

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
(COVS) MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES
ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJA DE ALÚMINA
IMPREGNADOS CON ÓXIDOS METÁLICOS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Buzzi B. Carlo A.,
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, junio 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS) MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJA DE ALÚMINA IMPREGNADOS CON ÓXIDOS METÁLICOS

TUTORES: Dr. Luis García
MSc. Olga Martínez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Buzzi B. Carlo A.,
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, junio 2005

Caracas, Junio de 2005

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Carlo A. Buzzi B., titulado:

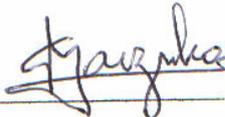
“Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina impregnados con óxidos metálicos”

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.



Dr. Eduardo Lujano

Jurado



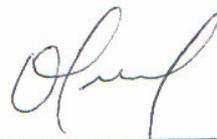
Dr. Samir Marzuka

Jurado



Dr. Luis García

Tutor



MSc. Olga Martínez

Tutor

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, por haberme formado como profesional integral.

A la Escuela de Ingeniería Química por haber sido mi segundo hogar, brindándome todos los conocimientos necesarios para mi formación como Ingeniero Químico.

A mi familia, novia y amigos por todo el apoyo prestado durante toda mi carrera.

A Olga Martínez, por todo el cariño y dedicación que ofreciste a lo largo de esta experiencia, fue maravilloso haber compartido contigo todos estos meses de trabajo, eres una amiga muy especial.

A Luis García, por haber tenido la disposición de ayudarme en la realización de este Trabajo Especial de Grado, a pesar de sus múltiples responsabilidades, muchas gracias por haber colaborado en la culminación de mi carrera y ofrecerme su mano amiga.

A la Ing. Emily Negrón y la Ing. Geicy Bastidas por todo el apoyo y colaboración prestada en la realización de mi tesis, mil gracias por su disposición a ayudarme.

A mis amigos y compañeros de trabajo la Ing. Daniela Romero e Ing. Ramón (Kike) Morales por compartir todos estos meses de trabajo y risas, mil gracias.

A la Ing. Marisabel Orta y la Ing. Amelia Martín por todos los buenos momentos compartidos y por toda su colaboración prestada.

Al amigo y futuro colega Enrique Figueroa (kike 2), por toda su colaboración, amistad y buenos momentos vividos en el laboratorio.

Al Ing. Marcos Colmenares por toda la colaboración prestada en la realización de este Trabajo Especial de Grado, eres un buen amigo.

A Iraida, por toda tu disposición a colaborar, brindando un trato especial, gracias por tus ánimos y consejos.

A los profesores Marcos Rosa, Eduardo Lujano y Samir Marzuka por todas sus sugerencias y enseñanzas, las cuales permitieron mejorar la calidad de este trabajo.

Al profesor Luis Melo y su equipo de trabajo en la Dirección de Postgrado por haber facilitado la Auleta de Postgrado para la presentación de nuestro Trabajo Especial de Grado.

Al profesor José Sorrentino por facilitar el equipo de ultrasonido.

Al Sr. Armando, del Laboratorio de Operaciones Unitarias, por haber realizado el reactor de acero inoxidable, muchas gracias por su disposición a ayudar y calidad de servicio.

Al pasante Freddy Oropeza, del Laboratorio de Caracterización de Muestras Policristalinas, Facultad de Ciencias, por haber realizado las pruebas de área superficial y explicar el funcionamiento del equipo utilizado.

A la técnico Yumaiti Ortega, del Laboratorio de Separaciones Mecánicas, por realizar las pruebas de microscopía óptica.

Al Lic. Gustavo Pérez y al Lic. Freddy Angulo, del Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, por realizar el análisis químico a los catalizadores.

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

A la Ing. Gelin Mejía y al técnico Samuel García por toda la colaboración prestada en la realización de las pruebas de microscopía electrónica de barrido.

A la Lic. Leudith Figuera por todo el interés mostrado en la culminación de este trabajo y por su ayuda en las palabras clave del sumario, muchas gracias por ser tan amiga.

A Miguel Dell’Uomini por su colaboración y amistad en el transcurso de la estadía en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica.

A todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron con la realización de este Trabajo Especial de Grado, muchas gracias.

Buzzi B, Carlo A.

**ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
(COV's) MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES
ESTRUCTURADOS A BASE DE ESPONJA DE ALÚMINA
IMPREGNADOS CON ÓXIDOS METÁLICOS**

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

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

Escuela de Ingeniería Química. Año 2005, 72p.

Palabras clave: medio ambiente, catalizadores estructurados,
COV's, óxidos metálicos, platino.

Resumen. Desde el descubrimiento del petróleo, este y sus derivados se convirtieron en la energía que mueve al mundo gracias a sus menores costos de producción, así como a su fácil manejo y almacenaje. Sin embargo, los combustibles fósiles se caracterizan por ser combustibles sucios, traducándose en una creciente contaminación ambiental, dando como resultado que en las últimas décadas la humanidad le preste mayor atención a los daños producidos por estos combustibles al ambiente, formándose así gran cantidad de organizaciones sociales y gubernamentales que se han dado la tarea de proveer regulaciones que permitan la utilización de combustibles fósiles de una forma más eficiente y limpia.

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

En este trabajo se plantea la producción de filtros catalíticos estructurados de esponja de alúmina e impregnados con óxidos metálicos, que permitan la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles, estudiando su actividad, selectividad y estabilidad en la remoción de estos compuestos, con un menor costo a los ya conocidos catalizadores impregnados con metales nobles.

Para lograr este objetivo, se prepararon seis catalizadores, cada uno con aproximadamente 0,16 % en peso del correspondiente óxido metálico y de las combinaciones de óxidos de cobalto-molibdeno, así como níquel-platino en esponjas de α -alúmina recubiertas con una capa γ -alúmina preparada mediante la mezcla de 50 % de polvo de γ -alúmina, 40 % de agua y 10 % de ácido clorhídrico concentrado. Estos catalizadores fueron utilizados en las reacciones de oxidación catalítica de dos tipos de compuestos orgánicos volátiles: aromáticos y oxigenados, trabajando con m-xileno y tolueno.

En general, la incorporación de la capa de γ -alúmina sobre la esponja de α -alúmina incrementó el área superficial del soporte de menos de 10 m²/g a 59 m²/g. Los catalizadores impregnados con óxidos metálicos permiten alcanzar conversiones entre 95 y 100 % en la oxidación catalítica de m-xileno en un rango de temperaturas entre 740 y 776 °C, por su parte la reacción con tolueno la conversiones obtenidas se encontraron entre 53 y 99 % en un rango de temperaturas entre 596 y 915 °C. 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.

Finalmente la actividad de los catalizadores en la reacción de m-xileno y tolueno obedeció la siguiente tendencia Ni-Pt > MoO > Co₃O₄-MoO > Co₃O₄ > MnO > NiO y Ni-Pt > Co₃O₄-MoO > MnO > Co₃O₄ > NiO > MoO respectivamente.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 General	3
1.2.2 Específicos	3
CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Compuestos orgánicos volátiles (COV's)	4
2.1.1 Métodos de eliminación de compuestos orgánicos volátiles	5
2.2 Catálisis	7
2.2.1 Catálisis heterogénea	8
2.2.1.a. La fase activa	9
2.2.1.b. El soporte	12
2.2.1.c. El promotor	14
2.2.2 Adsorción	14
2.2.3 Elaboración del catalizador	16
2.2.4 Caracterización de los catalizadores	18
2.3 Características de los catalizadores utilizados en la oxidación catalítica	19
2.3.1 Clasificación de los catalizadores	20
2.4 Desactivación de los catalizadores	21
2.5 Soportes estructurados	22
2.5.1 Materiales utilizados en la preparación de monolitos	23
2.5.2 Distribución de las fases activas	24
2.5.3 Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas	24
2.5.4 Geometría y dimensiones externas	25
2.5.5 Propiedades de los catalizadores monolíticos	25
2.6 Límites de explosividad	26

2.7 Antecedentes	28
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA	30
3.1 Puesta a punto del equipo	30
3.2 Preparación del catalizador	31
3.2.1 Soporte	31
3.3 Oxidación catalítica	34
3.3.1 Descripción del proceso	34
3.3.2 Compuestos a utilizar	37
3.3.3 Ensayo en blanco	37
3.3.4 Efecto de la temperatura en la oxidación catalítica	37
3.4 Caracterización de los catalizadores	38
3.4.1 Microscopía óptica	38
3.4.2 Análisis químico	39
3.4.3 Área superficial específica BET	39
3.4.4 Volumen de poro	40
3.4.5 Densidad del monolito	41
3.4.6 Carga de γ -alúmina en la estructura monolítica	41
3.4.7 Adherencia	42
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES DE RESULTADOS	43
4.1 Modificación de la superficie específica	43
4.2 Ensayo en blanco	44
4.3 γ -alúmina depositada	44
4.4 Volumen de poro y densidad	46
4.5 Adherencia	46
4.6 Análisis químico	48
4.7 Microscopía óptica	49
4.8 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	51
4.9 Evaluación de la actividad catalítica	52

CONCLUSIONES	63
RECOMENDACIONES	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
APÉNDICES	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Principales fuentes generadoras de COV's	5
Figura 2.2	Actividad catalítica (en términos de temperatura requerida para el 80 % de conversión) de óxidos metálicos de periodo cuatro en la oxidación completa de: 1, pentano; 2, 2-penteno; 3, 1-peteno; 4, 2-metilbutano; 5, hexano; 6, 2,3-dimetilbutano; 7, ciclohexano; 8, benceno	11
Figura 2.3	Límites de explosividad de la acetona	26
Figura 3.1	Equipo utilizado en la oxidación catalítica de COV's	30
Figura 3.2	Rampa de calcinación de la capa de γ -alúmina	32
Figura 3.3	Rampa de calcinación para los catalizadores de óxidos metálicos ..	33
Figura 3.4	Rampa de calcinación y reducción para el catalizador impregnado con Ni-Pt	34
Figura 3.5	Diagrama del equipo utilizado en la oxidación catalítica de COV's	36
Figura 3.6	Equipo utilizado para la determinación del área	40
Figura 4.1	Estructuras de soporte, "a" representa el soporte sin el recubrimiento de γ -alúmina, mientras que "b" es el soporte recubierto con una capa de γ -alúmina	49
Figura 4.2	Microscopía óptica de los catalizadores	50
Figura 4.3	Microscopía electrónica de barrido de un catalizador de Ni-Pt, donde "a" es el catalizador visto con un aumento X1.5K y "b" es para un aumento de X3.0K	51
Figura 4.4	Microscopía electrónica de barrido, catalizador de Co_3O_4 -MoO con aumento de X3.0K	51
Figura 4.5	Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con $0,68 \pm 0,03$ % de óxido de níquel	53

Figura 4.6	Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con $0,68 \pm 0,03$ % de óxido de níquel	54
Figura 4.7	Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con $0,184 \pm 0,007$ % de óxido de cobalto	55
Figura 4.8	Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con $0,10 \pm 0,01$ % de óxido de molibdeno .	57
Figura 4.9	Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con una combinación de $0,55 \pm 0,02$ % de níquel y $0,102 \pm 0,003$ % de platino	58
Figura 4.10	Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con una combinación de $0,163 \pm 0,005$ de óxido de cobalto y $0,12 \pm 0,01$ de óxido de molibdeno	60

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Algunos óxidos inorgánicos usados como soporte	12
Tabla 2.2	Comparación entre los procesos de adsorción	15
Tabla 2.3	Métodos comúnmente utilizados para el estudio de catalizadores heterogéneos	19
Tabla 2.4	Límites de explosividad de algunos COV's	27
Tabla 4.1	Área superficial de las estructuras	43
Tabla 4.2	Carga de γ -alúmina para cada monolito a utilizar	44
Tabla 4.3	Carga de γ -alúmina luego del estudio estadístico	45
Tabla 4.4	Volumen de poro y densidad del soporte	46
Tabla 4.5	Capa de γ -alúmina desprendida	47
Tabla 4.6	Porcentaje de deposición de fase activa sobre el soporte	48
Tabla 4.7	Resultados obtenidos para cada catalizador estudiado	61

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Con el descubrimiento del Petróleo, ocurrido en Pensilvania, Estados Unidos, el 27 de agosto del año 1859, gracias a la iniciativa de un abogado de Nueva York, George H. Bissel, quien envió a sondear afloramientos de Petróleo a un aventurero llamado Edwil L. Drake, que taladrando el primer pozo perforado, conocido con el nombre de “La locura de Drake”, a una profundidad de 21 metros, encontró el preciado carburo de hidrógeno, este y sus derivados se convirtieron en la energía que mueve al mundo gracias a sus menores costos de producción, así como a su fácil manejo y almacenaje.

Sin embargo, se caracterizan por ser combustibles sucios, traducándose en una creciente contaminación ambiental, dando como resultado que en las ultimas décadas la humanidad le preste mayor atención a los daños producidos por estos combustibles al ambiente, formándose así gran cantidad de organizaciones sociales y gubernamentales que se han dado la tarea de proveer regulaciones que permitan la utilización de combustibles fósiles de una forma más eficiente y limpia.

Algunos de los focos generadores de contaminación, y sobre los cuales se ha centrado la mayor atención, son los escapes de los automóviles, así como procesos industriales de 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 mas no transformados, y los destructivos, en donde los elementos son transformados en compuestos inertes, o menos tóxicos, entre estos se encuentran la incineración, y la oxidación catalítica.

Fundamentos de la investigación

En este trabajo se plantea la producción de filtros catalíticos estructurados de esponja de alúmina e impregnados con óxidos metálicos, que permitan la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles, estudiando su actividad, selectividad y estabilidad en la remoción de estos compuestos, con un menor costo a los ya conocidos catalizadores impregnados con metales nobles.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Estudiar la eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante el uso de catalizadores estructurados impregnados con óxidos de cobalto, molibdeno, manganeso y níquel.

1.2.2 Específicos

- Realizar el montaje del equipo y familiarizarse con el funcionamiento del mismo.
- Modificar la superficie específica de soportes estructurados a base de esponja de alúmina mediante el recubrimiento con γ -alúmina.
- Realizar el ensayo en blanco (esponja de alúmina impregnada con capa de γ -alúmina), para justificar el uso de los óxidos metálicos en la experiencia.
- Estudiar el efecto de la adición de óxidos metálicos (óxido de cobalto, molibdeno, manganeso níquel y combinaciones de óxidos de cobalto y molibdeno así como de níquel y platino), sobre la temperatura en la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles (COVs).
- Caracterizar los soportes y catalizadores impregnados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis químico elemental, superficie específica, microscopía 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.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compuestos orgánicos volátiles (COV's)

En general el término COV se refiere a aquellos compuestos orgánicos volátiles que producen un efecto negativo sobre el medio ambiente, incluso a concentraciones de sub-ppm. El término COV engloba todos los compuestos orgánicos volátiles capaces de producir oxidantes fotoquímicos mediante reacciones provocadas por la luz solar en presencia de óxidos de nitrógeno.⁽¹⁾ Son considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad o a los malos olores que producen, así como por la contaminación secundaria asociada a la degradación de estos en productos de igual o mayor toxicidad que contribuyen a la formación de “smog”.⁽²⁾

Dentro de los COV's se incluyen gran cantidad de elementos como por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, alifáticos y halogenados, aldehídos y cetonas, alcoholes, glicoles, éteres, fenoles y otros. Los COV's forman la mayor parte de las emisiones de los procesos industriales; de los 187 compuestos regulados bajo la “Clean Air Act Amendment” en 1990, 154 son COV's.⁽¹⁾

Las principales fuentes de COV's son los automóviles y los procesos industriales como la química orgánica, polímeros, fibras, pinturas, etc. En la Figura 2.1 se presentan las principales fuentes de COV's

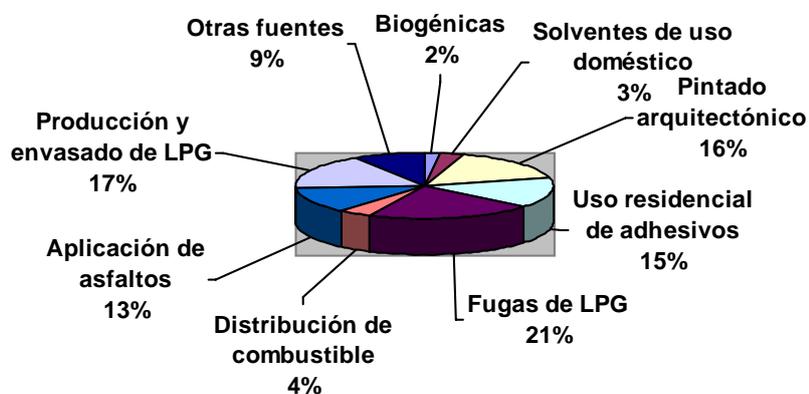


Figura 2.1 Principales fuentes generadoras de COV's⁽³⁾

2.1.1 Métodos de eliminación de compuestos orgánicos volátiles

Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, debido a la extensa aplicabilidad y gran variedad de emisiones de corrientes de estos. En rangos generales estos se pueden dividir en métodos destructivos y métodos no destructivos, estos últimos permiten la recuperación y en algunos casos reutilización de los COV's, mientras que los métodos destructivos los COV's son transformados en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida.⁽²⁾

A continuación se presentan algunos métodos, tanto destructivos como no destructivos:

- a) Adsorción sobre carbón activo.

