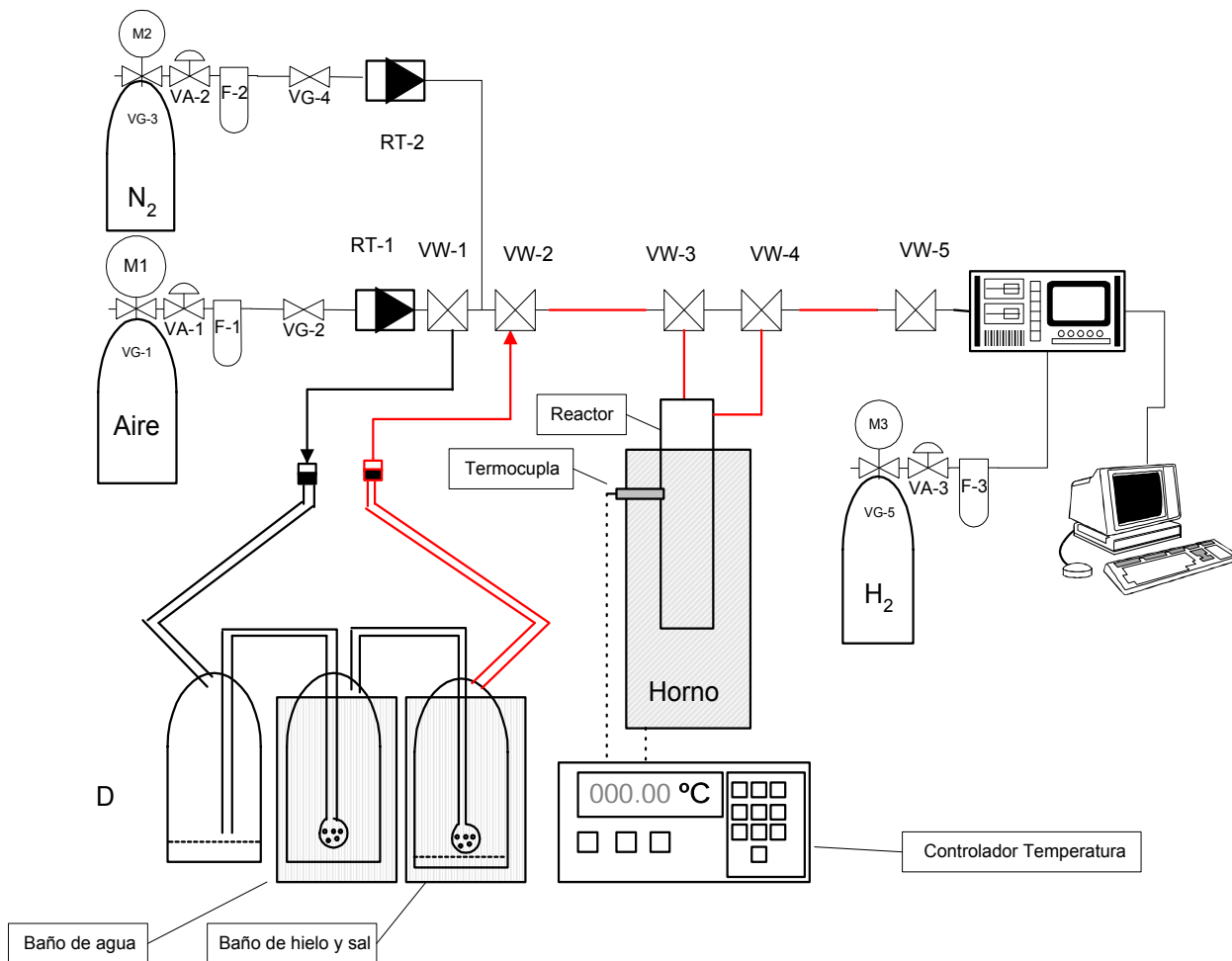


Figura Nº 14. Diagrama del equipo.

Símbolo	Descripción
D	Deposito del COV a emplear (equipo de burbujeo)
F	Deshidratador de gas
M	Manómetro
RT	Rotámetro
VA-i	Válvula de aguja
VG-i	Válvula de globo
VW-i	Válvula de tres vías

---

### Procedimiento para la evaluación de la actividad catalítica.

En el reactor tubular de vidrio se colocó un número determinado de las estructuras de los catalizadores preparados, previamente pesados, con un mismo tipo de forma geométrica y donde se utilizó lana de vidrio para tener una separación entre ellos. Antes de comenzar las pruebas, se debió realizar la activación de los catalizadores, para ello se dejó circular aire puro por el reactor a 300 °C durante 3 horas. Una vez realizado la activación, se introdujo el compuesto orgánico a evaluar dentro del primer depósito del equipo de burbujeo, y se esperó hasta que se alcanzaron temperaturas de 5 °C. y -20 °C. en el segundo y tercer depósito respectivamente de dicho equipo.

Inicialmente se fijó el flujo de trabajo en el rotámetro (RT-1). El flujo de aire saturado con el COVs se envió directamente al cromatógrafo, en el cual se tomaron registros del valor del área inicial del COVs ( $A_{inicial}$ ). Posteriormente se fijó la temperatura de reacción en el reactor y se permitió el paso de aire saturado para que ocurra la oxidación catalítica. Se esperaron aproximadamente 30 minutos para alcanzar condiciones estacionarias, y luego se tomaron lecturas en el cromatógrafo del área final del COVs ( $A_{final}$ ). Mediante la ecuación (III) se determinó la conversión del compuesto orgánico volátil.

$$X = \frac{A_{inicial} - A_{final}}{A_{inicial}} * 100 \quad (III)$$

Donde:

$A_{inicial}$ : área inicial del COVs.

$A_{final}$ : área final del COVs.

X : porcentaje de conversión del COVs.

A continuación se presenta la Tabla 6, en la cual se muestran las pruebas que se realizaron en el equipo con los catalizadores elaborados.

**Tabla 6.** Pruebas realizadas con los catalizadores elaborados.

Estructura	Número de Estructura	Evaluación Catalítica	Compuesto	Experiencias
Discos	❖ 2 (20 volt.) ❖ 4 (20 volt.)	Variación de Temperatura Variación de flujo	Tolueno Acetato de Etilo	8
	❖ 2 (30 volt.) ❖ 1 (sin anod.)	Variación de Temperatura	Tolueno	2
Mallas	❖ 2 (20 volt.) ❖ 4 (20 volt.)	Variación de Temperatura Variación de flujo	Tolueno Acetato de Etilo	8
Total				18

En la Tabla 7 se muestra los valores de concentración de los COVs utilizados en la evaluación catalítica. Los cálculos de estos valores se encuentran en el Anexo (Pág. 75)

**Tabla 7.** Valores de Concentración de los COVs seleccionados a -20 °C.

Compuesto	C(ppm)
Tolueno	2446
Acetato de etilo	9291

---

**CAPITULO III**
**5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores de paladio sobre soportes de aluminio y las pruebas realizadas para la evaluación de su actividad catalítica.

**5.1. Caracterización de los catalizadores.****5.1.1. Análisis Químico.**

Se realizaron dos análisis, de Espectroscopía de Absorción de Atómica de Llama, para determinar la cantidad de paladio presente: El primer análisis a las soluciones sobrantes en los beakers después de la impregnación y el segundo en cada tipo de catalizador utilizado. En la Tabla 8 se muestran los resultados de estos análisis anteriores.

**Tabla 8.** Resultados de los análisis químicos realizados.

<b>Catalizador</b>	<b>Pd sol sobrante (ppm)</b>	<b>% Pd (p/p) en los catalizadores</b>
Disco 20 voltios	0,414	0,08
Disco 30 voltios	0,330	0,06
Malla 20 voltios	0,552	0,27
Malla 30 voltios	0,756	0,31

- Ver anexos Págs. 78-80

En la Tabla 9 se observan las cantidades de paladio, para ocho soportes de cada tipo de geometría y voltaje, en las etapas de la impregnación (Pd en la solución de impregnación, Pd sobrante en la solución después de impregnar y Pd fijado en los catalizadores), cuyos cálculos se encuentra en el anexo (Pág. 73).



**Tabla 9.** Cantidades de paladio en las etapas de la impregnación.

Catalizador	Pd solución. Impreg. (mg)	Pd sobrante solución. (mg)	Pd en los catalizad. (mg)	Pd desprend. (mg)	Porcentaje Paladio desprendido (%)
8 Discos (20 voltios)	16,9	0,04	2,40	14,46	85,8
8 Discos (30 voltios)	17,0	0,03	1,72	15,25	89,9
8 Mallas (20 voltios)	21,6	0,06	9,24	12,30	57,2
8 Mallas (30 voltios)	21,1	0,08	10,55	10,47	50,0

Como se observa en la tabla anterior en todos los tipos de catalizador el proceso de impregnación fue eficiente, ya que las cantidades de paladio en las soluciones sobrantes analizadas es casi despreciable ( $< 1\%$ ) si se comparada con la cantidad de paladio utilizada para la impregnación.

En cuanto la cantidad fijada de paladio sobre los soportes metálicos con respecto a la cantidad utilizada en la impregnación, se aprecia que en el caso de las mallas alrededor de un 50% del paladio impregnado se desprendió y en el caso de los discos este porcentaje de paladio desprendido es mucho mayor, por encima del 85%. La pérdida de paladio impregnado puede atribuirse a la manipulación de los catalizadores durante los procesos de secado y calcinación, ocurriendo un desprendimiento de paladio y/o  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  de los soportes.

Otra diferencia notable con respecto a la impregnación sobre los soportes, es que en las mallas se fijó más paladio que en los discos, esto se debe a que el área de contacto de las mallas es mayor, debido a su geometría y además estaban conformados por grupos de cinco mallas cada catalizador.

### 5.1.2. Área Superficial.

Para este análisis se emplearon muestras de soportes de aluminio sin anodizar y catalizadores con paladio cuyos soportes tenían anodizados de 20 y 30 voltios. Los resultados del área superficial se encuentran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Resultados del área superficial.

