

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJA DE ALÚMINA IMPREGNADOS CON PALADIO Y PLATINO.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
de Ingeniero Químico  
Por los Brs. Bastidas Z. Geicy J.,  
Negrón R. Emily D.

Caracas, Noviembre 2004

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJA DE ALÚMINA IMPREGNADOS CON PALADIO Y PLATINO.**

TUTORES: Dr. Luis García  
MSc. Olga Martínez

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
de Ingeniero Químico  
Por los Brs. Bastidas Z. Geicy J.,  
Negrón R. Emily D.

Caracas, Noviembre 2004

Caracas, Noviembre de 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 Geicy J. Bastidas Z. y Emily D. Negrón R., titulado:

**“Eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina impregnados con paladio y platino”**

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 hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

---

Prof. Marcos-Rosa Brussin  
Jurado

---

Prof. Luis Melo  
Jurado

---

Prof. Luis García  
Tutor

---

Prof. Olga Martínez  
Tutor

## DEDICATORIA

*En memoria del profesor Agustín González, por ser el promotor de este trabajo de investigación y nuestra fuente de inspiración para lograr alcanzar una de nuestras grandes metas. Siempre lo tendremos presente...*

*Geicy:*

*A mi madre y a mis hermanitos, por todo el amor que me han brindado durante toda mi vida... los quiero!!!*

*Emily:*

*A mis padres por que les debo todo lo que soy, los quiero muchísimo.  
A Mauricio gracias por apoyarme y estar junto a mi Te Amo.  
A mi hermanita Naty, eres lo máximo y tqm.  
A mis abuelitos porque han sido otros padres para mi.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por ser nuestra guía en este camino tan difícil y no desampararnos nunca...

A nuestra magna casa de estudios, Universidad Central de Venezuela, en especial a la Escuela de Ingeniería Química por habernos dado los conocimientos necesarios para obtener el título de Ingenieros Químicos.

A nuestro tutor Luis García, por habernos brindado la oportunidad de realizar este trabajo especial de grado y por darnos todo su apoyo, a pesar de sus múltiples ocupaciones, en el desempeño del mismo. Mil Gracias !!!

A nuestra tutora Olga Martínez “Olguita”, porque no existen palabras para agradecerte todo el apoyo que nos has dado y por la linda amistad que hemos cultivado, siempre seremos tus niñas.

Al Ing. Marco Colmenares, por siempre darnos su ayuda de manera desinteresada en el desarrollo experimental de nuestra tesis, en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica y por ser un gran amigo.

A Iraidá Rojas, por siempre estar pendiente de nosotras y ser nuestro contacto con el profesor Luis García. Muchas gracias por tu colaboración.

Al técnico del Laboratorio de Operaciones Unitarias Héctor Torres, por facilitarnos todo el material de vidrio requerido en el montaje del equipo.

A nuestros jurados, Marcos-Rosa Brussin y Luis Melo, por las sugerencias brindadas para un mejor alcance de los objetivos.

A la profesora Marta Mediavilla, por estar pendiente del desempeño de nuestra tesis y brindarnos su apoyo y colaboración en todo momento.

Al Prof. Gustavo Pérez y al Lic. Freddy Angulo, por realizar los análisis químicos de los catalizadores en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la U.C.V.

A Nury Guaran, técnico del Laboratorio de Refinación y Petroquímica, por realizar los análisis de masa.

A Yumaiti Ortega, técnico del Laboratorio de Separaciones Mecánicas, por aplicar la técnica de microscopía óptica a los catalizadores.

Al profesor Roger Solano de la Universidad del Zulia, por realizar las mediciones de área superficial específica a las estructuras monolíticas.

A nuestros amigos porque sin su apoyo no estaríamos aquí, por todas las alegrías y tristezas compartidas en estos años, son una parte importante de nuestras vidas. En especial a Yvette, Kike, Marisa, Jary, Amelia, Carlo, Julio, Anaju, Paola, Dieguín, Olmo, Daniel, George, Gaby, Valentín y a los Rafa. Y discúlpenos si se nos escapó alguno...

*Agradecimientos personales:*

A mi madre querida “*Cirita*”, por todo el amor, apoyo y sobre todo paciencia brindada durante toda mi vida. Te quiero muchísimo madrecita linda!!!

A *Georgi y Jaime J*, por ofrecerme tanto amor y consejos, por ser ejemplos a seguir, por ser tan importantes para mi, en fin... por ser mis adorados hermanitos.

A mi otra hermanita *Emma*, en resumen... gracias por esta linda amistad!

A mi compañera de tesis y gran amiga *Emily*, por ayudarme en momentos difíciles y confiar en mi. Mil gracias!!!

A los padres de *Emily* y a *Mauro* por apoyarme y adoptarme, muchas gracias.

Al *teflón*, sin ti no habríamos podido resolver ciertos problemitas técnicos...

*Geicy.*

A mis padres *Carmen* y *Emilio*, por toda las enseñanzas y apoyo que me han dado a lo largo de mi vida, no tengo palabras para agradecerles...

A *Mauricio* por ser mi amigo, mi compañero en mis alegrías y mis tristezas, mi todo.

A mi hermanita, *Naty* por ser mi gran amiga y apoyarme siempre que te necesito.

Quiero agradecerle a toda mi familia, por siempre estar ahí cuando los necesito y todo su apoyo.

A mi amiga *Geicita*, por su paciencia y disposición. No pude tener una mejor compañera de tesis.

A la familia *Baldomir*, por hacerme sentir parte de su familia y todo el cariño que me han brindado.

A la familia *Negrón- Chang*, por todo el apoyo y ánimos brindados a mi y mis amigas en los semestres difíciles, llenos de proyectos y estrés.

*Emily.*

**Bastidas Z., Geicy J.  
Negrón R., Emily D.**

**ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES  
MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS  
A BASE DE ESPONJA DE ALÚMINA IMPREGNADOS CON  
PALADIO Y PLATINO**

**Tutores académicos: Dr. Luis García, MSc. Olga Martínez.**

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

**Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 110p.**

**Palabras Claves:** medio ambiente, catalizador estructurado, COVs, Pd, Pt.

**Resumen.** En los últimos años ha surgido una marcada preocupación de la sociedad por la preservación del medio ambiente, lo que ha llevado a la creación de una serie de normativas medioambientales para regular las emisiones. Debido a esta inquietud social, se ha buscado desarrollar procesos que conjuguen los avances tecnológicos y científicos con la protección del medio ambiente tomando en cuenta el beneficio económico que se busca en toda actividad industrial.

Los catalizadores estructurados son ampliamente utilizados en los procesos de descontaminación ambiental, existiendo una gran variedad de acuerdo al material utilizado como soporte. Estos tipos de catalizadores, son empleados para disminuir emisiones como la de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), que son sustancias precursoras del “smog” fotoquímico, derivadas de las emisiones industriales y de los vehículos.

En este trabajo especial de grado se planteó, desarrollar catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina, impregnados con paladio y con platino, que permitan eliminar mediante reacciones de oxidación catalítica la mayor cantidad de COVs y a

la vez cumpla con las características necesarias para poder ser utilizado como un convertidor catalítico.

Para lograr este objetivo, se prepararon seis catalizadores, cada uno con aproximadamente 0,06 % en peso del correspondiente metal en esponjas de alúmina sin tratar y pre-tratadas con HCl 0,1 N a dos tiempos de contacto 10 y 20 minutos. Estos catalizadores fueron utilizados en las reacciones de oxidación catalítica de dos tipos de compuestos orgánicos volátiles: aromáticos y oxigenados, trabajando con m-xileno, tolueno y butanona.

En general, se obtuvieron conversiones por encima del 97 %, utilizando tanto platino como paladio como metales precursores, en un rango de temperaturas de 450 a 800 °C para la butanona, 410 a 690 °C para el m-xileno y 480 a 730 °C para el tolueno. Los productos gaseosos de las reacciones de oxidación catalítica, revelan que la combustión de los gases fue completa, ya que existe una marcada presencia de CO<sub>2</sub> y agua en menor proporción.

La idea del desarrollo de este tipo de catalizadores estructurados, está orientada a sustituir los convertidores catalíticos existentes por los desarrollados con tecnología nacional. Por esta razón, es recomendable evaluar la actividad catalítica de estos catalizadores ante mezclas gaseosas con composiciones similares a las de las gasolinas de los vehículos e igualmente, estudiar el comportamiento en la reducción del NO<sub>x</sub>.

## ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: Fundamentos de la Investigación .....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Objetivos .....	2
1.2.1 General: .....	2
1.2.2 Específicos: .....	2
CAPÍTULO 2 : Revisión Bibliográfica .....	3
2.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs) .....	3
2.1.1 Métodos para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles .....	4
2.2 Catálisis heterogénea .....	8
2.2.1 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea .....	9
2.2.2 Componentes elementales de los catalizadores sólidos .....	10
2.2.3 Adsorción .....	12
2.3 Catalizadores utilizados en la oxidación catalítica .....	14
2.3.1 Tipos de catalizadores .....	15
2.3.2 Desactivación de los catalizadores.....	16
2.4 Soportes estructurados .....	17
2.4.1 Diseño de catalizadores monolíticos .....	17
2.4.2 Propiedades de los catalizadores monolíticos.....	22
2.4.3 Tipos de monolitos.....	22
2.5 Convertidores catalíticos .....	25
2.5.1 Funcionamiento de un convertidor catalítico .....	26
2.5.2 Características de los convertidores catalíticos .....	27
2.5.3 Desactivación de los convertidores catalíticos .....	28
2.6 Antecedentes .....	29
2.7 Límites de explosividad .....	32
CAPÍTULO 3: Metodología .....	34
3.1 Montaje y puesta en marcha del equipo.....	34
3.2 Caída de presión en el monolito.....	36
3.3 Procedimiento experimental.....	38
3.3.1 Etapa de acondicionamiento. ....	39
3.3.2 Etapa de impregnado, calcinación y reducción.....	42
3.3.3 Etapa de reacción. ....	45
3.4 Oxidación catalítica del COVs mediante una saturación simultánea del COVs y agua. ....	54
CAPÍTULO 4: Presentación y discusión de Resultados.....	56
4.1 Montaje y puesta en marcha del equipo.....	56
4.1.1 Descripción del proceso .....	56

4.2 Caída de presión.....	60
4.3 Volumen de poro.....	63
4.4 Selección de flujo.....	64
4.5 Selección del compuesto orgánico volátil.....	65
4.6 Ensayo en blanco.....	65
4.7 Etapa de acondicionamiento .....	66
4.8 Etapa de impregnado.....	67
4.9 Evaluación de la actividad catalítica de los monolitos impregnados con platino o paladio.....	69
4.10 Oxidación catalítica del COVs mediante una saturación simultánea de COVs – agua.....	81
CONCLUSIONES .....	85
RECOMENDACIONES.....	87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
APÉNDICES.....	92

**INDICE DE FIGURAS**

Figura 2.1: Principales fuentes de COVs .....	4
Figura 2.2: Pasos elementales en la reacción catalítica .....	9
Figura 2.3: Monolito cerámico a base de esponja de alúmina .....	24
Figura 2.4: Variedades de monolitos metálicos y cerámicos .....	24
Figura 2.5: Convertidor catalítico .....	25
Figura 2.6: Gráfica del límite inferior de explosividad (LIE) .....	32
Figura 3.1: Diagrama previo del equipo .....	35
Figura 3.2: Esquema del equipo utilizado para determinar la caída de presión....	37
Figura 3.3: Tratamiento con HCl de la estructura monolítica.....	40
Figura 3.4: Esquema de la etapa de acondicionamiento .....	41
Figura 3.5: Rampa de calcinación.....	43
Figura 3.6: Equipo empleado en la calcinación de los catalizadores.....	43
Figura 3.7: Esquema de preparación de los catalizadores estructurados .....	44
Figura 3.8: Cromatógrafo de gases HP 6890 .....	47
Figura 3.9: Condiciones de temperatura en el horno .....	48
Figura 3.10: Condiciones de temperatura en el horno .....	48
Figura 3.11: Equipo utilizado en la saturación simultánea Agua-COVs .....	55
Figura 4.1: Diagrama final del equipo .....	58
Figura 4.2: Equipo instalado en el laboratorio.....	60
Figura 4.3: Caídas de presión determinadas para tres sólidos a base de esponja de alúmina con agua.....	61
Figura 4.4: Caídas de presión determinadas para tres sólidos a base de esponja de alúmina con aire .....	61
Figura 4.5: Gráfica para la selección del flujo de aire a utilizar .....	64
Figura 4.6: Estructuras monolíticas en la etapa de acondicionamiento .....	67
Figura 4.7: Estructuras monolíticas impregnadas con paladio.....	68
Figura 4.8: Estructuras monolíticas impregnadas con platino .....	68
Figura 4.9: Conversión de butanona utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con platino al 0,03 % aprox.....	70
Figura 4.10: Conversión de tolueno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con platino al 0,03 % aprox.....	71
Figura 4.11: Conversión de m-xileno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con platino al 0,03 % aprox.....	72
Figura 4.12: Conversión de butanona utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aprox.....	73
Figura 4.13: Conversión de tolueno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aprox.....	75
Figura 4.14: Conversión de m-xileno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aprox.....	76
Figura 4.15: Cromatógrafo con detector de masa .....	81

Figura 4.16: Conversión de butanona utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aprox y saturando COVs-Agua simultáneamente. ....	82
Figura 4.17: Conversión de m-xileno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aprox y saturando COVs-Agua simultáneamente. ....	83

**INDICE DE TABLAS**

Tabla 2.1: Algunos óxidos inorgánicos usados como soporte .....	11
Tabla 2.2: Comparación entre los procesos de adsorción .....	14
Tabla 2.3: Materiales utilizados en la preparación de monolitos .....	19
Tabla 2.4: Límites de explosividad de algunos COVs .....	33
Tabla 3.1: Característica de los sólidos utilizados para determinar la caída de presión .....	36
Tabla 3.2: Características de los monolitos utilizados .....	39
Tabla 3.3: Características de las estructuras monolíticas para el cálculo del volumen de poro .....	54
Tabla 4.1: Volumen de poro de la estructura monolítica .....	63
Tabla 4.2: Determinación de los límites de explosividad .....	65
Tabla 4.3: Determinación de pérdida de peso de los monolitos .....	66
Tabla 4.4: Cantidad de metal depositado en las estructuras monolíticas .....	69
Tabla 4.5: Comparación de la actividad de los catalizadores estructurados .....	78
Tabla 4.6: Comparación de la oxidación de butanona con el catalizador Pd/Sin HCl .....	82
Tabla 4.7: Comparación de la oxidación de m-xileno con el catalizador Pd/Sin HCl .....	84

## **CAPÍTULO 1**

### **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **1.1 Planteamiento del problema**

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por la protección del medio ambiente por parte de los entes gubernamentales y empresas industriales, siendo los compuestos orgánicos volátiles uno de los principales precursores de esta problemática.

Esto ha llevado a incrementar la investigación en el desarrollo de nuevas tecnologías para eliminar este tipo de compuestos, entre los cuales destaca el uso de convertidores catalíticos en los escapes de los automóviles. Estos dispositivos al ser importados poseen un elevado costo, ya que dependen directamente del aumento de la paridad cambiaria, por lo cual se está buscando desarrollar en el país sistemas catalíticos que se puedan incorporar a los vehículos a un menor costo, lo cual permitiría masificar el uso de estos sistemas.

Por esta razón, en este trabajo especial de grado se plantea el desarrollo de catalizadores estructurados, empleando esponjas de alúmina fabricadas con tecnología nacional, impregnadas con paladio y platino, a fin de determinar su actividad, selectividad y estabilidad en la remoción de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 General:**

Preparar catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina impregnados con paladio y platino para evaluar su comportamiento en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

### **1.2.2 Específicos:**

- Realizar el montaje y puesta a punto del equipo para determinar la configuración más eficiente.
- Realizar el ensayo en blanco (esponja de alúmina sin agente activo), para justificar el uso de un agente oxidante en la experiencia.
- Estudiar el efecto del pre-tratamiento de la esponja de alúmina en la dispersión de la fase activa.
- Determinar la caída de presión en la esponja de alúmina.
- Estudiar el efecto de las temperaturas en la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles (COVs).
- Evaluar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador estructurado ante la presencia de compuestos orgánicos volátiles oxigenados (butanona) y aromáticos (m-xileno y tolueno).
- Realizar las pruebas de caracterización de los catalizadores estructurados.

## CAPÍTULO 2

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Una categoría de sustancias contaminantes de importancia creciente en las últimas décadas es la de los compuestos orgánicos volátiles. El término anglosajón “VOC” (volatile organic compound), en castellano “COV”, recoge miles de especies químicas que son tóxicas para la salud o bien precursoras de oxidantes fotoquímicos responsables del “smog”, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono estratosférico.

No existe una definición internacionalmente adoptada para este tipo de compuestos, la mayoría de las acepciones se basan en descripciones estrictamente químicas. La más aceptada es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que textualmente los define como *“compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno”*. Esta reacción química implica una eliminación del contaminante primario por transformación del mismo en compuestos a veces de mayor carácter tóxico (contaminación secundaria).<sup>(1)</sup>

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) forman la mayor parte de las emisiones de los procesos industriales. Se encuentran presentes en bajas concentraciones en las corrientes de salida de gases y son considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad o a los malos olores que producen y contribuyen a la formación de “smog”.<sup>(2)</sup>

Las principales fuentes de COVs están relacionadas directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados: vapores de automóviles por combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas), industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento, disolventes empleados en pinturas y operaciones de desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno), adhesivos (metil-etil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano), aerosoles, industrias de plásticos (compuestos clorados).<sup>(1)</sup>

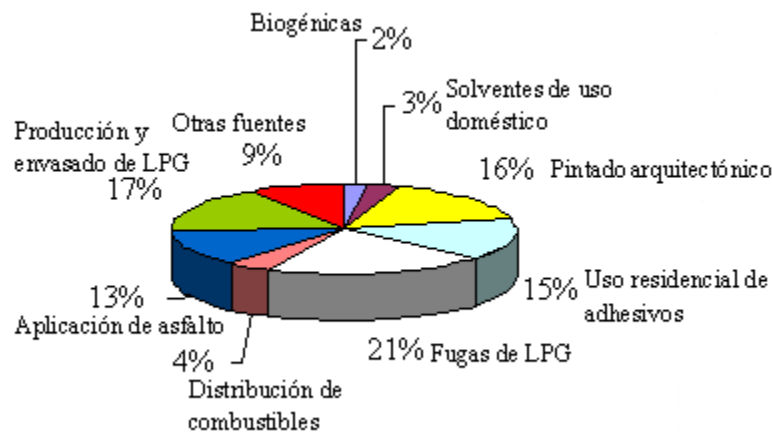


Figura 2.1: Principales fuentes de COVs<sup>(3)</sup>

### 2.1.1 Métodos para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles<sup>(2)</sup>

Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), debido al aumento continuo 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.