En este método los compuestos orgánicos son retenidos sobre la superficie de un sólido. Generalmente se usan carbón, sílica-gel o alúmina. La eficiencia de este método depende de la concentración y composición de los COV's, generalmente se obtiene una mayor eficiencia con grandes corrientes gaseosas y baja concentración de

COV's. Como desventajas se puede mencionar la generación de residuos y agua contaminada si la regeneración del carbón es con vapor de agua.

b) Condensación.

En este proceso de separación, la corriente gaseosa se lleva a saturación y los contaminantes se recuperan como líquidos. Entre las ventajas de este método está el que no se generan residuos de ningún tipo. Sin embargo, su aplicación se limita a corrientes con alta concentración de contaminantes orgánicos y corrientes con un solo contaminante si este se quiere reutilizar.

c) Absorción

En esta forma de eliminación hay transferencia de materia entre una corriente gaseosa y un líquido no volátil, este método depende de la solubilidad de los compuestos orgánicos gaseosos así como del costo del absorbente.

d) Quemado térmico

Las emisiones de vapores se convierten en dióxido de carbono y agua, mediante un proceso de combustión total, donde la corriente gaseosa que contiene los COV's es enviada a los sistemas de combustión de la planta o a un incinerador especial. Este método tiene alto costo de operación aunque su costo de mantenimiento es nulo.

e) Combustión catalítica

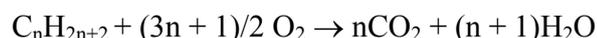
La combustión catalítica supone la transformación de los COV's a dióxido de carbono y agua, mediante la activación por un catalizador, o agente activo soportado en una estructura ya sea cerámica o metálica que provee el área de contacto con los gases.

La oxidación catalítica de los COV's se lleva a cabo a bajas concentraciones de reactivos y alto contenido de oxígeno. Las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas y cuando se llevan a cabo con altos contenidos de reactivos estas reacciones son realmente generadoras de calor. Como catalizadores en la incineración

catalítica de COV's gaseosos, son usualmente empleados metales preciosos o sales metálicas soportadas en portadores inertes como alúmina, porcelana, etc.

La velocidad global de oxidación catalítica depende tanto de la velocidad de difusión de los COV's en la superficie del catalizador como de la velocidad de reacción superficial.

A bajas temperaturas (menor a 500 °C), la principal reacción de combustión completa es:



Esta reacción, fuertemente exotérmica e irreversible, tiene gran interés práctico (filtros catalíticos, convertidores y muflas catalíticas, celdas de combustible).⁽¹⁾

2.2 Catálisis

El descubrimiento de la catálisis a principios del siglo XIX coincide con el auge de la química, como una ciencia racional. La catálisis es el proceso mediante el cual un agente catalítico causa una reducción en la energía libre de transición, de formación, así como el incremento de la velocidad de reacción en comparación con la misma reacción en ausencia del catalizador.

Los procesos catalíticos se pueden dividir en dos grandes grupos, la catálisis heterogénea y catálisis homogénea. En la homogénea los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, generalmente es la fase líquida. La catálisis heterogénea engloba todas las reacciones en las cuales el catalizador se encuentra en una fase separada, estas reacciones pueden ser gas-sólido, líquido-sólido y gas-líquido.

En general para ambos casos la reacción catalítica se divide en 5 pasos esenciales:⁽⁴⁾

1. Difusión en la superficie del catalizador. (reactivo)
2. Formación de enlaces en la superficie del catalizador.(reactivo)
3. Reacción del complejo catalizador-reactivo.
4. Ruptura de los enlaces en la superficie del catalizador. (productos)
5. Difusión fuera de la superficie del catalizador. (productos)

En el caso de la catálisis homogénea, los pasos 2 y 4 representan la formación y destrucción de los reactivos intermediarios; en la catálisis heterogénea estos representan la adsorción y desorción superficial con reacción de los intermediarios superficiales. En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

2.2.1 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea, como ya mencionamos, está definida por la diferencia de fases entre los reactivos y el catalizador; la forma más común de catálisis heterogénea es aquella en la cual el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactivos en fase gaseosa, por lo que para que la reacción química ocurra, es necesario que los reactivos entren en contacto con la superficie del catalizador y los productos abandonen la superficie del mismo. Por esto, además de la reacción química en sí, los fenómenos de difusión, adsorción y desorción, presentan una gran influencia en el desarrollo de la reacción.

El principio básico de la catálisis heterogénea, es asegurar un área superficial de contacto, entre la fase activa y los reactivos, relativamente alta. Las áreas manejadas en la catálisis heterogénea se pueden dividir en: bajas, para áreas menores a $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; alta, entre 10 y $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; y muy alta para áreas de hasta $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En ausencia de

factores físicos que pueden disminuir la eficiencia, la actividad es proporcional al área superficial de la fase activa. Existen dos formas de adquirir estos altos valores de área, encontrando la fase activa en forma muy dividida, o con poros (carbón activado, etc.); o dispersando sobre un material inerte de gran área superficial, la fase activa en forma de cristales muy pequeños.⁽⁴⁾

La relación entre el área superficial y el tamaño de los cristales, implica que a mayor tamaño de cristales, menor es el área superficial, por lo que para la mayor actividad, es deseable el menor tamaño de cristal posible, existen métodos de producción que permiten tan pequeña configuración, desafortunadamente esta no es termodinámicamente estable, por lo que la fase activa sinteriza en cristales más grandes que disminuyen la actividad, lo que ocurre más fácilmente si se trabaja a alta presiones y temperaturas.⁽⁵⁾

En general, un catalizador heterogéneo, consiste en:

- El soporte.
- La fase activa.
- Promotores.

2.2.1.a. La fase activa

Es el elemento esencial del catalizador, ya que posee las propiedades químicas necesarias para llevar a cabo la reacción. La fase activa puede estar compuesta por un solo elemento, así como por la combinación de varios elementos, esto siempre con la intención de mejorar o agregar alguna propiedad al catalizador estructurado que favorezca la reacción.

En la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles, la fase activa puede estar formada por metales nobles, óxidos metálicos o la combinación de ambos. Los metales nobles, se caracterizan por una mayor actividad y selectividad, y la oxidación catalítica por medio de estos siempre ha sido favorable. No obstante, estos poseen ciertas limitaciones prácticas, como alta volatilidad, fácil oxidación, limitado suministro de la mayoría de estos, y finalmente, el alto costo. Por su parte, los óxidos metálicos proveen mayor estabilidad térmica, y limitan la formación de los óxidos de nitrógeno provenientes del combustible, y la principal ventaja es el bajo costo de estos en comparación con los metales nobles.

Generalmente los óxidos de cobalto, manganeso, cobre, hierro, níquel y cromo han demostrado buena actividad en otras investigaciones acerca de la combustión catalítica.⁽⁶⁾

A continuación se presenta una figura de la actividad catalítica (en términos de temperatura requerida para el 80 % de conversión) de óxidos metálicos de periodo IV de la tabla periódica.

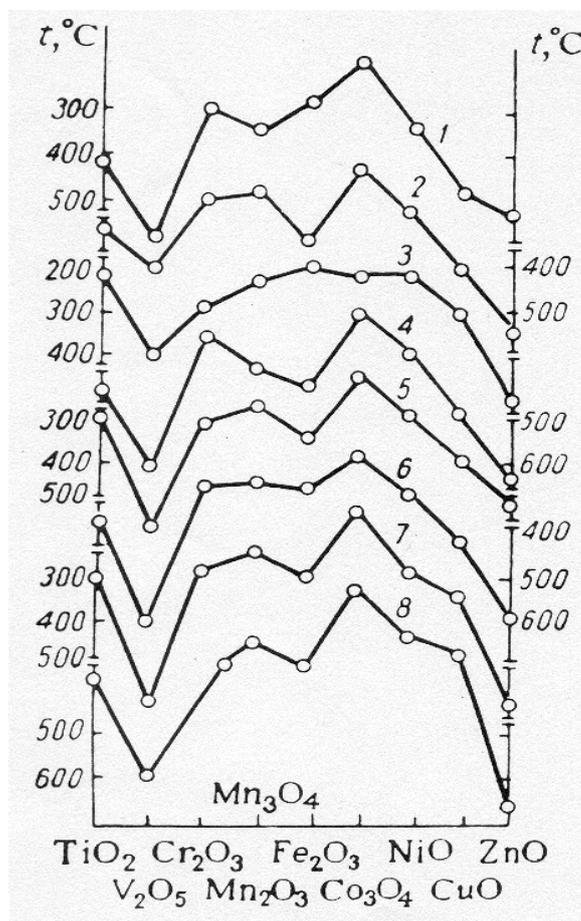


Figura 2.2 Actividad catalítica (en términos de temperatura requerida para el 80 % de conversión) de óxidos metálicos de periodo cuatro en la oxidación completa de: 1, pentano; 2, 2-penteno; 3, 1-penteno; 4, 2-metilbutano; 5, hexano; 6, 2,3-dimetilbutano; 7, ciclohexano; 8, benceno.⁽⁶⁾

2.2.1.b. El soporte

Debido a que la actividad catalítica es proporcional al área impregnada con la fase activa, los soportes de alta área superficial son los más utilizados. Los sólidos porosos

proveen áreas superficiales que van de decenas hasta cientos de metros cuadrados por gramo. De cualquier manera los soportes de alta área superficial se caracterizan por poros de distintos diámetros que aseguran una mayor difusión de la fase activa.⁽⁶⁾

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de la reacción (diseño del reactor) y pueden ser de forma esférica, anillos, hojuelas y monolitos en forma de panal, entre otras. Los soportes pueden ser amorfos (SiO₂, carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

Tabla 2.1 Algunos óxidos inorgánicos usados como soporte⁽⁷⁾

Soporte	Área específica	Utilización
Sílice	200-800 m ² /g	Reducción NO _x /polimerización
Alúmina	α-alúmina 5-10 m ² /g γ-alúmina 160-250 m ² /g	Hidrogenación/craqueo
Arcillas, zeolitas	180-1600 m ² /g	Craqueo/Isomerización/Deshi dratación
Sólidos mesoporosos MCM-41	1000 m ² /g	Epoxidación

El área superficial del soporte se incrementa a medida que las partículas individuales que lo conforman disminuyen su tamaño. Sin embargo, a pesar que lo más deseable sería obtener la unión de las partículas más pequeñas, sería imposible en cuanto al poder necesario para hacer pasar los reactivos por los catalizadores. Así que se debe

obtener un compromiso entre la actividad, la caída de presión en el reactor, la cantidad de catalizador utilizado y el tamaño de las partículas del catalizador.

Materiales cerámicos porosos son ampliamente utilizados como filtros, sensores y soportes de catalizadores, debido a su permeabilidad y su alta área superficial. Usualmente los soportes de catalizadores basados en Al_2O_3 están restringidos a las fases tradicionales como γ , δ y τ - Al_2O_3 , ya que el área superficial de estas fases es mucho mayor que la estable α - Al_2O_3 . Los métodos tradicionales de fabricación de estos soportes incluyen sinterización de las fases tradicionales con adición de agentes inhibidores, procesos de sólido - gel y moldeado con hidróxido de amonio de pseudoboehmitas de hidróxido de aluminio, que permiten obtener intervalos de porosidad y tamaños de poro dependiendo de la aplicación deseada, por ejemplo se pueden obtener esponjas para filtrado que tengan poros entre 300 - 800 μm , hasta membranas con decenas de nanómetro de tamaño de poro. La mayoría de las estructuras porosas son películas finas, pequeñas esferas y pedazos de muestras estructuradas, de ser necesario estructuras de mayor tamaño, se debe realizar la unión de estas pequeñas piezas, aunque esto reduce las propiedades mecánicas, como la resistencia al impacto térmico, y la resistencia física.⁽⁴⁾

Soportes con mayor resistencia térmica son necesarios para algunos casos de combustión catalítica, estos se obtienen adicionando a los polvos iniciales $\text{Al}(\text{OH})_3$, el cual al descomponerse crea un gran cantidad de fases de transición de Al_2O_3 , para finalmente transformarse en α -alúmina estable a 1300°C.

2.2.1.c. El promotor

Son sustancia incorporadas a la fase activa o a los soportes, en pequeñas porciones, que permite mejorar las características de un catalizador.

Los promotores se dividen en: promotores físicos, son aquellos aditivos que sirven para mantener la integridad física del soporte o facilita la deposición de la fase activa

sobre este; y promotores químicos, son aquellos aditivos que incrementan la actividad intrínseca entre los reactivos y el catalizador. Por ejemplo, la adición de pequeñas cantidades de Al_2O_3 en los catalizadores de hierro utilizados en la síntesis de NH_3 , previene la sinterización de los cristales del metal, por lo cual se considera a este un promotor físico. Mientras que la adición al mismo catalizador de K_2O incrementa la interacción de los cristales de hierro, por lo cual se considera un promotor químico.⁽⁵⁾

2.2.2 Adsorción

Bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, un sólido puede adsorber moléculas, átomos o iones de un fluido, ya sea gas o líquido, hasta quedar completamente cubierto por este. Si las fuerzas de unión son de la magnitud de las de Van der Waals, estamos en presencia de fisisorción, mientras que si las fuerzas de unión son de carácter químico y semejante a los enlaces químicos de la formación de compuestos hablamos de quimisorción.

La adsorción es un proceso que está estrechamente ligado a la catálisis heterogénea pero no es suficiente para que ocurra la reacción catalítica.

Tabla 2.2 Comparación entre los procesos de adsorción.⁽⁸⁾

	Fisorción	Quimisorción
Causa	Van der Waals	Enlace químico
Adsorbentes	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Adsorbatos	Todos los gases bajo el punto crítico	Algunos gases químicamente reactivos
Temperatura	Baja-media	Generalmente alta
Calor de adsorción	Bajo, (≈ 10 kJ/mol), exotérmico	Generalmente alto (80-600 kJ/mol), exotérmico
Velocidad/energía de activación	Rápida/ Baja	Sin activar/baja Activado/ alta
Cubrimiento de la superficie	Multicapas	Monocapa
Reversibilidad	Alta	A menudo reversible

A continuación se presentan características propias que definen la quimisorción y la fisorción.

Fisorción:

- Ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo ó molécula y la superficie del soporte.
- No existe reajuste electrónico en el sistema y la unión ocurre por fuerzas de atracción electrostática ó atracciones bipolares.

- No ocurre modificación alguna de la molécula.

Quimisorción:

- Hay especificidad, solo algunos sitios superficiales de ciertos sólidos adsorben moléculas del fluido.
- Hay interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de enlaces químicos.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (formación y rotura del enlace), la reacción es fuertemente exotérmica.
- Requiere cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación).
Proceso activado no espontáneo.

2.2.3 Elaboración del catalizador

El buen funcionamiento de un catalizador depende básicamente de sus propiedades, usualmente el deterioro de alguna de estas propiedades se traduce en ineficiencia del proceso catalítico. Sin embargo, obtener la formulación y elaboración óptima del catalizador solo es posible por medio de largos y costosos procesos empíricos, por esta razón no es sencillo obtener las condiciones óptimas para la preparación de catalizadores por medio de bibliografía, ya que estas se encuentran en forma de patentes.