Tipo de soporte	Anodizado	Área superficial $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /gr)
Discos	Sin anodizado	0,11
	20 voltios	5,66
	30 voltios	5,59
Mallas	Sin anodizado	0,16
	20 voltios	15,68
	30 voltios	18,34

Lo primero que se observa es que las áreas superficiales que presentan los catalizadores, tanto discos como mallas, es mucho mayor que las áreas respectivas de los soportes sin anodizar, teniéndose relaciones para los discos de 55:1 veces más área y esta es mucho mayor en el caso de las mallas 100:1 veces.

Con respecto al tipo de geometría de los soportes se observa que se tienen valores de áreas superficiales similares, para los dos tipos de voltaje utilizados. La diferencia se encuentra que las mallas anodizadas presentan tres veces más área superficial que los discos anodizados, esto se puede deber: al tipo de geometría y por el hecho que un grupo de cinco mallas equivale a un disco.

## **5.2. Evaluación de la actividad catalítica.**

### *5.2.1. Actividad Catalítica sin presencia de fases activa.*

Se realizó la evaluación catalítica de un soporte de aluminio en forma de disco como se describe en Capítulo II, al cual no se le realizó ningún tratamiento en particular (sin anodizar, ni impregnación de la fase activa). En dicha evaluación se utilizó tolueno como COVs. a una temperatura del reactor de 180 °C y un flujo de 1,17 L/h obteniéndose como resultado conversiones menores al 4%.

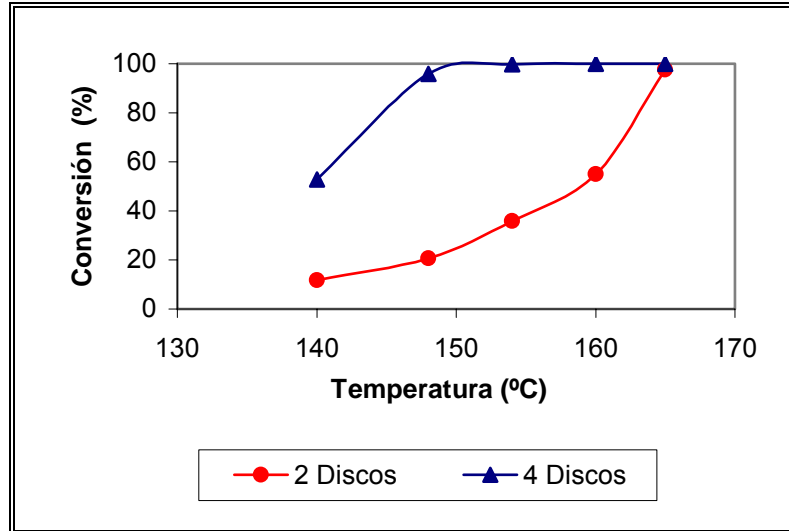
### *5.2.2. Actividad Catalítica en presencia de fases activa.*

#### *5.2.2.1. Evaluación de la actividad catalítica en función de la temperatura.*

Estas pruebas se realizaron utilizando tolueno y acetato de etilo como COVs a un flujo constante de 1,17 L/h y aumentando la temperatura en el reactor hasta encontrar conversiones superiores al 90%. Los soportes utilizados en los catalizadores fueron anodizados a 20 voltios.

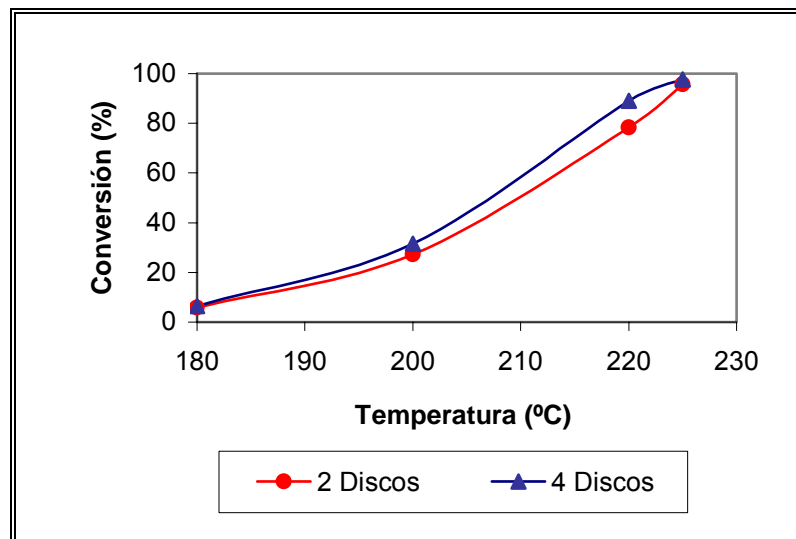
#### a) Estudio de los soportes estructurados en forma de disco:

En las pruebas se utilizaron un número de estructuras (2 y 4 unidades) tipo disco en el reactor, obteniéndose los resultados que se observan en el Grafico N° 1, en el caso del tolueno y en el Grafico N° 2, en el caso del acetato de etilo.



**Grafico N° 1.** Actividad en función de la temperatura para soportes en forma de disco utilizando tolueno (flujo = 1,17 L/h).

Como se observa en Grafico N° 1, para dos estructuras de catalizador se obtiene conversiones superiores al 90% a una temperatura de reacción de 165 °C. Con la adición de un número mayor de estructuras de catalizador, la temperatura de reacción disminuye; como se ve en el caso en que se utilizan cuatro discos donde la temperatura de reacción deseada se encuentra alrededor de 148 °C. Una de las causas de lo anterior es debido a que la velocidad espacial se reduce aumentando el tiempo de contacto favoreciendo la conversión del COVs.

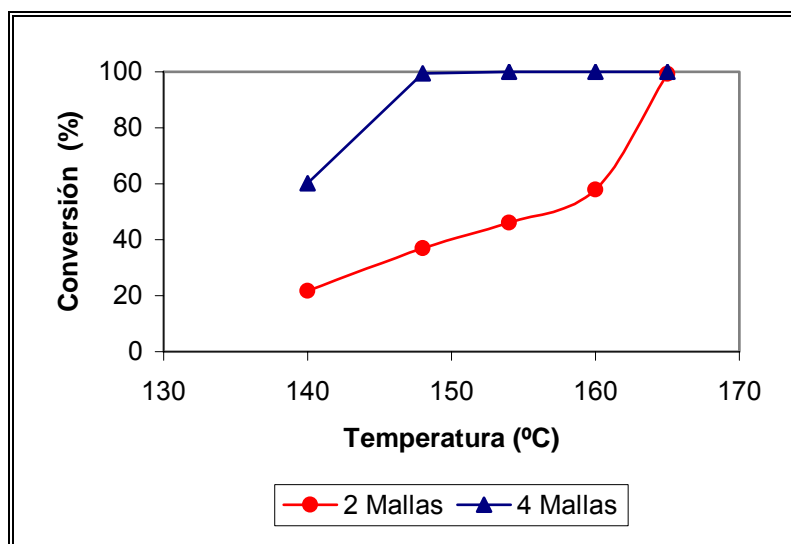


**Grafico N° 2.** Actividad en función de la temperatura para soportes en forma de disco utilizando acetato de etilo (flujo = 1,17 L/h).

Cuando se evalúan estos catalizadores con acetato de etilo, el comportamiento es relativamente similar utilizando dos y cuatro discos, obteniéndose en ambos casos la conversión deseada para temperaturas de reacción cercanas a 225 °C., como se observa en el Grafico N° 2. Este comportamiento puede atribuirse a que el acetato de etilo es poco reactivo, a diferencia del tolueno, requiriendo mayor área de contacto para que se observe mejoras significativas en la conversión. Lo anterior se verifica en el trabajo realizado por Rodríguez R.<sup>26</sup>, donde se estudia el efecto del aumento de la longitud de catalizadores cerámicos en la oxidación de tolueno y acetato de etilo.

b) Estudio de los soportes estructurados en forma de malla:

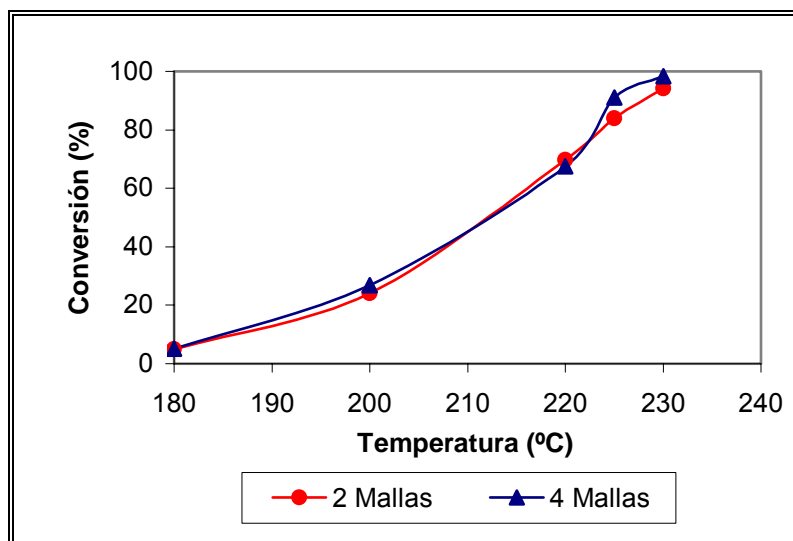
Utilizando catalizadores soportados en mallas se hicieron los mismos estudios que con los discos, obteniéndose los resultados presentados en los Grafico N° 3 y Grafico N° 4.



**Grafico N° 3.** Actividad en función de la temperatura para soportes en forma de malla utilizando tolueno (flujo = 1,17 L/h).

Como se observa en el Grafico N° 3, los catalizadores con soporte de mallas presentan un comportamiento similar a los catalizadores con soporte de discos según el número de estructuras utilizadas para la oxidación de tolueno. Se requiere de una

temperatura de reacción 165 °C., para conseguir conversiones superiores al 90%, cuando se utilizan dos catalizadores de mallas, y menores temperaturas cuando se aumentan las cantidades de estos.



