

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL INCREMENTO DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA DE SOPORTES ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJAS DE ALÚMINA, PARA SU USO EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la TSU Ramírez M, Yasmín D.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL INCREMENTO DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA DE SOPORTES ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJAS DE ALÚMINA, PARA SU USO EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

TUTORES

Dr. Luís García.

M Sc. Olga Martínez

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la TSU Ramírez M, Yasmín D.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre 2006

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.S.U Yasmin Del Valle Ramírez Méndez., titulado:

“Estudio del incremento de la superficie específica de soportes estructurados a base de esponjas de alúmina, para su uso en la preparación de catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles”

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. Francisco Yáñez
Jurado



Prof. Luis García



Prof. Olga Martínez

Ramírez M., Yasmín D.

**ESTUDIO DEL INCREMENTO DE LA SUPERFICIE
ESPECIFICA DE SOPORTES ESTRUCTURADOS A BASE DE
ESPONJAS DE ALÚMINA, PARA SU USO EN LA
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES**

Tutores académicos: Dr. Luís García, MSc. Olga Martínez.

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

Escuela de Ingeniería Química. Año 2006, 110p.

Palabras Claves: medio ambiente, catalizadores estructurados, superficie específica, Compuestos Orgánicos volátiles (COVs), paladio.

Resumen. En la actualidad el ser humano ha prestado mayor atención a los daños causados sobre el medio ambiente; por el uso indiscriminado de los combustibles. Por esta razón se han unido esfuerzos para proteger al medio ambiente utilizando de dichos combustibles de una forma más efectiva.

Los catalizadores estructurados son dispositivos altamente empleados en los procesos de descontaminación ambiental, existiendo una gran variedad según el material utilizado como soporte. Uno de los usos de estos catalizadores, es la disminución de emisiones de los compuestos orgánicos volátiles (COVs); los cuales en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno producen reacciones fotoquímicas. Las fuentes principales de dichas emisiones son las derivadas de los procesos industriales y de los vehículos.

Uno de los problemas encontrados en este tipo de catalizadores estructurados es la baja superficie específica de los soportes. Por ello en este trabajo especial de grado, se planteó el incremento de la superficie específica de los soportes estructurados a

base de esponjas de alúmina; aplicando las técnicas de inmersión y rocío, estudiando cual de estas técnicas permiten un incremento considerable del área. Una vez incrementada esta; a través del recubrimiento de γ -alúmina, se procedió a funcionalizar el soporte para obtener el catalizador estructurado.

Para lograr este objetivo, se prepararon lodos de composiciones en γ -alúmina de 52% y 35% para el recubrimiento de los monolitos. Se determinó el área a través del método BET, para verificar cual de las alternativas antes planteadas presentaba un aumento significativo en su área superficial, resultando la deposición de las capas de γ -alúmina a través del método de inmersión. A partir de estos resultados, se prepararon catalizadores mono metálicos utilizando tetramin paladio (II) hidratado para la deposición del paladio. La impregnación se realizó a través de las técnicas de inmersión y rocío a temperatura ambiente, para luego evaporar completamente la solución; seguidamente, se secaron en la estufa a 120 °C por 12 h. Todos los catalizadores se calcinan con aire y se reducen con hidrógeno por un tiempo de 10 h.

Estos catalizadores fueron utilizados en las reacciones de oxidación catalítica de dos compuestos orgánicos volátiles: m-xileno y tolueno. Además, se preparó un catalizador de tipo másico donde la fase activa se encuentra incorporada en el recubrimiento de la γ -alúmina.

En general se obtuvieron conversiones superiores del 98% en todos los casos estudiados manteniendo su actividad en el siguiente orden 2CPdimp, 4CProcío, 4CPdimp, másico y 2CPdrocío para el uso del m-xileno; con temperaturas “light-off” de 288 °C, 301 °C, 306 °C, 326 °C y 458 °C respectivamente.

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 CO₂ y agua en menor proporción.

INDICE GENERAL

	Pg
INDICE DE FIGURAS	V
INDICE DE TABLAS	VII
CAPITULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
CAPITULO II OBJETIVOS	3
CAPITULO III REVISION BIBLIOGRAFICA	
3.1. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)	5
3.1.1 Fuentes y Control	5
3.1.2 Tecnologías para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles	7
3.1.2.1 Adsorción con carbón activo	8
3.1.2.2 Condensación	9
3.1.2.3 Absorción	9
3.1.2.4 Quemado térmico	9
3.1.2.5 Oxidación catalítica	10
3.2. Catálisis	10
3.3 Catalizadores	12
3.4 Soportes estructurados	13
3.4.1 Tipos de soportes estructurados	13
3.4.1.1 Espumas	13
3.4.1.2 Monolitos cerámicos	14

3.4.2	Diseño de catalizadores estructurados	15
3.4.2.1	Material a utilizar en la fabricación	15
3.4.2.2	Distribución de la fase activa en el soporte	16
3.4.2.3	Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas	18
3.4.2.4	Geometría y dimensiones externas	18
3.4.3	Recubrimiento en soportes estructurados	18
3.5	Aplicaciones de los sistemas catalíticos estructurados	20
3.6	Antecedentes	23
CAPITULO IV		
METODOLOGIA		
4.1	Selección de la γ -alúmina	26
4.2	Caracterización del lodo	27
4.3	Modificación del área con γ -alúmina	27
4.4	Determinación del área superficial de los monolitos	29
4.5	Caracterización del soporte	30
4.5.1	Volumen de poro y densidad	30
4.5.2	Microscopía óptica	31
4.5.3	Adherencia	31
4.5.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
4.6	Preparación de los catalizadores	32
4.7	Caracterización de los catalizadores	33
4.7.1	Análisis químico	33

4.8	Reacción	34
4.8.1	Equipo	34
4.8.2	Oxidación catalítica de COVs	35
4.9	Evaluación del catalizador	37
4.9.1	Conversión	37
4.9.2	Actividad	37
4.9.3	Selectividad	38
4.9.4	Estabilidad	39
4.10	Efecto de la temperatura en la oxidación catalítica de los COVs	40
CAPITULO V		
RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS		
5.1	Selección de la γ -alúmina	41
5.2	Caracterización de los lodos	42
5.3	Modificación de la superficie específica	42
5.4	Cantidad de γ -alúmina depositada	49
5.5	Caracterización del soporte	51
5.5.1	Microscopía óptica	51
5.5.2	Microscopía electrónica de barrido	52
5.5.3	Adherencia	53
5.5.4	Volumen de poro y densidad	55
5.6	Caracterización de los catalizadores	57
5.6.1	Análisis químico	58
5.6.2	Microscopía óptica	59

5.7	Ensayo en blanco	61
5.7.1	Condiciones de operación	62
5.8	Evaluación de la actividad catalítica de monolitos impregnados con paladio	62
5.8.1	Oxidación catalítica con catalizador dos capas de γ -alúmina paladio impregnado (2CPdimp)	63
5.8.2	Oxidación catalítica con catalizador dos capas de γ -alúmina impregnado paladio mediante técnica de rocío (2CPdrocío)	65
5.8.3	Oxidación catalítica con catalizador cuatro capas de γ -alúmina impregnado paladio impregnado (4CPdimp)	67
5.8.4	Oxidación catalítica con catalizador cuatro capas de γ -alúmina impregnado paladio por rocío (4CPdrocío)	69
5.9	Evaluación de la selectividad y estabilidad de los catalizadores	77
	CONCLUSIONES	78
	RECOMENDACIONES	80
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	81

INDICE DE FIGURAS

	Pg	
Figura 3.1	Efectividad en la reducción de la emisiones COVs	6
Figura 3.2	Principales fuentes de COVs	7
Figura 3.3	Pasos elementales en la reacción catalítica	11
Figura 4.1	Muestras comerciales de γ -alúmina, (b) γ -alúmina pulverizada	26
Figura 4.2	Horno de calcinación	28
Figura 4.3	Rampa de calcinación de las estructuras monolíticas con la capa de γ -alúmina.	29
Figura 4.4	Rampa de calcinación de los catalizadores con Pd	32
Figura 4.5	Reactor de acero inoxidable	34
Figura 4.6	Equipo utilizado para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles.	35
Figura 4.7	Cromatógrafo de gases con detector de masa HP G1820	39
Figura 4.8	Gráficos de Temperatura vs Conversión	40
Figura 5.1	Caracterización visual de las diferentes estructuras monolíticas (a) método de inmersión con lodo 52% γ -alúmina, (b) método de inmersión con lodo 35% γ -alúmina.	45
Figura 5.2	Caracterización visual de recubrimiento por tinta de las diferentes estructuras monolíticas (a) método de rocío con lodo 52% γ -alúmina, (b) método de rocío lodo 35% γ -alúmina	46
Figura 5.3	Comparación de esponjas con dos capas de γ -alúmina de recubrimiento (a) método de inmersión con lodo 52% γ -alúmina, (b) método de rocío con lodo 52% γ -alúmina	47
Figura 5.4	Comparación de esponjas con cuatro capas de γ -alúmina de recubrimiento (a) método de inmersión con lodo 52% γ -alúmina, (b) método de rocío con lodo 52% γ -alúmina	48
Figura 5.5	Porcentaje de depósito γ -alúmina utilizando técnicas de inmersión y rocío con diferentes lodos	50
Figura 5.6	Microscopía óptica de soportes de alúmina. (a) dos capas de γ -alúmina, (b) cuatro capas de γ -alúmina	51
Figura 5.7	Porcentaje de adherencia de γ -alúmina en los monolitos tratados a través de las técnicas de inmersión y rocío.	53

Figura 5.8	Microscopía óptica de los diferentes catalizadores, (a) catalizador dos capas paladio impregnado, (b) catalizador dos capas de γ -alúmina paladio en rocío	58
Figura 5.9	Microscopía óptica de catalizadores con recubrimiento de γ -alúmina. (a) catalizador cuatro capas de γ -alúmina paladio impregnado; (b) catalizador cuatro capas de γ -alúmina paladio en rocío	59
Figura 5.10	Microscopía óptica de catalizador másico	60
Figura 5.11	Microscopía electrónica de barrido de diferentes catalizadores (a) catalizador dos capas de γ -alúmina paladio inmersión, (b) catalizador cuatro capas de γ -alúmina paladio inmersión	61
Figura 5.12	Conversión del m-xileno con un catalizador de paladio impregnado, utilizando un soporte con dos capas de γ -alúmina.	63
Figura 5.13	Conversión del tolueno con un catalizador de paladio impregnado, utilizando un soporte con dos capas de γ -alúmina.	64
Figura 5.14	Conversión del m-xileno con un catalizador impregnado de paladio por medio de la técnica de rocío soportado en dos capas de γ -alúmina.	65
Figura 5.15	Conversión del tolueno con catalizador impregnado de paladio por medio de la técnica de rocío soportado en dos capas de γ -alúmina.	66
Figura 5.16	Conversión del m-xileno con catalizador de paladio por impregnación soportado en cuatro capas de γ -alúmina.	67
Figura 5.17	Conversión del tolueno con catalizador de paladio por impregnación soportado en cuatro capas de γ -alúmina.	68
Figura 5.18	Conversión del m-xileno con catalizador impregnado con paladio por medio de la técnica de rocío soportado en cuatro capas de γ -alúmina.	69
Figura 5.19	Conversión del tolueno con catalizador impregnado con paladio por medio de la técnica de rocío soportado en cuatro capas de γ -alúmina.	70
Figura 5.20	Conversión del m-xileno con diferentes catalizadores	71
Figura 5.21	Conversión del tolueno con diferentes catalizadores	72
Figura 5.22	Conversión del m-xileno y tolueno con catalizador másico	74

INDICE DE TABLAS

	Pg	
Tabla 3.1	Compuestos con alta probabilidad de ser eliminados por el carbón activo	8
Tabla 3.2	Tipos de materiales en la fabricación de catalizadores estructurados	16
Tabla 5.1	Área superficial de las diferentes marcas comerciales de γ -alúmina	41
Tabla 5.2	Caracterización de los lodos de γ -alúmina	42
Tabla 5.3	Área superficial de monolitos de alúmina aplicando técnica de inmersión	43
Tabla 5.4	Área superficial de monolitos de alúmina aplicando técnica de rocío	44
Tabla 5.5	Porcentaje depositado de γ -alúmina en los diferentes monolitos a través de las técnicas de inmersión y rocío utilizando los lodos de composición 52% y 35% en γ -alúmina	49
Tabla 5.6	Porcentaje de adherencia para los diferentes monolitos utilizados, aplicando las técnicas de inmersión y rocío con lodos de composición 52% y 35% en γ -alúmina	52
Tabla 5.7	Volumen de poro de las estructuras monolíticas aplicando el método de inmersión y rocío para la capa de γ -alúmina	54
Tabla 5.8	Densidad real y densidad aparente para las diferentes estructuras modificadas por el método de inmersión y rocío	55
Tabla 5.9	Porcentaje de depósito de la fase activa sobre los soportes	57
Tabla 5.10	Condiciones de operación utilizadas en la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles	62
Tabla 5.11	Comparación de la actividad de los catalizadores estructurados	75

CAPITULO 1

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad el ser humano se ha dedicado a preservar el medio ambiente, por la gran cantidad de contaminantes que son generados por el uso de los diversos combustibles. A tal fin, se han formado organizaciones constituidas por el sector social, industrial y gubernamental para crear regulaciones ambientales que permitan el uso de combustibles menos contaminantes.

Algunos de los focos generadores de contaminación sobre los cuales se ha centrado una gran atención son los compuestos orgánicos volátiles (COVs), los cuales en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno producen reacciones fotoquímicas. Dichos compuestos representan uno de los principales agentes contaminantes del medio ambiente y la reducción de estos es tarea constante de muchos investigadores, quienes han desarrollado tecnologías que son aplicadas hoy en día para contribuir a solventar esta problemática.

Los COVs se generan mayoritariamente en los escapes de los automóviles, y de los procesos de industria química orgánica, polímeros, fibras, pinturas, etc. Para la reducción de emisiones en estos campos se han desarrollado diversos métodos, los cuales se dividen en: no destructivos, en donde los elementos son retenidos más no transformados, y los destructivos, en donde los elementos son transformados en compuestos inertes o menos tóxicos, mediante el uso de procesos de incineración y de oxidación catalítica.

En fechas recientes diferentes investigadores han venido estudiando la eliminación de COVs utilizando catalizadores estructurados. Entre estos se encuentra el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Facultad de Ingeniería de la UCV, quienes han estudiado catalizadores a base de esponjas de alúmina impregnados con paladio o platino para su posterior empleo en la oxidación de COVs. Entre las principales limitaciones que se han encontrado, está la baja superficie específica de las esponjas de alúmina, lo cual ocasiona una baja dispersión de los metales depositados (paladio) y por lo tanto una baja densidad de centro activos para la oxidación catalítica de los COVs. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo especial de grado está orientado en el estudio del incremento de la superficie específica de las esponjas de alúmina mediante la impregnación de lodos de γ -alúmina, para su uso en la preparación de catalizadores estructurados a base de paladio, para ser evaluados en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Estudiar el incremento de la superficie específica de soportes estructurados a base de esponjas de alúmina para su uso en la preparación de catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

2.2 Objetivos específicos

- Modificar la superficie específica de soportes estructurados a base de esponjas de alúmina aplicando capas de γ -alúmina por medio de la técnica de inmersión.
- Modificar la superficie específica de soportes estructurados a base de esponjas de alúmina aplicando capas de γ -alúmina por medio de la técnica de rocío.
- Depositar paladio al 0,5% en los soportes estructurados tratados por la técnica de inmersión a través de los métodos de impregnación y rocío.
- Depositar paladio al 0,5% en los soportes estructurados tratados por la técnica de rocío a través de los métodos de impregnación y rocío.
- Preparar un catalizador del tipo másico con la capa de γ -alúmina y paladio incorporados.

- Caracterizar los soportes y catalizadores impregnados; mediante, microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis químico elemental, área superficial, microscopia óptica, carga, adherencia, volumen de poro y densidad.
- Estudiar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores estructurados en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles aromáticos.
- Estudiar el efecto de la temperatura en la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles.

CAPÍTULO 3

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles son compuestos químicos que contienen átomos de carbono, y pueden ser gases o líquidos, que tienden a evaporarse a temperaturas ambientales. Estos compuestos son capaces de producir oxidantes fotoquímicos mediante reacciones activadas por la luz solar en presencia de óxidos de nitrógeno.⁽¹⁾

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 y a los malos olores que producen.⁽²⁾

El benceno y 1,3-butadieno forma parte de los COVs que están considerados altamente tóxicos por ser catalogadas sustancias carcinógenas. También existen otros COVs que son importantes debido a que actúan en la formación fotoquímica del ozono en la atmósfera.

3.1.1 Fuentes y control

Es importante destacar que a pesar de que no existe una norma para los compuestos orgánicos volátiles, éstos se incluyen en el inventario de emisiones debido a su participación en la formación de ozono (O₃).

A pesar que contribuyen con esta formación las proyecciones realizadas hasta el 2011 no favorecen las metas con respecto a las medidas evaluadas y la línea base, debido a que las instituciones gubernamentales están enfocadas en otros contaminantes. Por ello no existen medidas establecidas para la disminución de las emisiones de dichos compuestos a mediano plazo con el objetivo de revertir la tendencia de crecimiento de sus emisiones (Figura 3.1) ⁽³⁾

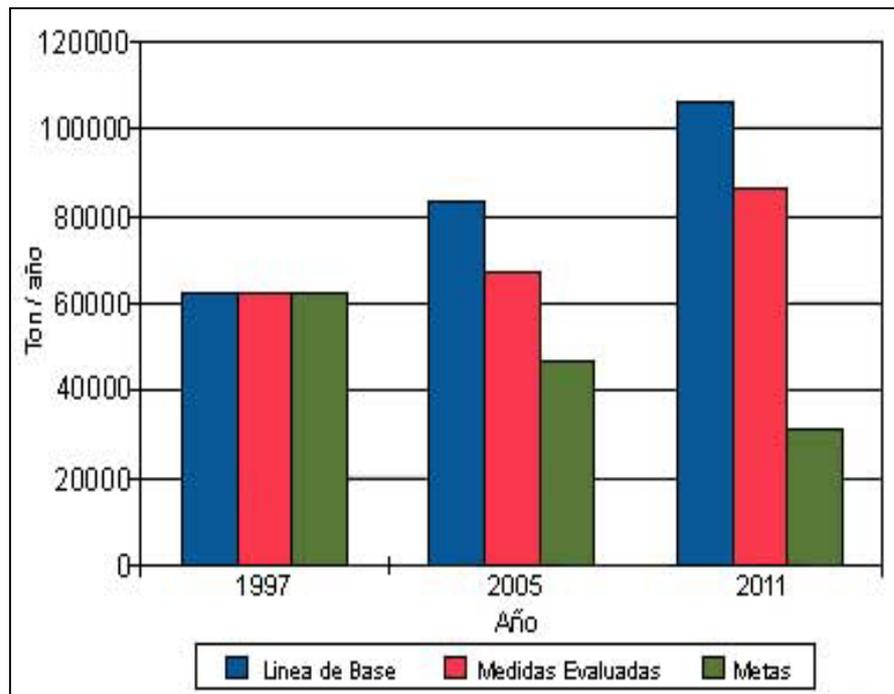


Figura.3.1 Efectividad en la reducción de la emisiones COVs

Ahora bien, las principales fuentes de COVs son los autos, camiones, la industria química orgánica, y la fabricación de plásticos, pinturas y solventes, entre otras.

En la figura 3.2 se presentan las principales fuentes de COVs, excluyendo a los automóviles y las industrias.

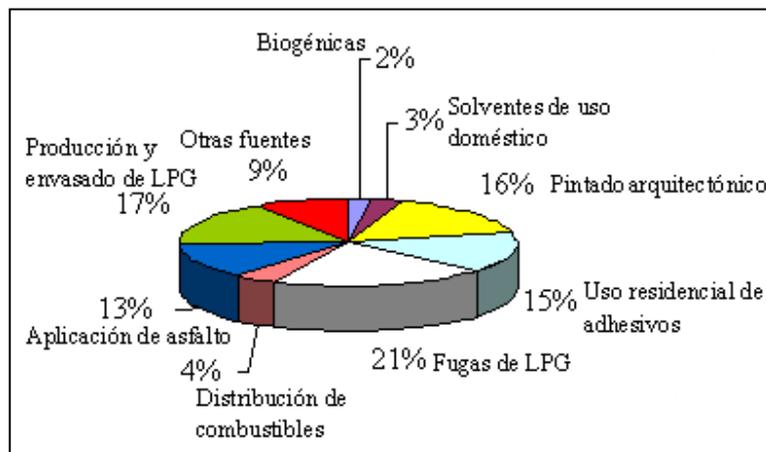


Figura 3.2 Principales fuentes de COVs

La reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles requiere de una estrategia combinada de prevención y de control. Por ello, es posible reducir la magnitud de las emisiones de estos compuestos, su toxicidad y su efecto sobre la formación de ozono, mediante la racionalización de su consumo y la reformulación o sustitución de solventes.