A continuación se presentan algunos métodos de elaboración de catalizadores heterogéneos: ⁽⁴⁾

Metales no soportados: se utilizan metales no soportados debido a que estos no presentan áreas superficiales altas de fase activa, algunos ejemplos son, gasas de aleaciones de platino utilizado en la oxidación selectiva de amoníaco a óxido nítrico,

plata, utilizado en la producción de formaldehído a partir de metanol y aire, y níquel de Raney, el cual se puede considerar como el catalizador de metal no soportado de mayor área, normalmente se utiliza en suspensión acuosa

Método de fusión: esta técnica no es muy utilizada en la producción de catalizadores, aunque el catalizador utilizado en la síntesis de amoniaco se prepara de esta manera. La preparación se realiza fundiendo todos los componentes del catalizador, incluyendo los promotores, en un horno eléctrico a 1600°C, luego se enfría y se granula para dar el tamaño deseado a las partículas. En este punto el catalizador tiene baja porosidad, por lo que es necesario reducirlo, lo que produce cristales de hierro y un significativo incremento de la porosidad.

Impregnación de soportes estructurados: los métodos de impregnación son ampliamente utilizados en la elaboración de catalizadores comerciales, inclusive cuando se requiere de bajo contenido de la fase activa (como con los metales preciosos). El método de impregnación consiste en llenar los poros del soporte con una solución de un componente indicado (ej nitrato), el cual al descomponerse por calentamiento, deja la fase activa en los poros del soporte.

Existen industrialmente dos tipos de impregnación. Una implica la distribución uniforme de la fase activa en el soporte tanto interna como externamente, mientras que la segunda implica una distribución de la fase activa solo en la superficie del soporte, este tipo es apropiado para la impregnación con metales preciosos, donde es necesario optimizar el uso del metal y minimizar los costos del catalizador.

Método de precipitación: generalmente preparada por la mezcla rápida de soluciones concentradas de sales metálicas. El producto precipita en una forma finamente dividida de alta área superficial. Luego de filtradas y lavadas las sales solubles no deseadas, el precipitado es secado y calentado para descomponer los

hidróxidos/carbonatos a sus óxidos correspondientes. La mayoría de los catalizadores preparados por este método están formados por varios componentes.

Cristalización: las zeolitas son catalizadores en los que la cristalización tiene mayor importancia, esto consiste en mezclar soluciones de silicio y compuestos de aluminio, junto con sus aditivos, a condiciones de pH apropiadas (generalmente altas), formándose un gel, el cual luego es calentado para inducir la cristalización del producto deseado.

2.2.4 Caracterización de catalizadores

Gran cantidad de nuevas técnicas para la caracterización de catalizadores están siendo aplicadas para el mejor entendimiento de lo que prácticamente ocurre en la catálisis.

Las características más importantes de un catalizador, son la actividad y la selectividad. Para medir la actividad del catalizador es necesario tener especial cuidado para obtener resultados reales y representativos, por ejemplo se debe elegir las condiciones de operación evitando que la reacción alcance el equilibrio. Comúnmente para medir la actividad, se compara el comportamiento del catalizador, con una muestra estándar en ausencia de este, bajo condiciones de operación idénticas, para tratar de eliminar algunas dificultades en la obtención de mediciones absolutas.

Análisis químicos y mediciones mecánicas, también son realizados para caracterizar los catalizadores. Muchos métodos analíticos automatizados como, espectroscopía de absorción atómica, fluorescencia con rayos-X, etc. Las propiedades mecánicas, como resistencia, dimensiones de las partículas del catalizador, etc., a pesar de parecer triviales, pueden determinar el comportamiento del catalizador.

Tabla 2.3 Métodos comúnmente utilizados para el estudio de catalizadores heterogéneos.⁽⁴⁾

Información requerida	Métodos utilizados
Área superficial	Métodos de adsorción de gas.
Porosidad, tamaño y distribución de poro	Medición de densidad con helio y mercurio, porosímetro de mercurio
Tipo de catalizador (Impregnado o precipitado)	Microscopía visual, Microscopía electrónica de barrido
Fases presentes y tamaño de sus cristales	Difracción rayos-X, microscopía electrónica
Composición superficial	Espectroscopías electrón e ión
Naturaleza de las especies adsorbidas	Espectroscopía infraroja, desorción termica

2.3 Características de catalizadores utilizados en oxidación catalítica

Las siguientes características definen un buen catalizador para la oxidación catalítica:

Actividad a baja temperatura: en algunos casos la mitad de los costos de operación de un sistema de oxidación catalítica corresponden a combustible para precalentar el gas, por lo que una menor temperatura de operación se traduce en mayor factibilidad económica para la oxidación catalítica.

Actividad para una amplia gama de COV's: debido a que la composición de los efluentes varía de una fuente a otra, es necesario que el catalizador sea muy activo y no selectivo para asegurar conversiones altas ante cualquier efluente.

Diseño de catalizadores que minimicen su desactivación: se deben optimizar las características físicas y químicas para incrementar la vida útil del catalizador retardando el envenenamiento.

Multifuncionalidad: desarrollar catalizadores multifuncionales para mejorar la transformación de los COV's a productos finales inertes o menos nocivos.

Se puede deducir que es necesario entonces un catalizador altamente activo (> 95 %), que no genere productos de oxidación parcial y estables, y que la velocidad de desactivación sea lo más baja posible.⁽²⁾

Los catalizadores de descomposición deben operar a condiciones preestablecidas (presión, temperatura, velocidad espacial, etc.), impuestas por el funcionamiento del sistema productivo. Además se exige que la caída de presión producida por el conjunto sea la menor posible para aminorar los costos.⁽⁹⁾

2.3.1 Clasificación de los catalizadores

Básicamente los catalizadores utilizados para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles se pueden clasificar tanto por su fase activa, así como por la presencia o no de un soporte.

Los catalizadores máscicos y soportados, se diferencian en que los primeros están constituidos únicamente por sustancias activas, aunque no por esto presentan centros activos en cualquier punto de la masa. Mientras que los catalizadores soportados, las sustancias activas están depositadas sobre un material que en principio se supone inerte. Estos últimos son los más utilizados en los procesos de oxidación catalítica, ya que reducen los costos asociados a la fase activa y proveen mayor superficie de contacto con los reactivos.

En lo que respecta a la fase activa los catalizadores de oxidación se clasifican en óxidos metálicos y metales nobles:

Metales nobles: han sido los catalizadores por excelencia, siendo los más comúnmente utilizados el Pt y Pd. Estos poseen mayor actividad específica y normalmente se encuentran soportados por Al_2O_3 o SiO_2 , la principal desventaja de los metales nobles es el alto costo y menor resistencia térmica.

Óxidos metálicos: se caracterizan por su gran movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Son menos activos que los metales nobles, pero resisten más el envenenamiento y las altas temperaturas.

2.4 Desactivación de los catalizadores

Existen diversas causas de desactivación de catalizadores, todas relacionadas con la estabilidad del mismo. A continuación se mencionan y explican algunas de las principales.⁽⁴⁾

Sinterización: luego de alguna pérdida rápida inicial de actividad, la mayoría de los catalizadores metálicos soportados comerciales sinterizan muy lentamente durante el uso. La velocidad de sinterización depende de factores como, contenido de metal, tamaño de cristal inicial, naturaleza del material de soporte, condiciones de operación y la más importante, método de elaboración del catalizador. Generalmente la sinterización es acelerada por la presencia de trazas de impurezas en los flujos de gas.

Envenenamiento: la principal causa de pérdida de actividad del catalizador está representada por la presencia de pequeñas cantidades de sustancias o compuestos que llamamos veneno. Sustancias con pares de electrones libres que se enlazan a la superficie del catalizador desactivándola (ej. sulfuros). El veneno es adsorbido por el catalizador con mucha más fuerza que el reactivo, eliminando el contacto de estos con los centros activos donde ocurre la reacción. El efecto del envenenamiento puede ser permanente o temporal, dependiendo de la medida en que el veneno pueda ser retirado de la superficie del catalizador. Frecuentemente el efecto del envenenamiento es permanente, debido a que la adsorción es tan fuerte que es imposible eliminarlo en

condiciones normales de operación, muchas veces inclusive los venenos producen cambios estructurales en el catalizador.

Ensuciamiento del catalizador: la formación de coque en la superficie del catalizador, debido a la deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos, también es causa de pérdida de actividad del catalizador, ya que al igual que en el envenenamiento, este bloquea la interacción entre los reactivos y la fase activa, sin embargo, y a diferencia de la mayoría de los envenenamientos, este puede ser eliminado mediante calcinación en presencia de aire, recuperando la totalidad de la actividad bajo condiciones de operación controladas, siendo posible inclusive realizar múltiples regeneraciones a un mismo catalizador con pérdidas insignificantes de la actividad.

2.5 Soportes estructurados

Los catalizadores utilizados en sistemas de depuración, deben evitar que se alteren, en la medida de lo posible, las condiciones de operación del sistema productivo. Para lograr estos objetivos se han desarrollado por más de 60 años diferentes tipos de catalizadores de flujo paralelo, formados por placas o tubos, y finalmente aparecieron los denominados “panal de abeja”, por su parecido estructural a dichos elementos. Actualmente este tipo de catalizadores formados por “estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos” se les da el nombre de monolitos.⁽⁹⁾

2.5.1 Materiales utilizados en la preparación de monolitos

Para la fabricación de monolitos actualmente, se utilizan distintos materiales que responden a requerimientos particulares de las diferentes aplicaciones. Así en procesos catalíticos en los que se requiere alta resistencia al choque térmico, se utiliza cordierita que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica, mientras que los

monolitos metálicos son los más apropiados si lo que se quiere es mayor resistencia al impacto. Por otra parte cuando lo que se requiere es mayor superficie específica, monolitos cerámicos preparados con materiales como γ - alúmina, sílice, óxido de titanio, etc.

Los monolitos cerámicos son los más comunes en procesos de descontaminación, esto debido a que pueden ser fabricados en diversas formas geométricas, controlando también la porosidad y área superficial.

Las características principales de estos materiales son, baja caída de presión, estabilidad térmica y porosidad uniforme. Los monolitos cerámicos a base de esponja de alúmina, cumplen con estas características, y pueden ser obtenidos con tecnología nacional, lo que implica una reducción considerable en los costos de los catalizadores producidos.

Los monolitos cerámicos y metálicos, mantienen la estructura de canales longitudinales estrechos en los que se desarrolla flujo laminar, con las correspondientes limitaciones de transferencia de materia de la fase gas a la fase activa en la pared del catalizador.⁽⁹⁾

2.5.2 Distribución de las fases activas

Según A. Cybulski y J.A. Moulin⁽¹⁰⁾, los catalizadores monolíticos se clasifican en:

- Incorporados: en los que los elementos activos se encuentran dispersos uniformemente sobre el conjunto de la estructura monolítica, la cual suele ser de carácter poroso.
- Recubiertos: en los que la fase activa se encuentra en una capa de material poroso, la cual se ha depositado sobre las paredes de los canales en la estructura monolítica, bien de tipo cerámico ó metálico.

A su vez según el procedimiento de preparación, pueden dividirse en dos tipos de catalizadores de tipo incorporado:⁽⁹⁾

- Másicos: en los que las sales precursoras de la fase activa se mezclan con los precursores del soporte en una etapa previa al proceso de compactación, que generalmente se realiza por extrusión.
- Impregnados: en los que las sales precursoras de la fase activa se depositan por impregnación en la superficie del soporte, el cual ha sido conformado previamente en estructura monolítica y tratado térmicamente. Este es el tipo más utilizado especialmente cuando la fase activa está compuesta por metales nobles, debido a los precios de estas materias primas.

2.5.3 Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas

Las secciones transversales de los canales pueden tener forma circular, hexagonal, rectangular, triangular y sinusoidal, el número de canales en la sección transversal está comprendido entre 1-100 celdas.cm⁻², con espesores de pared que varían entre 0,2-1,4 mm., dependiendo del proceso al que se vayan a aplicar. Si el gas a tratar contiene una alta concentración de partículas en suspensión, la sección transversal de las celdas del monolito debe ser mayor, para evitar el taponamiento de las mismas.

2.5.4 Geometría y dimensiones externas

Preferiblemente la forma redonda u ovalada para utilizarlos individualmente (ej convertidores catalíticos de automóviles), y cuadrados o hexagonales cuando se empaquetan para formar lechos catalíticos de mayor tamaño. Las dimensiones externas del monolito suelen estar comprendidas entre 10-150 cm de longitud, y 3-30 cm de diámetro.

2.5.5 Propiedades de los catalizadores monolíticos

A continuación se presentan las principales propiedades de los catalizadores monolíticos:⁽⁹⁾

- El paso de los gases e través de estos se produce con una pérdida de carga muy pequeña.
- Presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- El flujo de gases es muy uniforme.
- Reducen las limitaciones causadas por fenómenos de transferencia de materia.

La propiedad más importante es la pequeña pérdida de carga producida, lo que permite mejor aprovechamiento en la potencia del motor en unidades móviles, así como menores costos de operación en aplicaciones estacionarias.

2.6 Límites de explosividad ⁽¹¹⁾

Se define “límite inferior de explosividad” LIE, como la concentración mínima de vapor-aire por debajo de la cual el fuego no se propaga debido a deficiencia de combustible, mientras que el “límite superior de explosividad” LSE, como la máxima concentración de vapor-aire por encima de la cual el fuego no se propaga debido a deficiencia de oxígeno.

En la Figura 2.3 se presenta un ejemplo de los límites de explosividad de una sustancia particular.

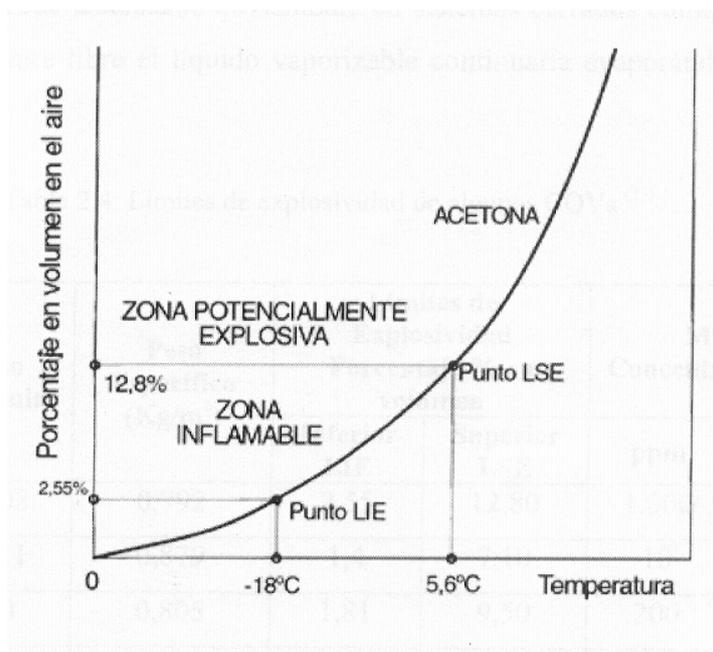


Figura 2.3 Límites de explosividad de la acetona ⁽¹¹⁾

Por debajo del LIE se considera que la mezcla es muy pobre para arder y por encima del LSE es demasiado rica para arder. Para un desempeño seguro del proceso experimental de este trabajo, es necesario que los compuestos orgánicos volátiles a utilizar, no se encuentren dentro de estos límites de explosividad a la temperatura de operación.

Los límites de explosividad están fuertemente relacionados con la temperatura y la presión a la que está sometido el líquido inflamable. Los vapores presentes sobre un líquido se reducen al aumentar la presión que se opone a la vaporización y aumentan cuando esta descende. Igualmente a mayor temperatura, el líquido tendrá mayor presión de vapor y tenderá a evaporarse en mayores cantidades. El punto de equilibrio

solo puede alcanzarse en sistemas cerrados, como tanques, tuberías, etc. Al aire libre el líquido se vaporizara continuamente hasta agotarse.

Tabla 2.4 Límites de explosividad de algunos COV's⁽¹¹⁾

Compuesto	Peso molecular	Peso específico (kg/m ³)	Límite de explosividad % en volumen		Máxima concentración MAC	
			LIE	LSE	ppm	mg/m ³
Acetona	58,08	0,792	2,55	12,80	1.000	2.400
Benceno	78,11	0,879	1,4	7,10	10	30
Butanona	72,1	0,805	1,81	9,50	200	590
Tolueno	93,12	0,866	1,27	6,75	100	375
Xileno	106,16	0,881	1,0	6,00	100	435

2.7 Antecedentes

Se mencionan a continuación algunos trabajos en los cuales se sustentó el presente trabajo:

Marcus Zwinkels, Sven J. Y Govind M.