**Gráfico N° 4.** Actividad en función de la temperatura para soportes en forma de malla utilizando acetato de etilo (flujo = 1,17 L/h).

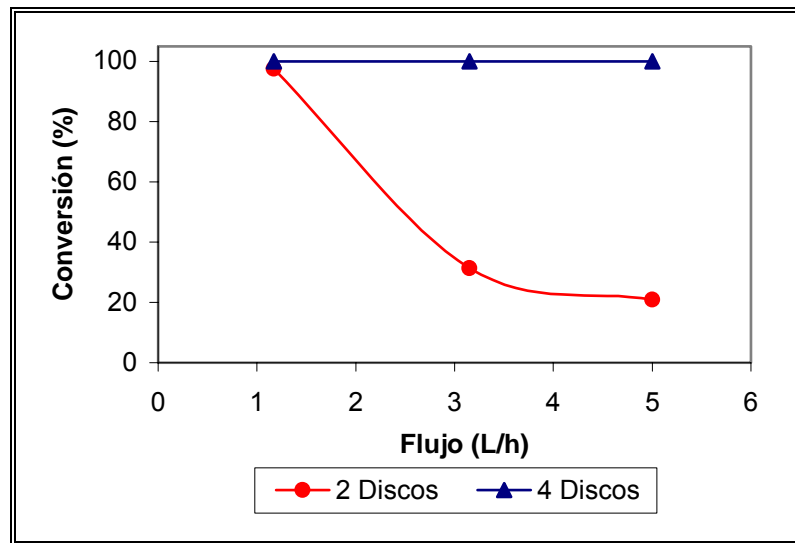
Al igual que en el caso de los catalizadores con discos, como se ve en el Gráfico N° 4, el número de estructuras de catalizadores tipo mallas no influye para mejorar la temperatura de conversión en la oxidación del acetato de etilo, esto se debe a las mismas razones mencionadas para los catalizadores con discos. Independientemente del número de estructuras de catalizadores de malla utilizados la temperatura de reacción ideal se obtiene alrededor de 230 °C.

#### 5.2.2.2. Evaluación de la actividad catalítica en función de flujo.

A partir de las temperaturas de reacciones óptimas obtenidas en los casos anteriores, se hizo el estudio del comportamiento de los catalizadores para distintos flujos de aire que iban de 1,17 a 10 L/h. Los soportes utilizados en los catalizadores fueron anodizados a 20 voltios.

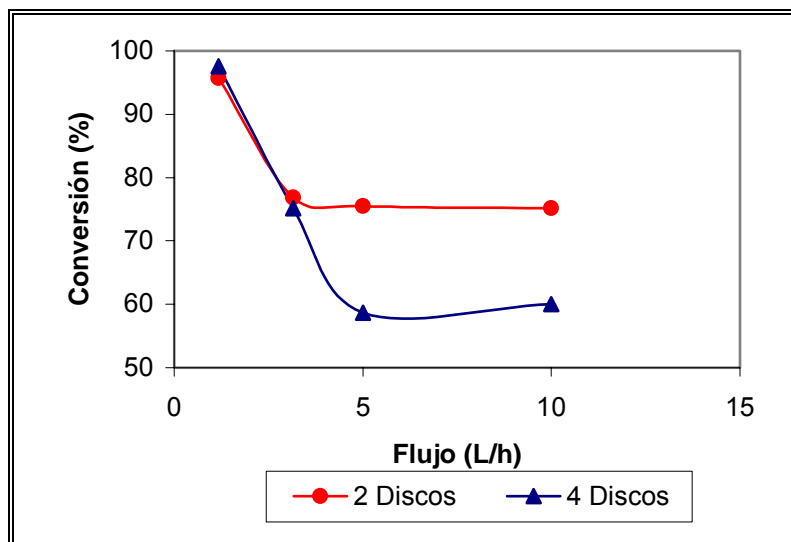
## a) Estudio de los soportes estructurados en forma de disco:

Para los casos de conversión del tolueno y acetato de etilo se utilizaron temperaturas constantes de 165 °C y 225 °C respectivamente, obteniéndose los Grafico N° 5 y Grafico N° 6.



**Grafico N° 5.** Actividad en función del flujo para soportes en forma de discos utilizando tolueno ( $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Para flujos bajos, alrededor de 1 L/h, la conversión de tolueno para distintas cantidades de catalizadores tipo discos presentan conversiones superiores al 90%. A medida que el flujo de aire va aumentando ( $\geq 3\text{ L/h}$ ) se observa una caída importante en la actividad del catalizador cuando se utilizan dos estructuras, en cambio la conversión con cuatro estructuras del catalizador se mantiene constante por encima de 90%. Estos resultados se pueden observar en el Grafico N° 5. Lo anterior puede ser atribuido a una disminución del tiempo de contacto más marcado para el caso de dos estructuras en forma de disco. Para el caso de cuatro estructuras no se afecta apreciablemente la conversión cuando se aumenta el flujo de reactivo.



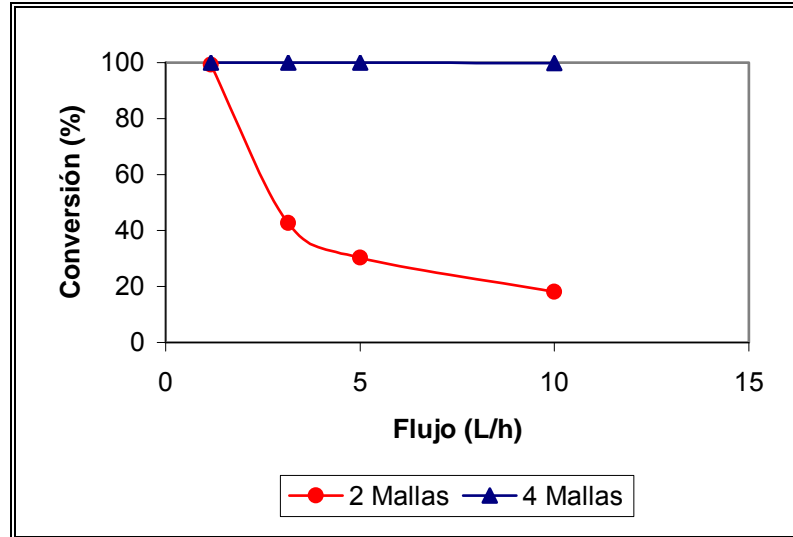
**Grafico N° 6.** Actividad en función del flujo para soportes en forma de discos utilizando acetato de etilo ( $T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Como se ve en el Grafico N° 6, las tendencias de las curvas cuando se varía el flujo son similares para dos y cuatro catalizadores tipo disco, manteniéndose conversiones por encima del 60%. Existe una diferencia de 15 unidades de porcentaje a flujos mayores de 3 L/h, donde en el caso de catalizadores con dos discos presentan mejores conversiones que cuando se utilizan catalizadores con cuatro discos, estos valores de conversión pueden deberse a variaciones de las condiciones de operación durante la experiencia y al error que presenta el equipo, por lo que se considera que el valor de ambas curvas se encuentra próximo al 60% de conversión. Una de las razones de lo anterior se puede justificar observando el Grafico N° 2, donde para la variación de la temperatura con catalizadores de dos y cuatro discos dan conversiones similares.

b) Estudio de los soportes estructurados en forma de mallas:

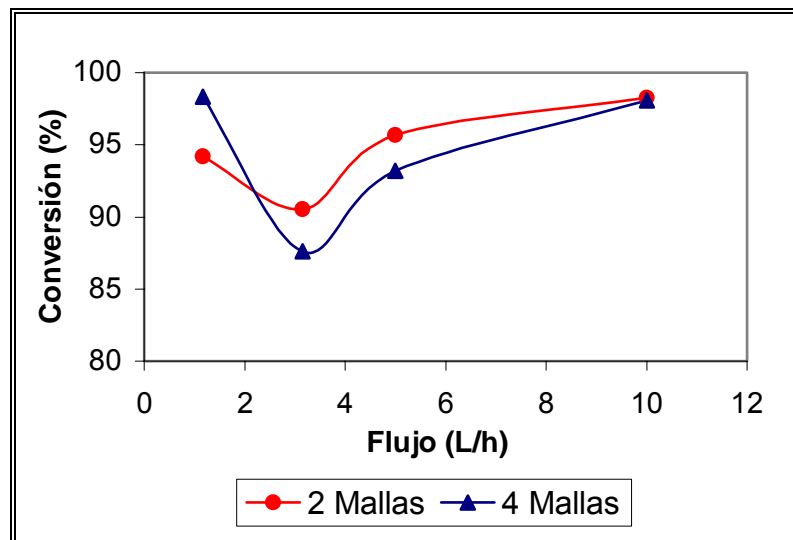
Para los casos de conversión del tolueno y acetato de etilo se utilizaron temperaturas constantes de  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente, obteniéndose los Grafico N° 7 y N° 8.





**Gráfico N° 7.** Actividad en función del flujo para soportes en forma de mallas utilizando tolueno. (T = 165 °C).

Al igual que en el caso donde se utilizan catalizadores tipo disco, la conversión de tolueno a flujos mayores de 1,17 L/h disminuye apreciablemente cuando se utiliza catalizadores con dos mallas y se mantiene en un 100% para catalizadores con cuatro mallas, esto se observa en el Gráfico N° 7.



**Gráfico N° 8.** Actividad en función del flujo para soportes en forma de mallas utilizando acetato de etilo (T = 230 °C).