3.1.2 Tecnologías para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles ⁽²⁾

Para la reducción de los compuestos orgánicos volátiles se tienen una serie de tecnologías según su grado de eliminación:

- Tecnologías destructivas: donde los COVs son transformados en compuestos inertes y menos tóxicos. Para estos métodos tenemos los procedimientos de incineración y oxidación catalítica.
- Tecnologías no destructivas: donde los COVs son retenidos en un medio pero no son transformados. Para estos se aplica adsorción, condensación y absorción.

El uso de una u otra tecnología está sujeta a la naturaleza, caudal, concentración del contaminante en la corriente de entrada, concentración permisible en la corriente de salida y la presencia de venenos para el catalizador o de sólidos en la corriente gaseosa.

3.1.2.1. Adsorción con carbón activo ⁽⁴⁾

La adsorción es un proceso en donde un sólido como el carbón activo actúa como el adsorbente de una sustancia soluble en un líquido o en un gas.

El carbón activo se produce específicamente para alcanzar una superficie interna muy grande (entre 500 - 1500 m²/g). Esta superficie interna grande hace que el carbón tenga una elevada capacidad de adsorción.

El carbón activo puede ser de dos tipos: carbón activado en polvo (PAC) y carbón activado granular (GAC). Cuando el carbón se satura, este se puede regenerar con vapor o aire caliente o por combinación con vacío y aire caliente.

Una de las ventajas de utilizar este método es la recuperación del producto y su alta eficiencia (95%).

Por su grado de adsorción el carbón activo puede eliminar una gran gama de compuestos algunos de los cuales se indican en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Compuestos con alta probabilidad de ser eliminados por el carbón activo ⁽⁴⁾:

Anilina	Dibromo-3-cloropropano	1-Pentanol
Benceno	Dibromoclorometano	Fenol
Alcohol bencílico	1,1-Dicloroetileno	Fenilalanina
Ácido benzoico	Cis-1,2- Dicloroetileno	Ácido o-ftálico
Bromodichloromethane	1,2-Dicloropropano	1,1,2,2- etracloroetano
Bromoformo	Etileno	Tolueno
Tetracloruro de carbono	Hidroquinona	1,1,1-Tricloroetano
1-Cloropropano	Metil Isobutil Ketona	Tricloroetileno
Clorotoluron	4-Metilbencenamina	Acetato de vinilo

Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el aire:

- Compuestos de alto peso molecular, baja presión de vapor/alto punto de ebullición y alto índice de refracción.
- Alta concentración.
- Temperaturas bajas.
- Alta presión.
- Baja humedad.

3.1.2.2. Condensación.

Mediante el proceso de condensación, la corriente gaseosa se lleva a saturación y los contaminantes se condensan como líquidos. Las ventajas de este proceso de separación es la factibilidad de recuperar el producto, no se generan residuos sólidos ni líquidos. Entre las desventajas se puede mencionar su aplicación limitada a corrientes con concentraciones altas de contaminante. ⁽²⁾

3.1.2.3. Absorción

Los compuestos de una corriente gaseosa son transferidos a un líquido no volátil. La elección del absorbente depende de la solubilidad de los compuestos orgánicos gaseosos y del costo del absorbente. En el proceso se alcanzan eficiencias del 98% cuando se tienen concentraciones de 5.000 ppm.

3.1.2.4. Quemado térmico

Los vapores orgánicos se transforman en dióxido de carbono y agua mediante un proceso de combustión total. Mediante este método se logra la eliminación total de los contaminantes, no se generan residuos sólidos ni líquidos y los costos de operación son relativamente bajos. Una de las mayores desventajas es el costo del combustible.

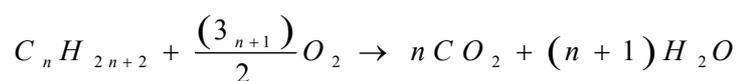
3.1.2.5. Oxidación catalítica

El proceso de oxidación catalítica consiste en transformar los compuestos orgánicos en presencia de oxígeno a dióxido de carbono y agua. Es decir, realizar una combustión completa y para ello se requieren una serie de condiciones que favorezcan la reacción.

La oxidación de los COVs se lleva a cabo a bajas concentraciones de reactivo y alta concentración de oxígeno. Las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas y según la concentración de reactivo pueden generar o consumir calor. Se recomienda trabajar a temperaturas bajas para obtener un ahorro en combustible.

La oxidación catalítica se lleva a cabo a través de un catalizador, el cual está diseñado específicamente para manejar un tipo de COVs o un grupo de ellos. Para que el fenómeno físico ocurra, es necesario una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivo-producto.

A temperaturas menores de 500 °C, la principal reacción de combustión completa de CO₂ y H₂O es la siguiente ⁽¹⁾:



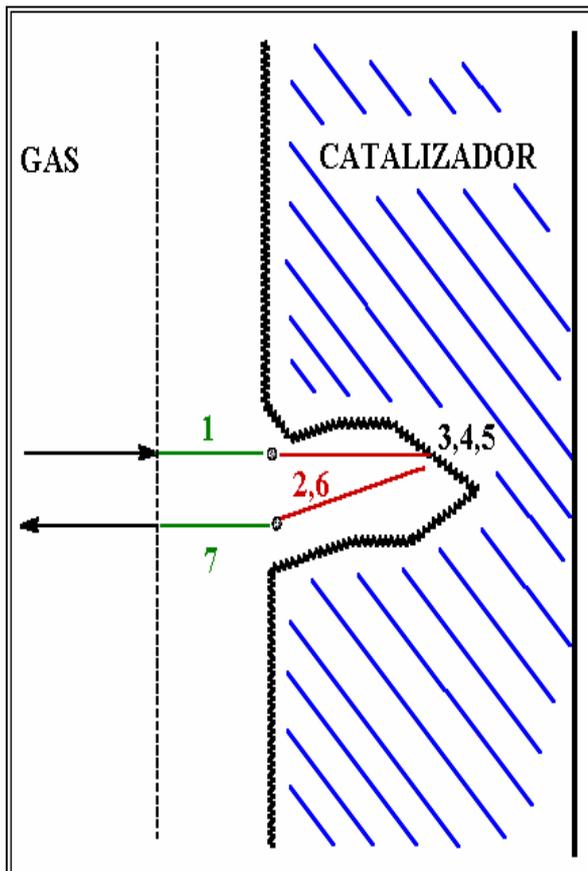
3.2. Catálisis

La catálisis es un fenómeno químico donde ocurren reacciones en las cuales un catalizador disminuye la energía de activación de una reacción determinada y por lo tanto se efectúa a mayor velocidad. Dichas reacciones se pueden clasificar en homogéneas y heterogéneas. Las homogéneas son aquellas en que todas las

sustancias que intervienen se encuentran en una sola fase y las heterogéneas son aquellas donde coexisten diferentes fases. ⁽⁵⁾

La catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, dichas propiedades superficiales son un reflejo de la química del sólido. Para que ocurra este fenómeno debe existir una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivo producto.

Para que existan las reacciones catalíticas se deben cumplir con siete pasos esenciales; los cuales se describen en la figura 3.3 a continuación:



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 3.3: Pasos elementales en la reacción catalítica ⁽⁶⁾

3.3. Catalizadores

Los catalizadores son sustancias que permiten acelerar las reacciones químicas; sin embargo, se ha comprobado que estos participan en las transformaciones químicas. ⁽⁷⁾

Los catalizadores se clasifican según las características de las fases activas que lo componen.

Para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se utilizan catalizadores monolíticos por su estructura compacta que facilita su manejo.

Los catalizadores para poder ser efectivos deben cumplir con las siguientes características ⁽²⁾:

- Actividad para una amplia gama de COVs: es necesario desarrollar catalizadores que permitan oxidar una amplia gama de compuestos COVs, debido a que la composición química de las emisiones varía según la fuente.
- Actividad a bajas temperaturas: la temperatura de operación del catalizador debe ser lo mas baja posible para reducir los costos de combustible que se necesitan para precalentar el gas.
- Resistencia a la desactivación: la actividad en un catalizador se ve afectada a causa del envenenamiento por contaminantes como: cloro, coque, sulfuros. De aquí surge la inquietud de optimizar las propiedades físicas y químicas para alargar esta vida útil.
- Multifuncionalidad: esta característica en los catalizadores significa que este debe lograr mejoras en la destrucción de los COVs hacia productos finales

más benignos. Es decir, los catalizadores deben contener mas de una función para destruir o eliminar otros compuestos a parte de su función principal cuando se esta sintetizando.

De acuerdo a las condiciones mencionadas, los catalizadores deben operar a unas condiciones adecuadas de presión, temperatura, velocidad espacial entre otras.

3.4. Soportes estructurados.

Los soportes estructurados son estructuras compactas tridimensionales con grandes poros o canales para permitir el paso del fluido a través de la estructura con bajas pérdidas de carga. Estos poros y el delgado espesor de la película catalítica que se puede adherir a la estructura permiten una mínima pérdida.

En los procesos industriales los soportes estructurados más utilizados son las estructuras monolíticas o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeñas secciones separadas por finas paredes.⁽⁸⁾

3.4.1. Tipos de soportes estructurados.

Los soportes estructurados se clasifican según la configuración o diseño de sus canales en espumas, monolitos y empaques estructurados metálicos. A su vez los monolitos y las espumas se clasifican de acuerdo a la naturaleza del material con el que se fabrican en cerámicos y metálicos.

3.4.1.1 Espumas

La espuma cerámica es una estructura porosa semejante a una esponja; la cual posee cavidades esféricas conectadas unas con otras a través de ventanas o aberturas con una alta porosidad. Este tipo de espuma es elaborada llenando una espuma polimérica orgánica de canales abiertos con “slurry” o lodos de partículas cerámicas, luego el material sintético es calcinado y el material cerámico sinterizado adopta la forma de la espuma.⁽⁹⁾

3.4.1.2 Monolitos cerámicos

Los monolitos cerámicos son estructuras que poseen una gran superficie geométrica y una alta fracción de vacío. Los monolitos cerámicos son fabricados por extrusión.

En aplicaciones para emisiones de fuentes móviles la extrusión se realiza a partir de una pasta de corderita sintética ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) la cual posee unas características apropiadas para estas aplicaciones, entre las cuales se pueden citar ⁽¹⁰⁾

- Resistencia al choque térmico: esto se debe al bajo coeficiente de expansión térmica.
- Propiedades plásticas que permitan la fabricación de la estructura a la medida.
- Compatibilidad con revestimientos de lodos y catalizadores.

La principal diferencia entre las espumas y los monolitos es el patrón de flujo que se desarrolla en su interior cuando son atravesadas por un fluido gaseoso. En las espumas, el flujo es turbulento debido a que las conexiones entre sus cavidades favorecen la mezcla de fluidos de reacción, mejora la transferencia de materia a las

paredes y contribuye a una mejor distribución de la conductividad radial de la temperatura. Mientras que en los monolitos se desarrolla un flujo laminar con las correspondientes limitaciones de transferencia de materia de la fase gas a la película catalítica de la pared.

3.4.2. Diseño de catalizadores estructurados.

En todo diseño es importante establecer criterios para lograr definir una función específica; por ello a continuación se mencionan y se explican estos criterios los cuales responden a la aplicación a la cual se van a destinar.

3.4.2.1. Material a utilizar en la fabricación.

A medida que ha transcurrido el tiempo los investigadores en el área de catálisis han tenido que experimentar con distintos materiales para lograr los requerimientos particulares de las diferentes aplicaciones. Por esta razón, es muy importante que el material a utilizar tenga las condiciones físicas y químicas para cumplir con su función. Por ejemplo, en los procesos catalíticos donde se requiere alta resistencia al choque térmico, el material utilizado por excelencia es la cordierita por tener un bajo coeficiente de expansión térmica de $2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ y conductividad térmica de $2,2 \times 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}$.

En la tabla 3.2 se muestran los materiales más utilizados en la preparación de catalizadores estructurados; entre estos podemos mencionar la mullita, zeolita, cordierita, alúmina; quienes son algunos de los materiales más utilizados en la preparación de los catalizadores.

En ciertos casos se emplean mezclas de algunos materiales como es el caso de cordierita-mullita, aluminato de magnesio-zirconia. Esto se hace con el fin de aprovechar las propiedades de cada material. ⁽¹²⁾

Tabla 3.2: Tipos de materiales en la fabricación de catalizadores estructurados

Materiales	Composición
γ -alúmina	Al_2O_3
Sílice	SiO_2
Dióxido de titanio	TiO_2
Zirconio	ZrO_2
Carburo de silicio	SiC
Nitruro de silicio	Si_3N_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	$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$
Aleaciones	Fe-Cr-Al
Aluminio	Al

En el siguiente Trabajo de Grado se va a utilizar γ -alúmina por poseer propiedades ácidas y altamente específicas. Además, es de gran interés en catálisis como soporte por estar completamente deshidratada.

3.4.2.2 Distribución de la fase activa en el soporte

La fase activa en un catalizador es propiamente la sustancia catalítica, es decir donde ocurre la reacción química. Esta sustancia catalítica puede estar conformada por soluciones acuosas de precursores metálicos o dispersiones acuosas de materiales

catalíticos pulverizados en forma de lodos⁽¹⁰⁾, metales nobles tales como platino (Pt) y paladio (Pd) presentan las más altas actividades para las reacciones de oxidación total a bajas temperaturas. Por ello las sales precursoras están conformadas por alguno de estos elementos.

Los investigadores A. Cybulski y J.A Moulin⁽¹³⁾ clasificaron los monolitos según la distribución de las fases en:

- Catalizadores estructurados incorporados: en este tipo los elementos activos se encuentran dispersos uniformemente sobre el conjunto de la estructura monolítica con característica porosa.
- Catalizadores estructurados recubiertos: el elemento activo se encuentra en una capa del material poroso, la cual ha sido depositada sobre las paredes de los canales en estructura monolítica cerámica o metálica.

Según el procedimiento de preparación los catalizadores del tipo incorporados se pueden clasificar en:

- Másico: las sales precursoras de las fases activas se mezclan con los precursores del soporte en una etapa previa al proceso de compactación.
- Impregnados: las sales precursoras de la fase activa se depositan por impregnación en la superficie del soporte.

El uso de un tipo u otro depende de los factores relacionados con el proceso al cual irá destinado y de los precios de la materia prima.

3.4.2.3. Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas ⁽⁷⁾

La sección transversal de los canales puede tener muchas formas (circular, hexagonal, triangular, entre otras). En el caso de los monolitos cerámicos la forma más común es cuadrada y en los metálicos su forma es sinusoidal.

El número de canales (celdas) por unidad de superficie de la sección transversal, está comprendida entre 1-100 celdas cm^{-2} , con espesores de pared de 0,2-1,4 mm dependiendo del proceso al cual va a ser destinado.

La forma de las celdas puede tener influencia sobre los fenómenos de transporte de materia y calor, y sobre la pérdida de carga, de tal manera que afectan las conversiones del proceso.

3.4.2.4. Geometría y dimensiones externas

La forma externa es de tipo redonda u ovalada cuando se utiliza individualmente como en automóviles y cuadrada o hexagonal cuando se empaquetan para formar lechos catalíticos. Con respecto a las dimensiones externas de un soporte tipo monolito estas se encuentran entre 10-150 cm de longitud y 3-30 cm de diámetro.

3.4.3. Recubrimiento en soportes estructurados

Los procesos de recubrimiento de los soportes consisten en una deposición húmeda mediante la cual se deposita el material catalítico sobre la superficie porosa. Esta deposición se realiza en varias etapas y el proceso se conoce como “washcoating”.

Las estrategias de recubrimiento dependerán del tipo de estructura si es metálica o cerámica, para determinar las condiciones de adherencia. ⁽¹⁴⁾

Es importante que la superficie del soporte posea un nivel de porosidad o rugosidad; sobre la cual pueda difundir el lodo, en el proceso de recubrimiento y seguidamente se pueda anclar por efecto de la temperatura sobre la superficie.

También, se deben tomar en cuenta las propiedades físico-químicas del lodo; debido, a que la cantidad de material que se pueda adherir sobre la superficie dependerá estrictamente de las propiedades reológicas y afinidad química entre el soporte y el lodo.

Las propiedades que se toman en cuenta para el recubrimiento son la viscosidad, pH, tamaño de partícula del material disperso, concentración, carga superficial, etc.

Si el material catalítico se trata de un catalizador soportado compuesto de una fase activa dispersada sobre un soporte, la estrategia de deposición consiste en primer lugar recubrir por vía “washcoating” y en segundo lugar incorporar la fase activa sobre el soporte, aplicando procedimientos de impregnación. ⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾. Para este segundo paso existen los siguientes métodos: impregnación húmeda con y sin intercambio iónico, precipitación- deposición, reacciones con grupos superficiales, entre otros.

Los procesos de recubrimiento catalítico constan de las siguientes etapas de preparación:

Pretratamiento de la superficie del soporte: este pretratamiento consiste en darle rugosidad o porosidad a la estructura con el fin de asegurar la difusión del lodo. Para los soportes del tipo cerámico la superficie se pretrata con acetona para eliminar residuos de polvo o grasa presentes en el material. ⁽¹⁵⁾ Con respecto a los soportes de

tipo metálico el problema de adherencia de la película de material catalítico esta relacionado con los diferentes coeficientes de dilatación térmica que presentan los materiales (la fase de óxido catalítico y la fase metálica).

Propiedades físico-químicas del lodo: es importante tomar en cuenta las propiedades físico-químicas a la hora de preparar el lodo; debido, que de ellas dependerá la calidad del recubrimiento. Por ello se debe tener un control de estas variables. Entre estas tenemos el tamaño de partícula del material a dispersar, selección del agente aglutinante (este sirve para unir la superficie de un sustrato estructurado con las partículas del óxido catalítico), composición del lodo y propiedades físico químicas del lodo.

Condiciones de deposición catalítica:

Para que la deposición catalítica vía húmeda tenga un marcado efecto en la calidad del recubrimiento se deben optimizar ciertas variables que garanticen esta calidad y serán evaluados a través de la homogeneidad, carga y grado de adherencia de la película en la estructura. Estas variables a controlar serán la velocidad de inmersión, eliminación del exceso del material catalítico, deposiciones múltiples, temperatura de secado y de calcinación.

3.5. Aplicaciones de los sistemas catalíticos estructurados

Las múltiples ventajas que ofrece el uso de sistemas catalíticos estructurados han permitido generalizar sus horizontes de aplicación. El principal campo de aplicación donde se comenzaron a probar estos dispositivos y donde actualmente se siguen llevando a cabo importantes desarrollos en el área, está conformado por el campo de

la protección ambiental. Los catalizadores estructurados ocupan un lugar destacado en los siguientes procesos inherentes a esta área:

Aplicaciones en descontaminación ambiental

- Eliminación de contaminantes en emisiones de escape de vehículos automóviles mediante el uso de catalizadores de triple efecto “TWC”.
- Eliminación de óxidos de nitrógeno con amoníaco en grandes calderas e instalaciones industriales para producir N_2 y H_2O , mediante el empleo de catalizadores “SCR”.
- Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos y monóxido de carbono generado por fuentes móviles y estacionarias.
- Absorbentes de NO_x , basados en el recubrimiento catalítico de un soporte estructurado con materiales absorbentes de NO_x , tales como: óxidos de Ba, K, elementos alcalinos u óxidos metálicos de tierras raras.

Aplicaciones en procesos químicos

Actualmente se emplean catalizadores monolíticos en un proceso multi-fásico para producir agua oxigenada a escala industrial. La antraquinona es utilizada para facilitar la oxidación selectiva de hidrógeno a peróxido de hidrógeno vía indirecta a través de una reacción redox en un proceso de dos pasos. El paso de oxidación de la quinona utiliza catalizadores estructurados en forma de monolitos recubiertos con una película catalítica sobre la base de Pd en un reactor multi-fásico de gas-líquido.