#### **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 reemplazar 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 1.000 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 este debe ser reciclado y utilizado.

### **c) Absorción**

En esta forma de eliminación hay transferencia de materia 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 5.000 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) Combustión catalítica**

Este proceso es similar a la incineración térmica pero requiere una energía de activación menor que el quemado térmico, ya que la oxidación completa se produce a temperaturas cercanas a 400 °C.

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 calentar la corriente gaseosa para alcanzar niveles de velocidad de reacción apreciables. Como resultado, la oxidación catalítica de COVs resulta más económica si la reacción se lleva a cabo a temperaturas más bajas. La combustión catalítica de COVs presentes en bajas concentraciones (10 – 10.000 ppm) en efluentes gaseosos es una técnica promisoría en la tecnología de descontaminación.

En la mayoría de los casos la combustión catalítica parece ser la tecnología óptima para reducir drásticamente las emisiones del COVs, ya que permite alcanzar conversiones cercanas al 99 % operando a temperaturas más bajas (300 – 500) °C. 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 sus mezclas.

La oxidación catalítica utiliza catalizadores, los cuales están diseñados específicamente para manejar un tipo de COVs o un grupo de ellos. <sup>(4)</sup>

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 (menor a 500 °C), la principal reacción de combustión completa a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:



Esta reacción fuertemente exotérmica e irreversible tiene gran interés práctico (convertidores catalíticos, muflas catalíticas, celdas de combustible).<sup>(5)</sup>

## 2.2 Catálisis heterogénea <sup>(6)</sup>

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 estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

Una reacción catalítica heterogénea consiste en varios pasos de naturaleza física o química. Para que la reacción química tenga lugar es preciso que los reactivos sean transportados hasta el sitio catalítico, y que los productos abandonen dicho sitio.

Por ello, además de la reacción química en sí, los fenómenos de difusión, adsorción y desorción presentan una gran influencia en el desarrollo de la reacción.

La superficie del catalizador es bastante irregular, con existencia de poros de diversos tamaños. Ello hace que los sitios catalíticos no sean de igual naturaleza y efectividad, a diferencia de los catalizadores homogéneos.

### 2.2.1 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea <sup>(7)</sup>

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 7 pasos consecutivos (Figura 2.2):

1. Difusión de reactivos hasta la superficie del catalizador.
2. Difusión de los reactivos dentro del poro.
3. Adsorción de reactivos en la superficie del poro.
4. Reacción química en el sitio activo.
5. Desorción del producto del sitio activo.
6. Difusión de los productos fuera del poro.
7. Difusión de los productos fuera de la superficie del catalizador.

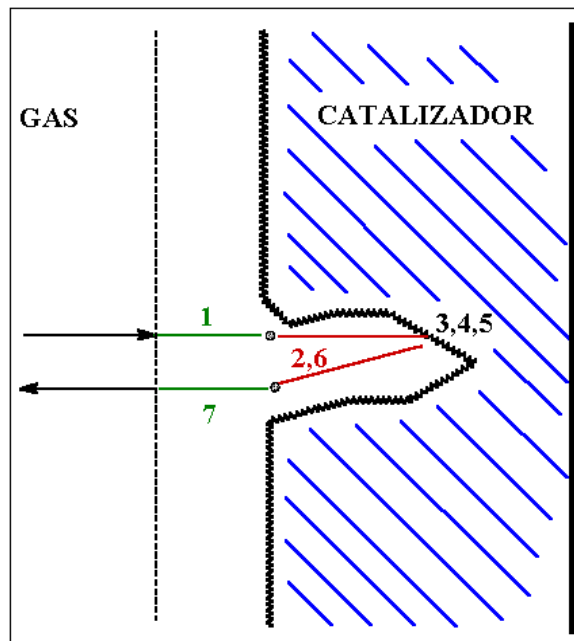


Figura 2.2: Pasos elementales en la reacción catalítica <sup>(7)</sup>

### **2.2.2 Componentes elementales de los catalizadores sólidos <sup>(6)</sup>**

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales:

- La fase activa.
- El soporte.
- El promotor.

#### **La fase activa**

- Es la directamente responsable de la actividad catalítica.
- Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.
- Esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.).
- Puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto).

En conclusión, se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

## El soporte

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal.

Los soportes pueden ser amorfos ( $\text{SiO}_2$ , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

Tabla 2.1: Algunos óxidos inorgánicos usados como soporte <sup>(7)</sup>

Soporte	Superficie específica	Utilización
Sílice	200-800 m <sup>2</sup> /g	Reducción NO <sub>x</sub> /Polimerización
Alúmina	$\alpha$ -alúmina 5-10 m <sup>2</sup> /g $\gamma$ - alúmina 160-250 m <sup>2</sup> /g	Hidrogenación/Craqueo
Arcillas zeolitas	180-1600 m <sup>2</sup> /g	Craqueo/Isomerización/Deshidratación
Sólidos mesoporosos MCM-41	1000 m <sup>2</sup> /g	Epoxidación

**El promotor** <sup>(6)</sup>

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 dos tipos de promotores:

- *Texturales*, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa.
- *Electrónicos*, los que aumentan la actividad.

Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

**2.2.3 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.

La adsorción es un proceso necesario pero no suficiente para que se produzca la reacción catalítica.

Existen dos clases principales de adsorción: adsorción química (quimisorción) y adsorción física (fisorción), entre sus características más importantes se tienen las siguientes:

**a) Quimisorción**

- Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rotura y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
- La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

**b) Fisorción**

- La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie.
- No existe reajuste electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones bipolares son puestas en juego.
- Este tipo de interacción, que ocurre sin modificación alguna de la molécula se llama adsorción física o fisorción. <sup>(6)</sup>

Tabla 2.2: Comparación entre los procesos de adsorción <sup>(7)</sup>

	<b>Fisorción</b>	<b>Quimisorción</b>
Causa	Van der Waals	Enlace químico
Adsorbentes	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Adsorbatos	Todos los gases, algunas moléculas	Algunos gases, especies que produzcan átomos, iones, radicales
Temperatura	Baja-media	Alta
Calor de adsorción	bajo, ( $\approx 10$ kJ/mol), exotérmico	Alto (80-600 kJ/mol), exotérmico (con excepciones)
Velocidad	Muy rápida	Depende de la temperatura
Energía de activación	Baja	Generalmente alta
Cubrimiento de la superficie	Multicapas	Monocapa
Reversibilidad	Alta	A menudo reversible

### 2.3 Catalizadores utilizados en la oxidación catalítica <sup>(8)</sup>

Los catalizadores utilizados para el proceso de oxidación catalítica deben poseer las siguientes características:

- a) *Actividad a baja temperatura*: 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.

- b) *Actividad para una amplia gama de COVs*: es necesario desarrollar catalizadores que oxiden una amplia gama de compuestos de forma completa y no selectiva.
- c) *Diseño de catalizadores que minimicen su desactivación*: las propiedades físicas y químicas deben optimizarse para lograr una mayor vida útil del catalizador.
- d) *Multifuncionalidad*: 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), selectivo, es decir que no genere productos de oxidación parciales y estables, la velocidad de desactivación debe ser baja. <sup>(2)</sup>

Por lo mencionado anteriormente, los catalizadores de descontaminación deben operar a condiciones preestablecidas (presión, temperatura, velocidad espacial, etc.), impuestas por el funcionamiento del sistema productivo. Además, se le suele exigir que la pérdida de carga producida en el conjunto, sea lo menor posible, dado que un posible “taponamiento” de la salida repercutiría sensiblemente en los costos de producción. <sup>(9)</sup>

### 2.3.1 Tipos de catalizadores

Los catalizadores utilizados para este tipo de procesos son de dos tipos: óxidos metálicos y metales nobles.

- a) *Los catalizadores de óxidos metálicos* se caracterizan por su alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Son menos activos que los

metales nobles soportados, pero son más resistentes al envenenamiento. Los catalizadores de óxidos más estables son los de los metales alcalinos, alcalino-térreos, tierras raras y actínidos. Los óxidos de estabilidad intermedia incluyen los de Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb. Los óxidos que son inestables son los de los metales nobles Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Au y Ag.

- b) *Los catalizadores de metales nobles* son a base de Pt, Pd, Ag y Au y suelen estar soportados sobre óxidos del tipo  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ . Aunque cualquiera de estos metales se puede utilizar como catalizador, en la mayoría de los casos se utilizan el Pt y el Pd. <sup>(2)</sup>

### 2.3.2 Desactivación de los catalizadores

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son:

- a) Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- b) Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- c) Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).
- d) Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador. Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser regenerados para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación. Algunos catalizadores de procesos como el de

desintegración catalítica se desactivan muy rápido por la formación de carbón en su superficie y deben ser continuamente regenerados. <sup>(7)</sup>

## **2.4 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. 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 las denominadas estructuras monolíticas o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes. <sup>(10)</sup>

### **2.4.1 Diseño de catalizadores monolíticos <sup>(9)</sup>**

Para el diseño de los catalizadores monolíticos se consideran principalmente cuatro factores cuya definición responde a la aplicación específica a la cuál se destina.

- a) Material utilizado.
- b) Distribución de fases activas.
- c) Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas.
- d) Geometría y dimensiones externas.

a) Materiales utilizados en la preparación de monolitos

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 ( $2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) y una conductividad térmica de  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  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.

En la tabla 2.3 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 2.3: Materiales utilizados en la preparación de monolitos <sup>(9)</sup>

$\gamma$ -alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Sílice	$\text{SiO}_2$
Dióxido de titanio	$\text{TiO}_2$
Zirconia	$\text{ZrO}_2$
Carburo de silicio	$\text{SiC}$
Nitruro de silicio	$\text{Si}_3\text{N}_4$
Carbón activo	C
Aluminato de magnesio	$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
Titanato de aluminio	$\text{TiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$
Zeolita	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$
Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$
Sepiolita	$3\text{SiO}_2.2\text{MgO}$
Cordierita	$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}$
Metálicos	Fe-Cr-Al

## b) Distribución de las fases activas

Según A. Cybulski y J.A. Moulin <sup>(11)</sup> los catalizadores monolíticos se clasifican en dos grandes grupos:

- *Catalizadores monolíticos “incorporados”*, en los que los elementos activos se encuentran dispersos uniformemente sobre el conjunto de la estructura monolítica, la cual suele ser de carácter poroso.

- *Catalizadores monolíticos “recubiertos”*, en los que los elementos activos se encuentran en una capa de material poroso, la cual se ha depositado sobre las paredes de los canales en la estructura monolítica, bien de tipo cerámico o metálico.

Según el procedimiento de preparación, pueden distinguirse a su vez dos tipos de catalizadores de tipo “incorporado”:

- *Másicos*, en los que las sales precursoras de las fases activas se mezclan con los precursores del soporte en una etapa previa al proceso de compactación, que generalmente se realiza por extrusión.
- *Impregnados*, en los que las sales precursoras de la fase activa se depositan por impregnación en la superficie del soporte, el cual ha sido conformado previamente en estructura monolítica térmicamente.

La utilización de un tipo u otro depende de factores relacionados con las características del proceso (posibilidad de limitaciones por fenómenos de transferencia de materia o de envenenamiento) y de los precios de las materias primas. Este último factor es especialmente relevante en el caso de metales nobles.

### c) Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas <sup>(9)</sup>

La sección transversal de estos canales puede tener forma circular, hexagonal, rectangular, triangular o sinusoidal, siendo los más comunes los de forma cuadrada en el caso de monolitos cerámicos y sinusoidales 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, Por ejemplo, reducir el espacio ocupado por el catalizador en las aplicaciones a automóviles es uno de los principales objetivos, por lo que se ha ido aumentando la densidad de celda hasta alcanzar valores de 140 celdas/cm<sup>2</sup> de sección transversal (900 c.p.s.i.) con monolitos de cordierita. Recientemente se han comercializado catalizadores basados sobre monolitos metálicos con una densidad de celdas de 155 celdas/cm<sup>2</sup> de sección transversal (1000 c.p.s.i.), preparados a partir de placas de acero corrugado sobre el que se deposita el recubrimiento y fase activa, antes de enrollarlas sobre sí mismas para preparar el monolito. Sin embargo, cuando el gas a tratar contiene una alta concentración de partículas en suspensión, la sección transversal de las celdas del monolito debe ser mayor, para evitar el taponamiento de las mismas. Así mismo, la forma de las celdas (cuadrada, triangular, etc.) puede tener influencia sobre los fenómenos de transporte de materia y calor, y sobre la pérdida de carga, afectando de este modo a la conversión.

#### d) Geometría y dimensiones externas

La forma externa es preferiblemente redonda u ovalada cuando se utilizan individualmente (por ejemplo en automóviles) y cuadrada o hexagonal cuando se empaquetan para formar lechos catalíticos de mayor tamaño para grandes instalaciones. Las dimensiones externas del monolito suelen estar comprendidas entre 10-150 cm de longitud y 3-30 cm de diámetro. Estos monolitos suelen ir agrupados en cestas, las cuales se acoplan hasta completar la sección del reactor catalítico. En algunos casos, como en la depuración de Centrales térmicas, en los que los volúmenes de gases a tratar son muy grandes, se hace necesario la colocación de varias capas o pisos de monolitos de forma que el sistema de depuración adquiere unas dimensiones considerables.

### 2.4.2 Propiedades de los catalizadores monolíticos

Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes propiedades: <sup>(12)</sup>

- El paso de los gases a través de su estructura interna se produce con 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 masa.
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos.

### 2.4.3 Tipos de monolitos

Entre los principales monolitos que se utilizan en los procesos de descontaminación ambiental se encuentran los monolitos metálicos y los cerámicos.

#### a) *Monolitos metálicos*

Son estructuras obtenidas por enrollamiento de capas alternadas de placas lisas y rizadas, utilizando como materiales aleaciones ferríticas o aluminios.

Entre las ventajas de las estructuras monolíticas metálicas están la posibilidad de reducir el espesor de pared entre celdas y el disminuir la sección transversal de éstas (N° de celdas por cm<sup>2</sup>). 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.

Por otra parte, presentan un aumento de varios órdenes de magnitud en la conductividad térmica del material frente a los monolitos cerámicos.<sup>(10)</sup>

b) *Monolitos cerámicos*

El uso de materiales cerámicos en la construcción de soportes catalíticos es cada vez más común, debido a que se pueden fabricar en una gran diversidad de formas geométricas al mismo tiempo que su porosidad y área superficial específica puede ser controlada. Existen diferentes técnicas para conformar los materiales cerámicos en barras, tubos y perfiles. Para que después de acuerdo a su forma se puedan apilar para la construcción de reactores catalíticos.<sup>(13)</sup>

Estos materiales destacan por la alta resistencia mecánica, baja caída de presión, estabilidad térmica y por presentar una porosidad bastante uniforme.<sup>(14)</sup> Además, la posibilidad de su utilización en sistemas modulares les proporciona una gran versatilidad.

Los monolitos cerámicos son los más populares debido a su amplio uso en el sector del automóvil, destacándose los obtenidos por extrusión.

Los monolitos cerámicos a base de esponja de alúmina, cumplen con las características antes mencionadas, al igual que pueden ser obtenidos mediante tecnología nacional, por lo cual sus costos son menores en comparación a otros monolitos cerámicos. Y esto, permite solventar la problemática derivada por los altos precios de los convertidores catalíticos en el país.

Por lo cual, este tipo de monolitos fue el material seleccionado para ser utilizado como soporte en la preparación de los catalizadores estructurados de este trabajo especial de grado.



Figura 2.3: Monolito cerámico a base de esponja de alúmina <sup>(15)</sup>

Los monolitos metálicos y cerámicos mantienen básicamente la estructura de canales longitudinales estrechos en los que se desarrolla un flujo laminar con las correspondientes limitaciones de transferencia de materia de la fase gas a la película catalítica de la pared. <sup>(10)</sup>



Figura 2.4: Variedades de monolitos metálicos y cerámicos <sup>(15)</sup>

## 2.5 Convertidores catalíticos <sup>(16)</sup>

El convertidor catalítico es un dispositivo en forma de silenciador, que disminuye casi a cero los elementos nocivos de los gases de escape de un vehículo. Consta de un panel (preferentemente de cerámica) al cual se le han depositado partículas de metales preciosos (platino, paladio, rodio). Todo esto en un envoltorio metálico (de preferencia de acero inoxidable).

Este dispositivo, realiza el post-tratamiento de los gases de escape con el objeto de tomar gases de poca estabilidad molecular (dañinos al cuerpo humano) para convertirlos en productos de alta estabilidad molecular y con casi nula reactividad en condiciones normales de presión y temperatura.

Un convertidor catalítico generalmente consiste en un ingrediente activo (catalizador) depositado sobre un soporte y dispuesto en un envase metálico, similar al silenciador. El convertidor se ubica antes del silenciador, en el tubo de escape, lo más cerca posible del colector de escape del motor (múltiple de escape).

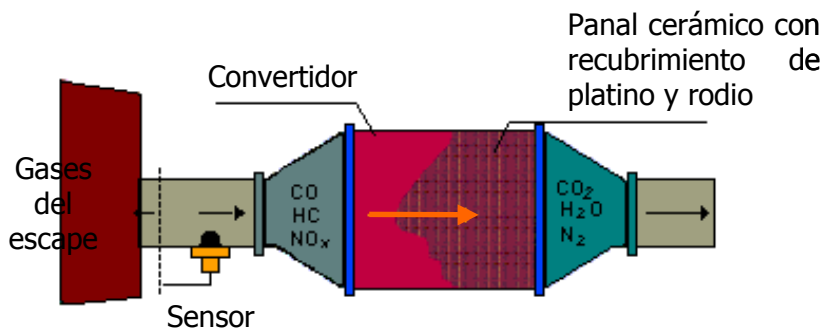
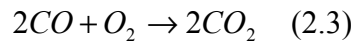
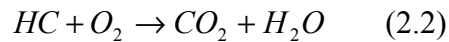


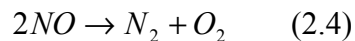
Figura 2.5: Convertidor catalítico <sup>(16)</sup>

Para lograr este objetivo el convertidor catalítico de triple propósito realiza dos reacciones de oxidación y una de reducción.

Oxidación:



Reducción:



Dada la relativamente baja temperatura de los gases de escape el convertidor, cuenta con elementos catalizadores que logran que las reacciones se lleven a cabo a esas temperaturas. Las reacciones de oxidación usualmente se catalizan por medio de platino, paladio o mezclas compatibles de los mismos y la acción reductora mediante el rodio. Estos metales preciosos están depositados en un módulo reticular, típicamente, de cerámica de 64 celdas por  $cm^2$  y contenidos dentro de un envolvente de acero inoxidable.