La oxidación por medio de catalizadores de óxidos sólidos ha sido estudiada extensamente, tanto para la oxidación selectiva de COV's, como para la oxidación completa de combustibles y compuestos tóxicos. Un reciente estudio de Sokolovskii⁽¹²⁾ da una excelente idea de los estudios en esta área. La ventaja principal de la catalisis con óxidos metálicos, son los menores costos de producción en comparación

a los metales nobles, además que con la elección de la composición adecuada se consigue mayor estabilidad térmica.

Prasad y colaboradores.⁽¹³⁾

Estudiaron la oxidación de combustibles empleando óxidos metálicos como catalizadores (Cr_2O_3 y Co_3O_4) y encontraron que la formación de óxidos de nitrógeno, producto del nitrógeno asociado a los combustibles, se reduce considerablemente.

Folson y colaboradores.⁽¹⁴⁾

Compararon catalizadores de Pt y NiO en la oxidación de combustibles y encontraron que la formación de óxidos de nitrógeno, producto del nitrógeno asociado a los combustibles, se reduce considerablemente.

Vasso Blachou, D. Goula y C. Philippopoulos.⁽¹⁵⁾

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 y 50% en peso de una mezcla de 90% de agua destilada y 10% de HCl concentrado, mezclado por 40 h.

Negrón Emily y Bastidas G.⁽¹⁶⁾

Estudiaron la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina impregnados con platino y paladio. Trataron los soportes con HCl 0,1 N por tiempos de 10 y 20 min, para

incrementar el área superficial. No obtuvieron mejoramiento del área en ninguno de los casos, y obtuvieron conversiones mayores al 97 %.

Minicò Simona, Scirè S.⁽¹⁷⁾

Estudiaron la influencias de los pre-tratamientos de calcinación, en el comportamiento de catalizadores de óxidos de oro y hierro, para la combustión de COV's. Encontraron que la actividad de los catalizadores hacia la combustión completa, es altamente dependiente de los pre-tratamientos catalíticos. Siendo piezas claves los estados de oxidación, como los tamaños de las partículas de las fases activas en la combustión catalítica de COV's.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Puesta a punto del equipo:

Para cumplir con los objetivos del presente trabajo especial de grado, se utilizó un equipo existente en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, cuya conformación básica consta de dos válvulas de aguja, dos manómetros en “U”, un saturador, un reactor en forma cilíndrica de vidrio, bandas de calentamiento, termocuplas y un cromatógrafo integrado a una computadora.

Para adaptar el equipo existente a la experiencia particular, se sustituyó el reactor de vidrio por uno de acero inoxidable de una pulgada de diámetro y 40 cm de longitud, con dos agujeros laterales separados entre sí 7,5 cm donde se introdujeron termocuplas para medir las temperaturas de entrada y salida del catalizador. Este cambio fue necesario debido a las altas temperaturas a las que reaccionan los óxidos metálicos. En la Figura 3.1 se aprecia el equipo utilizado para la oxidación catalítica.



Figura 3.1 Equipo utilizado en la oxidación catalítica de COV's

3.2 Preparación del catalizador

3.2.1 Soporte

A partir de bloques de esponja α -alúmina, se cortó y dió forma de monolito cilíndrico los cuales se utilizaron como soportes del catalizador, con dimensiones de 7,5 cm de largo y 2,5 cm de diámetro, de acuerdo a las dimensiones del reactor.

Con el fin de incrementar el área superficial del soporte, se utilizó un lodo de γ -alúmina preparado de la siguiente manera:⁽¹⁶⁾

- Mediante el uso de una balanza analítica, se pesaron 150 g de polvo de γ -alúmina, y se mezclaron en un beaker, 150 g de agua que incluyen 15 g de ácido clorhídrico concentrado.
- Esta mezcla se agitó con un agitador magnético durante 40 h a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Una vez preparado este lodo, se sumergieron los monolitos individualmente durante 30 seg utilizando un cilindro de vidrio, teniendo especial cuidado en que quedaran totalmente cubiertos para garantizar que la γ -alúmina se adhiriera uniformemente sobre los monolitos, seguidamente se soplaron con aire proveniente de un compresor para eliminar exceso de lodo en las paredes de los monolitos, evitando así taponamiento de los canales del soporte que se tradujeran en caídas de presión, luego se colocaron en un vidrio de reloj y se llevaron a la estufa para el secado por 30 min a 120 °C.

Finalmente se calcinaron con aire con un flujo de 5 mL/s en un horno eléctrico a 400 °C durante 3 h, mediante la rampa mostrada en la Figura 3.2.

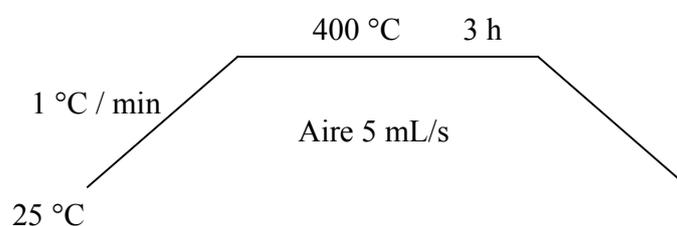


Figura 3.2 Rampa de calcinación de la capa de γ -alúmina

Para la calcinación se introdujeron los monolitos individualmente, cubiertos con lana de vidrio para asegurar que el aire pasara a través del mismo, en un cilindro de vidrio de 50 cm de longitud y 1 pulgada de diámetro, se introdujo el cilindro en el horno eléctrico y en la parte inferior se conectó a la línea proveniente del cilindro de aire comprimido, finalmente se programó el controlador de temperatura para garantizar la rampa de calcinación, en este se introdujeron el tiempo de ascenso y la temperatura a la cual debía llegar (400 °C), así como el tiempo que permanecía a dicha temperatura.

Los monolitos se pesaron inicialmente (antes de impregnarlos con el lodo), y luego de impregnados y calcinados, utilizando una balanza analítica, para registrar la cantidad de γ -alúmina adherida.

3.2.2 Adición de la fase activa

La adición de la fase activa se realizó por medio de impregnación húmeda con soluciones de acetatos de los distintos metales (Co^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+}). Y en el caso del platino se utilizó ácido hexacloroplátinico (H_2PtCl_6).

Se pesó la masa de la sal necesaria a disolver utilizando una balanza analítica, para garantizar el 0,5% en peso del metal respecto a la capa de γ -alúmina adherida al monolito, se disolvió en agua destilada utilizando un beaker y un agitador para

garantizar la dilución total de las sales, una vez disuelto se ajustó el pH de la solución, utilizando una bureta con ácido acético si era necesario reducir el pH, e hidróxido de amonio para elevarlo, llevándolo en todos los casos hasta pH neutro, el cual se determinó con un medidor de pH electrónico. Seguidamente se procedió a impregnar cada uno de los monolitos sumergiéndolos en cada una de las soluciones anteriormente descritas, durante 6 h con agitación, esto se realizó en un cilindro de vidrio el cual contaba con soportes que mantenían a los monolitos 2 cm separados del fondo, lo cual permitió introducir el agitador magnético para garantizar la homogeneidad de la solución, una vez transcurrido el tiempo se suministró calentamiento hasta una temperatura de 60 °C manteniendo agitación constante hasta sequedad, en este proceso los monolitos se alternaban de posición para evitar que un extremo tuviese menos contacto con la solución que otro. Luego de finalizada cada una de las impregnaciones, los monolitos fueron colocados en un vidrio de reloj y llevados a la estufa a 120 °C por 12 h Finalmente los monolitos impregnados con óxidos metálicos se calcinaron con aire (5 mL/s) en un horno eléctrico, durante 4 h Como se muestra en la Figura 3.3.

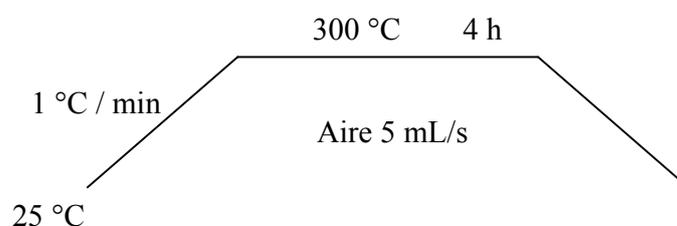


Figura 3.3 Rampa de calcinación para los catalizadores de óxidos metálicos.

Para el monolito impregnado con la mezcla níquel-platino, la preparación del catalizador se realizó igualmente en un horno eléctrico, con la diferencia de que además de la calcinación con aire (5 mL/s) por 4 h a 300 °C, se pasó nitrógeno 5 min por el reactor de vidrio que contenía el monolito, para arrastrar todo el aire y gases

del interior y se realizó luego la reducción con hidrógeno (5 mL/s) durante 6 h a 500 °C siguiendo la rampa que se muestra en la Figura 3.4.

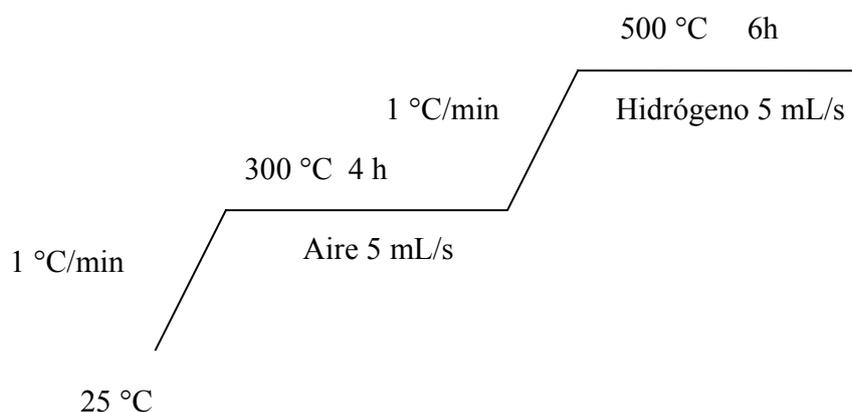


Figura 3.4 Rampa de calcinación y reducción para el catalizador impregnado con Ni-Pt.

3.3 Oxidación catalítica de COV's

3.3.1 Descripción del proceso

El equipo consta de cuatro partes elementales, el saturador "S", el reactor "R", el cromatógrafo integrado al computador y el calentamiento "Rs".

El saturador, es un cilindro de vidrio con un tapón de goma que consta de dos orificios, uno de entrada donde se coloca un burbujeador, y otro que permite la salida de los vapores. Los COV's en fase líquida, se hicieron burbujear con un flujo de 60 mL/s de aire, proveniente de un compresor, abriendo la válvula V1 y V2, este flujo era regulado por una válvula de aguja V5 y se medía por un manómetro en "U" M1, el cual se graduó para que con una diferencia de altura de líquido manométrico igual a 10 cm garantizara el flujo necesario, arrastrando así los vapores de los COV's hasta

el reactor. El reactor descrito anteriormente, portando el monolito impregnado con la fase activa en el interior, fue calentado por contacto directo, mediante una banda de calentamiento o resistencia R_s aislada por perlas cerámicas, que se controló por medio de un reóstato, esta banda de calentamiento fue colocada alrededor del reactor desde 5 cm antes de la termocupla de entrada hasta 5 cm después de la termocupla de salida, este calentamiento proporcionó la temperatura necesaria a los monolitos para iniciar la reacción, la salida del reactor estaba conectada a un cromatógrafo de gases HP 6890 el cual a su vez estaba conectado a un computador que reportó la composición de salida en forma de área, los datos se obtenían gracias a un programa que permitía hacer inyecciones automáticas pulsando una tecla del computador, se abría y cerraba la válvula de inyección e iniciaba el proceso de análisis, el cual tenía una duración de 3 min para el tolueno y 3,5 min para el m-xileno. Para la obtención de los resultados se realizaron inyecciones de COV's antes de iniciar la reacción, obteniendo así un área inicial que corresponde al compuesto puro, luego de iniciada la reacción se inyectó de forma sucesiva, obteniendo áreas menores a la inicial que corresponden a la cantidad de COV's que no fueron transformados.

A continuación se muestra en la Figura 3.5, un diagrama del equipo utilizado en el proceso de oxidación catalítica de COV's.

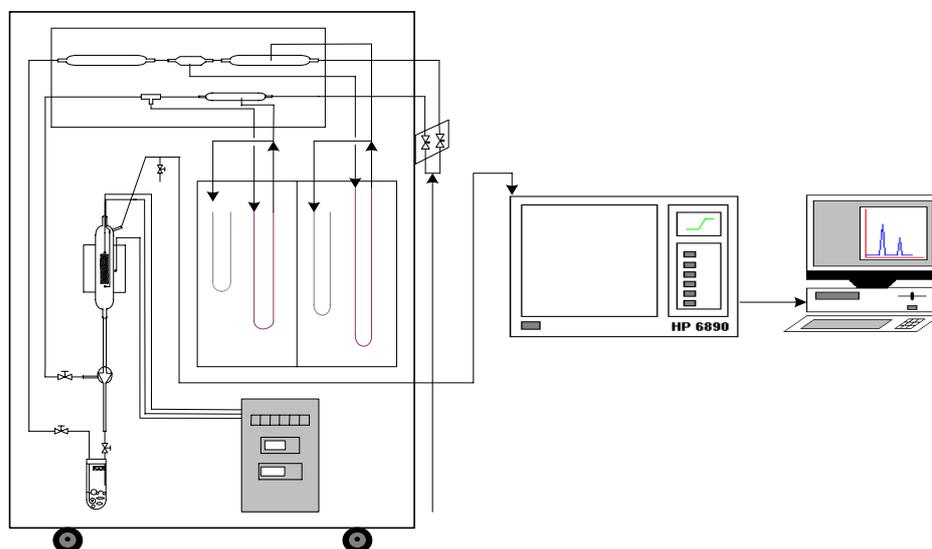


Figura 3.5 Diagrama del equipo utilizado en la oxidación catalítica de COV's

Donde:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| C: controlador | S: saturador |
| M1: manómetro diferencial | V1,V2,V3: válvulas "on-off" |
| M2: manómetro diferencial | V4,V5: válvulas de aguja |
| R: reactor | Va: válvula de alivio |
| Rs: resistencia | T: termocuplas |
| Cr: cromatógrafo | Co: computadora |

Los gases de salida fueron analizados en un cromatógrafo de gases con detector de masa HP G1820, para identificar los compuestos que conforman los productos de la reacción, para ello se utilizó una inyectadota de gases con la cual se tomó una muestra a la salida del reactor, y se inyectó de forma manual en el equipo, obteniendo un cromatograma en donde se identificaron los componentes presentes como productos de la reacción.

3.3.2 Compuestos a utilizar

Los compuestos orgánicos volátiles utilizados fueron, tolueno y m-xileno, ambos puros y en fase líquida.

3.3.3 Ensayo en blanco

Se colocó dentro del reactor un monolito impregnado con la capa de γ -alúmina, y se hizo pasar a través de este los compuestos orgánicos volátiles con los cuales se realizó el presente trabajo, se le suministró calentamiento directo al reactor mediante la banda de calentamiento, y se realizaron inyecciones sucesivas al cromatógrafo a distintas temperaturas comprendidas entre 140 - 700 °C, se reportaron las áreas obtenidas.

3.3.4 Efecto de la temperatura en la oxidación catalítica

Para cada uno de los catalizadores que se prepararon (con las distintas fases activas), se realizó la reacción de oxidación catalítica tanto con tolueno como con m-xileno. A medida que la reacción se lleva a cabo, se realizaron tantas inyecciones como fue posible en el intervalo de temperatura de la reacción, siendo la limitante el tiempo de análisis para cada compuesto, con estos datos expresados en el computador como área, y el área inicial del compuesto, se obtuvo la conversión para la temperatura a la cual se realizó la inyección. Con estos registros se elaboraron las gráficas de conversión en función de la temperatura, de los cuales se encontraron la temperatura de inicio de reacción, así como la temperatura de “light-off” (temperatura a la cual se ha alcanzado el 50% de conversión)⁽²⁾, y la temperatura para la máxima conversión obtenida.

La conversión, es la cantidad de reactivo convertido a producto. Fue calculada a través de las áreas reportadas por el cromatógrafo mediante la siguiente ecuación.

$$X = ((A_i - A_{Ci}) / A_i) * 100 \quad [3.1]$$

donde:

X: porcentaje de conversión del COV's.

A_i: área inicial del COV's (cuando no ha ocurrido reacción).

A_c: área cuando ha iniciado la reacción de oxidación de COV's.