Shanke y colaboradores ⁽¹⁶⁾ describen en su invención un sistema de reactor monolítico en multi fase empleado en síntesis de Fischer-Tropsch. El catalizador estructurado esta conformado de γ – alúmina, SiO₂, zeolita o TiO₂ y un catalizador convencional de Fischer-Tropsch sobre la base de promotores de metales preciosos. La naturaleza fuertemente exotérmica del proceso requiere de una transferencia de calor efectiva aportada por esta configuración para lograr un desempeño efectivo del reactor.

Addiego y colaboradores ⁽¹⁷⁾ han reportado la extrusión de un catalizador estructurado tipo “honeycomb” sobre la base de óxido de hierro para la deshidrogenación en fase gas del etil benceno a estireno. Ellos indican que la selectividad de estireno obtenida supera el 90% y las conversiones de etil benceno son mayores a 60%. Las bajas pérdidas de carga características de los soportes estructurados para esta reacción limitada por el equilibrio termodinámico constituye un importante beneficio para este proceso.

En procesos de destilación catalítica, se combina la reacción y la destilación en una cámara, utilizando un catalizador estructurado como elemento base. El resultado de la combinación en un sistema de ebullición a presión constante garantiza un control de una temperatura precisa en la zona catalítica: el calor de reacción directamente vaporiza los productos de la reacción para un uso eficiente de la energía.

Otras aplicaciones potenciales:

- Eliminación de NO_x en condiciones oxidantes, utilizando hidrocarburo como reductor (motores diesel).
- Oxidación fotocatalítica de COVs

- Purificación de aguas residuales.
- Oxidación selectiva de NH_3 en óxido nítrico.
- Proceso de oxidación parcial para la obtención de gas de síntesis.
- Procesos de reformación: vapo-reformación y reformación autotérmica catalítica de HC

3.6. Antecedentes

Este Trabajo de Grado se sustentó a partir de las investigaciones realizadas por los siguientes autores:

Greca y colaboradores ⁽¹⁸⁾

En este trabajo se realizaron caracterizaciones a catalizadores soportados en alúmina con un porcentaje en peso de paladio de 0,5% y 1%, obtenido por tres métodos diferentes de impregnación. Estos autores determinaron 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.

Además se demostró que los catalizadores tienen una alta conversión del etanol de 90% y una selectividad a ácido acético mayor al 60% con un porcentaje en paladio del 1% y temperaturas mayores de 140 °C en la reacción.

Burgos y colaboradores ⁽¹¹⁾

Estos autores prepararon monolitos impregnados con Pt y Pd, para obtener catalizadores activos en las reacciones de eliminación de COVs en las emisiones industriales. Observaron que el platino produce un catalizador más activo debido a que la conversión completa del tolueno se obtiene a 210 °C, mientras que el monolito con Pd debe alcanzar temperaturas superiores de 250 °C para obtener conversiones favorables.

Bastidas y colaboradores ⁽¹⁹⁾

Se desarrollaron catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina, impregnados con paladio y platino para la eliminación de COVs por reacciones de oxidación catalítica. En este trabajo se prepararon seis catalizadores con 0,06% en peso del metal en esponjas de alumina sin tratar y pre-tratadas con HCl 0,1N con tiempos de contacto de 10 y 20 min. Se realizaron reacciones de oxidación catalítica con tres tipos de compuestos orgánicos volátiles como son m-xileno, tolueno y butanona.

Se obtuvieron conversiones por encima del 97% tanto para el paladio como el platino a temperaturas de 450 a 800 °C para el caso de la butanona, 410 a 690 °C para el m-xileno y finalmente para el tolueno 480 a 730 °C.

Además se determinó mediante caracterización de la estructura que no hubo incremento en el área superficial.

Morales y colaboradores⁽²⁰⁾

En este trabajo de grado se modificó el área superficial de monolitos a base esponjas de alúmina, incorporando un recubrimiento de una y dos capas de alúmina utilizando una solución de HCl y por medio de ultrasonido; resultando que el método más efectivo fue la deposición de la capa de alúmina de tal manera que aumentó el volumen de poro. Además determinando que el recubrimiento con dos capas presentaba un mayor depósito de γ -alúmina.

Se realizaron los diferentes análisis químicos a los catalizadores de platino, paladio y óxido de plata, permitiendo determinar que no se logró depositar la cantidad de agente activo esperada con respecto al peso de la capa de γ -alúmina.

Se alcanzaron conversiones superiores al 90% en la oxidación catalítica de m-xileno y tolueno.

Vasso Blachou y colaboradores.⁽²¹⁾

Estudiaron el incremento del área superficial de monolitos por medio de impregnación con lodos de γ -alúmina y HCl, utilizando distintas concentraciones de ácido y observando el efecto del pH en la viscosidad y dispersión de la misma. Encontraron los mejores resultados utilizando una mezcla de 50% en peso de γ -alúmina, 40% de agua destilada y 10% de HCl concentrado, mezclado por 40 h.

CAPITULO IV

METODOLOGIA

En este capítulo, se explica todo el procedimiento que se siguió para alcanzar los objetivos de este Trabajo Especial de Grado.

4.1 Selección de la γ -alúmina

Se dispuso de cinco muestras de γ -alúmina pulverizada de diferentes casas comerciales tales como Merck, Reidle, BDH Chemicals, Suem Chemicals y Pechiney (figura 4.1).

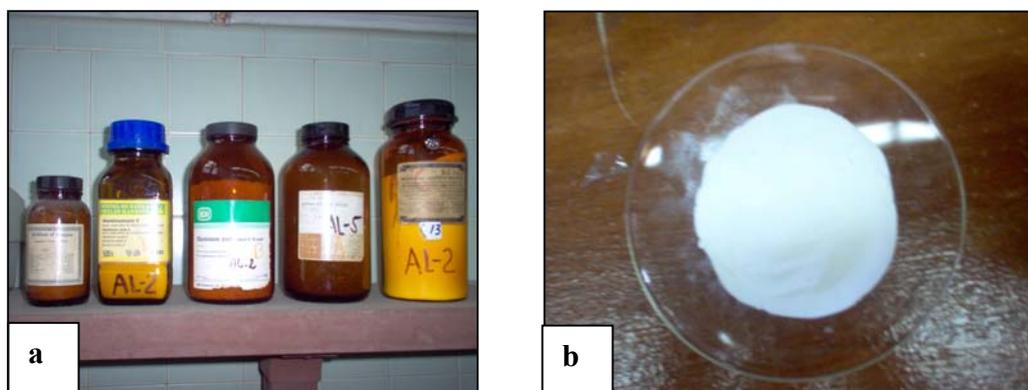


Figura 4.1. (a) Muestras comerciales de γ -alúmina. (b) γ -alúmina pulverizada.

Se realizaron pruebas de área superficial con la aplicación del método BET, a todas las muestras de γ -alúmina disponibles; se escogió aquella que presentó mayor área superficial.

4.2. Caracterización del lodo

Una vez seleccionada la γ -alúmina se preparó un lodo con una composición de 15 g en γ -alúmina, 12,5 g en agua y 10 g HCl. Este lodo se sometió a un proceso de agitación en un beaker a temperatura ambiente por 20 h, como lo sugiere en su texto Vasso Blachou ⁽²¹⁾.

Adicionalmente, se preparó otro lodo con una composición de 15 g en γ -alúmina, 25 g en agua y 20 g.HCl.

La caracterización de los lodos se basó en medir los valores de pH y viscosidad.

El pH se midió a través de un pHmetro modelo Hanna 8520 y la viscosidad por un viscosímetro de Brookfield, con una aguja número cuatro tipo RV y una velocidad de 100 rpm.

4.3 Modificación del área con γ -alúmina.

Una vez transcurrido el tiempo de preparación del lodo, se procedió a impregnar las estructuras monolíticas a base de esponjas de α -alúmina por los métodos de inmersión y rocío.

El método de inmersión consistió en sumergir la estructura monolítica en el lodo el cual se colocó en un cilindro de vidrio. La inmersión se realizó a temperatura ambiente durante 30 s.

El método de rocío se realizó por medio de un atomizador el cual permitió la aplicación de las diferentes capas del lodo en la estructura monolítica.

Una vez aplicado el lodo a las distintas estructuras monolíticas se sopló con aire a fin de quitar el exceso de producto en la superficie y no obstruir los canales de la esponja.

Seguidamente se procedió a introducir las estructuras en la estufa a 120 °C por un período de 30 min. Una vez terminado el secado se repitió la aplicación del lodo a las estructuras hasta tener una secuencia de una a cuatro capas.

Finalmente se envolvieron las estructuras con fibra mineral y se introdujeron en un reactor de vidrio el cual se colocó dentro de un horno de calcinación como se muestra en la figura 4.2.



Figura. 4.2 Horno de calcinación

Para el proceso de calcinación se realizó en ambiente de aire con flujo de 5 mL/s para cumplir con la rampa que se muestra en la figura 4.3

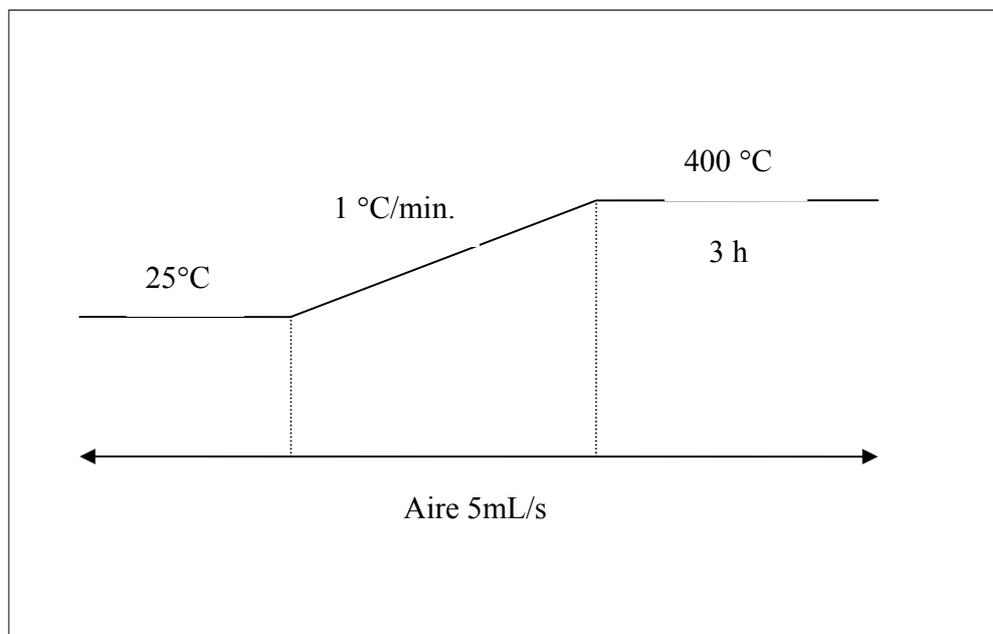


Figura 4.3 Rampa de calcinación de las estructuras monolíticas con la capa de γ -alúmina

Terminada la calcinación se determinó la cantidad de alúmina depositada en la estructura mediante una diferencia de pesos finales e iniciales con el fin de calcular el porcentaje depositado.

4.4. Determinación del área superficial de los monolitos

Se realizaron pruebas de área superficial específica BET en el Laboratorio de Caracterización de Muestras Policristalinas de la Escuela de Física, Facultad de Ciencias UCV.

Este procedimiento se realizó a los monolitos correspondientes a las diferentes muestras de γ -alúmina, con el fin de determinar cual de estos presentaba un

incremento en el área, y de esta forma se lograba seleccionar las diferentes marcas comerciales con las cuales se prepararon los catalizadores.

4.5 Caracterización del soporte

Para la caracterización de los soportes se usaron los siguientes métodos:

4.5.1 Volumen de poro y densidad

Los monolitos se envolvieron en un plástico y se introdujeron en un cilindro con agua destilada. De esta manera se midió el volumen desplazado por el monolito. Igualmente se realizó la misma prueba pero con el monolito sin plástico y se midió de nuevo el volumen desplazado. La diferencia de los volúmenes corresponde al volumen de poro del monolito. Esta prueba se realizó varias veces para hacer un promedio.

La densidad del monolito se calculó usando el volumen desplazado con el plástico y su peso, usando la ecuación:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i} \quad [4.1]$$

Donde:

ρ : Densidad del monolito

m_i : peso del monolito

V_i : volumen desplazado del monolito

4.5.2. Microscopia óptica

Esta prueba se realizaron a todos los catalizadores preparados y a la esponja de alúmina (para ser usado como referencia). Para ello se utilizó un microscopio óptico Modelo DC3-163 con cámara digital con un lente 4X, perteneciente al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, Madrid España.

4.5.3 Adherencia

Para esta prueba se pesaron los catalizadores y se sumergieron en hexano dentro de un cilindro graduado, colocando el mismo en agua destilada dentro del equipo de ultrasonido por un periodo de 15 min a temperatura ambiente.

Una vez transcurrido el tiempo se colocaron los catalizadores en la campana de extracción en un vidrio reloj para evaporar los residuos de hexano contenidos en la superficie. Posteriormente se llevaron a la estufa a una temperatura de 120 °C por 2 h, para luego pesar los catalizadores.

Con los pesos registrados se hizo una diferencia entre pesos iniciales y finales; este valor representa la cantidad de capa desprendida de la superficie de la estructura.

4.5.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica se aplicó a todos los soportes, a través de un equipo de microscopía electrónica de barrido, modelo S-2400 marca HITACHI, el cual se encuentra en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, Madrid España.

4.6. Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores usando como fase activa paladio a través de una solución de cloruro de tetramin paladio (II) hidratado a pH 10. Para determinar la cantidad de sal de paladio a pesar, se calculo el peso correspondiente al 0,5% en peso/peso de la capa de γ -alúmina depositada.

El método por impregnación húmeda se realizó sumergiendo los monolitos en un cilindro de vidrio con la solución de paladio a temperatura ambiente a un tiempo de 6 h. Luego se sometió a calentamiento entre 50-60 °C hasta lograr la evaporación completa de la solución. Una vez terminada la evaporación se llevaron los monolitos a la estufa a 120 °C. por un tiempo de 12 h.

Para realizar el método de rocío se preparó la misma solución de tetramin paladio, y se rociaron los diferentes soportes tantas veces hasta que se consumió la solución. A medida que se aplicaban las capas de solución se aplicó aire caliente a través de un secador a velocidad constante para evaporar el agua presente en la estructura. Una vez finalizado se llevaron a la estufa a una temperatura de 120 °C por 12 h.

El siguiente paso fue envolver los monolitos en fibra mineral para introducirlos en el reactor de vidrio, el cual se colocó en el horno de calcinación, mostrado anteriormente figura 4.2.

Para oxidar los compuestos presentes en los monolitos se pasó un flujo de aire de 5 mL/s a través del reactor, para alcanzar una temperatura de 300 °C por un tiempo de 4 h. Transcurrido el tiempo se cambió a hidrógeno para lograr la reducción del metal aumentando la temperatura hasta 500 °C por un tiempo de 6 h. con un flujo de 5 mL/s.

Esto se esquematiza en la rampa que se muestra en la figura 4.4.

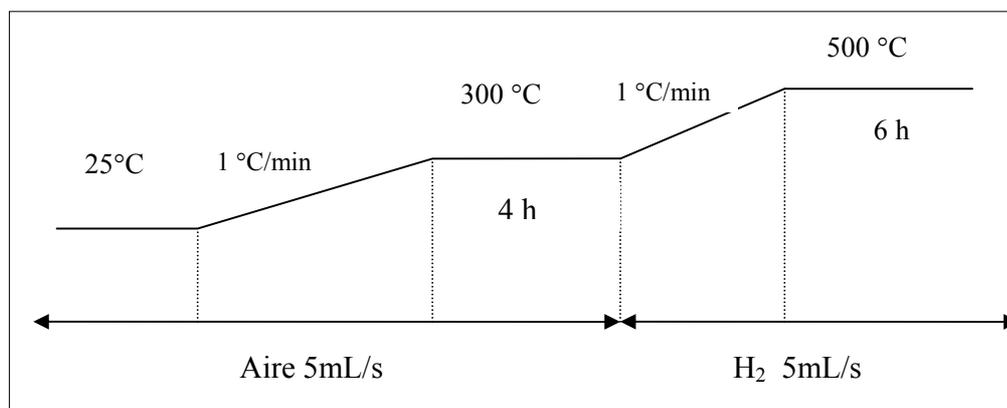


Figura 4.4 Rampa de calcinación de los catalizadores con Pd

4.7. Caracterización de los catalizadores

Una vez preparados los diferentes catalizadores se les realizaron las siguientes pruebas de caracterización:

4.7.1. Análisis químico

El análisis químico consistió en determinar la cantidad del metal contenido en la estructura del monolito una vez concluida la impregnación. En este Trabajo de Grado se determinó el paladio en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, Madrid España.

4.8 Reacción

En esta sección se presenta el equipo que se utilizó para la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles y sus características.

4.8.1. Equipo

Se utilizó el mismo equipo montado en los trabajos especiales de grado realizados por Bastidas y colaboradores ⁽¹⁹⁾, Morales y colaboradores ⁽²⁰⁾. Este equipo consta de un reactor de acero inoxidable 304 de 16 plg de largo y 1 plg de diámetro, como se indica en la figura 4.5

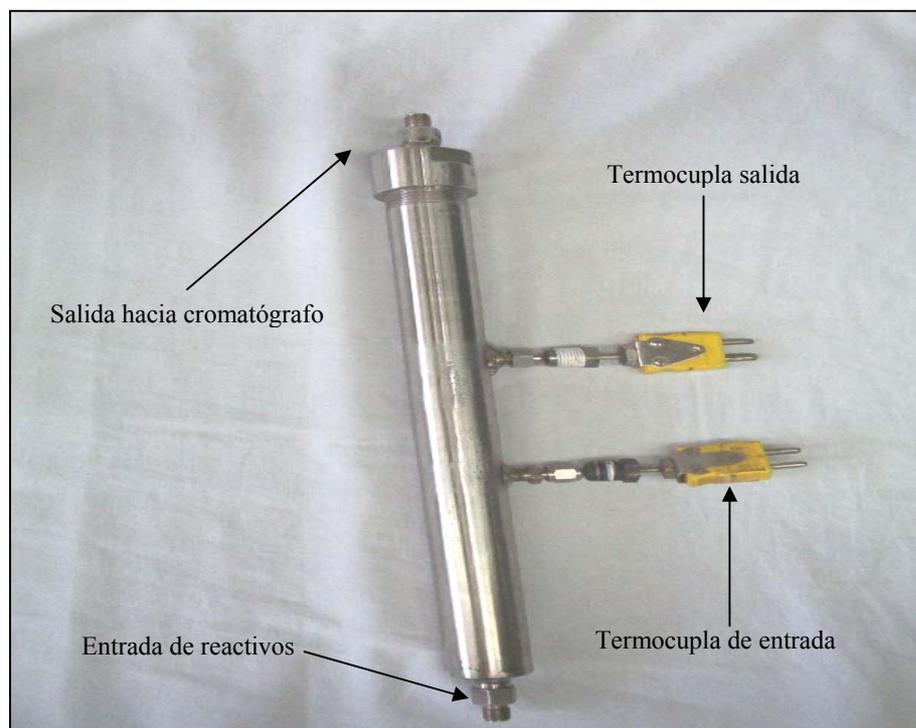


Figura 4.5 Reactor de acero inoxidable

4.8.2. Oxidación catalítica de COVs

Las reacciones que se realizaron para la oxidación catalítica se hicieron con dos compuestos como son el tolueno y el m-xileno, para ello se utilizó el equipo que se muestra en la figura 4.6

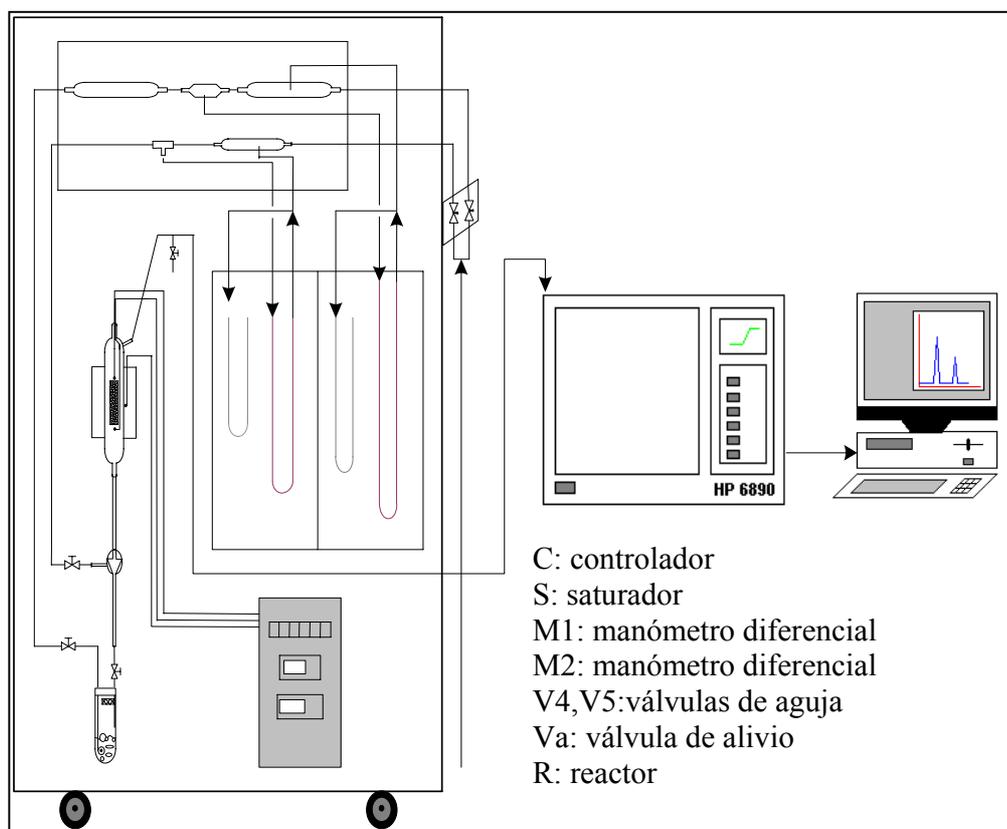


Figura 4.6 Equipo utilizado para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles

El funcionamiento del equipo que se utilizó se describe a continuación:

Se instalaron las mangueras de aire a los rotámetros señalados como M1 y M2. Una vez conectados el paso del fluido, se procedió a prender los reóstatos correspondientes a cada una de las mantas de calentamiento del sistema.