### 2.5.1 Funcionamiento de un convertidor catalítico <sup>(16)</sup>

- Para los vehículos con motores a gasolina es necesario utilizar gasolina sin plomo para no "envenenar" el catalizador con este metal.
- El catalizador es calentado a través del calor de los gases del escape, estos gases alcanzan una temperatura superior a 200 °C, a velocidad de crucero (80 Km/h).

- Las mejores condiciones de funcionamiento de los catalizadores suceden a partir de 200 °C. Un vehículo en condiciones normales de uso, arrancando en frío, alcanza estas condiciones en aproximadamente un minuto.

A medida que los gases de escape pasan por el catalizador, reaccionan con el recubrimiento de metales preciosos y se transforman en compuestos inertes como agua, nitrógeno y dióxido de carbono, menos perjudiciales a la salud. Algunos sistemas de escape pueden tener un catalizador adicional colocado más cerca del motor, esto minimiza el tiempo necesario para llegar a la temperatura ideal de operación, ayudando de esta forma a reducir aún más los gases contaminantes cuando un vehículo arranca.

### **2.5.2 Características de los convertidores catalíticos <sup>(16)</sup>**

Los convertidores catalíticos deben ser muy versátiles, ya que deben operar en condiciones variables y transitorias de temperatura, flujo, velocidad espacial, composición de gases, etc. Como regla general, deben presentar las siguientes propiedades:

#### **a) Químicas:**

- Tener actividad catalítica en presencia de un contenido variable de productos gaseosos.
- Bajo tiempo de contacto entre los catalizadores y las emisiones.
- Tener actividad catalítica entre la temperatura ambiente y 750 °C.
- Resistencia al envenenamiento por aditivos químicos presentes en la gasolina.

**b) Físicas:**

- Resistencia a choques térmicos
- Resistencia a la atricción causada por el flujo turbulento de los gases de emisión.
- Mantenimiento de la actividad por un alto número de kilómetros.

Básicamente, se necesita de dos ambientes distintos para purificar los gases de escape; el control de CO y HC se lleva a cabo utilizando un catalizador de oxidación en una atmósfera pobre en oxígeno; por su parte, para el control de NO<sub>x</sub>, se requiere de un catalizador de reducción en una atmósfera rica en combustible, pero pobre en oxígeno. De este modo, existen tres tipos principales de sistemas catalíticos:

- Catalizadores de oxidación.
- Catalizadores de reducción, en el sistema de catalizador dual.
- Catalizador de triple propósito, para el control de emisión de CO, HC y NO<sub>x</sub> en una sola unidad.

**2.5.3 Desactivación de los convertidores catalíticos <sup>(17)</sup>**

La desactivación en los convertidores catalíticos es debida a la sinterización térmica y al envenenamiento. Las temperaturas de los catalizadores pueden alcanzar valores muy altos, sobre 800 – 1000 °C durante aceleraciones bruscas y temperaturas aun mayores debido a mala combustión en el motor. Las altas temperaturas causan la recrystalización y la sinterización del material catalíticamente activo y de esta manera se pierde área superficial activa. Los metales nobles comienzan a sinterizar por encima de los 600 °C, cerca de 900 °C el soporte catalítico comienza a colapsar lo cual causaría bloqueo o no accesibilidad a los sitios activos.

La atmósfera oxidante o aun peor el cambio entre atmósfera oxidante y reductora, también acelera el proceso de envejecimiento.

Existen muchas sustancias en los gases de escape de los automóviles que envenenan poco a poco el catalizador por reacción con sus sitios activos o por bloqueo físico de los poros del catalizador. El aceite de motor, el combustible y el aire contienen pequeñas cantidades de sustancias inorgánicas, las cuales se van acumulando en el catalizador con el pasar de los años alcanzando cantidades considerables. El fósforo y el zinc los cuales son componentes típicos en los aditivos o en los aceites lubricantes, junto con el azufre y el plomo son las sustancias que causan mayores daños en el convertidor.

## **2.6 Antecedentes**

A continuación se presentan algunos trabajos en los cuales se sustentó el presente trabajo especial de grado.

**Greca y colaboradores** <sup>(18)</sup>: Estos autores realizaron la caracterización de catalizadores soportados en alúmina con un porcentaje en peso de paladio de 0,5 % y 1 %, obtenidos por tres métodos diferentes de impregnación. Seguido de la producción de ácido acético a partir de la oxidación del etanol usando estos catalizadores. En este trabajo, se determinó que los catalizadores con paladio soportados en alúmina, pueden ser producidos de manera más conveniente en un simple paso por una reacción de combustión de una mezcla apropiada de nitratos y urea sin tratamiento alguno (calcinación y activación). Y que cuando el contenido de paladio es de 1 % peso, estos catalizadores muestran una alta conversión del etanol de ~ 90 % y una selectividad a ácido acético mayor al 60 %, a temperaturas mayores a 140 °C en la reacción.

**Burgos y colaboradores** <sup>(19)</sup>: Impregnaron monolitos metálicos con Pt preparados por anodización de alúmina en láminas metálicas (planas y corrugadas), donde realizaron el estudio de su actividad catalítica en la oxidación completa de una mezcla de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Se oxidaron 2 – propanol, tolueno, metil – etil – cetona (MEC) y sus mezclas. La oxidación completa fue obtenida en todos los casos excepto en el 2 – propanol donde la acetona fue encontrada como una oxidación intermedia. En cuanto a la oxidación de mezclas de COVs, la oxidación completa del tolueno y MEC no se ve afectada por la presencia de otros COVs, pero la oxidación parcial del 2 – propanol a acetona se ve inhibida por la presencia de tolueno.

**Gil y colaboradores** <sup>(20)</sup>: Utilizaron tres tipos de arcillas (hectorita, montmorillonita y saponita) a las cuales se les añadió aluminio mediante una solución hidrolizada. Estos soportes fueron impregnados con platino, utilizando una solución de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  con una equivalente a 2,3 % peso en platino. Se realizaron las reacciones de combustión catalítica para la acetona y metil-etil-cetona (MEC); requiriéndose para una combustión total temperaturas en un rango entre 625 a 725 K para la acetona y de 590 a 720 K para la MEC.

Como resultado a pesar de la naturaleza de la acetona se estableció el siguiente orden decreciente con respecto a la naturaleza del soporte: solo el pilar de saponita > Al-pilar montmorillonita > Al-pilar saponita > Al-pilar hectorita.

**Garetto y colaboradores** <sup>(2)</sup>: En este trabajo se utilizaron catalizadores monometálicos con Pt soportados en alúmina, siendo el benceno y el metano los compuestos utilizados para efectuar la combustión. La reacción para el benceno se llevó a cabo entre 150 y 400 °C, observándose que a temperaturas cercanas a 300 °C se obtienen valores de conversión mayores al 95 %. Luego se efectuó una segunda

experiencia en las mismas condiciones que la primera, y se observó que la temperatura para alcanzar el 50 % de conversión es menor en la segunda experiencia.

Para la combustión del metano se utilizaron temperaturas de reacción entre 400 y 700 °C, obteniéndose conversiones superiores al 95 % a 650 °C aproximadamente. También se observó que para este caso no existe el fenómeno de activación. Al final de la experiencia catalítica se observa una fuerte caída de la dispersión y una buena sinterización del metal para ambos casos.

**Pina y colaboradores** <sup>(1)</sup>: Realizaron un estudio de la combustión completa del tolueno y metil-etil-cetona como únicos componentes en una mezcla binaria con concentraciones entre 100 y 7.000 ppm, permitiendo que el flujo pase a través de una membrana catalítica de platino sobre  $\gamma$  – alúmina operando en un régimen de difusión de Knudsen. Obtuvieron como resultado que las membranas trabajan eficientemente permitiendo la total destrucción de los COVs a bajas temperaturas.

**Burgos y colaboradores** <sup>(10)</sup>: Ellos prepararon monolitos impregnados con Pt y Pd, para obtener catalizadores activos en las reacciones de eliminación de COVs en emisiones industriales. Observaron que el platino produce un catalizador más activo porque la conversión completa de tolueno se obtiene hacia 210 °C, mientras que el monolito con paladio requiere temperaturas de 250 °C.

Una vez abarcados todos los puntos necesarios para el desarrollo de la investigación de este trabajo especial de grado, es conveniente definir un parámetro que esta íntimamente ligado con el desempeño seguro en el laboratorio a lo largo de las pruebas, como lo son los límites de explosividad de los compuestos orgánicos volátiles a utilizar.

## 2.7 Límites de explosividad <sup>(21)</sup>

Se define el "Limite Inferior de Explosividad" LIE, como aquel en que la concentración mínima de vapor-aire por debajo de la cual el fuego no se propaga.

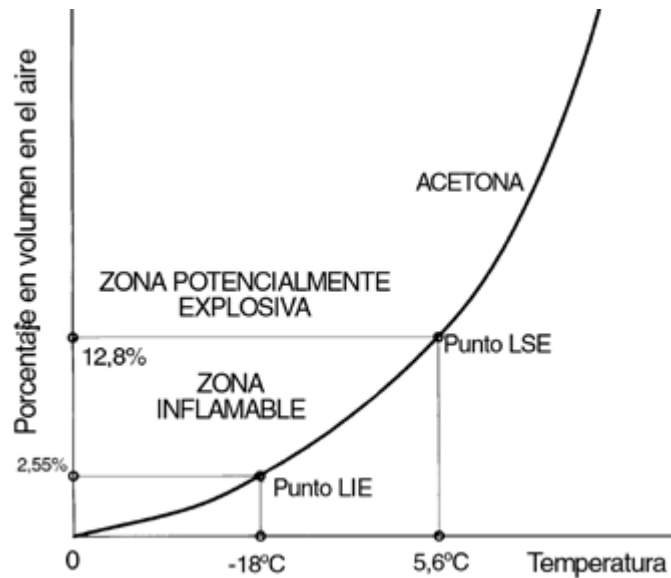


Figura 2.6: Gráfica del limite inferior de explosividad (LIE) <sup>(21)</sup>

Y el "Limite Superior de Explosividad" LSE, como la máxima concentración de vapor-aire por encima de la cual el fuego no se propaga.

Por debajo del LIE se considera que la mezcla es "demasiado pobre" para arder y por encima del LSE es "demasiado rica" también para arder. En este caso, tratándose de motores de explosión, decimos que se "ahoga". Para un desempeño seguro en el desarrollo experimental de este trabajo especial de grado, es recomendable que los compuestos orgánicos volátiles a utilizar no se encuentren dentro de estos límites de explosividad a la temperatura de operación.

Los límites de explosividad vienen fuertemente influidos por la temperatura y la presión a que está sometido el líquido inflamable. Los vapores que flotan sobre un líquido se reducen al aumentar la presión que se opone a la vaporización y aumentan cuando desciende esta presión. También, a mayor temperatura el líquido tendrá mayor presión de vapor y tenderá a evaporarse en mayores cantidades. El punto de equilibrio sólo puede alcanzarse obviamente en sistemas cerrados como en tanques, tuberías, etc. Al aire libre el líquido vaporizable continuaría evaporándose hasta su total agotamiento.

Tabla 2.4: Límites de explosividad de algunos COVs <sup>(21)</sup>

Materias	Peso Molecular	Peso Específico (Kg/m <sup>3</sup> )	Límites de Explosividad Porcentaje % en volumen		Máxima Concentración MAC	
			Inferior LIE	Superior LSE	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Acetona	58,08	0,792	2,55	12,80	1.000	2.400
Benceno	78,11	0,879	1,4	7,10	10	30
Butanona	72,1	0,805	1,81	9,50	200	590
Tolueno	93,12	0,866	1,27	6,75	100	375
Xileno	106,16	0,881	1,0	6,00	100	435

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Montaje y puesta en marcha del equipo

Para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo especial de grado, fue necesario realizar el montaje del equipo a utilizar. En el cual, en general se busca poner en contacto un flujo de aire con el COVs a eliminar, de modo que los vapores de este compuesto sean arrastrados por la corriente de aire y logren reaccionar con el catalizador estructurado dispuesto para ello.

Una vez establecida la configuración básica del equipo, se buscó optimizar los resultados del proceso mediante la siguiente metodología:

1. *Pre calentamiento de gases a la entrada del reactor:* como el objetivo de este catalizador es cumplir la función de un convertidor catalítico, se buscó asemejar el funcionamiento del equipo al de este dispositivo en el escape de un automóvil. Para lo cual, se colocó un horno que dispone en su interior de un tubo de cuarzo envuelto en una resistencia, con el fin de precalentar los gases (mezcla COVs – aire) antes de entrar al reactor. En este sistema la temperatura del horno es manipulada mediante un controlador de temperatura PID.

La principal dificultad de esta configuración fue la demora presentada en el calentamiento del monolito, y por ende en el alcance de la temperatura de reacción. Del mismo modo, era necesario someter el horno a temperaturas por el orden de 500 °C para alcanzar la temperatura a la cual se iniciaba la reacción de oxidación completa del COVs.

A continuación se presenta un esquema previo del equipo:

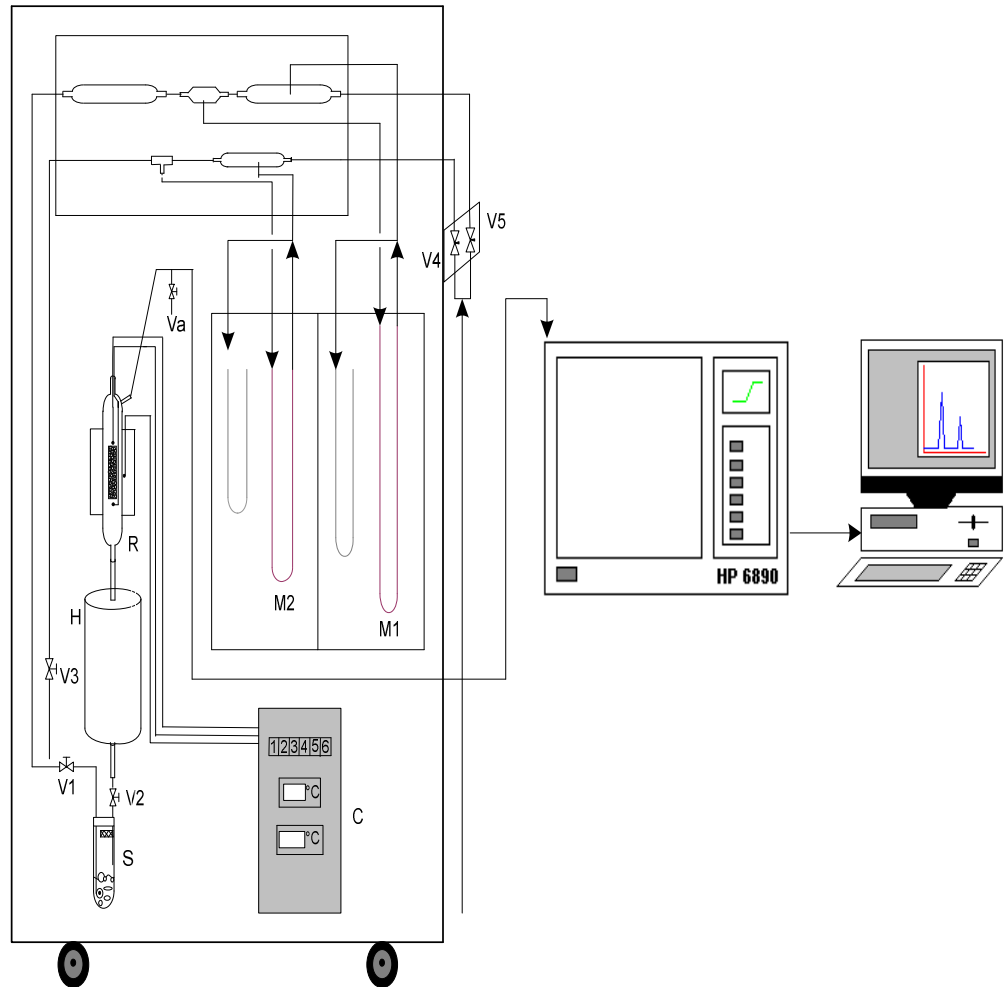


Figura 3.1: Diagrama previo del equipo

- |                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| C: controlador            | S: saturador                |
| H: horno                  | V1,V2,V3: válvulas “on-off” |
| M1: manómetro diferencial | V4,V5: válvulas de aguja    |
| M2: manómetro diferencial | Va: válvula de alivio       |
| R: reactor                |                             |

2. *Calentamiento directo del monolito*: esto fue planteado debido a las limitaciones encontradas en la primera configuración. En este sistema se colocó una resistencia alrededor del reactor donde está dispuesto el catalizador, cuya temperatura es manipulada mediante un reóstato. Para evitar pérdidas al ambiente, se adiabaticó el reactor mediante una envoltura de fibra mineral.

Una vez determinada la configuración final del equipo y su puesta en marcha, se realizaron las pruebas necesarias para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo especial de grado.

### 3.2 Caída de presión en el monolito

Los monolitos cerámicos se caracterizan por poseer una baja caída de presión a través de su estructura, por lo cual es necesario evidenciar esta condición en el soporte seleccionado determinando la caída de presión en los monolitos a base de esponja de alúmina.

Para ello, se determinaron las caídas de presión a tres sólidos a base de esponja de alúmina con dimensiones aproximadamente similares, las cuales se pueden observar en la tabla 3.1:

Tabla 3.1: Característica de los sólidos utilizados para determinar la caída de presión

<b>Sólido</b>	<b>Tubo exterior (plg)</b>	<b>Longitud del sólido <math>L_{sol}</math> cm <math>\pm</math> 0,1cm</b>	<b>Diámetro del sólido <math>D_{sol}</math> cm <math>\pm</math> 0,01cm</b>
1	1 ½	7,4	3,93
2	1 ½	12,6	3,53
3	1	13,6	2,45

Se realizaron las mediciones con aire y agua, utilizando como elementos de medición para el caso del aire un tubo venturi y como fluido manométrico tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ); y para el agua un medidor de desplazamiento positivo BAR METERS ISO 4064 y mercurio como fluido manométrico.

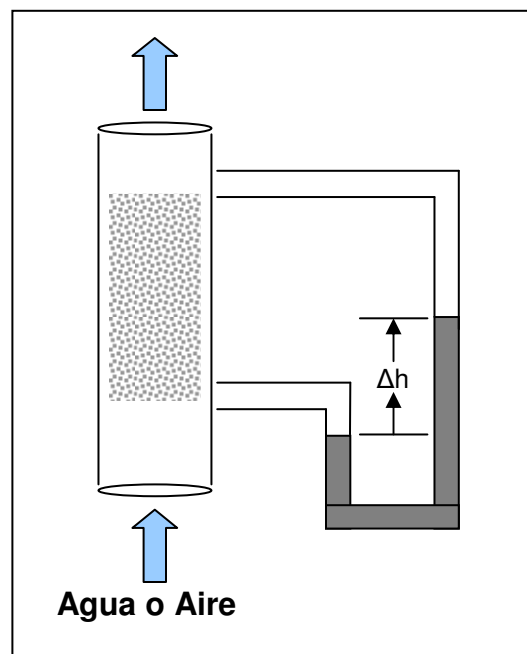


Figura 3.2: Esquema del equipo utilizado para determinar la caída de presión.