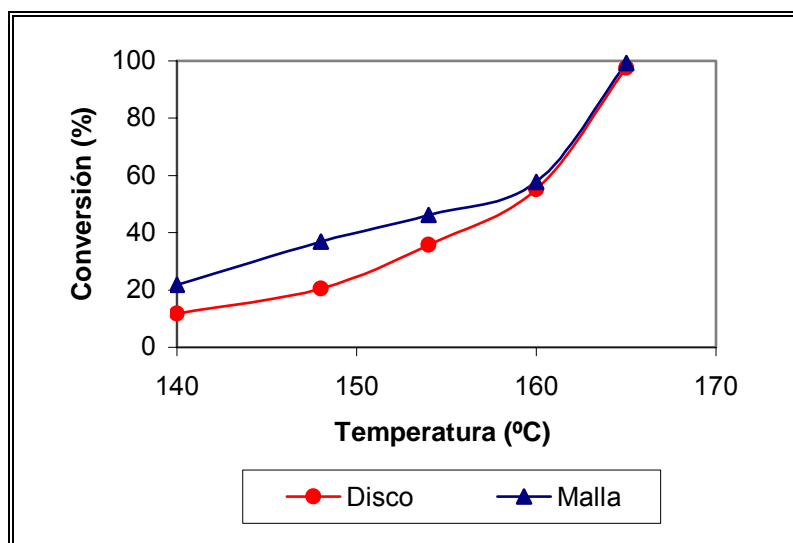
En el rango de variación de flujo estudiado, para el caso que se utilizan catalizadores tipo malla, la conversión de acetato de etilo se mantiene siempre por

encima de un 87%, sin importar la cantidad de estructuras de catalizador utilizado, como se representa en el Grafico N° 8. Lo anterior se debe, a que el sistema de catalizadores tipo malla permite distribuir adecuadamente el flujo de reactivo por la red de canales que lo constituyen, favoreciendo siempre un contacto uniforme entre el COVs y el catalizador aunque aumente el flujo de trabajo.

### 5.2.2.3. Comparación de la actividad de los sistemas catalíticos con forma de discos y mallas.

Para realizar dicha comparación se utilizaron los resultados obtenidos con dos catalizadores tipo disco y dos catalizadores tipo malla en la oxidación de tolueno y acetato de etilo.

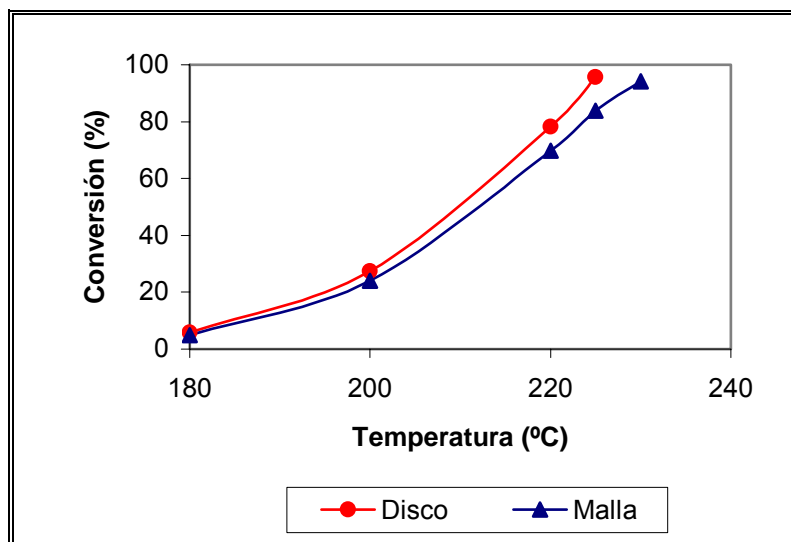
#### a) Evaluación de la actividad catalítica en función de la temperatura.



**Grafico N° 9.** Actividad en función de la temperatura con catalizadores en forma de discos y mallas utilizando tolueno (flujo = 1,17 L/h).

En el Grafico N° 9 se observan las tendencias de las curvas para la oxidación del tolueno, utilizando catalizadores tipo disco y tipo malla, las cuales presentan comportamientos similares, especialmente a temperaturas de reacción mayores a

160°C. Para ambos catalizadores una conversión mayor al 90% se alcanza a temperaturas cercanas a 165 °C.



**Grafico N° 10.** Actividad en función de la temperatura con catalizadores en forma de discos y mallas utilizando acetato de etilo (flujo = 1,17L/h).

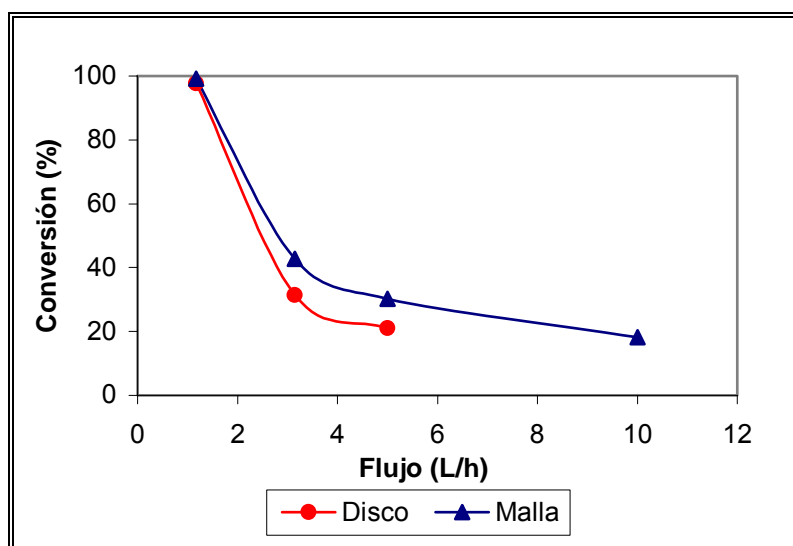
Con respecto a la oxidación catalítica del acetato de etilo (Grafico N° 10), se observa un comportamiento igual con catalizadores tipo disco y tipo malla durante el aumento de la temperatura. La diferencia que se presenta es que se requiere, en el caso de catalizadores tipo malla, una temperatura de reacción de 230 °C para obtener conversiones mayores al 90%, mientras que para el caso de catalizadores tipo disco se requiere una temperatura de 225 °C. Lo anterior se podría atribuir a una distribución de los sitios activos similares para ambos tipos de catalizador, lo cual implicaría que los agregados de paladio en las mallas son de mayor tamaño que en los discos impidiendo que cierta cantidad de paladio entre en contacto con el COVs.

Con los resultados anteriores de actividad catalítica en la oxidación de ambos COVs y conociendo el porcentaje de paladio (% p/p) de los catalizadores con cada tipo de geometría (discos: 0,08 % y mallas 0,27 %), se podría decir que los catalizadores tipo disco son mejores porque requieren menos paladio para obtener resultados parecidos en la oxidación de tolueno y acetato de etilo. Además, se cree que la

dispersión del paladio sobre la superficie del catalizadores tipo disco es mejor que en el catalizador tipo malla evitando la formación de agregados de gran tamaño.

Ahora bien, se piensa que si los catalizadores tipo malla presentaran composiciones equivalentes a los catalizadores tipo disco los resultados serian similares. Lo anterior se basa, según algunos trabajos<sup>27</sup>, en que a mayores valores de composición del metal noble no se observan mejoras significativas en la oxidación catalítica de COVs.

b) Evaluación de la actividad catalítica en función del flujo:



**Grafico N° 11.** Actividad en función del flujo con catalizadores en forma de discos y mallas utilizando tolueno ( $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Cuando se disminuye el tiempo de contacto, los catalizadores tipo malla son ligeramente más activos que los catalizadores tipo disco en la oxidación del tolueno, como se observa en el Grafico N° 11. Lo anterior se puede deber a la razón ya mencionada de la red de canales que presentan los sistemas de mallas.

Con respecto a la disminución del tiempo de contacto en la oxidación del acetato de etilo (Tabla 11), se observa que aunque los catalizadores tipo disco requieren una temperatura menor ( $T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que los catalizadores tipo malla ( $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), estos

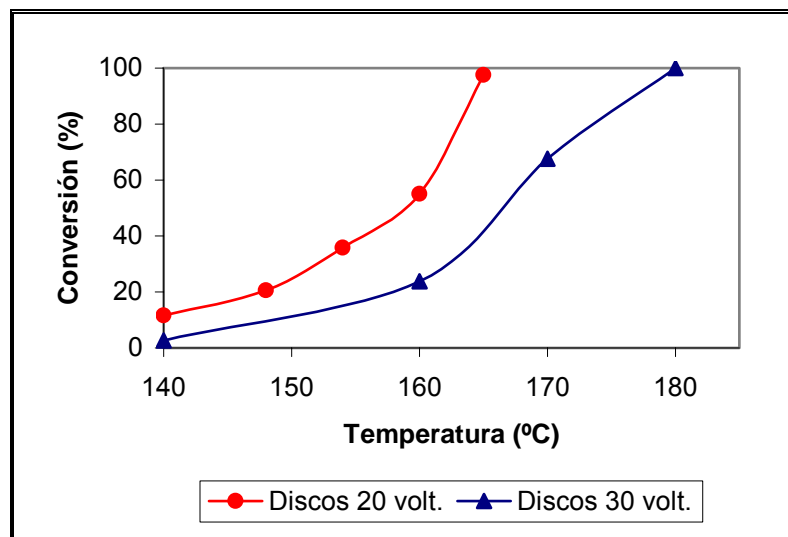
últimos son los únicos que mantienen siempre conversiones por encima del 90% en los valores de flujos estudiados.

**Tabla 11.** Comparación de catalizadores de discos y mallas con respecto a la conversión de acetato de etilo en función del caudal.

Catalizador	Caudal (L/h)				
	$T (^{\circ}C) > 90\%$	1,17	3	5	10
Discos	225	96	77	76	75
Mallas	230	94	91	96	98

5.2.2.4. Comparación de la actividad de catalizadores en forma de discos con distintos voltajes de anodizado.

Se estudió la oxidación del tolueno, en función de la temperatura, de dos catalizadores tipo disco con un anodizado de 20 volt. y otros dos catalizadores tipo disco con un anodizado de 30 volt.