La selectividad de un catalizador se relaciona con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Se define como la capacidad que posee un catalizador de convertir un reactante en un producto específico deseado. Para la evaluación de este parámetro se tomaron muestras de los gases de salida del reactor y se inyectaron en un cromatógrafo de gases con detector de masa HP G1800B, en el cual se comprobaron los compuestos presentes en la salida del reactor.

3.4 Caracterización de los catalizadores

3.4.1 Microscopía óptica

Se analizó un monolito de α -alúmina y uno impregnado con la capa de γ -alúmina, así como cada uno de los monolitos impregnados con los óxidos metálicos y las de óxidos metálicos y metales nobles preparadas anteriormente. Se utilizó un microscopio Nikon SMZ-U 0-10 del Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química. Se le aplicó un aumento a las estructuras de 3X y se tomaron fotografías donde se detalla la diferencia en la superficie del monolito de α -

alúmina y el impregnado con la capa de γ -alúmina, al igual que la deposición de los óxidos metálicos y sus mezclas con metales nobles sobre las estructuras.

3.4.2 Análisis químico

Se analizaron cada uno de los catalizadores impregnados con cada fase activa, y se determinó la cantidad de los diferentes elementos metálicos depositados en los monolitos y se expresó como porcentaje en peso del monolito. El análisis se realizó en un Perkin-Elmer SCIEX modelo ELAN 6000, mediante la técnica de plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masa (ICP-MS) en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, Escuela de Química de la UCV.

3.4.3 Área superficial específica BET

Se tomaron muestras del monolito de esponja α -alúmina y del monolito de esponja de α -alúmina impregnado con la capa de γ -alúmina. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Caracterización de Muestras Cristalinas, en la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. La figura 3.6 muestra el equipo utilizado para la medición del área superficial



Figura 3.6 Equipo utilizado para la determinación del área

3.4.4 Volumen de poro

Para el cálculo del volumen de poro del soporte, se utilizó un cilindro graduado con 50 mL de agua destilada, lo suficiente para cubrir totalmente el monolito, este fue cubierto totalmente con un recubrimiento plástico y se sumergió en el cilindro y se anotó el volumen desplazado V1, luego se retiró el papel y se sumergió nuevamente el monolito anotando el nuevo desplazamiento de volumen V2, la diferencia entre V1 (volumen con el recubrimiento plástico o volumen aparente) y V2 (volumen real del monolito) nos da como resultado el volumen de poro. Esta operación se repitió tres veces para obtener resultados representativos.

$$V_{p_i} = V_{1_i} - V_{2_i} \quad [3.2]$$

donde:

Vp: volumen de poro para cada monolito.

V1: volumen desplazado por el monolito recubierto.

V2: volumen real desplazado por el monolito.

3.4.5 Densidad del monolito

Con los datos obtenidos en la prueba anterior, V2 (volumen real de monolito) y la masa del monolito que se obtuvo utilizando una balanza analítica, se calculó la densidad real del soporte del catalizador, mientras que con V1 (volumen aparente del monolito) y la misma masa se obtuvo la densidad aparente por medio de la siguiente ecuación

$$\rho_{i_i} = m_i / V_{i_i} \quad [3.3]$$

donde:

ρ_{i_i} : densidad para cada monolito

m_i : peso para cada monolito

V_{i_i} : volumen desplazado por el monolito

3.4.6 Carga de γ -alúmina en la estructura monolítica.

Los monolitos fueron pesados antes de impregnarlos con la capa de γ -alúmina utilizando una balanza analítica, luego de realizado el proceso de impregnación, secado y calcinación todos los monolitos fueron pesados nuevamente, obteniendo por medio de la diferencia de estos datos el peso de γ -alúmina que se adhirió al monolito, el resultado se expresó como porcentaje en peso respecto al peso del monolito y se calculó el promedio de estos datos.

$$C_i = m_{2i} - m_{1i} \quad [3.4]$$

donde:

C_i : carga para cada monolito.

m_{1i} : peso inicial del monolito.

m_{2i} : Peso del monolito impregnado con γ -alúmina.

3.4.7 Adherencia

Para asegurar la resistencia mecánica, así como la buena adherencia de la capa de γ -alúmina al monolito de α -alúmina, se realizó un estudio de adherencia, el cual consistió en sumergir el monolito recubierto con la capa de γ -alúmina, previamente pesado, en un cilindro de vidrio con hexano, este cilindro se colocó en el equipo de ultrasonido de capacidad de 20 L y 40 kHz de frecuencia durante 15 min a temperatura ambiente, una vez culminado el tiempo se retiró el monolito del hexano y se colocó sobre un vidrio de reloj en la campana de extracción por 30 min para evaporar los residuos de hexano, transcurrido este tiempo se colocó en la estufa el monolito por 2 h, dejándolo luego enfriar y se pesó nuevamente en una balanza analítica, con la diferencia entre el peso inicial y este último, se calculó la cantidad de capa desprendida. Esto se repitió tres veces y finalmente se calculó un promedio de los resultados obtenidos.

$$A_i = p1_i - p2_i \quad [3.5]$$

donde:

A_i : peso desprendido para cada monolito

$p1_i$: peso inicial del monolito

$p2_i$: peso del monolito luego del tratamiento

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la realización de este trabajo especial de grado una vez cubiertos los objetivos, y la discusión de los mismos.

4.1 Modificación de la superficie específica

El valor de área obtenido con la aplicación del método BET al soporte con superficie modificada por medio de la impregnación con el lodo de γ -alúmina, basándose en el estudio realizado por Vasso Blachou y colaboradores⁽¹⁵⁾, es presentado a continuación.

Tabla 4.1 Área superficial de las estructuras

Estructura	Área superficial (m ² /g)
Esponja de α -alúmina	< 10
Esponja recubierta con γ -alúmina	59

Como se puede observar el efecto obtenido por la aplicación de la capa de γ -alúmina, es favorable en lo que respecta al incremento del área superficial, pasando de una estructura que proporciona solo buena resistencia mecánica (esponja de α -alúmina), pero que posee área superficial muy baja, menor al error asociado al equipo de medición, a una estructura que aprovecha dicha resistencia, y además proporciona un área superficial mayor para soportar la fase activa y mejorar la dispersión metálica, necesaria para asegurar la actividad del catalizador en la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles.

4.2 Ensayo en blanco

Se realizaron pruebas a los monolitos impregnados con capa de γ -alúmina (soporte), con ambos compuestos m-xileno y tolueno, para un intervalo de temperatura entre 140 – 700 °C, no observándose reacción, lo que se evidenció por el resultado constante en el valor de área arrojado por los cromatogramas en ambos casos para el rango de temperatura descrito, siendo esto indicativo de que los soportes monolíticos de α -alúmina recubierto con la capa de γ -alúmina es inactiva para la oxidación catalítica de COV's, justificándose así la incorporación de un agente activo para llevar a cabo la reacción.

4.3 γ -alúmina depositada

A continuación se presenta una tabla con los valores de carga de γ -alúmina para cada monolito utilizado

Tabla 4.2 Carga de γ -alúmina para cada monolito a utilizar

Monolito	Peso inicial (g \pm 0,0001)	Peso final (g \pm 0,0001)	Carga (g \pm 0,0002)	% carga
1	1,6884	2,7326	1,0442	62
2	2,1217	3,5243	1,4026	66
3	2,3335	4,0018	1,6683	71
4	6,5028	11,5948	5,0920	78
5	6,9676	11,7815	4,8139	69
6	9,9914	13,5373	3,5459	35
7	10,8386	15,3135	4,4749	41
8	8,1155	11,1739	3,0584	38
9	8,4018	11,4879	3,0861	37
10	8,3894	11,9524	3,5630	42
11	15,6027	21,5148	5,9121	38
12	11,6152	16,5796	4,9644	43

Resultados y discusión de resultados

Como se puede observar en el valor porcentual de carga existen valores muy dispersos, sugiriendo esto realizar un estudio estadístico, se aplicó el método estadístico 4d para analizar los valores dudosos y una vez descartados los valores anómalos se obtuvo la siguiente tabla.

Tabla 4.3 Carga de γ -alúmina luego del estudio estadístico

Monolito	Peso inicial (g \pm 0,0001)	Peso final (g \pm 0,0001)	Carga (g \pm 0,0002)	% Carga
1	9,9914	13,5373	3,5459	35
2	10,8386	15,3135	4,4749	41
3	8,1155	11,1739	3,0584	38
4	8,4018	11,4879	3,0861	37
5	8,3894	11,9524	3,5630	42
6	15,6027	21,5148	5,9121	38
7	11,6152	16,5796	4,9644	43

La carga promedio de la γ -alúmina obtenida sumergiendo el monolito de α -alúmina durante 30 segundos en el lodo de γ -alúmina fue de 39 ± 3 % con respecto al peso del monolito, lo cual sugiere un buen recubrimiento de la superficie del monolito.

4.4 Volumen de poro y densidad

El soporte a utilizar fue estudiado para su caracterización, respecto al volumen de poro y densidad obteniendo los resultados que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.4 Volumen de poro y densidad del soporte

Monolito	Peso (g±0,0001)	V externo (mL±0,5)	V monolito (mL±0,5)	V poro (mL±1)	ρ aparente (g/mL±0,03)	ρ real (g/mL±0,03)
1	17,7136	30,0	9,0	21	0,59	1,97
2	17,7136	32,0	7,0	25	0,55	2,53
3	10,6971	17,0	4,0	13	0,63	2,67

El volumen de poro obtenido para todos los casos, es mayor al volumen de los monolitos estudiados, lo cual garantiza una excelente capacidad de flujo de gases a través de la estructura, justificando así las bajas caídas de presión que producen estas y por lo cual suelen ser las más utilizadas en las aplicaciones de convertidores catalíticos y filtros catalíticos en los cuales se necesita la menor caída de presión posible⁽¹⁸⁾.

Para el caso particular de la densidad se obtuvo un promedio de $0,59 \pm 0,03$ g/mL para la real y $2,39 \pm 0,03$ g/mL.

El volumen de poro por unidad de masa es igual a $1,28 \pm 0,03$ mL/g, tomando en cuenta los errores asociados al cálculo de volumen externo por el recubrimiento plástico, este valor es consecuente con el obtenido por Zhang y colaboradores⁽¹⁹⁾ de 0,88 mL/g.

4.5 Adherencia

Para asegurar la resistencia mecánica de la capa de γ -alúmina que recubre el monolito, se realizó la prueba de adherencia obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 4.5 Capa de γ -alúmina desprendida

Monolito	Peso inicial (g \pm 0,0001)	Peso final (g \pm 0,0001)	Capa desprendida (g \pm 0,0002)
1	14,8207	14,6568	0,1639
2	17,7136	17,3520	0,3616
3	17,3520	17,1492	0,2028

El promedio de capa desprendida fue de $0,2428 \pm 0,0002$ g, para calcular un porcentaje de desprendimiento se utilizó el porcentaje de carga promedio obtenido, para que el cálculo estuviera sobre la base de la capa adherida, lo cual representa $3,6 \pm 0,4$ % de desprendimiento, esto se obtuvo sometiendo el monolito cubierto con lodo de γ -alúmina durante 15 min en un equipo de ultrasonido, con hexano como solvente, a temperatura ambiente, siendo esto un indicativo de la eficiencia del método utilizado para la incorporación de la capa de γ -alúmina, generando una adherencia firme de la capa al monolito de α -alúmina, este resultado coincide con los obtenidos por Agrafiotis y colaboradores.⁽²⁰⁾ Estos resultados nos aseguran que los catalizadores preparados no pierdan el recubrimiento de γ -alúmina y por consiguiente tampoco las áreas activas que contribuyen a la oxidación catalítica de COV's.

4.6 Análisis químico

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos con el análisis químico. Los cálculos del porcentaje nominal de deposición se realizaron con los pesos de la capa de γ -alúmina adherida cada monolito utilizado, así como el peso total de cada monolito (una vez incorporada la capa de γ -alúmina), este cálculo fue necesario para colocar los cálculos nominales y los resultados obtenidos con el análisis químico en la misma base de cálculo, ya que nuestros resultados nominales se basaban en el peso de la capa de γ -alúmina, mientras que el análisis químico tomó como referencia el

Resultados y discusión de resultados

peso total del monolito. Una vez estandarizados los resultados se obtuvieron los siguientes resultados comparables.

Tabla 4.6 Porcentaje de deposición de fase activa sobre el soporte

Muestra	%Co(p/p)	%Mo(p/p)	%Ni(p/p)	%Pt(p/p)	%Mn(p/p)	%Nominal
Co₂O₃	0,184±0,007					0,2284
Co-Mo	0,163±0,005	0,12±0,01				0,1391
MoO		0,10±0,01				0,1343
Ni-Pt			0,55±0,02	0,102±0,003		0,1502
NiO			0,68±0,03			0,2196
MnO					0,109±0,009	0,1364

Los porcentajes de deposición para todos los casos a excepción del níquel se encontraron muy cercano a lo esperado, diferenciándose en aproximadamente un 20 % al valor teórico, esto se justifica ya que parte del material a impregnar queda adherido a las paredes de los envases, así como a los agitadores y las demás partes utilizadas en la impregnación durante el proceso de evaporación final, por otra parte en el caso del níquel se obtuvo una cantidad de deposición mayor a la esperada, debido a que se utilizó una masa de acetato de níquel mucho mayor a la necesaria al momento de preparar la solución de impregnación. De esta manera se puede inferir que la deficiencia asociada al método puede superarse, asumiendo una eficiencia de impregnación menor a 100%, lo que se traduce en una mayor cantidad de sustancia base en la preparación de las soluciones de impregnación.

4.7 Microscopía óptica

Las imágenes mostradas a continuación fueron obtenidas aplicando microscopía óptica con un equipo Nikon SMZ-U 0-10 y un aumento de 3X.

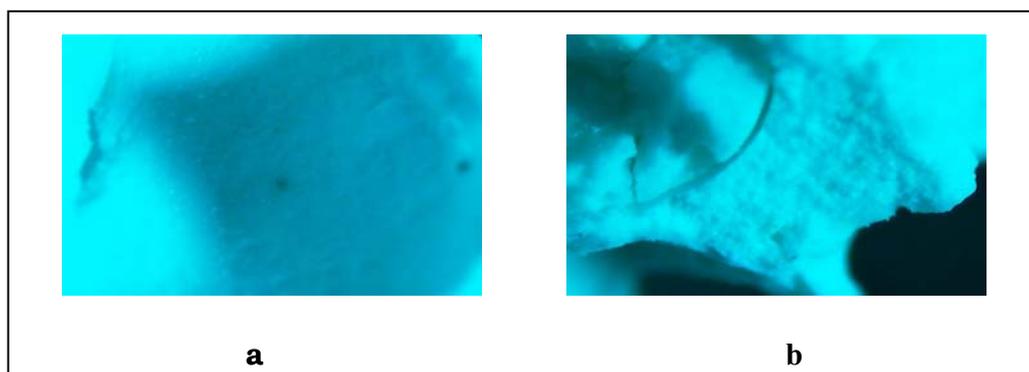


Figura 4.1 Estructuras de soporte, “a” representa el soporte sin el recubrimiento de γ -alúmina, mientras que “b” es el soporte recubierto con una capa de γ -alúmina.

En la Figura 4.1 se aprecia la apariencia superficial de ambas estructuras estudiadas, observándose en “a”(monolito de α -alúmina), una superficie más lisa, que refleja la ausencia de porosidades traduciéndose esto en áreas superficiales bajas, por su parte “b”(monolito recubierto con la capa de γ -alúmina) en donde se aprecia una superficie más rugosa e irregular, teniendo una apariencia que refleja mayor área superficial, siendo consistente con los resultados obtenidos en el estudio (BET) de área superficial.