A partir de los datos obtenidos, se construyeron las gráficas de caída de presión en función de la velocidad lineal para cada caso y se compararon con los valores reportados en la bibliografía para este tipo de estructuras.

### 3.3 Procedimiento experimental

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en el presente trabajo especial de grado, se planteó el siguiente procedimiento experimental:

Se prepararon dos tipos de catalizadores estructurados, unos impregnados en platino (Pt) y otros en paladio (Pd) con un porcentaje en peso aproximado de 0,5 % de dichos metales. A estos monolitos, se les realizó un tratamiento con ácido clorhídrico a una concentración 0,1 N, para determinar si este genera una mayor interacción entre el metal y la esponja de alúmina. Por lo cual el procedimiento experimental aplicado estuvo dividido básicamente en tres etapas, las cuales son:

1. **Etapa de acondicionamiento:** consiste en acondicionar la superficie de la estructura monolítica realizándole un tratamiento con ácido clorhídrico (HCl).
2. **Etapa de impregnado, calcinación y reducción:** consiste en aplicar una metodología que nos permita impregnar sobre la esponja de alúmina paladio o platino aproximadamente con un 0,5 % peso.
3. **Etapa de reacción:** en esta etapa se lleva a cabo la reacción de oxidación de modo de eliminar la mayor cantidad de compuesto orgánico volátil posible.

### 3.3.1 Etapa de acondicionamiento.

Para el desarrollo de este trabajo, se utilizaron estructuras monolíticas de esponja de alúmina, con las siguientes dimensiones aproximadas y pesos:

Tabla 3.2: Características de los monolitos utilizados

Agente activo	Tratamiento	Peso g $\pm$ 0,0001g	Dimensiones cm $\pm$ 0,001cm	
			Longitud	Diámetro
Paladio (Pd)	Sin HCl	11,2262	7,205	2,330
	HCl 10 min.	11,8190	6,265	2,050
	HCl 20 min.	9,2993	6,295	2,190
Platino (Pt)	Sin HCl	9,9841	5,670	2,120
	HCl 10 min.	9,0433	7,170	2,065
	HCl 20 min.	10,7573	8,185	2,295
Blanco		9,6418	7,570	2,205

El tratamiento de estos monolitos cerámicos se llevó a cabo siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Se preparó una solución de ácido clorhídrico 0,1 N.
2. Las estructuras monolíticas se pesaron antes de ser sometidas al tratamiento en ácido.
3. El tratamiento en ácido se realizó a dos tiempos de contacto distintos, 10 y 20 minutos.

4. Una vez finalizado el ataque en ácido, se llevó a pH neutro la solución donde se sumergieron los monolitos. Como se observa en la figura 3.3.



Figura 3.3: Tratamiento con HCl de la estructura monolítica.

Para determinar si hubo pérdida de peso en la estructura monolítica al ser sometida a un tratamiento con ácido clorhídrico (HCl), se tomaron dos muestras de esponja de alúmina y se trataron con HCl 0,1 N durante 10 minutos, posteriormente se secaron en la estufa a 100 °C durante 4 horas, estas se pesaron antes y después del tratamiento con HCl.

A continuación se presenta un esquema general de la etapa de acondicionamiento:

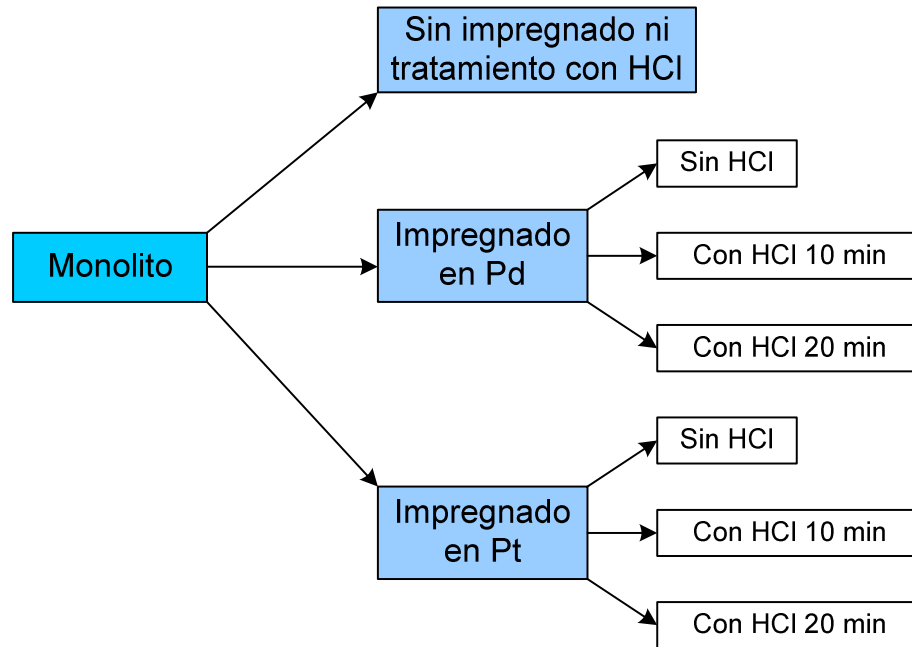


Figura 3.4: Esquema de la etapa de acondicionamiento

Como se puede observar en el esquema 3.4, se impregnaron las estructuras monolíticas en dos metales diferentes paladio y platino, y el estudio del efecto del tratamiento con ácido se llevó a cabo para ambos tipos de catalizadores. Por lo cual, se prepararon en total seis catalizadores estructurados, dos sin tratamiento con HCl, dos en ácido durante 10 minutos y dos durante 20 minutos. Del mismo modo, se realizaron las pruebas utilizando un monolito sin pre-tratamiento con ácido clorhídrico y sin ningún metal depositado, con el fin de descartar cualquier actividad catalítica en el soporte que se utilizó.

### 3.3.2 Etapa de impregnado, calcinación y reducción

#### *Preparación de los Catalizadores.*

Se prepararon dos tipos de catalizadores, unos impregnados con platino y otros con paladio, siguiendo la siguiente metodología:

1. Se prepararon dos soluciones, una de cloruro de tetraamin paladio (II) hidratado para el caso del paladio y una solución madre de ácido hexacloroplatínico para el platino, a pH 10 y 7 respectivamente, en las que existiera una cantidad aproximada de 0,5 % en peso de dichos metales.
2. Se realizó la impregnación húmeda a los monolitos en sus respectivas soluciones a temperatura ambiente por un tiempo de seis horas, para su posterior secado en la estufa a una temperatura de 120 ° C durante 12 horas.
3. Los catalizadores fueron envueltos en fibra mineral e introducidos en el reactor de cuarzo.
4. Estos fueron calcinados en aire en el horno a 500 °C durante 4 horas y posteriormente reducidos en hidrógeno a 500 °C por 6 horas, para lo cual se utilizó la siguiente rampa en el equipo:

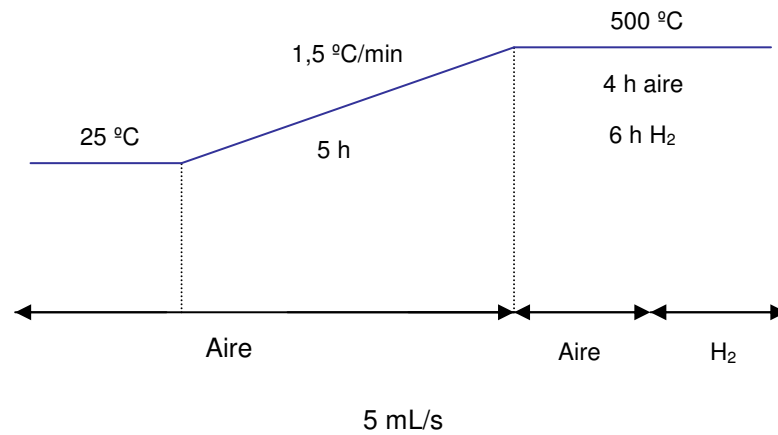


Figura 3.5: Rampa de calcinación

Las estructuras monolíticas impregnadas con platino o paladio y posteriormente secadas fueron colocadas en un reactor tubular de cuarzo, donde se hizo pasar un flujo de aire de 5 mL/s. El reactor fue calentado desde 25 °C hasta 500 °C a una velocidad aproximada de 1,5 °C/min. Luego de alcanzados los 500 °C, se calcinó el catalizador mediante un flujo de aire por 4 horas y posteriormente se realizó la reducción del mismo utilizando un flujo de H<sub>2</sub> durante 6 horas.



Figura 3.6: Equipo empleado en la calcinación de los catalizadores

A continuación se presenta un esquema de la preparación de los catalizadores utilizados en este trabajo especial de grado:

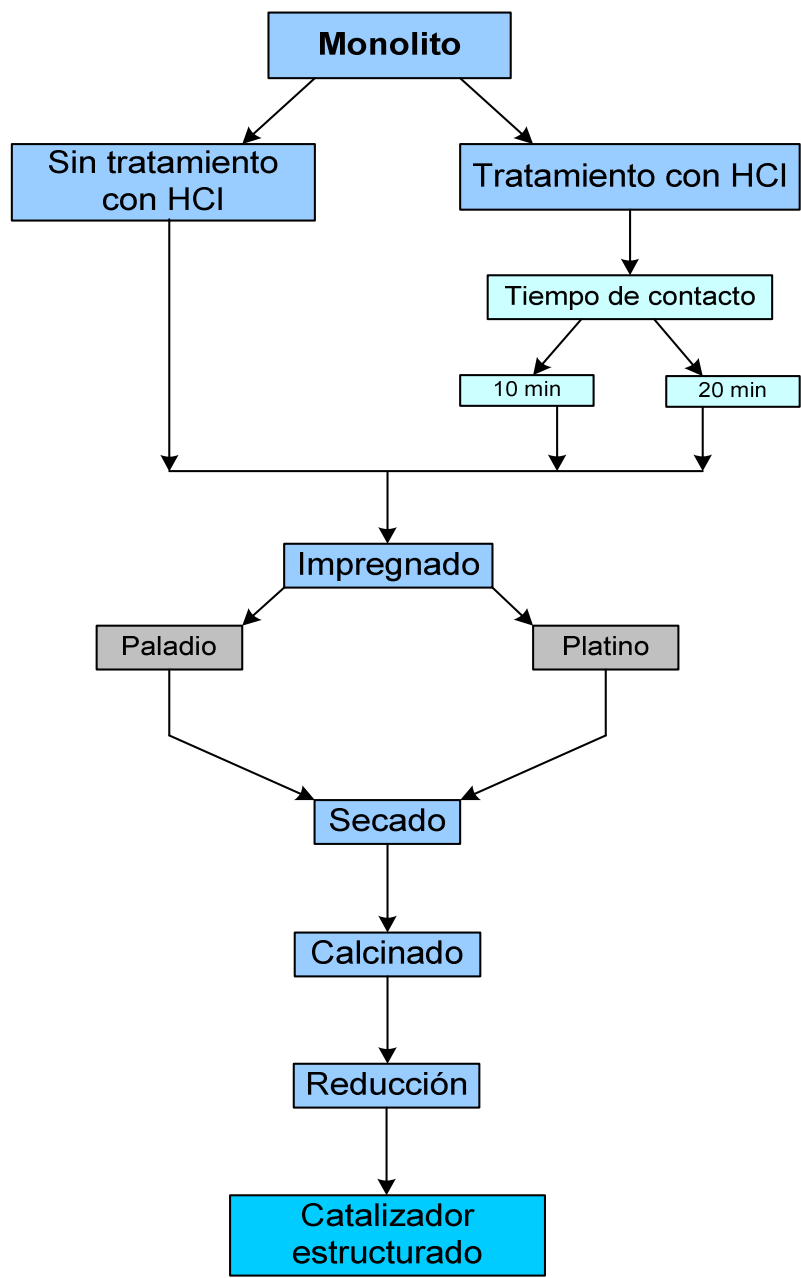


Figura 3.7: Esquema de preparación de los catalizadores estructurados

### 3.3.3 Etapa de reacción.

Una vez finalizada la preparación de los catalizadores, se llevaron a cabo las reacciones en el equipo, previamente montado y puesto en marcha.

#### **Selección del flujo a utilizar.**

Para determinar el flujo de aire a utilizar se realizaron reacciones a distintos flujos: 45; 60; 76 y 91 cm<sup>3</sup>/s, utilizando m-xileno como compuesto orgánico volátil y un catalizador impregnado con paladio, tratado con HCl por 10 min.

En todos los casos se tomaron los valores de área reportados por el cromatógrafo, y a partir de estos se determinaron los porcentajes de conversión de m-xileno para cada temperatura. Para seleccionar el flujo de trabajo se tomó el que reaccionó a menor temperatura y alcanzó mayores conversiones de m-xileno.

#### **Selección del compuesto orgánico volátil.**

Al inicio de este trabajo especial de grado, se planteó utilizar dos tipos de compuestos orgánicos volátiles, aromáticos y oxigenados. Seleccionando en un principio tolueno y m-xileno como aromáticos y butanona como oxigenado. Antes de implementar el uso de estos COVs en el equipo, fue necesario determinar los límites de explosividad de estos a temperatura ambiente, de modo de asegurar que no existiesen riesgos de explosividad en el desarrollo de la experiencia.

Para determinar la concentración molar del compuesto a la temperatura de operación, se calcularon las presiones de vapor mediante la ecuación 3.1:

$$\log P^V = A - \left( \frac{B}{T + C} \right) \quad (3.1)$$

Donde:

$P^V$ : Presión de vapor del compuesto (mmHg).

$A$ ,  $B$  y  $C$ : Constantes de Antoine del compuesto.

$T$ : temperatura de operación (°C).<sup>(22)</sup>

A partir de la presión de vapor y la presión del sistema se determinaron las concentraciones mediante la ecuación 3.2:

$$y = \frac{P^V}{P} \quad (3.2)$$

Donde:

$y$ : fracción molar del compuesto (adim).

$P$ : Presión del sistema (mmHg).<sup>(23)</sup>

Con la fracción molar obtenida, se determinó si el compuesto se encontraba dentro de los límites de explosividad establecidos para cada compuesto orgánico volátil, para determinar si era seguro trabajar a la temperatura de operación seleccionada.

**Método de análisis.**

Las condiciones iniciales utilizadas en el cromatógrafo HP 6890, el cual se presenta en la figura 3.8, para analizar la corriente de los gases de salida del reactor fueron establecidas de acuerdo al compuesto orgánico volátil a eliminar.



Figura 3.8: Cromatógrafo de gases HP 6890

***Condiciones del cromatógrafo HP 6890:***

*Para el m-xileno:*

- Inyector:  
Temperatura: 250 °C  
Presión: 5,0 psi
- Horno:  
Isotérmico: 100 °C

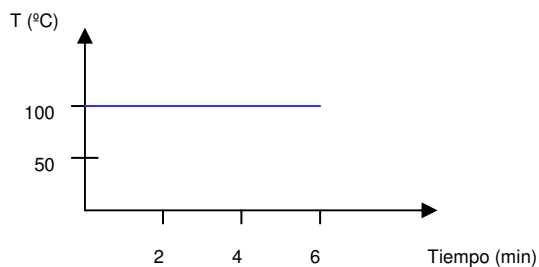


Figura 3.9: Condiciones de temperatura en el horno

- Detector:  
Temperatura: 250 °C
- Columna:  
Presión: 5,0 psi  
Tipo de columna: HP – 5. 5% metil etil siloxano.  
Dimensiones: 30 m x 320  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$

*Para la butanona y el tolueno:*

- Inyector:  
Temperatura: 250 °C  
Presión: 8,5 psi
- Horno:  
Isotérmico: 130 °C

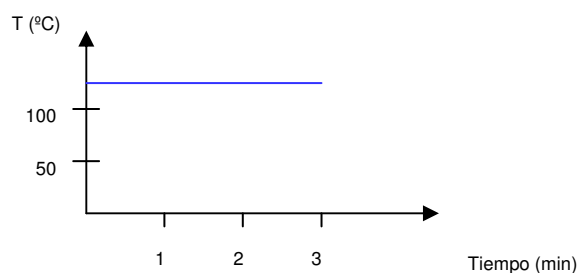


Figura 3.10: Condiciones de temperatura en el horno

- Detector:  
Temperatura: 250 °C
- Columna:  
Presión: 8,5 psi  
Tipo de columna: HP – 5. 5% metil etil siloxano.  
Dimensiones: 30 m x 320  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$

### **Efecto de las temperaturas en la oxidación catalítica de los COVs.**

Para cada tipo de catalizador estructurado preparado, se llevaron a cabo las reacciones de oxidación catalítica con los COVs seleccionados; donde a medida que transcurría la reacción se tomaron datos de áreas reportadas por el cromatógrafo correspondientes para cada valor de temperatura, lo cual permitió construir las gráficas de conversión en función de la temperatura de salida para cada compuesto y de este modo establecer las temperaturas a las cuales comienza la reacción.

### **Evaluación de los catalizadores.**

Cada catalizador fue evaluado mediante los siguientes parámetros: conversión, selectividad, actividad y estabilidad.

a) La conversión se define como la fracción de un reactante convertido en producto.

Para evaluar este parámetro, se procedió a enviar una corriente de aire saturado con el COVs al reactor donde los gases de salida fueron analizados en el cromatógrafo, con lo cual se tomaron registros del valor del área inicial del COVs. Luego de llegar a la temperatura de inicio de la reacción, se realizaron inyecciones sucesivas, obteniéndose las áreas finales del COVs que no reaccionó.

A partir de la ecuación 3.3, se determinó la conversión del compuesto orgánico volátil.

$$X = \frac{n_{inicial} - n_{final}}{n_{inicial}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Donde:

$X$ : porcentaje de conversión del COVs.

$N_{inicial}$ : moles iniciales del COVs.

$N_{final}$ : moles finales del COVs. <sup>(24)</sup>

Para el cálculo de número de moles de productos y reactivos a partir de las áreas reportadas en los cromatogramas, se utilizó la siguiente ecuación:

$$n = \frac{A \cdot f}{Pm} \quad (3.4)$$

Donde:

$n$ : moles del compuesto.

$A$ : área cromatográfica del compuesto.

$F$ : factor de respuesta del compuesto.

$Pm$ : masa molar del compuesto.

b) La actividad es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. <sup>(6)</sup>

$$a = \frac{(X/100) \cdot F}{W_{cat}} \quad (3.5)$$

Donde:

$a$  : actividad del catalizador.

$F$ : flujo molar del COVs.

$W_{cat}$ : masa del catalizador.

c) La velocidad espacial se define como el número de volúmenes de la alimentación en condiciones determinadas que puede tratarse en la unidad de tiempo, medidos en volúmenes de reactor.