**Gráfico N° 12.** Actividad en función de la temperatura con catalizadores en forma de discos con anodizados diferentes utilizando tolueno (flujo = 1,17 L/h).

Con los resultados obtenidos en la experiencia, los cuales se observan en el Gráfico N° 12, los catalizadores cuyos soportes fueron anodizados a 20 volt. requieren

de temperaturas de reacción mucho menores que los catalizadores cuyos soportes fueron anodizados a 30 volt. La temperatura necesaria, para obtener la conversión deseada de tolueno, fue de 165 °C en el caso de los soportes anodizados a 20 volt. y de 180 °C para los de 30 voltios.

Conociendo las composiciones de paladio para los catalizadores tipo disco con dos tipos de andodizados (disco 20 volt. 0,08% y disco 30 volt. 0,06%) y con los resultados de la oxidación catalítica, se puede establecer que los catalizadores con anodizado de 20 voltios son mejores. Lo anterior se puede deber a que los soportes con anodizados de 30 voltios, parte del paladio que presentan no se encuentran superficialmente, lo cual impide que esté actúe catalizando la reacción.

#### 5.2.2.5. Comparación de la actividad de catalizadores con soportes metálicos y cerámicos.

Para realizar la siguiente comparación se utilizaron los catalizadores de paladio con soporte metálicos de aluminio elaborados para el presente T.E.G., y los resultados obtenidos en el trabajo de Rosa-Brussin<sup>28</sup> utilizando catalizadores de paladio con soportes cerámicos. Estas pruebas se realizaron en el mismo equipo y utilizando los mismos compuestos orgánicos volátiles. Los soportes cerámicos utilizados fueron el Z3 (80% arcilla + 20% Zeolita MFI-Fe) y el M (70% arcilla + 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y con una longitud de 1,8 cm.

**Tabla 12.** Temperatura de oxidación en función del soporte para catalizadores de Pd.

<b>Catalizador</b>	<b>Tipo de Forma</b>	<b>Composición de metal (%)</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/gr)</b>	<b>T (°C) para conversión &gt; 90%</b>	
				<i>Tolueno</i>	<i>Acetato de Etilo</i>
Pd/M	Colmena	0,16	76	150	170
Pd/Z3	Colmena	0,21	66	180	250
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	Disco	0,08	6	165	225
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	Malla	0,27	16	165	230

A partir de la Tabla 12, se aprecia que los catalizadores con soporte metálicos son mejores que el catalizador que utiliza el soporte Z3, con respecto a la oxidación catalítica de tolueno y acetato de etilo. Cuando se compara los catalizadores metálicos con el cerámico de soporte M, en la oxidación de los compuestos anteriores, este ultimo presenta mejores resultados. Pero si se toma en cuenta el área superficial en ambos soportes metálicos y la composición de paladio en los discos, los cuales son menores que en el soporte M, esto podría justificar la diferencia en la oxidación catalítica. Además el tiempo de contacto en los catalizadores cerámicos es mayor que en los catalizadores metálicos, debido a su longitud.

---

## CAPITULO IV

### 6. CONCLUSIONES

Luego de estudiar los resultados obtenidos y analizar las posibles explicaciones de estos, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- El proceso de anodización demostró ser un método sencillo y eficiente para la generación de alumina en soportes de aluminio produciendo buenas áreas superficiales para la impregnación de la fase activa.
- Los catalizadores con soportes de geometría tipo malla permite generar mayor área superficial que los de tipo disco.
- En los soportes elaborados se pudo depositar la fase activa agregada, durante el proceso impregnación, pero parte de esta no se fijo en su totalidad sobre ellos.
- En los catalizadores con soporte de malla permite fijar mejor la fase activa que los catalizadores tipo disco.
- En cada tipo de geometría de catalizadores, los valores de área superficial y paladio fijado resultaron ser similares con los dos tipos de voltaje utilizado en el proceso de anodización.
- En catalizadores, tanto de tipo disco como de tipo malla, el aumento del número de estructuras de estos catalizadores permite disminuir la temperatura de reacción para obtener conversiones óptimas (> 90%) en la oxidación de tolueno.
- En catalizadores, tanto de tipo disco como de tipo malla, el aumento del número de estructuras de estos no influye significativamente en la reducción de la temperatura de reacción para obtener conversiones óptimas (> 90%) en la oxidación de acetato de etilo.



- 
- En catalizadores, tanto de tipo disco como de tipo malla, el aumento del número de estructuras de estos evita tener valores de conversión por debajo de los óptimos (> 90%), en el rango de flujo estudiado, para la oxidación de tolueno.
  - En catalizadores, tanto de tipo disco como de tipo malla, el aumento del número de estructuras de estos no influye significativamente en los valores de conversión, para el rango de flujo estudiado, en la oxidación de acetato de etilo.
  - Los catalizadores con soporte de disco presentan una menor temperatura de reacción que los catalizadores con soporte de malla, para obtener la conversión óptima en la oxidación de acetato de etilo.
  - Los catalizadores con soporte de malla demostraron un comportamiento mejor que los catalizadores con soporte de disco cuando se aumenta el flujo de trabajo.
  - Los catalizadores tipo disco con un anodizado de 20 voltios requieren temperaturas de reacción menores que los catalizadores tipo disco con anodizados de 30 voltios, para la oxidación de tolueno.
  - Los catalizadores metálicos elaborados resultaron ser mejores que los catalizadores cerámicos con soporte tipo Z3, en la oxidaciones de tolueno y acetato de etilo.
  - Los catalizadores cerámicos con soporte tipo M resultaron ser un poco mejores que los catalizadores metálicos elaborados, en la oxidaciones de tolueno y acetato de etilo. Se debe tomar en cuenta que este tipo de catalizador cerámico presenta un área superficial y un tiempo de contacto mucho mayor que en los catalizadores metálicos.

---

## 7. RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas recomendaciones para futuras investigaciones:

- Elaborar otros tipos de geometría para soportes de aluminio en las cuales exista mayores tiempos de contacto con el compuesto orgánico
- Estudiar otras condiciones del proceso de anodización para mejorar el área superficial obtenida.
- Realizar estudios de porosidad y microscopía electrónica de barrido para caracterizar mejor las superficies de los catalizadores elaborados.
- Estudiar las condiciones que mejoren la fijación de la fase activa sobre el soporte anodizado durante el proceso de impregnación.
- Evaluar este tipo de catalizador metálico con diferentes composiciones en peso de la fase activa para la oxidación de COVs.
- Evaluar este tipo de catalizador metálico para la oxidación de otros compuestos orgánicos volátiles.
- Realizar Microscopía Electrónica de Transmisión a los catalizadores estructurados para determinar la dispersión de los agregados de paladio en la superficie de cada estructura.

---

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 "Medio ambiente", Enciclopedia Microsoft® Encarta® 2000.
- 2 **OSTOS A. J.**, "Catalizadores tipo perovskita", Facultad de Ciencias, U.C.V. (2001).
- 3 **GARETTO T. y APESTEGUÍA C.**, Ediciones CYTED, (2001) 49.
- 4 **ROSA-BRUSSIN, M.**, Sociedad Venezolana de Química, **25** (2002) 28.
- 5 **STOLTZE**, <http://www.aue.auc.dk/~stoltze/catal/book>
- 6 **FUENTES, S.**, <http://lectura.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>
- 7 **HINDER, J.**, <http://www.nottingham.ac.uk/~eczehl/catalysis/catalystproduction.htm#summary>
- 8 **FERRANDON, M.**, "Mixed Metal Oxide-Noble Metal Catalyst for Total Oxidation of VOC and Carbon Monoxide", Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001.
- 9 **STROTS, V.**, [http://www.pollutionengineering.com/archives/2002/0702/0702\\_issue.asp](http://www.pollutionengineering.com/archives/2002/0702/0702_issue.asp)
- 10 **COOPER, B.**, Appl. Catal. A, **137** (1996) 203-223.
- 11 **ÁVILA, P.**, Ediciones CYTED, (2001) 173.
- 12 **HEISZWOLF, J.**, <http://www.dct.tudelft.nl/ic/index.html>
- 13 **BURGOS N., PAULIS M. y MONTES M.**, Ediciones CYTED, (2001) 189.
- 14 "Proceso de Anodizado", [www.asksystems.es/técnica/26.htm](http://www.asksystems.es/técnica/26.htm)
- 15 **BURGOS N., PAULIS M., GIL A., GANDIA L. M. y MONTES M.**, Stud. Surf. Sci. Catal, **130** (2000) 593.
- 16 **CULLIS C. y WILLATT B.**, Journal of Catalysis **83** (1983) 267-285.
- 17 **MUSIALIK P. y SYCZEWSKA K.**, Cataly Today **11** (1992) 597-610.
- 18 **O'MALLEY A. y HODNETT B.**, Stud. Surf. Sci. Catal, **110** (1997) 1137.
- 19 **BURGOS N., PAULIS M., MIRARI M. y MONTES M.**, Appl. Catal. B, **38** (2002) 251.
- 20 **PAULIS M., BURGOS N., LOPEZ-CARTES C., GATICA J.M., CALVINO J.J. y MONTES M.**, Stud. Surf. Sci. Catal, **138** (2001) 413-420.
- 21 **PAULIS M., PEYRARD H. y MONTES M.**, Journal de Catalysis **199** (2001) 30-40.
- 22 **SHACKELFORD, J.**, "introducción a la ciencia de materiales para ingenieros", Edit. Prentice may, Madrid, 1998.
- 23 **GOMEZ, S.**, "Uso de la fisisorción en la caracterización de sólidos micro y mesoporosos", Universidad Metropolitana, México.
- 24 **PERRY, R.**, "Manual del Ingeniero Químico", Vol 6, Edit. Mc Graw Hill, México, 1992.