Se procedió abrir la válvula V1 para permitir el paso de flujo de aire; a través del burbujeador, a una razón de $60 \text{ cm}^3/\text{s}$. Los vapores generados en el burbujeador se pasaron a través del eliminador de neblina, para evitar el paso de líquido al sistema. Seguidamente, se abrió la válvula V2 para permitir el paso de la mezcla aire –COVs hacia el reactor, donde está dispuesto el catalizador estructurado envuelto en lana de vidrio, para asegurar un mejor contacto entre la mezcla y la fase activa del catalizador. En los extremos donde se encuentra el catalizador, están las termocuplas correspondientes a las temperaturas de entrada y salida; como se señaló en la figura 4.5; estas permiten el monitoreo del progreso de la reacción. Dichas temperaturas se pueden observar en el controlador (C).

Los gases de salida pasan a un cromatógrafo de gases HP 6890 para que en este sean analizados. Mediante un software se obtienen los cromatogramas resultantes en cada inyección que se haga al equipo. Para lograr este paso, los gases de salida del reactor son calentados por encima de la temperatura de ebullición del COVs que se estará tratando en ese momento para evitar condensación en la línea.

Una vez finalizada la reacción se procede a enfriar el sistema, cerrando las válvulas (V1) y (V2) y abriendo la válvula (V3) para permitir el paso del aire puro.

4.9. Evaluación del catalizador

Los catalizadores preparados en este Trabajo de Grado se evaluaron para permitir el cumplimiento de los objetivos. Entre los parámetros evaluados tenemos:

4.9.1 Conversión

La conversión es la fracción de reactante convertido en producto.

Para evaluar este parámetro se utilizó el análisis del cromatógrafo con respecto al área inicial del COVs y las áreas a medida que transcurría la reacción.

Mediante la siguiente ecuación se calculo la conversión:

$$X = \frac{A_{inicial} - A_{final}}{A_{inicial}} * 100 \quad [4.2]$$

Donde:

X: conversión del contaminante COVs.

$A_{inicial}$: área inicial (base) del reporte cromatográfico del COVs.

A_{final} : área final del reporte cromatografico del COVs.

4.9.2. Actividad

La actividad es la cantidad de reactante que se transforma al entrar en contacto con el catalizador. Esta actividad está sujeta a condiciones óptimas de la reacción como es la

temperatura, presión, tiempo de contacto. Se define como una velocidad de reacción en moles transformados por unidad de tiempo y masa de catalizador.

$$a = \frac{(X / 100)F}{m_{CAT}} \quad [4.3]$$

Donde:

a: actividad del catalizador $\left(\frac{mol}{h} * g_{catalizador} \right)$

F: flujo molar del contaminante COVs $\left(\frac{mol}{h} \right)$

m_{CAT} : masa del catalizador (g)

X: conversión (%)

4.9.3. Selectividad

La selectividad consistió en determinar la preferencia del catalizador en la reacción; es decir, la tendencia de la dirección de la reacción. Esto viene reflejado en una mayor cantidad de reactivo o producto al finalizar la reacción.

Esta selectividad de los catalizadores se realizó a través de la señal de salida del cromatógrafo de gases con detector de masa HP G1820 (figura 4.7), el cual cuantifico e identifico los productos de los gases de salida del reactor.



Figura 4.7 Cromatógrafo de gases con detector de masa HP G1820

La selectividad de un compuesto x será:

$$S_x = \frac{n_x}{n_{\text{reac.conv}}} * 100 \quad [4.4]$$

Donde:

Sx: selectividad del compuesto x

n_x : moles de x producidos

n_{alim} : moles de reactivo convertido.

4.9.4 Estabilidad

Este parámetro está relacionado con la vida útil del catalizador y fue evaluado a través de la cantidad de producto formado en el transcurso de la reacción en un

tiempo mínimo, de tal manera que exista un equilibrio entre el costo del catalizador y operación.

4.10. Efecto de la temperatura en la oxidación catalítica de los COVs

El parámetro de la temperatura se evaluó a través de la construcción de los gráficos de conversión en función de la temperatura de salida para cada compuesto (figura 4.8) y de este modo se establecieron los parámetros de temperatura importantes en este tipo de catalizador como son temperatura de inicio de la reacción, temperatura de “light off” y temperatura final de reacción.

La temperatura de “light off” fue el parámetro más importante; debido a que es el valor de comparación de los diferentes catalizadores utilizados en el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado; debido a que en esta temperatura obtenemos el cincuenta por ciento de conversión de la reacción.

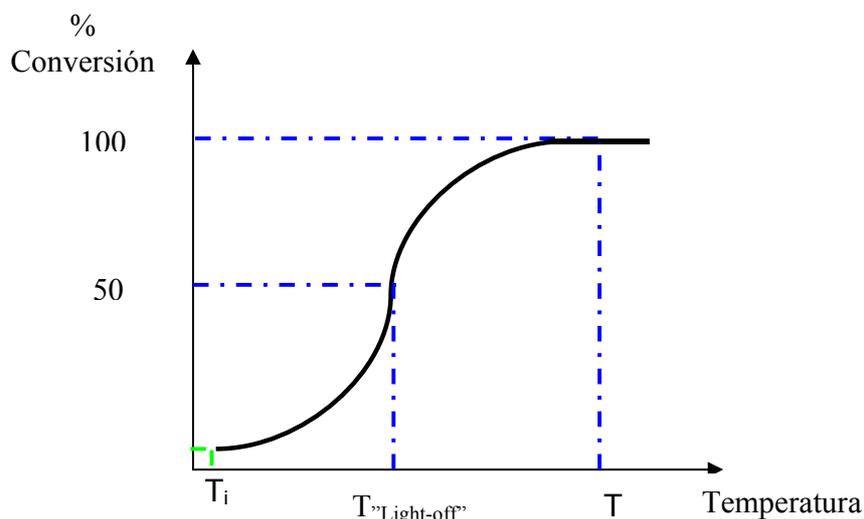


Figura 4.8 Gráficos de Temperatura vs conversión

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la realización de este Trabajo Especial de Grado.

5.1. Selección de la γ -alúmina.

Inicialmente se determinó el área superficial con la aplicación del método BET a las diferentes muestras de γ -alúmina disponibles en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la tabla 5.1:

Tabla 5.1 Área superficial de las diferentes marcas comerciales de γ -alúmina.

Muestra de γ-alúmina	Área superficial (m²/g \pm10)
Reidle	100
Merck	104
BDH Chemicals	111
Suen Chemicals	127
Pechiney	182

Como se puede apreciar en la tabla 5.1, las áreas superficiales de las alúminas comerciales son 100 m²/g Reidle, 104 m²/g, 111 m²/g BDH Chemicals, 127 m²/g Suen Chemicals y 182 m²/g Pechiney. La alúmina seleccionada para realizar las pruebas de este trabajo de grado, fue la marca comercial Pechiney por tener el valor

más alto de área superficial; esto es muy importante a la hora de realizar el recubrimiento de los monolitos para que de esta manera se logre un buen recubrimiento y por lo tanto una superficie específica más elevada.

5.2 Caracterización de los lodos.

Una vez seleccionada la γ -alúmina, se procedió a preparar dos lodos con diferentes cantidades de γ -alúmina. Las composiciones fueron de 52% y 35%.

La caracterización de los lodos se basó en medir los valores de pH y viscosidad. A continuación se presenta en la tabla 5.2 la caracterización de los lodos

Tabla 5.2. Caracterización de los lodos de γ -alúmina.

Composición Lodo (%)	PH	Viscosidad (cps)
35	1,98	4
52	3,95	9

5.3. Modificación de la superficie específica.

Se determinó el área superficial a través del método BET a las esponjas recubiertas con cada uno de los lodos de γ -alúmina preparados. El recubrimiento de estas esponjas se realizó por medio de las técnicas de inmersión y de rocío con la aplicación de una secuencia de capas desde una hasta cuatro tal cual como se describió en la sección de metodología.

Tabla 5.3: Área superficial de monolitos de alumina aplicando técnica de inmersión

Composición de γ-alúmina (%)	Número de capas	Área superficial ($\text{m}^2/\text{g} \pm 10$)
52	1	23
	2	35
	3	38
	4	46
35	1	8
	2	17
	3	22
	4	26

Es importante destacar que el objetivo general de este Trabajo Especial de Grado fue el incremento del área superficial, debido a que la esponja de α -alúmina tiene área superficial cercana a cero. Por tal motivo, se puede apreciar en la tabla 5.3 las estructuras con mayor área superficial fueron las recubiertas con el lodo de 52% de γ -alúmina. Los valores de área superficial específica obtenidos al utilizar este lodo se incrementan a medida que se aumenta el número de capas; obteniéndose, para un recubrimiento de cuatro capas un valor $46 \text{ m}^2/\text{g}$. Este comportamiento, refleja que la superficie específica se incrementa a medida que se aumenta el recubrimiento de las capas; permitiendo de esta manera, un buen recubrimiento de las capas de γ -alúmina en los monolitos.

Mientras que el lodo de 35%, la estructura que presentó mayor área superficial fue la recubierta con cuatro capas, alcanzando un valor de $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor es inferior al encontrado con el lodo reportado anteriormente. Esto indica, que es importante la concentración de γ -alúmina en la preparación del lodo; para permitir una mayor

cantidad de alúmina en las estructuras monolíticas y de esta manera lograr un incremento en el área superficial.

Para el caso del recubrimiento por rociado del lodo de alúmina, se procedió a utilizar un spray, utilizando los lodos de composición de 52% y 35% en γ -alúmina. Los resultados se muestran en la tabla 5.4

Tabla 5.4 Área superficial de monolitos de alúmina aplicando el método de rocío

Composición de γ-alúmina (%)	Número de capas	Área superficial (m²/g \pm10)
52	1	14
	2	22
	3	28
	4	31
35	1	8
	2	12
	3	6
	4	9

El lodo con 35% en γ -alúmina posee una viscosidad de 4 cps por esta razón tenemos que el recubrimiento de las esponjas no es el adecuado; debido a que la dispersión de las partículas en el lodo es más grande, y no hay una buena consistencia del lodo como lo permite el lodo de composición 52 % en γ -alúmina. Además, podemos observar en la tabla 5.4 que el método de rocío no logra un buen recubrimiento, porque no se alcanza una superficie específica similar a la encontrada por inmersión. El máximo valor alcanzado fue de 31 m²/g cuando se utilizó el lodo con 52% en peso de γ -alúmina.

Al comparar los procedimientos aplicados para el recubrimiento; tenemos que el más adecuado, es el método de inmersión utilizando el lodo de 52% en γ -alúmina. Esta

técnica permite que el lodo penetre a través de toda la estructura sin pérdida de alúmina.

Para caracterizar visualmente las estructuras recubiertas con los lodos de γ -alúmina al 52% y al 35% en peso, se procedió a adsorber tinta verde, mediante la inmersión de cada una de las estructuras en un beaker con tinta.

Los resultados se muestran en la figura 5.1, donde se aprecia a través de las figuras 5.1(a) y 5.1(b) la coloración de las diferentes esponjas aplicando el método de inmersión con los lodos de 52% y 35% de γ -alúmina; en estos se observa que el recubrimiento es uniforme en todas las capas.

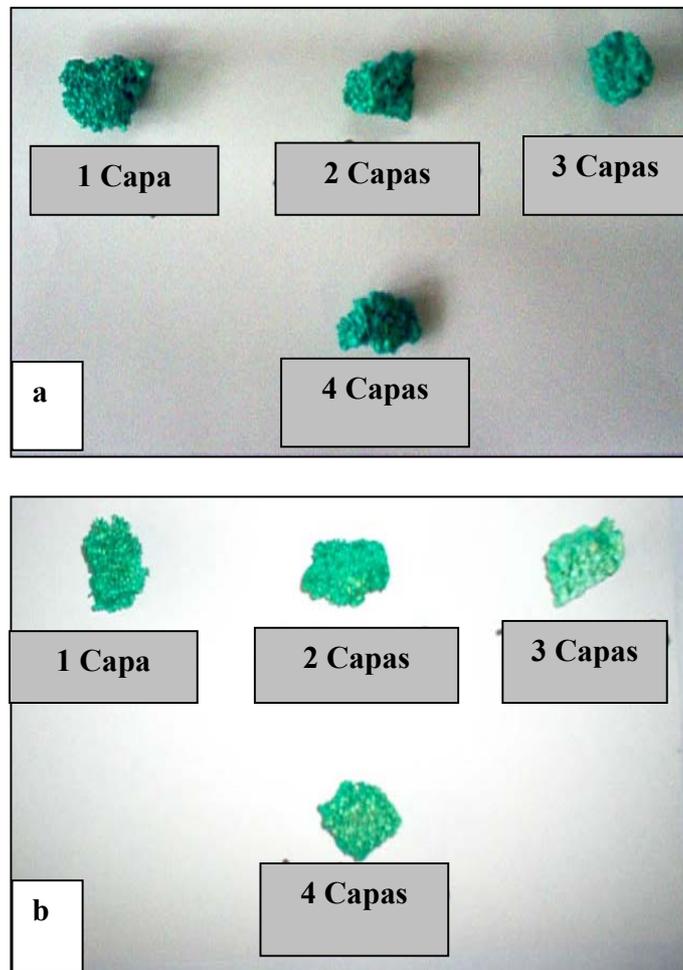


Figura 5.1. Caracterización visual de las diferentes estructuras monolíticas. (a) método de inmersión con lodo de 52% γ alúmina, (b) método de inmersión con lodo 35% en γ -alúmina.

Mientras que las figuras 5.2 (a) y 5.1 (b) que representan el método de rocío se observa que la coloración no es uniforme en la estructuras.

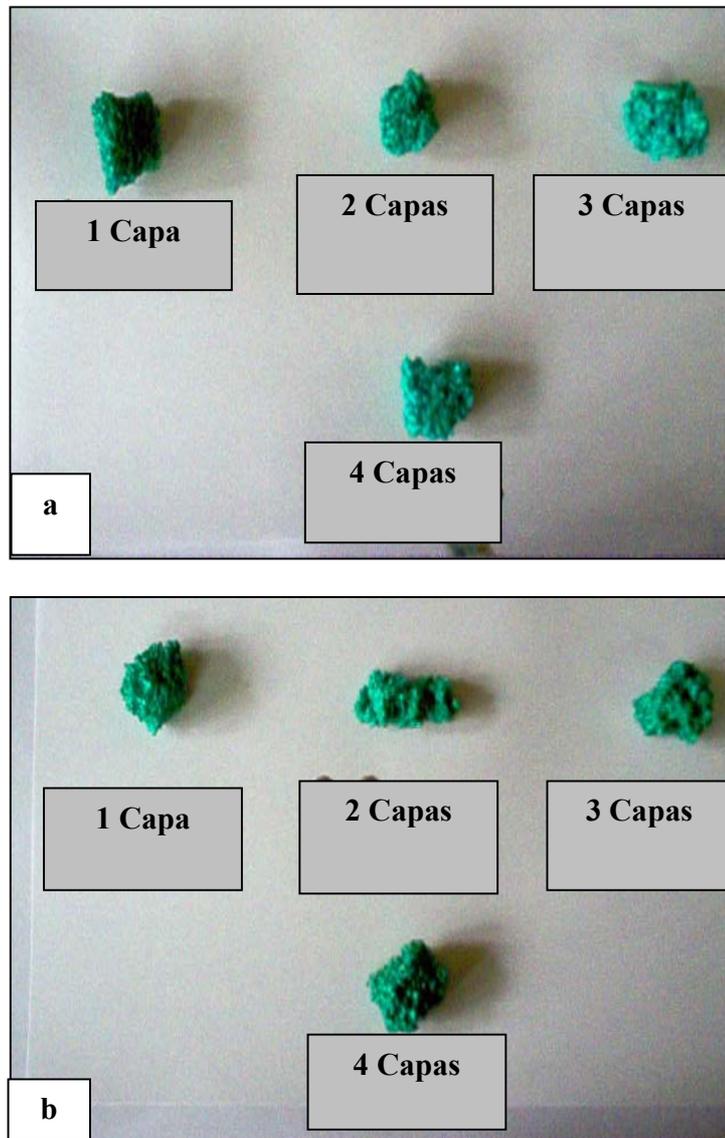


Figura 5.2. Caracterización visual de recubrimiento por tinta de las diferentes estructuras monolíticas
(a) método de rocío con lodo 52% γ -alúmina, (b) método de rocío con lodo 35% γ -alúmina

Esto se evidencia con la figura 5.3 donde los monolitos de dos capas se partieron para observar la distribución de la tinta en la parte interna de la estructura.

La figura 5.3 (a) representa la esponja de α -alúmina recubierta con dos capas de γ -alúmina aplicando el método de inmersión, aquí se observa que la coloración de la tinta verde es uniforme; por lo tanto, esta estructura debería poseer una superficie específica mayor; mientras que en, la figura 5.3 (b) se muestran las esponjas de α -alúmina recubiertas por rociado de un lodo de γ -alúmina evidenciándose que la coloración de la tinta no llegó a la parte interna de las estructuras, con lo cual se dedujo que este método no permitía un buen recubrimiento de las diferentes estructuras.