La velocidad espacial se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{v_0}{V} \quad (3.6)$$

Donde:

$\tau$  : velocidad espacial.

$v_0$  : caudal volumétrico de la alimentación.

$V$  : volumen del reactor. <sup>(24)</sup>

d) La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos.

Un catalizador es más selectivo mientras produce una mayor cantidad del producto deseado.

La selectividad hacia el compuesto  $a$  será:

$$S_a = \frac{n_a}{n_{a\text{lim}}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Donde:

$S_a$  : selectividad

$n_a$  : moles de  $a$  producidos.

$n_{a\text{lim}}$  : moles alimentados de reactivo.

e) La estabilidad de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador.

La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. <sup>(6)</sup>

### **Caracterización de los monolitos.**

Una vez finalizada la impregnación húmeda de los monolitos, se procedió a realizar la caracterización de los mismos, mediante las siguientes técnicas:

- Microscopía óptica.
- Análisis químico
- Área superficial específica BET.
- Volumen de poro.

*Microscopía óptica.*

Esta técnica se le aplicó a todos los catalizadores preparados, y a tres esponjas de alúmina, una en blanco y las otras dos tratadas con HCl 0,1 N, a tiempos de contacto distintos 10 y 20 min. Utilizando el microscopio Nikon SMZ-U 0-10 en el laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV. Se aplicaron aumentos para las estructuras monolíticas de 0,75x a 7x.

*Análisis químico.*

A los seis catalizadores preparados, se les determinó la cantidad de platino o paladio contenida en la estructura monolítica una vez finalizada la impregnación del mismo. Este estudio se llevó a cabo en un Perkin-Elmer SCIEX modelo ELAN 6000, mediante la técnica de plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masa (ICP-MS) en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, Escuela de Química de la UCV.

*Área superficial específica BET*

Se le determinó el área superficial específica a tres soportes a base de esponja de alúmina, uno sin tratar con HCl y dos acondicionados con HCl a dos tiempos de contacto diferentes, 10 y 20 min. Esta prueba se le aplicó a las estructuras monolíticas en el Instituto de Superficie y Catálisis (INSUC) de la Facultad de Ingeniería en la Universidad del Zulia.

*Volumen de poro*

Se seleccionaron tres estructuras monolíticas a base de esponja de alúmina cuyas características se presentan a continuación:

Tabla 3.3: Características de las estructuras monolíticas para el cálculo del volumen de poro

<b>Monolito</b>	<b>Peso</b> g $\pm$ 0,0001g	<b>Longitud</b> cm $\pm$ 0,1cm	<b>Diámetro</b> cm $\pm$ 0,1cm
1'	3,1070	3,360	1,880
2'	3,2652	4,565	1,580
3'	3,4424	4,200	1,730

Se determinaron los volúmenes desplazados por los monolitos de maneras diferentes, con un envolvente que no permitiera el paso de fluido por su estructura y sin dicha envolvente. La diferencia de estos volúmenes representa el volumen de poro de los monolitos.

### **3.4 Oxidación catalítica del COVs mediante una saturación simultánea del COVs y agua.**

Adicionalmente a los objetivos planteados en este trabajo especial de grado, se realizaron las reacciones de oxidación catalítica mediante una saturación simultánea del COVs y el agua, para dos compuestos orgánicos volátiles: butanona y m-xileno, utilizando el catalizador impregnado con paladio sin tratamiento con HCl.

De igual modo, se construyeron las gráficas conversión en función de la temperatura de salida para estos dos compuestos, y de esta manera poder evaluar el comportamiento de la reacción aplicando esta metodología, utilizando el mismo equipo pero con una modificación para lograr saturar el agua como se observa en la figura 3.11.



Figura 3.11: Equipo utilizado en la saturación simultánea Agua-COVs

## **CAPÍTULO 4**

### **PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo especial de grado una vez culminado todos los objetivos del mismo:

#### **4.1 Montaje y puesta en marcha del equipo**

Al realizar el calentamiento directo del reactor donde se encuentra dispuesto el catalizador estructurado a utilizar, se consiguieron mejores resultados que los obtenidos al realizar el precalentamiento de los gases, por lo cual esta fue la configuración utilizada en este trabajo especial de grado y a continuación se presenta el esquema del equipo con la descripción del proceso detallada.

##### **4.1.1 Descripción del proceso**

El equipo consta de un saturador **S** por donde se hace pasar un flujo de aire, el cual saturará el compuesto orgánico volátil (COVs) a eliminar, los vapores de la mezcla pasan a través de un eliminador de neblina (demister), para evitar el paso de líquido hacia el sistema. La mezcla aire – COVs circula a través de un venturi y seguidamente ingresa al reactor de cuarzo **R** donde se encuentra dispuesto el catalizador estructurado envuelto en fibra mineral, de modo de asegurar un mayor contacto entre el gas y la fase activa del catalizador, evitando la formación de canales preferenciales. A la entrada y salida del catalizador, se encuentran ubicados dos dispositivos de medición de temperatura para poder monitorear los cambios de temperatura a lo largo de la reacción, cuyos valores pueden observarse en el controlador **C**. Cabe destacar, que el reactor posee un medio de calentamiento directo

a través de una resistencia **Rs** y a su vez, se encuentra debidamente adiabaticado mediante una envoltura de fibra mineral, para evitar las pérdidas de calor al ambiente.

Los gases de salida son analizados en un cromatógrafo de gases HP 6890, el cual posee un software que permite cuantificar y visualizar los reportes de las áreas. El sistema de transporte de los gases desde la salida del reactor hasta el cromatógrafo posee una resistencia que permite calentar los mismos a temperaturas por encima de las temperaturas de ebullición del COVs a estudiar, con la finalidad de evitar condensados en la línea.

Una vez finalizada la reacción, se procede a enfriar el sistema cerrando las válvulas “on-off” V1 y V2, que permite el paso de la mezcla aire-COVs al sistema, y abriendo la válvula V3 de modo de permitir el paso de aire puro.

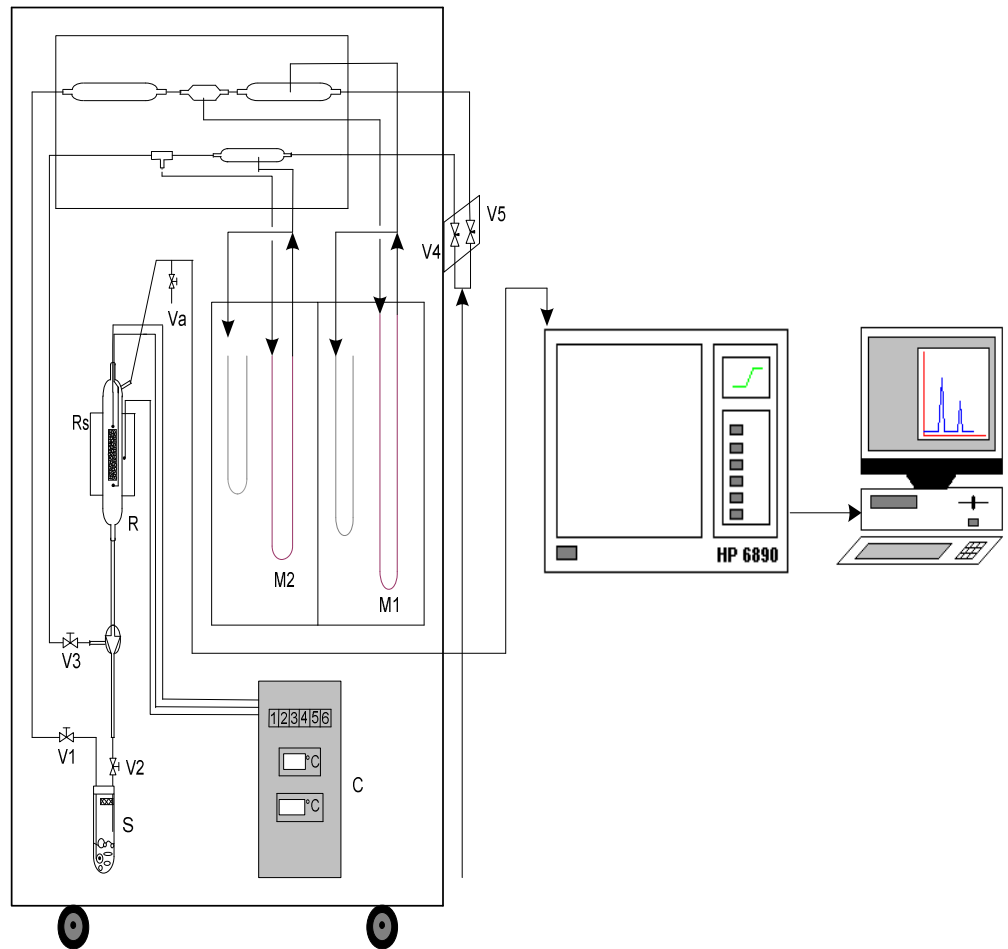


Figura 4.1: Diagrama final del equipo

- |                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| C: controlador            | S: saturador                |
| M1: manómetro diferencial | V1,V2,V3: válvulas “on-off” |
| M2: manómetro diferencial | V4,V5:válvulas de aguja     |
| R: reactor                | Va: válvula de alivio       |
| Rs: resistencia           |                             |

Una vez establecida la configuración final del equipo, como se puede observar en la figura 4.2, se determinaron las condiciones que deben prevalecer para obtener resultados óptimos, presentándose a continuación:

- Todo el trayecto de los gases de salida hacia el cromatógrafo debe poseer un medio de calentamiento a modo de evitar la condensación de los gases en su recorrido.
- El sistema debe estar a una temperatura superior a la de ebullición del compuesto orgánico volátil a utilizar.
- Se deben determinar los límites de explosividad de cada COVs a utilizar para establecer la temperatura del saturador.
- Una vez fijado el flujo de mezcla de aire – COVs, se debe controlar a fin de mantenerlo constante durante la realización del experimento.
- A modo de evitar presurización en el sistema, verificar que la válvula de alivio **Va** ubicada en la línea que permite el paso de los gases hacia el cromatógrafo se encuentre abierta.



Figura 4.2: Equipo instalado en el laboratorio

## 4.2 Caída de presión

Para los tres sólidos a base de esponja de alúmina seleccionados se representaron, a distintas velocidades, las caídas de presión en cm de agua por masa del monolito a modo de poder establecer si los soportes utilizados presentan caídas de presión similares a las típicas para este tipo de estructuras.

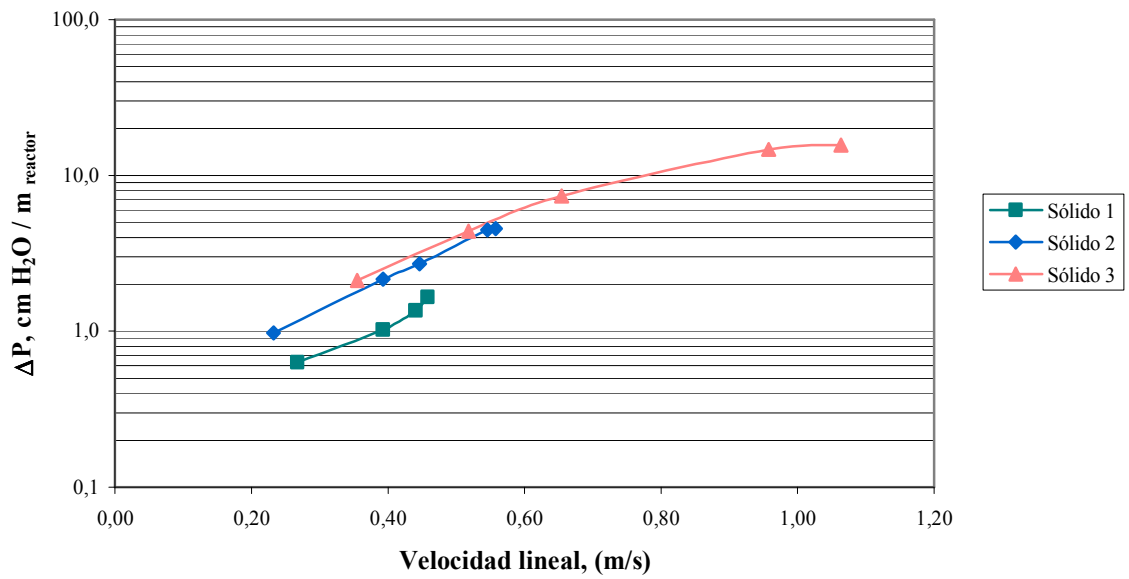


Figura 4.3: Caídas de presión determinadas para tres sólidos a base de esponja de alúmina con agua

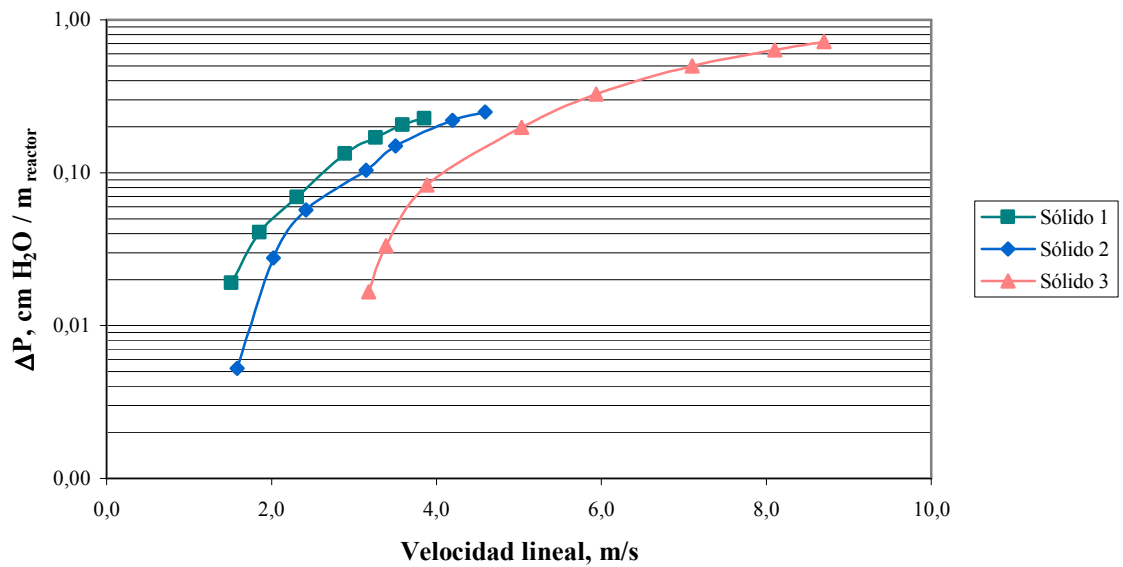


Figura 4.4: Caídas de presión determinadas para tres sólidos a base de esponja de alúmina con aire

En la figura 4.3 se pueden observar las caídas de presión de las estructuras monolíticas utilizando agua como fluido de medición, determinándose que para velocidades lineales menores a 1,20 m/s las caídas de presión del monolito no exceden los 16 cm de H<sub>2</sub>O/g de catalizador.

A una velocidad lineal de 0,4 m/s, el sólido 2 presenta una caída de presión de 1 cm de H<sub>2</sub>O/g de catalizador, seguido por los sólidos 1 y 3 con pérdidas de carga de 2 y 3 cm de H<sub>2</sub>O/g de catalizador respectivamente. Estos valores son razonables para este tipo de estructuras, ya que Ávila y colaboradores <sup>(9)</sup> determinaron caídas de presión de 1 cm de agua/g de catalizador para monolitos de 9 celdas/cm<sup>2</sup> para este mismo valor de velocidad lineal.

Del mismo modo, se determinaron las caídas de presión utilizando aire como fluido de medición, observándose que para velocidades lineales de mayor magnitud las caídas de presión son menores que las obtenidas al trabajar con agua, ya que no sobrepasan las pérdidas de carga de 1 cm de H<sub>2</sub>O/g de catalizador.

Estudios realizados por Ávila y colaboradores <sup>(9)</sup> muestran que las pérdidas de carga producidas por el paso de los gases a través de las estructuras monolíticas son menores en aproximadamente dos órdenes de magnitud en comparación con las estructuras granulares. Para las pruebas realizadas en el laboratorio estas diferencias son mayores, ya que para una velocidad lineal de 4 m/s las pérdidas de carga que presentan los sólidos utilizados se encuentran en un rango de 0,1 a 0,5 cm de H<sub>2</sub>O/g de catalizador, mientras que los sólidos granulares reportados en la bibliografía producen caídas de presión de 20000 cm de H<sub>2</sub>O/g de sólido aproximadamente.

Una vez determinadas las caídas de presión para los sólidos a base de esponja de alúmina, se pudo corroborar la propiedad establecida para este tipo de estructuras, la cual se destaca por presentar pérdidas de carga muy pequeñas. Lo mencionado anteriormente es determinante en el diseño de convertidores catalíticos, ya que la pérdida de carga que se produce en el sistema de depuración se traduce en mayores costos de operación en aplicaciones estacionarias y en un menor aprovechamiento de la potencia del motor en unidades móviles <sup>(9)</sup>.

### 4.3 Volumen de poro

Para los tres sólidos a base de esponja de alúmina seleccionados, se obtuvieron los siguientes resultados

Tabla 4.1: Volumen de poro de la estructura monolítica

<b>Monolito</b>	<b>Peso</b> g ± 0,0001g	<b>V<sub>total</sub></b> mL ± 0,5 mL	<b>V<sub>monolito</sub></b> mL ± 0,5 mL	<b>V<sub>poro</sub></b> mL ± 0,5 mL	<b>ρ<sub>real</sub></b> g/mL ± 1 g/mL	<b>ρ<sub>aparente</sub></b> g/mL ± 0,03 g/mL
1'	3,1070	7,0	1,0	6,0	3	0,44
2'	3,2652	8,0	1,0	7,0	3	0,41
3'	3,4424	9,0	1,0	8,0	3	0,38

El cálculo del volumen de poro de las estructuras monolíticas, evidencia la baja caída de presión que estas presentan, ya que los poros tienen un volumen mayor al presentado por la estructura monolítica, lo cual implica un mayor paso de flujo a través de la estructura y por consiguiente bajas pérdidas de carga.

De igual forma en la tabla 4.1, se observan las densidades determinadas para los tres sólidos a base de esponja de alúmina seleccionados.

#### 4.4 Selección de flujo

En la siguiente gráfica se observan los porcentajes de conversión en función a las distintas temperaturas de salida del reactor para diferentes flujos de aire, con el fin de poder establecer el flujo de trabajo.