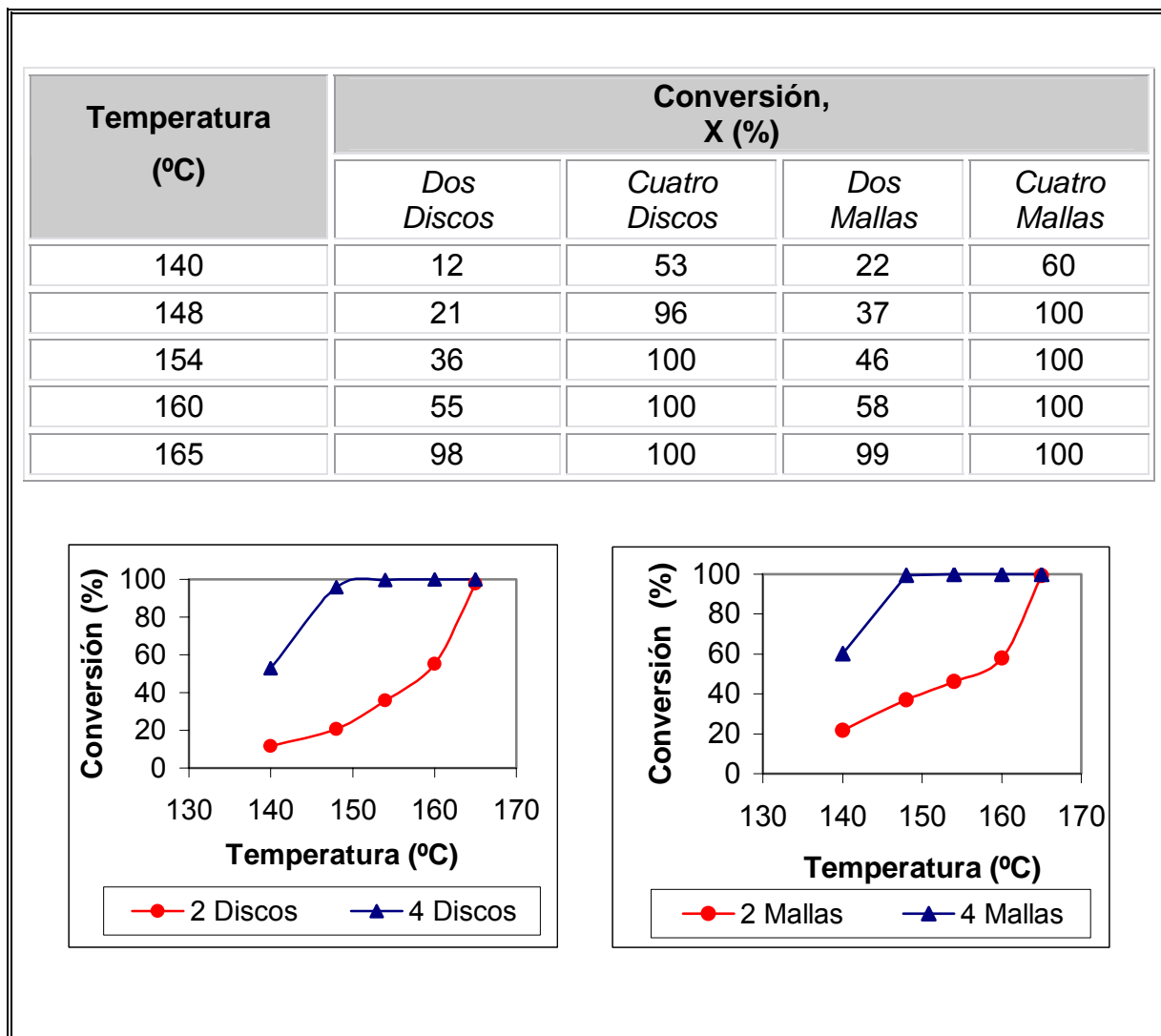
- 25 **SKOOG, D.**, "Análisis Instrumental", Edit. Mc Graw Hill, Madrid, 1994.
- 26 **RODRIGRUEZ, R.**," Preparación y caracterización de monolitos catalíticos de Pt-Fe y Fe-Cu soportados para la oxidación de COVs. y la reducción de NOx", Facultad de Ciencias, U.C.V. (2002).
- 27 **O'MALLEY A. y HODNETT B.**, Stud. Surf. Sci. Catal, **110** (1997) 1137.
- 28 **ROSA-BRUSSIN M., PEÑA J., ROSA-BRUSSIN C., CASTRO I., ROJAS H. y TORRES A.**, Ciencia, **11** N° 3 (2003) 1-9.

## **9. ANEXOS**

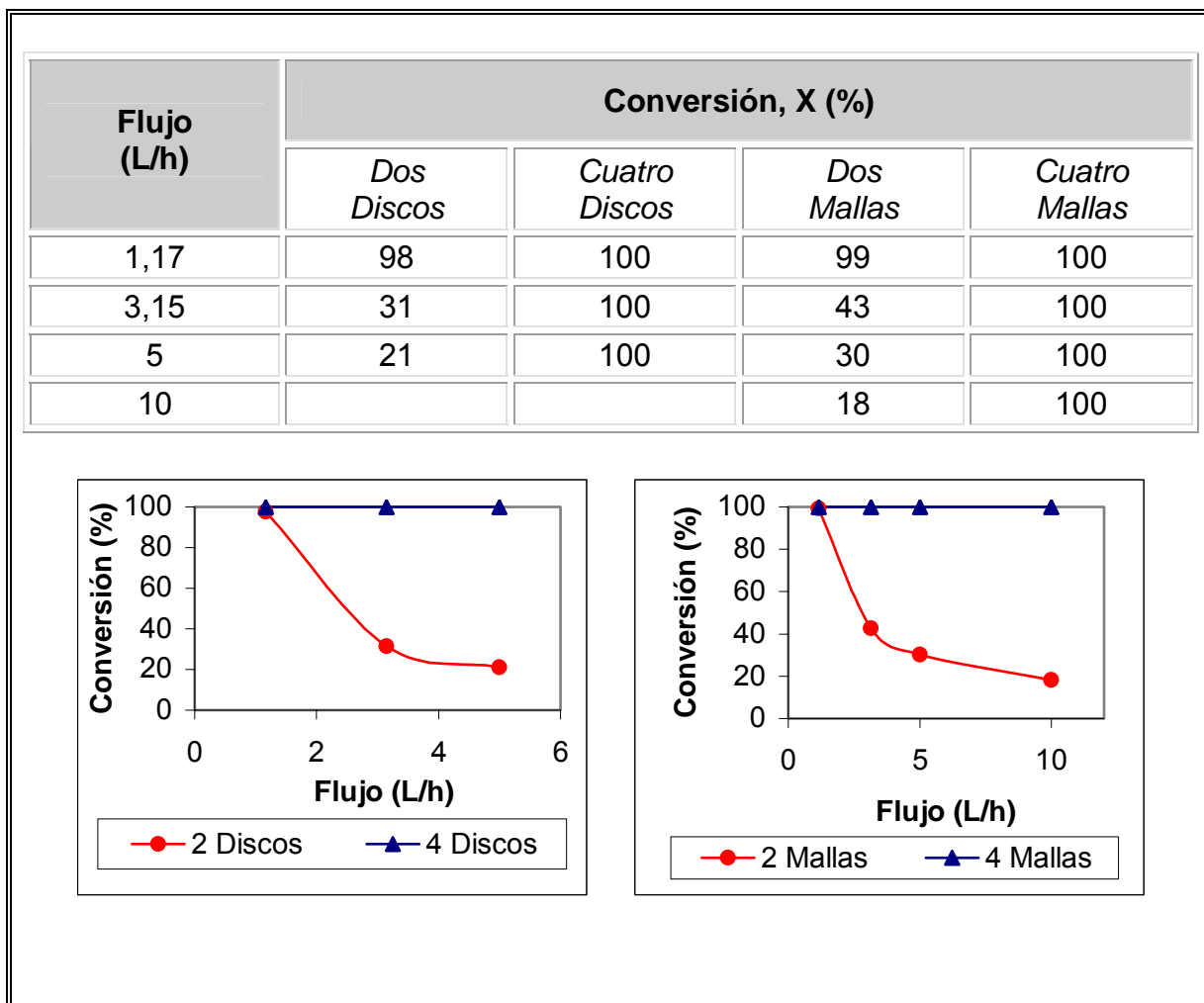
**Tablas, gráficos y documentación utiliza en el  
Trabajo Especial de Grado**

A continuación se presentan tablas, gráficos y documentos relacionados con este Trabajo Especial de Grado.