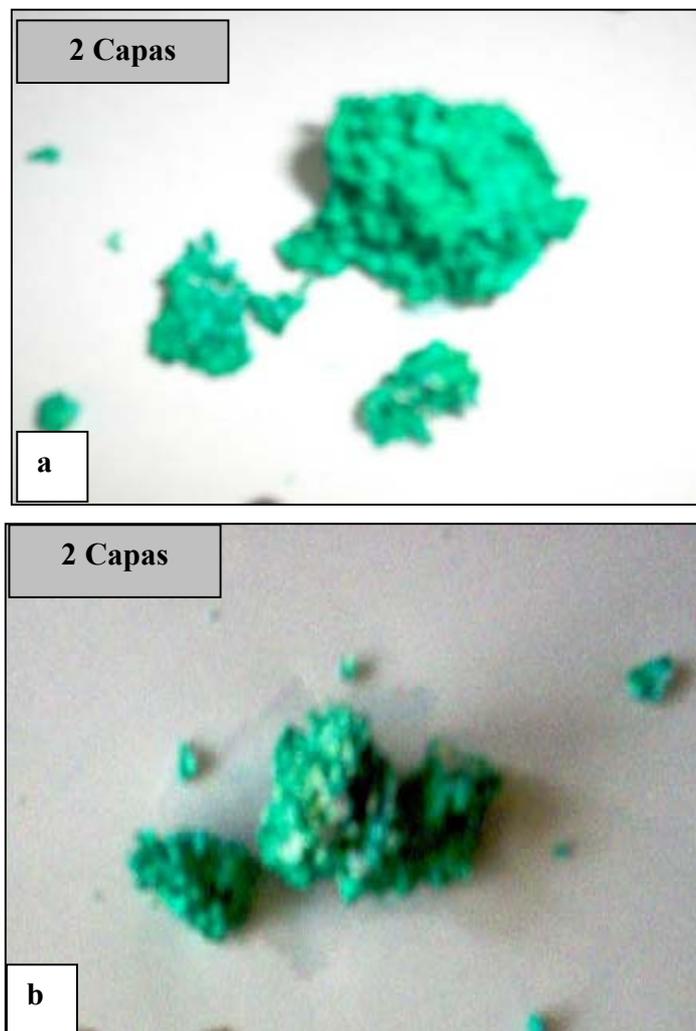


Figura 5.3 Comparación de esponjas con dos capas de γ -alúmina de recubrimiento. (a) método de inmersión con lodo de 52% γ alúmina, (b) método de rocío con lodo 52% en γ -alúmina

Igualmente para las estructuras recubiertas con cuatro capas se les aplicó la tinta verde como se observa en la figura 5.4. Las esponjas de alúmina que se muestran en la figura 5.4 (a) representa el monolito recubierto por el método de rocío; en esta se observa que el lodo de 52% de γ -alúmina no penetra la estructura en su parte interna, de tal manera que no se alcanzaba el mismo incremento en el área superficial específica. Mientras, que en la figura 5.4 (b) se observa la esponja de alúmina recubierta por el método de inmersión; en donde, se evidencia la uniformidad de la coloración de la tinta verde.

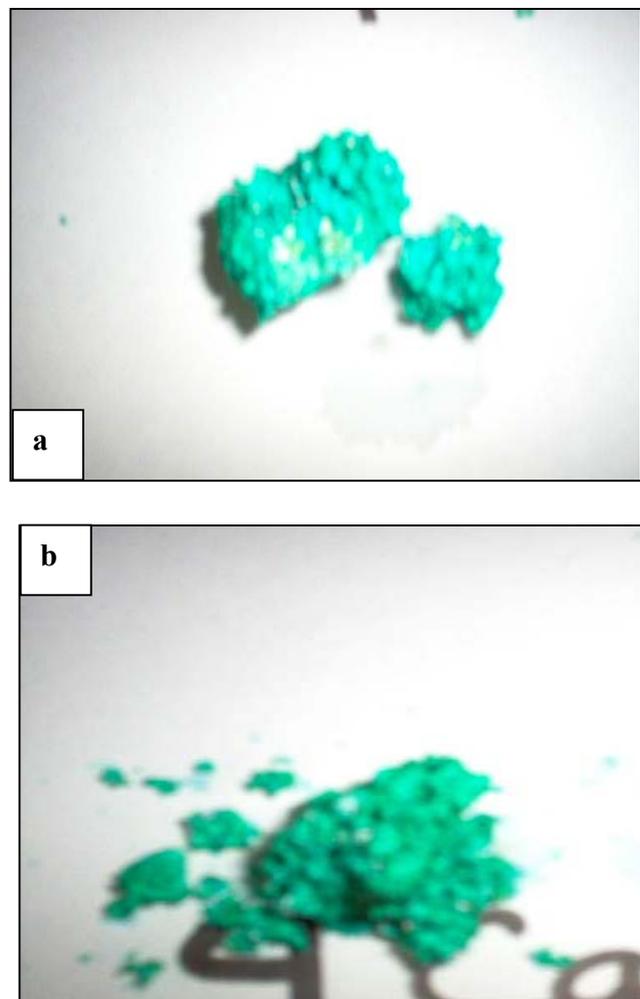


Figura 5.4 Comparación de esponjas de γ alúmina con cuatro capas de recubrimiento. (a) método de rocío con lodo 52% y (b) método de inmersión con lodo 52%.

5.4. Cantidad de γ -alúmina depositada

Una vez recubiertas las diferentes esponjas de alúmina utilizadas, se realizó la prueba de carga de alúmina, la cual representa cuantitativamente la cantidad de γ -alúmina depositada en estas estructuras y de esta manera determinar cual de los métodos utilizados para la impregnación es más efectivo y confiable para aumentar el área superficial de los mismos.

Tabla 5.5 Porcentaje depositado de γ -alúmina en los diferentes monolitos a través de las técnicas de inmersión y rocío utilizando los lodos de composición 52% Y 35% 35% en γ -alúmina.

Técnica	Composición de γ -alúmina	Número capas	Peso inicial (g \pm 0,0001)	Peso final (g \pm 0,0001)	Cantidad depositada (g \pm 0,0002)	% depositado (% \pm 0,01)
Inmersión	52	1	5,2954	6,6145	1,3191	24,91
		2	2,7127	3,0383	0,3256	12,00
		3	3,2461	3,9257	0,6796	20,94
		4	2,1535	2,8618	0,7083	32,89
	35	1	5,3421	5,7209	0,3788	7,09
		2	4,6987	5,3583	0,6596	14,04
		3	5,1948	5,7873	0,5925	11,41
		4	2,6812	2,948	0,2668	9,95
Rocío	52	1	3,3001	3,8471	0,547	16,58
		2	1,9236	2,2832	0,3596	18,69
		3	2,3894	2,5896	0,2002	8,38
		4	3,3329	3,6625	0,3296	9,89
	35	1	2,5585	2,9456	0,3871	15,13
		2	3,2008	3,8922	0,6914	21,60
		3	1,9539	2,1851	0,2312	11,83
		4	2,6993	3,0022	0,3029	11,22

Resultados y discusión de resultados

Por lo tanto, en la tabla 5.5 se muestra los diferentes valores encontrados de porcentaje de γ -alúmina. En dicha tabla, se observa que los valores de porcentaje depositado más altos son los correspondientes a la técnica de inmersión utilizando el lodo de composición 52%, este resultado se debe a que el lodo utilizado en este caso se adhiere con gran facilidad a la estructura debido a que la técnica de sumergir permite que el lodo penetre en los canales del monolito sin taponar la estructura.

También, se observa que los porcentajes de depósito utilizando la técnica de rocío son más bajos comparados con la técnica anterior, ya que no se logra obtener capas de γ -alúmina en la parte interna de la estructura, como se evidenció en la caracterización visual explicada anteriormente.

Los valores reportados en la tabla 5.5 se graficaron por medio de un diagrama de barra, como se muestra en la figura 5.5; en este se resalta que los mayores porcentajes de depósito se logran por medio de la técnica de impregnación, alcanzando un valor máximo de 33% para un recubrimiento de cuatro capas.

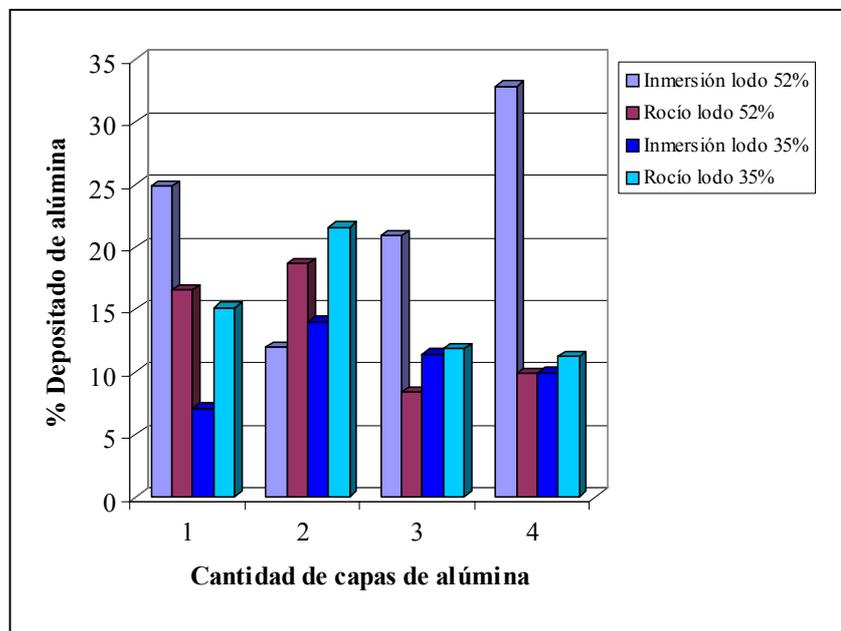


Figura 5.5. Porcentaje de depósito de γ -alúmina utilizando las técnicas de inmersión y rocío con diferentes lodos

5.5 Caracterización del soporte

Una vez preparados los diferentes catalizadores se procedió a realizar las diferentes pruebas para su caracterización, las cuales nos indican características específicas de estos catalizadores. Estas pruebas son la microscopía óptica, adherencia, volumen de poro y densidad.

5.5.1 Microscopía óptica

Mediante la técnica de microscopía óptica se pudo apreciar la apariencia superficial de las estructuras estudiadas. Observándose en la figura 5.6 (a) un monolito con dos capas de γ -alúmina, el cual presenta una superficie rugosa y en la figura 5.6 (b) un monolito con cuatro capas de γ -alúmina apreciándose también una superficie rugosa e irregular. Ambas estructuras reflejan una apariencia con mayor área superficial.

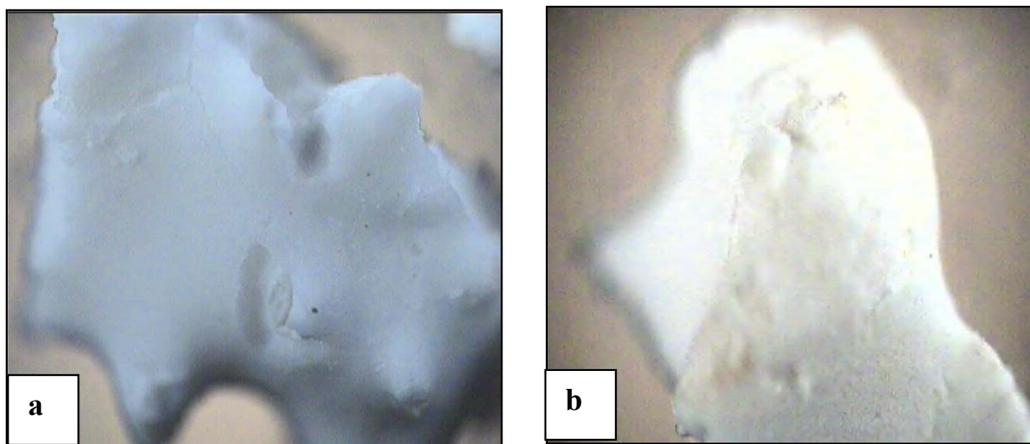
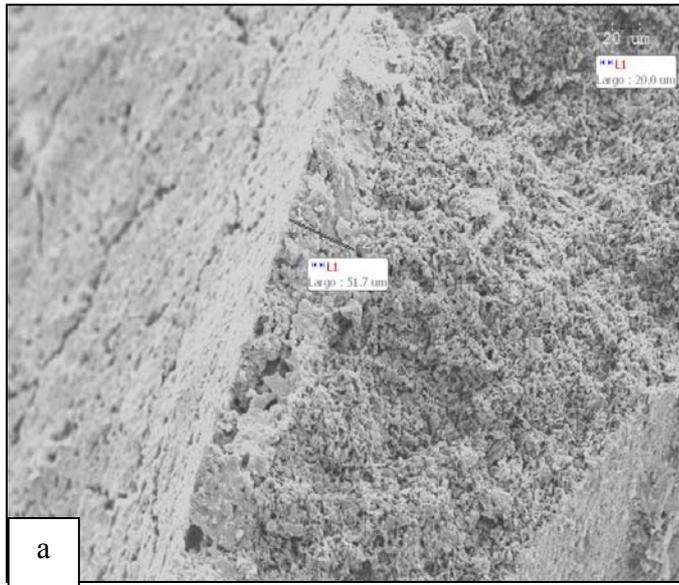


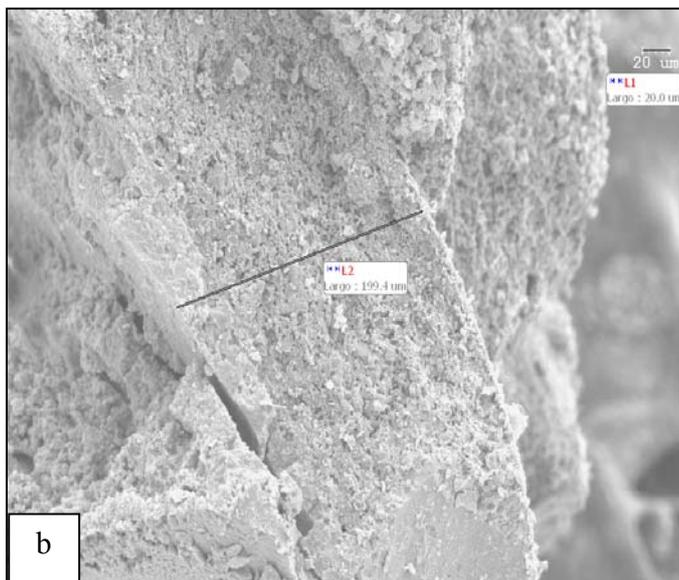
Figura 5.6 Microscopía óptica de soportes de alúmina: (a) dos capas de γ -alúmina (b) cuatro capas de γ -alúmina

5.5.2 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 5.11 se representa la microscopía electrónica de barrido de los soportes con dos y cuatro capas de γ -alúmina.



En la figura 5.11(a) correspondiente al soporte dos capas, se puede observar la capa de γ -alúmina depositada sobre la estructura con un espesor de 51,7 μm ; mientras que el soporte cuatro capas representado en la figura 5.11(b) se observa un valor de espesor de capa de γ -alúmina de 199,4 μm .



Como se pudo observar, la esponja de alúmina con una cantidad de capas mayor obtuvo una mayor área superficial como se explicó en la sección del incremento del área superficial e comparación a la esponja que posee dos capas de γ -alúmina.

Figura 5.11. Microscopía electrónica de barrido de diferentes catalizadores (a) catalizador dos capas de γ -alúmina paladio inmersión, (b) catalizador cuatro capas de γ -alúmina paladio inmersión

5.5.3 Adherencia

Se realizaron las pruebas de adherencia a los diferentes monolitos para verificar el grado de fijación de la γ -alúmina en la estructura. Estos resultados se muestran en la tabla 5.6 donde se observa, que el método de inmersión con el lodo 52% de γ -alúmina los valores de porcentaje de adherencia alcanzan valores superiores al 90%. La técnica de rocío permite valores de porcentajes de adherencia entre 75 a 92% los cuales son más bajos que los obtenidos a través de la técnica de inmersión y son aleatorios en las distintas capas.

Tabla 5.6 Porcentaje de adherencia para los diferentes monolitos utilizados aplicando las técnicas de inmersión y rocío con lodos de composición 52% y 35% en γ -alúmina.

Técnica	Composición de γ -alúmina	Número capas	Cantidad depositada (g \pm 0,0002)	Cantidad desprendida (g \pm 0,0002)	% Adherencia (% \pm 0,1)
Inmersión	52	1	1,3191	1,252	94,9
		2	0,3256	0,2956	90,8
		3	0,6796	0,629	92,6
		4	0,7083	0,6596	93,1
	35	1	0,3788	0,355	93,7
		2	0,6596	0,5774	87,5
		3	0,5925	0,5457	92,1
		4	0,2668	0,2313	86,7
Rocío	52	1	0,547	0,4107	75,1
		2	0,3596	0,3261	90,7
		3	0,2002	0,1406	70,2
		4	0,3296	0,2673	81,1
	35	1	0,3871	0,3176	82,0
		2	0,6914	0,6333	91,6
		3	0,2312	0,2243	97,0
		4	0,3029	0,2673	88,2

En referencia a los valores de adherencia obtenidos aplicando el método de rocío, se observa que este método no permite una uniformidad en la aplicación del lodo; debido a que por su baja dispersión en la estructura hay mayor probabilidad de desprendimiento cuando se aplica el método con el ultrasonido porque no tiene fuerza de adherencia en la misma.

Se pudo observar en las distintas pruebas realizadas que el método de soplado aplicado no es uniforme; ya que hay variabilidad en el flujo de aire utilizado, por tomarse directamente de la tubería a través de una manguera. Una razón a la que se le puede atribuir la baja dispersión de γ -alúmina en las estructuras es la técnica del soplado que no permite una uniformidad al momento de quitar el exceso.

Los valores reportados en la tabla se graficaron en un diagrama de barra como se muestra en la figura 5.7; en este se observa en términos generales que los porcentajes de adherencia de γ -alúmina obtenidos por las estructuras tratadas a través de la técnica de inmersión arrojan valores mayores que los tratados por la técnica de rocío. Este comportamiento es favorable en los soportes, porque garantizan buena adherencia en la estructura, lo que se traduce en altas áreas superficiales.

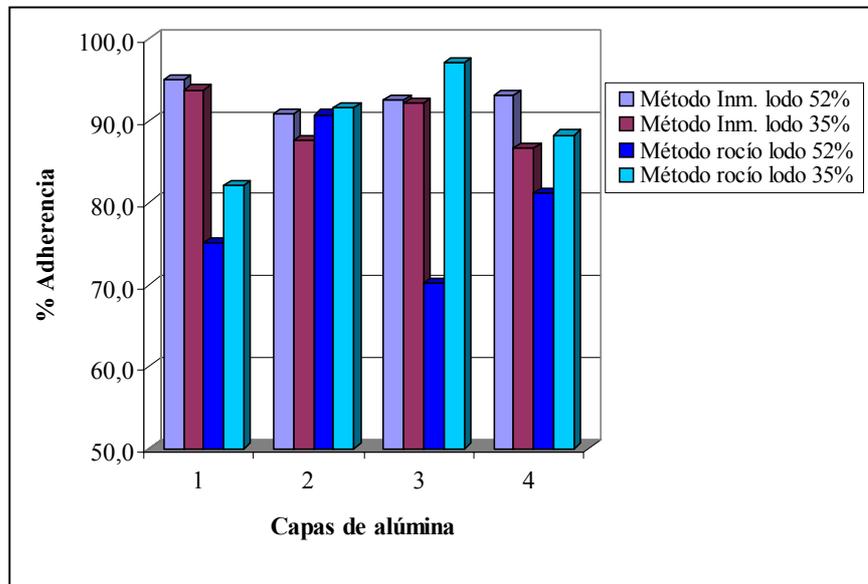


Figura 5.7 Porcentaje de adherencia de γ -alúmina en los monolitos tratados a través de las técnicas de inmersión y rocío

5.5.4 Volumen de poro y densidad

Los resultados obtenidos en las pruebas de volumen de poro y densidad de los soportes recubiertos con las capas de γ -alúmina, se presentan en la tabla 5.7, donde se muestran los valores obtenidos utilizando las técnicas de inmersión y rocío.

Como se puede observar en la tabla 5.7, los valores de volumen de poro en todos los casos son mayores con respecto al volumen de monolito. Este resultado garantiza una excelente capacidad de flujo de gases a través de la estructura, justificando así las bajas caídas de presión que producen estas. Razón por la cual este tipo de estructuras es la más utilizada para su uso en convertidores catalíticos y filtros catalíticos como lo menciona en su estudio Ávila y colaboradores ⁽⁷⁾.

Tabla 5.7 Volumen de poro de las estructuras monolíticas aplicando el método de inmersión y rocío para la capa de γ -alúmina.

Técnica	Composición de γ-alúmina	Número de capas	V total (mL\pm1)	V monolito (mL\pm1)	V poro (mL\pm2)
		0	4	1	3
Inmersión	52	1	10	2	8
		2	5	1	4
		3	7	1	6
		4	7	2	5
	35	1	5	1	4
		2	10	2	8
		3	9	2	7
		4	8	2	6
Rocío	52	1	9	2	7
		2	8	2	6
		3	10	2	8
		4	8	1	7
	35	1	8	2	6
		2	11	3	8
		3	7	1	6
		4	9	1	8

Resultados y discusión de resultados

A continuación en la tabla 5.8 se presentan los valores de densidades obtenidos para los monolitos utilizados.

Los valores de densidad aparente para los diferentes monolitos, se asemejan a pesar que su recubrimiento sea distinto. Esto nos sugiere, que los porcentajes de carga depositada en las estructuras son aproximados.

Tabla 5.8 Densidad real y densidad aparente para las diferentes estructuras modificadas por el método de inmersión y rocío

Técnica	Composición de γ-alúmina	Número de capas	Peso inicial (g\pm0,0001)	ρ Real (g/mL\pm0,5)	ρ Aparente (g/mL\pm0,5)
Inmersión	52	1	5,2954	2,6	0,5
		2	2,7127	2,7	0,5
		3	3,4405	3,4	0,5
		4	2,1535	1,1	0,3
	35	1	2,6306	2,6	0,5
		2	4,6987	2,3	0,5
		3	4,7581	2,4	0,5
		4	2,8277	1,4	0,4
Rocío	52	1	3,3001	1,7	0,4
		2	2,5980	1,3	0,3
		3	3,3123	1,7	0,3
		4	3,3329	3,3	0,4
	35	1	2,5585	1,3	0,3
		2	3,9224	1,3	0,4
		3	2,6269	2,6	0,4
		4	2,6993	2,7	0,3

Al comparar ambos métodos de recubrimiento podemos observar; que los valores de densidad de los monolitos varían, obteniéndose resultados semejantes a los trabajos especiales de Bastidas y colaboradores y el de Morales y colaboradores. En estos trabajos se obtuvieron, densidades promedio de $0,41 \pm 0,03$ g/mL para Bastidas y $0,53-0,58 \pm 0,03$ g/mL para Morales.

Si comparamos estos valores con los obtenidos en este trabajo tenemos que aplicando la capa mediante inmersión obtenemos resultados parecidos a los de Morales, dichos valores son favorables y esperados, debido a el incremento considerable de la superficie específica en las diferentes estructuras.

Por otro lado, tenemos que los valores obtenidos por el método de rocío no son favorables; debido a que el incremento de masa de alúmina en la estructura es menor como se muestra en los resultados de carga.

5.6 Caracterización de los catalizadores

Una vez preparados los catalizadores se caracterizaron con las pruebas de análisis químico, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido; las cuales nos indican la cantidad de paladio disperso en las estructuras. A continuación se detalla los resultados obtenidos en estas pruebas.

5.6.1 Análisis químico

Una vez impregnados los diferentes soportes con paladio, se realizaron los análisis químicos para determinar el porcentaje en peso del metal depositado. Estos resultados se muestran a continuación en la tabla 5.9.

Tabla 5.9 Porcentaje de depósito de la fase activa sobre los soportes.

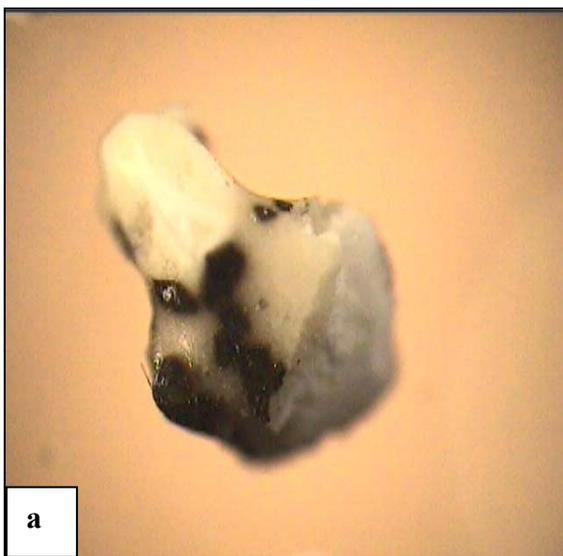
Catalizador	% Paladio (Pd)
2Cpdimp	0,14 ± 0,03
2Cpdrocío	0,08 ± 0,05
4Cpdimp	0,20 ± 0,05
4Cpdrocío	0,22±0,04
Másico	0,35±0,05

Los porcentajes de deposición para todos los casos se encontraron por debajo de 0,5%. Los catalizadores con cuatro capas adquirieron porcentajes de deposición de 0,20% y 0,22%; utilizando los métodos de impregnación y rocío respectivamente. Esto se justifica por el hecho que estos catalizadores adquirieron mayor superficie específica al incrementarse la cantidad de capas de γ -alúmina en el soporte; motivo por el cual, se aumentan la cantidad de centros activos reflejándose en la deposición parcial del paladio; por una pérdida significativa de este, el cual queda en las paredes del beaker en el momento de la evaporación.

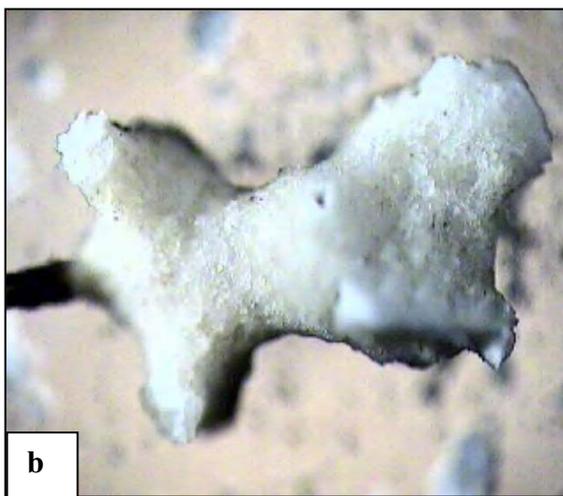
De igual manera, el catalizador tipo másico presenta un porcentaje de deposición del 0,35 % en peso de paladio, esto se justifica a que el método de deposición es eficiente y las pérdidas que existen por evaporación son mínimas.

5.6.2 Microscopia óptica

Se realizaron pruebas de microscopía óptica a los diferentes catalizadores preparados para la oxidación catalítica. En la figura 5.8 se muestran las diferentes fotos para algunos de los catalizadores preparados para este estudio.



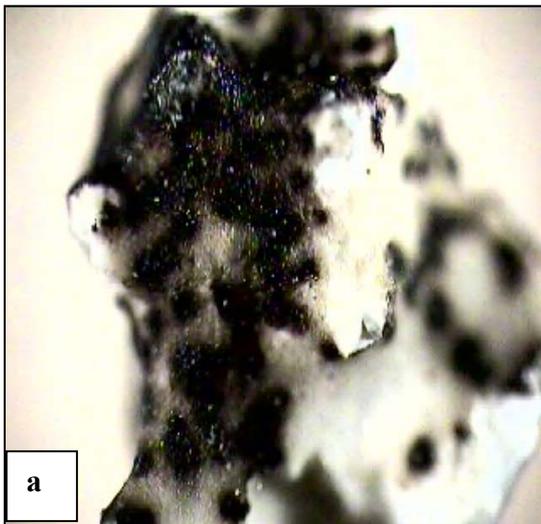
En la figura 5.8 (a) se puede observar el catalizador dos capas γ -alúmina paladio impregnado, en dicha imagen se aprecia el paladio alrededor de la estructura, caracterizándose por tener diferente textura y color.



Mientras, que el catalizador dos capas γ -alúmina paladio rocío de la figura 5.8 (b) no hay paladio depositado por el método de rocío; es decir, no se aprecia una agregación del metal significativamente como el mostrado por el método de impregnación.

Figura 5.8 Microscopía óptica de los diferentes catalizadores. (a) catalizador dos capas de γ -alúmina paladio impregnado; (b) catalizador dos capas de γ -alúmina paladio en rocío

Los soportes de cuatro capas en γ -alúmina, se les aplicó el metal a través de los métodos de impregnación y rocío, para apreciar el paladio agregado se realizó la técnica de microscopía óptica como se muestra en la figura 5.9 (a) y 5.9(b) respectivamente.



La figura 5.9 (a) representa el método de impregnación; en dicha imagen se observa el paladio en forma de puntos negros, distribuidos en la estructura y la figura 5.9(b) representa el método de rocío, en esta figura se aprecia la diferencia de textura y el color negro de la estructura representando el paladio contenido en ella.



Al comparar ambos métodos, se puede decir que las técnicas fueron efectivas en la deposición del paladio, debido a que el soporte tenía un incremento considerable del área superficial, razón por la cual hay más probabilidad de adquirir centros activos.

Figura 5.9 Microscopía óptica de catalizadores con recubrimiento de γ -alúmina. (a) catalizador cuatro capas de γ -alúmina paladio impregnado; (b) catalizador cuatro capas de γ -alúmina paladio en rocío

Otro de los catalizadores utilizados en este trabajo de investigación fue el tipo másico representado por la figura 5.10, en esta se observa una gran dispersión del paladio a través de la estructura; característica favorable en los catalizadores de este tipo, para lograr eficiencias altas en los procesos en los cuales se utilicen.



Figura 5.10. Microscopia óptica de catalizador másico

5.7 Ensayo en blanco

Se realizó un ensayo en blanco usando estructuras monolíticas modificadas en su superficie específica con recubrimientos de una a cuatro capas de γ -alúmina, sin la presencia de agente activo (paladio), empleando tolueno y m-xileno como compuestos orgánicos volátiles. Esto se realizó con el propósito de verificar si el soporte es activo catalíticamente en la oxidación de los COVs. Demostrándose de esta manera que el soporte no tiene actividad y si requiere de un agente activo.

5.7.1. Condiciones de operación

Para la evaluación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles utilizando los monolitos impregnados con paladio, se trabajó con las siguientes condiciones:

Tabla 5.10: Condiciones de operación utilizadas en la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles

Compuesto	T_{oper} (°C)	P_{oper} (atm)	P_{par} (atm)	Flujo molar (mol/h)	Velocidad espacial (m/s)
Tolueno	-10	1	4,5E-3	8,232	8000
m-xileno	24	1	8,2E-3	8,265	8000

Estas condiciones reportadas en la tabla 5.10, se utilizaron con monolitos de 3,5 cm de diámetro y 7,5 cm de alto en todos los casos.

5.8 Evaluación de la actividad catalítica de monolitos impregnados con paladio

En este punto se interpreta los resultados obtenidos en las diferentes experiencias, para la evaluación de la oxidación catalítica de los compuestos m-xileno y tolueno como compuestos orgánicos volátiles.

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante los análisis de los cromatogramas arrojados por el software del computador, estos se utilizaron para calcular la conversión para cada temperatura de salida del reactor.

5.8.1 Oxidación catalítica con catalizador dos capas de alúmina impregnado paladio (2CPdimp)

Como podemos observar en la figura 5.12, el comportamiento en las diferentes pruebas realizadas es el mismo. A medida que se realizan las experiencias tenemos que la temperatura de inicio de la reacción va disminuyendo. Esto nos podría indicar que el catalizador se hace más activo a medida que se va utilizando. Este mismo comportamiento lo refleja en su estudio Garetto y colaboradores ⁽²⁾ al cual atribuye este fenómeno de activación, en los catalizadores altamente dispersos.

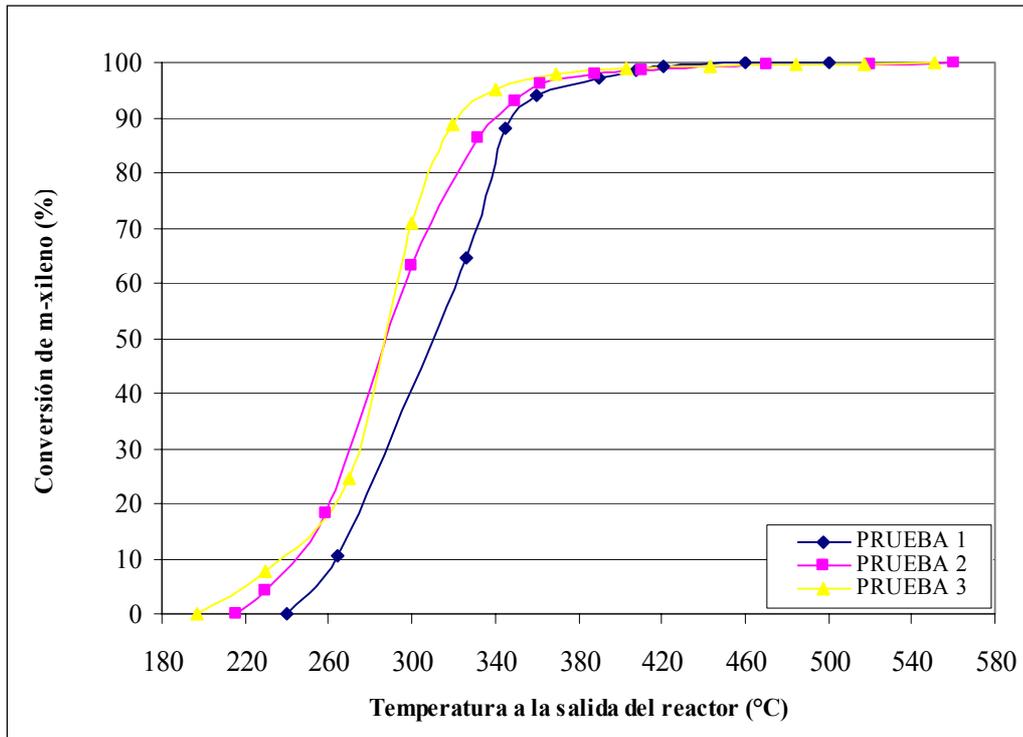


Figura 5.12 Conversión del m-xileno con un catalizador de paladio impregnado utilizando un soporte con dos capas de γ -alúmina.

La temperatura de inicio de la reacción se encuentra en el intervalo de 197-240°C. La temperatura de “light-off” para este catalizador oscila entre 286-310 °C, esta

temperatura se define en este tipo de catalizadores, como la temperatura a la cual la reacción a alcanzado el cincuenta por ciento (50%) de conversión. Finalmente se alcanzan conversiones del 100% en los tres casos en temperaturas de 460-470 °C

Para el catalizador 2CPdimp la reacción con el tolueno, nos muestra el mismo comportamiento que utilizando el m-xileno, tal como se muestra en la figura 5.13; en este caso tenemos que las temperaturas de inicio son superiores con respecto a la reacción de m-xileno. Obteniéndose temperaturas de inicio entre 215-256 °C y temperaturas de “light-off” de 300-372 °C. Alcanzando las máximas conversiones de 100% en un rango de temperatura de 451-613 °C.

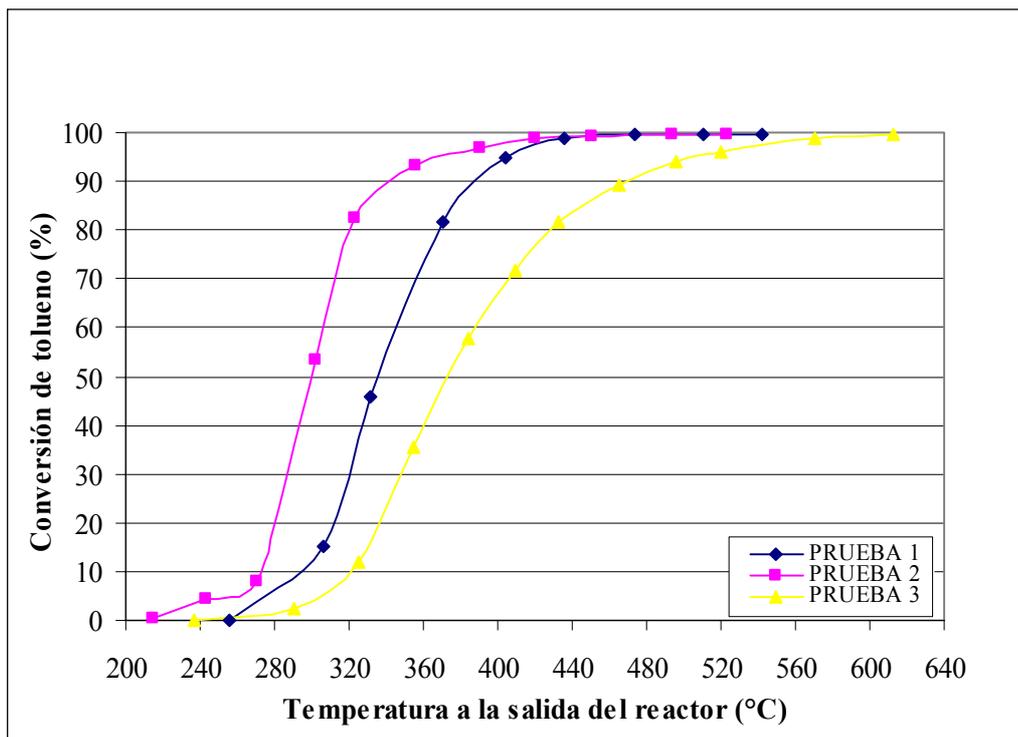


Figura 5.13 Conversión del tolueno con un catalizador de paladio impregnado utilizando un soporte con dos capas de γ -alúmina.

A pesar que el tolueno tiene una temperatura de ebullición inferior; la reacción utilizando este catalizador comienza a altas temperaturas entre 215-256 °C, lo que nos indica que a pesar de que existan centros activos, todavía haría falta más cantidad de estos para obtener resultados inferiores a los obtenidos.

5.8.2 Oxidación catalítica con catalizador dos capas de γ -alúmina impregnado paladio mediante técnica de rocío (2CPdrocío)

El comportamiento de la oxidación catalítica del m-xileno usando un catalizador impregnado de paladio por medio de la técnica de rocío soportado en dos capas de γ -alúmina por impregnación, se representa en el gráfico 5.14, donde se puede apreciar que la temperatura de inicio de la reacción se encuentra en un intervalo de 202-315 °C en las tres diferentes pruebas realizadas.

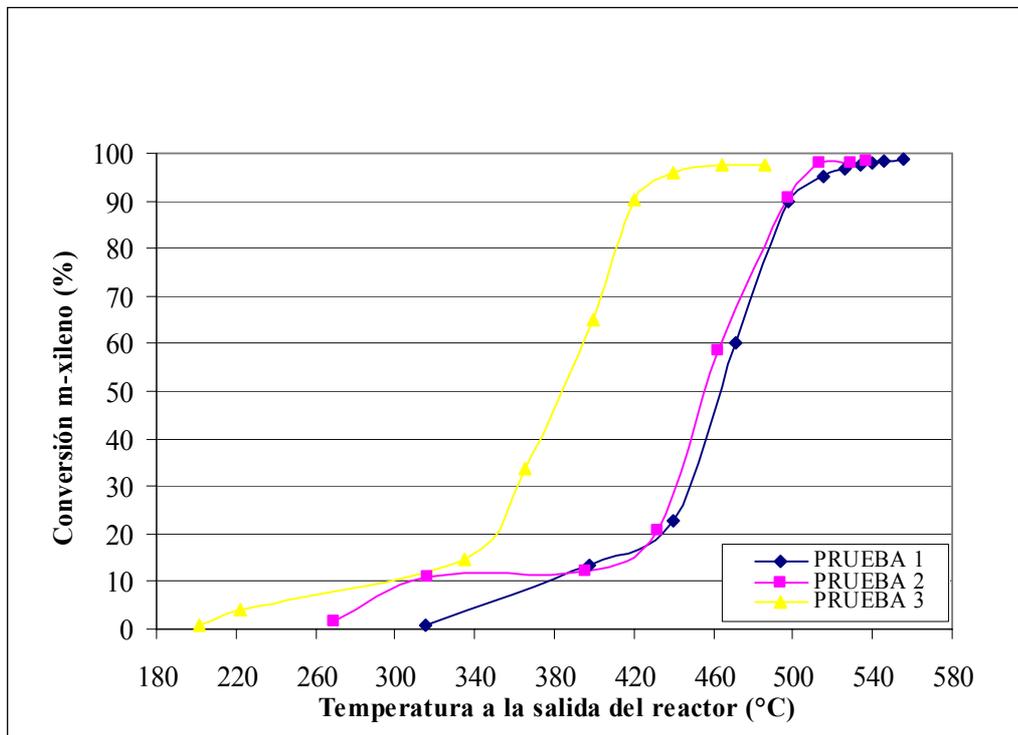


Figura 5.14 Conversión del m-xileno con un catalizador impregnado de paladio por medio de la técnica de rocío soportado en dos capas de γ -alúmina.

La temperatura de “light-off” esta entre 385-462 °C, temperaturas finales de reacción se encuentra en un rango de 464-555 °C para alcanzar conversiones de 97-98%.