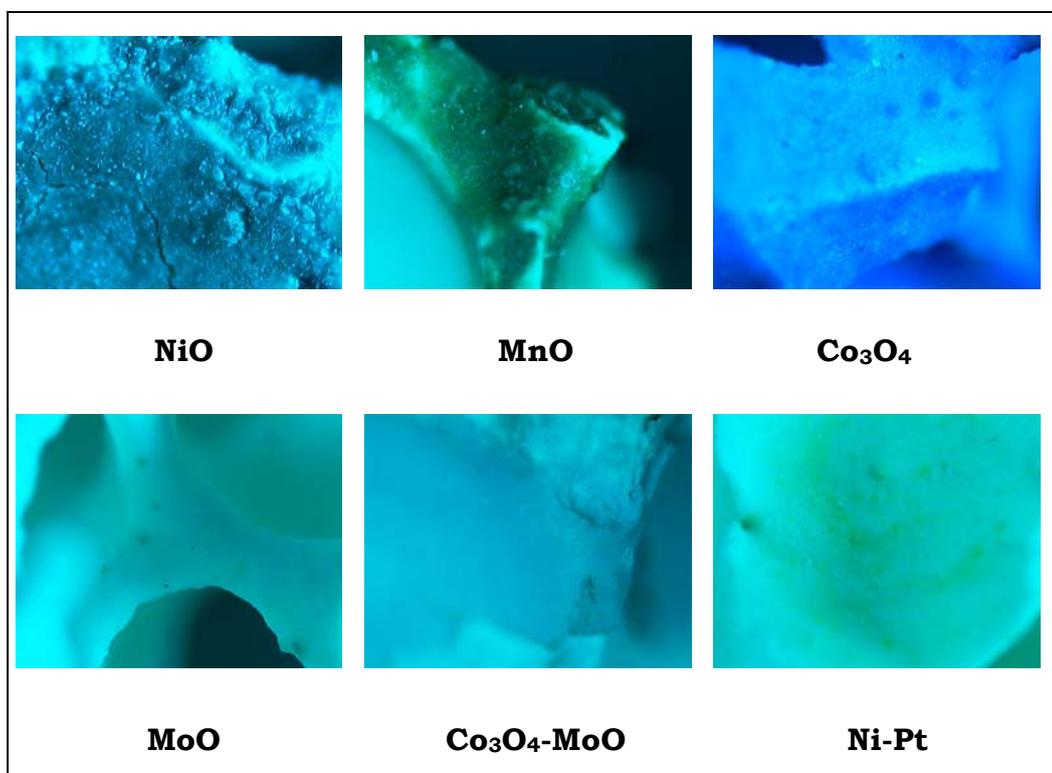


Figura 4.2 Microscopía óptica de los catalizadores

En la Figura 4.2 se aprecia la deposición de cada una de las fases activas en los soportes utilizados, se puede observar en los casos de NiO, MnO, Co₃O₄ y Co₃O₄-MoO una deposición uniforme evidenciada por una capa mas oscura que recubre la superficie del soporte para cada uno de los casos, esta apreciación tiene coincidencia con el análisis químico de los catalizadores, en los cuales se obtuvieron resultados cercanos a los nominales de deposición. En el caso del MoO y Ni-Pt a pesar que los resultados obtenidos de análisis químico son cercanos a los esperados. En las imágenes obtenidas no se aprecia un indicativo claro de deposición como para los casos mencionados anteriormente, salvo la presencia de pequeñas manchas dispersas en la superficie.

4.8 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

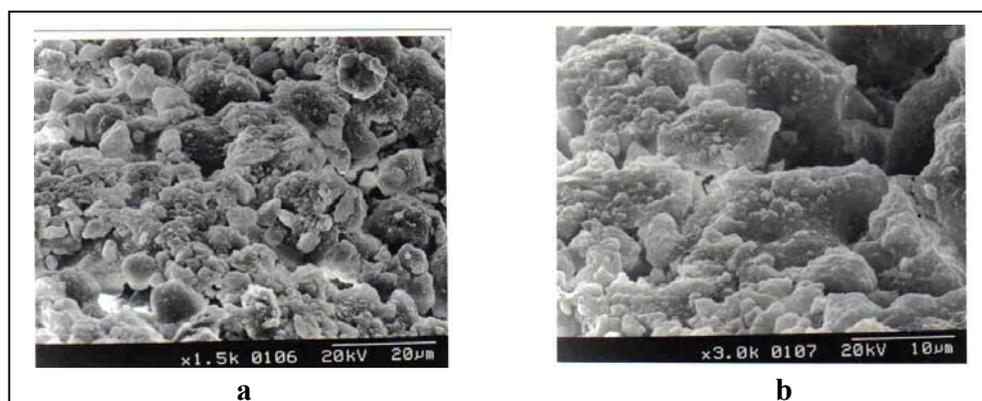


Figura 4.3 Microscopía electrónica de barrido de un catalizador de Ni-Pt, donde “a” es el catalizador visto con un aumento X1.5K y “b” es para un aumento de X3.0K.

Se puede observar en la Figura 4.3 la disposición de las partículas en el catalizador impregnado con Ni-Pt, donde se observan partículas de platino representadas por una morfología pentagonal, recubiertas por partículas de menor tamaño de Ni, se puede observar también, una mayor presencia de partículas de Ni, lo cual es confirmado por el análisis químico.

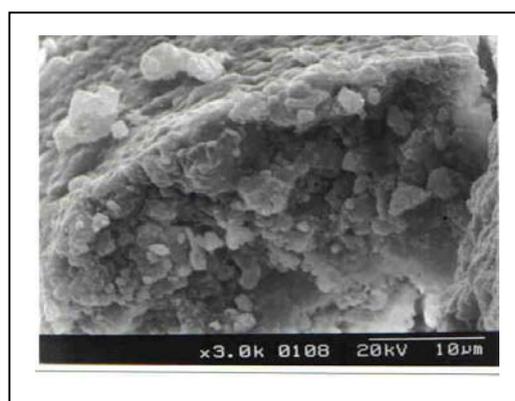


Figura 4.4 Microscopía electrónica de barrido, catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}$ con aumento de X3.0K.

En la Figura 4.4, se puede observar la presencia de una delgada capa más clara (capa de γ -alúmina), mejor evidenciada en la esquina superior derecha de la figura, al igual que partículas superpuestas a esta.

4.9 Evaluación de la actividad catalítica de monolitos impregnados con óxido de níquel, óxido de manganeso, óxido de cobalto, óxido de molibdeno, y las mezclas de óxido de cobalto – óxido de molibdeno y níquel – platino.

Los resultados obtenidos mediante los análisis de los cromatogramas mostrados por el computador, se utilizaron para calcular la conversión para cada temperatura, los resultados se presentan en gráficas de conversión en función de la temperatura a la salida del reactor.

En la Figura 4.5 presentada a continuación se aprecia que la temperatura de inicio de la reacción resultó más baja en la conversión de m-xileno 290 °C, que tolueno 357 °C, la temperatura de “light-off” mantuvo la misma tendencia obteniendo valores de 670 y 770 °C para el m-xileno y tolueno respectivamente, en lo que respecta a la máxima conversión obtenida fue de 96 % a 776 °C para el m-xileno y 92 % para el tolueno a 896 °C. Se puede inferir por lo tanto, que el catalizador impregnado con óxido de níquel resultó ser más activo para la conversión de m-xileno que para el tolueno, demostrándose esto con las temperaturas más bajas de inicio de reacción, de “light-off”, así como una conversión máxima superior. Los resultados obtenidos para la reacción con tolueno se corresponden con los obtenidos por Sang Chai Kim⁽²¹⁾, en el estudio de la oxidación catalítica de COV's con catalizadores de óxidos metálicos, para su caso obtuvo valores de temperatura de inicio de reacción cercanos a 290 °C conversión menores al 5 % a 350 °C, utilizando catalizador de 15 % en peso de NiO/ γ -alúmina, se puede deducir por lo tanto que la actividad de este catalizador no es considerada buena para la oxidación catalítica de COV's, esto debido a que para saneamientos ambientales son necesarias altas conversiones a las menores temperaturas posibles, para que los costos energéticos asociados al proceso sean

minimizados, ya que estos no generan beneficios económicos, ya para 1990 era requerida la reducción del 90 % de la emisiones de VOC's por The Clean Air Act Amendments⁽²²⁾, y a pesar que la máxima conversión lograda por este catalizador fue de 96 % en la oxidación de m-xileno, esta se obtuvo a una temperatura de 776 °C, lo cual resulta muy elevado.

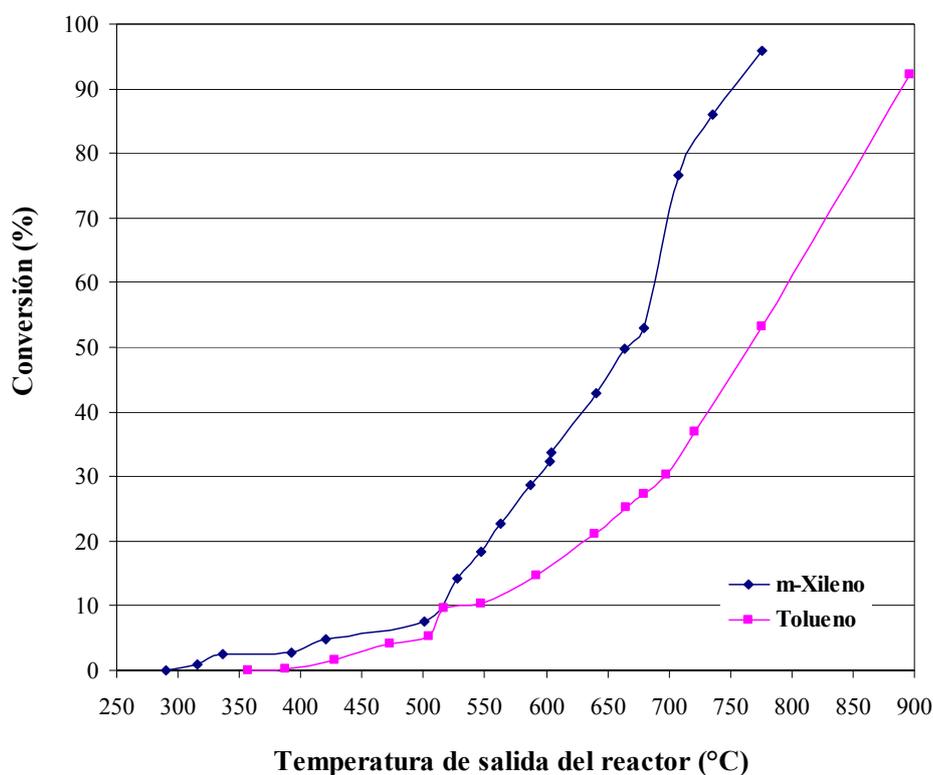


Figura 4.5 Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con 0,68 \pm 0,03 % de óxido de níquel.

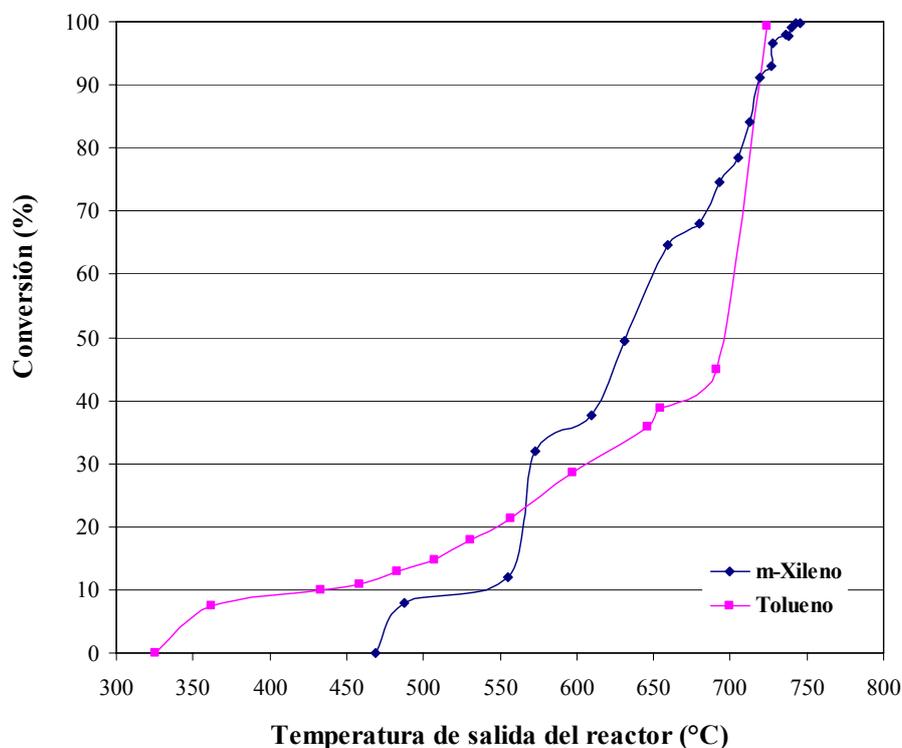


Figura 4.6 Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con $0,109 \pm 0,009$ % de óxido de manganeso.

Se puede observar en la Figura 4.6, que las conversiones máximas alcanzadas con el catalizador impregnado con óxido de manganeso fueron 100 % a 746 °C y 99 % a 724 °C para el m-xileno y tolueno respectivamente, la temperatura de “light-off” por su parte fue de 635 °C y la de inicio 469 °C para m-xileno, mientras que las de tolueno fueron 695 °C y 325 °C respectivamente. Una temperatura de “light-off” más baja, al igual que una mayor conversión, evidencian una mayor actividad del catalizador hacia la conversión de m-xileno. Este catalizador mostró el comportamiento más constante en la reacción con ambos COV’s utilizados, esto se

Resultados y discusión de resultados

evidenció debido a que todos los resultados obtenidos tuvieron valores similares a excepción de la temperatura de inicio de la reacción, por otra parte Kim Chai Sang⁽²¹⁾ obtuvo conversiones mayores al 98 % a 350 °C en la reacción de oxidación de tolueno con catalizadores con 15 % en peso de Mn_2O_3/Al_2O_3 , pudiéndose encontrar como causa de las altas temperaturas de la reacción realizada en este trabajo, la baja carga metálica que posee nuestro catalizador, de solo $0,109 \pm 0,009$ % de óxido de manganeso.

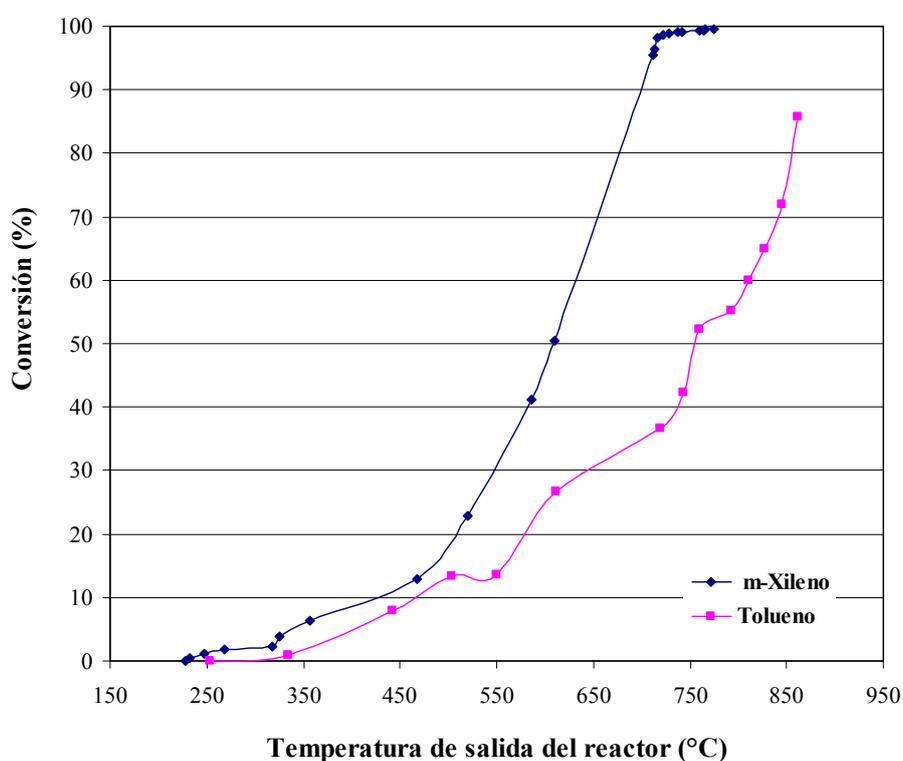


Figura 4.7 Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con $0,184 \pm 0,007$ % de óxido de cobalto.

La Figura 4.7 muestra que en la reacción de oxidación catalítica de m-xileno se obtuvo una temperatura de inicio de 228 °C, siendo la menor temperatura de inicio del presente trabajo, la temperatura de “light-off” fue de 610 °C y una máxima conversión 100 % a 774 °C. En el caso de la reacción con tolueno la temperatura de inicio fue 253 °C, la de “light-off” 760 °C y una máxima conversión de 86 % a 862 °C siendo esta conversión deficiente para los fines ambientales a los cuales se desean destinar los catalizadores. En este caso al igual que los anteriores se evidencia una mayor actividad en la reacción con m-xileno que con tolueno. La baja conversión obtenida en la oxidación catalítica con tolueno pueden estar relacionada con la formación de compuestos aluminados estudiados por Bolt y colaboradores⁽²³⁾, en la que encontró sometiendo un catalizador de $\text{Co}_2\text{O}_3/\gamma$ -alúmina a 900 °C en presencia de aire, la formación de compuesto aluminado CoAl_2O_4 , así como la transición de la γ -alúmina a θ -alúmina, lo cual ocasiona pérdida de las áreas activas para la oxidación catalítica disminuyendo el desempeño del catalizador. Esto puede explicar el menor desempeño de los catalizadores, en la mayoría de los casos de este trabajo, para la reacción con tolueno en relación a la misma con m-xileno, esto debido a que en todos los casos la reacción con tolueno se llevó a cabo después de la de m-xileno habiendo sido el catalizador sometido a altas temperaturas que podrían causar lo antes descrito. Por otra parte Ataloglou y colaboradores⁽²⁴⁾ estudió los efectos de la preparación de catalizadores con distintas cargas de óxido de cobalto soportado sobre γ -alúmina en la oxidación de benceno, por su parte descartó el catalizador con 0,8 % en peso de $\text{Co}_2\text{O}_3/\gamma$ -alúmina con el cual obtuvo valores de 10 % de conversión a 300 °C y temperaturas de inicio cercanas a los 200 °C, lo cual coincide los resultados obtenidos en este trabajo, sin embargo Ataloglou estudió catalizadores con 4,8; 11; 16 y 21 % en peso de $\text{Co}_2\text{O}_3/\gamma$ -alúmina obteniendo los mejores resultados con el catalizador de 4,8 % en peso de $\text{Co}_2\text{O}_3/\gamma$ -alúmina. Conversiones menores a 5 % a 350°C fueron obtenidas por Kim Chai Sang⁽²¹⁾, en reacciones de oxidación catalítica de tolueno con 15 % en peso de $\text{Co}_2\text{O}_3/\gamma$ -alúmina.

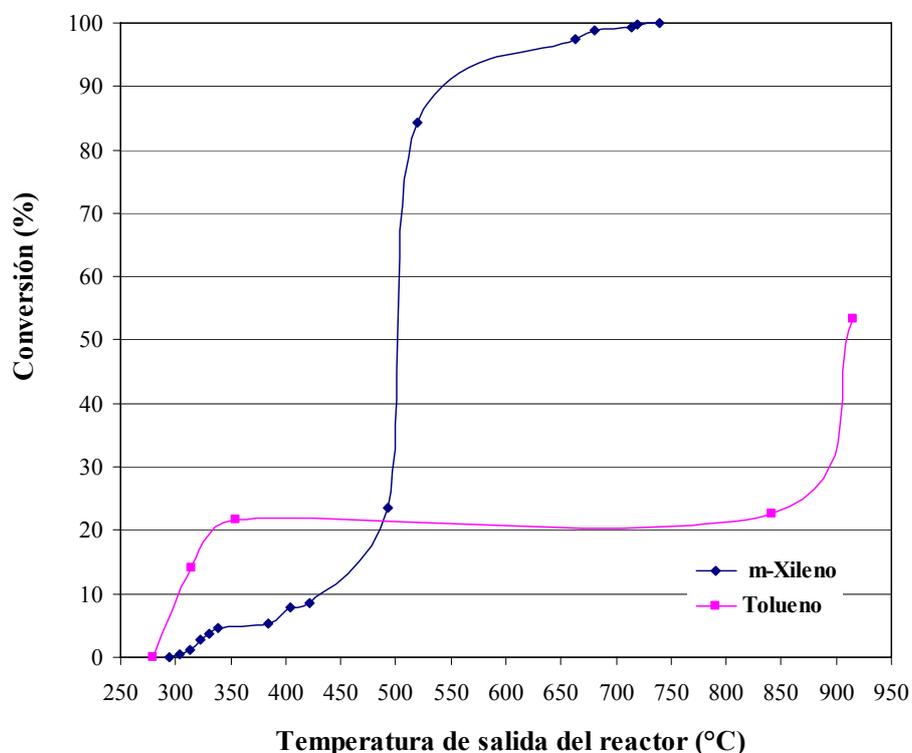


Figura 4.8 Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con $0,10 \pm 0,01$ % de óxido de molibdeno.

Para el caso del catalizador de óxido de molibdeno las temperaturas de inicio para la oxidación catalítica de tolueno y m-xileno fueron 294 °C y 280 °C , mientras que el “light-off” arrojó valores de 910 °C y 500 °C y una máxima conversión de 53% a 915 °C y 100% a 790 °C respectivamente, como se observa en la Figura 4.8, para el caso de la oxidación catalítica del tolueno la reacción resultó ser muy violenta, es decir que el calor generado en la reacción incrementaba rápidamente la temperatura para valores bajos de conversión, como se evidenció en la máxima conversión obtenida la cual resultó muy deficiente, esto debido a que en el tiempo de inyección del cromatógrafo que era de 30 s , la temperatura subía abruptamente muy por encima

Resultados y discusión de resultados

de los 1000 °C, lo cual obligó a detener la reacción. Los resultados de temperatura de inicio son comparables con los obtenidos por Kim⁽²¹⁾, utilizando catalizador de óxido de molibdeno soportado sobre γ -alúmina con 15 % en peso de fase activa para la oxidación de tolueno, sin embargo obtuvo resultados de 44 % para una temperatura de 350 °C, mientras que para nuestro caso particular se obtuvo una conversión para esa temperatura de 23 %, esto evidencia una mayor actividad del catalizador con 15 % en peso de óxido de molibdeno que el utilizado en este trabajo que posee 0,1 % en peso, gracias a la mayor deposición de fase activa la cual crea mayor cantidad de sitios activos en los cuales se lleva a cabo la reacción de oxidación

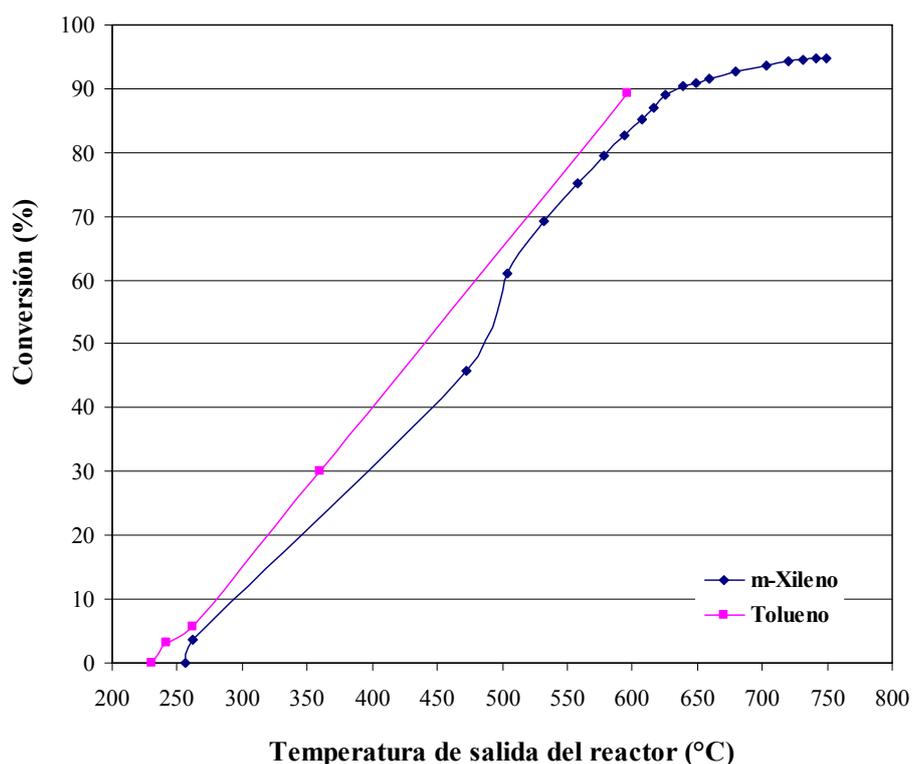


Figura 4.9 Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con una combinación de $0,55 \pm 0,02$ % de níquel y $0,102 \pm 0,003$ % de platino.

Resultados y discusión de resultados

El sistema bimetálico Ni-Pt como se aprecia en la Figura 4.9, resultó ser el catalizador con menor temperatura de “light-off”, arrojando valores de 485 °C para la oxidación catalítica de m-xileno y 440 °C para la del tolueno, igualmente las temperaturas de inicio resultaron unas de las más bajas con 256 °C para el m-xileno y 230 °C para el tolueno menor temperatura de inicio obtenida en la oxidación catalítica de tolueno. En lo que respecta a la máxima conversión, se obtuvo 95 % para el m-xileno, y 89 % para el tolueno. Fue el único catalizador de los utilizados que arrojó mejores resultados en la oxidación de tolueno que en la de m-xileno, coincidiendo con los resultados obtenidos por Kim⁽²¹⁾, se obtuvo una mejora en la temperatura de inicio, con respecto al catalizador de NiO de 34 °C en la reacción con m-xileno, y 127 °C en la oxidación de tolueno. En lo que respecta a la T₅₀ (“light-off”) mejoró en 185 °C para el m-xileno y 330°C para la oxidación de tolueno. Esto se obtuvo agregando al catalizador de níquel 0,102 % en peso de platino. Se puede observar que el efecto del metal noble, incrementó notablemente la actividad del catalizador como lo demostró Álvarez-Galván y colaboradores⁽²⁵⁾ en la combustión catalítica de metanol y formaldehído sobre catalizadores de óxidos de paladio y manganeso soportados en alúmina, obteniendo actividad distribuida de la siguiente forma para los catalizadores PdO > PdO-MnO > MnO, lo cual verifica la mejora en la actividad de los catalizadores de óxidos metálicos con la adición de metales nobles y sus óxidos.

En la Figura 4.10 presentada a continuación se observa que los resultados obtenidos en la oxidación catalítica de m-xileno y tolueno con el catalizador combinado de Co₂O₃ – MoO, para la temperatura de inicio, “light-off” y máxima conversión fueron 273 °C, 560 °C y 100 % a 749 °C, y 363 °C, 620 °C y 97 % a 728 °C, respectivamente. Los resultados de máxima conversión para la reacción de oxidación catalítica de tolueno mejoraron considerablemente con la combinación de los óxidos de cobalto y óxido de molibdeno, en relación con los resultados obtenidos para cada

óxido por separado. Por otra parte, para ambos casos la temperatura de máxima conversión disminuyó 25 °C en la conversión de m-xileno, y 187 °C en el caso del tolueno.

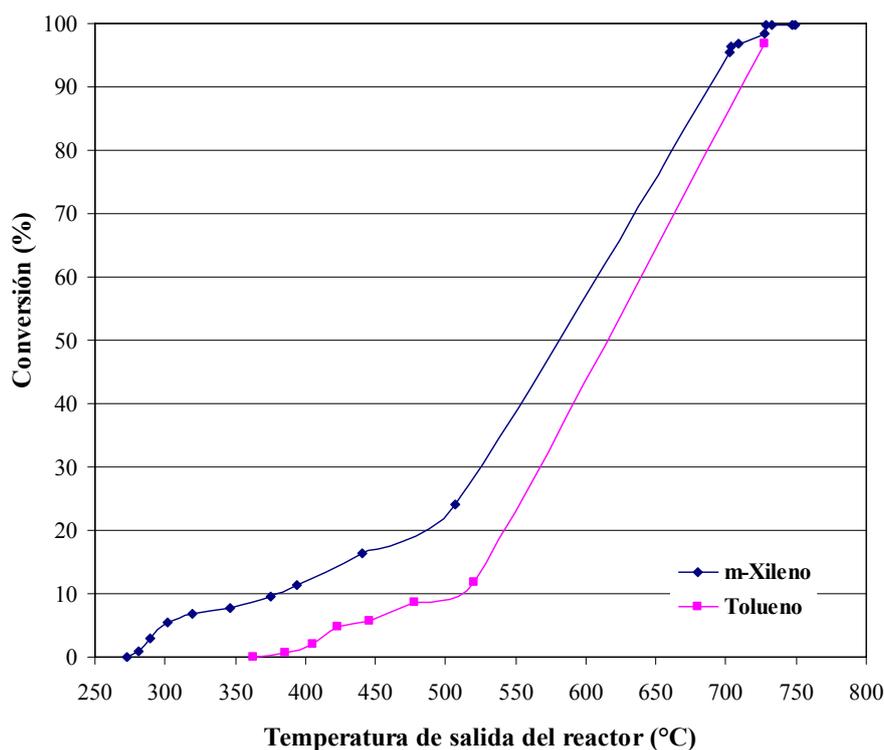


Figura 4.10 Conversión de tolueno y m-xileno en función de la temperatura de salida del reactor, en el proceso de oxidación catalítica con catalizador impregnado con una combinación de $0,163 \pm 0,005$ de óxido de cobalto y $0,12 \pm 0,01$ de óxido de molibdeno.

En el caso de T_{50} mejoró en 290 °C en la reacción de tolueno. Las mejoras obtenidas pueden ser explicadas debido a que prácticamente se duplicó la deposición metálica sobre la superficie del catalizador, con lo cual se incrementa el área de fases activas donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, ya que se pasó de catalizadores individuales de Co_2O_3 y MoO con 0,18 y 0,10 % respectivamente, a un catalizador

Resultados y discusión de resultados

combinado con 0,28 % en total de carga metálica, lo cual representa prácticamente el doble de deposición de fase activa, lo cual justifica la mayor actividad obtenida por este catalizador en comparación con cada uno por separado.

Tabla N° 4.7 Resultados obtenidos para cada catalizador estudiado.

Catalizador	m-Xileno				Tolueno			
	T _{inicio} (°C)	T _{“light-off”} (°C)	Max. Conv.(%)	T _{Max} (°C)	T _{inicio} (°C)	T _{“ligh- off”} (°C)	Max. Conv.(%)	T _{Max} (°C)
NiO	290	670	95,9	776	357	770	92,2	896
MnO	469	635	99,8	746	325	695	99,3	724
Co₃O₄	228	610	99,6	774	253	760	85,8	862
MoO	294	500	99,9	740	280	910	53,4	915
Ni-Pt	256	485	94,9	749	230	440	89,2	596
Co₃O₄-MoO	273	580	99,9	749	363	620	96,9	728

La tabla 4.7 facilita la comparación directa entre los catalizadores utilizados para la oxidación de m-xileno y tolueno. Si comparamos la actividad de los catalizadores mediante las temperaturas de “light-off” obtenemos que la actividad de Ni-Pt > MoO > Co₃O₄-MoO > Co₃O₄ > MnO > NiO, es interesante observar la gran mejora obtenida con la adición de Pt al catalizador de níquel. Para el caso de la reacción catalítica de tolueno el resultado obtenido fue Ni-Pt > Co₃O₄-MoO > MnO > Co₃O₄ > NiO > MoO. Podemos observar que se mantiene la tendencia en la mayoría de los casos para ambas reacciones. Por otra parte, si comparamos las máximas conversiones se obtiene MoO = Co₃O₄-MoO > MnO > Co₂O₃ > NiO > Ni-Pt y MnO > Co₃O₄-MoO > NiO > Ni-Pt > MoO para m-xileno y tolueno respectivamente.

Se puede apreciar por lo tanto que el catalizador de Ni-Pt fue uno de los más activos, pues a pesar de lograr conversiones bajas en comparación con otros catalizadores, sus temperaturas de máxima conversión y “light-off” resultaron ser unas de las más bajas,

Resultados y discusión de resultados

lo cual hace pensar que tal vez una mayor carga de óxido metálico en combinación con este metal noble arrojará mejores resultados, resultados similares fueron reportados por Álvares-Galván y colaboradores.⁽²⁵⁾

CONCLUSIONES

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

- El cambio del reactor existente por uno de acero inoxidable, permitió evaluar las reacciones de oxidación catalítica de COV's utilizando monolitos impregnados con óxidos metálicos en un amplio rango de temperatura, eliminando las fugas y permitiendo mejor ubicación de las termocuplas.
- La incorporación de la capa de γ -alúmina sobre la esponja de α -alúmina incrementó el área superficial del soporte de menos de 10 m²/g a 59 m²/g.
- La carga de 39 % en peso de γ -alúmina asegura un buen recubrimiento del soporte, mientras que un volumen de poro por unidad de masa de 1,28 mL/g es un indicativo de la baja pérdida de carga producida por estos soportes.
- La capa de γ -alúmina adherida posee buena resistencia mecánica y gran fijación a la esponja de α -alúmina, reportando solo 3,6 % de desprendimiento.
- Se justifica el uso de un agente activo sobre el soporte de esponja de α -alúmina recubierta con una capa γ -alúmina agitado durante 40 h, ya que este soporte no presenta actividad catalítica.
- La cantidad de Co₃O₄, MnO, MoO, Pt, depositados en los catalizadores se encontró cercano al 0,5 % deseado, encontrándose en la mayoría de los casos 20 % por debajo.
- En general, los catalizadores impregnados con óxidos metálicos permiten alcanzar conversiones entre 95 y 100 % en la oxidación catalítica de m-xileno en un rango de temperaturas 740 – 776 °C, por su parte la reacción con tolueno la conversiones

Conclusiones y Recomendaciones

obtenidas se encontraron entre 53 y 99 % en un rango de temperaturas entre 596 – 915 °C.

- Se observó en la oxidación catalítica de m-xileno y tolueno, una alta selectividad de la reacción hacia la producción de CO₂, ya que al analizar los gases de salida hay una marcada presencia de este compuesto.

- Se comprobó un incremento notable en la actividad del catalizador mediante la adición de metales nobles en combinación con otros metales

- La actividad de los catalizadores en la reacción de m-xileno y tolueno obedeció la siguiente tendencia Ni-Pt > MoO > Co₃O₄-MoO > Co₃O₄ > MnO > NiO y Ni-Pt > Co₃O₄-MoO > MnO > Co₃O₄ > NiO > MoO respectivamente.

RECOMENDACIONES

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

- Calcular una eficiencia menor al 100 % para el método de impregnación, tomando en cuenta la cantidad de masa metálica que se pierde en el proceso de evaporación, lo que equivale a preparar soluciones de impregnación con mayor cantidad de metal para alcanzar los valores deseados de deposición.
- Preparar catalizadores con mayor deposición de óxidos metálico (3 – 10 % en peso), para incrementar la dispersión de la fase activa sobre el soporte y disminuir las temperaturas de reacción.
- Realizar otras combinaciones entre metales nobles y óxidos metálicos con el fin de incrementar la actividad, disminuyendo los costos en relación a los catalizadores de metales nobles.
- Debido a su aplicación como filtros catalíticos, a nivel industrial mayormente, estudiar la actividad en corrientes que contengan mezclas de varios COV's.
- Evaluar la sensibilidad de los catalizadores ante agentes contaminantes que produzcan desactivación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rosa-Brussin M. (2001), “Procesos para reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV’s)” Ediciones CYTED, 37.
2. Garetto T, Apesteguía C. (2001), “Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles: combustión de hidrocarburos” Ediciones CYTED, 49.
3. http://www.conama.cl/rm/568/articles-1194_fuentes_covs.gif
4. Pearce R, Patterson. W. R. (1981), “Catalysis and Chemical Processes”, Leonard Hill.
5. Carberry. James J. (1976), “Chemical and Catalytic Reaction Engineering”, McGraw-Hill.
6. Zwinkels Marcus, Sven G. Y Govin M. (1993), “Catalytic Materials for High-Temperature Combustion”, CATAL. REV.-SCI. ENG., 319-358.
7. <http://www.uhu.es/pedro.perez/web%20catalizadores/apuntes/1>
8. Emmett. P. H. (1959), “Course Notes in Catalysis”, Johns Hopkins Universiti.
9. Avila P. (2001), “Utilización de catalizadores monolíticos en procesos de descontaminación ambiental” Ediciones CYTED, 173.

Referencias Bibliográficas

10. Cybulski A. Moulin J.A. (1994), “Monoliths in heterogenous catalysis”, *Cat. Rev* – *SCI. Eng.* 36 179 – 270.
11. <http://www.soler-palu.com/Ffitxaintro.html>
12. Sokolovskii V. D, (1990) *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 32 (1 & 2), 1-49.
13. Prasad R, Kennedy L, y Ruckenstein E, (1981) *Com. Sci. Techn.*, 27, 45-54.
14. Folsom B. A. et al. (1980), “Fuel nitrogen conversion-The impact of catalyst type, Energy & Environmental Research Corporation, EPA-600/9-80-035.
15. Blachou Vasso, Goula D y Philippopoulos C. (1992), “Wet Milling of Alumina and Preparation of Slurries for Monolithic Structures Impregnation”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31. 364-369.
16. Negrón Emily y Bastidas Geicy. (2004), “Eliminación de compuestos orgánicos volátiles, mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina impregnados con platino y paladio”, Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
17. Minicò Simona, Scirè S, Crisafulli C y Galvagno S. (2001), “Influence of catalyst pretreatments on volatile organic compounds oxidation over gold/iron oxide” *Applied Catalysis B: Environmental* 34. 277-285.
18. Avila Pedro, Montes M, Miró E. (2005), “Monolithic reactors for environmental applications a review on preparation technologies”, *Chemical Engineering Journal*.

Referencias Bibliográficas

19. Xin Zhang, F. Zhang, K. Chan. (2004), "The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support", *Materials Letters* 58. 2872-2877.
20. Agrafiotis C, Tsetsekou A, Ekonomakou A. (1999), *J. Mater. Sci. Lett.* 18. 1421.
21. Sang Chai Kim. (2002), "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide", *Journal of Hazardous Materials* B91. 285-299.
22. Park P. W, Ledford J. S. (1998), *Appl. Catal. B: Environ.* 15. 221.
23. Bolt P. H, Habraken F, Geus J. (1998), "Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from α - and γ -Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study", *Journal of Solid State Chemistry* 135. 59-69.
24. Ataloglou Theodora, Vakros J, Bourikas K, Fountzoula C, Kordulis C, Lycourghiotis A. (2005), "Influence of the preparation method on the structure-activity of cobalt oxide catalysts supported on alumina for complete benzene oxidation" *Applied Catalysis B: Environmental* 57. 299-312.
25. Alvarez-Galvan M.C, Pawelee B, O'Shea V.A, Fierro J, Arias P L. (2004), "Formaldehyde-methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 51. 83-91.

APÉNDICES

Cálculo de la conversión de COV's

Para la reacción de oxidación catalítica de m-xileno utilizando el catalizador MoO/ γ -alúmina, se presenta el cálculo de la conversión a una temperatura de salida del reactor de 790 °C y un área reportada por el cromatógrafo de 15 pA·s, con un área base de 19367 pA·s

A partir de la ecuación 3.1, se calcula la conversión con el área inicial (compuesto no convertido), y el mínima área alcanzada (máxima conversión de COV's).

$$X = ((19367 - 15) / 19367) * 100 = 99,9 \%$$

Volumen de poro y densidad de la estructura monolítica

Se realizo el cálculo para estructuras monolíticas con 1 capa de γ -alumina y 40 horas de agitación, con la ecuación 3.2 se calculó el volumen de poro, para un monolito de 17,7136 g de peso, y un volumen desplazado estando cubierto de plastico de 30,0 mL, y un volumen real (sin recubrimiento de plástico) de 9,0 mL

$$V_p = 30,0 \text{ mL} - 9,0 \text{ mL} = 21,0 \text{ mL}$$

Se realizo con la ecuación 3.3 el cálculo de la densidad aparente (utilizando el volumen desplazado por el monolito con el recubrimiento plástico) y la densidad real (utilizando el volumen desplazado por el monolito).

$$\rho_A = 17,7136 \text{ g} / 30,0 \text{ mL} = 0,59 \text{ g/mL}$$

$$\rho_R = 17,7136 \text{ g} / 9,0 \text{ mL} = 1,97 \text{ g/mL}$$

Carga de γ -alúmina en las estructuras monolíticas

Mediante la ecuación 3.4 se realizó el cálculo de la cantidad adherida de lodo de γ -alúmina, preparada mediante agitación durante 40 h y adherido mediante la colocación de 1 capa, sobre el monolito de α -alúmina.

$$C = 11,1739 \text{ g} - 8,1155 \text{ g} = 3,0584 \text{ g}$$

Después de haber calculado la cantidad de γ -alúmina depositada a todas las estructuras monolíticas, se determinó el porcentaje promedio depositado de γ -alúmina en las mismas, y debido a la gran dispersión que presentaron los resultados, se aplica la regla 4d a fin de hacer un estudio de aceptación para de este modo descartar aquellos valores que no cumplan con la tendencia de la regla. Para realizar el ensayo estadístico conocido como regla 4d, se requiere que la serie tenga al menos cuatro o más resultados. La metodología para realizar ésta es despreciando el resultado dudoso, calcular la desviación media para los restantes miembros que permanecen en la serie con relación al nuevo promedio. Si el resultado dudoso difiere del nuevo promedio más de cuatro veces la desviación media de los restantes miembros, debe ser rechazado.

A continuación se presenta una tabla resumen con los resultados obtenidos en el cálculo del porcentaje de una capa de γ -alúmina depositada en las estructuras monolíticas, para las 12 muestras estudiadas con su respectiva desviación media:

Tabla A.1 Valores de desviación media para las muestras
con el depósito de una capa de γ -alúmina

Muestra	Cantidad depositada (g \pm 0,0002)	Porcentaje depositado (%)	Desviación media (%)
1	1,0442	62	11
2	1,4026	66	14
3	1,6683	71	20
4	5,0920	78	27
5	4,8139	69	17
6	3,5459	35	16
7	4,4749	41	11
8	3,0584	38	14
9	3,0861	37	15
10	3,5630	42	9
11	5,9121	38	14
12	4,9644	43	9

Realizando un cálculo estadístico aplicando la regla 4d, tomando como valor dudoso el porcentaje de desviación media arrojado por la muestra 4, se determina el nuevo promedio de desviación media entre las muestras restantes, el cual resulta ser de 13%, y comparando este valor con el porcentaje de desviación media de la muestra dudosa, se tiene que:

$$(4 \cdot 0,13) > 0,27$$

De acuerdo a este resultado, se tiene que por el criterio de la regla 4d, el valor dudoso es rechazado.

Adherencia

Para el cálculo de la adherencia se utilizó la ecuación 3.5 y los datos de peso inicial (monolito recubierto con capa de γ -alúmina), y peso fina (luego de sometido a ultrasonido con hexano).

$$A = 14,8207 \text{ g} - 14,6568 \text{ g} = 0,1639 \text{ g}$$



Universidad Central de Venezuela
 Facultad de Ciencias
 Escuela de Física
 Laboratorio de Caracterización de Muestras Policristalinas

Planilla Entrega de Datos de Muestra Áreas BET

Datos del Solicitante:

Apellidos: Colmenares Nombres: Marcos

Instituto de Procedencia: Escuela de Ingeniería Química Lab. de Refinación y Petroquímica Telf.: 6051705

Datos de la(s) Muestra(s):

Muestra	Nº de medida	Masa (g)	Área (m ² /g)
Monolito 40h (1)	2	0,2842	59,0
Monolito 20h (2)	2	0,2157	44,5
Monolito doble capa 40 h (3)	2	0,2368	80,0
Alumina (4)	2	0,2800	130,0
Monolito HCL ½ h (5)	2	0,2740	-----
Monolito HCL 1 h (6)	2	0,2900	-----
Ultrasonido t = 5m (7)	3	0,2775	-----
Ultrasonido t = 10m (8)	2	0,2634	-----
Ultrasonido t = 15m (9)	2	0,1459	-----

Observaciones sobre la(s) muestra(s) y/o medida(s):

- A partir de la muestra nº 5 no fue posible realizar el cálculo del área debido a que el valor medido (diferencia de presión obtenida) se encuentra en el rango de error del equipo de medición

Entrega del material procesado:

Recibí conforme: _____ Fecha: _____

Observaciones: _____

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

RIF. UCV. G-20000062-7
<i>Fecha de Recepción de la Muestra: 11/04/05</i>
<i>Fecha de Culminación del Análisis: 20/05/05</i>

REPORTE DE ANÁLISIS N°: 2005-146

Empresa: UCV-Facultad de Ingeniería

Atención: Prof: Olga Martínez /Daniela Romero

Teléfono: 6051707

REPORTE DE ANÁLISIS.

Muestra(s): Catalizadores

N° de Muestra: 12

Determinación de: Varios metales

Técnica: Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama

Código: AA-040568

RESULTADOS

Ver tabla anexa

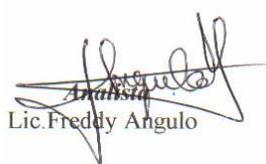


RESULTADOS

Muestra	%Ag(p/p)	%Co(p/p)	%Mo(p/p)	%Ni(p/p)	%Pt(p/p)	%Mn(p/p)	%Pd(p/p)
Ag-2C-20H	0,018±0,002						
Ag-1C-40h	0,069±0,003						
Co		0,184±0,007					
Co-Mo		0,163±0,005	0,12±0,01				
Mo			0,10±0,01				
Ni-Pt				0,55±0,02	0,102±0,003		
Ni				0,68±0,03			
Pt-2C-20h					0,0022±0,0002		
Pt-1C-40h					0,080±0,005		
Mn						0,109±0,009	
Pd-2C-20h							0,0043±0,0002
Pd-1C-40h							0,014±0,001

Condiciones Generales:

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


Lic. Freddy Angulo


Jefe de Laboratorio
Lic. Gustavo Pérez

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

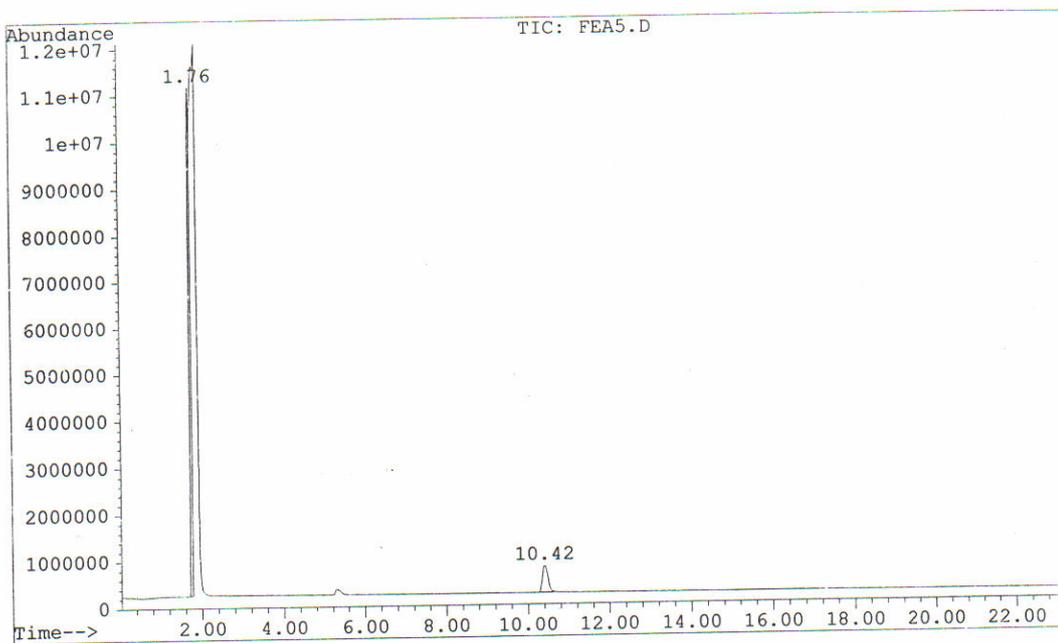
Summary Library Search Report

Information from Data File:

File : C:\HPCHEM\1\DATA\FEA5.D
 Operator : Nury Guaran
 Acquired : 25 Apr 105 11:22 am using AcqMethod OLGA
 Sample Name: Primera muestra de Carlos Olga
 Misc Info : Cat de Mo con Xilenos
 Vial Number: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\nbs75k.1 Minimum Quality: 50
 C:\DATABASE\Wiley275.1 Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Params: current RTEINT parameters



Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	1.76	85.22	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			Nitrogen oxide (N2O) (CAS) \$\$ Nitr	220	010024-97-2	4
			Carbon dioxide (CAS) \$\$ Dry ice \$\$	180	000124-38-9	3
			TRIDEUTEROACETONITRILE \$\$ Acetonit	144	002206-26-0	3
2	10.42	14.78	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Benzene, 1,3-dimethyl-	63696	000108-38-3	97
			p-Xylene	63699	000106-42-3	97
			Benzene, 1,2-dimethyl-	63707	000095-47-6	95