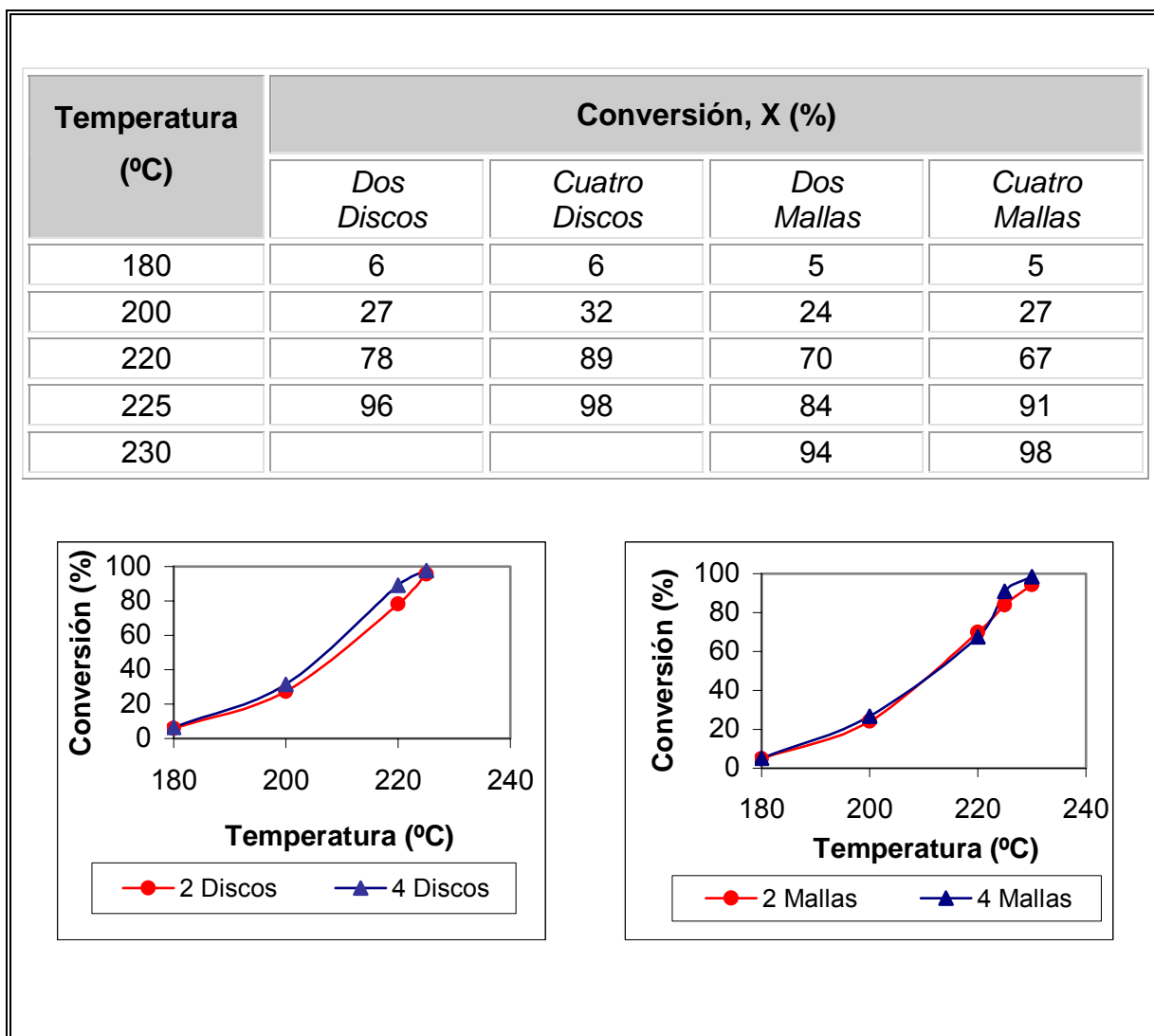
### 8.1. Tablas y gráficos de la actividad catalítica.



**Anexo 1.** Actividad catalítica en función de la temperatura con mallas y discos de 20 voltios en la oxidación del tolueno.

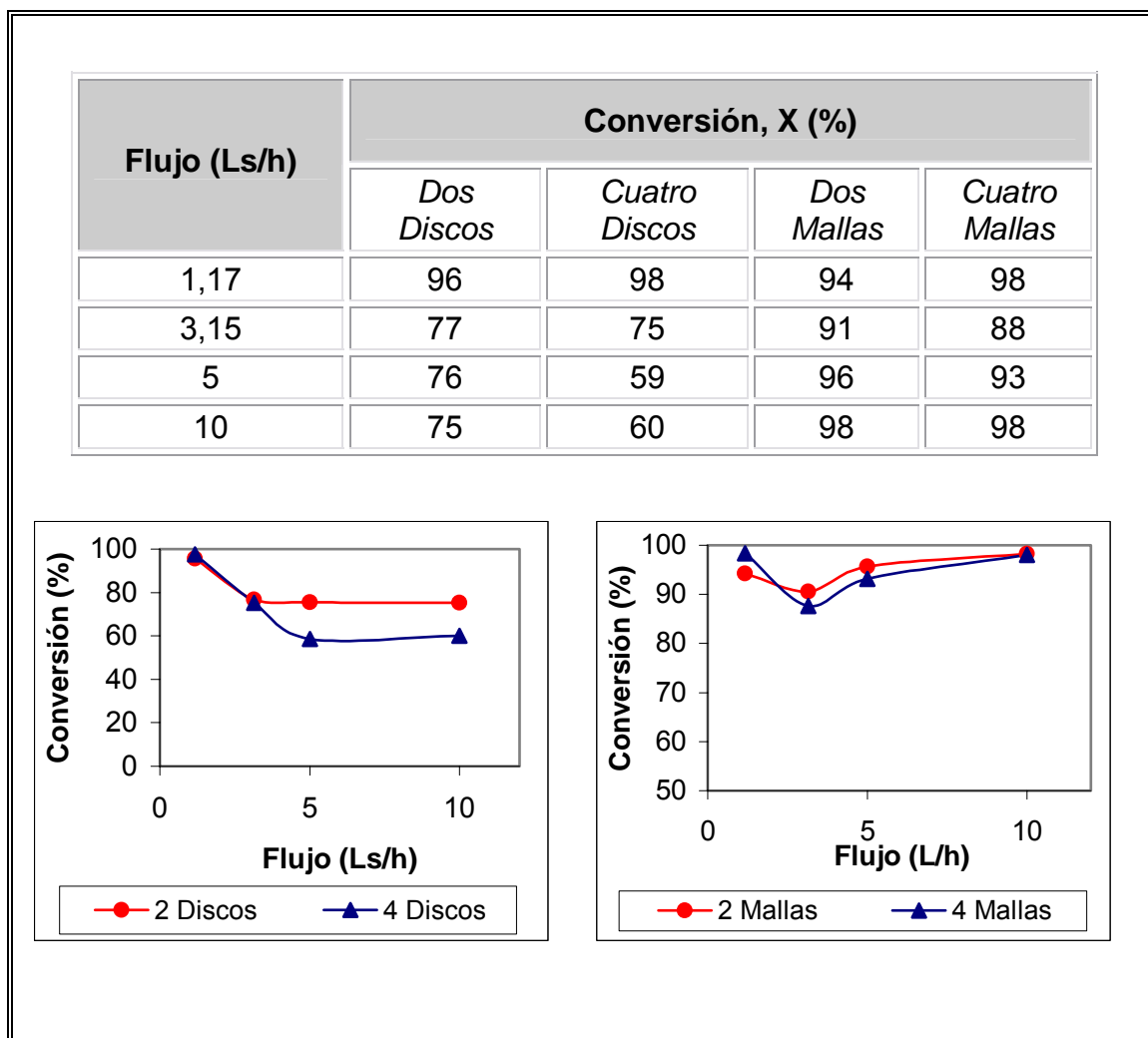


**Anexo 2.** Actividad catalítica en función del flujo con mallas y discos de 20 voltios en la oxidación del tolueno.



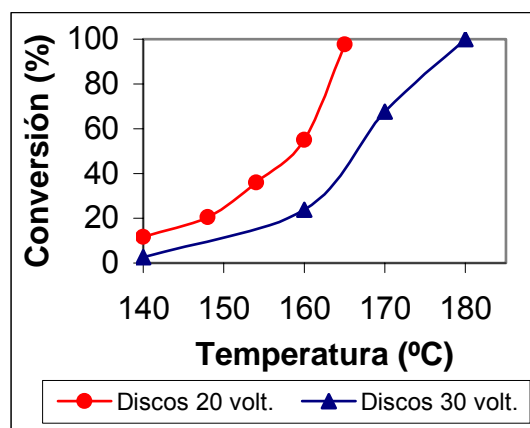
**Anexo 3.** Actividad catalítica en función de la temperatura con mallas y discos de 20 voltios en la oxidación del acetato de etilo.





**Anexo 4.** Actividad catalítica en función del flujo con mallas y discos de 20 voltios en la oxidación del acetato de etilo.

Temperatura (°C)	Disco 20 volt.	Disco 30 volt.
140	12	3
148	21	—
154	36	—
160	55	24
165	98	—
170	—	68
180	—	100



**Anexo 5.** Actividad en función de la temperatura con discos de 20 y 30 voltios en la oxidación de tolueno.

---

**8.2. Análisis de la pureza de la malla de aluminio**

Se realizó un análisis de Espectroscopia de Absorción de llama en la Planta de Tratamiento de agua de la Escuela de Ingeniería Sanitaria, U.C.V. Se pesaron 128,4 mg. de la malla, se sometió a un proceso de digestión con agua regia (3:1 HCl-HNO<sub>3</sub>) formándose una solución con 1284 mg/L. La cantidad de aluminio se determinó utilizando la técnica de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 3110. La lectura de aluminio fue de 29,75 mg/L y con un factor de disolución de Fd=40. Con una cantidad de aluminio en la muestra de 1190 mg/L. Entonces:

1284 mg/L	————	100
1190 mg/L de Al	————	X

$$X = 92,6 \%$$

La malla de aluminio presenta una pureza de 92,6 % de aluminio.

### 8.3. **Determinación de cantidades de paladio en las etapas de la impregnación.**

Se describen los cálculos tipos realizados utilizando como ejemplo los catalizadores de discos de 20 voltios. A partir del peso promedio de los soportes anodizados con pestaña (Tabla 13) y utilizando la (ec II), se determinó la masa de sal necesaria para obtener un 0,5 % p/p sobre cada soporte.

$$m_{sal} = \frac{0,5 * 8 * 0,4195}{100 - 0,5} * \frac{245,43}{105,42} = 0,0393 \text{ gr.}$$

Una vez obtenido el valor anterior, se determina mediante la (ec IV), la masa de paladio existente en la solución de impregnación.

$$m_{Pd} = m_{sal} * \frac{PM_{Pd}}{PM_{sal}} \quad (IV)$$

Donde:

PM<sub>Pd</sub>: Peso molecular del paladio.

PM<sub>sal</sub>: Peso molecular de la sal.

m<sub>Pd</sub>: Masa teórica de paladio (gr.).

$$m_{Pd} = 0,0393 * \frac{105,42}{245,43} = 0,0169 \text{ gr.}$$

A partir de las masas teóricas de cada tipo de soporte se determina la concentración de paladio en la solución (200 ml.). Los resultados anteriores se encuentran en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Valores para la determinación de la concentración teórica de paladio en la solución de impregnación.