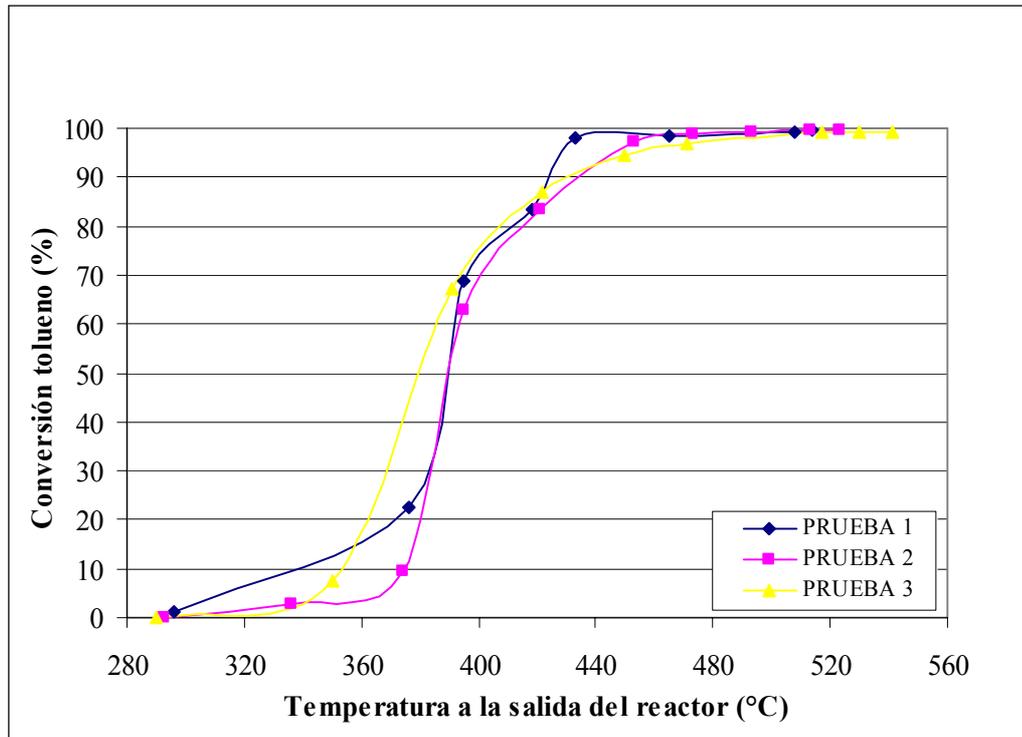


Figura 5.15 Conversión del tolueno con catalizador impregnado de paladio por medio de la técnica de rocío soportado en dos capas de γ -alúmina.

La reacción de conversión del tolueno con el catalizador impregnado de paladio por medio de la técnica de rocío, tiene temperaturas de inicio de 290-296 °C, temperaturas de “light-off” de 380-390 °C; encontrándose conversiones máximas de 99% desde 465 hasta 517 °C.

Si estudiamos la actividad del catalizador 2CPdrocío para el tolueno, este es más activo, presentando una temperatura de “light-off” de 380 °C. Además, logra las máximas conversiones a 465 °C. Con este catalizador, se necesita alcanzar temperaturas superiores de 99% para lograr conseguir conversiones completas.

Una vez analizado los catalizadores soportados en dos capas de γ -alúmina podemos decir que los métodos de impregnación y rocío en la aplicación del paladio se podrían considerar efectivos a nivel de evaluar la oxidación de los compuestos, debido a que ambos producen conversiones altas. A pesar, que se logran buenas conversiones hay que tomar en cuenta las temperaturas de “light-off”; observándose que estas son menores para la oxidación de los compuestos utilizando el catalizador de paladio por el método de impregnación.

5.8.3 Oxidación catalítica con catalizador cuatro capas de γ -alúmina impregnado paladio por impregnación (4CPdimpreg)

El siguiente estudio corresponde al catalizador soportado en una esponja de alúmina con cuatro capas de recubrimiento en γ -alúmina para la reacción de oxidación catalítica de los compuestos orgánicos m-xileno y tolueno.

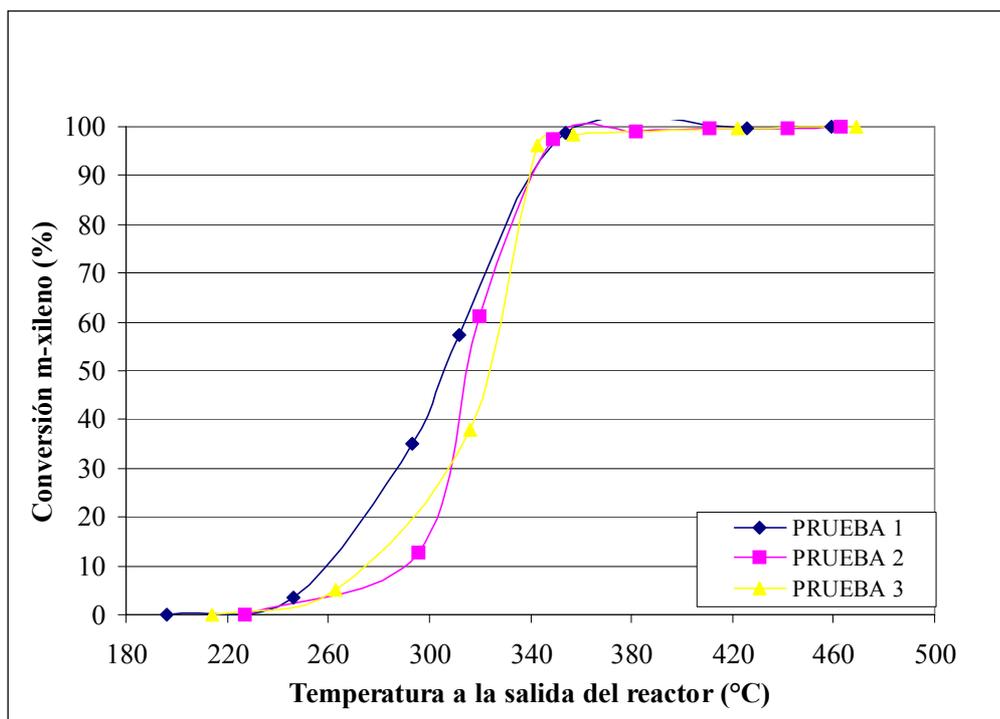


Figura 5.16 Conversión del m-xileno con catalizador de paladio por impregnación soportado en cuatro capas de γ -alúmina.

El catalizador soportado en cuatro capas de γ -alúmina para la reacción del m-xileno presenta un rango de temperaturas de inicio entre 196-227 °C, para de esta manera arrojar temperaturas de “light-off” de 305-325 °C y temperaturas finales de 382-422 °C con conversiones del 100% para todos los casos.

En la figura 5.17 tenemos representado la conversión del tolueno como compuesto orgánico volátil; en dicha figura podemos apreciar, que la reacción para este compuesto comienza a temperaturas entre 167-212 °C, temperaturas de “light-off” entre 269-345 °C y temperaturas finales de 438-443 °C para obtener conversiones del 100%.

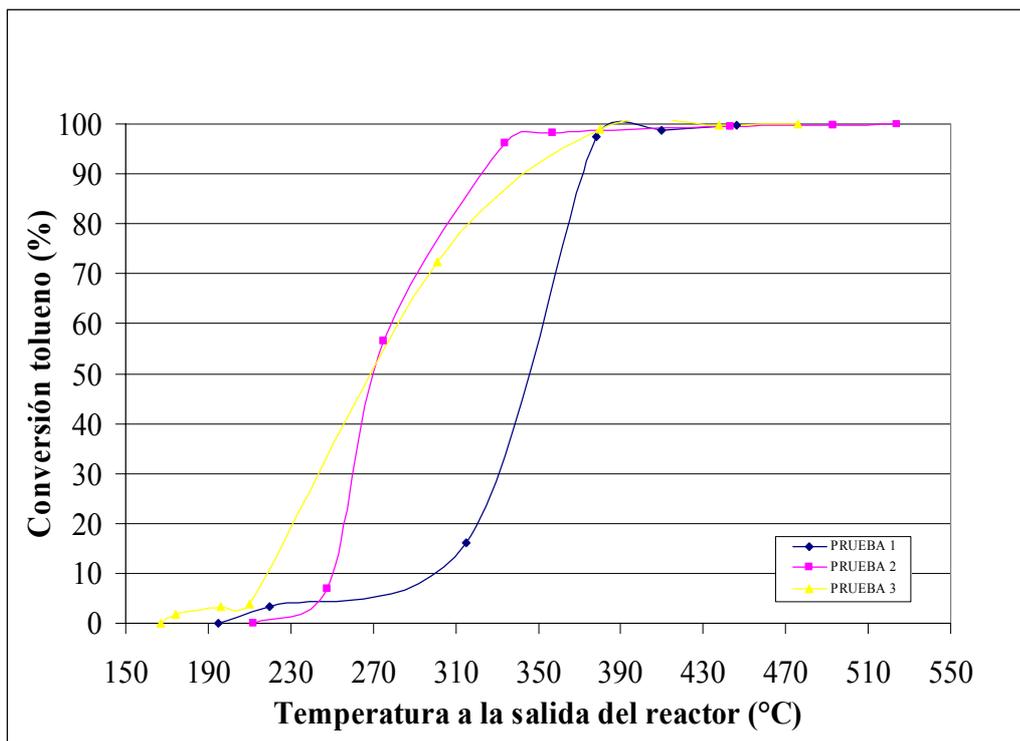


Figura 5.17 Conversión del tolueno con catalizador de paladio por impregnación soportado en cuatro capas de γ -alúmina.

Si comparamos el catalizador soportado en cuatro capas con γ -alúmina, podemos observar que es más activo, debido a que la reacción comienza a temperaturas inferiores que las obtenidas con el catalizador soportado en dos capas. Además, las temperaturas de “light-off” obtenidas para este catalizador son menores que para el catalizador soportado en dos capas. Esto se debe a que el catalizador con cuatro capas tiene mayor área superficial, lo cual podría implicar una mayor cantidad de centros activos de paladio.

5.8.4 Oxidación catalítica con catalizador cuatro capas de γ -alúmina impregnado paladio por rocío (4CPdrocío)

La figura 5.18; donde se muestra el comportamiento de la conversión del m-xileno con un catalizador soportado en cuatro capas impregnado con paladio por medio de la técnica de rocío, se observa que las temperaturas de inicio de la reacción está comprendida entre 192-243 °C.

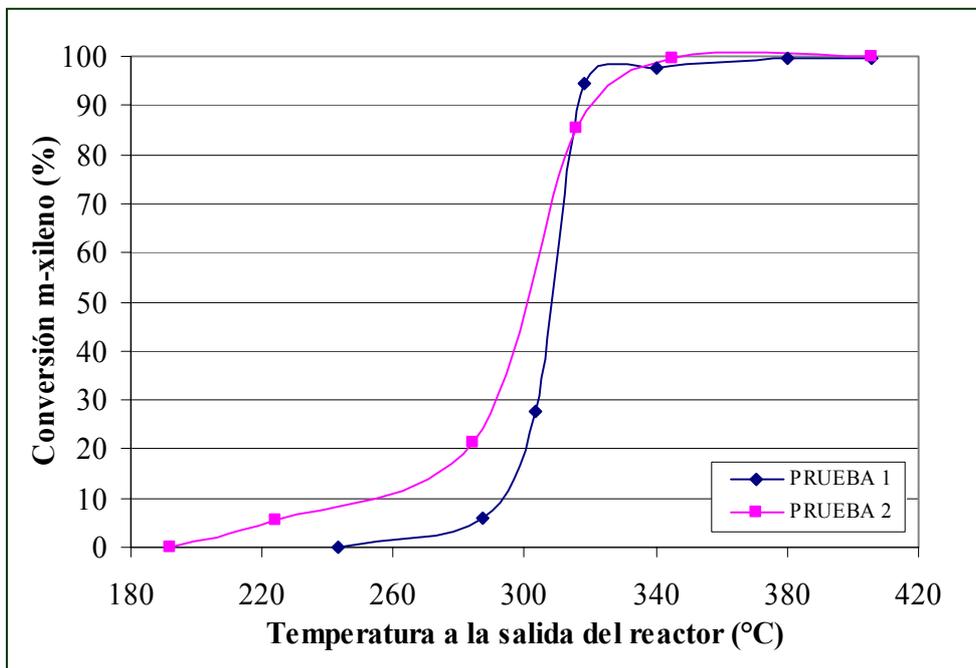


Figura 5.18 Conversión del m-xileno con catalizador impregnado con paladio por medio de la técnica de rocío soportado en cuatro capas de γ -alúmina.

En el transcurso de la reacción, tenemos que en un 50% de conversión se obtienen como temperaturas de “light-off” de 300-309 °C. Observándose a la temperatura de 380 °C, las máximas conversiones de 100%. Con estos datos, podemos resaltar que la reacción de oxidación del m-xileno es completa en un rango de temperaturas de trabajo desde 192 hasta 380 °C.

La conversión del tolueno con el catalizador 4CPdrocío tiene temperaturas iniciales de 200-222 °C, temperaturas de “light-off” de 302-308 °C para alcanzar conversiones del 100% a una temperatura de 411 °C, como se observa en la figura 5.19

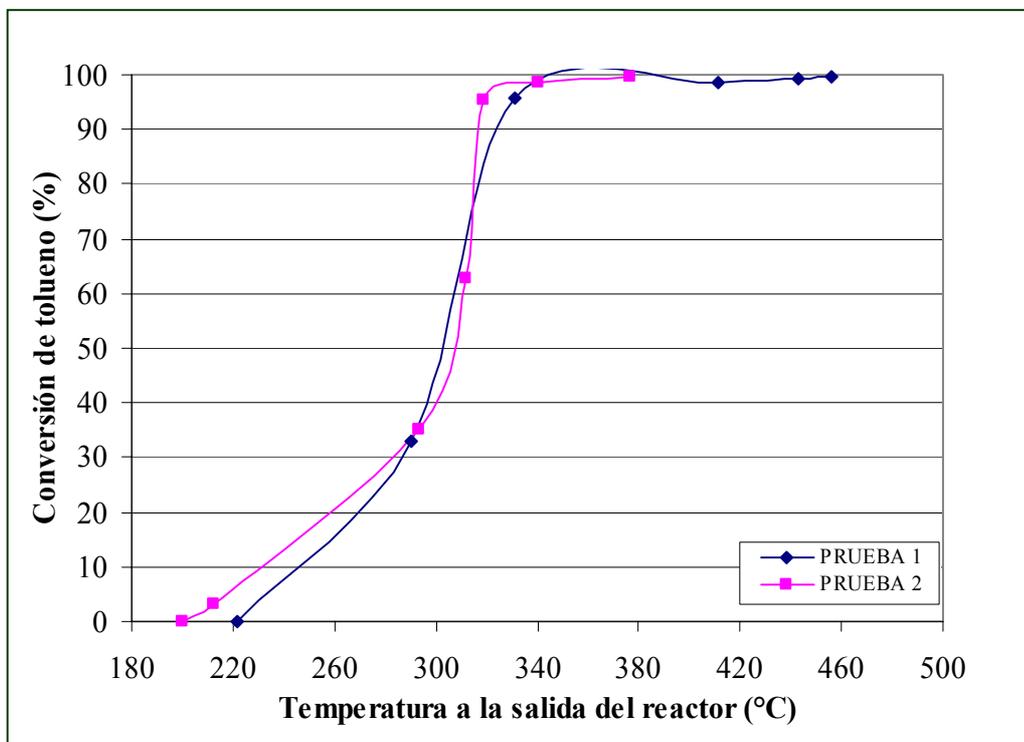


Figura 5.19 Conversión del tolueno con catalizador impregnado con paladio por medio de la técnica de rocío soportado en cuatro capas de γ -alúmina.

En este caso con el soporte de cuatro capas se presentan mayores actividades, debido a que las temperaturas de “light-off” son menores; en general, los presentados por el catalizador con dos capas de γ -alúmina. Este comportamiento se justifica, puesto que

el catalizador preparado con cuatro capas de γ -alúmina presenta una mayor superficie específica, lo cual hace que se incremente la actividad de este catalizador como lo menciona en su libro Blanco ⁽⁵⁾. Esto se valida con el hecho, de que el área superficial de los soportes tratados con cuatro capas de γ -alúmina fueron los de mayor área superficial de los soportes tratados con dos capas de γ -alúmina, valores obtenidos a través del método BET mostrados en la tabla 5.2 y 5.3.

Para la figura 5.20, se presentan los resultados obtenidos una vez realizadas las reacciones de oxidación catalítica para el m-xileno, observándose un comportamiento similar en los catalizadores 2CPdimp, 4CPdimp y 4CPdrocío, donde sus temperaturas iniciales de reacción son 197 °C para 2CPdimp, 196 °C para 4CPdimp y 192 °C para 4CPdrocío. Con los tres catalizadores se alcanzan conversiones iguales o superiores a 99%, a temperaturas de salida del reactor de 443 °C, 426 °C y 406 °C para 2CPdimp, 4CPdimp y 4CPdrocío respectivamente.

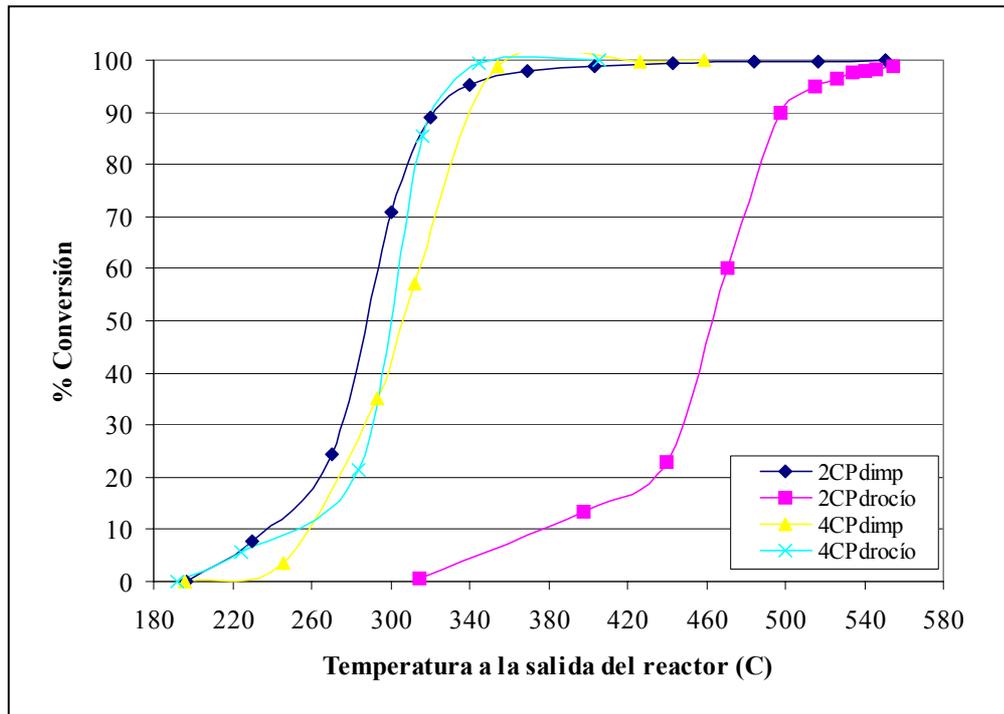


Figura 5.20 Conversión del m-xileno con diferentes catalizadores

Con el catalizador 2CPdrocío se tiene que la temperatura de inicio de reacción es de 315 °C, conversión máxima de 98% a una temperatura de 555 °C.

El comportamiento del catalizador 2CPdrocío es diferente al de los tres anteriores, por presentar la temperatura de inicio de reacción por encima de 315 °C; mientras que los otros tres catalizadores comienzan a reaccionar a temperaturas cercanas a 190 °C

Con respecto a la actividad de los catalizadores; 2CPdimp, es el más activo por tener la temperatura de “light-off” de 288 °C. Esta temperatura es menor que las obtenidas en la misma reacción con los demás catalizadores.

A continuación se presenta en la figura 5.21 la conversión de los catalizadores utilizados en este trabajo de investigación, utilizando como compuesto orgánico volátil al tolueno. Aquí podemos apreciar que el catalizador 2CPdrocío, mantiene el mismo comportamiento explicado anteriormente con el m-xileno.

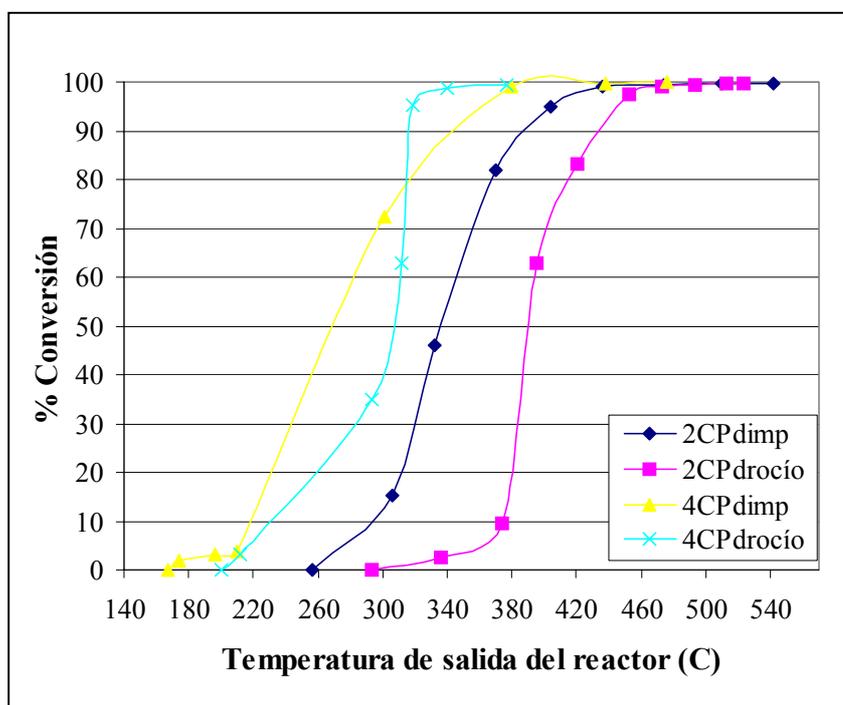


Figura 5.21 Conversión del tolueno con diferentes catalizadores

El catalizador 4CPdimp es el más activo, observándose que su temperatura de “light-off” es de 269 °C para alcanzar una conversión del cincuenta por ciento (50%) en este punto.

Sin embargo, el catalizador 4CPdroció alcanza su conversión máxima de 99,5 % a una temperatura final de 377 °C, a pesar que su temperatura de “light-off” es superior a 269 °C se considera que es altamente activo; debido a que logra la más alta conversión en una temperatura inferior de 476 °C.

En el caso de los catalizadores con dos y cuatro capas de γ -alúmina; se podría decir que no influye el método de deposición del paladio, ya sea por vía de impregnación o rocío; debido a que sus comportamientos son similares y se logran temperaturas adecuadas para la oxidación del compuesto. Como se ha demostrado a través de este Trabajo Especial de Grado los mejores soportes son los que tienen mayor número de capas de γ -alúmina, lo cual podría sugerir que al presentar el soporte mayor superficie específica, la impregnación del paladio es más efectiva y por lo tanto se obtienen mayor cantidad de centros activos.

5.8.5 Oxidación catalítica con catalizador másico

En la figura 5.22 tenemos la representación del comportamiento del catalizador másico para el m-xileno y el tolueno como compuestos orgánicos volátiles. Se puede observar que la temperatura de inicio de reacción es 207 °C para el m-xileno y 154 °C para el tolueno. Las conversiones máximas de 100% se alcanzan a 521 °C y 477 °C respectivamente.

Mediante el catalizador másico, se obtienen temperaturas de “light-off” de 326 °C para el m-xileno y 302 °C para el tolueno; observándose que el catalizador es más activo con el tolueno por obtener temperaturas más bajas.

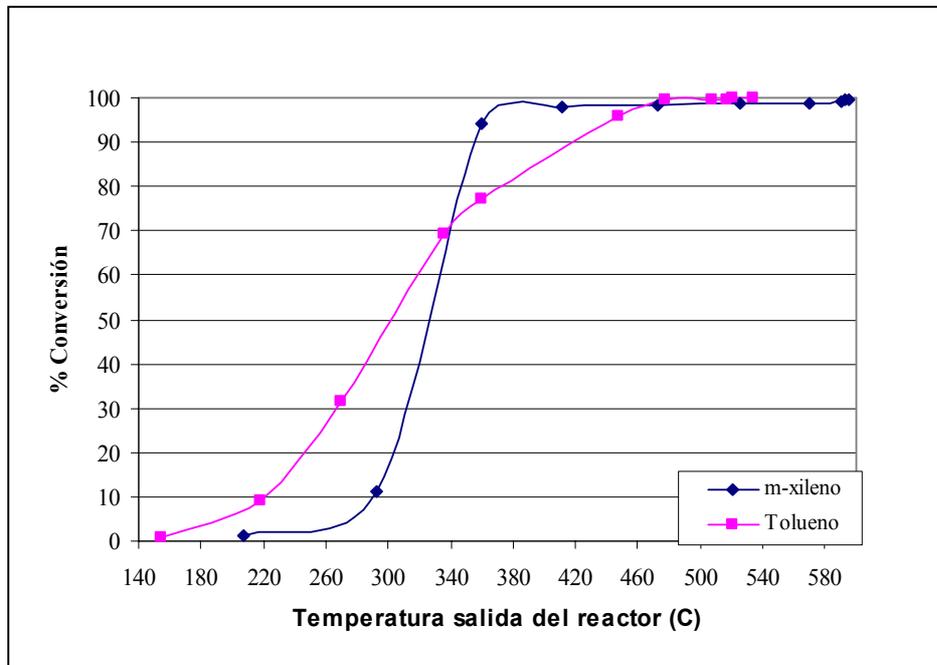


Figura 5.22. Conversión del m-xileno y tolueno con catalizador másico

Vale la pena destacar que el método de preparación del catalizador tipo másico es mucho más fácil que los catalizadores preparados con varias capas de γ -alúmina. Debido a que la sal de Paladio precursora de la fase activa, se mezcla con los precursores del soporte en una etapa previa al proceso de compactación; de tal

manera que se puede sugerir, utilizar este tipo de catalizador en vez de los preparados con varias capas, ya que sus resultados finales son similares a los obtenidos por los catalizadores incorporados tipo impregnado.

Para establecer comparaciones entre la actividad de los catalizadores utilizados en este trabajo de investigación y en el Trabajo Especial de Grado de Morales y colaboradores ⁽²⁰⁾, se presenta en la tabla 5.11 las temperaturas de inicio, “light-off” y máximas conversiones, alcanzadas para cada uno de ellos en la oxidación catalítica de m-xileno y tolueno.

Tabla 5.11 Comparación de la actividad de los catalizadores estructurados

Compuesto	Catalizador	T _{inicio} (°C)	T _{light-off} (°C)	Máxima conversión	
				Porcentaje	T _{máx} (°C)
m-xileno	2CPdimp	197	288	99	443
	2CPdroció	315	458	99	555
	4CPdimp	196	306	100	426
	4CPdroció	192	301	99	345
	Másico	207	326	100	473
	1CPdimp (*)	149	350	99	580
	2CPdimp (*)	160	260	100	583
Tolueno	2CPdimp	256	335	100	438
	2CPdroció	293	389	100	476
	4CPdimp	167	269	100	438
	4CPdroció	200	308	100	377
	Másico	154	302	100	477
	1CPdimp (*)	235	475	100	719
	2CPdimp (*)	219	375	100	588

(*) Valores encontrados por Morales y colaboradores.

En dicha tabla se puede apreciar que los catalizadores que presentaron la mayor actividad, en este trabajo de investigación, fueron los impregnados con paladio, teniendo como soporte dos y cuatro capas de γ -alúmina. Esto se evidencia a través de sus menores valores de temperatura de “light-off”. Manteniendo este criterio, el orden en actividad para el m-xileno es 2CPdimp, 4CProcío, 4CPdimp, másico y 2CPdrocío. Por otro lado, las temperaturas de “light-off”, alcanzadas por todos los catalizadores, fueron menores en la oxidación catalítica del m-xileno en comparación con el tolueno. Para este último compuesto el orden en actividad de los catalizadores fue 4CPdimp, másico, 4CProcío, 2CPdimp y 2CPdrocío. Observándose en ambos casos que 2CPdrocío no fue altamente activo.

Comparando los valores de temperatura antes señalados con los obtenidos por Morales y colaboradores ⁽²⁰⁾; se puede decir, que en este trabajo de investigación se alcanzaron mejoras en la actividad de los catalizadores con soportes de cuatro capas de γ -alúmina y con el catalizador de tipo másico, ya que presentaron menores temperaturas de “light-off” y máximas conversiones.

Analizando los valores de conversión obtenidos en la oxidación catalítica de m-xileno y tolueno, se puede observar que independientemente del tipo de COVs utilizado, se alcanzaron conversiones superiores al 99% para todos los catalizadores utilizados en estas reacciones, tanto en este trabajo de investigación como en Morales y colaboradores ⁽²⁰⁾. Lo cual indica que los catalizadores utilizados no presentan afinidad alguna hacia un tipo de COVs.

5.9 Evaluación de la selectividad y estabilidad de los catalizadores

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, para cada uno de los compuestos orgánicos volátiles, y los catalizadores con 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 CO₂. 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.

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.

CONCLUSIONES

- ✓ El lodo con cincuenta y dos por ciento en alúmina permitió un buen recubrimiento de las estructuras monolíticas, por presentar mayor área superficial de estas, con valores de 14 a 46 m²/g ±10
- ✓ La técnica de inmersión para el incremento de la superficie específica de los soportes estructurados es la más efectiva, debido a que se logran valores de área superficial de 23 a 46 m²/g ±10 con la aplicación de una a cuatro capas de γ -alúmina.
- ✓ La técnica de rocío para el incremento del área superficial no es confiable, porque los valores de área superficial son aleatorios en referencia al número de capas rociadas de γ -alúmina, dando valores inferiores a 46 m²/g ±10 .
- ✓ Se comprobó que la técnica de soplado de las estructuras no es uniforme.
- ✓ El deposito de γ -alúmina en las estructuras monolíticas produjo un aumento en el volumen de poro con valores superiores 6 mL en comparación con la esponja sin recubrimiento de 3 mL.
- ✓ El catalizador de tipo másico obtuvo una gran dispersión del paladio, por presentar un valor de 0,35% en peso de paladio, por análisis químico.
- ✓ Los catalizadores estudiados alcanzaron conversiones superiores del 99% en la reacción de oxidación catalítica a temperaturas máximas de 377-595 °C.

- ✓ Los catalizadores con cuatro capas de γ -alúmina obtuvieron temperaturas de “light-off” inferiores de 301-306 °C para el m-xileno y 269-308 °C para el tolueno.
- ✓ El catalizador 2CPdroció fue el menos activo entre los catalizadores estudiados, presentando temperatura de inicio de reacción de 315 °C, temperatura de “light-off” de 458 °C para la reacción con tolueno como compuesto orgánico volátil.
- ✓ Las temperaturas finales de reacción con tolueno como COVs, fueron las más bajas en el estudio de la oxidación catalítica obteniéndose valores de temperatura a partir de 377 °C hasta 477 °C.
- ✓ Se observó una combustión completa en la oxidación catalítica de los dos compuestos orgánicos volátiles utilizados, ya que al analizar los gases de salida hay una marcada presencia de CO₂.
- ✓ Los catalizadores empleados son altamente activos, ya que se utilizaron por un largo periodo de tiempo y no se observó desactivación alguna.

RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda implantar un sistema de soplado donde el flujo de aire sea constante y seco, para asegurar un secado uniforme sobre las estructuras monolíticas.
- ✓ Perfeccionar la técnica de rocío para el incremento de la superficie específica de los soportes estructurados.
- ✓ Realizar XPS en la caracterización de los catalizadores con el propósito de determinar con exactitud la dispersión y tamaño de partícula del agente activo en los soportes.
- ✓ Como estos catalizadores están orientados a ser utilizados como filtros catalíticos, es recomendable evaluar su actividad catalítica ante la presencia de mezclas gaseosas cuyos contenidos sean similares a los efluentes de las industrias químicas.
- ✓ Incluir sustancias contaminantes, de manera controlada, en la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles, con el fin de evaluar la sensibilidad de los catalizadores al envenenamiento.
- ✓ Se recomienda utilizar una concentración del compuesto orgánico más baja para lograr obtener puntos más precisos en las curvas experimentales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROSA BRUSSIN Marcos. **Procesos para reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV)**. Ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED) (37-42). 2001
2. GARETTO Teresita y Carlos R Apesteguia. **Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles**. Ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED) (49-59). 2001.
3. http://www.conama.cl/rm/568/articles-1194_fuentes_covs.gif
4. <http://www.lenntech.com/espanol/adsorcion-carbon-activado.htm>
5. Blanco y Linarte, “Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales”.1976
6. <http://www.uhu.es/pedro.perez/web%20catalizadores/apuntes/1>
7. AVILA Pedro, Mario Montes, Eduardo E. Miro **Monolithic reactors for environmental applications A review on preparation technologies**. Chemical Enginnering Journal (1-26). 2005.
8. BURGOS Nerea, **Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) con monolitos metálicos**, Tesis Doctoral. Facultad de Química de San Sebastián- España, UPV-EHU. 2001.
9. AL BADAIRY H and G.J. Tatlock. **The oxidation of thin foils of FeCrAl(Re) alloys in moist air**, Materials science and Engineering, Department of Engineering, University of Liverpool, Liverpool L 69 3GH,UK. 2000

10. GONZALEZ, Orlando **Síntesis, Caracterización y aplicaciones en reacciones de oxidación de catalizadores en forma de polvo, extruídos y estructurados a base de Co-Ni soportados sobre una silica mesoporosa.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. 2005
11. BURGOS Nerea, Maria Paulis y Mario Montes. **Dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos.** Ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED) (189-194). 2001
12. AVILA, Pedro **Utilización de catalizadores monolíticos en procesos de descontaminación ambiental.** Ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED) (173-178). 2001.
13. CYBULSKY and J.A. Moulin, Cat. Rev Sci. Eng. 36. 1994.
14. Catalytic Coating & Materials, DieselNet Technology guide. 2002
<http://www.dieselnet.com/tg.htinlftcat>
15. RAN, R., G. Xiong and W. Yang, J. Mater chem., (1854-1859) 2002.
16. SHANKE, D.,E. Bergene, A. Holmen, US Pat. 2001.
17. ADDIEGO W. P, W. Liu, T. Boger, Catal. Today, 69. 2001
18. GRECA M., Moraes G. y Segadaes A. Applied Catálisis A: General. 216,267.2001

19. BASTIDAS G. y Negrón E. **Eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponjas de alumina impregnados con platino y paladio** Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. 2004
20. MORALES R. y Romero D. **Estudio del incremento del área superficial en catalizadores estructurados a base de esponja de alumina impregnados con platino, paladio y óxidos de plata, para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles** Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. 2005
21. VASSO BLACHOU, Diogenia Goula y Constantine Philippopoulos. **Wet milling of alumina and preparation of slurry for monolithic structures impregnation** Chemical Engineering Journal. 31 (1), (364-369) 1992.

APENDICES

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:

$$\log P^V = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad [A.1]$$

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

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 A.1

Tabla A1: Límites de explosividad de algunos COVs ⁽²¹⁾

Materias	Peso Molecular	Peso Específico (Kg/m ³)	Límites de Explosividad		Máxima Concentración MAC	
			Porcentaje % en volumen		ppm	mg/m ³
			Inferior LIE	Superior LSE		
Tolueno	93,12	0,866	1,27	6,75	100	375
Xileno	106,16	0,881	1,0	6,00	100	435

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.

A partir de las presiones de vapor calculadas para los dos compuestos orgánicos volátiles utilizados, a las temperaturas de operación, se determinaron las fracciones vaporizadas mediante la ecuación A.2.

$$y = \frac{P^V}{P} \quad [A.2]$$

Tabla A.1: Fracciones vaporizadas de los COVs

Compuesto	T _{operación} (°C)	P ^V _{COVs} (mmHg)	Y _{COVs}
Tolueno	-10	3,427	0,005
m-Xileno	24	6,232	0,009

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 ⁽²³⁾:

$$P_{total} = \sum P_p \quad [A.3]$$

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

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:

$$Y_{COVs} + Y_{aire} = 1 \quad [A.4]$$

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⁽²³⁾

$$PV = nRT \quad [A.5]$$

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

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.

$$Y_{aire} = \frac{n_{aire}}{n_{mezcla}} \quad [A.6]$$

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

Para el tolueno el flujo molar es:

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

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

Carga de γ -alúmina

Mediante la ecuación A.7 se realizó el cálculo la cantidad depositada de γ -alúmina en los diferentes monolitos por la aplicación de las diferentes capas.

$$C_{dep} = M_{2i} - M_{1i} \quad [A.7]$$

donde:

C_{dep} : cantidad depositada de γ -alúmina (g)

M_{1i} : masa del monolito impregnado con γ -alúmina (g).

M_{2i} : masa inicial del monolito (g).

Ejemplo para la estructura monolítica con cuatro capas inmersión.

M_{1i} : 2,1535 g.

M_{2i} : 2,8618 g.

$$C_{dep} = (2,8618 - 2,1535) \text{ g}$$

$$C_{dep} = 0,7083 \text{ g}$$

Una vez calculada la cantidad depositada, se determinó el porcentaje depositado para cada una de las estructuras monolíticas.

$$\%Depositado = \left(\frac{C_{dep}}{M_{1i}} \right) \times 100 \quad [A.8]$$

$$\%Depositado = \left(\frac{0,7083 \text{ g}}{2,1535 \text{ g}} \right) \times 100$$

$$\%Depositado = 32,89$$

Adherencia

El cálculo para la prueba de adherencia, está relacionado con la cantidad de capa de γ -alúmina desprendida de la estructura monolítica luego de haber sido sometida a la técnica de ultrasonido.

Para ello se utilizó la ecuación A.9

$$Cd = M_{i2i} - P_{fm} \quad [A.9]$$

donde:

Cd: cantidad desprendida de γ -alúmina (g).

M_{2i} : peso inicial monolito (g).

P_{fm} : peso final monolito luego del tratamiento (g).

Ejemplo de modelo de cálculo para el monolito de cuatro capas por inmersión con el lodo de composición 52% en γ -alúmina.

M_{i2i} 2,8618 g.

P_{im} : 2,8131 g.

$$Cd = 2,8618g - 2,8131g$$

$$Cd = 0,6596g$$

Calculada la cantidad desprendida se halló el porcentaje de adherencia.

$$\%Adherencia = \left(\frac{Cd}{C_{dep}} \right) \times 100 \quad [A.10]$$

$$\%Adherencia = \left(\frac{0,6596g}{0,7083g} \right) \times 100$$

$$\%Adherencia = 93$$

Volumen de poro y densidad

El cálculo de volumen de poro se realizó por medio de la ecuación A.11. A continuación se presenta el modelo de cálculo tipo.

$$Vp = Vmr - Vm \quad [A.11]$$

donde:

Vp: volumen de poro del monolito (mL).

Vmr: volumen desplazado por el monolito recubierto (mL).

Vm: volumen desplazado por el monolito sin recubrimiento (mL).

Ejemplo del cálculo utilizando los datos para el monolito de cuatro capas recubierto por el lodo de composición 51,76% en γ -alúmina.

V_{mr} : 2 mL

V_m : 7 mL

$$V_p = (7 - 2)mL = 5mL$$

Para el cálculo de las densidades aparentes y reales se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\rho_{real} = \frac{m_i}{V_{mr}}$$

$$\rho_{aparente} = \frac{m_i}{V_m}$$

Para una masa inicial (m_i) de 2,1535 g. el cálculo de las densidades resulta:

$$\rho_{real} = \frac{2,1535g}{2mL} = 1,0767g/mL$$

$$\rho_{real} = \frac{2,1535g}{7mL} = 0,3076g/mL$$

Conversión de los compuestos orgánicos volátiles COVs

A continuación se presenta un modelo de cálculo de la conversión del m-xileno utilizando el catalizador dos capas paladio impregnado (2CPdimp). Para ello se utilizará la ecuación 4.2

Condiciones:

Temperatura de salida del reactor: 345 °C

Área inicial del COVs (base): 18586

Área final del COVs: 2249

Utilizando la ecuación (4.1), se calcula la conversión del m-xileno:

$$\%Conversión = \left(\frac{18586 - 2249}{18586} \right) \times 100$$

$$\%Conversión = 87,9$$

Factor de respuesta del cromatógrafo ⁽²⁶⁾

Tabla A.3: Factores de respuesta

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