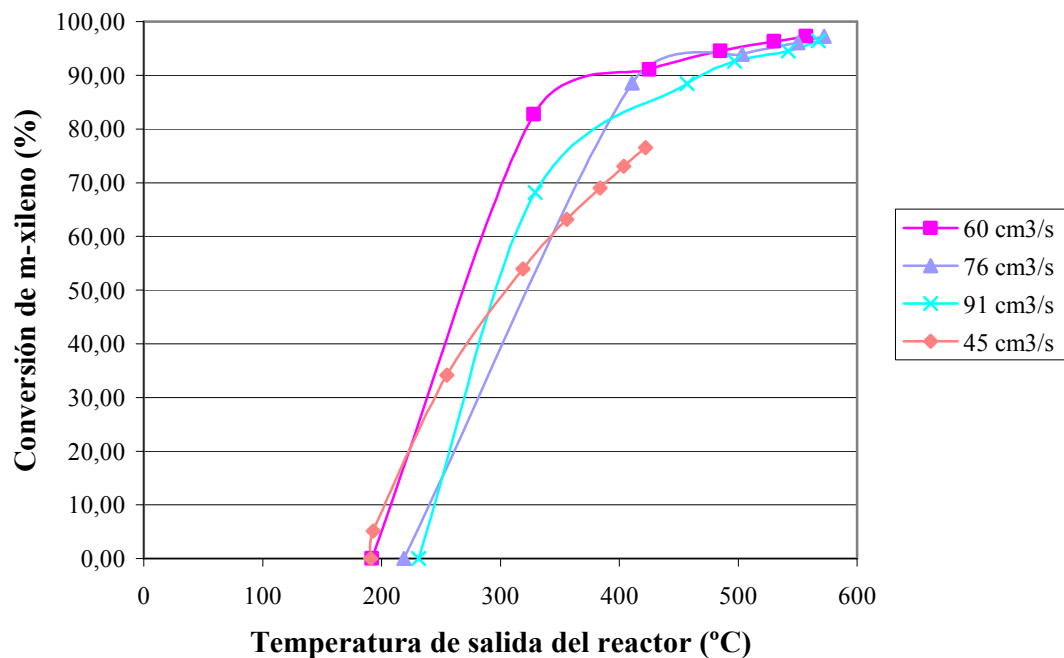


Figura 4.5: Gráfica para la selección del flujo de aire a utilizar

A partir de la gráfica se seleccionó como flujo de trabajo  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ , ya que con este se logran obtener las mayores conversiones y el inicio de la reacción ocurre a menores temperaturas en comparación a los otros flujos. Se puede observar que el inicio de reacción tiene lugar a  $191 \text{ }^\circ\text{C}$  y se alcanza una conversión del 97 % a  $557 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.5 Selección del compuesto orgánico volátil

Una vez determinadas las concentraciones de los COVs a las temperaturas de operación se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.2: Determinación de los límites de explosividad

Compuesto	Peso molecular	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de operación (°C)	Rango de explosividad		Concentración del COVs
				LIE	LSE	
m-Xileno	106,16	144,4	24	1,0	6,00	0,89
Tolueno	93,12	110,6	-10	1,27	6,75	0,49
Butanona	72,1	56,24	20	1,81	9,50	10,13

Se determinó que al realizar la saturación del COVs con aire a temperatura ambiente, únicamente se pueden utilizar el m-xileno y la butanona, mientras que para el tolueno era necesario disminuir su temperatura mediante un baño de hielo a -10 °C para evitar que alcance el límite de explosividad. En el caso de la butanona, para un mayor control de la reacción se estableció el uso de un baño de agua a 20 °C, ya que este compuesto es altamente volátil.

#### 4.6 Ensayo en blanco.

Una vez seleccionado el flujo de trabajo y los compuestos orgánicos volátiles a utilizar, se procedió a realizar las pruebas con el monolito en blanco, es decir sin tratamiento con ácido y sin ningún agente activo. Se llevaron a cabo pruebas para cada uno de los compuestos, m-xileno, butanona y tolueno, reportando si existía conversión a distintas temperaturas.

Se determinó que no ocurría reacción alguna con este monolito a lo largo de la experiencia, lo cual justifica el uso de un agente activo en el soporte para llevar a cabo las reacciones de oxidación catalítica.

#### 4.7 Etapa de acondicionamiento

Al realizar la evaluación de la estructura monolítica durante la etapa de acondicionamiento, se obtuvieron los siguientes resultados en lo que respecta a la pérdida de peso.

Tabla 4.3: Determinación de pérdida de peso de los monolitos

<b>Muestra</b>	<b>Peso de los monolitos antes del tratamiento con HCl</b> g $\pm$ 0,0001g	<b>Peso de los monolitos después del tratamiento con HCl</b> g $\pm$ 0,0001g	<b>Variación</b> g $\pm$ 0,0002g
1	8,1564	8,1491	0,0073
2	9,3717	9,3606	0,0111

Debido a que la variación de peso en las estructuras monolíticas era muy pequeña, como se observa en la tabla 4.3, se asumió que esta condición se cumplía para todas las estructuras, y por lo tanto no se pesaron los monolitos utilizados como soportes de los catalizadores después del tratamiento con HCl. La pequeña variación de peso en las estructuras monolíticas puede atribuirse a la baja concentración de HCl empleada en el tratamiento y al corto tiempo de contacto entre las estructuras y la solución.

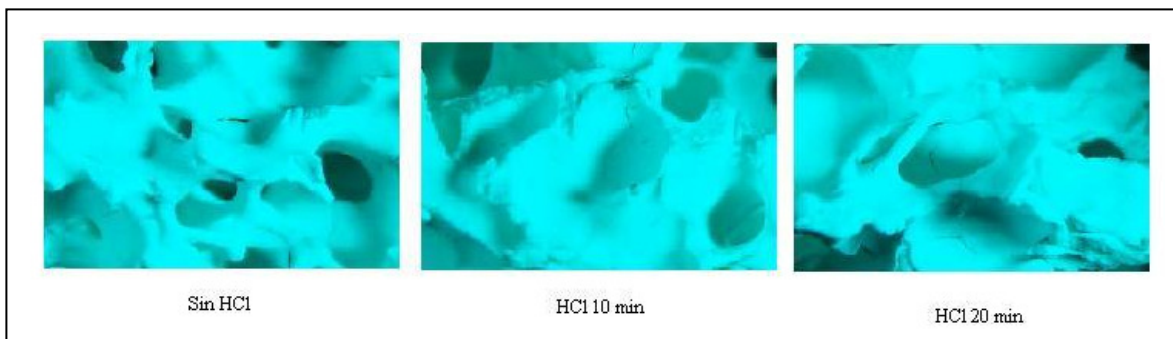


Figura 4.6: Estructuras monolíticas en la etapa de acondicionamiento

En la figura 4.6, se presentan las fotos al aplicar un aumento de 0,75x en los monolitos, observando que no existen cambios apreciables en las superficies de las estructuras monolíticas al ser sometidas al tratamiento con HCl a dos tiempos de contacto.

Del mismo modo, se determinó que el área superficial específica BET de la estructura monolítica, a base de esponja de alúmina, utilizada es menor a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , y que no existen variaciones determinantes en las áreas BET de los monolitos sin tratamiento con HCl y los tratados por 10 y 20 min. La baja área del soporte a base de esponja de alúmina, se debe a que en la preparación de dicho soporte se calcinaron las esponjas de poliuretano a temperaturas de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  y esto produce una sinterización de la alúmina en la estructura.

#### 4.8 Etapa de impregnado

A continuación se presentan las fotos al aplicar un aumento de 0,75x, en el microscopio Nikon SMZ-U 0-10, a las estructuras monolíticas una vez finalizada la etapa de impregnación con paladio y platino.

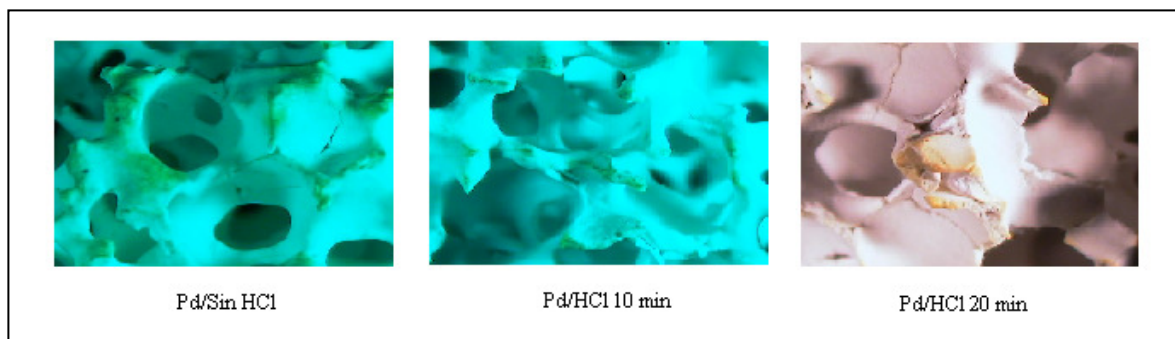


Figura 4.7: Estructuras monolíticas impregnadas con paladio

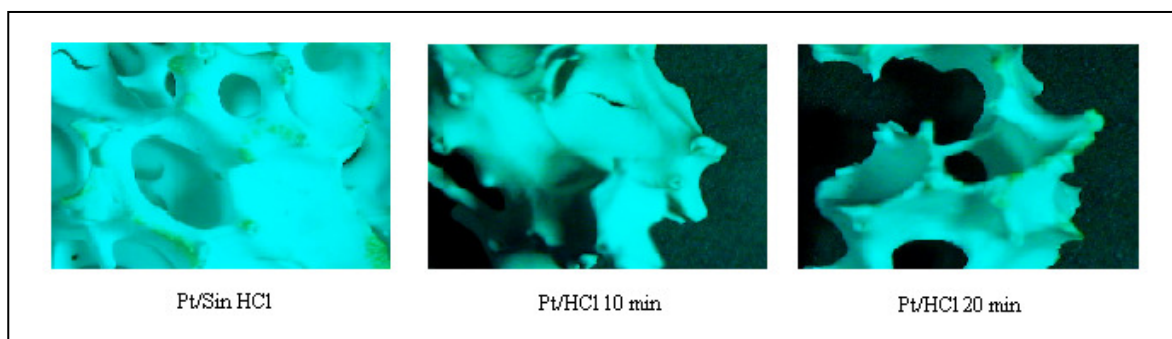


Figura 4.8: Estructuras monolíticas impregnadas con platino

En la figuras 4.7 y 4.8 no se observan cambios apreciables en la deposición de los metales al comparar las estructuras monolíticas sin HCl y tratadas con HCl por 10 y 20 minutos. Por otro lado, se puede apreciar que el metal no se deposita uniformemente sobre todo el sólido sino sólo en los extremos puntiagudos de la estructura.

Una vez realizados los análisis químicos de los catalizadores, impregnados con paladio o platino, se obtuvieron los siguientes resultados en cuanto a la cantidad de metal depositado, en cada estructura.

Tabla 4.4: Cantidad de metal depositado en las estructuras monolíticas

Catalizador	% Paladio (Pd)	% Platino (Pt)
Pd/Sin HCl	0,032 ± 0,003	-
Pd/HCl 10 min	0,019 ± 0,002	-
Pd/HCl 20 min	0,055 ± 0,005	-
Pt/Sin HCl	-	0,034 ± 0,007
Pt/HCl 10 min	-	0,034 ± 0,001
Pt/HCl 20 min	-	0,022 ± 0,001

Se buscaba depositar en el soporte una cantidad aproximada de 0,5 % en peso de los metales utilizados, pero solo se lograron depositar cantidades menores al 0,06 %, según lo indican los análisis químicos de los catalizadores. Por lo cual el método de impregnación aplicado en la preparación de los soportes no fue eficiente en la deposición esperada del metal activo. Esta poca deposición del metal en el soporte se debe a la baja área que presenta la estructura monolítica, lo cual no permite la formación de nuevos centros activos. Independientemente del método de impregnación utilizado, la dispersión del metal es la misma.

#### **4.9 Evaluación de la actividad catalítica de los monolitos impregnados con platino o paladio.**

Las reacciones de oxidación catalítica fueron realizadas a un flujo aproximado de mezcla aire-COVs de 60 cm<sup>3</sup>/s y una velocidad espacial aproximada de 8604 h<sup>-1</sup>. Utilizando catalizadores estructurados impregnados con platino o paladio, con dos tipos de compuestos orgánicos volátiles: aromáticos, siendo el caso del m-xileno y el tolueno, y oxigenados, como lo es la butanona (MEC).

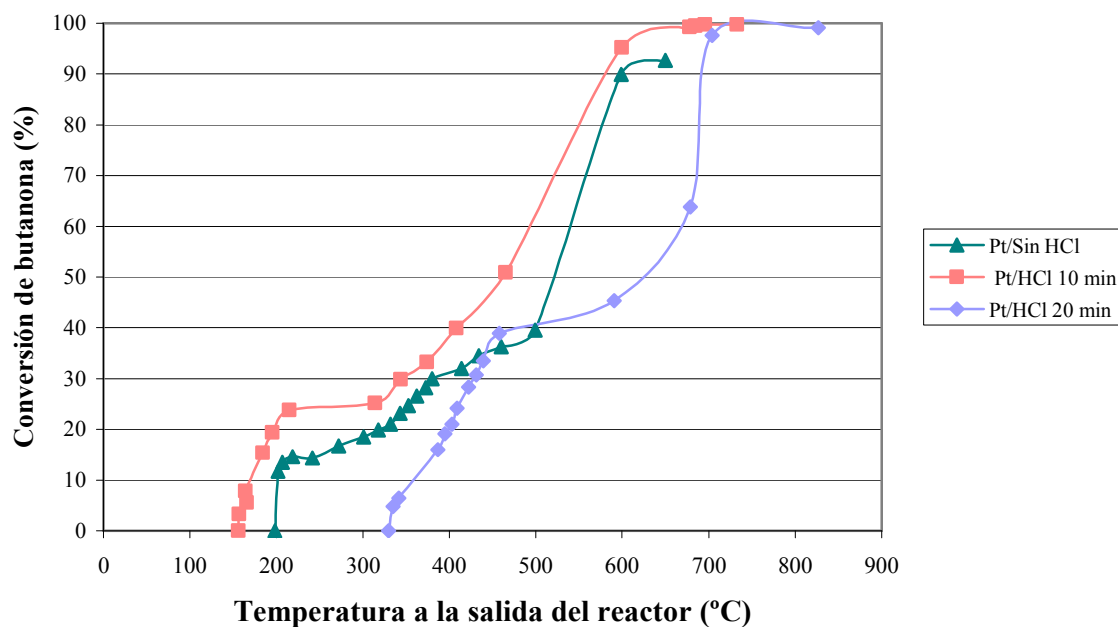


Figura 4.9: Conversión de butanona utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con platino al 0,03 % aproximadamente

Para las reacciones de oxidación realizadas con butanona utilizando catalizadores impregnados con platino, se puede observar que el sólido que reacciona a menor temperatura es el catalizador tratado con HCl 0,1 N durante 10 minutos previo a su impregnado; seguido por el catalizador sin tratamiento con HCl y el tratado con HCl durante 20 minutos, siendo sus temperaturas de inicio 156 °C, 198 °C y 330 °C respectivamente. Alcanzando valores máximos de conversión de 100 % a 733 °C para el catalizador Pt/HCl 10 min, 99 % a 827 °C para Pt/HCl 20 min y 93 % a 650 °C el catalizador sin pre-tratamiento con HCl.

Del mismo modo en la figura 4.9, se muestra una mayor actividad para el catalizador tratado en HCl por 10 minutos, en comparación a los otros dos, ya que para

conversiones cercanas al 90 % se requieren temperaturas de 570 °C para Pt/HCl 10 min, y de 590 °C y 690 °C para Pt/Sin HCl y Pt/HCl 20 min.

La temperatura de light – off ( $T_{50}$ ), es decir, la correspondiente a un porcentaje de conversión del 50 % <sup>(2)</sup>, para el catalizador Pt/HCl 10 min es de 460 °C, mientras que para Pt/Sin HCl y Pt/HCl 20 min es de 520 °C y 630 °C respectivamente.

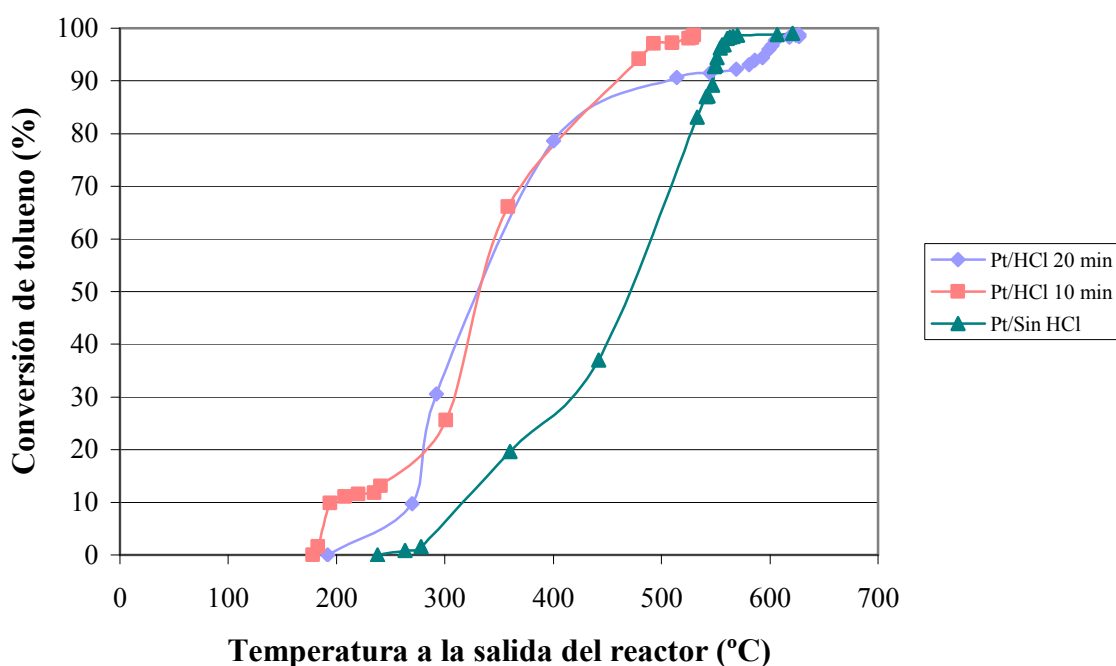


Figura 4.10: Conversión de tolueno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con platino al 0,03 % aproximadamente

En la oxidación del tolueno utilizando catalizadores impregnados con platino, la temperatura inicial de reacción para el sólido tratado con HCl por 10 minutos fue de 178 °C, seguidos por el tratado con HCl por 20 min y sin HCl a 192 °C y 238 °C respectivamente. Encontrándose valores máximos de conversión por el orden del 99 % para los tres casos.

Para conversiones del 90 % se presenta una mayor actividad en el catalizador Pt/HCl 10 min, a temperaturas cercanas a 450 °C, mientras que con Pt/Sin HCl y Pt/HCl 20 min se requieren temperaturas por el orden de 550 °C y 510 °C respectivamente.

Los catalizadores Pt/HCl 10 min y Pt/HCl 20 min alcanzaron temperaturas de light-off de 330 °C aproximadamente, mientras en el catalizador Pt/Sin HCl fue de 470 °C.

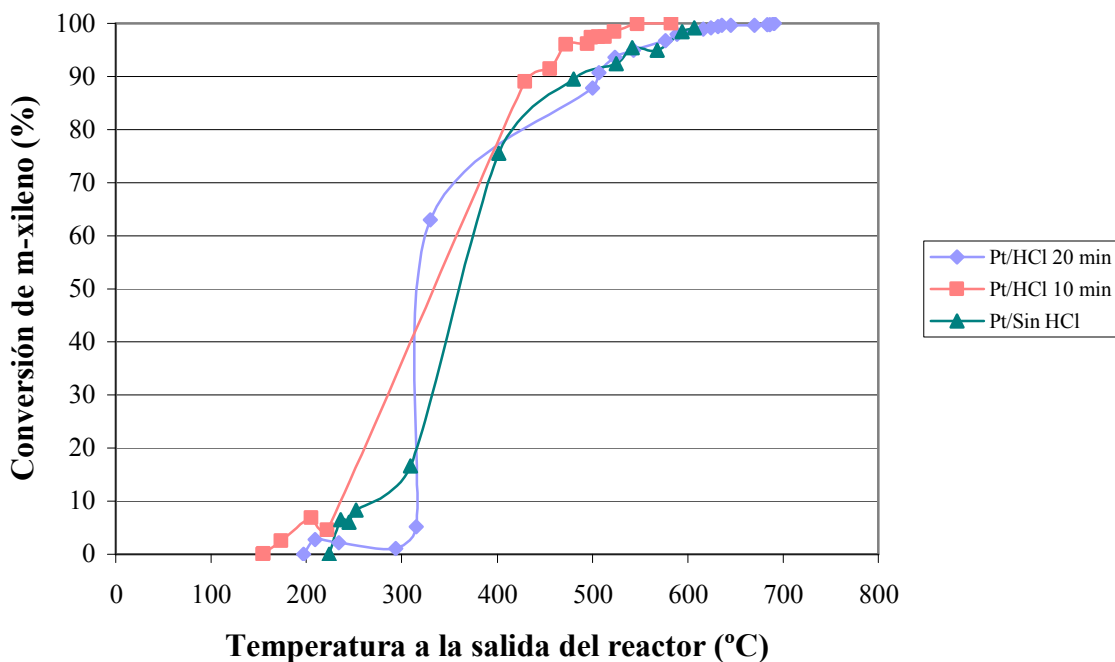


Figura 4.11: Conversión de m-xileno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con platino al 0,03 % aproximadamente

En la figura 4.11, se presentan los resultados obtenidos una vez realizadas las reacciones de oxidación catalítica para el m-xileno, observándose un comportamiento similar para los tres catalizadores utilizados, donde sus temperaturas iniciales de

reacción son de 154 °C para Pt/HCl 10 min, 197 °C para Pt/HCl 20 min y 224 °C con Pt/Sin HCl.

Con los tres catalizadores utilizados se alcanzan conversiones de tolueno iguales o mayores a 99 %, a temperaturas de salida del reactor de 691 °C, 583 °C y 607 °C para Pt/HCl 20 min, Pt/HCl 10 min y Pt/Sin HCl respectivamente. Con respecto a la actividad de los catalizadores, Pt/HCl 10 min es el más activo, ya que a 430 °C se obtiene una conversión de 90 %, para lo cual los otros dos catalizadores requieren temperaturas superiores a 500 °C.

Sin embargo, este catalizador no es el primero en alcanzar la temperatura de light – off, ya que requiere una temperatura de 325 °C mientras que Pt /HCl 20 min logra conversiones del 50 % a 315 °C.

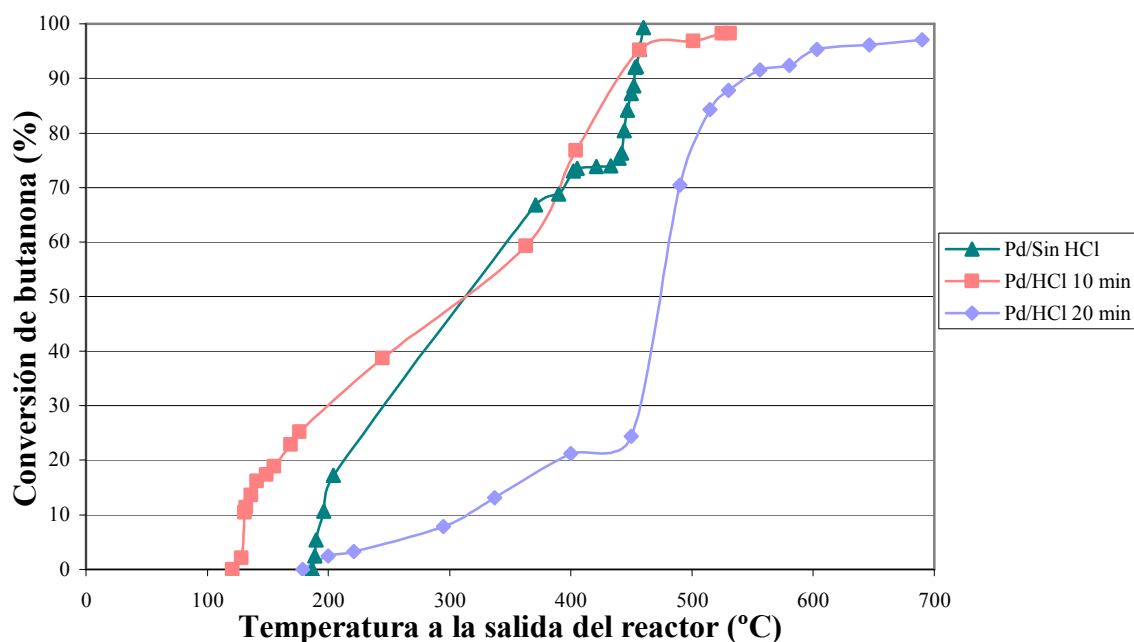


Figura 4.12: Conversión de butanona utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aproximadamente

En la figura 4.12 se presentan los porcentajes de conversión de butanona para los catalizadores impregnados con paladio a distintos tratamientos con HCl. El catalizador Pd/HCl 10 min presenta una temperatura inicial de reacción de 121 °C, mientras que con los catalizadores Pd/Sin HCl y Pd/HCl 20 min esta es de 180 °C aproximadamente.

El mayor porcentaje de conversión de butanona es alcanzado al utilizar el catalizador Pd/Sin HCl siendo este de 99 % a una temperatura de 460 °C, seguido por Pd/HCl 10 min y Pd/HCl 20 min, cuyas conversiones son de 98 y 97 %, respectivamente.

Al observar el comportamiento de la gráfica se percibe una mayor actividad en el catalizador tratado con HCl por 10 min, ya que si se comparan los tres catalizadores a una conversión del 90 %, Pd/HCl 10 min la alcanza a 445 °C, mientras que Pd/Sin HCl a 455 °C y Pd/ HCl 20 min a 550 °C.

Del mismo modo, Pd/HCl 10 min es el catalizador que alcanza conversiones del 50 % a una menor temperatura de 310 °C, al igual que Pd/Sin HCl, requiriéndose una temperatura de 475 °C para Pd/HCl 20 min.

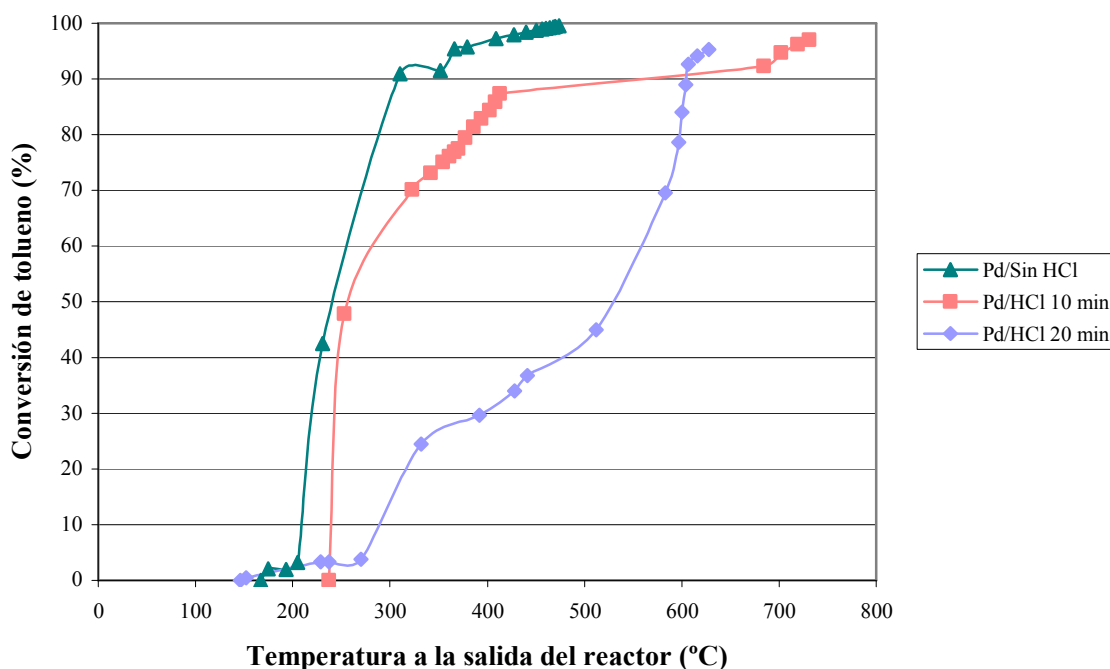


Figura 4.13: Conversión de tolueno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aproximadamente

En la figura 4.13 se presenta la gráfica correspondiente a los catalizadores impregnados con paladio para el tolueno, en donde la temperatura inicial de reacción es del orden de 146 °C para Pd/HCl 20 min, seguidos por Pd/Sin HCl a 167 °C y Pd/HCl 10 min a 237 °C. Del mismo modo, se pueden observar los mayores porcentajes de conversión al utilizar el catalizador sin tratamiento con HCl, cuyo valor está alrededor del 100 % a temperaturas de 474 °C a la salida del reactor; sin restar importancia a los otros dos catalizadores cuyas conversiones son de 97 % para Pd/HCl 10 min y 95 % para Pd /HCl 20 min a 731 °C y 628 °C respectivamente.

Por otro lado, el catalizador que presenta la mayor actividad es Pd/Sin HCl, ya que al comparar a los catalizadores a un porcentaje de conversión del 90 %, Pd/Sin HCl alcanza este valor a una temperatura de 300 °C, mientras que los otros dos catalizadores requieren temperaturas superiores a 500 °C.

Observándose la misma tendencia a la temperatura de lighth-off, siendo de 235 °C para Pd/Sin HCl, de 255 °C para Pd/HCl 10 min y de 520 °C para Pd/HCl 20 min.

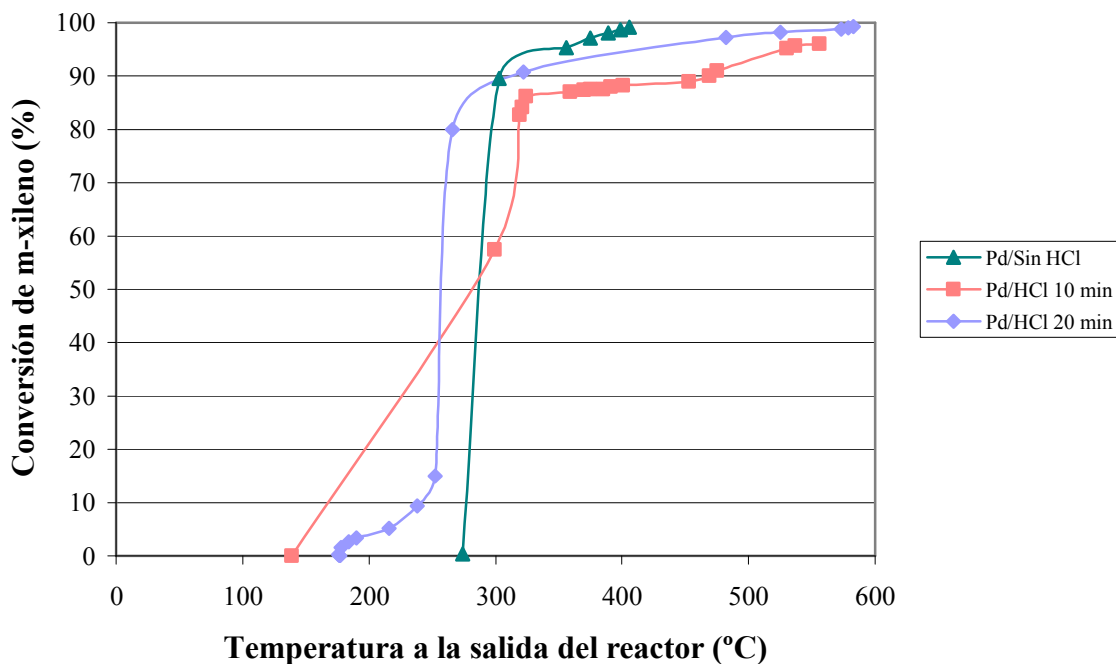


Figura 4.14: Conversión de m-xileno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aproximadamente

En cuanto los catalizadores impregnados con paladio, en la figura 4.14 se puede observar el comportamiento de las reacciones de oxidación catalítica para el m-xileno, donde el comienzo de la reacción ocurre a menores temperaturas para el catalizador

tratado con HCl por 10 minutos a 139 °C. Sin embargo, los mayores porcentajes de conversión de m-xileno son alcanzados por los catalizadores Pd/HCl 20 min y Pd/Sin HCl, cuyo valor es del 99 % para ambos casos a temperaturas de salida de 583 °C y 406 °C respectivamente.

Como se muestra en la figura 4.14, la actividad del catalizador Pd/Sin HCl es superior a la de Pd/ HCl 10 min y Pd/HCl 20 min, ya que a 300 °C se alcanza una conversión del 90 % para este catalizador, requiriéndose temperaturas de 470 °C para Pd/HCl 10 min y 320 °C para Pd/HCl 20 min para este mismo valor de conversión.

En lo que respecta a la  $T_{50}$ , esta es alcanzada en primer lugar por Pd/HCl 20 min siendo su valor 255 °C, seguidos por Pd/HCl 10 min y Pd/Sin HCl a 280 °C aproximadamente.

Una vez realizados los análisis para cada compuesto orgánico volátil con su catalizador respectivo, es necesario establecer algunos aspectos generales determinados para este trabajo especial de grado, en cuanto al agente activo utilizado (Pt o Pd), al tratamiento con ácido de las estructuras monolíticas, entre otros parámetros.

Tabla 4.5: Comparación de la actividad de los catalizadores estructurados

Compuesto	Catalizador	T INICIO (°C)	T LIGHT-OFF T <sub>50</sub> (°C)	Máxima conversión	
				%	T MAX (°C)
Butanona	Pt/Sin HCl	198	520	93	650
	Pt/HCl 10 min	156	460	100	733
	Pt/HCl 20 min	330	630	99	827
	Pd/Sin HCl	187	310	99	460
	Pd/HCl 10 min	121	310	98	531
	Pd/ HCl 20 min	179	475	97	690
m-Xileno	Pt/Sin HCl	224	360	99	607
	Pt/HCl 10 min	154	325	100	583
	Pt/HCl 20 min	197	315	100	691
	Pd/Sin HCl	249	285	99	406
	Pd/HCl 10 min	139	280	96	556
	Pd/ HCl 20 min	177	255	99	583
Tolueno	Pt/Sin HCl	238	470	99	621
	Pt/HCl 10 min	178	330	99	530
	Pt/HCl 20 min	192	330	99	627
	Pd/Sin HCl	167	235	100	474
	Pd/HCl 10 min	237	255	97	731
	Pd/ HCl 20 min	146	520	95	628

De acuerdo a la tabla 4.5, se puede observar que independientemente del tipo de COVs utilizado se logran alcanzar conversiones mayores al 90 % para todos los catalizadores empleados en estas reacciones. Lo cual indica que los catalizadores utilizados no presentan afinidad alguna hacia un tipo de COVs, es decir, reaccionan de igual modo tanto para los COVs aromáticos como los oxigenados.

Al comparar los catalizadores impregnados con paladio o platino, se determinó que los catalizadores con paladio logran el alcance de la reacción al igual que las máximas conversiones de COVs a menores temperaturas. Este comportamiento no era el esperado, ya que existen trabajos de investigación en los que se utilizaron catalizadores impregnados con paladio y platino en los que se evidencia una mayor actividad a menores temperaturas para los de platino.

Burgos y colaboradores <sup>(10)</sup> utilizaron monolitos metálicos cargados con platino y paladio, en los que se observa que para el monolito con platino se alcanza conversión completa de tolueno a 210 °C, mientras que con paladio se requiere temperaturas de 250 °C. En las pruebas realizadas, las máximas conversiones de tolueno se obtuvieron a 621 °C para el catalizador con platino y a 474 °C para el monolito con paladio.

Este hecho se puede atribuir a que en la preparación de los catalizadores impregnados con platino, la calcinación del mismo se llevo a cabo a 500 °C y en el trabajo especial de grado de Borges y Díaz <sup>(25)</sup>, se demostró que en la preparación de zeolitas, al calcinar a estas temperaturas el platino se sinteriza. Por lo cual se plantea la hipótesis, de que este mismo comportamiento podría reflejarse en la preparación de este tipo de catalizadores estructurados, y por consiguiente afectar el desempeño de estos en la oxidación catalítica de los COVs.

Por otro lado, al estudiar el efecto del HCl en la actividad catalítica, y compararlo con los catalizadores que no contienen HCl en su preparación se observa que no existen variaciones determinantes en cuanto al alcance de las mayores conversiones, es más para lograr estas conversiones los catalizadores que fueron tratados con HCl por 10 y 20 minutos requieren temperaturas mayores o iguales a las del catalizador que no se trató con HCl.

La poca efectividad del ácido en una mejor deposición del metal en la estructura monolítica y por consiguiente una mayor actividad, pudiera deberse a que el tiempo de contacto establecido entre la solución de HCl y la esponja de alúmina es relativamente corto, por lo cual la superficie no sufrió cambios apreciables. Al igual que la concentración de HCl utilizada es de 0,1 N, y por lo general para realizar este tratamiento se emplean concentraciones por encima de 1 N.

A los gases de salida del reactor, una vez ocurrida la reacción de oxidación, se les realizó un análisis en un cromatógrafo con detector de masa GCD plus HP G1800B, el cual se presenta en la figura 4.15, para cada uno de los compuestos orgánicos volátiles, y los catalizadores impregnados con platino o paladio utilizados, y se determinó que estos gases están compuestos en su mayoría por dióxido de carbono y agua en menor proporción. Por lo cual, no se realizó el cálculo de selectividad ya que los catalizadores utilizados son altamente selectivos hacia la producción de CO<sub>2</sub>. Esto nos indica, que la combustión fue completa y esta condición es favorable al momento de utilizar estos catalizadores estructurados como convertidores catalíticos, ya que se evitan emisiones tóxicas al ambiente.



Figura 4.15: Cromatógrafo con detector de masa

Es importante mencionar, que estos catalizadores fueron reutilizados con distintos COVs, y que cada catalizador fue igualmente activo en las reacciones establecidas con su compuesto correspondiente. Es decir, no se evidenció ningún fenómeno de desactivación en los catalizadores estructurados utilizados.

#### **4.10 Oxidación catalítica del COVs mediante una saturación simultánea de COVs – agua**

Una vez realizadas las reacciones de oxidación catalítica para la butanona y el m-xileno a un flujo de mezcla de COVs-aire y agua-aire de  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$  y  $19 \text{ cm}^3/\text{s}$  respectivamente, se obtuvieron los siguientes resultados.

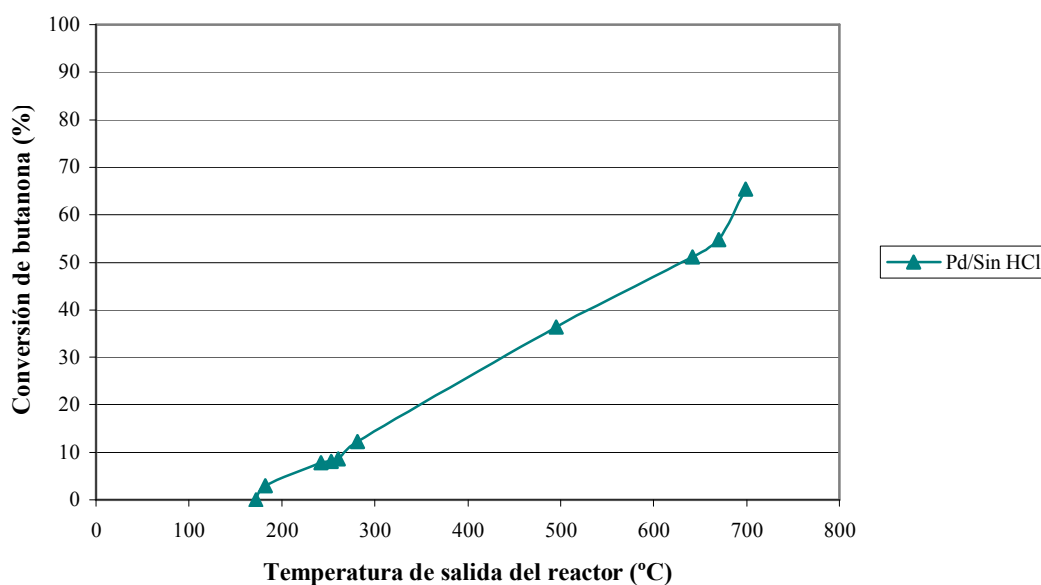


Figura 4.16: Conversión de butanona utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aproximadamente y saturando COVs-Agua simultáneamente.

En la figura 4.16 se presentan los porcentajes de conversión de butanona utilizando el catalizador Pd/Sin HCl, donde la reacción de oxidación comienza a una temperatura de 172 °C, logrando una conversión máxima de 65 % de butanona a 700 °C aproximadamente. Del mismo, cabe destacar que la temperatura de light-off ( $T_{50}$ ) es alcanzada a una temperatura de 640 °C.

Tabla 4.6: Comparación de la oxidación de butanona con el catalizador Pd/Sin HCl

Metodología	$T_{INICIO}$ (°C)	$T_{LIGHT-OFF}$ $T_{50}$ (°C)	Máxima conversión	
			%	$T_{MAX}$ (°C)
COVs	187	310	99	460
COVs-agua	172	640	65	699

Al comparar la oxidación catalítica de la butanona utilizando el catalizador Pd/Sin HCl con las dos metodologías aplicadas en este trabajo especial de grado, se observa que se requieren mayores temperaturas al realizar la oxidación con COVs-agua para el alcance del 50 % de conversión. De la misma manera, se pudo determinar que al incluir agua en al oxidación catalítica de la butanona no se logra una conversión completa de la misma.

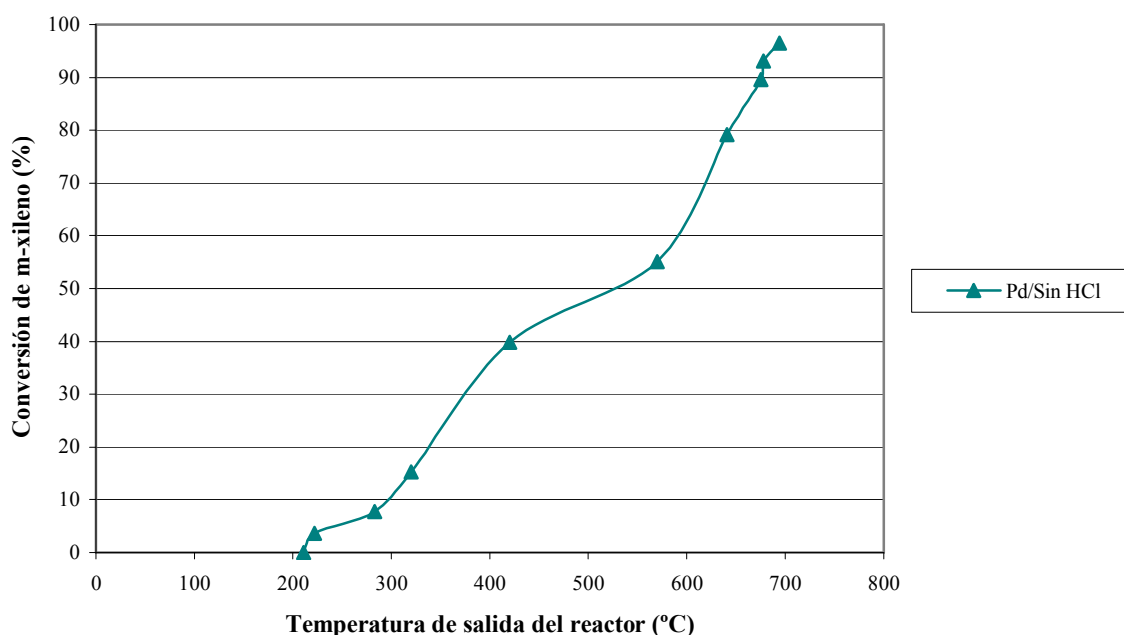


Figura 4.17: Conversión de m-xileno utilizando un catalizador a base de esponja de alúmina impregnado con paladio al 0,06 % aproximadamente y saturando COVs-Agua simultáneamente.

Al aplicar esta metodología en la oxidación catalítica del m-xileno, se puede observar mediante la figura 4.17 que el catalizador Pd/Sin HCl comienza a reaccionar a una temperatura de 211 °C y se obtienen conversiones de m-xileno del 96 % aproximadamente a 694 °C.

Tabla 4.7: Comparación de la oxidación de m-xileno con el catalizador Pd/Sin HCl

Metodología	T <sub>INICIO</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>LIGHT-OFF</sub> T <sub>50</sub> (°C)	Máxima conversión	
				%	T <sub>MAX</sub> (°C)
COVs	249	300	285	99	406
COVs-agua	211	675	550	96	694

Comparando los resultados obtenidos al aplicar ambas metodologías en la oxidación del m-xileno, al igual que en la oxidación de la butanona se requieren mayores temperaturas al saturar de manera simultánea el COVs y el agua, tanto para conversiones del 50 % y 90 %. Sin embargo, al trabajar con esta metodología en la eliminación del m-xileno, se logran alcanzar conversiones mayores al 95 %, lo cual no ocurre para la butanona.

## CONCLUSIONES

Una vez analizados los resultados obtenidos, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- El equipo instalado permitió evaluar de manera satisfactoria el comportamiento de las reacciones de oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles utilizados.
- Las estructuras monolíticas seleccionadas presentan bajas pérdidas de carga.
- El pre-tratamiento del soporte con HCl no favorece la adición de la fase activa, ni un mejoramiento de la conversión del COVs.
- Se justifica el uso de un agente activo en la esponja de alúmina, ya que el soporte en blanco no presenta actividad catalítica.
- La cantidad de paladio y platino depositada en el soporte es menor al 0,06 % en peso del metal
- El área superficial específica de las estructuras monolíticas es menor a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- En general, los catalizadores impregnados con paladio o platino permiten alcanzar conversiones mayores al 97 %, en un rango de temperaturas de 450 a 800 °C para la butanona, 410 a 690 °C para el m-xileno y 480 a 730 °C para el tolueno.

- Se observó una combustión completa en la oxidación catalítica de los tres compuestos orgánicos volátiles utilizados, ya que al analizar los gases de salida hay una marcada presencia de CO<sub>2</sub>.
- Los catalizadores empleados son altamente activos, ya que se utilizaron por un largo periodo de tiempo y no se observó desactivación alguna.
- Al aplicar la metodología que implica una saturación simultánea del COVs y el agua, se necesitaron mayores temperaturas para el alcance de la reacción en comparación con la metodología planteada en este trabajo especial de grado.

## **RECOMENDACIONES**

A continuación se presentan algunas recomendaciones para investigaciones futuras en esta área:

- Probar nuevos métodos de impregnación de la fase activa sobre la esponja de alúmina, de modo que se pueda depositar la cantidad de metal esperada y que su distribución sobre el soporte sea lo más homogénea posible.
- Realizar el tratamiento con HCl sobre la esponja de alúmina a mayores tiempos de contacto, para evaluar la posibilidad de una mayor superficie porosa en la estructura monolítica.
- Utilizar otros metales u óxidos metálicos para la deposición de la fase activa y evaluar su actividad catalítica, para lograr disminuir los costos, ya que el platino y el paladio son metales nobles sumamente activos en este tipo de procesos pero costosos.
- Como estos catalizadores están orientados a ser utilizados como convertidores catalíticos, es recomendable evaluar su actividad catalítica ante la presencia de mezclas gaseosas cuyos contenidos sean similares a los gases de escape de los automoviles.
- Evaluar el comportamiento de los catalizadores estructurados en la reducción del NOx, ya que los convertidores catalíticos se caracterizan por presentar reacciones de oxidación y reducción en su funcionamiento.

- Caracterizar los catalizadores estructurados una vez finalizadas las reacciones de oxidación, para determinar si existe algún tipo de fenómeno de desactivación en los mismos.
- Al utilizar platino (Pt) como metal activo, realizar la calcinación de catalizadores estructurados a temperaturas menores a 500 °C.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Pina M., Hirsuta S., Menéndez M. y Santamaría J. Ediciones CYTED, (2001) 55.
2. Garetto T. y Apesteguía C. Ediciones CYTED, (2001) 49
3. [http://www.conama.cl/rm/568/articles-1194\\_fuentes\\_covs.gif](http://www.conama.cl/rm/568/articles-1194_fuentes_covs.gif)
4. Hydrocarbon processing. "Abatimiento catalítico de compuestos orgánicos volátiles". Agosto 1998.
5. Rosa-Brussin M. Ediciones CYTED, (2001) 37
6. [http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_8.htm](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm)
7. <http://www.uhu.es/pedro.perez/web%20catalizadores/apuntes/1>
8. Agarwal S. K., Spivey J. J. y Tevault D. E., Appl. Catal. 5 (4) (1995) 389
9. Avila P. Ediciones CYTED, (2001) 173
10. Burgos N., Paulis M. y Montes M. Ediciones CYTED, (2001) 189
11. Cybulsky A., Moulin J.A. "Structurated Catalysts and Reactors" Ed. Marcell and Dekker, Inc (1998)
12. Irandoust S. y Anderson, Cat. Rev. Sci. Eng. 30 (1998) 341

13. Bradley J.S., Vollmer O., Rovai R. y Lefebre F., “Microporous Silicon Nitride-Based Solid Bases” Advanced Catalytic Materials-1998, ed. P. W. Lednor, D. A. Nagki and L. T Thompson, vol 549, Materials Research Society.
14. Cybulski A. y Moulin J.A.. “Monoliths in heterogenous catalysis”. Cat. Rev-Sci. Eng.36 (1994) 179-270
15. [http://grupos.unican.es/control\\_proy/JoseOdriozola-MarioMontes.htm](http://grupos.unican.es/control_proy/JoseOdriozola-MarioMontes.htm)
16. Martínez, S., Olga. “Convertidores Catalíticos”. Trabajo de Ascenso. Universidad de Carabobo. Valencia 2001.
17. Jonson, E., Laurell, M., Bernler, H., Lundgren, S., Wirmark, G. y Smedler, G., “Detorioration of three-way automotive catalyst, Part I Steady state and transient emission of aged catalyst”, SAE paper N° 930937.
18. Greca M., Moraes G. y Segadães A. Applied Catalysis A:General 216 (2001) 267-276
19. Burgos N., Paulis M., Antxustegui M. y Montes M. Applied Catalysis B: Environmental 38 (2002) 251-258
20. Gil A., Vicente M. A., Lambert J.F., Gandía L. M. Catalysis Today, 68 (2001) 41-51
21. <http://www.soler-palu.com/Ffitxaintro.html>
22. Perry, R. “Manual del Ingeniero Químico”. Editorial Mc Graw Hill. México, 1992

23. Felder R. y Rousseau R. “Principios Elementales de los Procesos Químicos”  
Ed Addison- Wesley Iberoamericana. USA, 1986
24. Levenspiel O. “Ingeniería de las reacciones químicas”. Editorial Reverte, S.  
A. México, 2001
25. Borges P. y Díaz K. “Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación  
sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetálicos del  
tipo Pt-Cu/H-Zeolita en la transformación de acetonas” Trabajo Especial de  
Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas 2003.
26. Dietz W. “Response Factors for Gas Chromatographic Analyses”. Esso  
Research and Engineering Company Analytical Research Division. New  
Jersey, 1967.

## APÉNDICES

### Selección del Compuesto orgánico volátil

Para determinar la concentración molar del tolueno a la temperatura de operación, se calculó la presión de vapor mediante la ecuación 3.1:

$$\log P^V = 6,95464 - \left( \frac{1344,8}{-10 + 219,48} \right) \Rightarrow P^V = 3,427 \text{ mmHg}$$

A partir de la presión de vapor obtenida anteriormente y la presión del sistema se determinó la concentración mediante la ecuación 3.2:

$$y = \frac{3,427 \text{ mmHg}}{700 \text{ mmHg}} = 0,0049 \quad \%y = 0,49\%$$

Al comparar la concentración obtenida con los límites superior e inferior de explosividad reportados en la tabla 4.2, se determinó que el tolueno se encontraba fuera de estos rangos y por lo tanto, se estableció que la temperatura de operación seleccionada para este COVs es la adecuada para trabajar en condiciones seguras.

### Cálculo de los flujos molares

A partir de las presiones de vapor calculadas para los tres compuestos orgánicos volátiles utilizados, a las temperaturas de operación, se determinaron las fracciones vaporizadas mediante la ecuación 3.2.

Tabla A.1: Fracciones vaporizadas de los COVs

Compuesto	T <sub>operación</sub> (°C)	P <sup>V</sup> <sub>COVs</sub> (mmHg)	Y <sub>COVs</sub>
Tolueno	-10	3,427	0,005
m-Xileno	24	6,232	0,009
Butanona	20	70,919	0,101

La presión parcial del aire, se calculó a partir de la presión del sistema y las presiones parciales de los COVs, mediante la siguiente ecuación <sup>(23)</sup>:

$$P_{total} = \sum P_p \quad (\text{A.1})$$

$$\Rightarrow Pp_{aire} = 700mmHg - Pp_{COVs}$$

Al utilizar tolueno como compuesto de trabajo la presión parcial del aire en mmHg es:

$$Pp_{aire} = 700mmHg - 3,427mmHg = 696,6mmHg$$

Dado que es una mezcla binaria, la fracción molar del aire se calculó con la siguiente ecuación:

$$Y_{COVs} + Y_{aire} = 1 \quad (\text{A.2})$$

Al trabajar con el tolueno:

$$Y_{aire} = 1 - 0,005 = 0,995$$

Una vez obtenidas las presiones parciales del aire al saturar cada uno de los compuestos orgánicos volátiles, se procedió a calcular el flujo molar de aire con la ecuación de gases ideales <sup>(23)</sup>

$$PV = nRT \quad (A.3)$$

$$\Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Donde:

$P$  = presión absoluta del gas (*atm*)

$V$  = volumen o velocidad del flujo volumétrico del gas (*l/h*)

$R$  = constante universal de los gases (*l · atm*)/(*K · mol*)

$T$  = temperatura absoluta del gas (*°C*)

$$n_{aire} = \frac{0,921atm \cdot 217,33l/h}{0,082 \frac{l \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot 298K} = 8,191mol/h$$

Una vez determinado el flujo y la fracción molar del aire se calcularon los flujos molares de COVs.

$$Y_{aire} = \frac{n_{aire}}{n_{mezcla}} \quad (A.4)$$

$$\Rightarrow n_{mezcla} = \frac{n_{aire}}{Y_{aire}}$$

Para el tolueno el flujo molar es:

$$n_{tolueno} = \frac{8,191 \text{ mol/h}}{0,995} = 8,232 \text{ mol/h}$$

A continuación se presentan los flujos molares de los compuestos orgánicos volátiles utilizados:

Tabla A.2: Flujos molares de COVs

Compuesto	Flujos molares de COVs (mol/h)
Tolueno	8,232
m-Xileno	8,265
Butanona	9,115

### Cálculo de la conversión

Para la reacción de oxidación del tolueno utilizando el catalizador Pd/Sin HCl, se presenta el cálculo de la conversión a una temperatura de salida del reactor de 450 °C y un área reportada por el cromatógrafo de 237 pA·s.

A partir de la ecuación 3.4, se calculan los moles alimentados y los moles no consumidos del COVs.

$$n_{inicial} = \frac{18341 \cdot 0,794}{92} = 158$$

$$n_{final} = \frac{237 \cdot 0,794}{92} = 2,05$$

Con los moles calculados anteriormente, se determina el porcentaje de conversión mediante la ecuación 3.3:

$$X = \frac{158 - 2,05}{158} \cdot 100 = 99 \%$$

### Factor de respuesta del cromatógrafo <sup>(26)</sup>

Tabla A.3: Factores de respuesta

Compuesto	Factor de respuesta
m-Xileno	0,812
Tolueno	0,794
Butanona	0,740