Soporte	Masa prom. soporte con pestaña, $m_{cat}$ (gr.)	Masa de sal $M_{sal}$ (gr.)	Masa Pd (gr)	$C_{teórica Pd}$ (ppm)
Disco 20 V	0,4195	0,0393	0,0169	84,5
Disco 30 V	0,4203	0,0395	0,0170	85,0
Malla 20 V	0,5359	0,0503	0,0216	108,0
Malla 30 V	0,5245	0,0492	0,0211	105,5

Con los resultados obtenidos a la solución sobrante y el paladio contenido sobre el catalizador, se determinó el paladio que no se fijó al soporte.

$$m_{no\ fijado} = m_{Pd} - m_{sobrante} - m_{fijada} \quad (V)$$

Donde:

$m_{fijado}$ : masa de paladio fijada al soporte (mg).

$m_{no\ fijado}$ : masa de paladio no fijada al soporte (mg).

$M_{sobrante}$ : masa de paladio sobrante en la solución de impreg. (mg).

$$m_{no\ fijado} = 16,9 - 0,04 - 2,40 = 14,46\ mg$$

#### 8.4. Determinación de la concentración teórica de los COVs utilizados a -20 °C.

A continuación se muestran los cálculos requeridos para determinar la concentración teórica de tolueno y acetato de etilo a -20 °C

**Tabla 14.** Valores utilizados en el cálculo de la concentración de los compuestos.

Compuesto	A1	A2	A3	Pc (KPa)	PM
Tolueno	5,9442541	3242,382	-47,1805	4100	92,1
Acetato de etilo	6,3307	3022,25	-47,8833	4740	88,1

$$\ln \left( \frac{P_{vap}}{P_c} \right) = A_1 - \frac{A_2}{T + A_3} \quad (VI)$$

Donde:

A<sub>1..3</sub>: Constantes de Antoine.

P<sub>c</sub>: Presión crítica (KPa).

P<sub>vap</sub>: Presión de saturación. (KPa)

T: Temperatura del baño de agua con sal (K).

$$\begin{aligned} P_{amt} &= 100 \\ P_{vap} \text{ COVs} &= C (\%) \text{ v/v} \end{aligned}$$

Donde:

Patm: Presión atmosférica (690 mmHg)

C (%): Concentración del COVs en volumen.

**Tabla 15.** Valores de concentración a -20 °C.

Compuesto	P <sub>vap</sub> (mmHg)	C(%) v/v	C(ppm)
Tolueno	1,688	0,244	2446
Acetato de etilo	6,441	0,9291	9291

### 8.5. Resultados del análisis de área superficial

Aquí se muestran los valores de área superficial obtenidos con el equipo Micromeritics 2300:

**Tabla 16.** Resultados de área superficiales para los soportes.

Tipo de soporte	Anodizado	Masa de muestra (gr.)	Absorción de N <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> )	Area superficial S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /gr)
Discos	Sin anodizado	1,03	0,11	0,11
	20 voltios	0,98	5,49	5,66
	30 voltios	0,99	5,53	5,59
Mallas	Sin anodizado	0,70	0,11	0,16
	20 voltios	0,68	10,64	15,68
	30 voltios	0,44	7,99	18,34

---

**8.6. Características de los equipos utilizados**

## a) Cromatógrafo de gases.

- Marca HP modelo 6890 GC system
- Tipo de detección: FID y TCD
- Columna capilar de 5% fenil-metil-siloxano
- Dimensiones de la columna: 30 m x 0,32 mm. x 0,25  $\mu$ m
- Temperatura del Horno: 150 °C
- Gas portador: N<sub>2</sub>, 25 psi.

## b) Equipo para determinar el área superficial.

- Marca Micromeritics modelo Flor Sorb II 2300.
- Gases utilizados: Helio (30 psig) y Nitrógeno (50 psig).
- Relación de He (70 %) y N<sub>2</sub> (30%).
- Flujo: 30 cc/min a 760 mmHg y 21 °C
- Mezcla frigorífica: Nitrógeno líquido.



 <i>República Bolivariana de Venezuela.</i> <i>Universidad Central de Venezuela.</i> <i>Facultad de Ciencias.</i> <i>Escuela de Química.</i> <i>Centro de Química Analítica.</i>
<b>División de Servicios Laboratorios de Análisis</b>

<b>RIF. UCV. G-20000062-7</b>
<i>Fecha de Recepción de la Muestra:</i> <b>23/10/03</b>
<i>Fecha de Culminación del Análisis:</i> <b>24/10/03</b>

*REPORTE DE ANÁLISIS N°: 2003-157*

*EMPRESA: Facultad de Ingeniería-UCV*

*ATENCIÓN:*

*Fax:*

*Teléfono:*

**REPORTE DE ANÁLISIS.**

*Muestra(s): Muestras de Lavados*

*N° de Muestra: 4*

*Determinación de: Paladio*

*Técnica: Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama.*

*Código: AA-1003151*



**RESULTADOS**

MUESTRA	Pd (ppm)
DISCO 20V	0,414
MALLA 20V	0,552
MALLA 3V	0,756
DISCO 3V	0,330

**Condiciones Generales:**

1. Los resultados se refieren únicamente a las muestras analizadas.
2. Este reporte no debe ser reproducido parcialmente sin una autorización por escrito del laboratorio.

  
Analista

  
Jefe de Laboratorio



Apartado de Correos 47102 – Caracas 1041 – A  
Telfs.: (58-2) 693 – 49 – 77 – 605 – 12 – 45, Fax: (58 -2) 693 – 49 – 77.  
E-mail [servicios@cqa.ciens.ucv.ve](mailto:servicios@cqa.ciens.ucv.ve) internet: <http://cqa.ciens.ucv.ve/c>

 <i>República Bolivariana de Venezuela.</i> <i>Universidad Central de Venezuela.</i> <i>Facultad de Ciencias.</i> <i>Escuela de Química.</i> Centro de Química Analítica.
<b>División de Servicios</b> <b>Laboratorios de Análisis</b>

<b>RIF. UCV. G-20000062-7</b>
<i>Fecha de Recepción de la Muestra:</i> <b>14/01/04</b>
<i>Fecha de Culminación del Análisis:</i> <b>29/01/04</b>

**REPORTE DE ANÁLISIS N°: 2004-007**

**EMPRESA:** Facultad de Ingeniería -UCV

**ATENCIÓN:** Pablo Botto

**Fax:**

**Teléfono:**

**REPORTE DE ANÁLISIS.**

**Muestra(s):** Catalizadores

**N° de Muestra:** 4

**Determinación de:** Paladio (Pd)

**Técnica:** Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama

**Código:** AV-010405





**RESULTADOS**

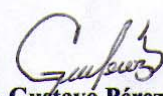
<b>Muestra</b>	<b>% Pd (p/p)</b>
Disco de 20	0,080±0,003
Disco de 30	0,058±0,007
Malla de 20	0,267±0,004
Malla de 30	0,31±0,01

**Condiciones Generales:**

1. Los resultados se refieren únicamente a las muestras analizadas.
2. Este reporte no debe ser reproducido parcialmente sin una autorización por escrito del laboratorio.



**Lic. Freddy Angulo**  
*Analista*



**Lic. Gustavo Pérez Barrios**  
*Jefe de Laboratorio*

Apartado de Correos 47102 – Caracas 1041 – A  
Telfs.: (58-2) 693 – 49 – 77 – 605 – 12 – 45, Fax: (58 -2) 693 – 49 – 77.  
E-mail [servicios@cqa.ciens.ucv.ve](mailto:servicios@cqa.ciens.ucv.ve) internet: <http://cqa.ciens.ucv.ve/c>

CIENCIA 11(3), 00-00, 2003  
Maracaibo, Venezuela

## Oxidación de compuestos orgánicos volátiles con catalizadores monolíticos de Pt Y Pd promovidos con Fe Y Cu

Marcos Rosa-Brussin<sup>1</sup>, Jowar Peña<sup>1</sup>, Carlos Rosa-Brussin<sup>1</sup>, Igzobel Castro<sup>1</sup>,  
Humberto Rojas<sup>2</sup> y Alexander Torres<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V.,  
Apdo. Correos 47102, Caracas 1041, Venezuela. <sup>2</sup>Centro de Microscopia Electrónica,  
Facultad de Ciencias, U.C.V. Caracas, Venezuela

Recibido: 21-11-02 . Aceptado: 26-09-03

### Resumen

Se estudia el efecto promotor en la actividad de oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que exhiben el Pt y el Pd con la incorporación de cantidades de Fe o de Cu en concentraciones similares al metal más activo (Pt, Pd). Se evaluó la posible interacción del Pt-Fe y Pd-Fe empleando la microscopia electrónica de barrido (MEB). El mapeo elemental obtenido por esta técnica reveló la presencia de estos sistemas bimetalicos.

**Palabras clave:** COV, Pt, Pd, Fe; oxidación; monolitos catalíticos.

## Volatile organic compounds oxidation in the catalytic monoliths with pt and Pd promoted with fe and Cu

### Abstracts

The promoter effect of Pt and Pd in the presence of similar amounts of Fe and Cu on the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs) was studied. To evaluate the possible interaction Pt-Fe and Pd-Fe, the Scanning Electronic Microscopy was employed. The coexistence of these bimetallic system was observed.

**Key words:** VOC, Pt, Pd; oxidation; catalytic monoliths.

### Introducción

La combustión catalítica parece ser la mejor forma para eliminar vapores de compuestos orgánicos a muy baja concentración cuando la elevación de la temperatura adiabática es muy baja. Su principal ventaja en comparación con otras tecnologías de contaminación puede resumirse en: altas eficiencias a muy bajas concentraciones de contaminantes, bajo consumo de energía,

tamaño pequeño de la unidad depuradora y muy baja producción de contaminantes secundarios (NO<sub>x</sub>).

Los soportes monolíticos (1, 2) se caracterizan por presentar una baja caída de presión y un área superficial externa elevada. En presencia de reacciones químicas rápidas, tales como la combustión de gases de desecho, la superficie activa del catalizador está directamente expuesta a los reaccio-

\* Autor para la correspondencia. E-mail: