

# **ESTUDIO DE SISTEMAS DE DESTRUCCIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES**

**Tesis de Doctorado**

**MARÍA DEL CARMEN PRAMPARO**

**Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional  
de La Plata como requisito para la obtención del grado académico de**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**Dirección de tesis:**

**DIRECTOR: Osvaldo M. Martínez (UNLP)  
CO-DIRECTOR: Luis Cadús (UNSL)  
SUB-DIRECTOR: Néstor J. Mariani (UNLP)**

**Jurado de Tesis:**

**Marisa N. Pedernera (UNS)  
Eduardo E. Miró (UNL)**

**Fecha de defensa oral y pública: 17 de septiembre de 2010**

*Dedicada a mi familia*

## *Agradecimientos*

*Deseo agradecer a mis directores, Osvaldo Martinez, Luis Cadús y Javier Mariani por su valiosa colaboración y por la dedicación que han prestado a mi trabajo de tesis y a mi formación.*

*A Bibiana Barbero por su cooperación durante mi desarrollo experimental en INTEQUI-Universidad Nacional de San Luis.*

*A Guillermo Barreto por sus aportes y sus ideas siempre enriquecedoras.*

*A mi gran compañero de esta etapa de mi vida laboral, Ignacio Leone, por su permanente apoyo, cariño y aliento.*

<b>Introducción</b> .....	1
---------------------------	---

**Capítulo 1: Tecnologías disponibles para el tratamiento de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)**

1.1. Descripción de la problemática.....	4
1.2. Alternativas tecnológicas disponibles.....	7
1.3. Tecnologías de eliminación (destrucción de COVs).....	10
1.4. Tecnologías de recuperación.....	21
1.5. Resumen comparativo de las alternativas tecnológicas.....	32
1.6. Criterios de selección de las técnicas de tratamiento de COVs.....	35
1.7. Caracterización del sistema a estudiar.....	40
1.8. Conclusiones.....	42

**Capítulo 2: Preparación, caracterización y evaluación del desempeño de un catalizador Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>**

2.1. Selección del catalizador.....	43
2.2. Preparación del catalizador.....	46
2.3. Caracterización del catalizador.....	47
2.4. Evaluación catalítica.....	49
2.4.1. Equipo experimental.....	50
2.4.2. Diseño de experiencias. Condiciones experimentales.....	52
2.4.3. Resultados experimentales con etanol.....	54
2.4.4. Resultados experimentales con acetato de etilo.....	61
2.4.5. Resultados experimentales con mezclas etanol-acetato de etilo.....	64
2.5. Conclusiones.....	70

**Capítulo 3: Ajuste de expresiones cinéticas para la eliminación de acetato de etilo en catalizador Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>**

3.1. Introducción.....	73
3.2. Análisis de las hipótesis para plantear el modelo del sistema experimental..	75
3.3. Modelo matemático del sistema experimental.....	80
3.4. Modelos cinéticos.....	81
3.4.1. Modelo potencial.....	82
3.4.2. Modelo tipo Lagmuir-Hinshelwood-Hugen-Watson (LHHW).....	84
3.5. Predicción de propiedades.....	85
3.6. Modelo de regresión empleado.....	85
3.6.1. Cálculo de intervalos de confianza para los parámetros cinéticos.....	86
3.7. Ajuste de parámetros para el modelo Potencial.....	87
3.8. Ajuste de parámetros para el modelo LHHW.....	90
3.9. Análisis de aleatoriedad de los resultados de la regresión.....	92



3.10. Discusión acerca de la validez de las hipótesis simplificatorias consideradas en el modelo matemático del reactor.....	95
3.10.1. Resistencia externa a la transferencia de masa.....	96
3.10.2. Resistencia externa a la transferencia de energía.....	97
3.10.3. Isotermicidad.....	99
3.10.4. Análisis del factor de efectividad.....	102
3.11. Conclusiones.....	102

**Capítulo 4: Reactor monolítico para la combustión catalítica de acetato de etilo**

4.1. Introducción.....	105
4.2. Descripción del reactor monolítico en estudio.....	108
4.3. Modelo matemático del reactor monolítico.....	112
4.4. Expresiones cinéticas y resistencias internas al transporte de masa.....	118
4.5. Estimación de los coeficientes de transferencia de calor y masa.....	119
4.6. Resolución numérica del modelo matemático.....	121
4.7. Predicción de propiedades.....	121
4.8. Variables operativas y de diseño seleccionadas.....	121
4.9. Características relevantes de la operación del reactor monolítico.....	124
4.10. Análisis de la validez de las hipótesis simplificatorias del modelo matemático.....	127
4.10.1. Dispersión axial de calor y masa en la fase gas.....	128
4.10.2. Transferencia de calor por el sólido en la dirección axial.....	129
4.10.3. Resistencias internas a la transferencia de energía.....	130
4.11. Análisis de sensibilidad del reactor con variables operativas.....	131
4.11.1. Variación en la concentración de entrada.....	131
4.11.2. Variación en el caudal total de entrada.....	133
4.11.3. Variación de la temperatura de entrada.....	134
4.12. Conclusiones.....	135

**Capítulo 5: Sistemas de eliminación catalítica con recuperación de calor**

5.1. Introducción.....	137
5.2. Alternativas para la recuperación de calor.....	139
5.3. Descripción del intercambiador de calor de superficies extendidas con flujo cruzado.....	141
5.4. Modelado matemático del intercambiador de calor.....	142
5.5. Modelado matemático del quemador.....	151
5.6. Balances de masa y energía en el mezclador.....	153
5.7. Resolución numérica de los modelos matemáticos y balances acoplados.....	154
5.8. Variables operativas y de diseño seleccionadas para el intercambiador de calor.....	154
5.9. Características relevantes de la operación del intercambiador.....	155
5.10. Análisis del sistema de eliminación integrado.....	155
5.11. Estudios de sensibilidad del sistema frente a cambios en las variables	

operativas.....	159
5.11.1. Variación en la concentración de COVs.....	159
5.11.2. Variación del caudal a tratar.....	160
5.11.3. Desactivación del catalizador.....	162
5.12. Análisis del uso de preconcentradores volumétricos.....	163
5.13. Conclusiones.....	166
<b><u>Conclusiones finales</u></b> .....	168
<b><u>Bibliografía</u></b> .....	172
<b><u>Nomenclatura</u></b> .....	184
<b><u>Apéndice I: Predicción de propiedades</u></b>	
I.1. Difusividad molecular del acetato de etilo en la mezcla gaseosa.....	188
I.2. Difusividad de Knudsen.....	188
I.3. Difusividad combinada (Difusividad de Bosanquet).....	189
I.4. Difusividad efectiva.....	189
I.5. Calor de reacción.....	190
I.6. Viscosidad de mezcla de gases.....	190
I.7. Viscosidad del gas puro.....	190
I.8. Conductividad térmica de la mezcla de gases.....	191
I.9. Conductividad térmica de gas puro.....	191
I.10. Conductividad térmica efectiva para el lecho relleno.....	192
I.11. Capacidad calorífica de la mezcla de gases .....	192
I.12. Capacidad calorífica del gas puro.....	193
I.13. Densidad de la mezcla de gases.....	194
<b><u>Apéndice II: Resultados experimentales</u></b>	
II.1. Resultados experimentales con etanol.....	195
II.2. Resultados experimentales con acetaldehído puro.....	198
II.3. Resultados experimentales con acetato de etilo.....	198
II.4. Resultados experimentales con mezclas etanol-acetato de etilo.....	200
II.5. Coeficientes de Weisz-Prater para los resultados experimentales con acetato de etilo.....	203

# Introducción

El aumento en la contaminación del aire ha convertido al control de la polución en uno de los objetivos prioritarios a analizar desde la investigación, el desarrollo de tecnologías y la puesta en marcha de las regulaciones ambientales vigentes. Uno de los objetivos primordiales es el de disminuir las emanaciones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

Entre los contaminantes del aire más comunes, se encuentran los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) emitidos desde la industria química, petroquímica y desde otras relacionadas; los mismos pueden generar oxidantes fotoquímicos, tales como el ozono, ante la presencia de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y de radiación ultravioleta (UV). La presencia de ozono en la atmósfera, incluso en concentraciones muy bajas, favorece las enfermedades respiratorias, como el asma, afecta a la producción agrícola e incrementa los efectos nocivos del *smog* fotoquímico, ya que es uno de sus principales constituyentes.

En cuanto a los efectos nocivos de los COVs y de los CCOVs (Compuestos Orgánicos Volátiles Clorados) sobre el Medio Ambiente y la salud, cabe mencionar que son considerados contaminantes altamente peligrosos debido a su alta volatilidad, persistencia en el aire y capacidad para viajar grandes distancias desde sus puntos de emisión. Además, son agentes de efecto invernadero más efectivos que el CO<sub>2</sub> y poseen acción química nociva propia, es decir, son promotores de enfermedades tales como el cáncer, las afecciones respiratorias y neuronales, etc.

Por todo lo anterior, y de acuerdo a la creciente preocupación de la sociedad ante la problemática medioambiental y el cambio climático, el control de las emisiones de éstos y de otros contaminantes, no sólo al aire, sino también al agua y al suelo, se rige de una normativa cada vez más rigurosa y precisa, con origen en los países más industrializados del hemisferio norte del globo.

Muchas de las sustancias transformadas o producidas en la industria son o están formadas por COVs o CCOVs, tales como: el petróleo, los solventes, las pinturas, los adhesivos, los lubricantes, los combustibles, etc. Las imprentas, particularmente las pertenecientes a industrias que elaboran envases para sus productos alimenticios en distintos

materiales (polipropileno, poliéster, etc.), los cuales llevan la respectiva impresión en sus superficies, liberan al ambiente corrientes gaseosas contaminadas con compuestos como acetato de etilo y, en menor proporción, etanol.

En este trabajo se presenta el estudio de viabilidad técnica de la solución a esta problemática medioambiental que las empresas de impresión de envases deben enfrentar en la actualidad: la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) a la atmósfera. En las mismas, dos de los compuestos usualmente empleados son el acetato de etilo y el etanol. Por lo tanto, la eliminación de estas sustancias en un efluente gaseoso será el eje central del estudio. Bajo esta premisa, el objetivo de esta tesis es seleccionar una tecnología adecuada para las condiciones del efluente a tratar, y posteriormente su profundización científica en el estudio detallado teórico-experimental correspondiente para aportar información necesaria para nuevos desarrollos tecnológicos.

En el **Capítulo 1** se analizan distintas alternativas tecnológicas para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles emitidos desde las naves de impresión de envases con el objetivo de ubicar, dentro de dicho contexto, una tecnología en particular, la de eliminación catalítica. La oxidación catalítica es una buena opción de tratamiento de COVs cuando no se desea su recuperación. Esta opción se presenta como promisorio en el rango de concentración de COVs, volumen total de gases, tipo de compuesto y patrones temporales de emisión, de los efluentes de la industria de imprenta de envases flexibles propuesta para el presente estudio.

En el **Capítulo 2** se presentan resultados de ensayos de un catalizador de desarrollo propio en el grupo de trabajo, basado en Mn y Cu. Específicamente el catalizador más promisorio, denominado Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>, fue ensayado en distintas condiciones operativas trabajando con etanol y acetato de etilo, estudiándolos primero en forma individual y luego en mezclas de diferentes proporciones en un reactor de lecho fijo de laboratorio. Asimismo se realizaron pruebas de inhibición de productos y ensayos de combustión de productos intermedios.

En el **Capítulo 3** se proponen expresiones cinéticas y se lleva a cabo un ajuste de parámetros a partir de los datos experimentales para obtener un modelo cinético que permita simular el reactor para eliminar el acetato de etilo, componente más abundante y de mayor dificultad de eliminación del efluente industrial estudiado en este trabajo.

En el **Capítulo 4** se estudia el desempeño de un reactor de combustión catalítica diseñado con el catalizador Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> soportado en alúmina y depositado sobre monolitos

cerámicos. Se presenta un modelo matemático para representar el comportamiento del reactor, analizando las características de operación y diseño más adecuadas. Se verifican las hipótesis asumidas en el planteo del modelo y se realiza un análisis del efecto de la variabilidad de las principales condiciones operativas. Se muestran distintas alternativas de diseño del reactor, con diferentes grados de sobredimensionamiento y diferentes temperaturas de entrada.

Finalmente, en el **Capítulo 5** se presenta un análisis correspondiente a un sistema integrado reactor monolítico-intercambiador de calor, con la incorporación de un quemador adicional. Se selecciona y diseña un adecuado intercambiador de calor para esta aplicación. El modelo matemático completo es utilizado para estudiar la operación autotérmica del reactor. Se analizan las ventajas tecnológicas del uso de preconcentradores volumétricos.

## Capítulo 1

### Tecnologías disponibles para el tratamiento de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

En el presente capítulo se analizan distintas alternativas tecnológicas para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles emitidos desde las naves de impresión de envases con el objetivo de ubicar, dentro de dicho contexto, una tecnología en particular, la de eliminación catalítica, motivo de estudio en profundidad de esta tesis. Se presentan las distintas opciones tecnológicas disponibles y se evalúan sus ventajas y desventajas, sus características sobresalientes, y los criterios que conducen a la selección de una tecnología en particular.

#### 1.1. Descripción de la problemática

Con el objetivo de contribuir con las políticas mundiales de control de la polución, tendientes a disminuir las emanaciones de gases a la atmósfera, las investigaciones sobre tratamientos tecnológicos y fundamentalmente el desarrollo y prueba de nuevos materiales y equipos para este fin han cobrado una alta prioridad en agendas gubernamentales y centros de investigación públicos y privados.

Los Compuestos Orgánicos Volátiles son emitidos a la atmósfera desde la industria química, petroquímica y desde otras relacionadas. Son numerosas las industrias que utilizan COVs en su proceso; algunos ejemplos se muestran en la **Tabla 1.1** (Koppmann, 2004).

Los COVs son todas aquellas sustancias orgánicas, diferentes del metano, que pueden generar oxidantes fotoquímicos, tales como el ozono, ante la presencia de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y de radiación ultravioleta (UV). De acuerdo con esta definición, una gran cantidad de compuestos, tales como: hidrocarburos parafínicos (alcanos), olefínicos (alquenos y alquinos),

aromáticos, nafténicos, halogenados (tales como los Compuestos Orgánicos Volátiles Clorados, CCOVs), fenoles, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos orgánicos y alcoholes, pueden ser considerados COVs.

**Tabla 1.1.** Principales compuestos orgánicos volátiles (COVs) eliminados por la industria.

Familia	Proporción %	Principales COVs	Ejemplos de industrias concernidas
Hidrocarburos	33	Pentano Hexano Tolueno Estireno Xilenos	Industria petrolera Pinturas Producción de plásticos
Hidrocarburos halogenados	16	Tetracloroetileno Tricloroetano Cloruro de vinilo Cloroformo	Lavado a seco Desgrasado de metales Síntesis de PVC
Eteres y ésteres	5	Acetato de etilo Oxido de etileno Oxido de propileno	Imprenta Esterilización en hospitales
Aldehídos y cetonas	15	Acetona Metiletilcetona Acetaldehído Formaldehído	Pinturas Adhesivos
Alcoholes	24	Metanol Etanol Isopropanol t-butanol	Imprentas Producción de cauchos

La formación de ozono en presencia de  $\text{NO}_x$  y de radiación UV es el producto de la interrupción del ciclo de Chapman, lográndose finalmente su acumulación en la atmósfera baja (tropósfera). El ciclo de Chapman es aquel mediante el cual se genera y destruye ozono en la estratosfera, sitio en el que su presencia es fundamental para absorber la radiación UV en la franja de 200 nm a 310 nm, protegiendo a los seres vivos de los efectos dañinos de esta radiación sobre la superficie terrestre. Por el contrario, la presencia de ozono incluso por debajo de bajas concentraciones (100-120 ppbv) en la tropósfera, favorece las enfermedades respiratorias, como el asma, afecta a la producción agrícola e incrementa los efectos nocivos del *smog* fotoquímico, ya que es uno de sus principales constituyentes (Soláz Portolés, 2001).

Por otra parte, los COVs como tal son considerados contaminantes altamente peligrosos debido a su alta volatilidad, persistencia en el aire y capacidad para viajar grandes distancias desde sus puntos de emisión. Son agentes de efecto invernadero más efectivos que

el CO<sub>2</sub> y poseen acción química nociva propia, es decir, son promotores de enfermedades tales como el cáncer, las afecciones respiratorias y neuronales, etc.

Las políticas medioambientales que se vienen implementando desde hace ya unas décadas impulsan el desarrollo de modificaciones tecnológicas focalizadas en las fuentes emisoras, con el objetivo primario de disminuir la concentración de las sustancias nocivas en los efluentes industriales. Además, se promueve el desarrollo de equipamiento de ingeniería tendiente a recuperar y/o eliminar la fracción de compuestos contaminantes cuya emisión no pueda ser evitada.

En el caso particular de los COVs, sus fuentes emisoras pueden ser clasificadas en: naturales (cuyos efluentes son los cloroplastos vegetales), tales como los bañados y las lagunas, en los que la fermentación de compuestos orgánicos es importante; y humanas o antropogénicas, en las que se engloba a las fuentes estacionarias, tales como las industrias, y a las fuentes móviles, tales como los medios de transporte motorizados. A su vez, las fuentes fijas pueden ser: localizadas o deslocalizadas, y tener patrones temporales de emisión constantes o variables. Esto último condiciona seriamente el tipo y la complejidad de la tecnología a utilizar para su tratamiento.

Muchas de las sustancias transformadas o producidas en la industria tales como: el petróleo, los solventes, las pinturas, los adhesivos, los lubricantes, los combustibles, etc., son o están formadas por COVs. Por lo anterior, es posible identificar a las industrias: química, petrolera, de los plásticos, alimenticia, de impresión, de lavado en seco, etc. como las principales emisoras de contaminantes, no solo orgánicos, sino también inorgánicos, tales como los NO<sub>x</sub>, los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y otros Contaminantes Atmosféricos Peligrosos (HAPs).

Si bien las exigencias de las reglamentaciones ambientales varían según el país en el que se sancionan y aplican, los Estándares de Calidad de Aire Ambiente determinados por la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA), considerado éste uno de los organismos gubernamentales más exigentes en aspectos medioambientales a nivel mundial, indican que la máxima concentración de COVs totales no debe superar las 0,24 ppmv para una exposición de tres horas diarias, durante un período máximo de hasta un año (Mussatti, 2002).

Las imprentas, particularmente las pertenecientes a industrias que elaboran envases para sus productos alimenticios en distintos materiales (polipropileno, poliéster, etc.), los que



llevan la respectiva impresión en sus superficies, liberan al ambiente corrientes gaseosas contaminadas con compuestos como acetato de etilo y eventualmente etanol.

La legislación día a día más exigente en materia de eliminación de residuos a la atmósfera, promueve la adecuación anticipatoria a la solución del problema (Regulaciones Ambientales, 2009). Es por ello que en este trabajo se presenta el estudio de viabilidad técnica de la solución a uno de los principales problemas medioambientales que las empresas de impresión de envases deben enfrentar en la actualidad: la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) a la atmósfera.

El efluente a tratar en particular en este estudio es emitido por una de las empresas más importantes en el rubro a nivel nacional, cuyo nombre se reserva por cuestiones de confidencialidad. En dicha industria de impresión de envases para alimentos, los solventes son eliminados a la atmósfera en una cantidad de 85 Tn/mes, correspondiendo 70 Tn/mes de acetato de etilo y 15 Tn/mes de etanol. El caudal de aire eliminado, con un patrón temporal de emisión constante, es de 700 m<sup>3</sup>/min (CNPT).

A continuación se presentarán las tecnologías disponibles para tratar esta problemática, con el objetivo de seleccionar una tecnología adecuada para las condiciones del efluente a tratar.

## **1.2. Alternativas tecnológicas disponibles**

Si bien se mencionó el tipo de instalaciones que con mayor frecuencia liberan a la atmósfera corrientes contaminadas con COVs y CCOVs, es oportuno especificar que en la Argentina, la industria de impresión de envases flexibles se destaca como una de las más críticas, debido a los procesos de secado por arrastre de solvente con aire que en ella se implementan.

En la actualidad existen diversas técnicas cuyo objetivo radica en disminuir las emisiones de COVs. Éstas se clasifican en: técnicas preventivas y técnicas de tratamiento. En el primer grupo, el control de las emisiones de COVs se alcanza mediante la modificación de procesos y de sus equipos para evitar la formación o la volatilización de COVs, la sustitución de materias primas para no introducir COVs al proceso, y/o la implementación de programas de mantenimiento preventivo para disminuir las emisiones fugitivas. Mientras que en el segundo, un método de control adicional debe ser adoptado para lograr el objetivo. En

general, las primeras técnicas son las más efectivas, aunque su aplicabilidad es limitada ya que en ciertos casos no es posible, o resulta antieconómico, introducir modificaciones a los procesos y a sus equipos. Las técnicas del segundo grupo se clasifican en: recuperativas o no destructivas y en destructivas. Las primeras permiten retener los contaminantes sin afectarlos de transformación química, mientras que las segundas logran la transformación de los COVs en compuestos inertes o menos agresivos para el Medio Ambiente. Se presenta a continuación un diagrama organizacional de árbol (Figura 1.1) en el cual se exponen las técnicas de control que en la actualidad se encuentran más desarrolladas.

En el procedimiento de selección de la técnica cuya performance sea la adecuada para el efluente a tratar, la primera tarea a ejecutar radica en preparar un completo inventario de las emisiones (planteo de la problemática), el cual proveerá las bases para la planificación y la selección de una solución adecuada. Dicho inventariado deberá cubrir la totalidad de las instalaciones industriales, fuente por fuente, considerando:

- 1) La total identificación y cuantificación de los COVs y CCOVs emitidos.
- 2) La total identificación y cuantificación de todas aquellas sustancias químicas inorgánicas u orgánicas no-COVs que pudiesen tener efectos adversos o ventajosos que determinen la conveniencia o no de aplicar una dada tecnología.
- 3) La determinación de los flujos horarios, diarios y anuales para especificar así la situación crítica de emisión a la cual orientar la selección y/o el diseño de la técnica de control.
- 4) La verificación de todo aquel equipamiento de control de polución que pudiese haber sido instalado con anterioridad.
- 5) La recopilación y el análisis de las reglamentaciones vigentes en cuanto a emisiones a la atmósfera en el territorio donde se encuentra emplazada la instalación cuyos efluentes desean tratarse. Las especificaciones explícitas en la legislación en cuestión permitirán determinar la eficiencia de recuperación y/o eliminación a lograr.

En general, la captura y la posterior conducción de las emisiones permite aplicar técnicas *end-of-pipe* (o de fin de tubería), es decir, procesos que se valen de una carga

colectada y transportada desde diversas fuentes contaminantes, que no sólo involucran a las chimeneas de los procesos, sino también a los escapes fugitivos, etc. Los factores que afectan a la selección de estas tecnologías de control de emisiones son: la naturaleza y la diversidad de los compuestos presentes, los límites de explosividad, la presencia de contaminantes no-COVs, la posibilidad de reutilización de los compuestos tratados, la temperatura, la humedad y la variabilidad en el flujo y en la concentración de la corriente gaseosa (Moretti, 2002; Hossain y Khan, 2008).

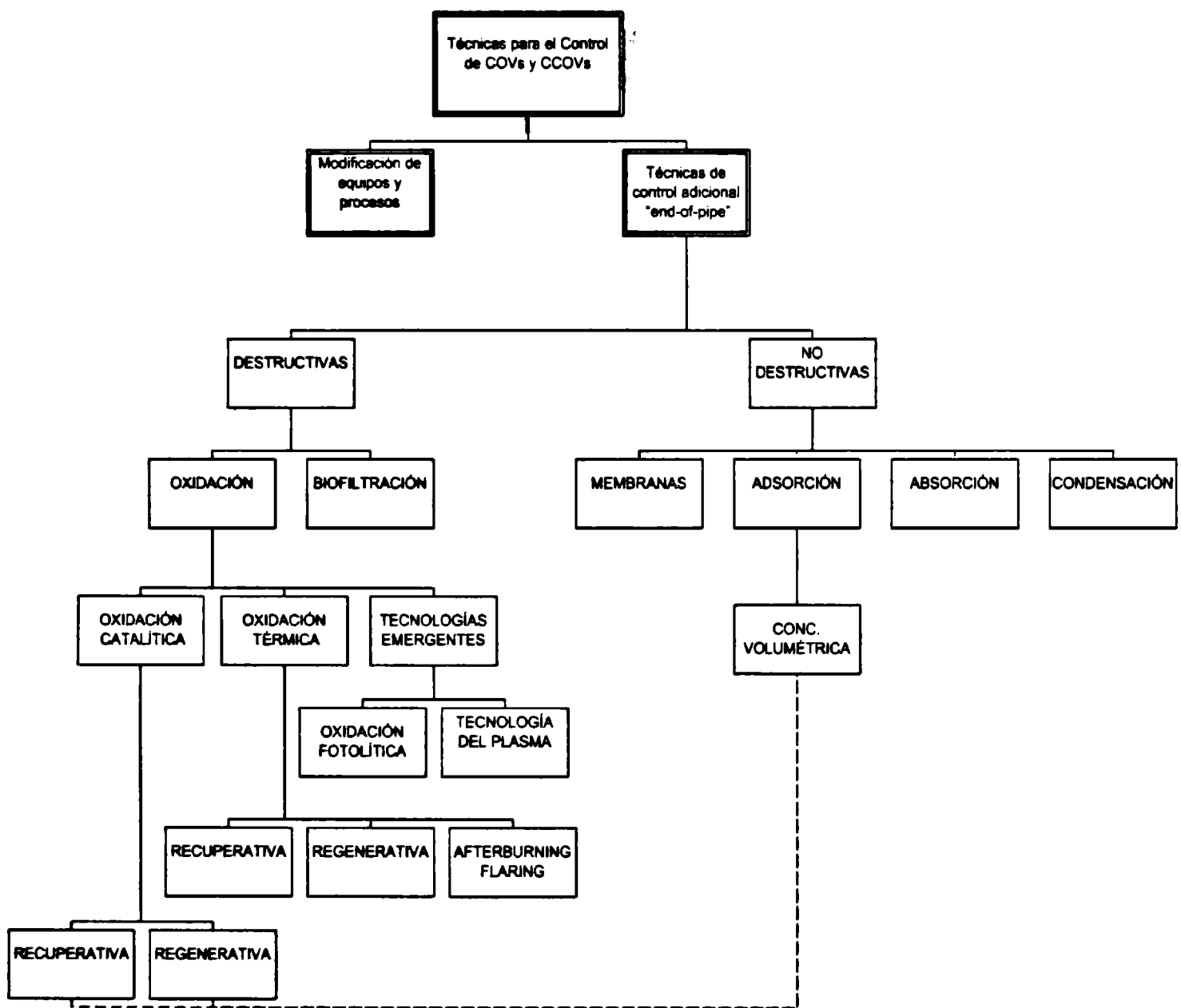


Figura 1.1. Diagrama organizacional de las principales técnicas disponibles en la actualidad para el control de COVs y CCOVs.

### 1.3. Tecnologías de eliminación (destrucción de COVs)

Como su nombre lo indica, el objetivo de estas técnicas es el de eliminar los COVs presentes en el efluente a tratar. Como puede observarse en la **Figura 1.1**, las dos técnicas de eliminación más importantes son la oxidación (o combustión) y la biofiltración.

Entre las más importantes tecnologías de eliminación por oxidación se distinguen las siguientes: oxidación térmica y oxidación catalítica. En ambas tecnologías el principio básico es el mismo: los solventes son eliminados por reacción de combustión de los mismos con el oxígeno del aire presente. La diferencia básica entre ambas tecnologías es la ausencia (en oxidación térmica) o presencia (en oxidación catalítica) de un medio catalítico para optimizar las condiciones de reacción. Ambos procesos resultan exotérmicos, de modo que los calores liberados pueden ser aprovechados mediante equipos recuperativos o equipos regenerativos. Los equipos recuperativos son intercambiadores gas-gas, mientras que los regenerativos utilizan lechos sólidos de alta densidad y elevada capacidad calorífica, tales como lechos empacados de cerámica, para recuperar la energía de la combustión (Khan y Ghoshal, 2000).

La biofiltración es una técnica basada en la habilidad que poseen ciertos microorganismos (generalmente bacterias) para degradar materia orgánica bajo condiciones aeróbicas, transformándola en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y biomasa.

La incineración o combustión es, definitivamente, el método destructivo más importante en la actualidad, ya sea por vía térmica o catalítica. Sin embargo, la oxidación térmica es un medio costoso para tratamiento de efluentes con bajas concentraciones de COVs y tienen como inconveniente grave la posibilidad de emisión de NO<sub>x</sub> (Khan y Ghoshal, 2000).

Varios grupos de investigación de nuestro país están abocados a temas relacionados a reactores y combustión catalíticos y realizan permanentes aportes en dicha área: Garetto y Apesteguía (2001), Imoberdorf y colab.(2007), Boix y colab. (2008), etc.

A continuación se presenta una breve descripción de las tecnologías disponibles mencionadas para la eliminación de los COVs.

#### Oxidación o combustión térmica

La combustión térmica consiste en la oxidación de los COVs en presencia de O<sub>2</sub> a una elevada temperatura, durante el tiempo necesario para lograr la transformación completa a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El tiempo, la temperatura, el nivel de turbulencia o mezclado (principio de las 3T) y la cantidad de O<sub>2</sub>, afectan la velocidad y la eficiencia del proceso.

Los sistemas actuales permiten en general un alto grado de destrucción de los COVs (95-99%). La temperatura alcanzada en las cámaras de combustión es bastante elevada (700-1000 °C) y depende del tipo y concentración de los COVs a tratar. Los rangos de composición de COVs en los cuales se utiliza están entre 100 y 2000 ppm. Los tiempos de residencia típicos están entre 0,5 y 1,0 s. Cabe destacar que temperaturas de operación superiores a los 1000 °C pueden dar origen a la formación de elevados niveles de  $\text{NO}_x$  (por la oxidación del  $\text{N}_2$  del aire), contaminantes secundarios que requerirían de un tratamiento posterior (Donley y Lewandowsti, 1995; Moretti, 2002; Centi y Perathoner, 2007).

Cuando en la mezcla efluente a tratar existen compuestos clorados o sulfurados, además de los productos de combustión completa ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), pueden formarse compuestos ácidos, cuyo efecto corrosivo e impacto sobre el Medio Ambiente obliga a su remoción mediante una unidad absorbidora.

El incinerador térmico (Figura 1.2) consta básicamente de una unidad de combustión en la cual se mantiene la llama por la combinación de los COVs combustibles, del combustible auxiliar, del aire soporte y del aire suplementario. Cuando la corriente gaseosa a tratar atraviesa la llama, ésta es calentada desde la temperatura obtenida en el economizador (recuperativo o regenerativo) hasta la temperatura de ignición. Esta última varía según el compuesto o mezcla de compuestos de la que se trate. Completa el sistema una unidad absorbidora para depuración de los productos de combustión no deseados.

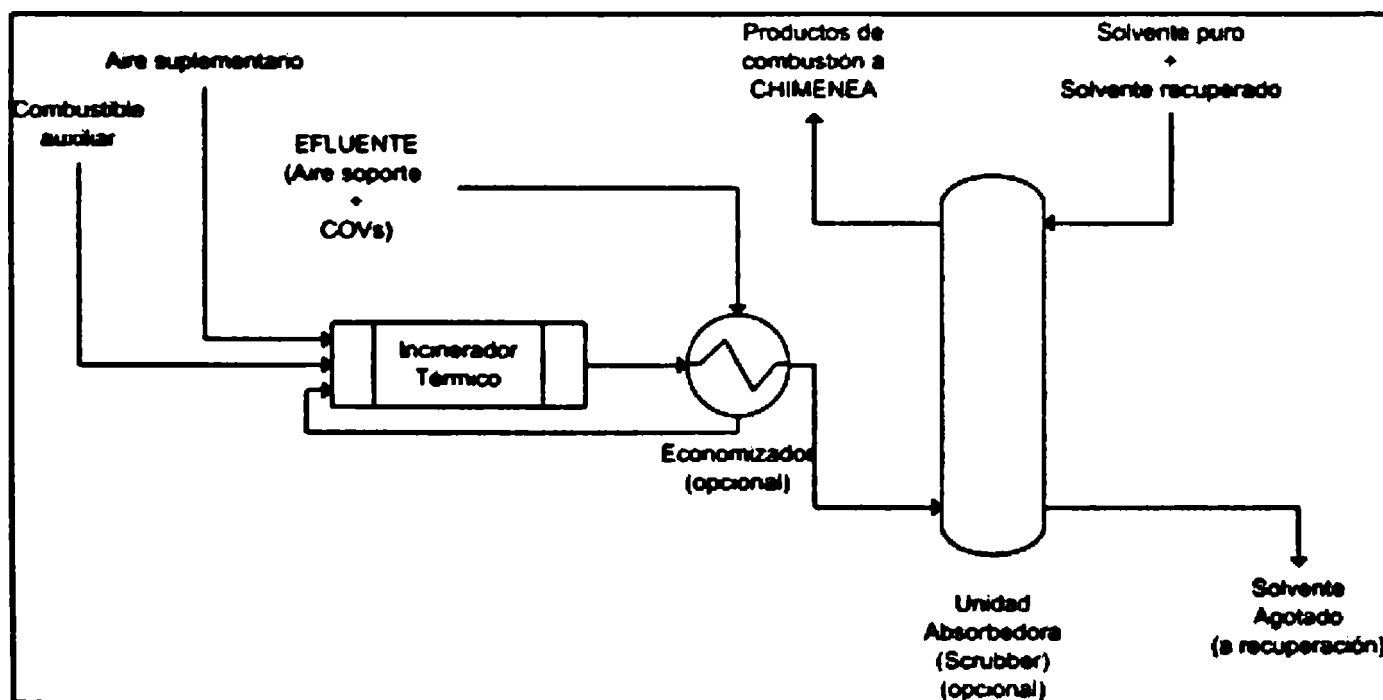


Figura 1.2. Sistema de combustión térmica con recuperación energética y depuración de los productos de combustión.

Por consideraciones de seguridad, la máxima concentración de COVs en la corriente gaseosa a tratar debe ser cuatro veces inferior al Límite Inferior de Explosividad (LEL) de la mezcla de los componentes específicos a cuya eliminación se apunta, aunque algunos incineradores de llama directa son capaces de operar bajo condiciones seguras con concentraciones superiores a la máxima aconsejada. El LEL de un compuesto dado es la mínima concentración de dicho compuesto en aire por debajo de la cual no se propaga la llama en contacto con una fuente de ignición, es decir, es la situación por debajo de la cual la concentración de comburente excede a la de combustible en proporciones que evitan dicha propagación. El razonamiento es análogo para cuando se trata de una mezcla de COVs.

El Manual de Costos para el Control de la Contaminación del Aire de la EPA (Mussatti, 2002) especifica un método de cálculo aproximado que puede emplearse para estimar el LEL de una mezcla de hidrocarburos en aire a partir del LEL de cada uno de éstos. Dicho manual también presenta una lista con los LELs de diversos COVs posibles de ser encontrados en efluentes industriales. Si en el efluente a tratar existen otros componentes inertes, además del nitrógeno asociado al aire, el cálculo es más complejo. Luego, si la concentración de COVs totales en el efluente a tratar supera el 25 % del  $LEL_{mezcla}$ , el sistema de eliminación deberá contar con un mecanismo manual o automático que permita el ingreso de aire de dilución de modo de alcanzar niveles de concentración seguros.

En cuanto a los parámetros operativos de la técnica, cabe informar que cuanto menor sea el tiempo de residencia del gas dentro de la cámara, mayor debe ser la temperatura de operación del oxidador. Muchos incineradores térmicos están diseñados para proveer no más de un segundo de tiempo de residencia, con temperaturas típicas de 650 °C a 1000 °C. Para asegurar un 98% de eficiencia de destrucción de COVs no halogenados, los incineradores comerciales generalmente deben ser operados por encima de los 870 °C con un tiempo de residencia nominal de 0,75 segundos. Por otra parte, la destrucción de COVs halogenados, como los CCOVs, puede requerir una temperatura de oxidación cercana a los 1100 °C (para un tiempo de residencia de 1 segundo) y resulta aconsejable implementar una etapa posterior de absorción con agua o soda cáustica para remover los gases ácidos altamente corrosivos que se generan durante la combustión.

En cuanto al aprovechamiento del calor de los gases de combustión, la oxidación térmica, a su vez, se clasifica en regenerativa y recuperativa. Ambas tecnologías se diferencian en el equipamiento utilizado para dicho fin.

El *flaring* es un proceso de combustión abierto en el cual, el O<sub>2</sub> requerido para la oxidación es provisto por el aire ambiente circundante a la llama. Existen dos tipos de *flares*, aquellas instaladas a nivel del suelo y aquellas emplazadas en altura (antorchas). Con este tipo de equipos puede alcanzarse hasta un 98% de eficiencia de remoción si el proceso es asistido mediante la inyección de aire suplementario y de vapor de agua. El *flaring* es ampliamente usado para el control de prácticamente todos los HAPs (incluyendo a los COVs) y en general soporta grandes fluctuaciones en la concentración de compuestos combustibles e inertes, en el flujo y en el contenido calórico de la corriente a depurar.

Para evitar la extinción de la llama o la generación excesiva de humos de combustión, la operación de las antorchas requiere de la remoción de todo tipo de líquidos (agua, hidrocarburos condensados, etc.) en la corriente de gas a depurar. La separación líquido-gas se logra en colectores horizontales o verticales ubicados generalmente cerca de la base de la torre. A su vez, cabe aclarar que la combustión de líquidos puede dar origen a una lluvia (*spray*) de partículas en ignición, las cuales pueden alcanzar el suelo y poner en peligro la integridad de las instalaciones y de las personas que se encontrasen sobre el mismo.

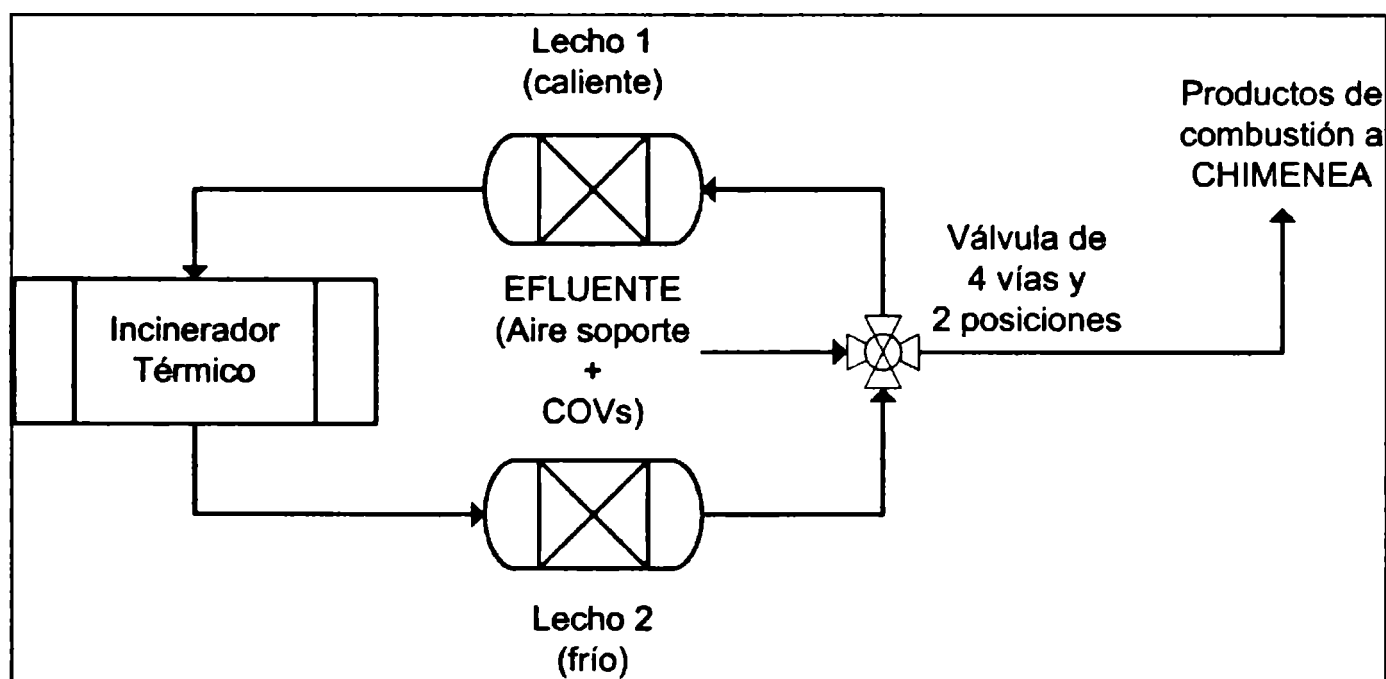
La mayoría de las plantas químicas, petroquímicas y refinerías de petróleo poseen antorchas diseñadas para hacer frente a situaciones de emergencia o paros imprevistos de plantas, en los cuales surge la necesidad de ventear gases combustibles. Por otro lado, su diseño también permite el control de las emisiones de variadas unidades de procesos. En general, las corrientes gaseosas quemadas en las antorchas de las refinerías de petróleo y de las plantas petroquímicas están compuestas mayoritariamente por HAPs-COVs de bajo peso molecular y elevado contenido calórico.

El control requerido en las antorchas es mínimo, reduciéndose así los costos de mantenimiento, aunque por otro lado, son fuentes de ruidos y de humos molestos, de radiación calórica y de luz. A su vez, no es recomendado su uso para el tratamiento de corrientes con compuestos halogenados, debido a que su oxidación da origen a sustancias promotoras de la lluvia ácida.

### *Oxidación térmica regenerativa*

En la **Figura 1.3** se muestra en forma esquemática un sistema de combustión térmica regenerativa. Estos sistemas constan de una cámara de combustión o incineración y lechos múltiples empacados de material de alta densidad (cerámica por ejemplo), los cuales son calentados con los productos de la combustión y alternativamente enfriados con los reactivos

ingresantes a la cámara de reacción. A medida que el lecho cerámico aproxima su temperatura a la de la zona de combustión, la transferencia de calor se hace ineficiente y la corriente de gases de combustión se transfiere a un lecho de menor temperatura. La corriente de gases de alimentación se hace pasar, previo a su ingreso a la zona de reacción, por el lecho caliente a través del cual recupera el calor retenido. Mientras el gas de alimentación contenga suficiente energía térmica debido a la combustión de COVs, el sistema regenerativo puede operar sin el auxilio de combustible externo. Dependiendo de las condiciones de cada aplicación en particular se necesitará o no un aporte adicional de combustible para el proceso. Estos sistemas no catalíticos siempre lo necesitarán cuando las emisiones no sean constantes. Este aporte adicional puede ser a través del uso de gas natural. Un proceso en el cual los flujos y las composiciones de entrada son relativamente constantes, no necesitaría aporte externo de combustible, salvo para el mantenimiento de la llama piloto y la puesta en marcha. Los procesos con emisiones variables, por lo general, no son compatibles con los sistemas regenerativos, ya que se producirán muchas pérdidas al ambiente en los momentos de baja actividad del sistema (Khan y Ghoshal, 2000).



**Figura 1.3.** Sistema de combustión térmica regenerativa. Se muestra sólo uno de los sentidos de circulación de flujo de los dos posibles.

La alternancia de los flujos frío y caliente por cada uno de los lechos es, en general, controlada mediante un avanzado sistema de válvulas *on/off* sincronizado (como el mostrado en la **Figura 1.3**). Actualmente es también posible encontrar sistemas regenerativos



compuestos de un lecho cilíndrico de material compacto de alta densidad, cuyas diferentes secciones se van poniendo en contacto con las corrientes fría y caliente a través de una rotación a velocidad constante (15-60 rph).

Los sistemas regenerativos son aconsejados para operar con elevados flujos volumétricos, patrones temporales de emisión constantes y bajas concentraciones de COVs, alcanzándose eficiencias térmicas superiores al 95 %, asegurándose así la autotermicidad del proceso y la independencia de combustible auxiliar.

### *Oxidación térmica recuperativa*

En este tipo de sistema de oxidación térmica el aprovechamiento de la energía térmica se lleva a cabo a través de un intercambio entre las corrientes de entrada y salida del oxidador (ver **Figura 1.2**). El equipo que se utiliza para tal intercambio puede ser un intercambiador de calor del tipo tubo-coraza o algún intercambiador cuyo diseño sea de mayor eficiencia operacional.

Otra alternativa de diseño de intercambio calórico se logra con equipos compactos. Dado que las corrientes puestas en juego poseen prácticamente el mismo caudal másico (o exactamente el mismo si no hay agregado de combustible adicional) y capacidades caloríficas similares, diferenciándose sólo en su temperatura, y debido a que para gases los coeficientes peliculares de transferencia de calor son muy bajos, se puede optar por equipos compactos de elevada área de intercambio, tales como los intercambiadores con superficies extendidas y flujo cruzado.

La eficiencia energética del sistema recuperativo es menor (hasta 70 %) en relación al sistema regenerativo, pero posee la ventaja de requerir menores tiempos para su puesta en marcha y para la estabilización ante perturbaciones, lo que lo hace más adecuado para los procesos con patrones temporales de emisión variables.

### Oxidación catalítica

Las características de la combustión catalítica son muy similares a las de la combustión térmica; la principal diferencia radica en que, en este caso, la reacción de oxidación es llevada a cabo en un reactor heterogéneo, generalmente de lecho fijo o estructurado, tal como el monolítico. Mediante el uso de un catalizador específico se logran mayores velocidades de reacción debido a la disminución de las energías de activación, posibilitando de esta manera que el proceso de destrucción se lleve a cabo a menores

temperaturas que en los sistemas térmicos. Esto redundaría en menores pérdidas calóricas del sistema, en menores requerimientos de combustible auxiliar para precalentar los reactivos y en la disminución de las probabilidades de formación de  $\text{NO}_x$  y de productos parcialmente oxidados (cuyos efectos nocivos pueden superar a los de los COVs originales). A su vez, equipos que operan a menores temperaturas resultan más compactos y pueden ser construidos con materiales menos resistentes, lo que redundaría en un menor costo de inversión (Centi y colab., 2002; Everaert y colab., 2002).

Cabe aclarar que a la hora de determinar las condiciones operativas y la eficiencia del proceso, es de suma importancia conocer la vida útil y la resistencia al envenenamiento, a la sinterización y al ensuciamiento del catalizador, además de todos los parámetros cinéticos de las reacciones que sobre éste se llevan a cabo.

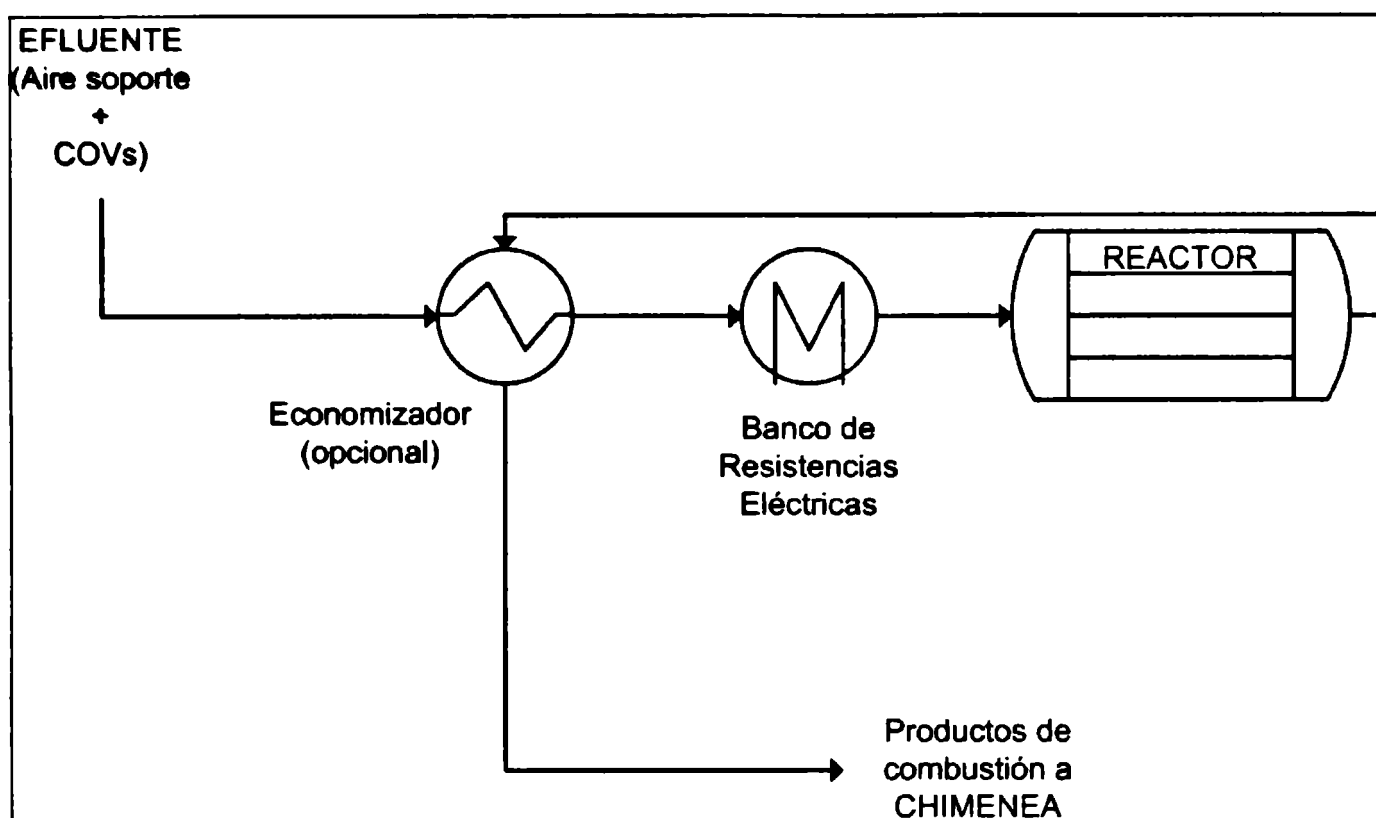
Los principales inconvenientes de los sistemas catalíticos son: el elevado costo del catalizador (en la actualidad están en desarrollo catalizadores nacionales basados en óxidos metálicos mixtos cuyo costo es varias veces menor al de los comerciales) y el riesgo de desactivación de la fase activa por envenenamiento, motivos por los cuales esta técnica se torna interesante sólo para corrientes limpias de partículas, de metales pesados, de compuestos sulfurados, de compuestos clorados, de compuestos de alto peso molecular, de compuestos fosforados, de siliconas, de arsénico, etc. (Morales y colab., 2006b; Morales y colab., 2007).

Fenomenológicamente, el proceso comienza por la difusión de los COVs reactivos y el  $\text{O}_2$  hacia los sitios activos del catalizador sobre los que se adsorben y donde se lleva a cabo la reacción, instante luego del cual los productos obtenidos son desorbidos y difunden nuevamente hacia la corriente principal de gas para egresar del equipo.

Para precalentar la corriente a tratar hasta la temperatura de inicio de reacción o de *light-off*, se puede hacer uso de las técnicas regenerativa o recuperativa antes descritas. En general, se hace uso de un intercambiador de calor gas-gas compacto, y si es necesario, se introduce aporte energético externo mediante un quemador de gas natural o un banco de resistencias eléctricas. El esquema de un sistema de incineración catalítica recuperativa con un banco de resistencias eléctricas como metodología de aporte calórico externo se muestra en la **Figura 1.4**.

Los catalizadores empleados para la eliminación de COVs incluyen como materiales activos a los óxidos metálicos de transición como: Cu, Mn, Cr, Ni, Co, etc. o a los metales nobles, tales como: Pt o Pd, los que generalmente poseen una mayor vida útil. Lo antes

enunciado es válido si se comparan dos catalizadores con igual densidad de sitios activos. Como en general los catalizadores de óxidos metálicos simples o mixtos poseen mayor densidad de sitios activos que los desarrollados a partir de metales nobles, se compensa su desventaja y en algunos casos, se logra una mayor vida útil (Vigneron y colab., 1996).



**Figura 1.4.** Sistema de combustión catalítica recuperativa con aporte energético externo.

También se encuentran otros materiales oxido-acídicos como las zeolitas ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ). Se han reportado además catalizadores soportados en carbonato de sodio (para capturar los halógenos), o trióxido de sodio crómico soportado en carbón poroso, catalizador de alta actividad. Finalmente, los  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$  han sido reconocidos como de alta actividad y selectividad y fuertemente estables a compuestos clorados. Una de las alternativas es la utilización de óxidos de estructuras definidas los cuales presentan una gran estabilidad termoquímica frente al oxígeno, al vapor de agua y al  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas. También poseen débil volatilidad de los elementos constituyentes, resistencia al colapso estructural y por supuesto una buena actividad catalítica necesaria para una aplicación industrial. Actualmente dos grandes familias de potenciales catalizadores presentan tales cualidades, los hexa-aluminatos de bario ( $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) y las perovskitas (Le Cloirec, 1998).

Otros catalizadores que se pueden citar son: mezclas de óxidos con la posibilidad de impregnación con metales nobles, catalizadores de titanio, etc.

En general, los oxidadores catalíticos pueden ser empleados con éxito para reducir las emisiones de varios COVs y HAPs, incluyendo los venteados desde equipos de procesos, los emitidos en las maniobras de carga y descarga de tanques de almacenamiento y los provenientes de la evaporación de variados solventes. Al igual que en la aplicación térmica, por cuestiones de seguridad, no es aconsejable tratar corrientes cuya concentración supere el 25 % del  $LEL_{mezcla}$ .

Los compuestos halogenados y sulfurados también son convertidos en sus especies ácidas en la combustión catalítica, de modo que dependiendo de la concentración de dichos contaminantes en la corriente efluente a procesar, será la necesidad de instalar o no una unidad absorbedora de post-tratamiento, en un esquema operativo tal como el mostrado en la **Figura 1.2**. A su vez, en algunos casos, las cargas de catalizador agotado requieren de la disposición final como residuo peligroso si no es factible su regeneración. En el caso de los catalizadores en base a óxidos metálicos, su bajo costo hace antieconómica la regeneración, y al ser materiales constituyentes de la tierra, pueden ser dispuestos como un residuo no riesgoso para el Medio Ambiente.

Algunos avances han sido llevados a cabo tendientes a integrar el proceso completo de combustión catalítica y recuperación de energía. Se ha probado un sistema cilíndrico compacto en el cual se integra a la cámara de combustión para el aporte energético externo, al reactor y al intercambiador de calor recuperativo. Además de la integración de equipos en una única unidad, se persigue el logro de una buena eficiencia térmica, que redunde en menores costos operativos (Dvorak y colab., 2007).

La eficiencia de destrucción en la oxidación catalítica depende de los compuestos COVs a tratar, su concentración, de la temperatura de operación, de las características del catalizador y del volumen del lecho catalítico y del caudal a tratar. La oxidación catalítica es especialmente apta para tratar emisiones con bajas concentraciones de COVs (Matros y colab., 1996).

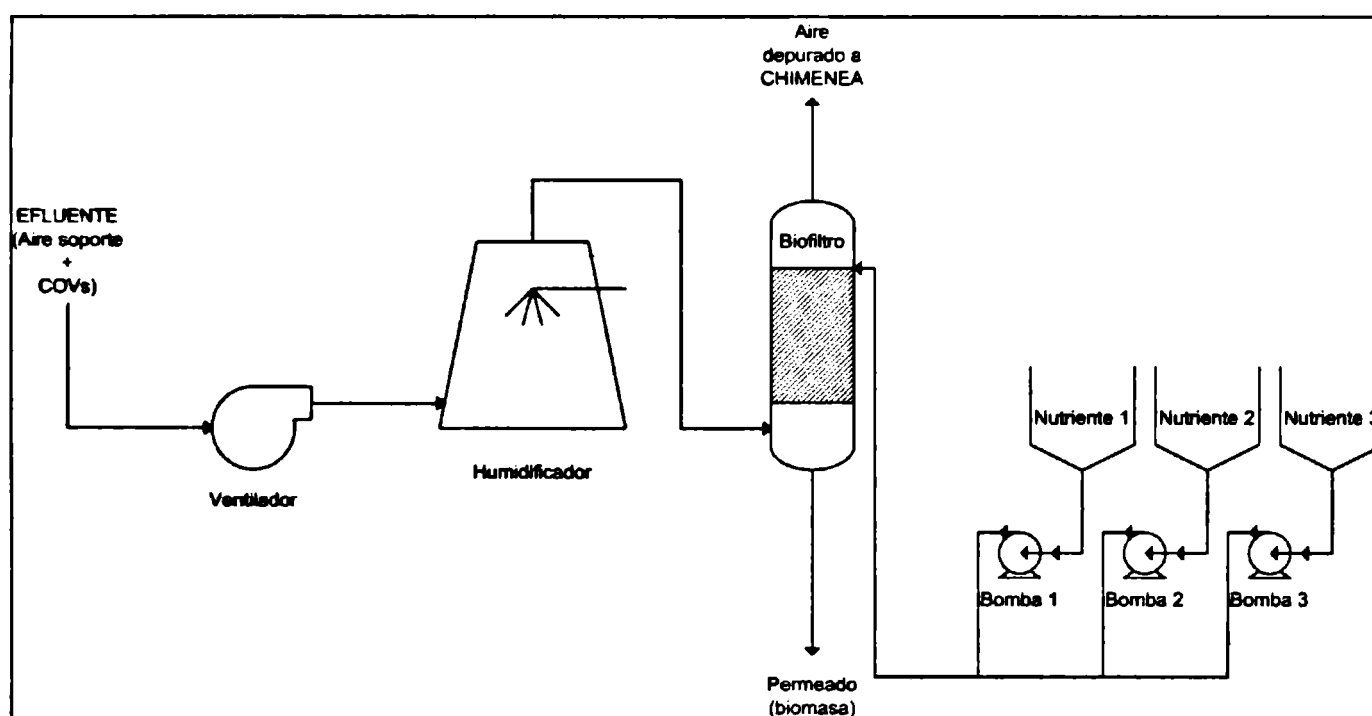
Un modo alternativo de trabajo del reactor es el de flujo reversible; bajo esta forma de operación el reactor se denomina Reactor de Flujo Reverso (RFR) y se ha estudiado para la eliminación de COVs. Esta forma de operar también permite la autotermicidad independizando al sistema del aporte energético externo. A su vez, soporta fluctuaciones, tanto en el flujo como en la concentración de contaminantes en la corriente efluente a tratar, lo que le infiere flexibilidad para operar en instalaciones industriales reales. Sin embargo, la

complejidad de su funcionamiento es un factor a tener en cuenta en la selección de este modo operativo (Aubé y Sapoundjiev, 2000; Ben-Tullilah y colab., 2003).

### Biofiltración

La biofiltración es una técnica originalmente implementada con el objetivo de reducir los olores presentes en corrientes de gases residuales. Como se dijo, se basa en la capacidad que poseen ciertas bacterias aeróbicas para oxidar la materia orgánica, dentro de la cual es posible englobar a los COVs.

En la **Figura 1.5** se muestra el esquema de una unidad de biofiltración típica. El equipo principal de una instalación de biofiltración es el biofiltro, el cual generalmente consta de un lecho relleno construido a partir de materiales naturales (compost, tierra, etc.) de elevada área superficial por unidad de masa. Sobre dicho relleno se desarrolla la flora bacteriana.



**Figura 1.5.** Sistema de biofiltración con aporte nutritivo externo.

Para que las bacterias tengan acceso a la materia orgánica, la corriente gaseosa debe ser humidificada, para lo que generalmente se hace uso de aspersores de agua. El contacto líquido-gas favorece la difusión de las moléculas de COVs de una fase a la otra. De esta forma, las gotas de agua enriquecidas alcanzan la superficie del lecho en la que se lleva a cabo

la degradación, mientras que la corriente gaseosa depurada egresa del equipo con un menor contenido de contaminantes (Dumont y colab., 2008).

El nivel de humedad en el lecho debe ser controlado, no solo para proveer al medio de la actividad acuosa necesaria para el desarrollo de las bacterias, sino también para contrarrestar los efectos de la exotermia del proceso, la cual tiende a secar el medio.

Los COVs son convertidos a agua, dióxido de carbono y biomasa, por los microorganismos presentes en el lecho. Este proceso no transfiere el problema de polución a otro problema medioambiental. Es especialmente efectivo para el tratamiento de olores o desechos residuales tóxicos en muy pequeñas concentraciones, del orden de unas pocas ppm.

El tipo de microorganismo a emplear depende del tipo de COV a oxidar. El lecho también puede ser construido con materiales inorgánicos (anillos *Raschig*, por ejemplo), situación en la cual se hace indispensable el suministro externo de los nutrientes necesarios para la proliferación de las colonias. En el caso del relleno de origen natural, los nutrientes en cuestión son aportados por los elementos constitutivos del mismo. Además, como en general las bacterias empleadas son neutrófilas (se desarrollan a PH neutro), también es necesario el suministro de algún neutralizante.

Compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular y elevada solubilidad en agua son buenos candidatos para la biofiltración. Así aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ésteres y ácidos orgánicos se degradan rápidamente en biofiltros (con eficiencias de remoción superiores al 90% para corrientes diluidas), aunque hidrocarburos halogenados y poliaromáticos no se comportan de este modo. A su vez, la degradación de compuestos con azufre, nitrógeno o halógenos da origen a la formación de ácidos que disminuyen el PH del medio, de modo que para el control de dicha variable, se hace indispensable la adición de compuestos alcalinos, los que con el tiempo promueven la acumulación de sales en el lecho, obstruyendo así la circulación de los gases.

Aquellas sustancias cuyas estructuras químicas resistan la acción enzimática de las bacterias, pueden dar origen a productos parcialmente oxidados, cuya toxicología puede superar incluso a la del contaminante original. Por ejemplo, durante la transformación aeróbica del tricloroetileno, es posible que se genere cloruro de vinilo, cuyos efectos nocivos para el Medio Ambiente y la salud son más importantes que los de la especie reducida original. Cabe aclarar que la biofiltración es efectiva para la degradación simultánea de COVs y sulfuro de hidrógeno.

Debido a la incertidumbre en los fenómenos que ocurren durante el proceso de degradación biológica, resulta imposible evitar una instancia de pruebas escala piloto para la mayoría de las aplicaciones. La vida útil del lecho es limitada (2 a 5 años) y depende de las características de cada degradación (Everaert y colab., 2002).

### Tecnologías emergentes

La *Oxidación Fotolítica* es una técnica que se encuentra en vías de desarrollo. El principio operativo se basa en el empleo de una combinación de oxidantes, tales como el ozono, el peróxido de hidrógeno, el radical libre hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), etc. y de radiación UV (200 nm – 280 nm), para la estimulación fotoquímica de las reacciones de oxidación de COVs y CCOVs. La longitud de onda de la radiación incidente y el tiempo de residencia o exposición en el reactor dependen del compuesto a oxidar. El elevado costo de las instalaciones requeridas y la dificultad para seleccionar la longitud de onda adecuada para la completa oxidación de mezclas, se presentan como los principales inconvenientes de la técnica. Además, hasta el momento sólo se han testeado modelos de escala laboratorio, de escala piloto, y muy pocos de escala industrial (Perathoner y colab., 2006; Tsuru y colab., 2006; Tokumura y colab., 2008). Esta técnica con UV es altamente efectiva para tratar corrientes gaseosas diluidas, y se asegura la no formación de productos intermedios de oxidación (De La Fuente Garcia y Gutierrez Martin, 1998).

Las tecnologías basadas en el *Plasma* también se encuentran en desarrollo en la actualidad. El plasma es un gas ionizado a muy alta temperatura, condiciones que lo hacen extremadamente reactivo. En los modelos de escala laboratorio y piloto se obtuvieron eficiencias de remoción superiores al 99%, resultando altamente efectivos para la eliminación de compuestos halogenados, ya que los radicales libres halogenuros que se generan resultan muy reactivos. Las instalaciones requeridas son también muy costosas, aunque el principal inconveniente de la técnica radica en la dificultad para lograr el mantenimiento del estado de plasma permanente (Subrahmanyam y colab., 2006; Jarrige y Vervisch, 2009; Lojewska y colab., 2009).

### **1.4. Tecnologías de recuperación**

El objetivo de este tipo de técnicas es el de remover los COVs presentes en la corriente de aire a tratar, de modo de recuperarlos y posteriormente poder comercializarlos o

reutilizarlos. Los cuatro procesos de recuperación más desarrollados son: la adsorción, basada en la capacidad que poseen ciertos materiales sólidos para atraer hacia su superficie determinados tipos de moléculas orgánicas e inorgánicas; la absorción, fundamentada en la difusión de los contaminantes desde la fase gaseosa hacia un solvente líquido específico; la condensación, en la que se aprovechan la disminución de la temperatura o el aumento de la presión de la corriente gaseosa a tratar para lograr de este modo la condensación de los contaminantes; y la separación por membranas, técnica en la que se saca provecho de la permeabilidad selectiva de ciertos materiales para separar de este modo a los contaminantes de la corriente de aire principal.

A continuación se desarrolla una breve descripción de cada una de estas alternativas.

### Adsorción

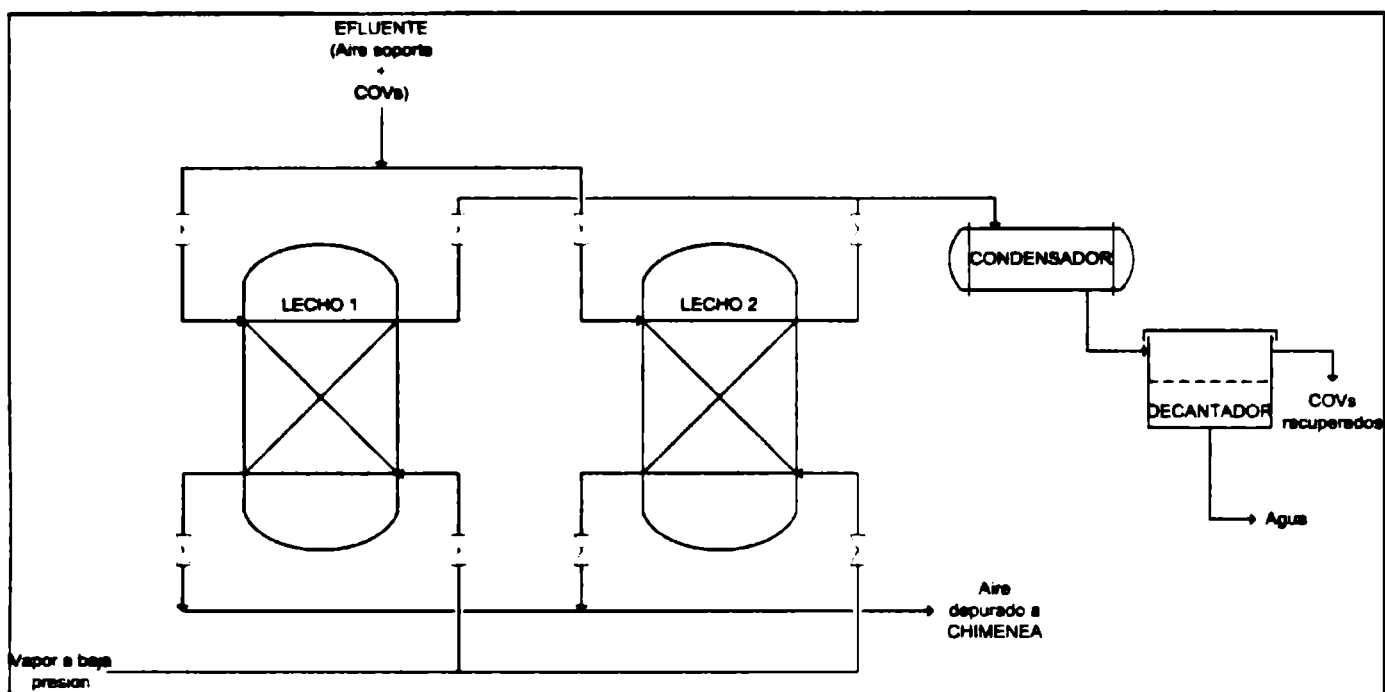
La adsorción se emplea para remover COVs de corrientes de gas con baja o media concentración de contaminantes. Se trata de un fenómeno en el cual las moléculas (presentes en una corriente gaseosa) que pasan a través de un lecho de partículas sólidas son selectivamente retenidas por las mismas.

En la **Figura 1.6** se muestra el esquema de una unidad típica de recuperación por adsorción. El diseño de un sistema de adsorción de COVs depende fuertemente de las características de la corriente gaseosa a tratar (flujo, composición, temperatura, características y propiedades físicas del COVs, etc.). La adsorción puede ser física o química dependiendo del adsorbente a utilizar. El gas debe ser enfriado previamente para mantener el lecho en condiciones óptimas de adsorción. Cuando el lecho se satura, necesita ser regenerado, la corriente de entrada pasa a través de otra unidad ya regenerada para darle continuidad al proceso, mientras el lecho es regenerado desorbiendo los COVs por calentamiento del lecho (por vapor calefactor, aire caliente, etc.). Si se utiliza vapor calefactor para la desorción, luego hay que separar los COVs por condensación de los mismos y el agua y posteriormente proceder a la separación de los mismos del agua. Otra forma de desorber COVs es por vacío, con la necesidad de solamente una posterior condensación (Giraudet y colab., 2006).

Las características del adsorbente inciden fuertemente en la eficiencia de este proceso. El proceso de regeneración puede ser repetido numerosas veces, sin embargo luego de un tiempo el adsorbente debe ser reemplazado debido a la disminución de su poder adsorptivo.



La adsorción es aplicable a sistemas continuos o discontinuos y es capaz de manejar un amplio rango de concentraciones. Esta operación es muy útil para recuperar solventes de alto valor, aunque tiene algunas desventajas. No se deben tratar altas concentraciones en COVs porque provocan demasiado aumento de temperatura. Esto es riesgoso sobre todo cuando se trabaja con carbón activado.



**Figura 1.6.** Sistema de adsorción con regeneración por vapor y recuperación por condensación-decantación.

En general, el proceso comienza con un pre-filtrado de la alimentación, con el objetivo de eliminar hollín, resinas y partículas que pudiesen ocasionar problemas en el lecho adsorbente. Como paso siguiente, la corriente contaminada se pone en contacto con un lecho frío y libre de contaminantes, situación en la que la adsorción se lleva a cabo. Para mantener una óptima temperatura de operación, la corriente gaseosa a tratar puede ser enfriada antes de ingresar al sistema. La etapa de adsorción culmina cuando el lecho se satura de COVs, condición que puede ser detectada monitoreando la concentración de dichos contaminantes en el efluente ya depurado. Para no interrumpir el proceso, la alimentación se deriva a otro lecho, mientras que se da inicio a la regeneración del primero.

Los vapores obtenidos de la regeneración son dirigidos hacia un condensador y un decantador o hacia una columna de destilación (según la mezcla de COVs sea o no soluble en agua), para su final recuperación. En todo momento uno de los lechos opera como adsorbente, mientras que el otro está en espera o en proceso de desorción y regeneración. Al igual que en

los economizadores regenerativos, el comando de los flujos es ejecutado por un complejo sistema de válvulas manuales o automáticas.

La integración energética de este tipo de unidades conlleva al aprovechamiento del calor liberado durante la adsorción, para ser empleado luego en la desorción.

Con sistemas de adsorción bien diseñados es posible alcanzar eficiencias de remoción superiores al 90 %. A su vez, se trata de una técnica aplicable a corrientes con patrones temporales de emisión variables y constantes, y en altas concentraciones de COVs se recomienda diluir con aire fresco en caso de superarse el 25 % del  $LEL_{mezcla}$ .

No se recomienda la adsorción de compuestos de elevado peso molecular (superior a 130) y baja volatilidad (temperatura normal de ebullición superior a 204 °C), ya que son fuertemente adsorbidos y su desorción se ve seriamente comprometida. Por el contrario, los compuestos de bajo peso molecular (inferior a 45) no presentan adecuada afinidad por adsorbentes típicos como el carbón activado.

Si la mezcla gaseosa a depurar transporta contaminantes con una amplia distribución de pesos moleculares, la adsorción no es recomendada, ya que los COVs más livianos (menor peso molecular) tienden a ser desplazados por los más pesados, reduciéndose así la eficiencia global de remoción.

Finalmente, si la humedad relativa de la corriente gaseosa a tratar supera el 50 %, la capacidad del sólido adsorbente se puede ver afectada, principalmente para concentraciones de COVs totales inferiores a las 1000 ppmv. La humedad relativa puede reducirse a través de la adición de aire seco a la corriente principal, o mediante su precalentamiento, condición no recomendada ya que como se dijo, la adsorción es un proceso exotérmico, y mientras más caliente se encuentre el lecho, menor será su capacidad adsorbente.

Los tres sólidos adsorbentes más empleados en instalaciones industriales son: el carbón activado, las zeolitas y los polímeros.

El carbón activado no es ni hidrofílico ni hidrofóbico, por lo que posee afinidad tanto por moléculas polares como por moléculas no polares. Debido a esto, la humedad tiene un notable efecto sobre su performance. Como desventajas distintivas puede resumirse que: es inflamable, resulta difícil de regenerar si se adsorbieron COVs de alto punto de ebullición, promueve la polimerización u oxidación de algunos COVs, y requiere de un estricto control de la humedad. Por otro lado, como ventajas se reconocen su bajo costo inicial (en relación a los demás adsorbentes) y su elevada área superficial por unidad de masa (la cual cuantifica su capacidad adsorbente) (Agnes y colab., 2008).

Si se emplea carbón activado como carga de la unidad de adsorción, la regeneración del mismo es en general llevada a cabo mediante el uso de una corriente de vapor, aunque métodos alternativos, como las microondas, la irradiación de calor mediante calefactores internos y el barrido con nitrógeno caliente, han sido implementados con éxito.

Las zeolitas surgen como un adsorbente alternativo al carbón activado ya que mejoran algunos de sus aspectos deficientes, es decir, poseen mayor estabilidad térmica (pueden soportar temperaturas de hasta 850 °C), no son inflamables, son hidrofóbicas (operan sin inconvenientes hasta con un 96 % de humedad relativa), y pueden ser manufacturadas con una precisa distribución de tamaños de poros, viéndose así promovida la adsorción selectiva de ciertos compuestos.

Los adsorbentes poliméricos, en comparación con el carbón activado, resultan menos sensibles a la humedad y menos susceptibles al fuego y al ensuciamiento, de modo que su vida útil es mayor.

Por último, cabe aclarar que en el dimensionamiento de la instalación, se hace imprescindible disponer de la isoterma de adsorción, cuya determinación resulta ser experimental en prácticamente el 100 % de los casos.

Los *Concentradores Volumétricos* son adsorbedores cuyo objetivo radica en la concentración de las corrientes de modo que su tratamiento posterior resulte más económico y son diseñados específicamente para el control de corrientes gaseosas de COVs-HAPs muy diluidas (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1997).

El concentrador volumétrico más común es un disco rotatorio construido de materiales adsorbentes. A medida que el disco rota, una porción del mismo opera como adsorbente, mientras que la otra es regenerada a través de una corriente de aire. El material adsorbente puede ser zeolita, una mezcla de zeolita y carbón activado, o una mezcla de zeolita y polímeros. El disco puede ser homogéneo, o poseer algunas zonas de un material y otras de otro.

Con este tipo de equipos es posible alcanzar relaciones de concentración por encima de 1:1000, aunque hay que tener en cuenta que el límite es, al igual que en todas las técnicas de tratamiento, impuesto por cuestiones de seguridad en cuanto a inflamabilidad y riesgo explosivo.

En el proceso de concentrado, el aire soporte de los COVs (efluente real) es expulsado directamente a la atmósfera (si la eficiencia alcanzada en la adsorción es la esperada),

mientras que los COVs retenidos en el adsorbente pasan a formar parte de una corriente de aire (aire de desorción), cuyo flujo resulta considerablemente menor que el original. Luego, este menor flujo (y de mayor concentración) puede ser tratado mediante la aplicación de diferentes técnicas, incluyendo a la oxidación térmica, a la oxidación catalítica y a la adsorción en lecho fijo, resultando sus instalaciones menos voluminosas y más económicas de operar que si debiesen tratar el efluente original diluido.

Los concentradores volumétricos pueden alcanzar hasta un 98 % de eficiencia de remoción, dependiendo fundamentalmente del número de rotores en serie que sean instalados.

En resumen, este tipo de tecnología, acoplada con otra de eliminación o recuperación, resulta en un sistema más complejo, pero que permite ampliar la capacidad operativa del proceso de tratamiento final, o bien, permite emplear equipos más compactos y económicos para una dada eficiencia de remoción deseada.

Nuevamente, la integración de los procesos parece ganar terreno en el ámbito del desarrollo de tecnologías para el tratamiento de corrientes contaminadas con COVs. Recientemente se ha desarrollado una unidad que integra a la adsorción, a la oxidación térmica y a la oxidación catalítica. El proceso que en ella se lleva a cabo es particularmente efectivo para la remoción de COVs polimerizables, de alto punto de ebullición o susceptibles a la quimisorción, los cuales no podrían ser adsorbidos y luego desorbidos mediante las tecnologías convencionales antes vistas. El principio operativo de esta nueva tecnología consiste en la adsorción de los COVs en un adsorbente térmicamente estable, el cual es periódicamente regenerado mediante la oxidación térmica *in-situ* de los COVs alojados en su superficie, seguida ésta de una post-oxidación catalítica. Comparado con los procesos de oxidación convencionales, se trata de una técnica muy efectiva en términos energéticos, ya que sólo se requiere del aporte calórico externo para la ignición de la reacción de combustión, situación luego de la cual la operación se torna autotérmica, ya que la concentración de COVs incinerados es lo suficientemente elevada (concentración por adsorción). Si el efluente a tratar es continuo, será necesario contar con al menos dos unidades (operadas en paralelo) como las antes descriptas (Salden y Eigenberger, 2001).

### Condensación

La separación por condensación puede ser llevada a cabo incrementando la presión del sistema a una dada temperatura (condensación bajo presión) o disminuyendo la temperatura a una presión constante (condensación refrigerada). En general se aplica la segunda técnica, ya

que para condensar mezclas de COVs es necesario que sus componentes se saturen (sus presiones parciales alcancen a sus presiones de vapor), lo cual se logra más eficientemente y a un menor costo mediante el enfriamiento. La condensación es una técnica que permite recuperar hasta hidrocarburos halogenados a un costo relativamente bajo y con eficiencias de remoción que varían desde un 50 % a un 95 %.

En la Figura 1.7 puede observarse una instalación de recuperación por condensación típica. El equipamiento básico de un sistema de condensación refrigerada incluye a un condensador, a una unidad de refrigeración, y en algunos casos, a un pre-enfriador, el cual permite condensar la humedad ambiente de modo de no obtener al final del proceso una emulsión agua-COVs, y a su vez, evitar la cristalización del agua y de los COVs menos volátiles en el condensador.

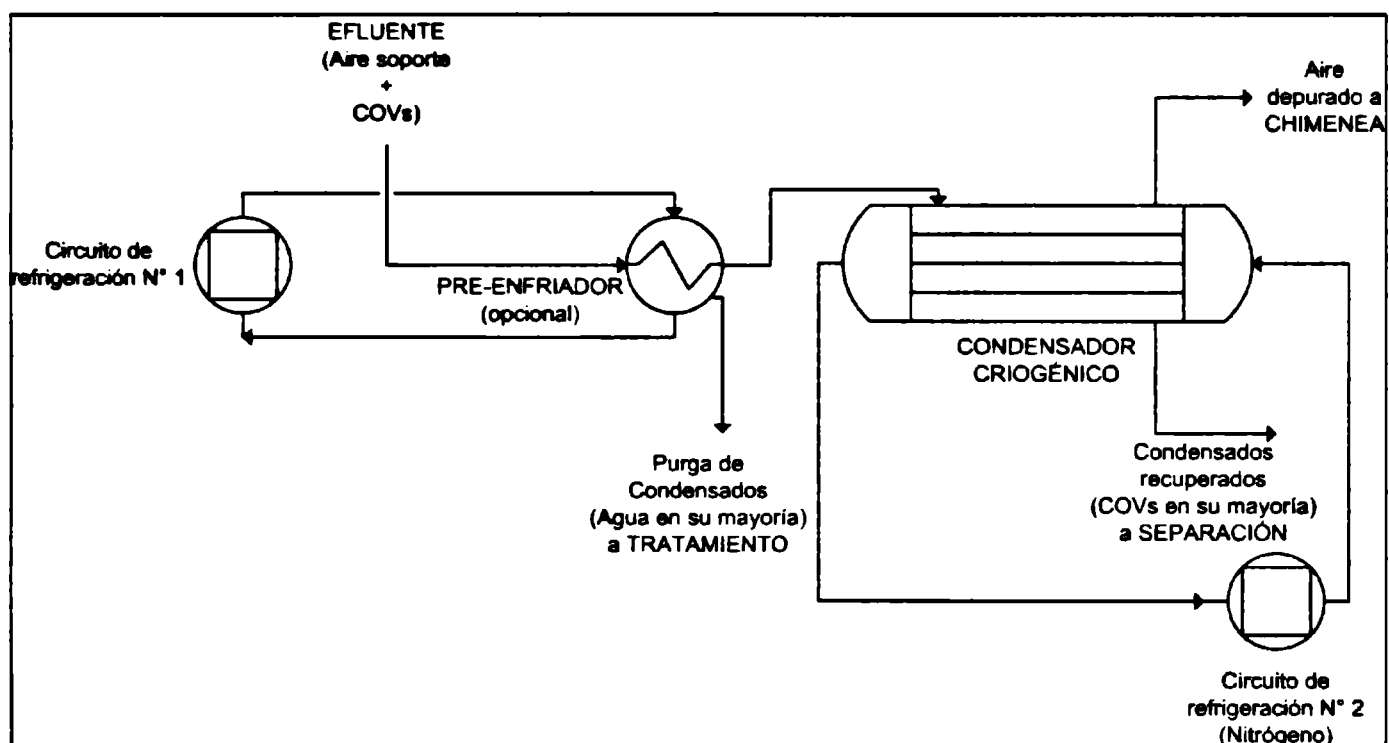


Figura 1.7. Sistema de condensación refrigerada con pre-enfriamiento.

La acumulación de escarcha en los tubos o placas del condensador disminuye los coeficientes peliculares de transferencia de calor y aumenta la pérdida de carga, efectos que también se ven potenciados si se alimentan corrientes contaminadas con materiales polimerizables, los cuales ensucian las áreas de contacto. Como fluido refrigerante suele emplearse nitrógeno líquido (condensación criogénica).

Para aplicaciones en las que se requieren temperaturas muy bajas, se emplean sistemas de refrigeración multietapas.

La condensación es una técnica que puede emplearse para recuperar los COVs efluentes de otra unidad de tratamiento (como un sistema de absorción / recuperación de solvente por desorción con aire, por ejemplo), o como técnica de control final de efluentes con elevadas concentraciones (5000-10000 ppm) de COVs-HAPs. El nivel de concentración antes mencionado denota que en sistemas de condensación refrigerada es común operar por encima del 25 % del  $LEL_{mezcla}$ ; es más, en algunas unidades la corriente de entrada posee concentraciones superiores al Límite Superior de Explosividad (UEL). Esto redundaría en un elevado riesgo ya que la concentración irá disminuyendo a medida que se condense el COV; para reducirlo, se lleva a cabo la inertización del medio con nitrógeno.

Cabe aclarar que mientras mayor sea la concentración y menor el flujo del efluente contaminado con COVs, más rentable resulta la técnica. A su vez, es aplicable a sistemas con patrones temporales de emisión constantes y variables (tanques de almacenamiento de combustibles, etc.). Por otro lado, si la mezcla de contaminantes es muy compleja, y si se desea separarlos, unidades posteriores de transferencia de masa serán necesarias.

Si no todos los COVs condensan, la mezcla líquido-vapor obtenida estará en equilibrio, situación que debe ser contemplada en el diseño.

Finalmente, los COVs recuperados pueden ser reutilizados en el proceso, empleados como solventes en la limpieza de equipos, quemados como combustible alternativo, enviados a disposición final o revendidos para otros fines. A su vez, el agua recuperada debe ser enviada a una planta de tratamiento de efluentes líquidos antes de su reutilización o vertido final.

Este tipo de sistemas es más eficiente para sistemas con un único solvente ya que produce líquidos más fáciles de tratar (Everaert y colab., 2002; Youn, 2002).

### Absorción

Esta alternativa consiste en la remoción de los COVs contenidos en el efluente gaseoso a tratar mediante el contacto del mismo con un solvente líquido específico (en general agua, aceites minerales o aceites no volátiles derivados del petróleo) en el cual los contaminantes sean solubles. Es posible alcanzar eficiencias de remoción de hasta el 98 %.

El equipo principal de este proceso es una columna empacada (scrubber), cuyo relleno (ordenado o no) aporta el área de contacto suficiente de modo de favorecer la transferencia de

materia desde la fase gaseosa a la líquida. En algunos casos es también posible hacer uso de columnas de platos, columnas *spray* o *scrubbers Venturi*.

La absorción es generalmente empleada para depurar corrientes gaseosas concentradas en COVs solubles en agua, tales como alcoholes y aldehídos, y con elevado contenido de humedad ( $>50\%$  HR). Por otro lado, es una técnica que presenta algunos inconvenientes, tales como: la disponibilidad de un solvente adecuado en el cual todos los COVs sean solubles, y la disponibilidad de la información del equilibrio líquido-vapor para el sistema solvente-mezcla orgánica en cuestión. En el caso de sistemas poco solubles, la separación se promueve aumentando el tiempo de contacto líquido-vapor ( $>10$  s), situación que resulta en una o varias columnas de mayores dimensiones.

Otro aspecto a analizar al momento de proyectar una instalación de absorción es la recuperación de los COVs desde el solvente, la cual puede ser ejecutada por evaporación o sometimiento a vacío, y posterior condensación, proceso que incrementa no sólo los costos de inversión, sino también los de operación.

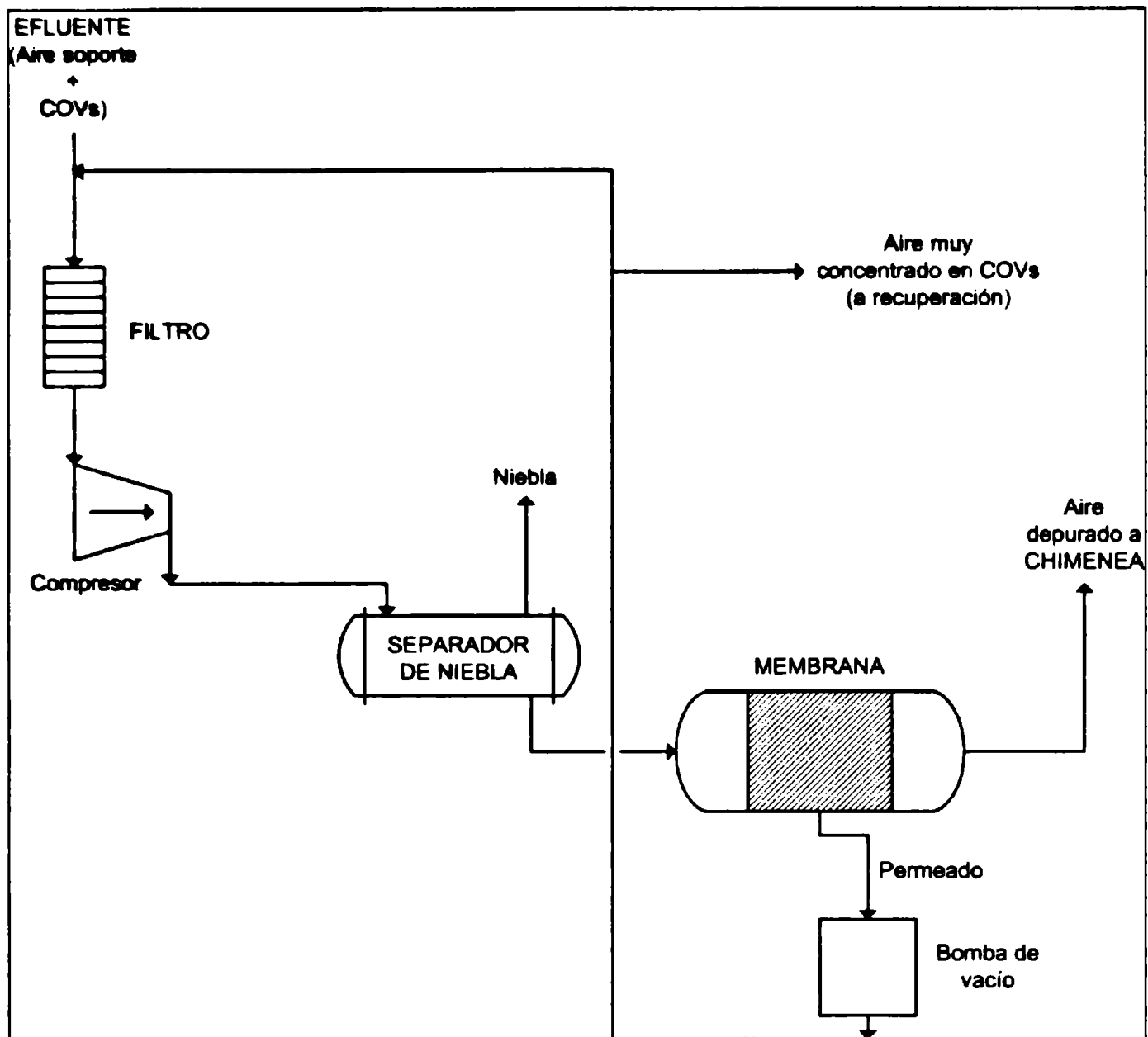
Cabe aclarar que la absorción no sólo puede involucrar a la disolución de los componentes de la corriente gaseosa en el solvente líquido, sino puede también contemplar la reacción química entre el o los solutos y el o los constituyentes del solvente.

La absorción no es particularmente utilizable para operaciones cíclicas debido a las limitaciones de los tiempos de puesta en marcha (Everaert y colab., 2002; Frondorf, 2002).

### Separación por membranas

En la **Figura 1.8** puede observarse una instalación de separación por membranas típica. Tanto la permeación de gases como la ósmosis inversa son empleadas con el objetivo de recuperar solventes disueltos en aire.

La tecnología de separación por membranas consiste en el paso de la corriente de aire contaminado con COVs a través de un material preferentemente permeable a los solventes orgánicos. Los COVs que han atravesado la membrana son luego condensados. Por otro lado, el gas purificado (aire en su mayoría) es removido como un residuo.



**Figura 1.8.** Sistema de separación con membranas forzada mediante presurización del efluente.

El paso a través de la membrana es forzado por una diferencia de presión entre la alimentación y la zona de extracción del permeado. En algunos casos es necesario el empleo de una bomba de vacío para lograr la fuerza impulsora necesaria para retirar el permeado, en otros, y con el objetivo de alcanzar el mismo propósito, la corriente a tratar es comprimida hasta un nivel que permita superar la pérdida de carga en la membrana.

Los sistemas de separación por membranas pueden estar contruidos por uno o varios módulos, de manera de alcanzar la eficiencia de recuperación deseada. En general, el permeado resulta de 5 a 20 veces más concentrado que la corriente original. Se trata de una técnica aplicable a corrientes de bajo caudal y elevada concentración (Degreve y colab., 2001).

La mayoría de las membranas son construidas a partir de polímeros sintéticos (resistentes a la acción de vapores orgánicos), aunque en la actualidad se está avanzando



mucho en el campo de las membranas cerámicas, materiales empleables en situaciones más rigurosas. En el caso de membranas construidas a partir de compuestos poliaromáticos asimétricos, se comprobó que tanto el agua como los hidrocarburos resultan igualmente permeados. Cabe aclarar que las membranas inorgánicas resultan más resistentes y altamente selectivas, en contraste con las orgánicas. En cuanto a costos, las segundas resultan más económicas que las primeras.

En cuanto a los aspectos mecánicos, las membranas se componen de un soporte poroso, el cual provee la resistencia mecánica, y de varias capas de delgados *films*, los cuales promueven la separación. Mientras menor sea el espesor de los *films*, mayor será la eficiencia de permeación. Finalmente, toda la estructura es alojada en módulos, los cuales mantienen su integridad física hasta temperaturas de operación de 60 °C. Se estima que la vida útil de las membranas es de aproximadamente 3 años.

Existen diversos factores que limitan la aplicabilidad de los sistemas de membranas para la recuperación de COVs, entre los cuales se pueden citar:

- 1) Adaptabilidad a las mezclas de COVs: la membrana debería ser igualmente selectiva hacia todos los COVs presentes en la mezcla efluente, aunque dicha situación no fue alcanzada con éxito hasta el momento.
- 2) Costo de la membrana: la mayoría de las membranas son caras y escasas en el mercado actual.
- 3) Mantenimiento de la membrana: se trata de estructuras muy susceptibles al ensuciamiento y al taponamiento por el desarrollo de colonias de microorganismos.
- 4) Velocidad del proceso: la recuperación mediante la separación por membranas es considerada la técnica de control más lenta de todas. El aumento de la velocidad operativa se ve reflejado directamente en un aumento de los costos de funcionamiento.
- 5) Regeneración y reutilización de la membrana: como se dijo, se trata de materiales cuya vida media no supera en general los 3 años. Su disposición final se transforma en un grave problema, a menos que se empleen materiales regenerables.

- 6) **Presencia de líquido:** si la corriente efluente a tratar arrastra líquidos, o bien, se producen condensaciones en el compresor, un film líquido podría incrementar notablemente la resistencia de la membrana. Por otro lado, los líquidos podrían dañarla por acción química o por erosión.
- 7) **Patrones de circulación:** la circulación en contracorriente del permeado en relación con el efluente tratado ofrece la mejor eficiencia de remoción y requiere de la menor área de contacto. Los demás patrones de circulación: flujo cruzado, co-corriente y mezcla completa ofrecen menores eficiencias, en orden decreciente según fueron nombrados.

También se utilizan membranas en el caso de corrientes muy diluidas, que deben ser tratadas por destrucción catalítica (Pina y colab., 1996).

### **1.5. Resumen comparativo de las alternativas tecnológicas**

En la selección del método de eliminación o recuperación hay una serie de parámetros que se deben tener en cuenta y analizar. La puesta en obra y selección de un nuevo proceso, en este caso de una tecnología a la cola del proceso propio de la planta, implica tener en cuenta una serie de parámetros, entre los cuales es dable mencionar los siguientes:

- Características de la fuente: tipo de COV, caudal total a tratar, concentración, temperatura de entrada de los gases, eficiencia de proceso deseada.
- Viabilidad de la recuperación (tanto técnica como económica).
- Patrones temporales de emisión.
- Riesgos de fuego y explosión.
- Presencia de contaminantes.
- Ubicación y necesidad de mantenimiento.
- Costos de inversión y operativos.

En la **Tabla 1.2** se han resumido las características sobresalientes de las tecnologías analizadas. Se muestran además los aspectos positivos y negativos de cada una de ellas en la

**Tabla 1.3.** Además de estas características, es necesario evaluar en cada caso, la factibilidad de la técnica para tratar el caudal requerido en cada caso, con su respectiva composición, además de analizar la eficiencia de remoción que la técnica de tratamiento provee. En la **Tabla 1.4** se resumen los rangos de aplicabilidad de cada una de las tecnologías para estas variables (De La Fuente Garcia y Gutierrez Martin, 1998; Khan y Ghoshal, 2000; Everaert y colab., 2002).

**Tabla 1.2.** Principales características de las técnicas disponibles para el tratamiento de los COVs.

<b>Tecnología Empleada</b>	<b>Contenido de Humedad* %</b>	<b>Posible Pretratamiento</b>	<b>Temperatura Alimentación al sistema de tratamiento °C</b>	<b>Efluente secundario generado</b>
<b>Oxidación Térmica</b>	10-40	Dilución Precalentamiento	650-1100	Productos de combustión completa
<b>Oxidación Catalítica</b>	10-40	Concentración Dilución Remoción partículas Precalentamiento	200-450	Productos de combustión completa
<b>Adsorción con Carbón Activado</b>	<50	Enfriamiento Deshumidificación Dilución Remoción partículas	<130	Carbón agotado
<b>Adsorción con Zeolita</b>	<90	Enfriamiento Deshumidificación Dilución Remoción partículas	Ambiente	Zeolita agotada
<b>Absorción</b>	10-50	Enfriamiento Remoción partículas	Ambiente	Efluente con solvente
<b>Condensación</b>	20-80	Deshumidificación	Ambiente	Condensado
<b>Separación por Membranas</b>	90-99	Remoción partículas	Ambiente	Membranas agotadas
<b>Biofiltración</b>	>90	Humidificación Enfriamiento Remoción partículas	50-105	Biomasa

\*permisible en la alimentación al sistema de tratamiento

**Tabla 1.3.** Principales aspectos positivos y negativos de las técnicas disponibles para el tratamiento de los COVs

<b>Técnica Empleada</b>	<b>Aspectos positivos</b>	<b>Aspectos negativos</b>
<b>Oxidación Térmica Recuperativa</b>	Recuperación de energía: 70% Bajo tiempo de puesta marcha (apta para procesos cíclicos).	Problemas con compuestos halogenados y sulfuros (requiere tratamiento de derivados ácidos y materiales no corrosivos). Contenido de humedad relativa entre 10 y 40%.
<b>Oxidación Térmica Regenerativa</b>	Recuperación de energía: 85% No compatible con procesos cíclicos. Si los COVs tienen mucho poder de combustión, no requiere aporte externo de combustible.	Problemas con compuestos halogenados y sulfuros (requiere tratamiento de derivados ácidos y materiales no corrosivos). Contenido de humedad relativa entre 10 y 40%.
<b>Oxidación Catalítica</b>	Recuperación de energía: 70% Menores temperaturas de trabajo (el catalizador reduce el consumo energético) Apto para operaciones cíclicas, flujos y composiciones variables, y para bajas composiciones.	Problemas con compuestos halogenados y con partículas que envenenan el catalizador. Contenido de humedad relativa entre 10 y 40%.
<b>Adsorción con Carbón Activado</b>	La recuperación del producto puede contrarrestar los altos costos de operación.	Susceptible a la humedad y a algunos compuestos (cetonas, aldehídos y esterés). No apto para humedad relativa > 50%. Problemas de inestabilidad térmica.
<b>Adsorción con Zeolita</b>	La recuperación del producto puede contrarrestar los altos costos de operación. Estabilidad térmica, hidrofobicidad.	Alto costo de la zeolita. Disponibilidad restringida.
<b>Absorción</b>	La recuperación del producto puede contrarrestar los altos costos de operación.	Requiere mantenimiento riguroso. Puede requerir pretratamiento del COV. Pocos datos de equilibrio para diseñar. No apta para operaciones cíclicas.
<b>Condensación</b>	La recuperación del producto puede contrarrestar los altos costos de operación Más adecuado para monosolventes.	Requiere mantenimiento riguroso. No apto para COVs con temperatura de ebullición < 35°C.
<b>Separación por Membranas</b>	La recuperación del producto puede contrarrestar los altos costos de operación.	Las membranas son difíciles de conseguir y costosas. Problemas con la reutilización.
<b>Biofiltración</b>	Menor inversión inicial. Efluente no contaminante ni peligroso.	Alta selectividad de microorganismos con COVs.

Tabla 1.4. Aplicabilidad de técnicas para el tratamiento de los COVs.

<b>Técnica Empleada</b>	<b>Capacidad scfm (standar ft<sup>3</sup>/min)</b>	<b>Concentración COVs. ppm</b>
Oxidación Térmica Recuperativa	250-100.000	<25% LEL
Oxidación Térmica Regenerativa	2000-500.000	<10% LEL
Oxidación Catalítica	1000-100.000	<25% LEL
Adsorción con Carbón Activado	Sin límite	700-10000 pero <25% LEL
Adsorción con Zeolita	Sin límite	1000-10000 pero <25% LEL
Absorción	2000-100.000	500-15.000
Condensación	100-20.000	5000-10000
Separación por Membranas	<3000	>2500
Biofiltración	<100.000	<5000

Fuentes: De La Fuente Garcia y Gutierrez Martin, 1998; Khan y Ghoshal, 2000; Everaert y colab., 2002.

### 1.6. Criterios de selección de las técnicas de tratamiento de COVs

El criterio de selección de la técnica o las técnicas de tratamiento a implementar en determinada situación se fundamenta en una serie de aspectos técnico-económicos, además de los concernientes a las reglamentaciones ambientales vigentes en la ubicación geográfica donde se desea proyectar la solución. Si bien dichas reglamentaciones no especifican el tipo de tecnología a implementar en cada caso, establecen los parámetros necesarios para definir la eficiencia de remoción de COVs-HAPs a la cual debería apuntar el proyecto.

Los criterios fundamentales de selección son: costos, flujo y concentración del efluente y nivel de control deseado. Por otro lado, en algunos casos puede resultar necesaria la implementación de operaciones de pre-tratamiento a la corriente objetivo, situación que afectará directamente a los costos finales, tanto de inversión como operativos. Además de los criterios antes citados, un análisis riguroso requiere contemplar aspectos tales como: viabilidad de la recuperación, variabilidad en el patrón temporal de emisión, complejidad de

la mezcla de COVs a tratar (es aconsejable identificar el compuesto más difícil de remover o de eliminar al cual orientar la selección y el posterior diseño), riesgo de explosión e incendio, presencia de contaminantes no-COVs y material particulado, necesidad de mantenimiento, localización de las fuentes de emisión para diagramar la canalización hacia la planta de tratamiento en proyección, y temperatura del efluente ya tratado con destino a la atmósfera, entre otros.

En la **Figura 1.9** se muestra un mapa gráfico en el cual es posible identificar a la o a las tecnología(s) más eficiente(s) y económicamente efectiva(s) para las condiciones de flujo y concentración del efluente a tratar, según Moretti (2002).

Si bien el mapa de selección antes citado especifica rangos de aplicabilidad para las diferentes tecnologías, la mayoría de éstas son capaces de operar fuera de dichos rangos, aunque a expensas de una disminución en la eficiencia económica. El contenido calórico, el contenido de O<sub>2</sub>, el contenido de contaminantes no-COVs, la presión y la temperatura del efluente, como así también la distribución de pesos moleculares, las presiones de vapor y las solubilidades de los contaminantes de dicho efluente son características que pueden orientar la aplicación de alguna de las tecnologías analizadas fuera del rango recomendado en el mapa de la **Figura 1.9**.

Como puede observarse, la oxidación (térmica y catalítica) puede ser implementada para un amplio rango de concentraciones de vapores orgánicos, siempre teniendo en cuenta la condición límite de seguridad del 25 % del LEL<sub>mezcla</sub>, salvo para el caso de las antorchas, para los cuales se especifica un límite del 60 % del LEL<sub>mezcla</sub>.

Puede observarse también que la performance de los oxidadores recuperativos como la de los regenerativos encuentra un óptimo para concentraciones medias y elevadas de COVs, debido a que el calor liberado en su combustión es suficiente como para alcanzar las temperaturas necesarias sin un excesivo aporte energético externo (se alcanza la autotermicidad fácilmente). Por el contrario, los *afterburners* térmicos son recomendados para aplicaciones de baja concentración, en las cuales el recupero energético no es deseado.

En cuanto a costos, existen tres factores económicos a tener en cuenta a la hora de seleccionar una o más técnicas de control de COVs: El Valor Actual Neto (VAN), los costos totales de inversión y los costos totales de operación. Los costos totales de inversión incluyen al costo de los equipos, del *pipng* y de los instrumentos, a los costos de instalación, al costo del terreno, a los costos de preparación de dicho terreno, a los costos de las construcciones civiles, al capital de trabajo, etc. El balance operativo total anual incluye a los costos directos

(proporcionales a la cantidad de efluente tratado), a los costos indirectos (independientes de la cantidad de efluente tratado) y a las ganancias percibidas por la recuperación de COVs (sólo si se aplican tecnologías de recuperación).

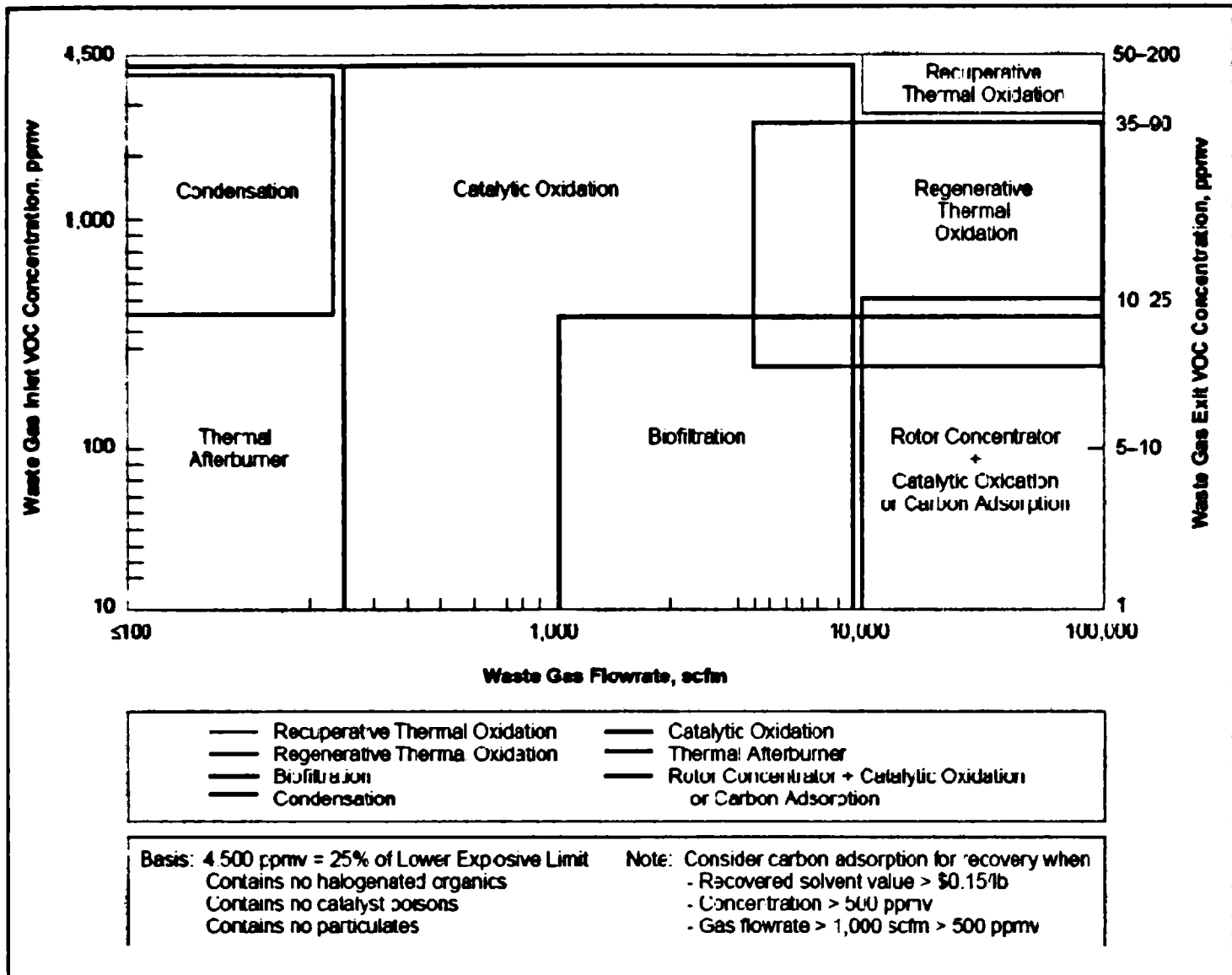
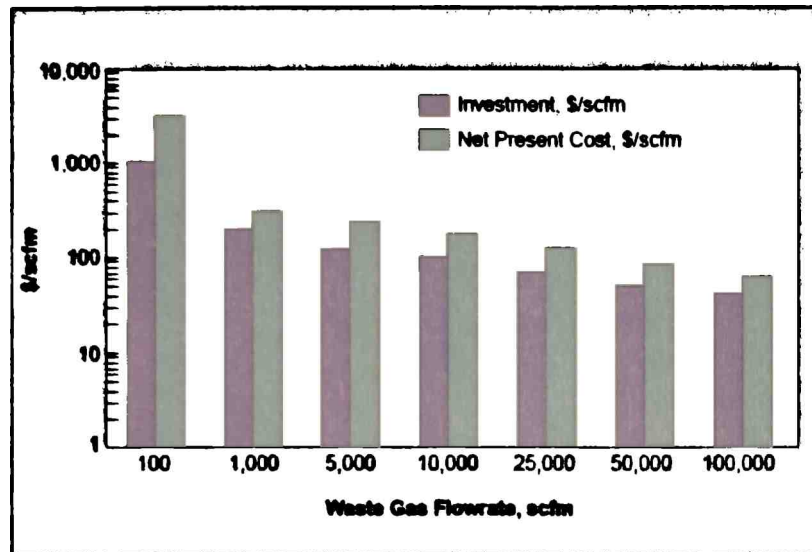


Figura 1.9. Mapa de selección de la tecnología de tratamiento de COVs / HAPs más apropiada.

Fuente: Moretti (2002)

En la Figura 1.10 se presentan costos totales de inversión típicos y el VAN en plantas de tratamiento *end-of-pipe*, de efluentes gaseosos contaminados con COVs, en función del caudal a manipular. Estos valores corresponden a una tasa de descuento anual del 12 % y 10 años de vida útil de los equipos. Estas variables son principalmente dependientes del flujo volumétrico a tratar, no siendo muy variable con la composición de la corriente de entrada. Si bien en bibliografía se pueden obtener valores más precisos para las diferentes tecnologías, cada proyecto necesita su propia evaluación económica adaptada a valores que pueden cambiar año a año, y/o ser específicos de cada proyecto particular (Moretti, 2002).



**Figura 1.10.** Evolución de los costos totales de inversión y de VAN para el desarrollo de plantas de tratamiento de COVs en función del caudal a manipular.

Fuente: Moretti (2002)

En la **Figura 1.11** se presenta un gráfico en el cual puede contrastarse la evolución de los costos operativos de las diferentes técnicas analizadas. Dichos costos involucran a los servicios (agua, electricidad y combustible), a la supervisión, al mantenimiento y a la depreciación (Everaert y colab., 2002; Rosen y Dincer, 2003).

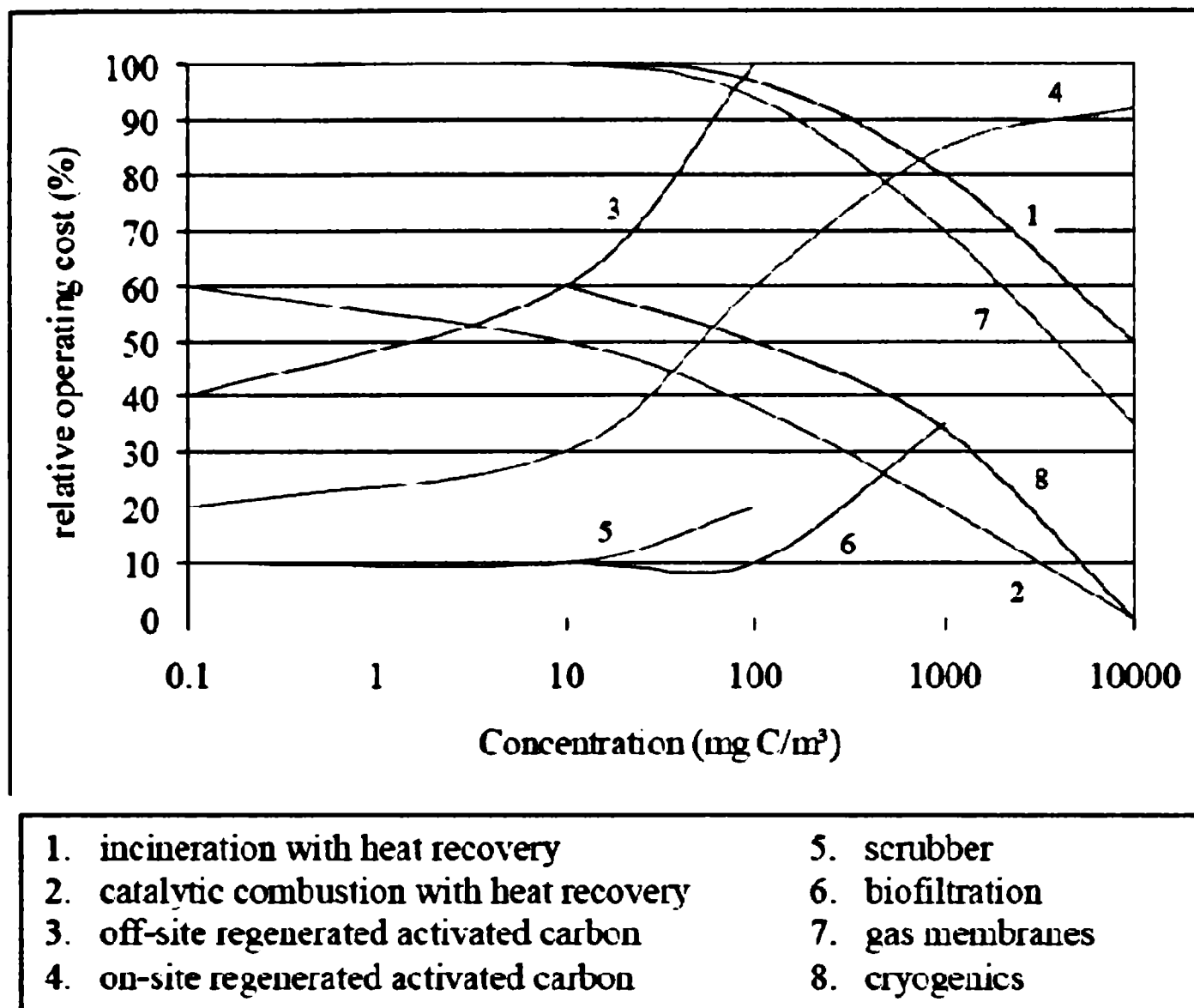
A modo de resumen, puede establecerse que la oxidación es la técnica de control de COVs más comúnmente empleada. Por otro lado, la oxidación con recuperación energética representa una opción económicamente atractiva. En la combustión térmica se pueden generar productos tóxicos, los cuales requerirán de un tratamiento posterior. La combustión catalítica es una buena alternativa para solucionar algunas de las limitaciones de la oxidación térmica.

La adsorción ofrece buenas eficiencias de remoción, a expensas de elevados costos de inversión y operativos. La desorción y la separación de los COVs para su posterior recuperación incrementan la complejidad y los costos totales del proceso. El carbón activado es el adsorbente más económico, aunque posee ciertas limitaciones, tales como: riesgo de incendio, baja selectividad, etc. Las zeolitas resultan más caras, aunque carecen de los inconvenientes antes listados (De La Fuente Garcia y Gutierrez Martin, 1998).

La biofiltración es una técnica económica y eficiente de eliminación de COVs, aunque su aplicación comercial se ve limitada al tratamiento de olores en corrientes simples (mezclas simples de COVs). La biofiltración es una tecnología de destrucción altamente selectiva, por lo que su aplicabilidad se ve muy reducida. Esta técnica, junto con la tecnología de



membranas, se encuentra más bien en período de investigación y desarrollo más que de aplicabilidad comercial.



**Figura 1.11.** Evolución de los costos operativos de las tecnologías de tratamiento de COVs / HAPs analizadas.

Fuente: Everaert y colab.(2002)

La absorción involucra elevados costos de inversión como así también dificultades en el diseño del *scrubber*, debido a la necesidad de contar con datos de los equilibrios líquido / vapor. A su vez, la separación de los COVs y el solvente requiere de unidades extra, las cuales incrementan los costos totales. A pesar de lo antes citados, se trata de una técnica con capacidad de operar en un amplio rango de concentraciones y de soportar patrones temporales de emisión variables.

La condensación es una técnica segura para la recuperación de COVs. A pesar de ser una técnica simple, está sujeta a una serie de limitaciones, ya que requiere de elevadas

concentraciones de orgánicos volátiles (cuyos puntos de ebullición deben ser elevados) en la corriente a tratar, y además, las condiciones operativas requeridas resultan extremas, de modo que los costos de inversión se ven incrementados (equipos robustos), como así también los operativos.

Finalmente, es posible concluir que la oxidación catalítica es una buena opción de tratamiento de COVs cuando no se desea su recuperación. Esta opción se presenta como la más promisoría en el rango de concentración de COVs, volumen total de gases, tipo de compuestos, patrones temporales de emisión, de los efluentes de la industria de imprenta de envases flexibles propuesta para el presente estudio. Por otro lado, si la recuperación es considerada, la adsorción es la mejor alternativa.

Los valores económicos de la oxidación catalítica pueden ser mejorados y volverse aún más competitivos, si se logra un arreglo de reactores que permita operar en un amplio rango de concentraciones de COVs, tal cual es el caso de los patrones temporales de emisión del tipo de industria en estudio. Los costos mostrados están calculados para patrones de emisión constantes y un sistema que no sea adecuado para admitir ciclos de concentración, los incrementará.

### 1.7. Caracterización del sistema a estudiar

La impresión de envases flexibles requiere del empleo de tintas. En la actualidad se aplican técnicas de impresión en seco, aunque para el caso en estudio, un recambio tecnológico resultaría totalmente antieconómico. Por otro lado, el uso de tintas con otros solventes no mejoraría la situación ya que si bien se dejaría de emitir Acetato de Etilo y Etanol a la atmósfera, otros serían los solventes (COVs) que se liberarían en el proceso de secado de las superficies impresas. Finalmente, puede inferirse que sólo la aplicación de tecnologías *end-of-pipe* (tratar el efluente a la salida) se presenta como solución a la problemática.

#### Caracterización del efluente a tratar

El efluente total a tratar, generado a partir de la conjunción de las emanaciones de las chimeneas de cada una de las naves de impresión, posee las características mostradas en la **Tabla 1.5.**

Tabla 1.5. Características del efluente a tratar.

$FV_{CNPT}^0(25^{\circ}\text{C}-1\text{ atm})$		11,7 Nm <sup>3</sup> /s (42000 Nm <sup>3</sup> /h)				
$FV_{CEPT}^0(0^{\circ}\text{C}-1\text{ atm})$		22647 scfm				
Patrón temporal de emisión		Constante				
Fluido soporte		Aire				
$C_{COV_i}^0$	$C_{AE}^0$	0,026 mol/Nm <sup>3</sup>	2314 mg/Nm <sup>3</sup>	1248 mgC/Nm <sup>3</sup>	642 ppmv	1920 ppm
	$C_F^0$	0,011 mol/Nm <sup>3</sup>	500 mg/Nm <sup>3</sup>	264 mgC/Nm <sup>3</sup>	265 ppmv	423 ppm
	$C_{total}^0$	0,037 mol/Nm <sup>3</sup>	2814 mg/Nm <sup>3</sup>	1512 mgC/Nm <sup>3</sup>	907 ppmv	2380 ppm

Los datos característicos del efluente se basan en lo expuesto en un Informe Técnico elaborado por el Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI) de la Universidad Nacional de San Luis a la empresa de impresión de envases (Informe reservado por condiciones de confidencialidad).

#### Justificación cuantitativa de la selección de la tecnología técnico-económicamente adecuada para el tratamiento del efluente caracterizado

Para las características ( $FV_{CEPT}^0$  y  $C_{total}^0$ ) del efluente a tratar, la Figura 1.9 antes citada indica que las tecnologías de oxidación catalítica o de adsorción con carbón activado con una preconcentración son adecuadas para el caso en estudio. Esta información es soportada también por lo mostrado en las Tablas 1.2 y 1.4, ya que las características del efluente a tratar son contempladas en los rangos de las variables analizadas. Además, las ventajas distintivas de la Oxidación Catalítica frente a la Oxidación Térmica justifican el auge que su implementación está teniendo en la actualidad, principalmente para el tratamiento de corrientes contaminadas con COVs libres de compuestos halogenados, sulfurados y material particulado.

Teniendo en cuenta este análisis y la experiencia previa de los grupos involucrados en esta Tesis, se ha seleccionado la tecnología de **oxidación catalítica** para ser estudiada en profundidad, mediante un trabajo teórico-experimental que permita aportar la información necesaria para nuevos desarrollos tecnológicos en el tema en estudio.

## **1.8. Conclusiones**

Se relevaron las tecnologías disponibles para tratar la eliminación y/o recuperación de COVs, describiendo sus características, ventajas y desventajas. A partir de la información presentada, se selecciona una tecnología específica, la oxidación catalítica, como adecuada para el tratamiento de los COVs de la aplicación en estudio.

La adsorción se plantea como una técnica de recuperación promisorio, si la recuperación de los COVs es necesaria. Esta necesidad estará fundamentada básicamente en los costos de los COVs como una compensación a los mayores costos de inversión y operativos que esta tecnología impone.

A través del análisis realizado en el presente capítulo se estableció el objetivo de esta tesis, proponiendo el estudio científico de la eliminación de los COVs acetato de etilo y etanol generados en la industria de impresión de envases utilizando la técnica de oxidación catalítica, profundizando en el empleo de nuevos catalizadores desarrollados para esta aplicación y analizados en operaciones de reactores con recuperación térmica.

## Capítulo 2

### Preparación, caracterización y evaluación del desempeño de un catalizador de Mn9Cu1

En este capítulo se presenta una descripción de los ensayos vinculados a la preparación y caracterización de un catalizador de Mn y Cu, del cual se espera que desarrolle una buena performance para la combustión de etanol y acetato de etilo. Posteriormente, se presentan los datos experimentales en distintas condiciones operativas trabajando con los compuestos en estudio en esta aplicación, etanol y acetato de etilo, analizándolos primero en forma individual y luego en mezclas de diferentes proporciones. Asimismo se informan pruebas de inhibición de productos y ensayos de combustión de productos intermedios.

#### 2.1. Selección del catalizador

Los catalizadores más utilizados en el pasado para la destrucción de COVs (Compuestos Orgánicos Volátiles) fueron catalizadores de metales nobles (Pt, Pd), por su alta actividad catalítica (Noordally y colab., 1993; Sharma y colab., 1995; Wang y colab., 2008). Sin embargo, desde hace ya unos años se viene estudiando la posibilidad de reemplazarlos, fundamentalmente por su alto costo, por catalizadores de óxidos de metales de transición y/o sus mezclas (Spivey, 1987; Yang y colab., 2006 y 2007; Yuan y colab., 2008; Santos y colab., 2009). Algunos de estos catalizadores han mostrado alta selectividad hacia la conversión total y resistencia al envenenamiento de compuestos tales como halógenos y sulfuros (Craciun y colab., 2003). También se ha estudiado el comportamiento de catalizadores combinados de metales nobles con los de transición, como por ejemplo Au/MnO<sub>2</sub> (Cellier y colab., 2007).

Los óxidos metálicos no son necesariamente menos activos que los metales nobles (Lahousse y colab., 1998). Los óxidos de manganeso han sido reportados entre los

compuestos de metales de transición más eficientes en la combustión catalítica y son materiales considerados “amigos” del medioambiente por ser no contaminantes ni destructivos, por cuanto sus componentes son elementos naturales de los suelos arcillosos y no generan problemas ambientales para su deposición. De hecho, podrían utilizarse en la elaboración de abonos para suelos (Spivey, 1987; Alvarez-Galvan y colab., 2003; Craciun y colab., 2003).

Catalizadores de óxidos metálicos (Cu, Mn, Cr), así como óxidos mixtos tipo perovskita ( $\text{LaMnO}_3$ ) (Lintz y Wittstock, 1996) o con estructura tipo espinela ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) han demostrado ser efectivos en combustión catalítica (Carno y colab., 1997; Papavasiliou y colab., 2005).  $\text{LaCoO}_3$  fue estudiado para la combustión de etanol con promisorios resultados (Bialobok y colab., 2007) y catalizadores de  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{1.95}$  mostraron alta actividad catalítica para etanol (Cao y colab., 2009). Algunos catalizadores a base de  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  han mostrado buena actividad y estabilidad en la combustión de compuestos orgánicos volátiles a temperaturas entre 373-773 K (Baldi y colab., 1998; Lahousse y colab., 1998). Sin embargo, por debajo de 1173 K, el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  es meta-estable en aire, mientras que  $\text{MnO}_2$  sólo es estable a muy altas presiones de oxígeno, de modo que a presiones atmosféricas y rangos entre 373-1173 K ambos compuestos tienden a transformarse en la forma estable  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (Mtsellar y colab., 1981; Dorris y Mason, 1988).

Algunas investigaciones dan cuenta de la efectividad de catalizadores de manganeso mezclados con otros componentes, y también analizando el efecto del uso de soportes de alta área superficial (Craciun y colab., 2003). Combinando los óxidos de manganeso con óxidos de cobre se obtienen buenas propiedades, aportando el óxido de manganeso su capacidad de adsorción y de activación del oxígeno, y los óxidos de cobre adicionados a los de manganeso mejoran y estabilizan las fases activas (Morales y colab., 2006a).

Se han publicado varios trabajos sobre catalizadores basados en óxidos de manganeso y cobre para la oxidación de CO (Buciuman y colab., 1999; Trawczynski y colab., 2005) y otros COVs (Larsson y Andersson, 2000). La *hopcalita* comercial (mezcla de  $\text{MnO}_2$  y  $\text{CuO}$ ) muestra una actividad catalítica comparable a la de Pt/Alumina en la combustión de etanol y ácido acético (Mc Cabe y Mitchell, 1984).

La reacción de oxidación de acetato de etilo ha sido estudiada en monolitos de perovskitas ( $\text{LaMn}_2\text{O}_3$ ) y Ag sobre cordierita, en donde se evidenciaron diferentes compuestos intermedios como etanol, ácido acético y acetaldehído, además de los productos

finales de oxidación (Musialik-Piotrowska y Syczewska, 2000). Larsson y Andersson (1998, 2000) trabajaron con catalizadores basados en cobre y manganeso, modificados con cerio y soportados en titanio, estudiando la combustión de acetato de etilo, monóxido de carbono y etanol. La reacción de etanol también ha sido investigada en superficies de Au/CeO<sub>2</sub>, con producción de acetaldehído y CO como productos intermediarios principales (Sheng y colab., 2004).

La combustión de acetato de etilo también se ha estudiado en catalizadores basados en la mezcla cromo-cobre. De ensayos llevados a cabo se pudo concluir acerca de la incidencia de la relación Cu<sup>+2</sup>/Cu<sup>+</sup> sobre la actividad intrínseca del catalizador y sobre la ausencia de intermediarios de reacción (Mazzocchia y Kaddouri, 2003).

La oxidación de etanol, acetato de etilo y tolueno fue asimismo estudiada con catalizadores en base a CuO-CeO<sub>2</sub>, con poca cantidad de productos intermedios indeseables (Delimaris y Ioannides, 2009). Catalizadores Mn:Cu sintetizados por el método de co-precipitación fueron estudiados y analizados para la aplicación de interés en la presente tesis (Morales y colab., 2006a). Este método provee de una alta interdispersión de los elementos metálicos, cobre y manganeso, como así también áreas superficiales adecuadas para los fines catalíticos. La naturaleza y disposición de las fases en Mn:Cu (1:1 atómico) fue determinada en función de los tiempos de envejecimiento en la precipitación. El método de co-precipitación y calcinación produce un óxido de Mn estable y un arreglo superficial con excelente performance catalítica para combustión de etanol y propano (Morales y colab., 2006b). Ambas moléculas representan los extremos en dificultad de combustión de un gran número de compuestos COVs. Tichenor y Palazzolo (1987) reportaron que alcanos y alcoholes son los extremos de dificultad de oxidación; estudiaron la combustión de compuestos no-halogenados y encontraron que los alcoholes eran los más fáciles de destruir, seguidos en grado creciente de dificultad por los aldehídos, los compuestos aromáticos, las cetonas, los acetatos y finalmente los alcanos.

Morales y colab. (2006b) prepararon un catalizador basado en manganeso y cobre y observaron que los defectos estructurales asociados con vacancias de oxígeno y la alta dispersión de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> explican el mejoramiento de la actividad catalítica. En base a estos buenos resultados para MnCu (1:1), se estudiaron otras proporciones, las cuales condujeron a diferentes arreglos de fase (Morales y colab., 2006a). Mezclas de óxidos de manganeso y cobre con diferente contenido de cobre fueron preparados concluyéndose que el desempeño

del catalizador con la proporción 9:1 fue la más adecuada para la aplicación en estudio en esta tesis (Morales y colab., 2008).

Parte del proceso de desarrollo de dicho catalizador se encuentra actualmente en proceso de patentamiento (solicitud internacional en curso por el CONICET) por parte del INTEQUI (Instituto de Tecnología Química), dependiente del CONICET y ubicado en las instalaciones de la Universidad Nacional de San Luis. Ha sido optimizado tanto sobre materiales monolíticos metálicos (Barbero y colab., 2008) como cerámicos. Este catalizador ha mostrado resultados altamente promisorios para este tipo de aplicación. Su característica más sobresaliente es la de ser muy activo, lo cual es una importante exigencia en aplicaciones donde los gases a combustionar se encuentran altamente diluidos en corrientes gaseosas, conduciendo a altas velocidades de oxidación. Además ha sido sometido a estudios de resistencia a envenenamiento (principalmente con S) con promisorios resultados. Asimismo, su vida útil fue analizada y estudiada, resultando competitivo con los catalizadores comerciales.

## **2.2. Preparación del catalizador**

La síntesis del catalizador se llevó a cabo siguiendo el método de co-precipitación (Mirzaei y colab., 2003). Se prepararon soluciones acuosas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,25 M) y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,25 M). Ambas soluciones fueron mezcladas y agitadas por 5 minutos. Se trabajó con una relación atómica Mn/Cu igual a 9/1. Se adicionó solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (0,25M) agitando continuamente y manteniendo la temperatura en el rango de 298-303 K. El pH de la solución se midió durante todo el proceso de co-precipitación alcanzando un valor final de 8,4. Esta operación tomó 15 minutos aproximadamente.

La presencia de  $\text{Na}^+$  en el catalizador (proveniente del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  utilizado) podría actuar como envenenador en los catalizadores con manganeso, por lo que es necesaria su eliminación (Mirzaei y colab., 2003). Sin embargo, como la proporción de manganeso en el catalizador utilizado en este trabajo es alta, los iones  $\text{Na}^+$  capturan una parte muy pequeña de manganeso con lo que se reduce su efecto de envenenamiento. No obstante, para reducir al mínimo este efecto, los precipitados fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta que la presencia de iones  $\text{Na}^+$  no fue detectada en el agua de lavado.



Posteriormente los precipitados fueron secados a 393 K por 12 hs obteniendo así los precursores, los que fueron calcinados incrementando lentamente la temperatura hasta 523 K y manteniendo esta temperatura por 2 hs. Finalmente la temperatura se elevó a 773 K y fue mantenida por 3 hs. El catalizador así obtenido se denotó como Mn9Cu1.

Asimismo, fue analizada la posibilidad de desactivación del catalizador obtenido mediante un procedimiento denominado de “envejecimiento”, por el cual el catalizador es sometido a altas temperaturas durante un tiempo prolongado. Morales y colab. (2006b) observaron que tratando el catalizador a una temperatura de 573 K durante 11 hs, circulando a través del mismo una mezcla de oxígeno (88,2 ml/min) y helio (120 ml/min), no sólo no se desactiva sino que se tiene una leve mejora en su comportamiento catalítico.

### 2.3. Caracterización del catalizador

Se realizó la determinación del volumen de poro por el método de adsorción-desorción de nitrógeno, dando un valor de 0,151 cm<sup>3</sup>/g. La densidad del catalizador puro, obtenida utilizando un picnómetro fue de 4,7 g/cm<sup>3</sup>. Con el volumen de poro y la densidad del catalizador sólido, se determinó la porosidad de la partícula y la respectiva densidad de partícula, las cuales dieron valores de 0,41 y 2,75 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. En base a la distribución de tamaños de poro para la partícula se determinó el diámetro promedio el cual fue de aproximadamente 125 Amstrong. La distribución de tamaños de poros fue unimodal.

A continuación se describen los otros estudios realizados para caracterizar el catalizador desarrollado.

#### Área Superficial BET

El Área Superficial Específica del catalizador fue calculada por el método BET a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en muestras desgasificadas a 423 K usando un equipo Micrometrics Accusorb 2100E.

El catalizador Mn9Cu1 obtenido tiene un área superficial específica BET de 33,5 m<sup>2</sup>/g. El área superficial del catalizador fue mayor al promedio ponderado de los óxidos puros:  $S_{BET}(Mn_2O_3)=19,3$  m<sup>2</sup>/g y  $S_{BET}(CuO)=21,7$  m<sup>2</sup>/g.

### Difracción de Rayos-X (DRX)

Las medidas de Difracción de Rayos X fueron realizadas en un Difractómetro Rigaku, usando una fuente de Cr operada a 30 kV y 20 mA, realizando un barrido entre 20-120° (2θ), con una velocidad de 0,5°min<sup>-1</sup>.

Las fases obtenidas, identificadas usando la base de datos JCPDS-ICDD, fueron las siguientes: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>10</sub> y Mn<sub>1,5</sub>Cu<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>.

### Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de FT-IR fueron registrados en un espectrómetro Nicolet Protegé 460 en la región comprendida entre 4000 y 200 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Las muestras fueron preparadas al 1 % en KBr formando una delgada tableta. Cada espectro fue registrado con un mínimo de 32 scans.

Para Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observaron tres bandas bien definidas a 672, 573 y 524 cm<sup>-1</sup> y dos bandas anchas a 599 y 499 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas corresponden a α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grado mineral. Para CuO se observaron 3 bandas a 583, 534 y 480 cm<sup>-1</sup> que corresponden a enlaces Cu-O en estructura monoclinica CuO. Para el catalizador Mn9Cu1 se observaron dos bandas bien definidas a 613 y 518 cm<sup>-1</sup> que corresponden a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, una banda ancha a 438 cm<sup>-1</sup> característica de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otra banda de menor intensidad a 347 cm<sup>-1</sup>. Se observaron dos bandas a 504 cm<sup>-1</sup> y 440 cm<sup>-1</sup> las cuales corresponderían a Mn<sub>1,5</sub>Cu<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>.

### Reducción Térmica Programada (RTP)

Las medidas experimentales de Reducción Térmica Programada (RTP) fueron realizadas en un reactor de cuarzo tubular usando un detector TCD (Detector de Conductividad Térmica), empleando 20 mg de catalizador con una mezcla reductora 5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a una velocidad de flujo total de 50 ml/min. La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 623 K a una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

El óxido de manganeso mostró dos picos de reducción a 596 y 690 K y señal de reducción débil a bajas temperaturas. El CuO produjo una reducción en una sola etapa a 532 K, mientras que Mn9Cu1 mostró un pico a 543 K junto con un hombro a 513 K, y a bajas temperaturas una débil señal de reducción.

### Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

La composición química fue determinada por Espectroscopia de Absorción Atómica. Cada 0,01 g de muestra fue disuelto usando 40 ml de ClH y se llevó a un volumen total de 250 ml con agua destilada. Las mediciones fueron llevadas a cabo usando un equipo Varian AA50. Los resultados de AAS para los óxidos puros y la mezcla de ambos son similares a los valores nominales:

para Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =>100 % (p/p) de Mn - 0 % (p/p) de Cu;

para CuO =>0 % (p/p) de Mn - 100 % (p/p) de Cu;

para Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> =>85,8 % (p/p) de Mn - 14,2 % (p/p) de Cu.

### Desorción Térmica Programada de O<sub>2</sub> (DTP-O<sub>2</sub>)

Ensayos de DTP-O<sub>2</sub> fueron llevados a cabo en un reactor de cuarzo (12 mm diámetro interno, 138 mm de largo) usando un detector TCD. En cada análisis, muestras de 500 mg fueron pretratadas con helio (Air Liquid, 99,999%) incrementando la temperatura a 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 773 K. Las muestras fueron oxidadas con un 20 % (v/v) O<sub>2</sub> en helio (O<sub>2</sub>, Air Liquid, 99,999%) a 30 ml/min y 773 K por 30 min. Luego, se enfriaron a temperatura ambiente y fueron purificadas con una corriente de helio por 30 min. La desorción fue llevada a cabo en las mismas condiciones, manteniendo a 773 K la temperatura hasta que la señal del TCD retornó a la línea base.

Dos señales de desorción en el rango 450-640 K fueron detectadas, además de una señal de desorción a altas temperaturas (750 K) asociadas a especies MnO<sub>x</sub> defectuosas.

## **2.4. Evaluación catalítica**

El catalizador fue evaluado para los dos COVs de interés en este trabajo: etanol y acetato de etilo. Se realizaron pruebas de combustión de ambos compuestos, incluyendo experiencias con los compuestos puros o mezclados. En todos los casos el/los COVs fueron diluidos en oxígeno y helio, en concentraciones similares a las que se encuentran en los efluentes industriales a tratar. La mezcla helio-oxígeno guardó en todos los casos la proporción del aire, utilizándose helio en lugar de nitrógeno por requerimiento como "carrier" para el análisis cromatográfico de reactivos y productos. Se trabajó desde temperaturas bajas

equivalentes a cero conversión hasta oxidación total usando un reactor de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica. Dentro del mismo se colocó el catalizador diluido con cuarzo.

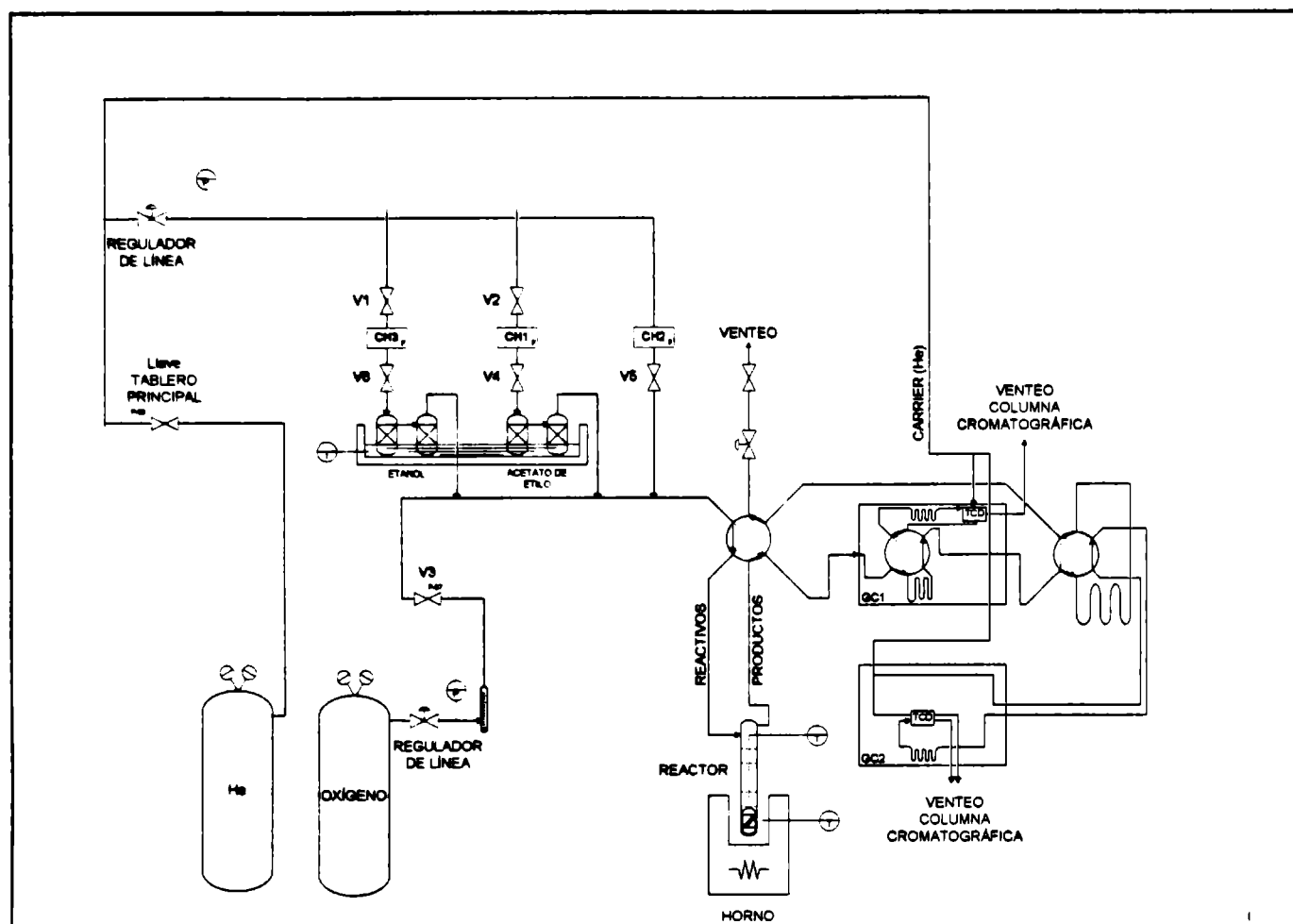
### 2.4.1. Equipo experimental

En la **Figura 2.1** se muestra un esquema del equipamiento experimental empleado en los ensayos de combustión de etanol y acetato de etilo. Dicho equipamiento se encuentra en el INTEQUI. El equipamiento consta básicamente de un reactor de lecho fijo de cuarzo (dimensiones externas: 15 mm diámetro, 138 mm de largo). Detalles adicionales de las características geométricas del reactor serán presentados en el **Capítulo 3 (Figura 3.1)**. Los equipos principales que completan el sistema, además del reactor, son: 1 horno eléctrico, 2 cromatógrafos de gases con detector de conductividad térmica, 4 columnas de vidrio rellenas: dos para saturar al gas con cada uno de los respectivos COVs primero, y las otras dos para evitar el arrastre de gotas, 4 termocuplas, 2 baños criogénicos, 3 controladores de flujo, 1 controlador de temperatura, 3 válvulas selectoras de 6 vías, 2 reguladores de presión, 2 indicadores de presión, 1 flotámetro (para medición de oxígeno), 2 válvulas de apertura-cierre, 2 cilindros de alimentación de oxígeno y helio, 1 computadora PC para registro de datos.

El catalizador fue molido a polvo y tamizado hasta un tamaño de 420-841  $\mu\text{m}$  (malla 20-35) y posteriormente diluido con cuarzo molido al mismo tamaño que el catalizador. La densidad correspondiente al cuarzo, obtenida de bibliografía fue de 2,6  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Weast, 1979).

Los compuestos orgánicos volátiles son incorporados a la alimentación a través del sistema de columnas rellenas para cada componente. Ambas columnas son de cuarzo y están sumergidas en baños termostáticos. El compuesto orgánico a combustionar es colocado en la columna de separación líquido-vapor saturado, por la cual pasa el flujo de alimentación gaseoso de helio, y absorbe la cantidad de COV estipulada por el equilibrio a la temperatura en la columna de saturación respectiva mantenida por el baño termostático. En la segunda columna se retienen las gotas de líquido que pudieran arrastrarse desde la primera columna.

Dada la baja proporción del COV necesaria en la corriente de alimentación, sólo una parte del gas de alimentación es obligado a pasar por las columnas rellenas, el resto constituye una corriente de “by-pass” o de dilución de la alimentación que se une a la anterior antes de su ingreso al reactor.



**Figura 2.1.** Esquema del equipamiento utilizado para los ensayos catalíticos.

Las tuberías de ingreso y egreso al reactor son calefaccionadas por cintas calefactoras para que los componentes más pesados no condensen en la tubería. La temperatura aproximada en dichas cañerías fue de 110 °C. El potencial eléctrico de trabajo de estas cintas fue regulado por un controlador Variac en 100 volt.

Se utilizaron 3 válvulas neumáticas de 6 vías. Una de ellas fue utilizada como válvula selectora de reactivos/productos. Otra válvula muestreadora y la tercera para selección de columna cromatográfica.

El lecho catalítico permite la inserción de una termocupla tipo K en su seno, la cual permite seguir la temperatura de reacción y una termocupla tipo K insertada entre el reactor y la pared interna del horno permite controlar la potencia entregada al horno calefactor del reactor mediante un indicador y controlador de temperatura. El potencial eléctrico para el horno, regulado por un equipo Variac, fue fijado en 48 volt.

Tres controladores de flujo másico, insertados en las líneas de alimentación, CH1, CH2 y CH3 permiten el control de flujo de gas helio a las columnas de saturación y a la línea de dilución respectivamente.

Los reactivos y productos de la reacción fueron analizados por dos cromatógrafos gaseosos en línea, uno fue un equipo Shimadzu GC9A y otro un equipo Buck, ambos con detector de conductividad térmica. En el equipo Shimadzu se utilizó una columna Carbosphere para cuantificar O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO, y en el cromatógrafo Buck, una columna Carbowax para cuantificar etanol, acetato de etilo, acetaldehído, ácido acético, agua y O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>. En el cromatógrafo Shimadzu, la temperatura de columna establecida fue de 90 °C, la temperatura del inyector fue de 120 °C y la del detector de 150 °C. En el cromatógrafo Buck, la temperatura de columna establecida fue de 80 °C, la temperatura del inyector fue de 120 °C y la del detector de 120 °C.

En ambos casos se trabajaron con presiones de cabeza del cromatógrafo aproximadamente de 23 psi, con caudales de gas "carrier" de 20 ml/min. Los tiempos de retención de los componentes detectados en la columna Carbosphere fueron de 1,4 min para el O<sub>2</sub> y 8 min para el CO<sub>2</sub>. Los tiempos de retención en la columna Carbowax fueron de 1,25 min para O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>, 2,08 min para acetaldehído, 3,57 min para acetato de etilo y 4,15 min para etanol.

#### **2.4.2. Diseño de experiencias. Condiciones experimentales**

En primer lugar se realizaron un conjunto de experiencias utilizando etanol absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) como único COV a combustionar. La alimentación al reactor consistió en una mezcla de helio y oxígeno respondiendo a las proporciones de nitrógeno y oxígeno en aire. El flujo total alimentado en todas las experiencias fue de 100 ml/min (CNPT). Se probaron tres composiciones de etanol diferentes en la alimentación: 1000, 2500 y 4000 mgC/m<sup>3</sup> (CNPT) correspondiendo a 933, 2312 y 3733 ppmv respectivamente. Para lograr estas composiciones, se trabajó con las siguientes temperaturas en el baño criogénico: -21,37 °C, -6,87 °C y 0 °C respectivamente.

Se probaron tres masas de catalizador diferentes: 100, 200 y 300 mg de catalizador, diluidos en 700 mg de cuarzo. Para cada masa de catalizador, se probaron las tres concentraciones estipuladas, totalizando nueve condiciones operativas diferentes. Para cada

una de ellas, se realizaron ensayos a diferentes temperaturas comenzando a temperaturas lo suficientemente bajas donde no se observa conversión, pasando por los aumentos progresivos de temperatura que permitieron obtener combustiones parciales, hasta lograr conversión total en todos los casos.

Un segundo conjunto de experiencias fue llevado a cabo para analizar la eliminación de acetato de etilo en el mismo sistema catalítico. Se trabajó con las muestras de 100 y 200 mg de catalizador, y con las concentraciones iniciales de COVs de 1000, 2500 y 4000 mgC/m<sup>3</sup>. Para lograr estas concentraciones iniciales, en lugar de modificar la temperatura del baño termostático como en las anteriores experiencias, por problemas operacionales se trabajó con una temperatura del baño criogénico de -15 °C compensándose en cada caso las distintas absorciones del COV necesarias, con diferentes relaciones de flujo de helio de burbujeo y flujo de helio de dilución.

Finalmente, y para analizar posibles influencias entre ambos COVs se realizó un tercer conjunto de experiencias con mezclas de ambos componentes. Para estas experiencias se seleccionaron 3 condiciones diferentes de relación entre ambos COVs, ellas correspondieron a 25/75, 50/50, 75/25, las cuales representan relaciones máxicas entre etanol/acetato de etilo, totalizando en todos los casos la suma de ambos componentes una concentración de 4000 mgC/m<sup>3</sup>. Esto es equivalente a expresar las concentraciones iniciales de etanol-acetato de etilo como: 1000-3000 mgC/m<sup>3</sup>, 2000-2000 mgC/m<sup>3</sup> y 3000-1000 mgC/m<sup>3</sup> respectivamente. Se utilizó una temperatura de baño criogénico de -15 °C y se adecuaron los flujos de burbujeo y derivación a esta condición para ambos COVs.

El efecto de los productos de combustión de los COVs sobre la actividad catalítica es permanentemente chequeado en los desarrollos de nuevos catalizadores. En ciertos casos se ha encontrado efecto inhibitorio principalmente de moléculas de vapor de agua en catalizadores basados en Cu (Pan y colab., 2009). Para este trabajo se realizaron pruebas con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O individuales, diluidos en la mezcla gaseosa oxígeno-helio, en concentraciones del orden de las logradas como productos de combustión total de los COVs, para analizar posibles efectos de inhibición de estos compuestos. En el caso del agua se utilizó uno de los sistemas de baño criogénico con columnas de saturación a una temperatura del baño de 16,2 °C. En los ensayos con CO<sub>2</sub> se utilizaron líneas de ingreso directo desde el cilindro de alimentación de CO<sub>2</sub>.

### 2.4.3. Resultados experimentales con etanol

En la **Tabla II.1** presentada en el **Apéndice II** se describen los resultados experimentales para todas las experiencias realizadas en la eliminación de etanol, indicando las condiciones operativas principales y la conversión alcanzada en cada experiencia. Asimismo se adjuntan los datos de selectividad a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y a acetaldehído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). Las selectividades mencionadas han sido calculadas de la siguiente manera:

Selectividad a CO<sub>2</sub> = (moles etanol convertidos en CO<sub>2</sub>)/(moles etanol convertidos)

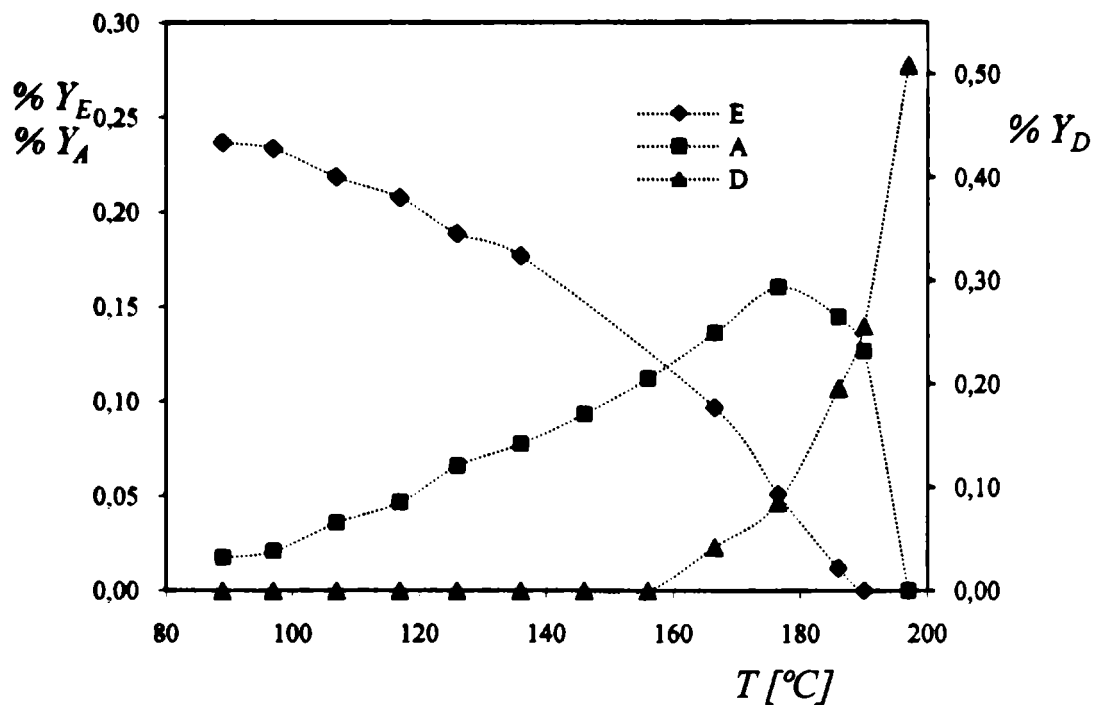
Selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O =(moles etanol convertidos en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)/(moles etanol convertidos)

Los ensayos permitieron apreciar la formación de productos intermedios entre el reactivo alimentado (etanol) y los productos finales (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). La **Figura 2.2** muestra las variaciones en las fracciones molares de los reactivos y productos de reacción (con excepción del agua) para un ensayo típico.

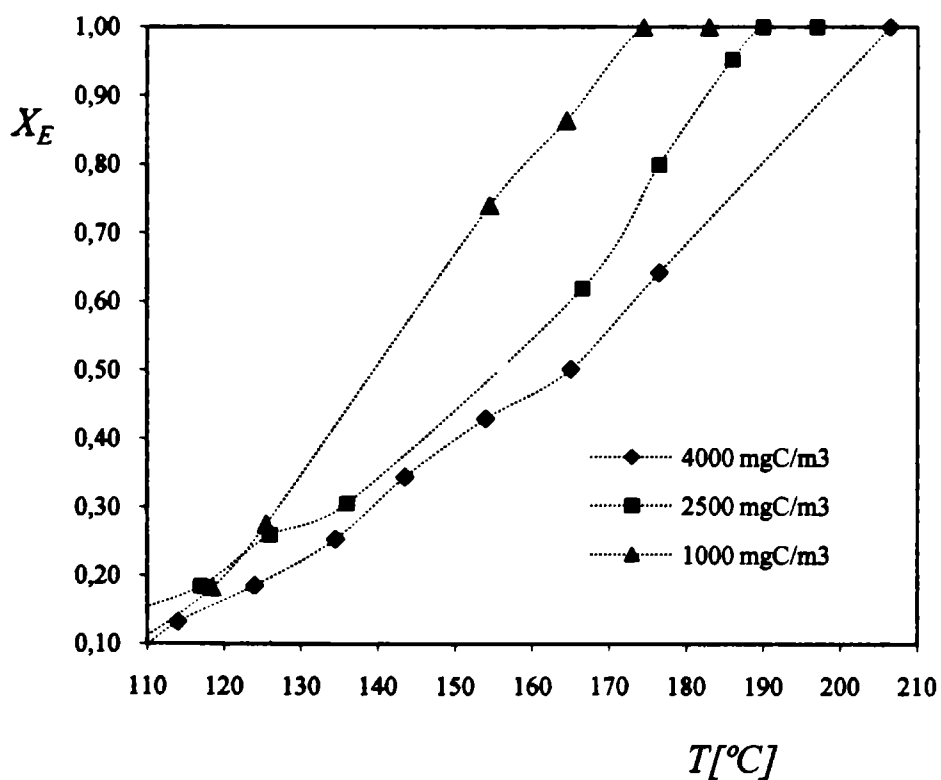
Se puede observar la formación de un único intermediario en cantidades significativas, el acetaldehído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). No se observó en ningún ensayo la presencia de CO ni de ácido acético. El dióxido de carbono normalmente aparece para altas conversiones del etanol y cuando la concentración de acetaldehído es apreciable. Esta información sugiere que la vía de oxidación directa de etanol a los productos finales de reacción no es la predominante. El consumo neto de acetaldehído también se verifica a altas conversiones de etanol, aunque por la formación de CO<sub>2</sub>, parecería que comienza a reaccionar previamente.

De los ensayos a distintas composiciones iniciales del COV a eliminar, se puede observar que a mayor concentración del mismo se produce un aumento de la temperatura de reacción necesaria para lograr una dada conversión. Esto pudo apreciarse en todos los ensayos. En la **Figura 2.3.** se presentan resultados obtenidos para el ensayo realizado con la muestra de 200 mg de catalizador. Este efecto de inhibición al aumentar la fracción molar de etanol en la alimentación está indicando que, en una representación cinética del tipo potencial, el orden de reacción respecto de este reactivo sería menor que uno.



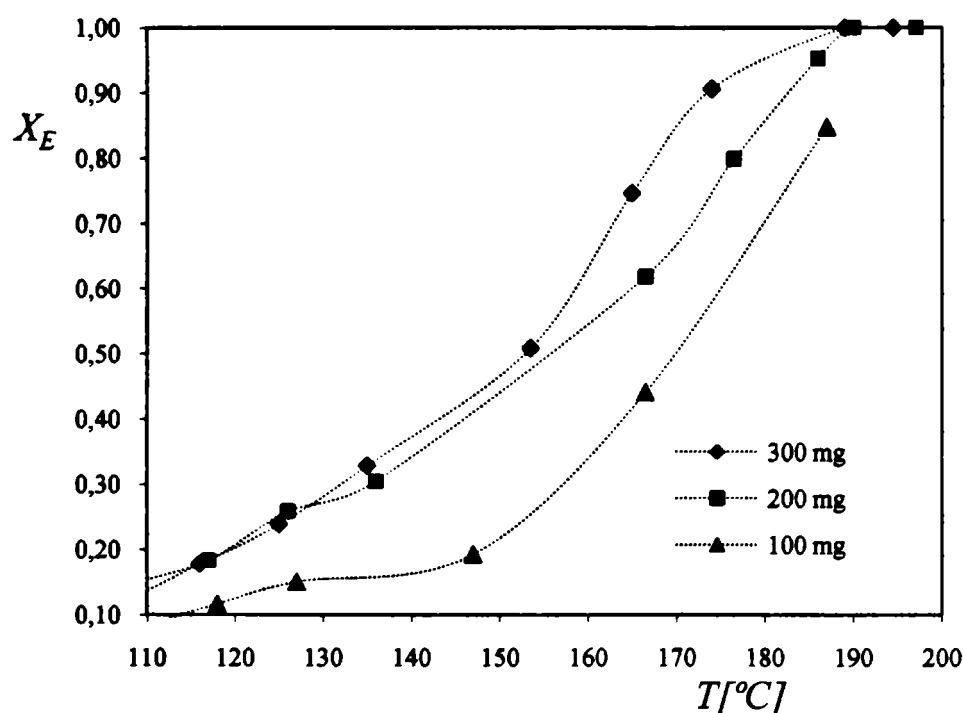


**Figura 2.2.** Fracciones molares porcentuales de etanol (E), acetaldehído (A) y CO<sub>2</sub> (D), en función de la temperatura de reacción. Concentración inicial de etanol, C<sub>E</sub><sup>0</sup>: 2500 mgC/m<sup>3</sup>. Masa de catalizador, W: 200 mg.



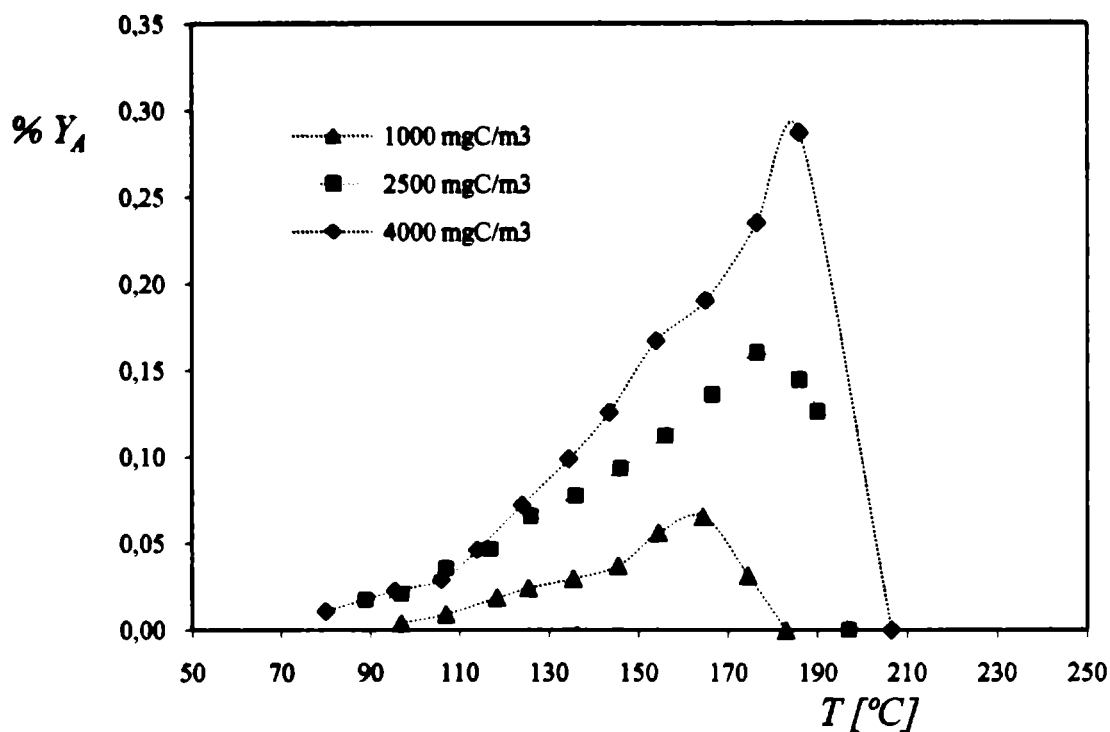
**Figura 2.3.** Efecto de la concentración de entrada de etanol sobre la conversión de etanol para una masa de catalizador de 200 mg.

El efecto de la masa de catalizador sobre la conversión de etanol puede observarse en la **Figura 2.4**. Como es previsible, menor cantidad de catalizador produce un aumento de la temperatura de reacción necesaria para lograr una determinada conversión, logrando desplazar la curva de conversión vs. temperatura hacia la derecha. El aumento progresivo de la cantidad de catalizador produce un desplazamiento hacia la izquierda, el cual no es proporcional al aumento de masa de catalizador sino que va amortiguándose como se observa en la Figura mencionada. Si bien la **Figura 2.4** presenta resultados para una concentración inicial de etanol de  $2500 \text{ mgC/m}^3$ , esta variación también se evidencia en las demás condiciones operativas estudiadas.



**Figura 2.4.** Efecto de la masa de catalizador sobre la conversión de etanol para una concentración inicial de  $2500 \text{ mgC/m}^3$  de etanol.

La variación de la fracción molar de acetaldehído con la temperatura para distintas concentraciones iniciales de etanol se muestra en la **Figura 2.5**. Se observa una proporcionalidad entre las fracciones molares de acetaldehído logradas durante las diferentes temperaturas de reacción, con respecto al aumento de la concentración de etanol en la alimentación, lo que estaría reforzando la hipótesis respecto a que la principal reacción del etanol es en serie, produciendo el acetaldehído como producto intermedio, y luego los productos finales de combustión.



**Figura 2.5.** Variación de la fracción molar porcentual de acetaldehído con la temperatura para distintas concentraciones iniciales de etanol. Masa de catalizador: 200 mg.

El efecto de la masa de catalizador sobre la variación de la fracción molar de acetaldehído se observa en la **Figura 2.6**. Si bien esta Figura muestra el resultado para una concentración inicial de etanol de 2500 mgC/m<sup>3</sup>, en las otras concentraciones estudiadas se repite el mismo corrimiento de las curvas, lo cual es razonable desde el punto de vista fenomenológico. Una menor cantidad de catalizador retarda la aparición de acetaldehído, porque produce una disminución general de las velocidades de reacción. También se debe destacar desde estos resultados, que la concentración alcanzada de acetaldehído es mayor cuanto mayor es la cantidad de catalizador empleada.

En la **Figura 2.7** se muestra, para una masa de catalizador de 300 mg, como la concentración inicial de etanol influye sobre la composición de productos finales de oxidación, como lo es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). La cantidad final lograda a conversión total es obviamente mayor cuanto mayor es la concentración inicial de etanol, pero además se produce un corrimiento de las curvas hacia zonas de mayores temperaturas, lo que estaría indicando una mayor dificultad de combustión, por lo que las velocidades netas de reacción serían menores.

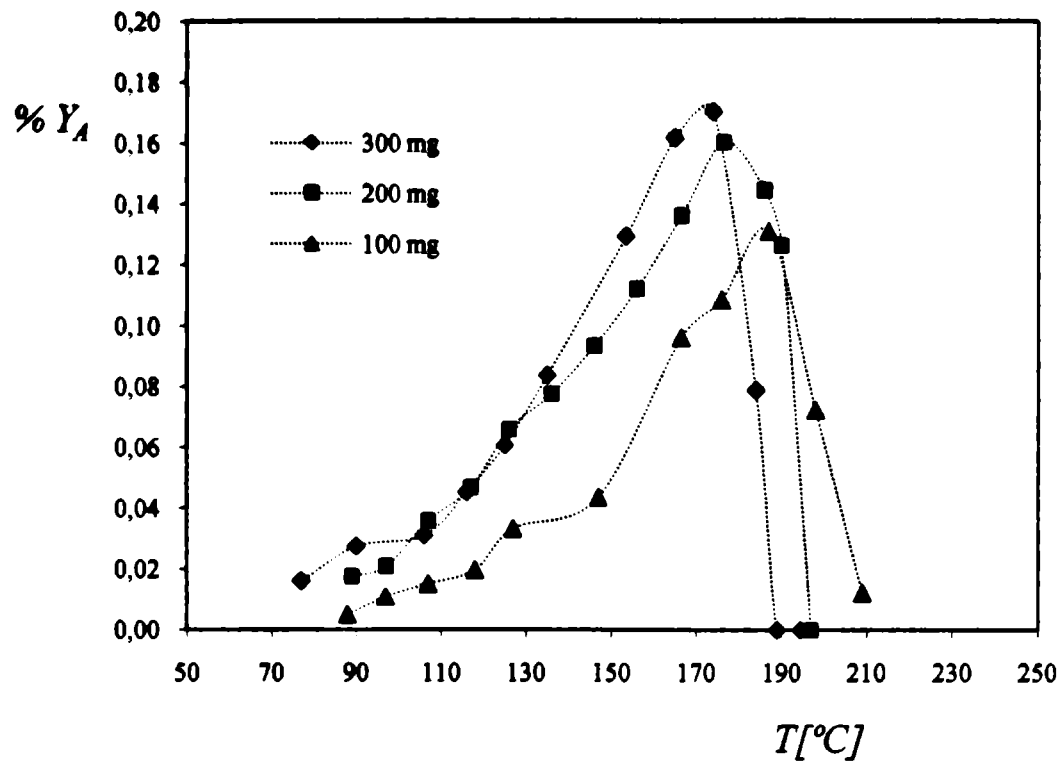


Figura 2.6. Efecto de la masa de catalizador sobre la variación de acetaldehído.  $C_E^0$ : 2500 mgC/m<sup>3</sup>.

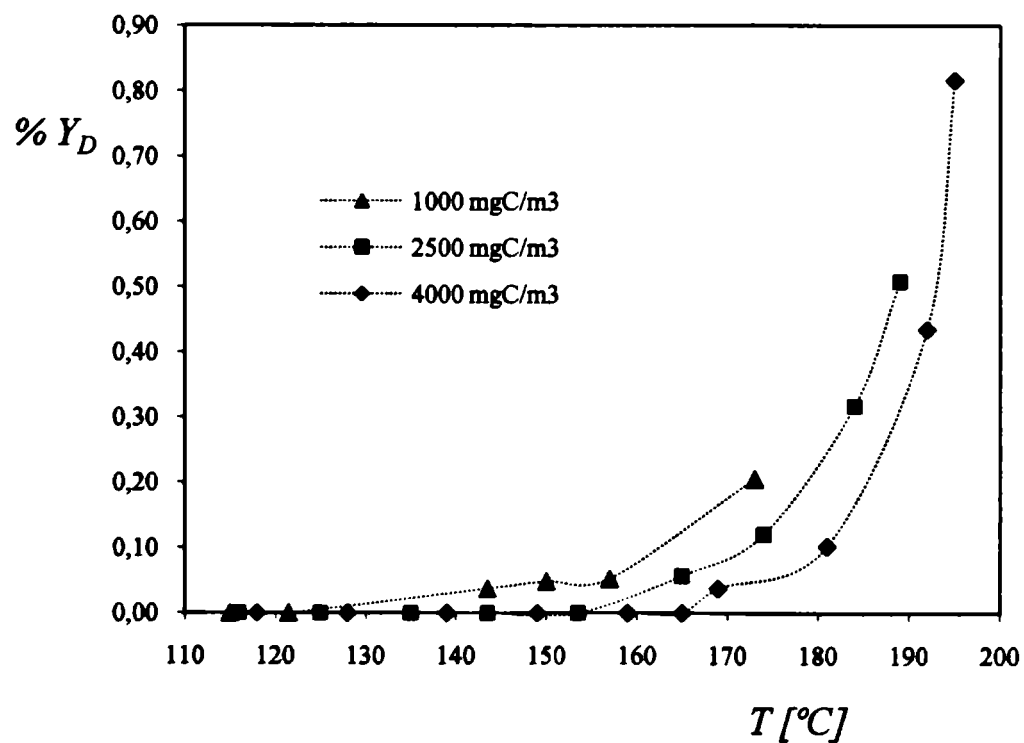


Figura 2.7. Efecto de la concentración inicial de etanol sobre la fracción molar de dióxido de carbono. Masa de catalizador: 300 mg.

Como se observa en la Figura 2.8, a menor cantidad de catalizador, mayor temperatura de reacción, efecto que se hace menos notorio a medida que aumenta la cantidad de catalizador.

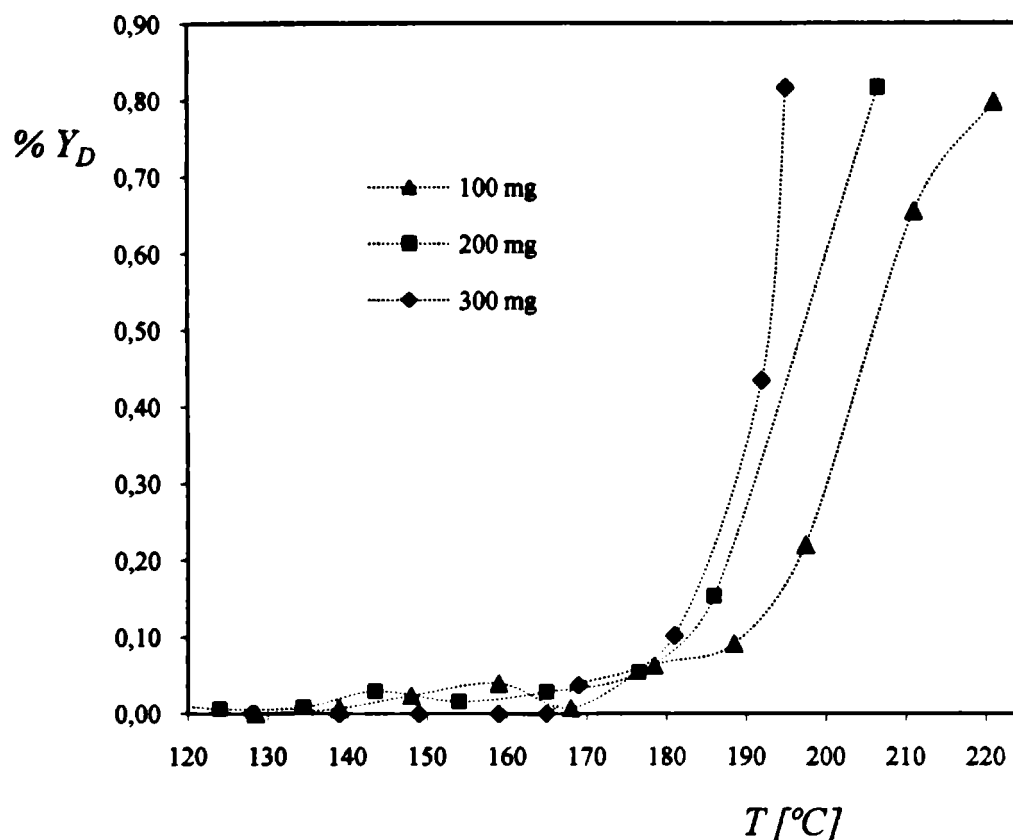


Figura 2.8. Efecto de la masa de catalizador sobre la composición de dióxido de carbono.

$$C_E^0: 4000 \text{ mgC/m}^3.$$

### Ensayos complementarios al estudio de la oxidación de etanol

Se realizaron ensayos con alimentación de anhídrido carbónico y agua en forma simultánea con el etanol con el fin de verificar su influencia sobre la actividad del catalizador. Las pruebas de comparación fueron realizadas utilizando los ensayos con 200 mg de catalizador y para una concentración inicial de etanol de 4000 mgC/m<sup>3</sup>. Las cargas adicionales de ambos productos fue la equivalente a condiciones de combustión completa.

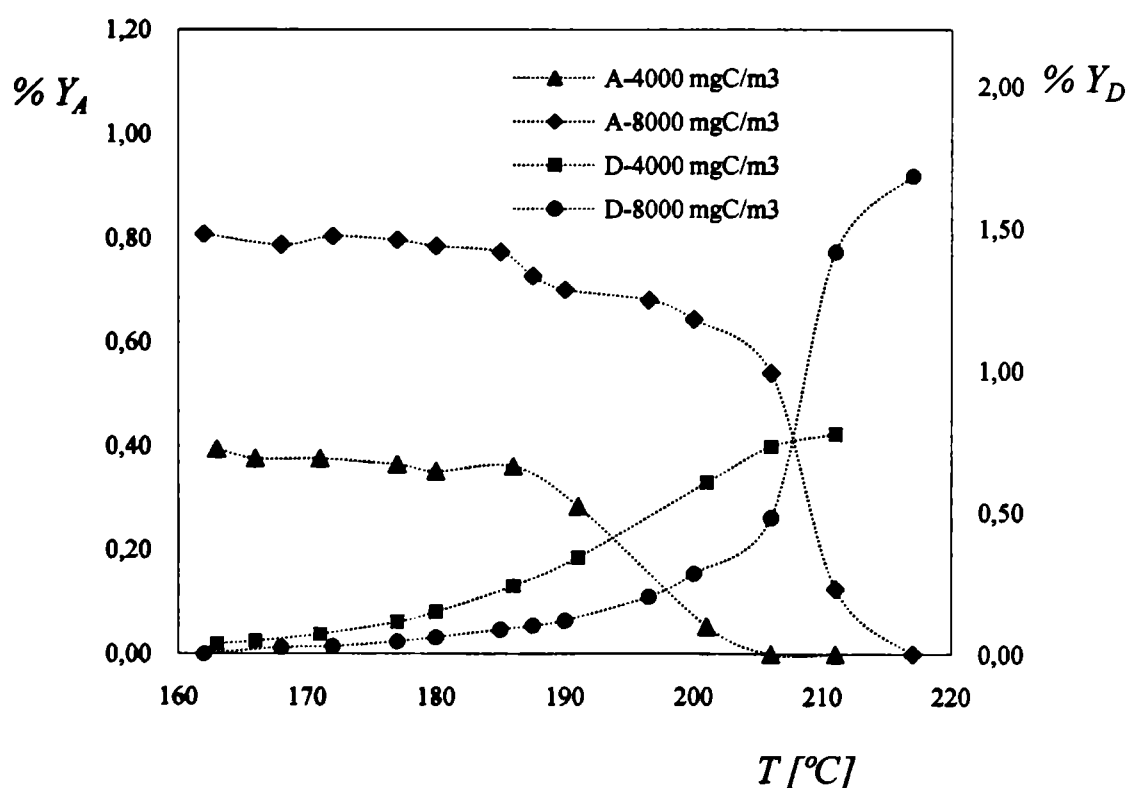
Se determinó la conversión a diferentes temperaturas de reacción y el error relativo porcentual de la conversión del etanol, con y sin agregado de anhídrido carbónico y agua. Este error no fue mayor a 4 %, con errores positivos y negativos, y en el orden de los errores

experimentales esperados según lo evidenciado por el cierre del balance de carbono realizado en cada prueba. Con estos resultados se concluyó que no existe evidencia significativa para considerar alguna influencia de estas sustancias sobre el comportamiento cinético del catalizador. Esto respondería a la constatación de algún efecto inhibitorio del etanol.

Para evidenciar el comportamiento del acetaldehído ( $C_2H_4O$ ) en la mezcla de reacción, se llevaron a cabo experiencias con acetaldehído puro, en la mezcla gaseosa oxígeno+helio, en concentraciones iniciales de 4000 y 8000  $mgC/m^3$ . Estas concentraciones fueron elegidas en base a las disponibilidades operativas para este tipo de alimentación. Se trabajó con la muestra de 100 mg de catalizador y con una temperatura del baño criogénico de  $-15\text{ }^\circ C$ .

En la Tabla II.2 incorporada en el Apéndice II de la presente tesis se muestran los resultados de las experiencias con acetaldehído ( $C_2H_4O$ ), indicando las condiciones operativas y la conversión alcanzada en cada experiencia. De estos resultados se corrobora la oxidación directa de acetaldehído a  $CO_2$  y  $H_2O$ .

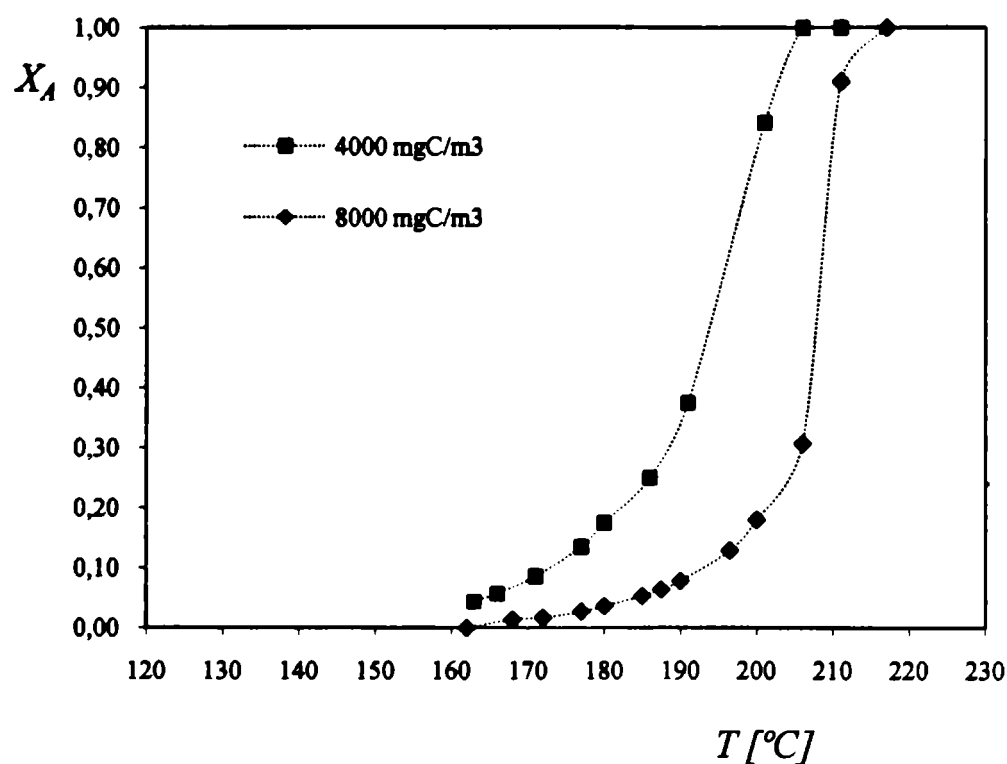
En la Figura 2.9 se observa la variación de las fracciones molares de acetaldehído y  $CO_2$ , en función de la temperatura de reacción, para dos composiciones de alimentación diferentes: 4000 y 8000  $mgC/m^3$  respectivamente.



**Figura 2.9.** Variación de las fracciones molares de acetaldehído y  $CO_2$ , en función de la temperatura de reacción, para dos composiciones de alimentación diferentes. Masa de catalizador: 100 mg.

Para ambas composiciones iniciales estudiadas, la combustión del acetaldehído comienza por encima de los 185 °C aproximadamente, culminando en temperaturas de 205-215 °C para la combustión completa. Estos resultados no evidencian diferencias significativas con lo que ocurre con el acetaldehído en la mezcla producido por la combustión parcial del etanol.

La Figura 2.10 permite observar que la conversión es menor para una dada temperatura, cuanto mayor es la concentración de alimentación de acetaldehído puro, lo cual también estaría indicando un efecto inhibitor del reactivo sobre la velocidad de reacción.



**Figura 2.10.** Conversión de acetaldehído en función de la temperatura de reacción, para dos composiciones de alimentación diferentes. Masa de catalizador: 100 mg.

#### 2.4.4. Resultados experimentales con acetato de etilo

En la Tabla II.3 del Apéndice II se muestran los resultados experimentales de la eliminación catalítica del acetato de etilo, indicando las condiciones operativas y la conversión alcanzada en cada experiencia. Asimismo, se adjuntan los datos correspondientes de selectividad a CO<sub>2</sub>, a etanol y a acetaldehído. Las selectividades mencionadas han sido calculadas de la siguiente manera:

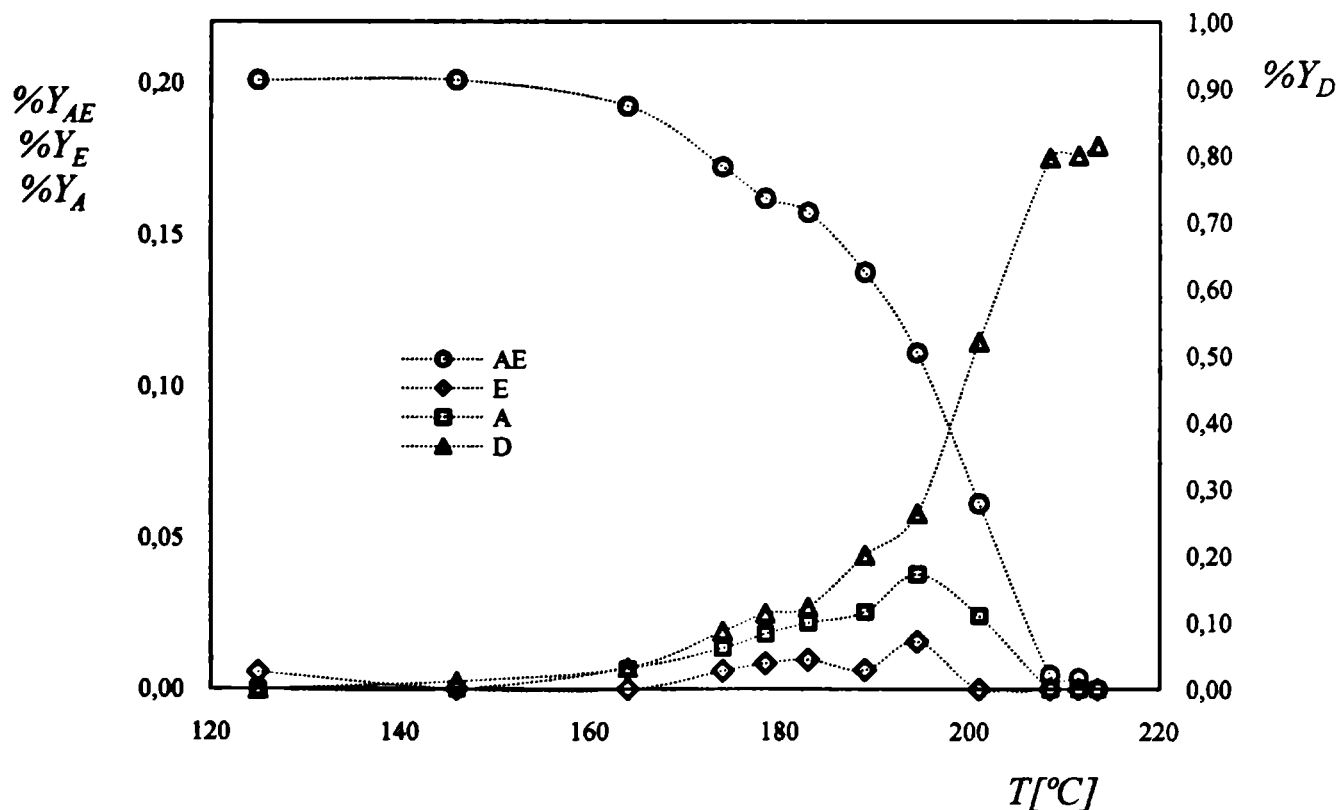
Selectividad a  $\text{CO}_2 = (\text{moles AE convertidos en } \text{CO}_2) / (\text{moles AE convertidos})$

Selectividad a  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = (\text{moles AE convertidos en } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}) / (\text{moles AE convertidos})$

Selectividad a  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} = (\text{moles AE convertidos en } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / (\text{moles AE convertidos})$

siendo: AE= acetato de etilo

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos para eliminación de acetato de etilo mostraron mayores temperaturas necesarias para la eliminación total del COV comparándose con las de etanol. Los ensayos permitieron apreciar además la formación de productos intermedios entre el reactivo alimentado (acetato de etilo) y los productos finales ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ). La Figura 2.11 muestra, para un ensayo típico, la variación de las fracciones molares de reactivos y productos de reacción (con excepción del agua), en función de la temperatura de operación del reactor.



**Figura 2.11.** Variación de las fracciones molares de acetato de etilo, etanol, acetaldehído y  $\text{CO}_2$ , en función de la temperatura de reacción.  $C_{\text{AE}}^0$ :  $4000 \text{ mgC}/\text{m}^3$ . Masa de catalizador: 200 mg.

Se puede apreciar la formación de dos intermediarios, el etanol y el acetaldehído. No se observó en ningún ensayo la presencia de CO ni de ácido acético. La presencia de etanol en



los productos se presupuso en una primera instancia por la ocurrencia de la reacción de hidrólisis del acetato de etilo con el agua formada por la combustión directa. Esta hidrólisis produciría etanol y ácido acético. Para probar la ocurrencia de esta reacción, se desarrollaron experiencias alimentando acetato de etilo y agua, diluidos en el gas "carrier" (helio solamente) evitando la presencia de oxígeno para eliminar posibles reacciones de oxidación. Se trabajó con 100 mg de catalizador, con una concentración de entrada de acetato de etilo de 4000 mgC/m<sup>3</sup> y con cantidades equimoleculares de agua y acetato de etilo. La temperatura del baño termostático para la absorción de agua en la corriente de alimentación fue de 30 °C y la del baño criogénico para acetato de etilo de -15 °C. El flujo total alimentado en todas las experiencias fue de 100 ml/min (CNPT). Los ensayos evidenciaron la presencia de etanol sólo a elevadas temperaturas (alrededor de 270 °C), pero no se pudo detectar ácido acético, el cual debería aparecer de haber hidrólisis porque no se combustionaría sin oxígeno presente.

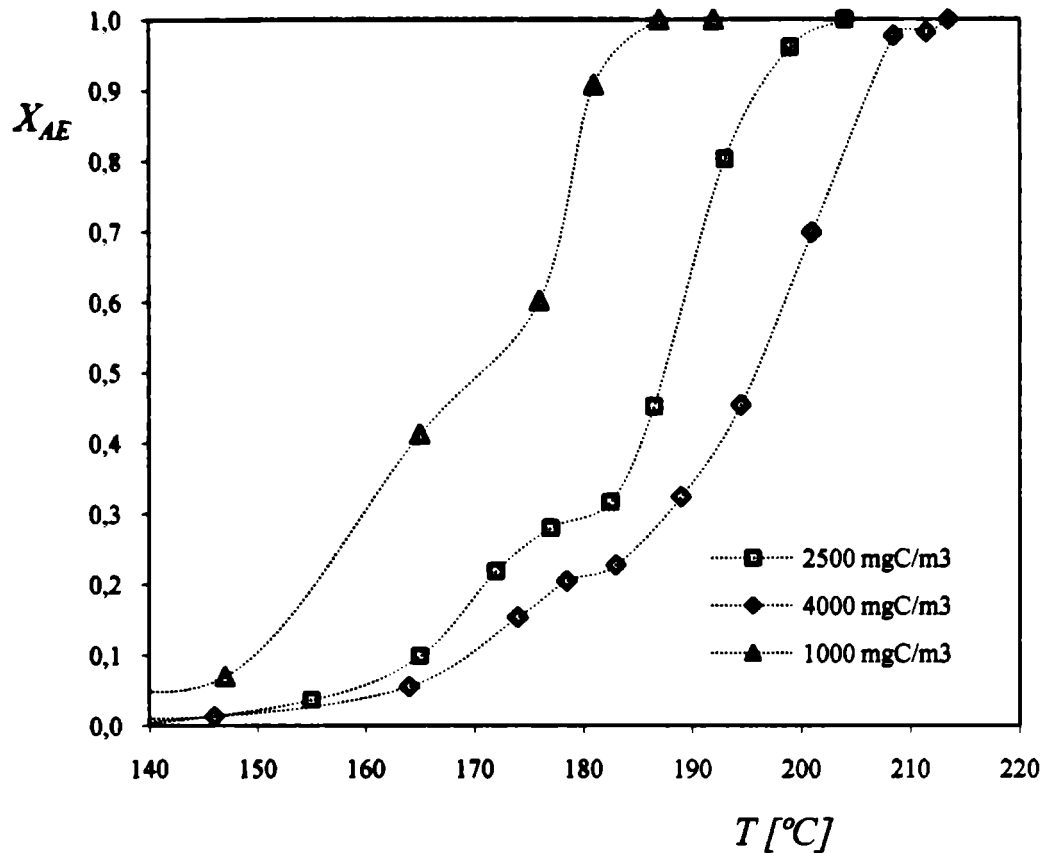
Dado que las proporciones de etanol y acetaldehído como intermediarios en las experiencias de acetato de etilo puro fueron muy bajas, con rendimientos máxicos menores al 10 %, se acepta que la oxidación directa a los productos finales de oxidación, en el rango de temperaturas estudiado, es predominante a otros mecanismos involucrados.

Adicionalmente, se desarrollaron pruebas de alimentación de acetato de etilo conjuntamente con anhídrido carbónico y agua con el fin de verificar su influencia sobre la actividad del catalizador. Para tal efecto se realizaron los ensayos con 200 mg de catalizador y para una concentración inicial de acetato de etilo de 4000 mgC/m<sup>3</sup>. Las cargas adicionales de ambos productos fue la equivalente a condiciones de combustión completa.

Se determinó la conversión a diferentes temperaturas de reacción y el error relativo porcentual de la conversión del acetato de etilo, con y sin agregado de anhídrido carbónico y agua. Este error no fue mayor a 4 %, con errores positivos y negativos, y en el orden de los errores experimentales esperados según lo evidenciado por el cierre del balance de carbono realizado en cada prueba. Con estos resultados se concluyó, al igual que con etanol, que no existe evidencia significativa para considerar alguna influencia de estas sustancias sobre el comportamiento cinético del catalizador.

En la **Figura 2.12** se muestra la variación de la conversión de acetato de etilo en función de la temperatura de reacción para tres composiciones iniciales diferentes de acetato de etilo. Tal como ocurrió en las experiencias con etanol, el acetato de etilo también muestra un efecto inhibitor, en cuanto a que la mayor composición inicial de reactivo disminuye la

velocidad de reacción. En este sentido también estaría indicando, en una cinética potencial, un orden de reacción respecto de este reactivo menor que uno.



**Figura 2.12.** Variación de la conversión de acetato de etilo en función de la temperatura de reacción paramétrica en la composición inicial. Masa de catalizador: 200 mg.

La variación de la conversión de acetato de etilo en función de la temperatura de reacción para 100 mg de masa de catalizador mostró un comportamiento similar que para 200 mg, con un corrimiento de la curva hacia temperaturas mayores, resultado esperado en base a la disminución de la conversión por la presencia de menor cantidad de catalizador.

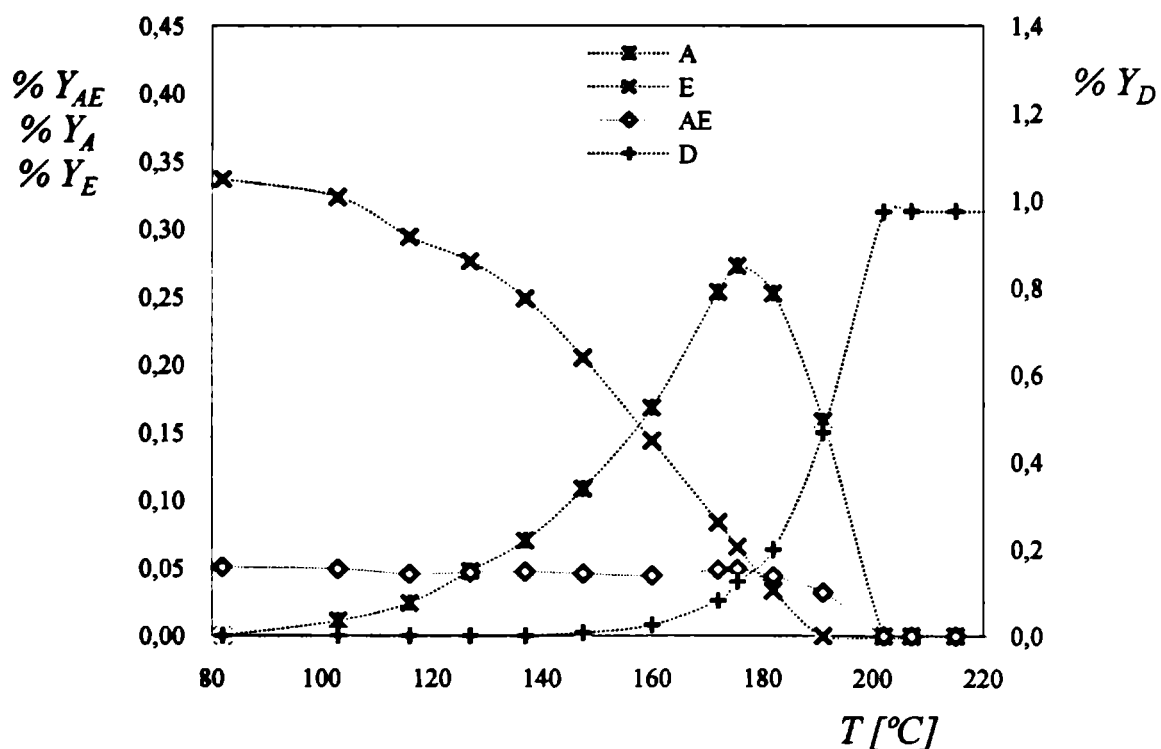
#### 2.4.5. Resultados experimentales con mezclas etanol-acetato de etilo

Se trabajaron mezclas de etanol y acetato de etilo a las mismas condiciones de masa de catalizador y temperatura que en los ensayos con los COVs individuales, y con concentración total de COVs de 4000 mgC/m<sup>3</sup> en proporciones de 25 %, 50 % y 75 % (porcentajes máxicos de mgC) de acetato de etilo en la mezcla de COVs alimentada. Así, el Grupo I de experiencias, correspondiente al 25 % de acetato de etilo, contiene una cantidad inicial de

1000 mgC/m<sup>3</sup> de acetato de etilo y 3000 mgC/m<sup>3</sup> de etanol; el Grupo II de experiencias, correspondiente al 50 % de acetato de etilo contiene una cantidad inicial de 2000 mgC/m<sup>3</sup> de acetato de etilo y 2000 mgC/m<sup>3</sup> de etanol y el Grupo III de experiencias, correspondiente al 75 % de acetato de etilo, contiene una cantidad inicial de 3000 mgC/m<sup>3</sup> de acetato de etilo y 1000 mgC/m<sup>3</sup> de etanol.

En la **Tabla II.4** incorporada en el **Apéndice II** se muestran los resultados de los ensayos, indicando las condiciones operativas y las concentraciones de acetato de etilo (AE), etanol (E), acetaldehído (A) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), para cada experiencia.

Para un ensayo típico de mezclas se observa en la **Figura 2.13** el comportamiento de las concentraciones a la salida del reactor de todos los componentes salvo el agua. Se puede apreciar un único intermediario en cantidades significativas, que es el acetaldehído.



**Figura 2.13.** Fracciones molares vs. temperatura para el Grupo I, con 300 mg de catalizador.

En la **Figura 2.14** se muestra el comportamiento de las fracciones molares cuando se alimentan cantidades equimásicas (en mgC) de etanol y acetato de etilo (Grupo II). En los ensayos con 75 % másico (en mgC) de acetato de etilo inicial (Grupo III), como se muestra en la **Figura 2.15**, puede observarse que la cantidad relativa de acetaldehído es bastante menos significativa, y proporcional al etanol que ingresa, hecho que refuerza la preponderancia de la

combustión total directa del acetato de etilo, a diferencia de lo que ocurre con el etanol, donde la preponderancia está en la reacción en serie.

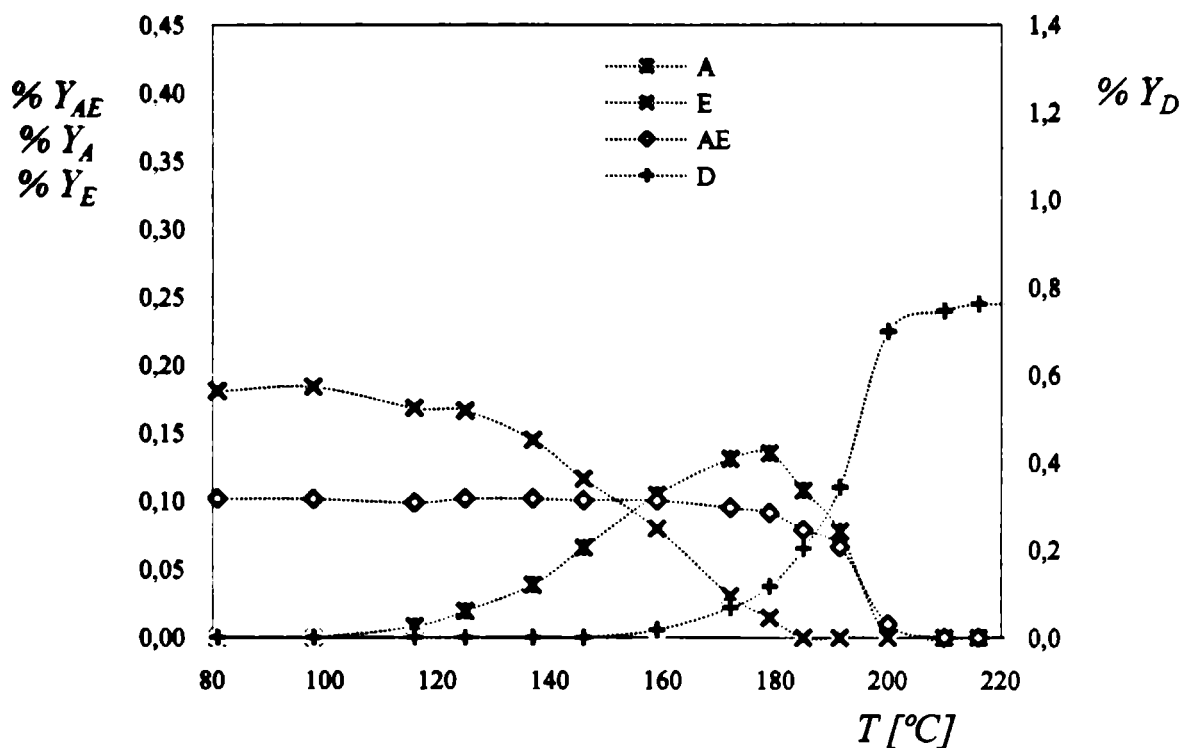


Figura 2.14. Fracciones molares vs. temperatura para el Grupo II, con 300 mg de catalizador.

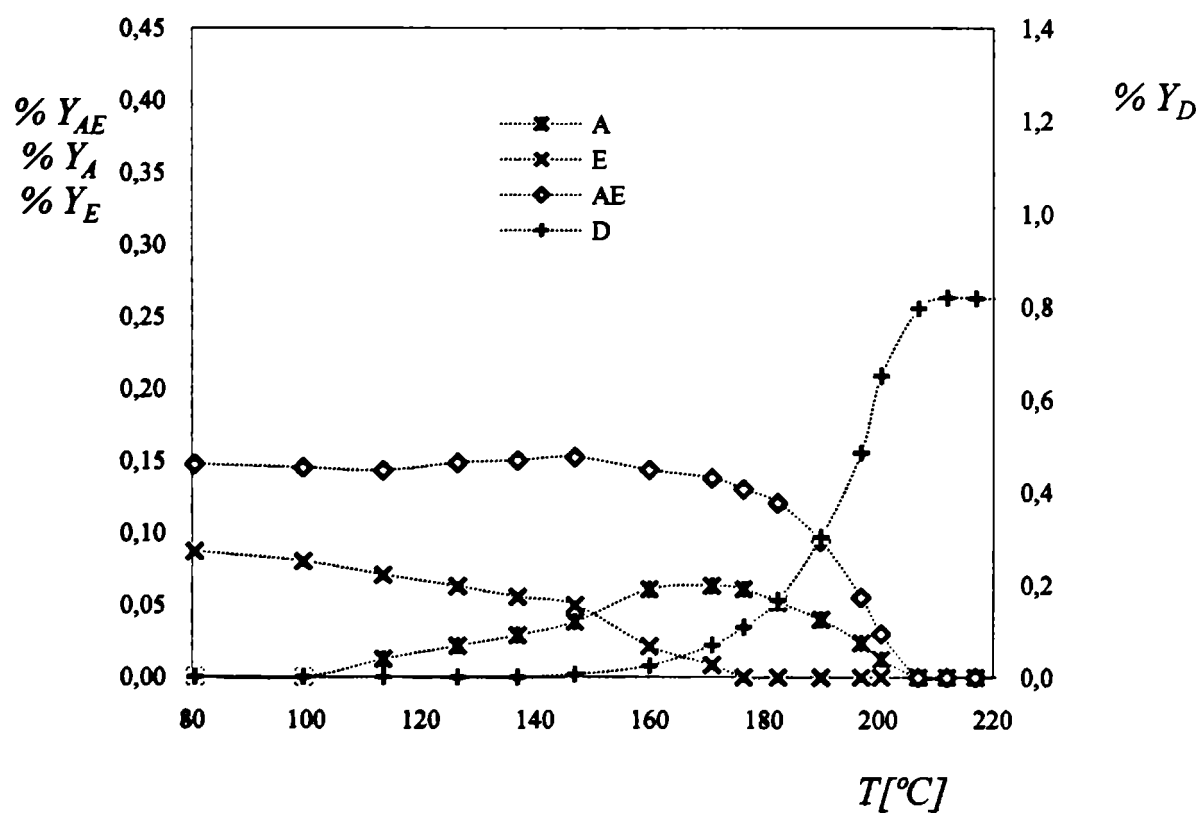


Figura 2.15. Fracciones molares vs. temperatura para el Grupo III, con 300 mg de catalizador.

En las Figuras 2.16 a 2.18 se muestran resultados experimentales para el Grupo I de experiencias. La Figura 2.16 muestra la variación de la fracción molar de acetato de etilo en función de la temperatura de reacción. En dicha figura se observan las fracciones molares obtenidas para tres diferentes masas de catalizador. En estas condiciones, hasta los 170 °C aproximadamente no se producen cambios significativos en la composición del acetato de etilo.

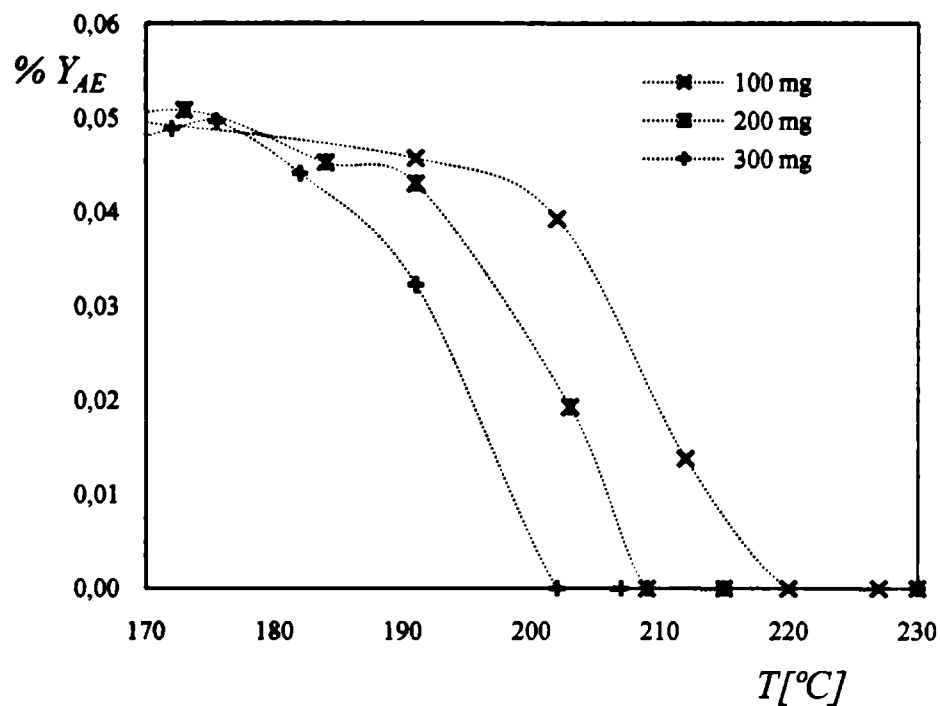


Figura 2.16. Fracción molar de acetato de etilo vs. temperatura para el Grupo I de experiencias.

El etanol, a diferencia del acetato de etilo, presenta una disminución más suave y a menores temperaturas, tal como se observa en la Figura 2.17, donde se muestra la variación de la concentración de etanol en función de la temperatura de reacción. En dicha figura se observan las concentraciones obtenidas para tres diferentes masas de catalizador. Aproximadamente, desde 100 °C ya se comienzan a observar cambios significativos en la composición de etanol.

El comportamiento del acetaldehído se puede observar en la Figura 2.18 para las distintas masas de catalizador; se evidencia similar comportamiento que en el caso de las experiencias con alimentación de etanol.

El comportamiento del producto final de combustión ( $\text{CO}_2$ ) a diferentes masas de catalizador fue corroborado, obteniéndose mayor concentración de dióxido de carbono a mayor masa de catalizador para cada temperatura estudiada.

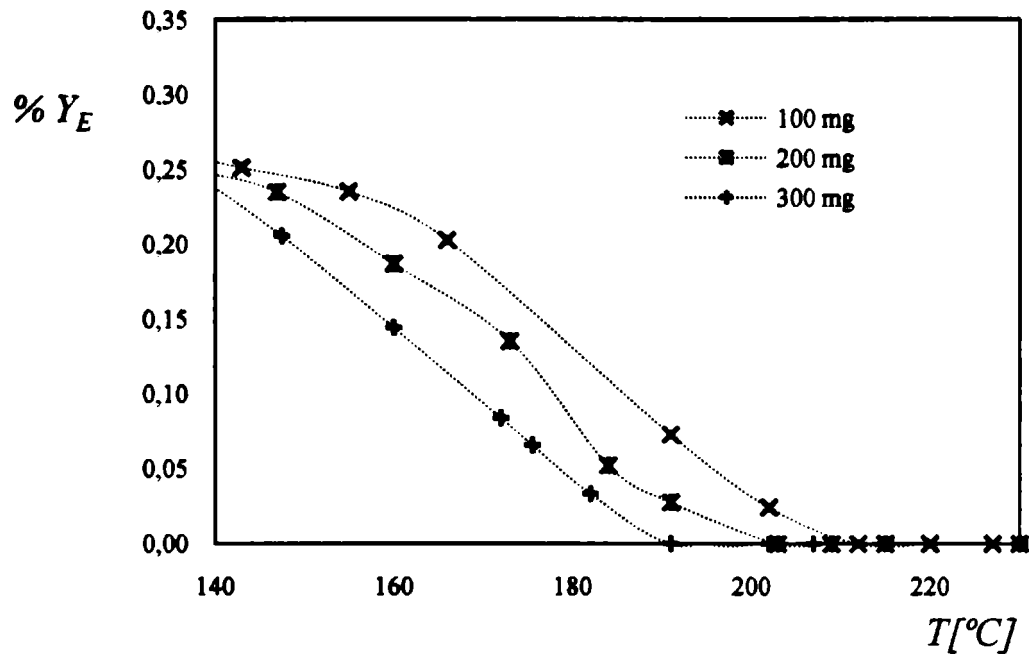


Figura 2.17. Fracción molar de etanol vs. temperatura para el Grupo I de experiencias.

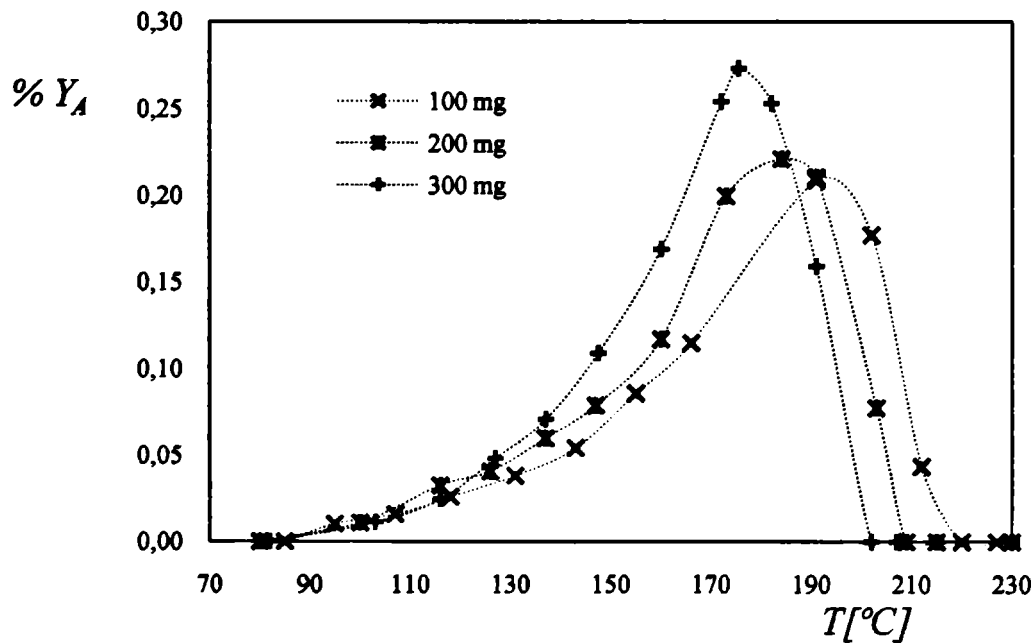


Figura 2.18. Fracción molar de acetaldehído vs. temperatura para el Grupo I de experiencias.

La Figura 2.19 muestra la variación de la fracción molar de acetato de etilo para diferentes concentraciones iniciales de dicho componente, mientras que la Figura 2.20 presenta las fracciones molares de etanol vs. la temperatura. De la comparación de estos

ensayos, se puede destacar que las curvas de consumo del acetato de etilo caen más bruscamente en comparación con las de etanol, no variando sustancialmente el rango de temperaturas de comienzo y finalización de la reacción en cada COV.

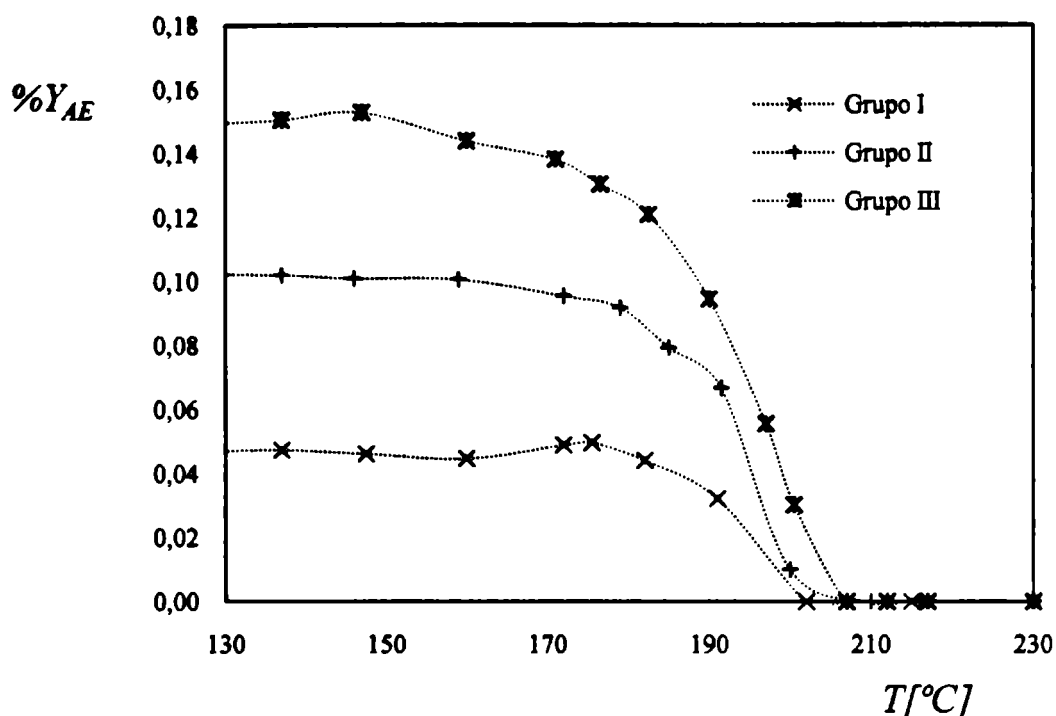


Figura 2.19. Fracción molar de AE vs. temperatura para 300 mg de catalizador.

Las fracciones molares de etanol vs. la temperatura mostradas en la Figura 2.20 evidencian que el final de la eliminación termina unos grados centígrados antes para menor cantidad de etanol inicial, o mayor cantidad de acetato de etilo inicial ya que la suma total de la cantidad de COVs alimentada (en mgC) es constante en los distintos ensayos de mezclas de COVs.

Las fracciones molares de acetaldehído vs. la temperatura se muestran en la Figura 2.21 y lógicamente los mayores valores de composición son obtenidos a menor valor inicial de acetato de etilo, lo que corresponde a un mayor valor inicial de etanol, que es el reactivo que aporta a la presencia de acetaldehído en la mezcla de reacción a determinadas temperaturas.

Del análisis de las temperaturas de conversión de 50 % ( $T_{50}$ ), en las pruebas con COVs puros y en la mezcla de ambos, comparando los ensayos de  $1000 \text{ mgC/m}^3$ , para 100 y 200 mg de catalizador, se evidencia que existe un efecto inhibitorio entre ambos componentes, que produce un aumento significativo de la  $T_{50}$  (aumento máximo igual a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) cuando el COV se encuentra en una mezcla con  $3000 \text{ mgC/m}^3$  más del otro COV respecto de cuando está

puro. Sin embargo, las diferencias ocasionadas son similares a las producidas por el agregado del mismo COV, por lo que se deduce que dicho incremento es debido al aumento de concentración de COV más bien que a la diferencia entre COVs. Dado que en el caso en estudio, el acetato de etilo normalmente se encuentra en mayor proporción en los efluentes estudiados (alrededor del 80 %, p/p), y que las diferencias de  $T_{50}$  entre ambos componentes (E y AE) a las mismas condiciones de ensayo son significativas (entre 16 y 32 °C), asegurándose de eliminar el acetato de etilo (COV de mayor  $T_{50}$ ), el otro componente de la mezcla, etanol, quedará indefectiblemente eliminado.

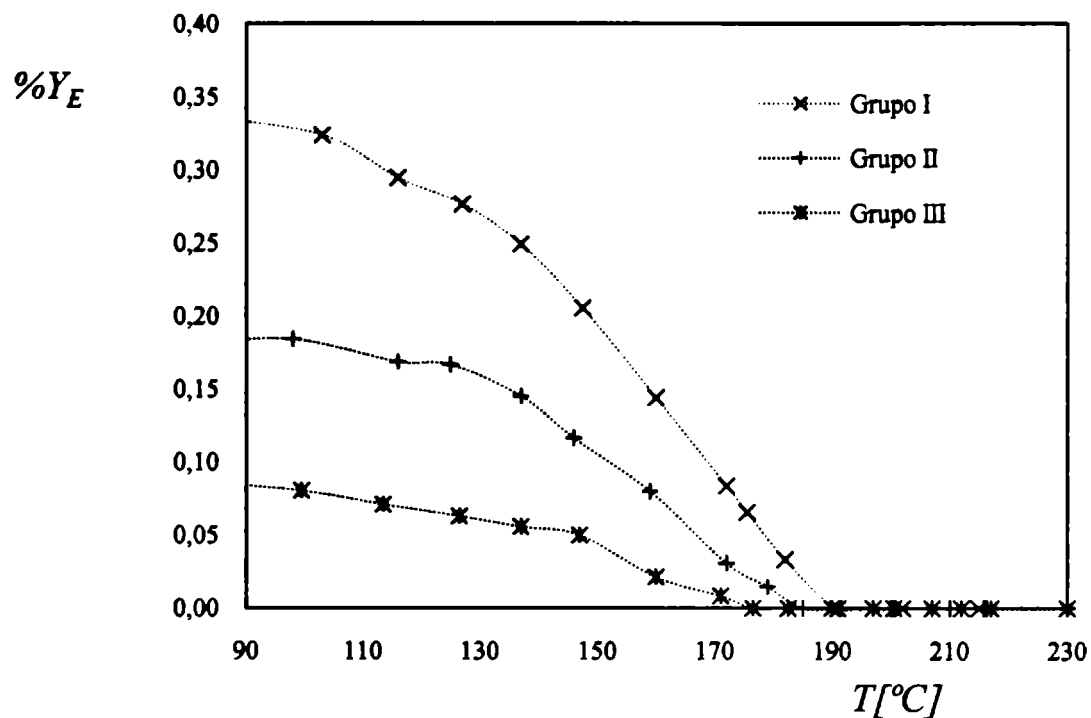


Figura 2.20. Fracción molar de etanol vs. temperatura para 300 mg de catalizador.

## 2.5. Conclusiones

Se ha presentado la información vinculada a la preparación y caracterización de un catalizador de Mn y Cu, con antecedentes de buena performance para la eliminación catalítica de acetato de etilo y etanol en aire. Conjuntamente, se han presentado los resultados experimentales en distintas condiciones operativas trabajando con los compuestos en estudio en esta aplicación, etanol y acetato de etilo, ensayándolos primero en forma individual y luego en mezclas de diferentes proporciones. Asimismo se informan pruebas de inhibición de productos y ensayos de combustión de productos intermedios.



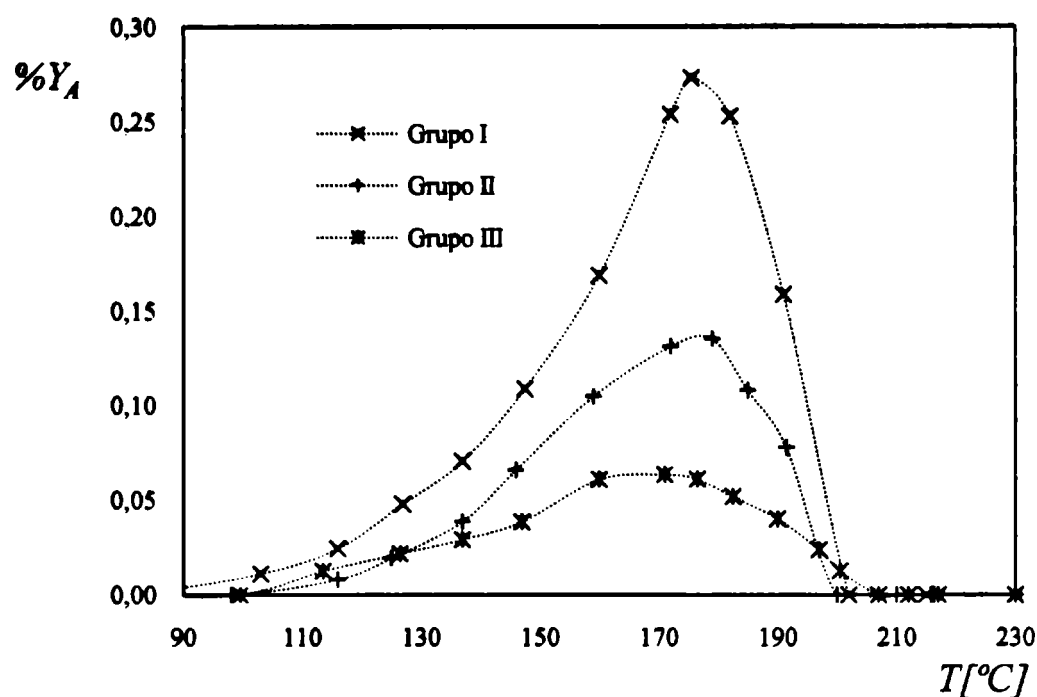


Figura 2.21. Fracción molar de A vs. temperatura para 300 mg de catalizador.

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos para eliminación de etanol y acetato de etilo evidenciaron bajas temperaturas requeridas para la eliminación total, lo cual indica una buena performance del catalizador. Para los ensayos con etanol, aproximadamente desde 100 °C ya se comienzan a observar cambios significativos en la composición. Los ensayos permitieron apreciar además la formación, en cantidades significativas, de un producto intermedio entre el reactivo alimentado (etanol) y los productos finales (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), el acetaldehído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). No se observó en ningún ensayo la presencia de CO ni de ácido acético. El dióxido de carbono normalmente apareció para altas conversiones del etanol y cuando la concentración de acetaldehído fue apreciable. Esta información indica que la vía de oxidación directa de etanol a los productos finales de reacción no es la predominante. El consumo neto de acetaldehído también se verifica a altas conversiones de etanol, aunque por la formación de CO<sub>2</sub>, parecería que comienza a reaccionar previamente.

De los ensayos a distintas composiciones iniciales de etanol se observó un efecto inhibitor que, en una representación cinética del tipo potencial, estaría indicando un orden de reacción respecto de este reactivo menor que uno.

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos para eliminación de acetato de etilo mostraron mayores temperaturas necesarias para la eliminación total del COV comparándose con las de etanol. Aproximadamente hasta los 170 °C no se producen cambios significativos en la composición del acetato de etilo. Los ensayos permitieron apreciar además la formación de productos intermedios entre el reactivo alimentado (acetato de etilo) y los productos finales (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). Estos intermediarios fueron el etanol y el acetaldehído, y aparecieron en cantidades poco significativas. No se observó en ningún ensayo la presencia de CO ni de ácido acético. Dado que las proporciones de etanol y acetaldehído como intermediarios en las experiencias de acetato de etilo puro fueron muy bajas, la oxidación directa a los productos finales de oxidación mostró ser fuertemente predominante en el rango de temperaturas estudiado.

Tal como ocurrió en las experiencias con etanol, el acetato de etilo también muestra un efecto inhibitor, en cuanto a que la mayor cantidad de reactivo disminuye la velocidad de reacción. En este sentido también estaría indicando, en una cinética potencial, un orden de reacción respecto de este reactivo menor que uno.

Adicionalmente, de los ensayos con alimentación de anhídrido carbónico y agua en forma simultánea con los reactivos, en condiciones de cargas de ambos productos equivalentes a condiciones de combustión completa, se concluyó que no existe ninguna influencia de estas sustancias sobre el comportamiento cinético del catalizador.

De los ensayos con mezclas se pudo apreciar un único intermediario en cantidades significativas, el acetaldehído. Se pudo concluir además que la cantidad de acetaldehído estaba en relación directa con la cantidad relativa de etanol alimentado, hecho que refuerza la preponderancia de la combustión total directa del acetato de etilo, a diferencia de lo que ocurre con el etanol, donde la preponderancia está en la reacción en serie.

Para este tipo de efluentes gaseosos, contaminados con mezclas de etanol y acetato de etilo, donde normalmente en la industria de impresión de envases (aplicación en estudio en esta tesis) la cantidad de acetato de etilo es mayor, y por ser este último el más difícil de eliminar, en cuanto a que se requieren mayores temperaturas de reacción, se puede concluir que asegurándose de eliminar el acetato de etilo, el etanol ya quedaría eliminado completamente.

## Capítulo 3

### Ajuste de expresiones cinéticas para la eliminación de acetato de etilo en catalizador Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>

En este capítulo se proponen expresiones cinéticas sencillas y se lleva a cabo un ajuste de parámetros a partir de los datos experimentales para obtener un modelo cinético que permita simular el reactor para eliminar el acetato de etilo, componente más abundante y de mayor dificultad de eliminación del efluente industrial estudiado en este trabajo.

#### 3.1. Introducción

Para el diseño de un reactor catalítico es de fundamental importancia contar con una cinética lo más realista y sencilla posible. Entre los modelos cinéticos más comúnmente utilizados en la combustión catalítica de COVs se encuentran los no mecanísticos, como el modelo potencial, y los mecanísticos, como el de Langmuir-Hinshelwood con las modificaciones incorporadas por Hougen y Watson (LHHW). Mientras el modelo potencial postula una velocidad global como una función potencial de las concentraciones de los reactivos, el mecanístico de LHHW postula un mecanismo del proceso mediante un conjunto de reacciones elementales serie-paralelo, considerando sitios activos de adsorción sobre los cuales los reactantes interactúan y se transforman en productos (Froment y Bischoff, 1990; Tronconi, 1997; Fogler, 2001; Tseng y colab., 2005).

En la literatura se encuentran bastantes trabajos referidos a estudios cinéticos de combustión catalítica. Sin embargo, no se dispone de información sobre expresiones y parámetros cinéticos específicos para los compuestos y catalizador a utilizar en este trabajo. En consecuencia, se analizará la información cinética de la literatura, especialmente la referida a los compuestos de interés en este estudio, aun si fue obtenida con otros

catalizadores. Por lo tanto, aunque haya que tomar con precaución los resultados reportados, se revisará la misma a efectos de tener un marco general en el cual se pueda ubicar el sistema que se considera.

Un estudio sobre la efectividad de incineración en catalizadores de Pd soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para varios COVs, permitió verificar que los factores que afectan la performance catalítica de un reactor son la temperatura de entrada, la velocidad espacial, el tipo de compuesto y la concentración de entrada (Kaskantzis Neto y Moura, 1997).

La cinética química para las reacciones catalíticas de oxidación de ocho COVs, fue analizada según un modelo del tipo potencial en catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ . Se comprobó que la conversión de los COVs es independiente de la concentración de oxígeno, que la constante específica de velocidad de reacción sigue la ley de Arrhenius y que la reacción de primer orden respecto del COV presenta un buen ajuste de los datos experimentales (Everaert y Baeyens, 2004). La cantidad de oxígeno relativa al COV es tan grande que la velocidad de reacción se vuelve independiente de la concentración de este compuesto (Bielanski y Haber, 1991).

Se han utilizado óxidos metálicos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc., con resultados dispares y productos intermediarios como acetaldehído, acetona y acetato de etilo; se determinaron energías de activación y constantes de velocidad de reacción para el análisis de los distintos catalizadores probados (Idriss y Seebauer, 2000).

En la incineración catalítica del estireno sobre  $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , modelos cinéticos tipo Langmuir-Hinshelwood fueron eficientes para representar los resultados de pruebas llevadas a cabo en un reactor catalítico de escala banco (Tseng y Chu, 2001). Siguiendo el modelo potencial con orden uno respecto del COV se han desarrollado correlaciones para la energía de activación en función del peso molecular del COV para oxidaciones catalíticas (Dewil y colab., 2005).

Estudios cinéticos sobre varios compuestos orgánicos volátiles (benceno, tolueno, *n*-hexano) han sido llevados a cabo con catalizadores de platino sobre alúmina, proponiendo expresiones cinéticas tipo ley de potencia, tipo mecanístico (en el cual el paso controlante es la reacción superficial entre dos moléculas adsorbidas) y mecanismos tipo *redox* de dos etapas. Tanto el tolueno como el benceno presentaron efecto inhibitorio, mostrando que la temperatura de 50 % de conversión aumenta con el aumento de concentración inicial del COV, no así el *n*-hexano que evidenció un comportamiento opuesto (Ordoñez y colab., 2002).

Avances en el estudio cinético sobre catalizadores basados en Mn y Cu fueron realizados por Pramparo y colab. (2007), analizando distintos modelos cinéticos para la combustión de etanol puro. En el caso de mezclas de acetato de etilo y etanol con estos mismos catalizadores se realizaron aportes parciales sobre la comparación entre modelos potenciales y del tipo LHHW (Cadus y colab., 2008).

### **3.2. Análisis de las hipótesis para plantear el modelo del sistema experimental**

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo de los datos experimentales y poder obtener los parámetros cinéticos de la reacción en estudio, es necesario disponer de un modelo matemático del sistema experimental. En un reactor de lecho fijo se pueden diferenciar tres niveles a modelar, que son:

- el reactor propiamente dicho
- la partícula catalítica
- la reacción catalítica a nivel del sitio activo

La situación ideal para un sistema integral es que se verifique flujo pistón y que no haya influencia de ningún proceso de transporte, tanto a nivel del reactor como de la partícula catalítica, lo que deja como parámetros del sistema únicamente los parámetros cinéticos.

Dado que no siempre es posible alcanzar estas condiciones en el equipo experimental empleado, debe llevarse a cabo una verificación de las probables desviaciones a la situación ideal. Esta verificación se ha realizado empleando criterios disponibles en bibliografía (Rase, 1990; Fogler, 2001), los cuales pueden aplicarse “a priori” o “a posteriori” del análisis de regresión.

A nivel del reactor las desviaciones respecto de la idealidad pueden ser:

- no cumplimiento del flujo pistón
- gradientes axiales y/o radiales de temperatura (eventualmente gradientes radiales de concentración)
- gradientes de temperatura sólido-fluido

- gradientes de concentración sólido-fluido

Estas dos últimas desviaciones se sitúan en un punto intermedio entre el nivel de la partícula y el del reactor, pero dado que su incorporación o no definen plantear un modelo heterogéneo o pseudo-homogéneo del reactor (Barreto y Martínez, 1992), se retienen en el modelo del mismo.

Un aspecto adicional a verificar y dadas las características del sistema experimental, es si la temperatura medida con la termocupla es absolutamente representativa de la temperatura de operación. La configuración del sistema de reacción de laboratorio se muestra en la **Figura 3.1**. El catalizador está diluido con vidrio y forma el lecho catalítico C, en un espacio anular. En el eje central del reactor se inserta una termocupla T (diámetro: 2 mm) que mide la temperatura del lecho a la entrada del fluido a reaccionar. El espesor de todas las paredes de vidrio es de 1 mm, excepto la de la placa soporte del lecho (de vidrio fritado) cuyo valor es 2,5 mm.

Para la verificación de la isothermicidad del reactor, se desarrolló un procedimiento específico para el equipo experimental utilizado, aunque se demostró que es generalizable a otro tipo de equipos (Mariani y colab., 2009).

A nivel de la pastilla catalítica se pueden identificar como posibles perturbaciones a la situación ideal dos aspectos: resistencia a la transferencia de materia en el medio poroso y resistencia a la transferencia de calor en la partícula. Se analizará la posible incidencia de los mismos utilizando los datos experimentales obtenidos.

#### Análisis de resistencias internas al transporte de masa

Para analizar la existencia de resistencias internas a la transferencia de masa se utilizó el criterio de Weisz-Prater (Fogler, 2001). Según este criterio se debe determinar el coeficiente  $C_{wp}$  y éste debe ser menor que 1 para que se puedan despreciar los efectos de resistencia interna al transporte de masa.

El coeficiente de Weisz-Prater ( $C_{wp}$ ) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$C_{wp} = \frac{r_{AE(obs)} \rho_c R_p^2}{D_e C_{AE}} \quad (3.1)$$

siendo:

$C_{wp}$  : coeficiente de Weisz-Prater

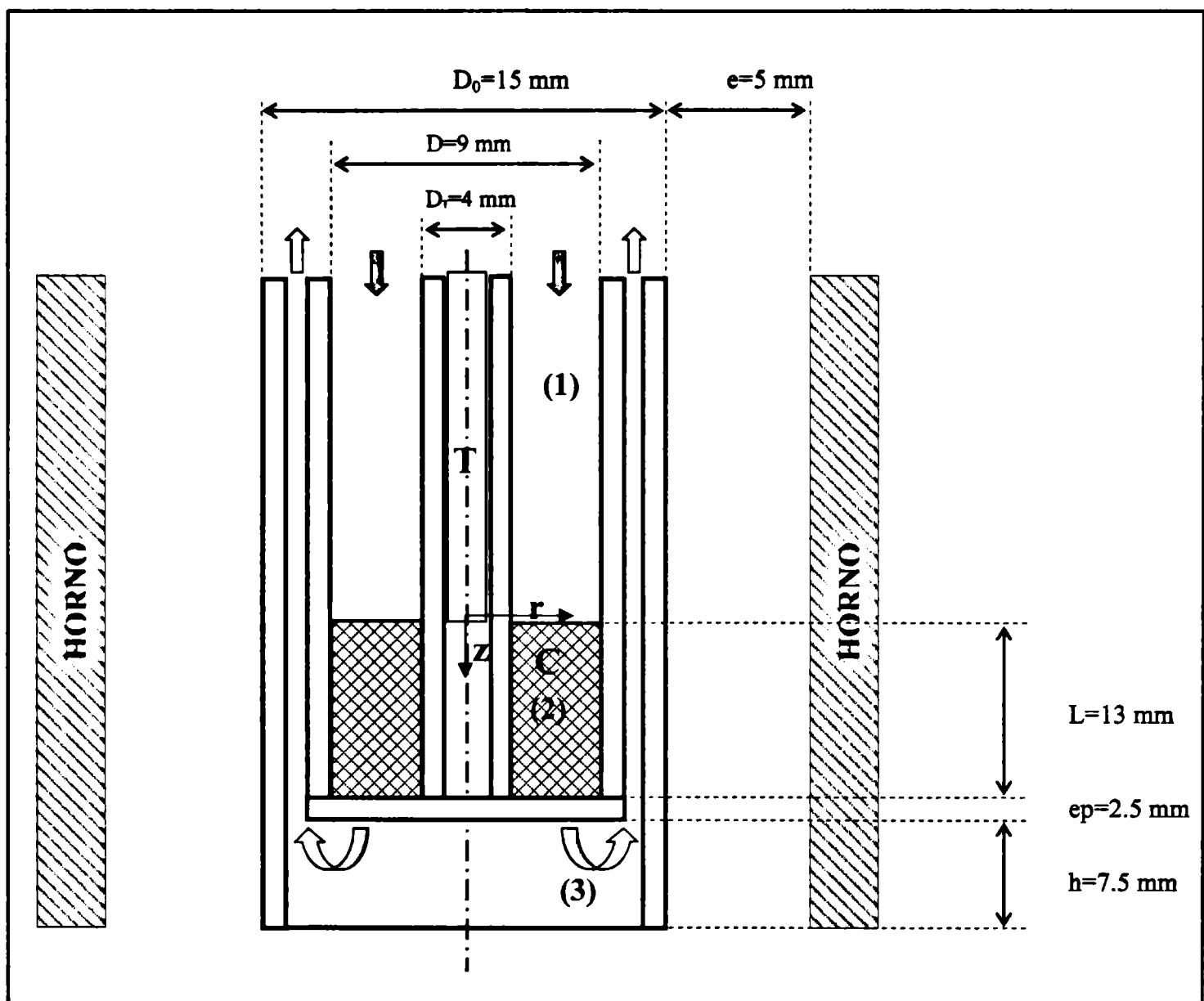
$r_{AE(obs)}$  : velocidad de reacción observada [=] mol/Kg<sub>cat</sub>.s

$\rho_c$  : densidad de la partícula de catalizador [=] Kg/m<sup>3</sup>

$R_p$  : radio de la partícula de catalizador [=] m

$D_e$  : difusividad efectiva [=] m<sup>2</sup>/s

$C_{AE}$ : concentración molar de acetato de etilo (AE) en la superficie [=] mol/m<sup>3</sup>



**Figura 3.1.** Configuración del sistema de reacción de laboratorio.  
 (1) Zona de entrada al lecho catalítico, (2) Zona de reacción, (3) Zona de salida de los productos.

Se expresa la concentración de acetato de etilo  $C_{AE}$  en función de la conversión  $X_{AE}$  según:

$$C_{AE} = C_{AE}^0 (1 - X_{AE}) \quad (3.2)$$

siendo:

$C_{AE}^0$ : concentración de acetato de etilo (AE) en condiciones de entrada del reactor [=] mol/m<sup>3</sup>

La velocidad de reacción observada  $r_{AE(obs)}$  se expresa en función de la conversión  $X_{AE}$  mediante la siguiente relación:

$$r_{AE(obs)} = \frac{F_v^0 C_{AE}^0 X_{AE}}{W} = \frac{F_{AE}^0 X_{AE}}{W} = \frac{F_{AE}^0 - F_{AE}}{W} \quad (3.3)$$

siendo:

$W$ : masa de catalizador [=] Kg

$F_v^0$ : flujo volumétrico de entrada al reactor [=] m<sup>3</sup>/s

$F_{AE}^0$ : flujo molar de AE a la entrada del reactor [=] mol/s

$F_{AE}$ : flujo molar de AE a la salida del reactor [=] mol/s

El flujo volumétrico  $F_v$  se expresa en función de la temperatura de reacción según:

$$F_v^0 = F_v^{CNPT} \frac{T^0}{T_N} \quad (3.4)$$

siendo:

$F_v^{CNPT}$ : flujo volumétrico a condiciones normales CNPT ( $P_N=1$  atm y  $T_N=298$  K) [=] m<sup>3</sup>/s

$T^0$ : temperatura de entrada del reactor [=] K

Reemplazando la velocidad de reacción y la concentración en función de la conversión:

$$C_{wp} = \frac{F_v^{CNPT} T^0 X_{AE} \rho_c R_p^2}{T_N (1 - X_{AE}) W D_e} \quad (3.5)$$



Se determinaron los coeficientes de Weisz-Prater respectivos para las diferentes condiciones experimentales y éstos indicaron la necesidad de considerar los efectos de las resistencias internas al transporte de masa.

Cabe aclarar que el criterio de Weisz-Prater es válido para una única pastilla (reactor diferencial). En el caso en estudio se trabaja con un reactor integral y lo que se ha tomado entonces para el cálculo de  $\tau_{AE(obs)}$  es un promedio. Por su parte,  $C_{AE}$  también es variable en este caso, y se ha tomado el valor de salida del reactor. Si bien el criterio utilizado no es aplicado exactamente para el caso que fue originalmente formulado, se han tomado las precauciones que sitúan a los resultados en los casos más desfavorables. En la **Tabla II.5 del Apéndice II** se muestran los resultados de la aplicación de este criterio en todas las condiciones operativas de los ensayos de acetato de etilo.

De los resultados del cálculo del coeficiente de Weisz-Prater para todos los ensayos correspondientes al acetato de etilo, se observa que para conversiones mayores a aproximadamente 10 %, en casi todas las condiciones operativas el  $C_{wp}$  resulta mayor que 1. Por consiguiente, para el ajuste de los resultados experimentales, se tendrán en cuenta en forma explícita los efectos producidos por la resistencia interna a la transferencia de masa.

Si bien se podrían tomar sólo los puntos en los cuales el criterio se cumple y realizar “a posteriori” un modelo más sencillo para la determinación de la cinética intrínseca más adecuada, dicho conjunto de datos corresponde a un espectro muy pequeño respecto de lo que será utilizado posteriormente en el reactor industrial, en donde se trabaja hasta conversión completa. El tomar datos correspondientes a todas las conversiones posibles permite captar mejor el valor de las respectivas energías de activación y demás parámetros cinéticos.

#### Análisis de resistencias internas al transporte de energía

Para estimar si resulta significativo o no considerar la resistencia interna al transporte de energía dentro de la pastilla se evaluó el número de Prater,  $\beta$  (Fogler, 2001):

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s} = \frac{-\Delta H_R D_e C_{AE}}{k_{te} T_s} \quad (3.6)$$

donde:

$\Delta T_{max}$ : diferencia de temperatura máxima dentro de la partícula de catalizador [=] K

$T_s$ : temperatura de la superficie de la partícula de catalizador [=] K

$\Delta H_R$ : calor de reacción [=] J/mol

$k_{eff}$ : conductividad térmica efectiva [=] J/m.s°C

Considerando las condiciones operativas experimentales, se estimaron gradientes máximos menores a 0,1 °C (evaluados en la entrada del reactor), por lo que la resistencia interna al transporte de calor puede ser despreciada. Se ha considerado una conductividad térmica efectiva promedio de 0,4 J/m.s°C (calculada según procedimiento presentado en Apéndice I).

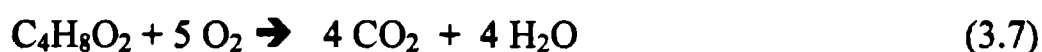
### 3.3. Modelo matemático del sistema experimental

Las hipótesis consideradas para el planteo del modelo matemático que representa el comportamiento del reactor de laboratorio fueron las siguientes:

- 1- Estado estacionario
- 2- Reactor de lecho relleno de sección transversal anular
- 3- Flujo tipo pistón
- 4- Operación isotérmica del reactor
- 5- Se desprecian las resistencias externas al transporte de calor y masa
- 6- Se incluye la resistencia interna al transporte de materia, considerando que cada partícula es isotérmica

Las hipótesis 4 y 5 serán corroboradas una vez ajustados los parámetros de las expresiones cinéticas propuestas.

La ecuación estequiométrica para la combustión completa del acetato de etilo es:



siendo:

$C_4H_8O_2$ : Acetato de Etilo (AE)

El balance de masa para la especie AE es:

$$\frac{dC_{AE}}{d\tau} = -\eta_{AE}r_{AE} \quad (3.8)$$

siendo:

$\tau$ : tiempo de residencia [=]  $Kg_{cat}/m^3$

$\eta_{AE}$ : factor de efectividad =  $\frac{\text{velocidad de reacción real para toda la partícula}}{\text{velocidad de reacción evaluada en la superficie de la partícula}}$

El tiempo de residencia  $\tau$  se define en función de la masa de catalizador  $W$  y el flujo volumétrico,  $F_v^0$ , como:

$$\tau = \frac{W}{F_v^0} \quad (3.9)$$

La condición inicial para resolver la ecuación diferencial (3.8) es:

$$\text{para } \tau=0 ; \quad C_{AE} = C_{AE}^0 \quad (3.10)$$

### 3.4. Modelos cinéticos

Se proponen dos modelos de la ecuación cinética intrínseca para la reacción de combustión del acetato de etilo, un modelo potencial y otro del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hugen-Watson (LHHW) (Fogler, 2001).

### 3.4.1. Modelo potencial

El modelo potencial se ha planteado fundamentalmente para diseños preliminares y para propósitos de comparación. Modelos tipo ley de potencia han sido ampliamente utilizados para representar la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles (Kaskanzis Neto y Moura, 1997; Idriss y Seebauer, 2000; Tseng y Chu, 2001; Lopez, 2002; Ordoñez y colab., 2002; Everaert y Baeyens, 2004). La velocidad de reacción para el acetato de etilo (AE) se calcula como:

$$r_{AE} = \eta_{AE}(k, n, C_{AEs})kC_{AEs}^n \quad (3.11)$$

donde:

$C_{Aes}$  : concentración de AE en la superficie de la pastilla [=] mol/m<sup>3</sup>

$n$  : orden de reacción

$k$  : pseudo-constante cinética del modelo potencial [=] m<sup>3n</sup>/s.Kg<sub>cat</sub>mol<sup>(n-1)</sup>

La constante  $k$  es denominada pseudo-constante cinética por cuanto no se trata de una constante cinética real por tener englobada en sí misma la concentración de oxígeno. La independencia de la velocidad de reacción respecto de la composición de oxígeno se ha considerado en base a la alta concentración de este reactivo frente a la del COV (Bielanski y Haber, 1991). La dependencia de la velocidad de reacción específica con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.12)$$

donde:

$E$ : energía de activación [=] J/mol

$k_{\infty}$  : factor pre-exponencial [=] m<sup>3n</sup>/s.Kg<sub>cat</sub>mol<sup>(n-1)</sup>

Los parámetros: energía de activación ( $E$ ) y factor pre-exponencial ( $k_{\infty}$ ) están correlacionados por una función exponencial que incrementa el carácter no lineal de la

regresión a realizar para el ajuste de parámetros, causando importantes problemas computacionales en el ajuste numérico debido a la presencia de problemas tipo “stiff” (Monzón y Marchi, 2005). Para reducir estos problemas, una forma reparametrizada de la ecuación de Arrhenius es utilizada:

$$k = k_m \exp(-E.V_T) \quad (3.13)$$

donde:

$$V_T = \frac{T_m - T}{R.T_m.T} \quad (3.14)$$

siendo:

$k_m$  : velocidad de reacción específica a  $T_m$  [=]  $m^{3n}/s.Kg_{cat}mol^{(n-1)}$

$T_m$ : temperatura de reparametrización (elegida en 170 °C para las regresiones realizadas)

[=] K

Para el cálculo del factor de efectividad,  $\eta_{AE n}$ , se utilizó la siguiente aproximación (Wijngaarden y colab., 1998):

$$\eta_{AE n} = \frac{1}{[1 + \eta_{AE n} \phi_{un} + (1 - \eta_{AE n}) \phi_{on}]^{(1/2)}} \quad (3.15)$$

siendo:

$$\phi_{on} = \left(\frac{V_p}{A_p}\right)^2 \left(\frac{n+1}{2}\right) \left(\frac{k \rho_c}{D_e}\right) C_{AES}^{n-1} \quad (3.16)$$

$$\phi_{un} = \left(\frac{V_p}{A_p}\right)^2 \left(\frac{6}{5}\right) \left(\frac{nk \rho_c C_{AES}^{n-1}}{D_e}\right) \quad (3.17)$$

donde:

$V_p$  : volumen de partícula =  $(4/3) \pi R_p^3$  [=]  $m^3$

$A_p$  : área de partícula =  $4 \pi R_p^2$  [=]  $m^2$

$\rho_c$  : densidad de la partícula de catalizador [=]  $Kg/m^3$

**3.4.2. Modelo tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)**

Este modelo ha dado buenos resultados para combustiones catalíticas de COVs (Tseng y Chu, 2001). En base a los resultados experimentales presentados en el **Capítulo 2**, se propone un único efecto inhibitorio, el del acetato de etilo. De este modo la ecuación para la cinética intrínseca resulta:

$$r_{AE} = \eta_{AE} (k, K_c, C_{AEs}) \frac{k K_c C_{AEs}}{1 + K_c C_{AEs}} \quad (3.18)$$

donde:

$K_c$  : constante de adsorción de acetato de etilo [=] m<sup>3</sup>/mol

$k$  : constante cinética del modelo LHHW [=] mol/s.Kg<sub>cat</sub>

La constante cinética del modelo puede expresarse en función de la temperatura por medio de la ecuación de Arrhenius, reparametrizada en  $T_m$ , en forma equivalente a las ecuaciones (3.13) y (3.14).

Para el cálculo del factor de efectividad,  $\eta_{AE}$ , se utiliza la siguiente aproximación (Wijngaarden y colab., 1998):

$$\eta_{AE} = \frac{1}{[1 + \eta_{AE} \phi_u + (1 - \eta_{AE}) \phi_0^2]^{(1/2)}} \quad (3.19)$$

siendo:

$$\phi_0 = \left( \frac{V_p}{A_p} \right) \left( \frac{K_c C_{AEs}}{1 + K_c C_{AEs}} \right) \left( \frac{k \rho_c K_c}{D_e} \right)^{1/2} \left[ \frac{1}{2 * [K_c C_{AEs} - \ln(1 + K_c C_{AEs})]} \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

$$\phi_u = \left(\frac{V_p}{A_p}\right)^2 \left(\frac{6}{5}\right) \left(\frac{k \rho_c K_c}{(1 + K_c C_{AES})^2}\right) \left(\frac{1}{D_e}\right) \quad (3.21)$$

### 3.5. Predicción de propiedades

Las expresiones utilizadas para el cálculo de las propiedades necesarias en la resolución del modelo matemático se presentan en el Apéndice I.

### 3.6. Modelo de regresión empleado

Para resolver la ecuación diferencial ordinaria resultante del planteo del modelo que representa al reactor se utilizó el método numérico de Runge-Kutta (4° orden), y el método numérico de Newton-Raphson para resolver la ecuación no lineal implícita propuesta para el cálculo del factor de efectividad (Burden y Faires, 1985; Hoffman, 1992). Los métodos fueron implementados en el entorno *MatLab* 7.5 (Moler, 2004). Se compararon resultados con rutinas propias de *MatLab* 7.5, como *ode15s* y *fsolve*, para resolución de ecuaciones diferenciales y ecuaciones no lineales respectivamente.

Para estimar los parámetros cinéticos de ambos modelos se utilizaron los resultados experimentales correspondientes a los ensayos de la combustión catalítica del acetato de etilo presentados en el Capítulo 2. Mediante el uso del método numérico de optimización de búsqueda directa “Simplex” de Nelder y Mead (Heath, 2002), bajo el entorno *MatLab* 7.5, se llevó a cabo la regresión paramétrica multidimensional no lineal. Se probaron otros métodos numéricos para la regresión tales como Levenberg-Marquardt y Gauss-Newton (Constantinides y Mostoufi, 1999), programados en el entorno *MatLab* 7.5, arribándose a resultados similares a los encontrados con Nelder y Mead (aunque ambos métodos resultaron más sensibles con valores iniciales alejados de la solución).

La minimización se realizó sobre la *función objetivo* definida como (Walpole y Myers, 1995; Draper y Smith, 1998):

$$\text{función objetivo} = \sqrt{\frac{\sum(\chi_{AB\text{exp}} - \chi_{AB\text{ajuste}})^2}{N_e - N_p}} \quad (3.22)$$

siendo:

$N_e$  : el número de ensayos

$N_p$  : el número de parámetros

Cabe aclarar que se repitió el procedimiento de ajuste con dos funciones objetivos diferentes, una de ellas incluía la diferencia relativa de los valores de conversión calculados y experimentales, en lugar de la diferencia absoluta, y en la otra se minimizó la suma de diferencias absolutas, no la suma de cuadrados. Con ambas funciones se arribó a resultados muy similares a los reportados por la suma de cuadrados.

Los parámetros a ajustar en el modelo de ley de la potencia son: orden de reacción:  $n$ , energía de activación:  $E$  y factor pre-exponencial:  $k_m$ . Los parámetros a ajustar en el modelo LHHW son: constante de adsorción:  $K_c$ , energía de activación:  $E$  y factor pre-exponencial:  $k_m$ .

### 3.6.1. Cálculo de intervalos de confianza para los parámetros cinéticos

A continuación se presenta el cálculo de los intervalos de confianza de los parámetros obtenidos para la expresión cinética de la combustión del acetato de etilo, tanto para el modelo potencial como para el modelo LHHW.

Para un nivel de confianza de  $100(1-\alpha)$ , los límites de confianza para los parámetros  $\beta_i$  se construyen según (Constantinides y Mostoufi, 1999):

$$b_i - t_{1-\alpha/2} s \sqrt{a_{ii}} \leq \beta_i < b_i + t_{1-\alpha/2} s \sqrt{a_{ii}} \quad (3.23)$$

donde :

$t_{1-\alpha/2}$  : es el estadístico  $t$  de la distribución  $t$ -Student a  $(1-\alpha/2)$  nivel de significancia, para  $(N_e - N_p)$  grados de libertad.



$b_i$  : son los estimadores de los parámetros

$a_{ii}$  : corresponden a los elementos de la diagonal de la matriz A calculada como:

$$A = (J'J)^{-1} \quad (3.24)$$

siendo  $J$  la matriz jacobiana de las derivadas parciales de las observaciones con respecto a cada uno de los parámetros:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial X_1}{\partial b_1} & \frac{\partial X_1}{\partial b_{Np}} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial X_{Ne}}{\partial b_1} & \frac{\partial X_{Ne}}{\partial b_{Np}} \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

Para la determinación del estimador de la varianza  $s^2$  se utilizó:

$$s^2 = \frac{\sum(\chi_{AEexp} - \chi_{AEajuste})^2}{N_e - N_p} \quad (3.26)$$

### 3.7. Ajuste de parámetros para el modelo Potencial

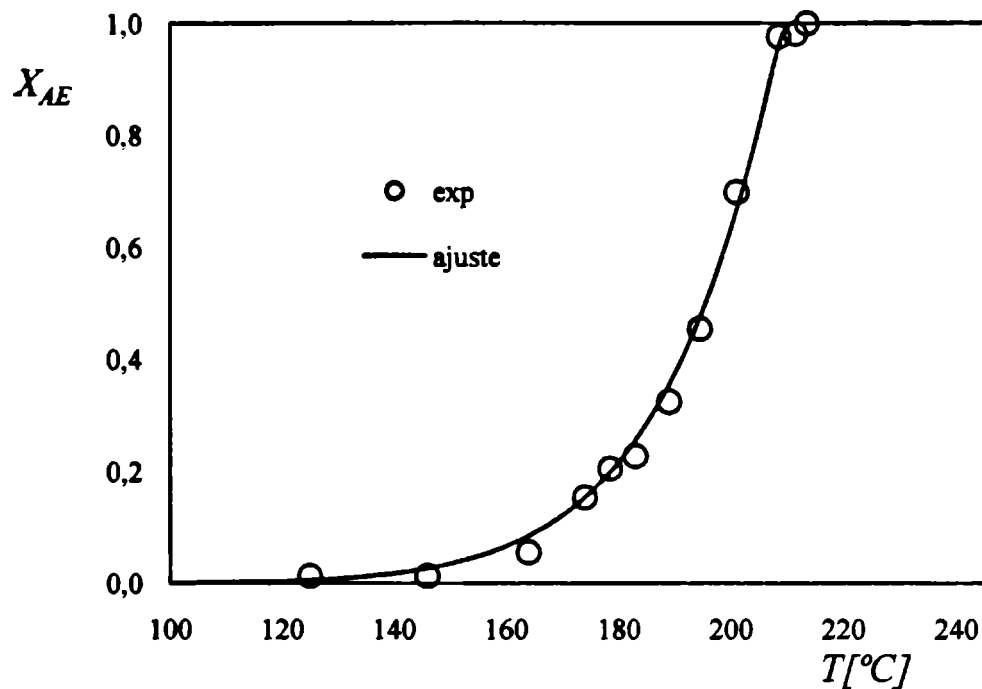
Los resultados obtenidos del ajuste de parámetros para el modelo potencial se muestran en la **Tabla 3.1**. Los límites de confianza (LI: límite inferior y LS: límite superior) para los parámetros obtenidos, son determinados a un 95% de nivel de confianza (correspondiendo a  $t_{1-\alpha/2} = 1,96$ ).

**Tabla 3.1.** Resultados de la regresión para el modelo potencial.

Parámetro	Valor	LI	LS
$k_m [=] \text{ m}^{3n}/\text{min.Kg}_{\text{cat}}.\text{mol}^{(n-1)}$	0,0067	0,0060	0,0074
$E [=] \text{ Kcal/mol}$	22,6	22,1	23,1
$n$	0,07	0,06	0,08

Para todos los parámetros, los límites de confianza son física y estadísticamente aceptables. El valor de la *función objetivo* obtenido fue de 0,041.

En la **Figura 3.2** se muestran los resultados obtenidos con el conjunto de parámetros regresionado para los datos experimentales en las condiciones de 200 mg de catalizador y 4000 mgC/m<sup>3</sup> de composición inicial de acetato de etilo.

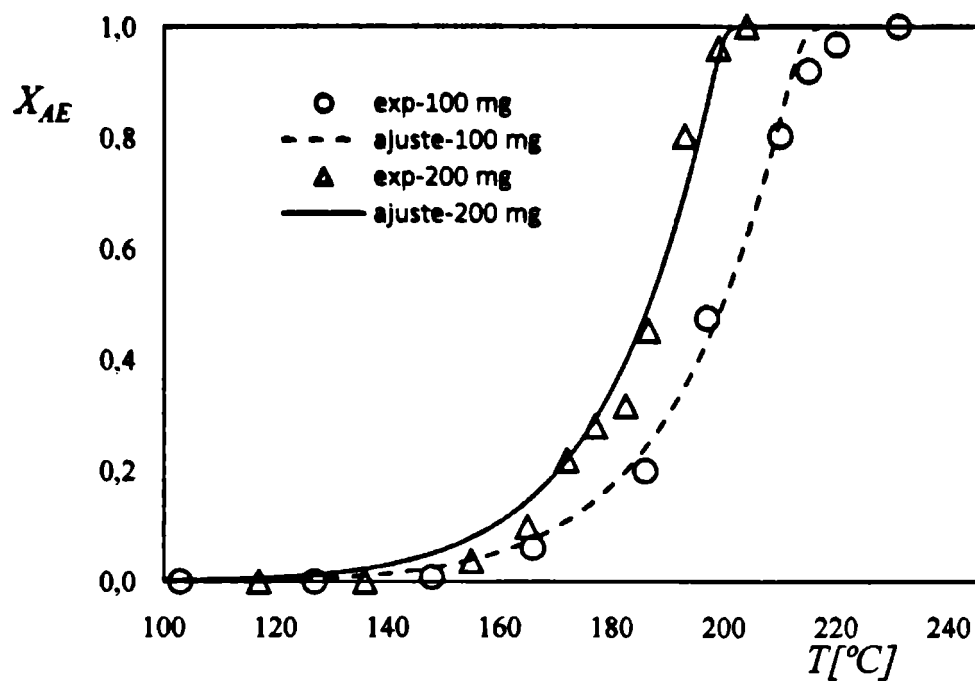


**Figura 3.2.** Conversión en función de la temperatura de reacción obtenida con el modelo potencial y datos experimentales para 200 mg de catalizador y 4000 mgC/m<sup>3</sup> de concentración de entrada.

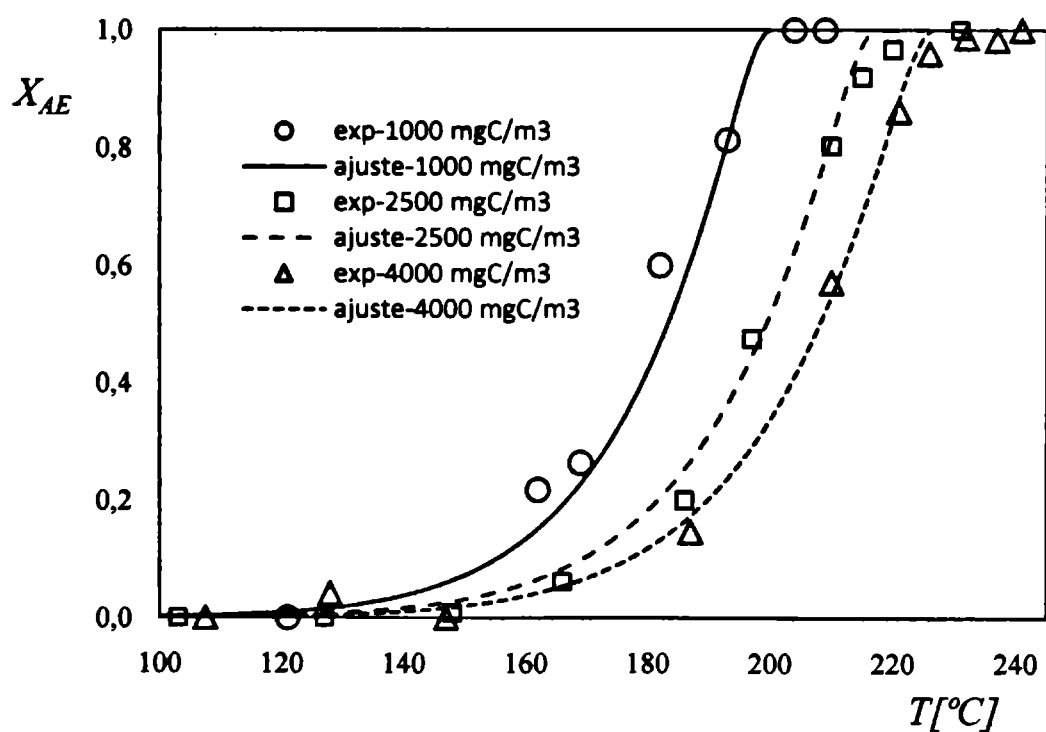
Cuando se varía la masa de catalizador, se obtiene la gráfica de la **Figura 3.3** que muestra la evolución de la conversión para 100 y 200 mg de catalizador. En este caso se han tomado los datos calculados y medidos experimentalmente para una concentración inicial de 2500 mgC/m<sup>3</sup> de composición inicial de acetato de etilo.

En la **Figura 3.4** se muestra el comportamiento del modelo para diferentes composiciones iniciales de acetato de etilo, para una masa de catalizador de 100 mg.

De los resultados del contraste entre datos experimentales y calculados con el modelo del reactor acoplado a la cinética de tipo ley de potencia, se observa que el modelo predice satisfactoriamente la evolución de los valores medidos experimentalmente.



**Figura 3.3.** Conversión en función de la temperatura de reacción obtenida del modelo potencial y datos experimentales para 2500 mgC/m<sup>3</sup> de concentración de entrada.



**Figura 3.4.** Conversión en función de la temperatura de reacción obtenida del modelo potencial y datos experimentales para 100 mg de catalizador.

Respecto del orden de reacción, éste dio un valor muy cercano a cero lo que indicaría un considerable efecto inhibitor de las moléculas de reactivo para este catalizador. En cuanto

a la energía de activación dio un valor que está dentro de los rangos predichos en otras investigaciones para casos similares (Kaskantzis Neto y Moura, 1997; Everaert y Baeyens, 2004).

### 3.8. Ajuste de parámetros para el modelo LHHW

El valor del parámetro  $K_c$  resultó ser alto indicando que la cinética es de orden cercano a cero. A partir de este resultado se hizo un análisis de sensibilidad resultando una bondad del ajuste que indicó que la velocidad de reacción es poco sensible al parámetro  $K_c$  comparado con el parámetro  $k$ , por lo que se lo consideró independiente de la temperatura.

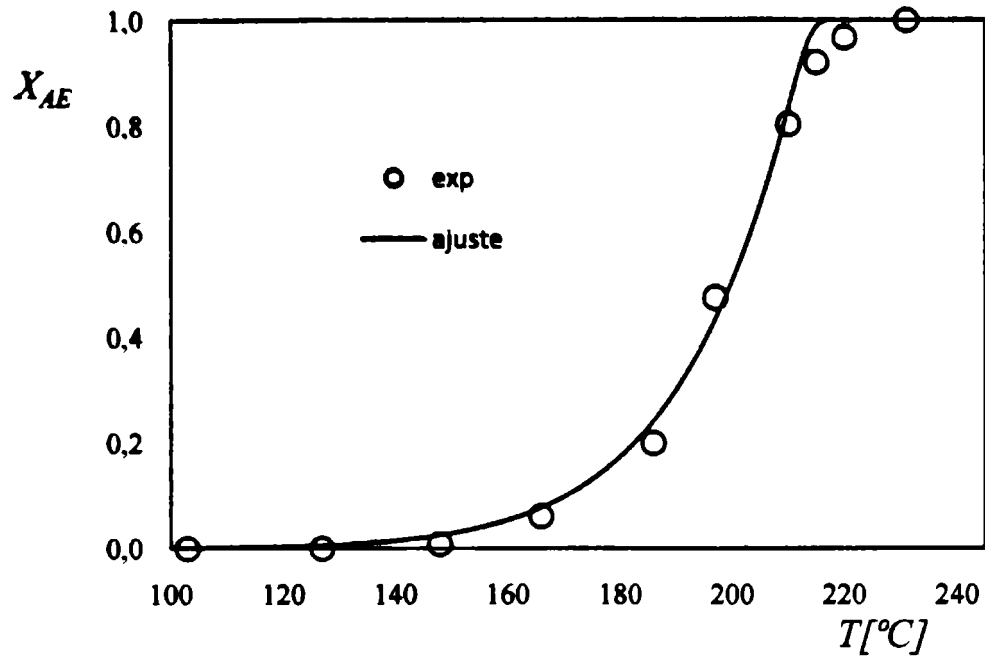
Con el mismo procedimiento seguido para el ajuste del modelo cinético potencial, se llevó a cabo el ajuste para el modelo LHHW, obteniéndose los resultados mostrados en la **Tabla 3.2**. Los límites de confianza para los parámetros obtenidos en el ajuste han sido determinados a un 95 % de nivel de confianza.

**Tabla 3.2.** Resultados de la regresión para el modelo LHHW.

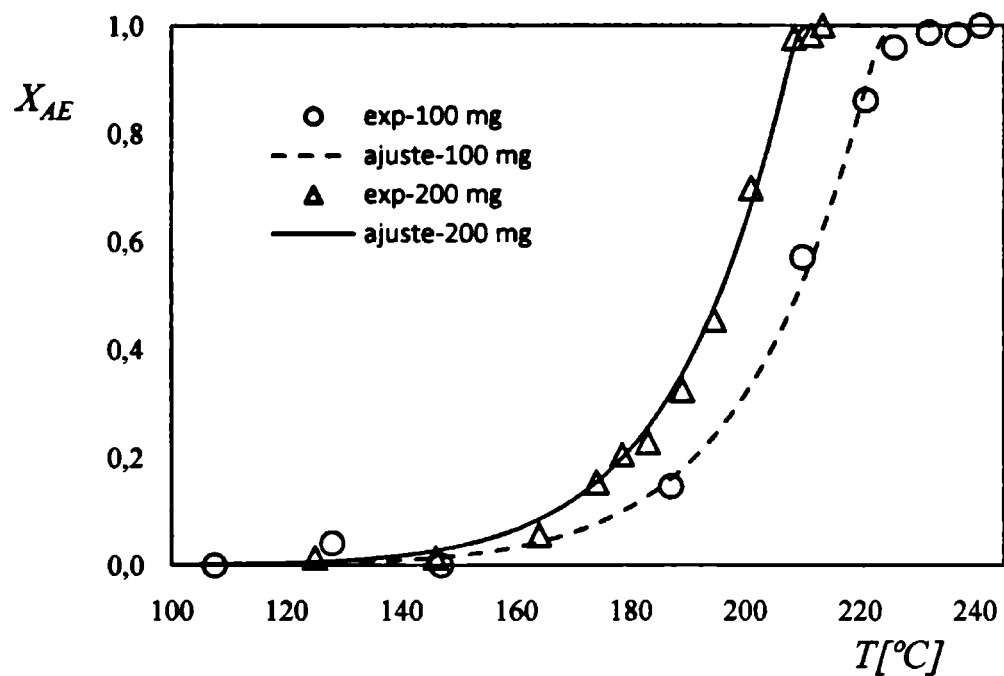
Parámetro	Valor	LI	LS
$k_m [=]$ mol/Kg <sub>cat</sub> .min	0,0051	0,0050	0,0053
$E [=]$ Kcal/mol	22,9	22,6	23,2
$K_c [=]$ m <sup>3</sup> /mol	5820,1	5730,8	5909,4

El valor de la *función objetivo* obtenido fue de 0,039. En la **Figura 3.5** se muestra el comportamiento de los valores de la conversión de acetato de etilo experimental y los valores obtenidos con el modelo LHHW utilizando los parámetros presentados en la **Tabla 3.2**.

Del mismo modo que para el modelo potencial, para observar la respuesta del modelo LHHW para distintos valores de masa de catalizador, se ha graficado en la **Figura 3.6** la evolución de la conversión para 100 y 200 mg de catalizador. En este caso se han tomado los datos calculados y medidos experimentalmente para una concentración inicial de acetato de etilo de 4000 mgC/m<sup>3</sup>.

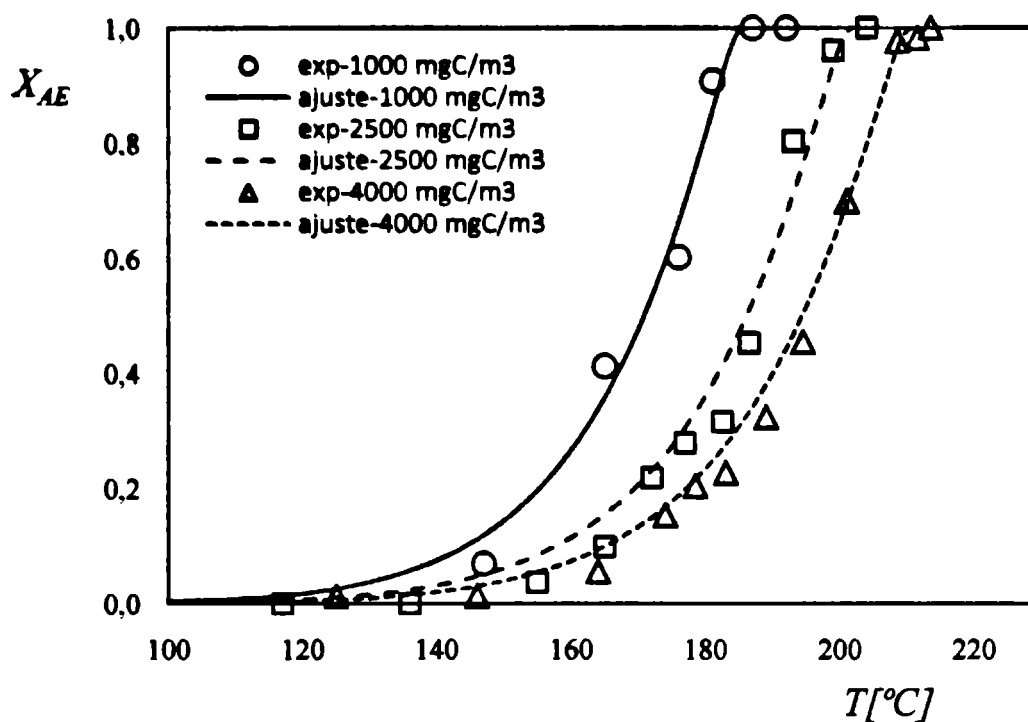


**Figura 3.5.** Conversión en función de la temperatura de reacción obtenida del modelo LHHW y datos experimentales para 100 mg de catalizador y 2500 mgC/m<sup>3</sup> de concentración de entrada.



**Figura 3.6.** Conversión en función de la temperatura de reacción obtenida del modelo LHHW y datos experimentales para 4000 mgC/m<sup>3</sup> de concentración de entrada.

En la **Figura 3.7** se muestra el comportamiento del modelo LHHW para diferentes composiciones iniciales de acetato de etilo, habiendo utilizado los datos experimentales correspondientes al caso de 200 mg de catalizador.



**Figura 3.7.** Conversión en función de la temperatura de reacción obtenida del modelo LHHW y datos experimentales para 200 mg de catalizador.

La comparación entre los valores experimentales y predichos por el modelo de LHHW, con los parámetros obtenidos a partir de la regresión resulta altamente satisfactoria, indicando que se ha obtenido una expresión cinética global que representa adecuadamente la oxidación de acetato de etilo. Los intervalos de confianza calculados para los parámetros obtenidos dieron valores razonablemente aceptables. La *función objetivo* logró ser minimizada a un valor ligeramente inferior que con el modelo potencial.

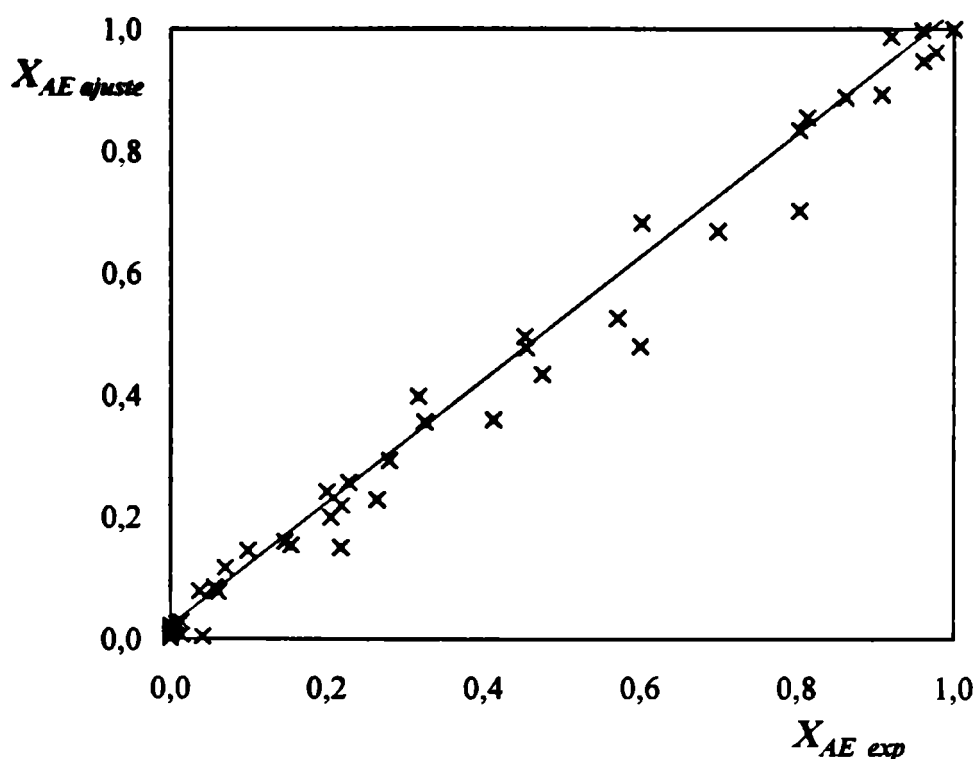
En cuanto al valor de la energía de activación logrado, éste es comparable con otros predichos en investigaciones para casos cercanos al de estudio en este trabajo (Kaskantzis Neto y Moura, 1997; Everaert y Baeyens, 2004).

### 3.9. Análisis de aleatoriedad de los resultados de la regresión

Una vez ajustados los parámetros de los modelos, resulta necesario garantizar que se cumplen las hipótesis estadísticas sobre las que se soporta: independencia de las observaciones muestrales, normalidad de los valores de la variable dependiente para cada valor de la variable explicativa, homocedasticidad (varianza constante) y relación lineal entre

las dos variables. La información más relevante la aportan los gráficos de paridad y de los residuos. Los residuos habrán de tener una distribución normal de media cero y varianza constante. El modo más sencillo para comprobar si esto se verifica es obteniendo una impresión visual a partir de un gráfico de los residuos frente a la variable dependiente.

Se presentan en las Figuras 3.8 a 3.11 las graficas de paridad y de errores de los resultados de las regresiones realizadas. En la Figura 3.8 se muestran los valores de la conversión estimada frente a la conversión observada experimentalmente para la regresión del modelo potencial.



**Figura 3.8.** Conversión calculada vs. conversión observada para modelo potencial.

En la Figura 3.9 se muestran los residuos (errores absolutos calculados como diferencias de conversiones) frente a la conversión observada experimentalmente para la regresión del modelo potencial. El cálculo de residuo medio aritmético da 4,4 %.

En la Figura 3.10 se muestran los valores de conversión calculada versus conversión observada experimentalmente para la regresión del modelo LHHW.

En la Figura 3.11 se muestran los residuos frente a los valores de conversión observada experimentalmente para la regresión de los parámetros del modelo LHHW. El cálculo de residuo medio aritmético da 4,2 %.

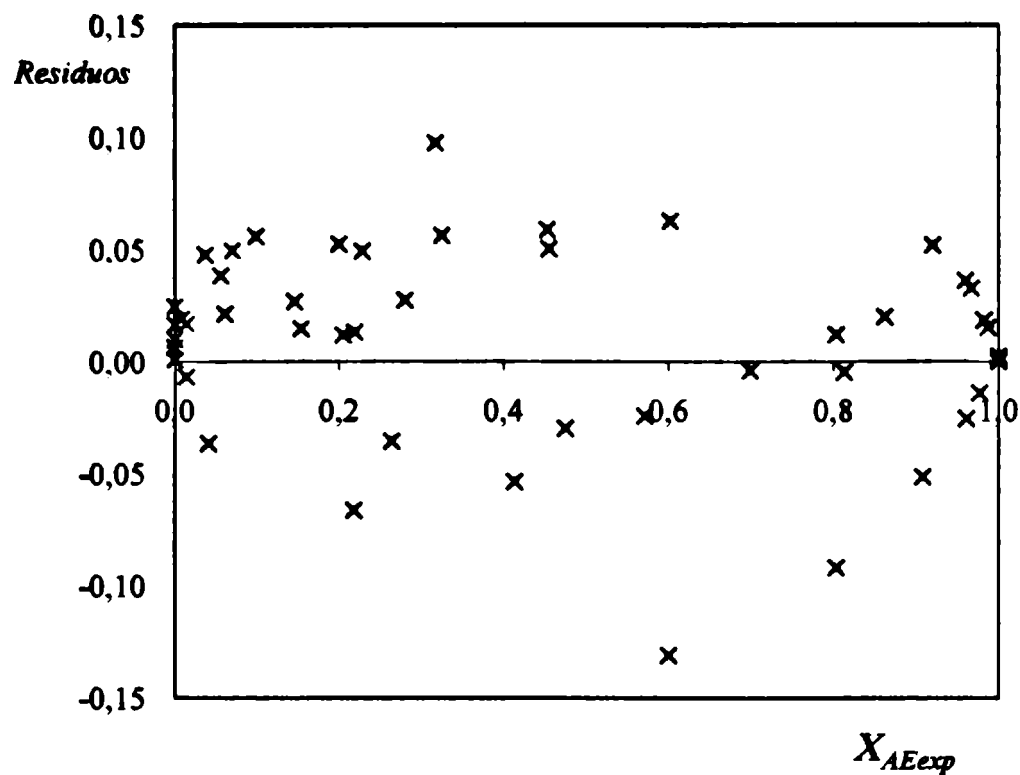


Figura 3.9. Residuos vs. conversión observada para modelo potencial.

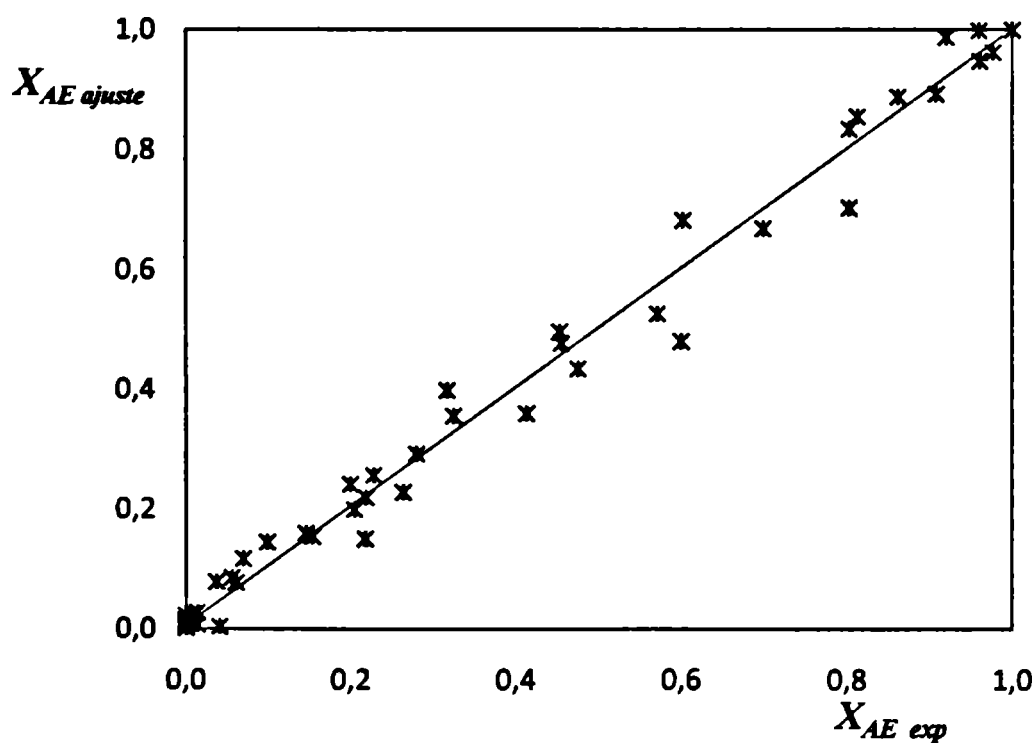


Figura 3.10. Conversión calculada vs. conversión observada para modelo LHHW.



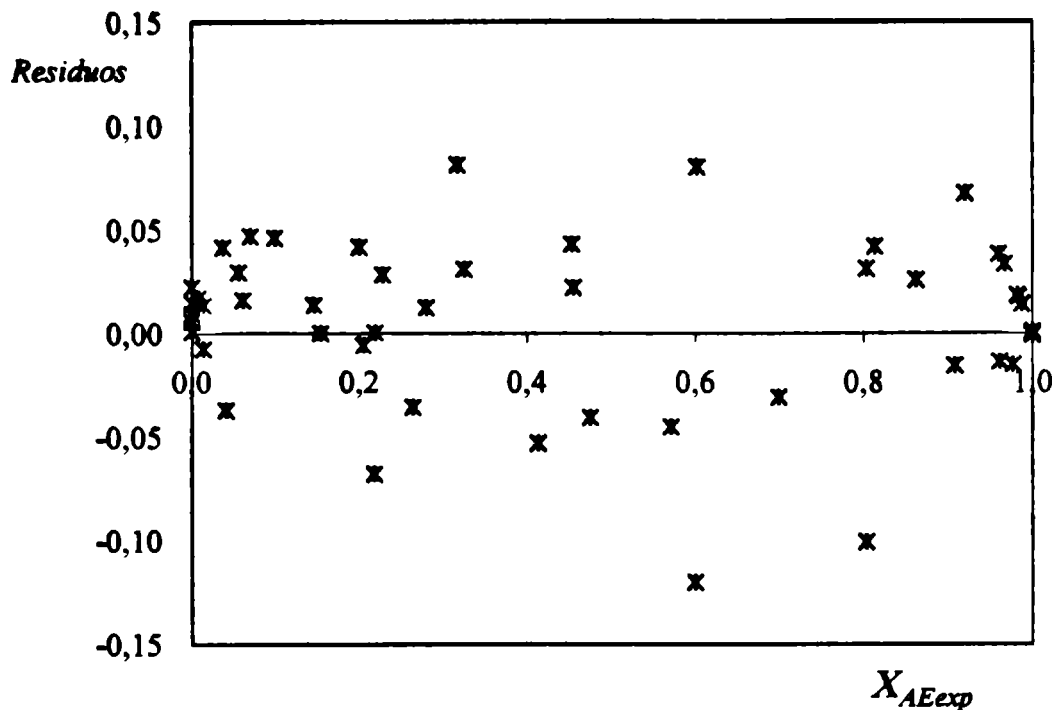


Figura 3.11. Residuos vs. conversión observada para modelo LHHW.

Las conversiones se predicen razonablemente bien en el intervalo de condiciones estudiado, observándose un poco más de fluctuación en algunos valores intermedios de conversión. Los residuos están aleatoriamente distribuidos en ambos modelos.

### 3.10. Discusión acerca de la validez de las hipótesis simplificadoras consideradas en el modelo matemático del reactor

A continuación se presenta un análisis de la validez de algunas de las hipótesis simplificadoras adoptadas para el modelo matemático del reactor experimental. Estas verificaciones son realizadas "a posteriori" de las regresiones debido a que requieren para su determinación el conocimiento de los valores de parámetros cinéticos, como energía de activación y orden de reacción.

**3.10.1. Resistencia externa a la transferencia de masa**

El coeficiente de Mears ( $C_{Mm}$ ) permite decidir si puede despreciarse el transporte de masa externo; esto es así cuando su valor es menor a 0,15. Este coeficiente se calcula mediante la siguiente expresión (Fogler, 2001):

$$C_{Mm} = \frac{r_{AE(obs)} \rho_b R_p^n}{k_c C_{AE}} \quad (3.27)$$

siendo:

$C_{Mm}$ : coeficiente de Mears

$\rho_b$ : densidad del lecho [=]  $\text{Kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3$

$k_c$ : coeficiente de transferencia de masa [=] m/s

$R_p$ : radio de partícula [=] m

$n$ : orden de reacción

Para la predicción del coeficiente de transferencia de masa  $k_c$  se utiliza la siguiente correlación (Ertl y colab., 1999):

$$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3} \quad (3.28)$$

donde:

Número de Sherwood:  $Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} \quad (3.29)$

Número de Schmidt:  $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (3.30)$

Número de Reynolds:  $Re = \frac{\rho v_0 d_p}{\mu} \quad (3.31)$

siendo:

$v_0$ : velocidad superficial=(velocidad intersticial).( $\epsilon_p$ ) [=] m/s

$d_p$ : diámetro de la partícula [=] m

$\epsilon_p$  : porosidad de la partícula

$\mu$  : viscosidad del gas [=] Kg/m.s

$\rho$  : densidad del gas [=] Kg/m<sup>3</sup>

$D_{AB}$  : difusividad binaria entre A y B [=] m<sup>2</sup>/s

En todas las condiciones operativas el coeficiente de Mears ( $C_{Mm}$ ) resultó menor que 0,15. Por tal motivo es posible aceptar la hipótesis que establece desprestigiar la resistencia a la transferencia de masa externa como válida.

### 3.10.2. Resistencia externa a la transferencia de energía

Mears también proporciona un coeficiente ( $C_{Me}$ ) que permite analizar la importancia de la transferencia externa de energía. Nuevamente, si este coeficiente es menor a 0,15, es posible desprestigiar la resistencia externa a la transferencia de energía. Este coeficiente se calcula mediante (Fogler, 2001):

$$C_{Me} = \frac{-\Delta H_R r_{AE(obs)} \rho_b R_p E}{h T^2 R_g} \quad (3.32)$$

siendo:

$C_{Me}$ : coeficiente de Mears

$\rho_b$ : densidad del lecho [=] Kg<sub>cat</sub>/m<sup>3</sup>

$h$ : coeficiente de transferencia de calor [=] W/m<sup>2</sup> K

$E$ : energía de activación (J/mol)

$R_g$ : constante de los gases = 8,31 J/mol K

$\Delta H_R$ : calor de reacción [=] J/mol

Para la predicción del coeficiente de transferencia de calor  $h$  se utiliza (Ertl y colab., 1999):

$$Nu = 2 + 1,1 Re^{0,6} Pr^{1/3} \quad (3.33)$$

donde:

$$\text{Número de Nusselt:} \quad Nu = \frac{hd_p}{k_t} \quad (3.34)$$

$$\text{Número de Prandtl:} \quad Pr = \frac{c_p \mu}{k_t} \quad (3.35)$$

siendo:

$k_t$ : la conductividad térmica de la mezcla helio-acetato de etilo [=] W/m K.

$C_p$ : calor específico del gas [=] J/mol K

De los resultados del cálculo del coeficiente de Mears para energía para todos los ensayos correspondientes al acetato de etilo, se observa que para conversiones mayores al 10%, en la mayoría de los ensayos el  $C_{Me}$  resulta mayor que 0,15. En base a este resultado, se procedió a determinar los incrementos de temperatura producidos por efecto de las resistencias al transporte de energía externo a la partícula catalítica.

Para la determinación de estos incrementos se plantean las siguientes ecuaciones de conservación de la masa y la energía en la superficie de la partícula:

$$\eta_{AE} r_{AE} \rho_c V_p = k_c (C_{AEG} - C_{AES}) A_p = k_c \Delta C_{AE} A_p \quad (3.36)$$

$$\eta_{AE} r_{AE} \rho_c V_p \Delta H_R = h (T_s - T_g) A_p = h \Delta T A_p \quad (3.37)$$

De estas ecuaciones combinadas se obtiene:

$$T_s = \frac{k_c \Delta H_R}{h} \Delta C_{AE} + T_g \quad (3.38)$$

Debido a que el producto  $\eta_{AE} r_{AE}$  es función de  $T_s$ , introduciendo (3.38) en (3.36), queda una ecuación no lineal en  $C_{AES}$ , a resolver para cada condición operativa.

Se determinaron los gradientes de concentración y temperatura en ensayos a alta conversión (alta temperatura), que son los que evidenciaron mayor  $C_{Me}$ . Analizadas las condiciones experimentales más críticas (mayores temperaturas y/o conversiones), para ambas expresiones cinéticas (potencial y LHHW), los  $\Delta T$  no fueron mayores a 0,5 °C y los  $(\Delta C_{AE} / C_{AE})$  no fueron mayores a 1,5 %.

Estos resultados aseguran que para las condiciones experimentales ensayadas las resistencias externas al transporte de masa y energía resultan despreciables.

### 3.10.3. Isotermicidad

Se evaluó el grado de alejamiento de la condición de isotermicidad del reactor experimental, condición supuesta entre las hipótesis simplificadoras del modelo. Para hacerlo se han determinado los valores de temperatura máxima y mínima dentro del reactor y el valor promedio. Se han tomado como indicadores del alejamiento de la isotermicidad a la diferencia entre la temperatura máxima y mínima dentro del reactor (teniendo en cuenta adicionalmente el valor medido), y a la diferencia entre la temperatura medida y el promedio dentro del lecho.

Para la determinación de las temperaturas se ha planteado un modelo bidimensional, considerando el balance de energía correspondiente e incorporando una función que represente el término de generación de calor asociado a la reacción química (Mariani y colab., 2009).

El planteo del balance de energía en el reactor se realizó para tres zonas: zona 1) la de entrada previa a la zona catalítica, zona 2) la zona de reacción o lecho catalítico, y zona 3) la zona de salida de los productos, los cuales retornan por el ánulo externo que contiene al reactor (ver esquema de la Figura 3.1). Se ha considerado simetría axial y comportamiento pseudohomogéneo en la zona de reacción. La ecuación del balance de energía queda:

$$k_{ti} \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right) + f_i(z) = 0 \quad (3.39)$$

donde:

$i = \text{zona } i \text{ (1,2 y 3)}$

$\theta = T - T^r$

$T^e$  : temperatura de entrada [=] °C

$f_i(z)$  : velocidad de generación de calor para la zona  $i$  [=] W/m<sup>3</sup>

$k_{ni}$ : conductividad térmica para la zona  $i$  [=] W/m °C

$z$ : coordenada axial [=] m

$r$ : coordenada radial [=] m

Se establecen las siguientes condiciones de contorno:

$$\frac{D_1}{2} < r < \frac{D}{2} \quad z = -\infty \quad \theta = 0 \quad (3.40)$$

$$\frac{D_1}{2} < r < \frac{D}{2} \quad z = 0 \quad \theta = \theta_{(-)} \quad (3.41)$$

$$r = \pm \frac{D}{2} \quad \forall z \quad T|_{r=\pm \frac{D}{2}} = T_v|_{r=\pm \frac{D}{2}} ; \quad k_{te} \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=\pm \frac{D}{2}} = k_{tv} \frac{\partial T_v}{\partial r} \Big|_{r=\pm \frac{D}{2}} \quad (3.42)$$

$$r = \pm \left( \frac{D_0}{2} - e_v \right) \quad k_{tg} \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=\pm \left( \frac{D_0}{2} - e_v \right)} = U \theta \Big|_{r=\pm \left( \frac{D_0}{2} - e_v \right)} \quad (3.43)$$

siendo:

$U$ : coeficiente global de transferencia de calor [=] W/m<sup>2</sup> °C

$k_{te}$ : conductividad térmica efectiva del lecho catalítico [=] W/ m °C

$k_{rv}$ : conductividad térmica del cuarzo [=] W/ m °C

$k_{tg}$ : conductividad térmica del gas [=] W/ m °C

$e_v$  : espesor del vidrio [=] m

En las paredes de vidrio, en la placa soporte, en la termocupla y en el espacio de aire estanco, se considera sólo conducción. Entre la pared externa del ánulo y la superficie del horno el calor se transfiere por conducción y radiación. Se supone que el espacio que existe entre ambas superficies está ocupado por aire estanco transparente a la radiación.

Para calcular el calor total liberado por las reacciones,  $Q$ , se utilizó la siguiente expresión:

$$Q = f_2(z)V_R = F_v^0 C_{AE}^0 X_{AE} (-\Delta H_R) \quad (3.44)$$

siendo:

$Q$ : calor liberado por la reacción [=] W

$f_2(z)$ : velocidad de generación de calor para la zona 2 (lecho catalítico) [=] W/m<sup>3</sup>

$V_R$ : volumen del lecho catalítico [=] m<sup>3</sup>

$\Delta H_R$ : calor de reacción a la temperatura de cada condición operativa [=] J/mol

La resolución de las ecuaciones planteadas se realizó numéricamente, para lo cual se empleó el programa *FemLab 3.2 (COMSOL)* de resolución de ecuaciones diferenciales parciales por el método de los elementos finitos.

A partir de la resolución del modelo planteado, el aumento de temperatura máximo en el reactor fue determinado para cada condición experimental ensayada con acetato de etilo, y los máximos aumentos fueron de aproximadamente 6 °C, lo que ocurrió para las mayores concentraciones (4000 mgC/m<sup>3</sup>) y a altas temperaturas (mayor que 200 °C).

Posteriormente la temperatura de operación experimental fue corregida con dos opciones:

Corrección [1]: 
$$T = T^0 + \frac{\Delta T_{max}}{2} \quad (3.45)$$

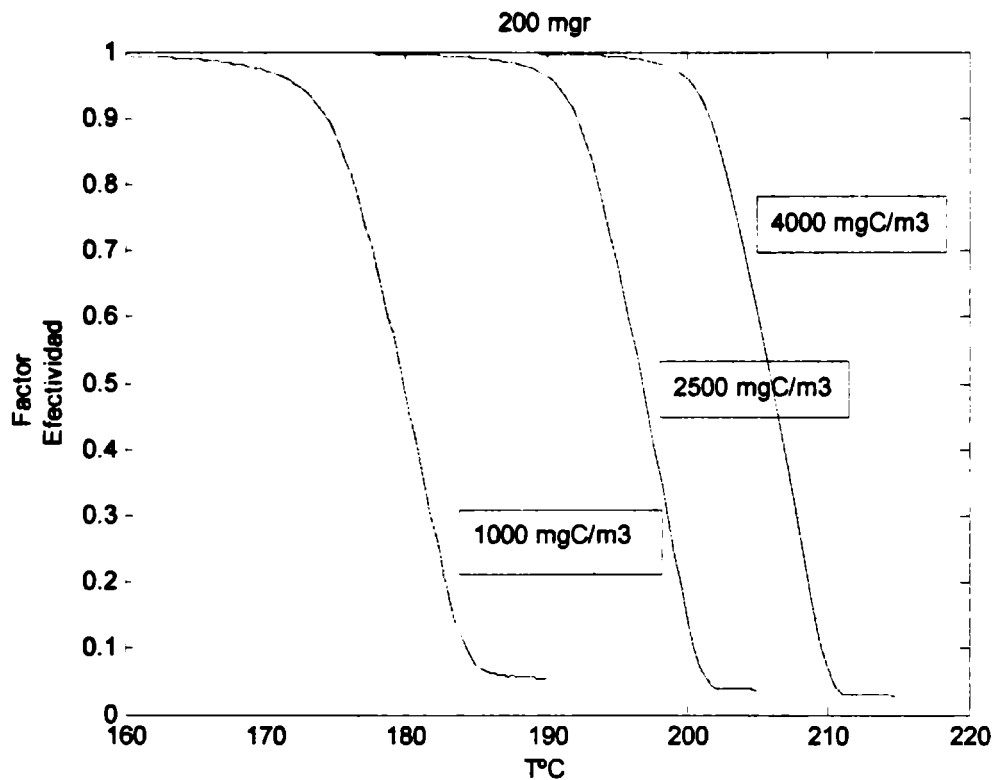
Corrección [2]: 
$$T = T^0 + \Delta T_{max} \quad (3.46)$$

Para cada tipo de corrección se determinaron nuevos parámetros cinéticos para ambos modelos. Las correcciones de temperatura introducidas conducen a cambios relativos entre 5 y 8 % en los parámetros estimados en ambos modelos.

**3.10.4. Análisis del factor de efectividad**

En la **Figura 3.12** se muestra la variación del factor de efectividad calculado según la propuesta de Wijngaarden y colab. (1998) para el modelo LHHW tal como se propuso en la **Sección 3.4.2**. En este caso particular se presenta la variación con la temperatura de reacción, representando una masa de catalizador de 200 mg y para las tres concentraciones iniciales de acetato de etilo con que se trabajó en las pruebas experimentales.

Los valores alcanzados por el factor de efectividad a altas temperaturas de reacción demuestran que es correcto haber considerado como apreciables las resistencias internas a la transferencia de masa para todas las condiciones estudiadas.



**Figura 3.12.** Factor de efectividad vs. temperatura para el modelo LHHW, representando ensayos de 200 mg de catalizador, paramétrica en la composición de entrada de acetato de etilo.

**3.11. Conclusiones**

Se presentó un modelo matemático para representar el reactor de laboratorio para eliminar el acetato de etilo, componente más abundante y de mayor dificultad de eliminación del efluente industrial estudiado en este trabajo. El empleo del modelo propuesto supone ciertas hipótesis que fueron analizadas y verificadas.



Con respecto a las restricciones impuestas por las condiciones experimentales sobre los fenómenos de transferencia de masa interna de la partícula, no fue posible descartar la incidencia de esta resistencia y, por consiguiente, fue considerada en el modelo incorporando una expresión aproximada para el cálculo del factor de efectividad.

Las limitaciones a la transferencia de masa y energía externas a la partícula no fueron consideradas por resultar de muy poca significación. Lo mismo ocurrió con la transferencia de energía interna en la partícula, donde la alta conductividad del catalizador permite despreciar la resistencia asociada a la misma.

Se evaluó el grado de alejamiento de la condición de isothermicidad del reactor experimental supuesta entre las hipótesis simplificadoras del modelo del reactor. Para hacerlo se determinaron los valores de temperatura máxima y mínima dentro del reactor y el valor promedio. Con este objetivo se planteó un modelo bidimensional, considerando el balance de energía correspondiente e incorporando una función que representa el término de generación de calor asociado a la reacción química. Los máximos aumentos de temperatura obtenidos permitieron validar la hipótesis de isothermicidad adoptada, dando una estimación del error cometido con dicha hipótesis.

Se propusieron expresiones cinéticas sencillas y se llevó a cabo un ajuste de los correspondientes parámetros a partir de los datos experimentales. Se logró un ajuste adecuado de los datos, obteniéndose los parámetros cinéticos planteados para las dos expresiones de velocidad de reacción utilizadas: tipo potencial y tipo LHHW.

Con ambos modelos propuestos, potencial y LHHW, se concluye que esta reacción ocurre con un orden de reacción muy cercano a cero lo que indicaría un considerable efecto inhibitor de las moléculas de reactivo para este catalizador. En cuanto a las energías de activación dieron valores que están dentro de los rangos predichos en otras investigaciones para casos similares.

De los resultados del contraste entre los datos experimentales y los obtenidos con el modelo, se observa que los modelos predicen satisfactoriamente la evolución de los valores medidos experimentalmente. Las conversiones se predicen con razonable certidumbre en el intervalo de condiciones estudiado, observándose alguna fluctuación en valores intermedios de conversión. Los residuos están aleatoriamente distribuidos para ambos modelos.

Asimismo, los intervalos de confianza obtenidos para los parámetros estimados son adecuados.

La *función objetivo* logró ser minimizada a un valor ligeramente inferior en el modelo LHHH, y el cálculo del residuo medio aritmético también dio un valor levemente inferior en el modelo LHHW, por lo que se decide continuar con este modelo cinético en los capítulos posteriores de esta tesis.

## Capítulo 4

### Reactor monolítico para la combustión catalítica de acetato de etilo

En este capítulo se presenta el modelo matemático utilizado para representar el comportamiento de un reactor monolítico para la aplicación en estudio y se destacan las características relevantes de operación y funcionamiento. Posteriormente, se analizan las diferentes hipótesis simplificadoras asumidas en el planteo del modelo matemático (conducción axial de calor por la matriz sólida, efecto de la dispersión axial de calor y masa en la fase gas, resistencia interna a la transferencia de calor en el catalizador). Finalmente, se realiza un análisis de la influencia de condiciones operativas en la entrada al reactor (temperatura, caudal y composición) que resultan de sumo interés para la operación del mismo.

#### 4.1. Introducción

Los reactores de lecho fijo son utilizados en una amplia gama de procesos de combustión catalítica. En estos equipos, las partículas de catalizador se encuentran distribuidas normalmente al azar en un lecho por el que pasa el flujo con los reactivos a tratar. Sin embargo estos reactores presentan alta caída de presión y problemas de ensuciamiento por material particulado (presentes en los reactivos o formados en el propio reactor). En virtud de estas desventajas, investigaciones más recientes están abocadas al estudio y desarrollo de catalizadores estructurados, siendo los llamados monolitos los de mayor grado de desarrollo y aplicación hasta el momento (Cibulski y Moulijn, 2006; Tomasic y Jovic, 2006; Kolodziej y Lojewska, 2007).

El reactor monolítico está constituido por una pieza única con gran número de canales paralelos a través de los cuales fluye el gas (ver Figura 4.1). Las paredes no son permeables y el catalizador está uniformemente disperso sobre la propia estructura o se halla disperso en una capa porosa de gran área (*washcoat*) con la que se revisten las paredes de los canales.

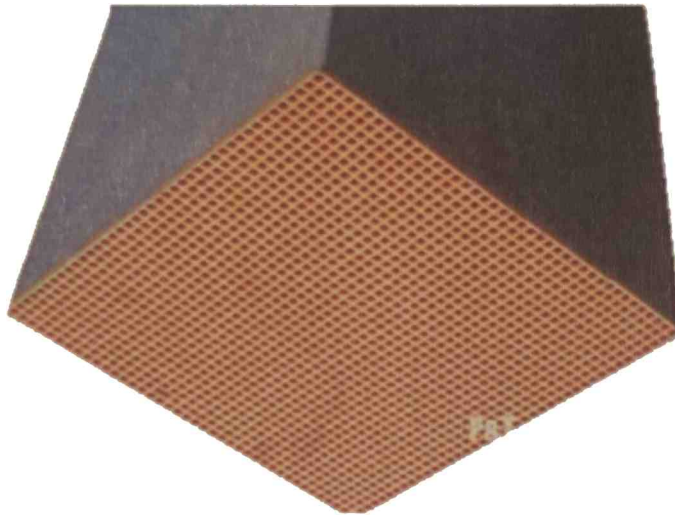


Figura 4.1. Esquema de un módulo monolítico.

Los módulos monolíticos, normalmente de tamaños estandarizados por el fabricante, y según las características usadas en la aplicación, son ensamblados en diferentes configuraciones (verticales, horizontales, compactas, con espaciados intermedios, etc.) de forma tal de completar la necesidad de volumen requerida de reactor. Una posibilidad de ensamble se muestra en la Figura 4.2.

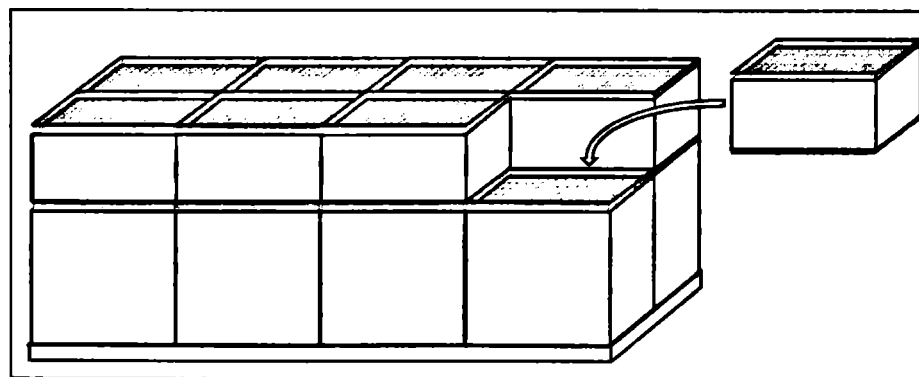


Figura 4.2. Esquema de ensamble vertical de módulos monolíticos.

Los canales de los reactores monolíticos pueden presentar diferentes formas geométricas: cuadrada, triangular, circular, sinusoidal, hexagonal, etc. Sin embargo, se fabrican de modo que todos los canales presenten las mismas dimensiones y espesor de pared, conduciendo a un determinado valor de densidad de canales, el cual es un importante

parámetro de diseño de estas estructuras. Los materiales utilizados para la estructura pueden ser cerámicos o metálicos.

Una característica sobresaliente de los reactores monolíticos consiste en que los reactivos, al difundir a través de capas delgadas generan resistencias internas al transporte de masa mucho menores que en los reactores de lecho fijo. Además, la caída de presión a través de los canales delgados y rectos, por los cuales los reactivos fluyen normalmente en régimen laminar, es en general 2 ó 3 órdenes de magnitud menor que para reactores de lecho fijo (Irandoost y Andersson, 1988; Cibulski y Moulijn, 1994).

Por otro lado, y precisamente por tal homogeneidad en los canales, el tamaño de los mismos usualmente permite el paso de material particulado contenido en la corriente de reactivos, sin producir ensuciamiento dentro del reactor (James y colab., 2001). Otra ventaja que presentan los monolitos frente a los reactores convencionales de lecho fijo es su resistencia mecánica. Los reactores monolíticos exhiben una gran resistencia mientras que los reactores de lecho fijo presentan serios problemas de atrición del catalizador. Finalmente, cabe destacar que los monolitos, al poder ubicarse en cualquier posición dentro de un equipo (vertical, horizontal) sin afectar su performance, provee de una flexibilidad importante a la hora de diseñar físicamente una planta. Monolitos impregnados con catalizadores basados en Mn soportado han sido estudiados para la combustión de metano (Requies y colab., 2008). El efecto del soporte sobre la actividad del catalizador también ha sido investigada (Mitsui y colab., 2008).

El modelado matemático del problema de difusión-reacción en reactores monolíticos es descrito en varios libros, como por ejemplo Froment y Bischoff (1990), Hayes y Kolaczkowski (1997) o Cybulski y Moulijn (2006). Se han utilizado diferentes modelos matemáticos aplicados a reactores monolíticos. En la mayoría de los casos, se trata de modelos heterogéneos, teniendo en cuenta, o no, las resistencias internas a la transferencia de masa, unidimensionales y en estado estacionario. Entre los autores que han utilizado este tipo de modelo para diferentes aplicaciones cabe mencionar: Hegedus (1975), Heck y colab. (1976), Irandoost y Andersson (1988), Mazzarino y Barresi (1993), Cybulski y Moulijn (1994), Groppi y colab. (1995), Di Benedetto y colab. (2003) y Chen y colab. (2008). Con un mayor grado de detalle, modelos bi y tridimensionales han sido utilizados para representar reactores monolíticos (Young y Finlayson, 1976; Groppi y colab., 1995; Hayes y

Kolaczkowski, 1997; Canu, 2001; Balakotaiah y colab., 2002; Kolaczkowski, 2003; Hayes y colab., 2004; Chen y colab., 2008).

Resulta conveniente que el modelo sea sencillo y tenga la menor cantidad de parámetros a ajustar, y aún así que posea la capacidad de realizar una simulación realista del proceso y que provea habilidad predictiva. La decisión a tomar en cuanto al tipo de modelo a utilizar se basa fundamentalmente en la precisión con que se dispone de los datos de entrada al modelo, la exactitud deseada en la solución, la potencia del método empleado en su resolución y la relevancia de los distintos fenómenos que tienen lugar.

En general, y dada la complejidad matemática de los modelos que representan los fenómenos que tienen lugar en este tipo de procesos, varias investigaciones han sido llevadas a cabo con la finalidad de simplificar la resolución y poder realizar un análisis desde un punto de vista tecnológico integral del proceso. Balakotaiah y West (2002) propusieron una metodología para unificar el tratamiento en distintas formas transversales del monolito (circular, cuadrada, triangular, etc.), de manera que se simplificase la determinación de la conversión en catalizadores monolíticos con reacción rápida, y régimen controlado por la transferencia de masa externa. Encontraron que la conversión de salida es una función del número de Peclet transversal, y que depende muy poco del número de Peclet axial. También mostraron que la curva de conversión de salida versus el número de Peclet transversal es universal para las distintas formas que trabajaron y que puede ser de gran utilidad para interpretación de datos experimentales sobre transferencia de masa en monolitos.

En base a las ventajas mencionadas de monolitos frente a reactores de lecho fijo, y por tratarse de una tecnología más promisoría, se propone analizar el comportamiento del catalizador Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> depositado sobre un monolito cerámico, cuyas características fueron tomadas de un sistema actualmente en etapa de desarrollo en INTEQUI-San Luis.

#### 4.2. Descripción del reactor monolítico en estudio

A continuación se describen los elementos que forman el reactor monolítico que va a ser estudiado para la aplicación seleccionada en esta tesis. Las partes constitutivas de un reactor monolítico son básicamente la estructura soporte, el *washcoat* que contiene al

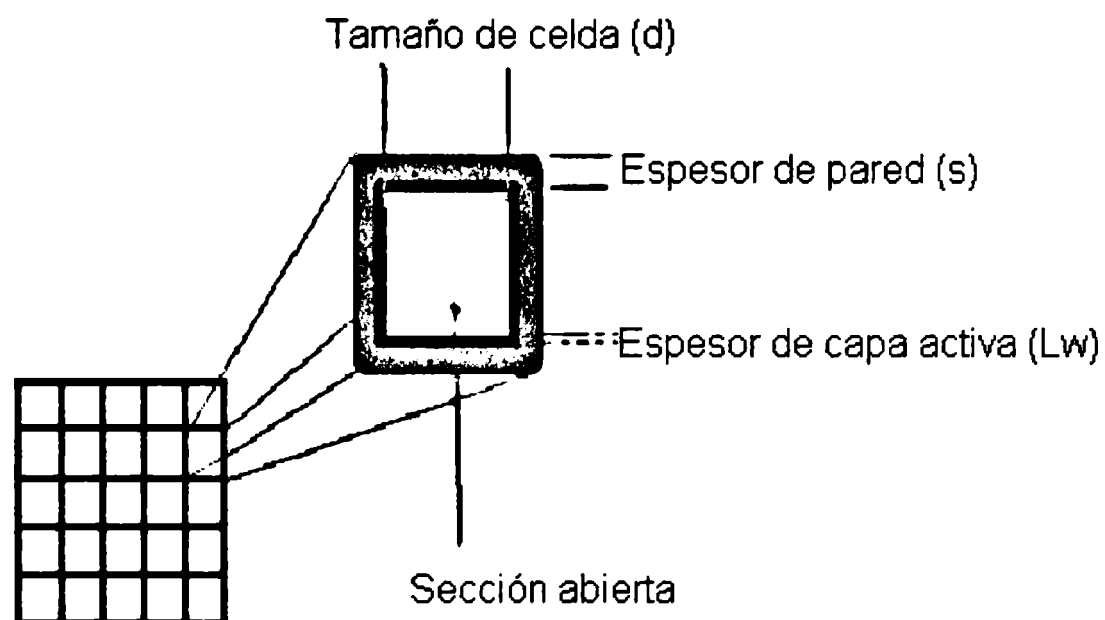
catalizador o material activo, el cono de ingreso y distribución de la corriente de entrada, el cono de egreso de los productos y la carcasa de cubierta del reactor.

Las estructuras, soporte de los catalizadores monolíticos, son construidas de dos tipos de materiales: cerámicos o metálicos. Los soportes cerámicos pueden ser divididos en soportes de baja y de alta área superficial. En aplicaciones de combustión catalítica se usan principalmente soportes cerámicos de baja área superficial y soportes metálicos, ambos de buena resistencia térmica y estabilidad. Los soportes cerámicos han sido más utilizados hasta el momento, por lo que se encuentran en un mayor estado de desarrollo y perfeccionamiento, además de ser más económicos. En los últimos años se han llevado a cabo investigaciones en el área de los soportes metálicos para mejorar performance y costo (Burgos y colab., 2002; Barbero y colab., 2006).

La cordierita sintética ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), como soporte cerámico de baja área superficial, es el material más utilizado para la manufactura de monolitos. Se utilizan como materias primas para su fabricación: caolín, talco, alúmina, hidróxido de aluminio y sílica. Estos componentes son mezclados hasta formar una pasta, la cual es luego extrudada y calcinada (Heck y Ferrauto, 1995). La cordierita presenta interesantes características, en particular, tiene un muy bajo coeficiente de expansión térmica, lo cual hace que varíen muy poco sus dimensiones frente a grandes variaciones de la temperatura (Cybulski y Moulijn, 2006). Presenta también buena resistencia mecánica, exhibiendo un punto de fusión superior a los  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (Heck y Ferrauto, 1995).

Es usual depositar el catalizador en una fina capa que recubre toda la superficie interna de los monolitos (ver Figura 4.3). En algunos casos como en el de estudio aquí, es conveniente el agregado de un compuesto ligante (*binder*) que le da buena adherencia al catalizador. Ambos componentes, catalizador y *binder*, conforman la capa activa o *washcoat*. Además de proveer una elevada área superficial, el *washcoat* permite mantener la actividad, selectividad y durabilidad del catalizador, y en algunas reacciones también mejora la estabilidad. Los materiales más comúnmente utilizados como *binder* son óxidos inorgánicos de alta área superficial, siendo la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) la más utilizada (Hu y colab., 2008). En estudios con diferentes sustratos como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  para catalizadores basados en Pt en la combustión de etanol, resultó más adecuado el primero de los mencionados en todos los ensayos (Petkovic y colab., 2009). Existen varios tipos de alúmina, la más usada en este tipo de aplicación es la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Hayes y Kolaczkowski, 1997; Cybulski y Moulijn, 2006).

Para los trabajos de escalado del catalizador Mn9Cu1 en un reactor monolítico se prevé la utilización de estructuras monolíticas de cordierita, las cuales se comercializan estandarizadas, uno de cuyos productos (400 cell – Corning) ha sido seleccionado para la construcción de un futuro prototipo en el grupo de trabajo. El ligante o soporte utilizado para la deposición del catalizador sobre los monolitos de cordierita es alúmina proveniente de un gel comercial (Nyacol). Esta alúmina tiene excelentes propiedades y ha sido muy útil para la optimización del depósito del catalizador a base de Mn y Cu sobre la cordierita. Se ha sintetizado *in situ* sobre monolitos cerámicos, con un método de escasos pasos operativos. En la **Figura 4.4** se muestra una imagen SEM de una de las pruebas de deposición realizadas y en etapa de mejoramiento. En este procedimiento, la alúmina es cargada previamente por medio de un precursor que da como resultado una carga de 63 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por  $\text{cm}^3$  de monolito. Posteriormente, se forma el catalizador sobre el depósito de soporte dando como resultado 16 mg de fase activa depositada por  $\text{cm}^3$  de monolito.

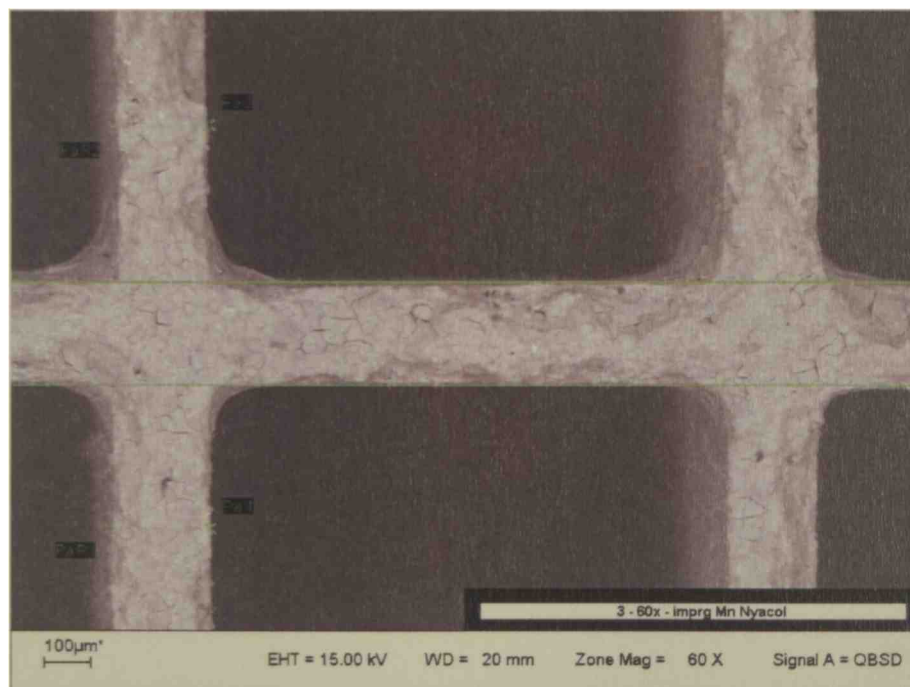


**Figura 4.3.** Representación de la acumulación de material activo en las áreas internas del monolito.

Trabajos paralelos a esta tesis, llevados a cabo por el grupo de trabajo, en catalizadores soportados basados en Mn aportan información acerca de la influencia de la naturaleza del soporte (composición, acidez superficial), la naturaleza del precursor (orgánico, inorgánico) y la carga de manganeso (fase activa) (Agüero y colab., 2008). Si bien el catalizador utilizado



en dicho trabajo no fue exactamente el mismo que el utilizado en esta tesis, estos resultados han aportado importante información para el mejoramiento de los catalizadores basados en Mn-Cu. Catalizadores de óxidos de manganeso soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$  fueron preparados a partir de dos precursores diferentes: acetato de manganeso y nitrato de manganeso, con dos cargas de manganeso. Los más activos, probados con etanol, resultaron ser los que se prepararon con acetato de manganeso. La naturaleza y características (medidas a través de espectroscopia de fotoelectrón de rayos X, difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía de escaneado electrónico (SEM), reducción térmica programada (RTP) y área superficial específica (BET)) resultaron ser muy dependientes del precursor utilizado, más que del soporte y la carga de manganeso.



**Figura 4.4.** Imagen SEM de catalizador y soporte depositado sobre estructura de cordierita.

Posteriores tratamientos del soporte (alúmina) con agua, y diluido con ácido nítrico fueron investigados (Agüero y colab., 2009). Se detectó la ocurrencia de modificaciones de propiedades físicas y químicas del mismo (porosidad, área superficial, punto isoelectrico y acidez superficial) que mejoraron la actividad catalítica del catalizador basado en óxido de manganeso soportado en monolitos, testeado en la combustión de etanol y tolueno. Esto es debido a que los tratamientos afectaron la interacción de los óxidos de manganeso con el soporte e incrementaron la dispersión de la fase activa. Además, a mayor carga de manganeso la mejor performance catalítica está asociada a una mayor capacidad de adsorción de oxígeno.

### **4.3. Modelo matemático del reactor monolítico**

Se propone utilizar un modelo unidimensional heterogéneo en estado estacionario para representar la operación de un reactor monolítico para la combustión de acetato de etilo. Los efectos de turbulencias en la entrada de los monolitos son usualmente muy pequeños y, para las dimensiones normales de los canales, el perfil de velocidades se desarrolla en una longitud despreciable frente a la propia de los canales (Irandoost y Andersson, 1988). También los perfiles térmicos y de concentración se desarrollan en distancias muy pequeñas, por lo tanto es común asumir flujo completamente desarrollado en todo el reactor.

A pesar de que en régimen laminar hay un perfil de velocidades en los canales de un reactor monolítico, una hipótesis usualmente aceptada es el empleo del flujo pistón para representar el transporte convectivo de la mezcla gaseosa por los canales. El fenómeno de dispersión axial es en general despreciable cuando se trabaja con gases (Hayes y Kolaczowski, 1997).

Considerando una buena distribución del flujo a la entrada del reactor monolítico puede suponerse que todos los canales funcionan de manera similar. Por esta razón lo usual es simular el comportamiento de un solo canal, el cual puede considerarse como representativo de los demás (Groppi y colab., 1995 y 1999; James y colab., 2001). La reacción, de esta manera, generará una cantidad de calor similar en todos los canales. Si el reactor opera de manera adiabática, puede asumirse además que las diferencias de temperatura en la dirección transversal al flujo son despreciables, por lo que cada canal opera térmica y fluidodinámicamente igual.

Al generarse altos flujos de calor en las paredes de los canales, suelen generarse diferencias de temperatura entre la superficie del sólido y el seno de la fase gas, que requiere de estudio y análisis. Por esta razón se plantean modelos heterogéneos. En lo que respecta a la transferencia de masa, en este tipo de aplicaciones las diferencias entre las concentraciones en el sólido y en el seno del gas deben ser analizadas pero no son demasiado incidentes en general; las mayores resistencias a la transferencia de masa tienen lugar dentro del catalizador.

En resumen, el modelo matemático a plantear es un modelo unidimensional heterogéneo que asume como válidas las siguientes hipótesis:

- Estado estacionario
- Reactor monolítico de sección transversal cuadrada
- Flujo tipo pistón
- Comportamiento similar de todos los canales (coincidencia del tamaño de canales y buena distribución del flujo a la entrada del reactor)
- *Washcoat* isotérmico (en la dirección transversal al flujo)
- Conducción de calor axial en el sólido despreciable

El conjunto de ecuaciones que representa la combustión catalítica del acetato de etilo (AE) en un reactor monolítico adiabático surge de los respectivos planteos de los principios de conservación de la masa, la energía y la cantidad de movimiento. A partir de la ecuación de balance de masa para el componente AE se llega a la siguiente ecuación diferencial para la variación de la conversión  $X_{AE}$  con la longitud del reactor:

$$\frac{dX_{AE}}{dz} = \frac{4dk_c(C_{AEG} - C_{AES})}{F_{AEC}^0} \quad (4.1)$$

siendo:

$F_{AEC}^0$ : Flujo molar de la especie AE por canal a la entrada del reactor [=] mol/s

$z$ : posición axial [=] m

$k_c$ : Coeficiente convectivo de transporte de masa externo [=] m/s

$C_{AEG}$ : Concentración de la especie AE en la fase gas [=] mol/m<sup>3</sup>

$C_{AES}$ : Concentración de la especie AE en la superficie sólida [=] mol/m<sup>3</sup>

$d$ : Lado del canal cuadrado (tamaño de celda) [=] m

A partir de un balance de energía a lo largo de un canal se obtiene la ecuación diferencial para la variación de la temperatura del gas  $T_g$  en función de la posición del reactor:

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{4dh(T_s - T_g)}{W_c C_p} \quad (4.2)$$

siendo:

$W_c$ : Flujo másico total por canal [=] Kg/s

$C_p$ : Capacidad calorífica media del fluido [=] J/Kg K

$h$ : Coeficiente pelicular de transferencia de calor por convección [=] J/m<sup>2</sup>s K

$T_g$ : Temperatura de la fase gas [=] K

$T_s$ : Temperatura de la superficie sólida [=] K

Del balance en la interfase sólido-fluido, tanto de masa como de energía se obtienen las siguientes ecuaciones algebraicas:

$$\eta_{AE} r_{AE} \rho_w R_w L_w = k_c (C_{AEg} - C_{AEs}) \quad (4.3)$$

$$\eta_{AE} r_{AE} \rho_w R_w L_w (-\Delta H_R) = h (T_s - T_g) \quad (4.4)$$

siendo:

$r_{AE}$ : Velocidad molar de reacción [=] mol/Kg<sub>cat</sub> s

$\rho_w$ : Densidad del *washcoat* [=] Kg/m<sup>3</sup>

$R_w$ : Relación masa catalizador/masa *washcoat*

$\eta_{AE}$ : Factor de efectividad de la velocidad de reacción

$L_w$ : Espesor de *washcoat* [=] m

$\Delta H_R$ : Calor de reacción [=] J/mol

La relación entre  $C_{AE,g}$  y  $X_{AE}$  con los flujos molares están dadas por la ecuación de los gases ideales y los respectivos balances de masa macroscópicos. Estas ecuaciones quedan explicitadas de la siguiente manera:

$$C_{AEg} = y_{AE} \frac{P}{RT_g} \quad (4.5)$$

La fracción molar  $y_{AE}$ , puede ser calculada como:

$$y_{AE} = \frac{F_{AE}}{F_T} \quad (4.6)$$

Los flujos molares de los componentes  $F_i$  pueden ser expresados en función de la conversión de acetato de etilo, considerando la estequiometría de la reacción que tiene lugar:

$$F_{AE} = F_{AE}^0 (1 - X_{AE}) \quad (4.7)$$

$$F_O = F_O^0 - 5F_{AE}^0 X_{AE} \quad (4.8)$$

$$F_N = F_N^0 \quad (4.9)$$

$$F_D = 4F_{AE}^0 X_{AE} \quad (4.10)$$

$$F_W = 4F_{AE}^0 X_{AE} \quad (4.11)$$

El subíndice “O” representa al oxígeno, “N” al nitrógeno, “D” al dióxido de carbono y “W” al agua.

El caudal molar total será la suma de los caudales molares de todos los componentes:

$$F_T = F_{AE} + F_O + F_N + F_D + F_W \quad (4.12)$$

A partir de la ecuación de pérdida de carga en tuberías se tiene (Fogler, 2001):

$$\frac{dP}{dz} = -G \frac{dv}{dz} - \frac{2fG^2}{\rho d} \quad (4.13)$$

siendo:

$P$ : Presión del fluido [=] Pa

$G$ : Flujo másico por unidad de área =  $Wc/d^2$  [=] Kg/m<sup>2</sup>s

$v$ : Velocidad media del gas =  $G/\rho$  [=] m/s

$\rho$ : Densidad del fluido [=] Kg/m<sup>3</sup>

$f$ : Factor de fricción de Fanning para tuberías cuadradas en régimen laminar

Según Hewitt y colab. (1994):  $f = 14,23/Re$

expresando al número de Reynolds como:  $Re = \frac{W_c}{\mu d}$

siendo:

$\mu$ : Viscosidad del fluido [=] Kg/m s

A partir de expresar la velocidad  $v$  en función de la presión y la temperatura, utilizando la ley de los gases ideales, de la ecuación (4.13) se llega a:

$$\left[1 - \frac{G^2 R_g T_g}{M P^2}\right] \frac{dP}{dz} + \left(\frac{G^2 R_g}{M P}\right) \frac{dT_g}{dz} = -\frac{2fG^2}{\rho d} \quad (4.14)$$

donde:

$M$ : Peso molecular medio del gas [=] Kg/mol

$R_g$ : constante de los gases = 8,31 J/mol K

Las condiciones de borde para las ecuaciones diferenciales planteadas son:

$$\text{para } z=0 \quad ; \quad X_{AE} = 0 \quad ; \quad T_g = T_g^0 \quad ; \quad P = P^0 \quad (4.15)$$

Para calcular la pérdida de carga total en el reactor es necesario considerar, además de la pérdida de presión en las celdas del monolito, la pérdida de presión ocasionada por la contracción de entrada que sufren los gases al entrar al reactor, y la expansión de salida de los productos de reacción para insertarse en el sistema de cañerías. Normalmente, la conexión entre el reactor y las cañerías de proceso son accesorios del tipo cónico, que respetan un ángulo mínimo adecuado de diseño de 35° (ver Figura 4.5) para minimizar las pérdidas de carga.

Para calcular la pérdida de carga por contracción brusca,  $\Delta P_{cont}$ , a la entrada del reactor se utiliza la siguiente expresión (Hewitt y colab., 1994):

$$\Delta P_{cont} = \left(\frac{v^2 \rho}{2}\right) k_{cont} \quad (4.16)$$

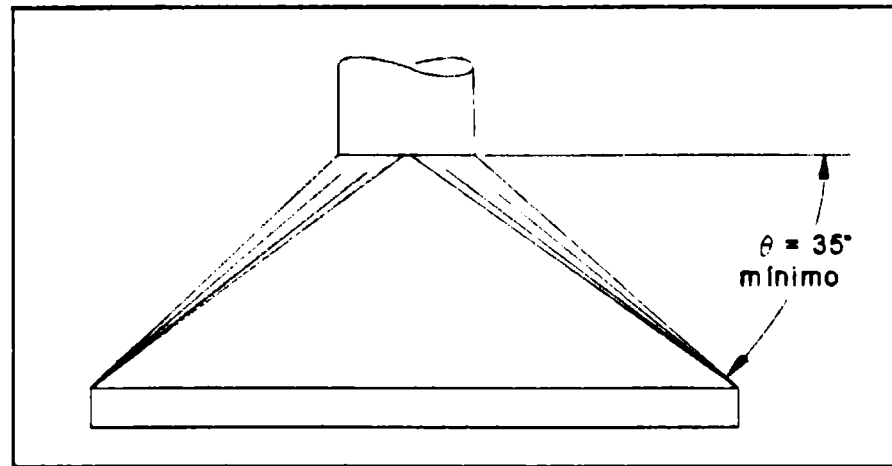


Figura 4.5. Ángulo mínimo de cambio de sección de las campanas de succión y descarga.

Las variables  $v$  y  $\rho$  se calculan a las condiciones de entrada al reactor. El parámetro  $k_{cont}$  se calcula, para régimen laminar, mediante la siguiente correlación (Campesi, 2005):

$$k_{cont} = -0,119\Gamma^3 - 0,199\Gamma^2 - 0,082\Gamma + 1,1994 \quad (4.17)$$

con:

$$\Gamma = \frac{\text{area de flujo}}{\text{area frontal del reactor}} = \frac{d^2 n_c}{H^2} \quad (4.18)$$

donde:

$H$ : longitud del lado del reactor de sección cuadrada [=] m

$n_c$ : número de canales o celdas.

De la misma manera, la pérdida de carga por expansión brusca a la salida del reactor se calcula como:

$$\Delta P_{exp} = \left(\frac{v^2 \rho}{2}\right) k_{exp} \quad (4.19)$$

calculando  $v$  y  $\rho$  a las condiciones de salida del reactor. El parámetro  $k_{exp}$  para régimen laminar se puede calcular mediante la siguiente correlación:

$$k_{exp} = 0,116\Gamma^3 + 0,764\Gamma^2 - 2,681\Gamma + 1,00 \quad (4.20)$$

#### 4.4. Expresiones cinéticas y resistencias internas al transporte de masa

Para determinar la velocidad de reacción dentro del catalizador se utilizará la expresión cinética del modelo tipo LHHW obtenida en el **Capítulo 3**. Este modelo cinético se expresa mediante la siguiente relación:

$$r_{AE} = \eta_{AE} \frac{k K_c C_{AEs}}{1 + K_c C_{AEs}} \quad (4.21)$$

donde:

$K_c$  : Constante de adsorción del modelo LHHW [=] m<sup>3</sup>/mol

$k$  : Constante cinética del modelo LHHW [=] mol/s.Kg<sub>cat</sub>

La variación de la velocidad de reacción dentro del catalizador se cuantifica mediante el factor de efectividad ( $\eta_{AE}$ ) calculado para este tipo de reactores. En catalizadores monolíticos, donde el *washcoat* es muy delgado (del orden de 10-150  $\mu$ m), podrían considerarse despreciables los efectos de difusión en el *washcoat* (difusión interna), pero en muchas reacciones, sobre todo las de combustión catalítica, el efecto puede ser importante (Hayes y colab., 1999).

La velocidad de reacción específica está dada por la ecuación de Arrhenius. Al igual que en el **Capítulo 3** para el reactor de laboratorio, y a efectos de emplear las mismas variables, se propone aquí usar la ecuación de Arrhenius reparametrizada a una temperatura  $T_m$ , utilizando las siguientes expresiones:

$$k = k_m \exp(-E V_T) \quad (4.22)$$

donde:

$$V_T = \frac{T_m - T_g}{R T_m T_g} \quad (4.23)$$



siendo:

$E$ : Energía de activación [=] J/mol

$k_m$ : Velocidad de reacción específica a  $T_m$  [=] mol/s.Kg<sub>cat</sub>

$T_m$ : Temperatura de reparametrización [=] K

Para el cálculo del factor de efectividad se utilizará la aproximación propuesta por Wijngaarden y colab. (1998) para una placa plana con un semiespesor igual al del *washcoat*. Esta aproximación requiere la solución numérica de una ecuación algebraica no-lineal:

$$\eta_{AE} = \frac{1}{[1 + \eta_{AE}\phi_u + (1 - \eta_{AE})\phi_0]^{(1/2)}} \quad (4.24)$$

Para el modelo cinético tipo LHHW, dichos factores se calculan según las siguientes expresiones:

$$\phi_0 = (L_w)^2 \left( \frac{K_c C_{AEs}}{1 + K_c C_{AEs}} \right)^2 \left( \frac{k \rho_w R_w K_c}{D_e} \right) \left[ \frac{1}{2 * [K_c C_{AEs} - \ln(1 + K_c C_{AEs})]} \right] \quad (4.25)$$

$$\phi_u = (L_w)^2 \left( \frac{2}{3} \right) \left( \frac{k \rho_w R_w K_c}{(1 + K_c C_{AEs})^2} \right) \left( \frac{1}{D_e} \right) \quad (4.26)$$

siendo:

$D_e$ : Coeficiente de difusividad efectivo [=] m<sup>2</sup>/s

#### 4.5. Estimación de los coeficientes de transferencia de calor y masa

Los coeficientes convectivos de transferencia de masa y calor para este caso se pueden estimar a través de la correlación de Hawthorn (1974), para perfil térmico y fluidodinámico desarrollado y en desarrollo.

Para calor:

$$Nu = 3,095 \left( 1 + 0,095 Re Pr \frac{d}{L} \right)^{0,45} \quad (4.27)$$

con:

$$Nu = \frac{hd}{k_t} \quad (4.28)$$

$$Re = \frac{w_c}{\mu d} \quad (4.29)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k_t} \quad (4.30)$$

siendo:

$k_t$ : Conductividad térmica de la mezcla gaseosa [=] J/m.s K

$Nu$ : Número de Nussetl

$Pr$ : Número de Prandtl

Para representar la transferencia de masa, se utiliza el coeficiente de transferencia de masa  $k_c$ ; la correlación para determinar este parámetro a través del número de Sherwood ( $Sh$ ) es:

$$Sh = 3,095 \left( 1 + 0,095 Re Sc \frac{d}{L} \right)^{0,45} \quad (4.31)$$

con:

$$Sh = \frac{k_c d}{D_{AE}} \quad (4.32)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AE}} \quad (4.33)$$

siendo:

$D_{AE}$ : Coeficiente de difusión binaria de AE en aire [=] m<sup>2</sup>/s

$Sc$ : Número de Schmidt

#### 4.6. Resolución numérica del modelo matemático

Las ecuaciones del modelo constituyen un sistema de ecuaciones algebraico-diferencial DAE (Differential-Algebraic Equations) y son resueltas utilizando algoritmos en *MatLab 7.8 (ode15s)* basados en métodos de discretización directa (Ascher y Petzold, 1998; Constantinides y Moustofi, 1999; Heat, 2002; Stanoyevitch, 2002; Shampine y colab., 2003; LeVeque, 2007).

#### 4.7. Predicción de propiedades

Las expresiones utilizadas para el cálculo de propiedades necesarias en la resolución del modelo matemático se presentan en el **Apéndice I**.

#### 4.8. Variables operativas y de diseño seleccionadas

Tal como se mencionó en el **Capítulo 2**, el catalizador en base a Mn9Cu1 usado (Morales y colab., 2006a) y probado para esta aplicación en el contexto de esta tesis, se encuentra en proceso de desarrollo sobre soportes monolíticos cerámicos y metálicos, tanto a escala laboratorio como piloto. Precisamente en el marco del escalado se trabaja en el desarrollo de un reactor monolítico prototipo para el cual se espera predecir, con los resultados del modelado, sus características relevantes, posibilidades de desempeño, condicionamientos operativos y toda la información que brinda la simulación y adecuación de los conceptos teóricos y experimentales a la aplicación de interés en este trabajo de tesis.

Los valores de condiciones operativas, fundamentalmente en lo que se refiere a caudal de aire a procesar y concentración de acetato de etilo, están fijados por la aplicación en estudio, tal como se mencionó en el **Capítulo 1** y se muestran en la **Tabla 4.1**. Se ha considerado, a los fines del diseño del reactor, que sólo se alimentará acetato de etilo, ya que tal como se concluyó en el **Capítulo 2**, se cuenta con la evidencia experimental de que el etanol será eliminado previamente.

Algunos parámetros geométricos del reactor han sido fijados en base a información sobre valores más usuales, y otros son resultados del cálculo de modo que permitan garantizar

que la concentración de salida del COV a eliminar no supere los valores permitidos por las reglamentaciones vigentes (20 ppm) y de lograr un valor razonable para la pérdida de carga máxima de 10 % respecto de la presión de entrada, según recomendación bibliográfica (Mussatti, 2002). En la **Tabla 4.1** se presentan los valores de los principales parámetros fisicoquímicos, cinéticos y de diseño elegidos para el reactor en estudio.

Un cierto grado de sobredimensionamiento del reactor permitiría incluir el eventual envejecimiento por envenenamiento del catalizador o la simple pérdida de actividad (incluyendo: sinterizado, modificación de especies activas, etc.). Por tal motivo, en la **Tabla 4.2** se presentan diseños del reactor para sobredimensionamientos desde 0 al 40 %, considerando el grado de sobredimensionamiento al exceso porcentual de volumen de reactor respecto del que produce la concentración máxima especificada de COVs sin reaccionar (20 ppm).

**Tabla 4.1.** Parámetros fisicoquímicos, cinéticos y de diseño del reactor monolítico para la combustión de acetato de etilo.

Variable	Valor	Unidades
Lado del canal cuadrado	1,23	mm
Espesor del <i>washcoat</i>	$18 \cdot 10^{-6}$	m
Relación másica catalizador/ <i>washcoat</i>	1/5	
Diámetro de poro del <i>washcoat</i>	120	Angstrom
Porosidad del <i>washcoat</i>	0,38	
Fase activa depositada /volumen reactor	16	Kg/m <sup>3</sup>
Área BET	33	m <sup>2</sup> /g
Tortuosidad, $\tau$	3	-
Factor de constricción, $\sigma$	0,8	-
Espesor del soporte (cordierita)	0,178	mm
Porosidad de la cordierita	0,29	-
Densidad de la cordierita	1445	Kg/m <sup>3</sup>
Diámetro de poro de la cordierita	1,8	$\mu\text{m}$
Flujo volumétrico (CNPT)	11,7	m <sup>3</sup> /s
Concentración inicial del COV	1920	ppm
Temperatura de entrada	220	°C
Presión de entrada	1,5	atm

**Tabla 4.2.** Características de reactores con distinto grado de sobredimensionamiento  
(temperatura de ingreso del reactor: 220°C).

Dimensiones del reactor [m x m x m]	Volumen del reactor [m <sup>3</sup> ]	Concentración final de COV [ppm]	Velocidad espacial [h <sup>-1</sup> ]	Sobredimensionamiento porcentual
1,69 x 1,69 x 1	2,85	20	14668	0
1,77 x 1,77 x 1	3,14	3,96	13293	10
1,85 x 1,85 x 1	3,43	0,85	12153	20
1,93 x 1,93 x 1	3,71	0,19	11243	30
2,00 x 2,00 x 1	4,01	0,01	10417	40

Se decide utilizar para el resto del estudio un diseño con un 10 % de sobredimensionamiento. Este diseño se denominará “caso base” en los siguientes análisis. Este caso será utilizado además para analizar la validez de las suposiciones asumidas en el planteo del modelo matemático.

La temperatura de ingreso al reactor seleccionada para el “caso base” fue de 220 °C por considerar a este valor adecuado para asegurar la conversión total requerida en base al análisis de los resultados experimentales presentados en el **Capítulo 2**.

Sin embargo, y a los fines de mostrar las diferencias ocasionadas por modificaciones en el valor de esta variable operativa, se presentan en la **Tabla 4.3** las características de diseño principales para otras temperaturas de ingreso al reactor, para un 10 % de grado de sobredimensionamiento en cada una de ellas.

**Tabla 4.3.** Características de reactores con distinta temperatura de ingreso al reactor (grado de sobredimensionamiento: 10 %).

Temperatura de ingreso [°C]	Dimensiones del reactor [m x m x m]	Volumen del reactor [m <sup>3</sup> ]	Concentración final de COV [ppm]	Velocidad espacial [h <sup>-1</sup> ]
200	2,36 x 2,36 x 1,23	6,86	4,20	6085
210	1,92 x 1,92 x 1,23	4,53	4,40	9222
220	1,77 x 1,77 x 1,00	3,14	3,96	13293

La temperatura de ingreso al reactor seleccionada como “caso base” muestra que, por debajo de ésta, el tamaño del reactor comienza a crecer de manera considerable, y hacia la otra dirección, mayor temperatura de ingreso podría disminuir la vida útil del catalizador. De todas maneras, la temperatura de reacción es baja frente a otras aplicaciones, y para decidir sobre el grado del efecto sobre la vida útil del catalizador se deberían realizar estudios posteriores que permitan obtener datos concluyentes acerca de las máximas temperaturas de funcionamiento.

En todos los casos analizados, la pérdida de carga no ha superado el 3 %, respecto de la presión de ingreso, resultando de esta manera no ser una variable limitante del diseño.

#### 4.9. Características relevantes de la operación del reactor monolítico

En base a los resultados obtenidos de la simulación del reactor monolítico, las principales características de operación y de diseño se muestran en la **Tabla 4.4**.

**Tabla 4.4.** Características relevantes resultantes de la simulación del reactor monolítico.

Variable	Valor	Unidades
Flujo másico total de ingreso al reactor	13,76	Kg/s
Alto	1,77	m
Ancho	1,77	m
Profundidad	1	m
Volumen del reactor	3,14	m <sup>3</sup>
Fracción de volumen ocupada por solido	27,4	%
Concentración de COV de salida	3,96	ppm
Temperatura de salida	264	°C
Pérdida de carga	0,028	bar
Densidad de canales	47,7	canales/cm <sup>2</sup>
Velocidad espacial	13293	h <sup>-1</sup>
Fracción molar de entrada de COV	6,3 10 <sup>-4</sup>	-
Fracción molar de salida de CO <sub>2</sub>	2,5 10 <sup>-3</sup>	-

La Figura 4.6 muestra el perfil axial de conversión, evidenciando un buen aprovechamiento del catalizador desde la entrada de los reactivos, ya que la conversión aumenta inmediatamente después de la entrada de los mismos.

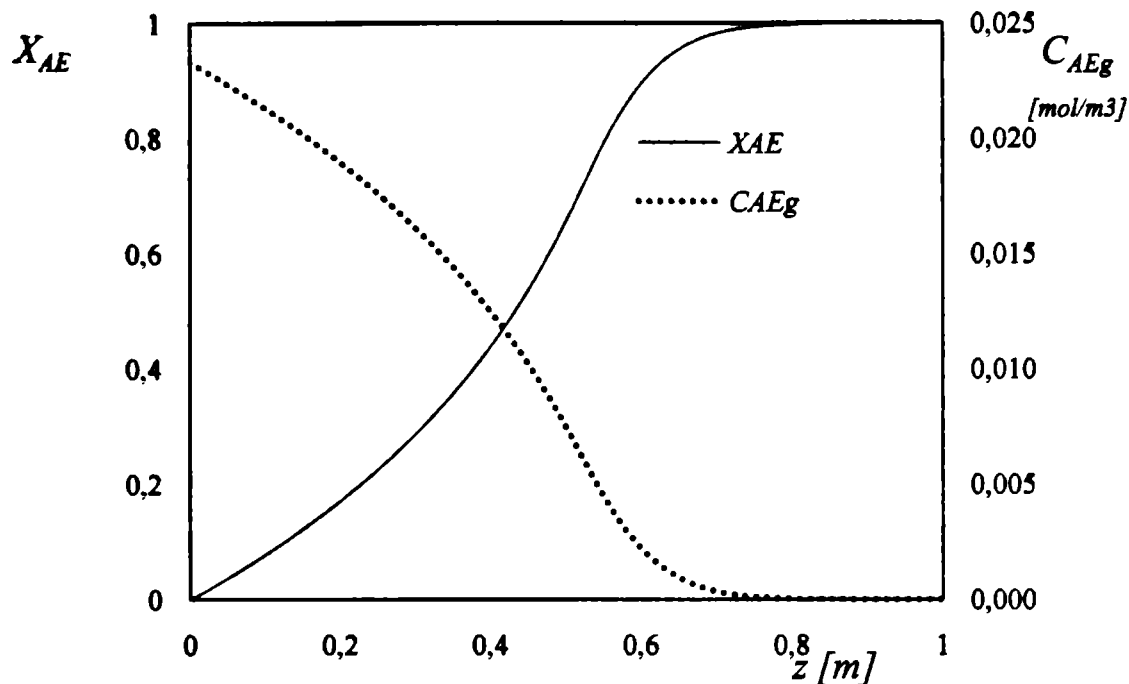
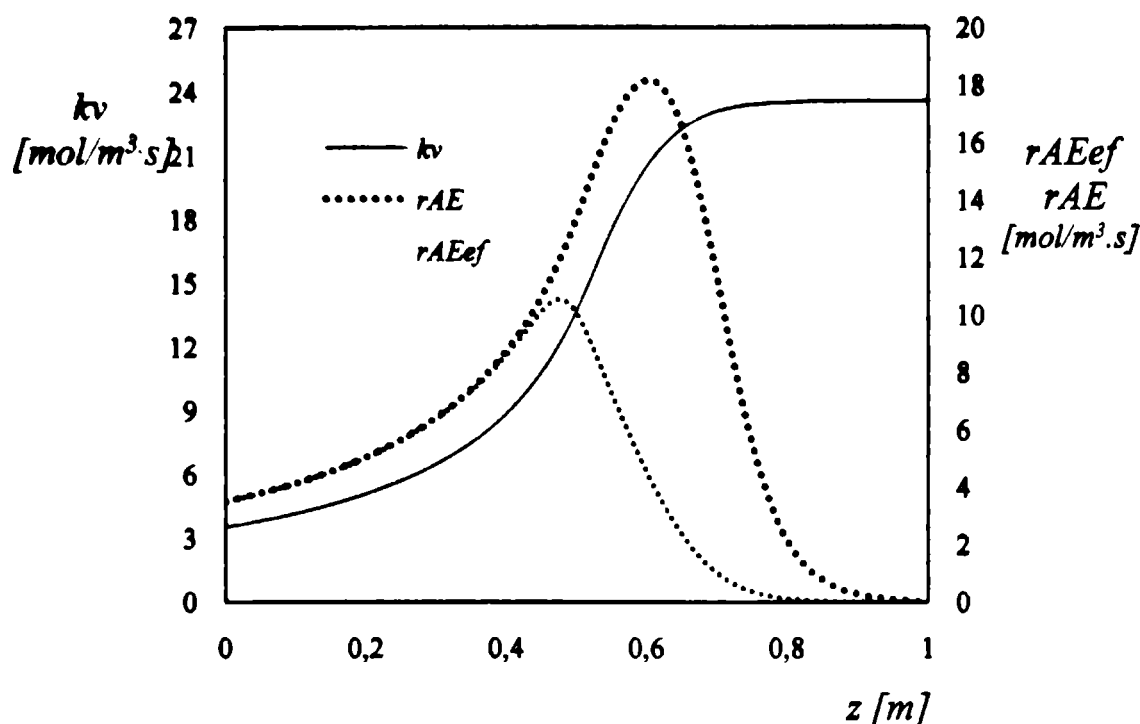


Figura 4.6. Perfiles axiales de conversión y concentración de acetato de etilo.

En la Figura 4.7. se observan las curvas de velocidades de reacción efectiva y en la superficie. Los valores máximos de las velocidades de reacción en la superficie y efectiva ocurren en diferentes posiciones axiales. Los más bajos valores de temperatura a la entrada del reactor hacen que los valores de velocidad de reacción, tanto efectiva como de superficie sean bajos. Por otro lado, los bajos valores de velocidad de reacción a la salida del reactor son debidos fundamentalmente a la poca disponibilidad de reactivo en dicha zona. La velocidad de reacción efectiva tiene un máximo bastante más bajo que la reacción en la superficie, poniendo de manifiesto la existencia de resistencias internas a la transferencia de masa. Se observa además que el desplazamiento del máximo de la curva de velocidad efectiva se produce hacia la entrada del reactor. Se muestra también el efecto del aumento de la temperatura sobre la constante de velocidad de reacción:  $k_v = kR_w \rho_w$  predicho por la ley de Arrhenius.

La importancia de las resistencias al transporte de masa y energía puede ser evidenciada a través de los valores de los perfiles de concentración y temperatura en la superficie sólida y en el seno de la fase fluida.



**Figura 4.7.** Perfiles axiales de velocidad de reacción en la superficie, efectiva y constante de velocidad de reacción.

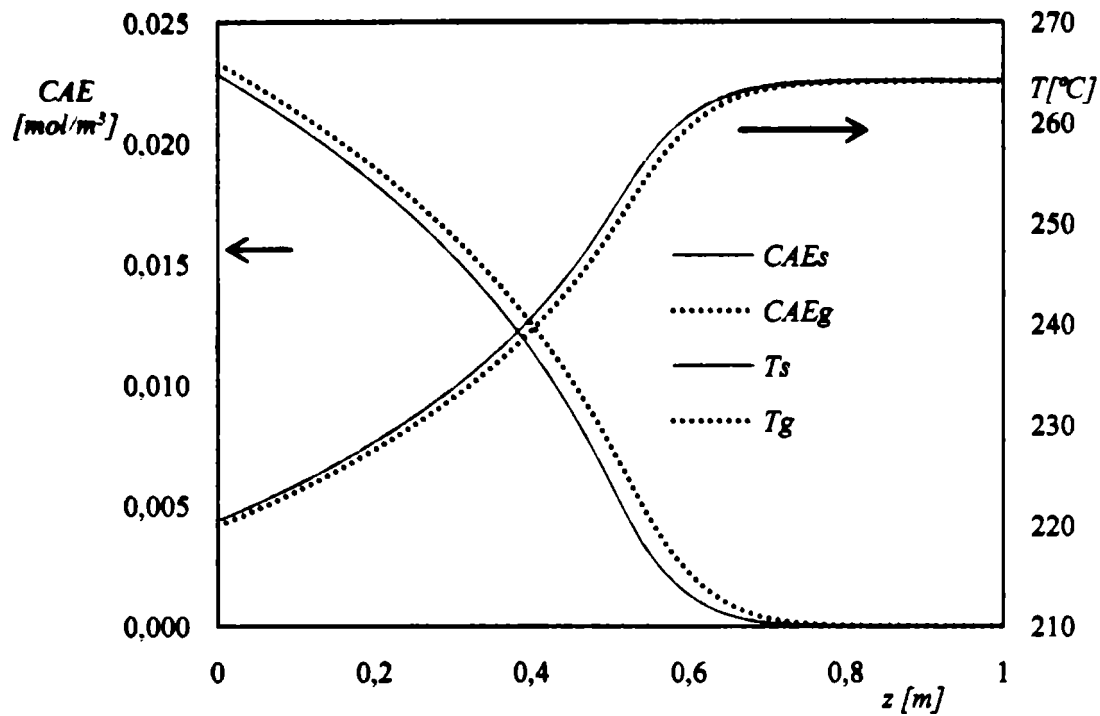
El coeficiente de transferencia de masa  $k_m$  toma valores entre 0,0495 m/s y 0,0575 m/s a lo largo de la posición axial, mientras que el coeficiente de transferencia de calor  $h$  toma valores en el rango 87,5 - 93,1 J/sm<sup>2</sup>K. Ambos coeficientes aumentan con la posición axial, fundamentalmente debido al aumento de la temperatura con dicha posición.

En la **Figura 4.8** se muestran los perfiles axiales de temperatura y concentración de acetato de etilo en las fases sólida y gaseosa. Los resultados muestran la existencia de resistencias a la transferencia de masa y calor en la capa de gas circundante a la superficie sólida.

Se observan diferencias máximas de temperatura entre el sólido y el gas de alrededor de 8 °C. Los perfiles de concentración también presentan diferencias máximas sólido-gas del orden del 15 % de diferencia relativa con respecto a la concentración de acetato de etilo media axial.

Finalmente, el valor de algunos parámetros y variables operativas en tres posiciones axiales son presentados en la **Tabla 4.5**.





**Figura 4.8.** Perfiles axiales de temperatura y concentración en la interfase sólido-gas y en el seno del gas.

**Tabla 4.5.** Resultados complementarios de la simulación del reactor monolítico para el caso base.

$z$ [m]	0	0,5	1
Conversión	0	0,44	0,998
Temperatura [°C]	220	239	264
Velocidad del gas [m/s]	5,64	5,92	6,27
Presión [Pa]	151985	150560	149064
Fracción molar COV	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Fracción molar CO <sub>2</sub>	0	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Factor de efectividad	0,999	0,996	0,101

#### 4.10. Análisis de la validez de las hipótesis simplificatorias del modelo matemático

A continuación se presenta un análisis de las hipótesis simplificatorias más relevantes: dispersión axial de calor y masa en la fase gas, transferencia de calor por el sólido en la dirección axial y resistencia interna a la transferencia de energía.

#### 4.10.1. Dispersión axial de calor y masa en la fase gas

Cybulski y Moulijn (1994) proporcionan criterios para analizar si pueden despreciarse los fenómenos de mezclado axial de calor y masa en el modelado de un reactor monolítico. La condición para que la dispersión de calor en la fase gas pueda despreciarse requiere que se cumpla que:

$$Pe_c = Re_g Pr_g > 50 \quad (4.34)$$

siendo:

$Pe_c$ : Número de Peclet de calor

$Re_g$ : Número de Reynolds en la fase gas

$Pr_g$ : Número de Prandtl en la fase gas

Para el “caso base”, se han calculado los valores de  $Pe_c$  que se muestran en la **Tabla 4.6**, para tres posiciones axiales.

**Tabla 4.6.** Valores calculados del número de  $Pe_c$ .

$z [m]$	0	0,5	1
$Re_g$	292	225	276
$Pr_g$	0,75	0,75	0,74
$Pe_c$	218	213	205

Los valores de  $Pe_c$  en el gas observados en la **Tabla 4.6** muestran que aun los valores más bajos, a la salida del reactor, son muy superiores al límite propuesto, por consiguiente esto indica que los efectos de mezclado axial de calor pueden despreciarse.

En lo que respecta al efecto de mezclado axial de masa, puede asumirse que es un fenómeno despreciable si se verifica que:

$$Pe_m = \frac{192}{Re_g Sc_g} \frac{L}{d} > 50 \quad (4.35)$$

siendo:

$L$ : Longitud del reactor [=] m

$Sc_g$ : Número de Schmidt en el gas

$Pe_m$ : Número de Peclet de masa

En la **Tabla 4.7** puede observarse la variación del número de Peclet de masa con la posición axial del reactor. Como se observa en dicha tabla, el efecto de mezclado axial de masa puede despreciarse en el modelado de este reactor monolítico.

**Tabla 4.7.** Valores calculados del número de  $Pe_m$ .

$z$ [m]	0	0,5	1
$Re_g$	292	285	220
$Sc_g$	1,18	1,19	1,20
$Pe_m$	450	459	470

#### 4.10.2. Transferencia de calor por el sólido en la dirección axial

Dado que la cordierita no es un buen conductor de calor, es poco probable que las diferencias de temperaturas producidas a lo largo del reactor conduzcan a una retroalimentación de calor por el sólido hacia la zona delantera del reactor. Según Cybulski y Moulijn (1994), el efecto de conducción axial de calor por el sólido es importante si el Peclet en el sólido es menor a 200.

El Peclet en la fase sólida se define como:

$$Pe_s = Re_g Pr_g \frac{k_{tg}}{k_{ts} + k_{tr}} \frac{L}{d} \frac{\epsilon}{(1-\epsilon)} \quad (4.36)$$

siendo:

$k_{tg}$ : Conductividad térmica del gas [=] W/m K

$k_{cs}$ : Conductividad térmica del sólido [=] W/m K

$k_{tr}$ : Conductividad asociada a la radiación dentro del canal [=] W/m K

$\varepsilon$ : Porosidad del sólido

Como valor de conductividad térmica del sólido para monolitos cerámicos se asume 1,5 W/m K. Para la determinación de la conductividad asociada a los efectos de la radiación dentro del canal, Groppi y colab. (1995) proponen su cálculo en función de la temperatura del sólido  $T_s$ , a través de:

$$k_{tr} = \frac{16}{3} \sigma \frac{d}{2} T_s^3 \Psi(\chi) \quad (4.37)$$

donde:  $\chi = \frac{L}{d}$

y  $\sigma$ : constante de Stefan-Boltzmann =  $2,729 \cdot 10^{-8}$  W/m<sup>2</sup> K<sup>4</sup>

siendo  $\Psi(\chi)$  una función de corrección definida según:

$$\Psi(\chi) = 1 + \frac{\chi^3}{4} - \frac{\chi^2 \sqrt{\chi^2 + 1}}{4} + \frac{\sqrt{\chi^2 + 1}}{8} - \frac{9}{8\chi} \ln(\chi + \sqrt{\chi^2 + 1}) \quad (4.38)$$

El efecto de transporte de calor por radiación dentro del canal es importante a altas temperaturas y fundamentalmente con monolitos metálicos. Haciendo los cálculos respectivos se comprueba que en este caso el efecto es despreciable.

Para el caso base estudiado, los números de Pe en el sólido dan valores entre 2025,0 y 2025,7 (muy superiores a 200) por lo que puede despreciarse el fenómeno de transporte axial de calor por el sólido.

#### 4.10.3. Resistencias internas a la transferencia de energía

Para estimar la importancia de las resistencias internas al transporte de energía se puede evaluar el número de Prater  $\beta$  (Fogler, 2001):

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s} = \frac{-\Delta H_R D_e C_{AEs}}{k_{te} T_s} \quad (4.39)$$

donde:

$\Delta T_{max}$ : diferencia de temperatura máxima dentro del *washcoat*.

$k_{te}$ : Conductividad térmica efectiva en el *washcoat* [=] W/m K

Realizados los cálculos para las distintas posiciones axiales se encontró que los gradientes máximos no superan los 0,1 °C, por lo que se supone válida la hipótesis de *washcoat* isotérmico.

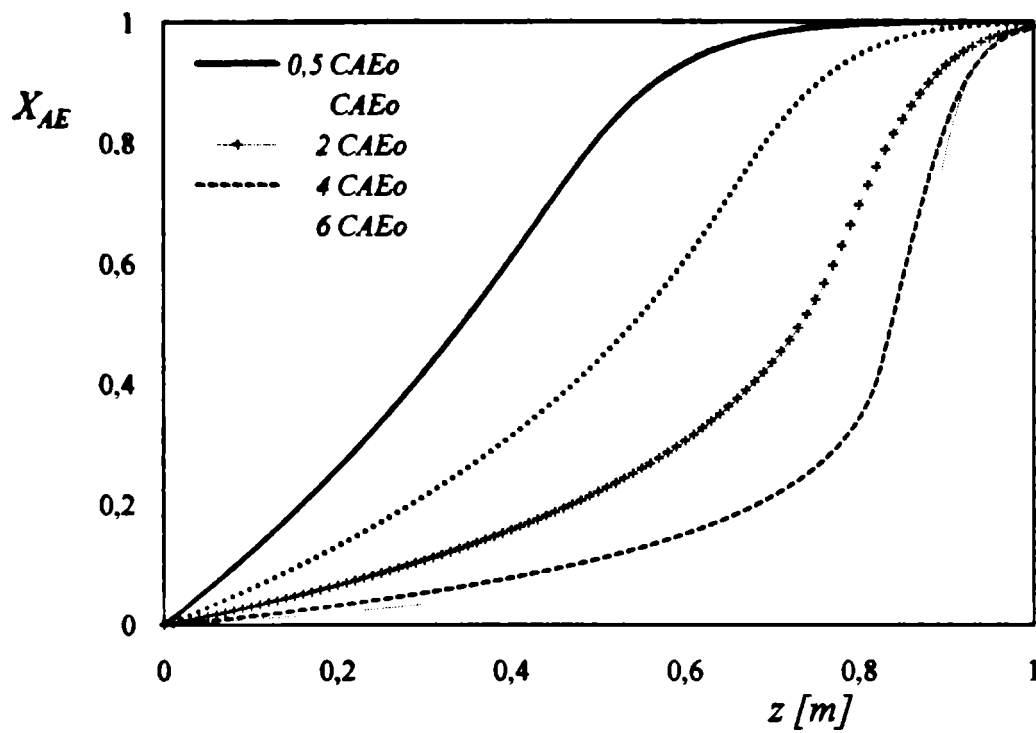
#### 4.11. Análisis de sensibilidad del reactor con variables operativas

Con el objetivo de evaluar el comportamiento del reactor frente a cambios en las variables de entrada al mismo, se han perturbado la temperatura de entrada al reactor, la composición de acetato de etilo de entrada y el caudal total de ingreso. Para cada variable se han impuesto desviaciones de los valores del “caso base” y se han contrastado con los resultados correspondientes a dicho caso.

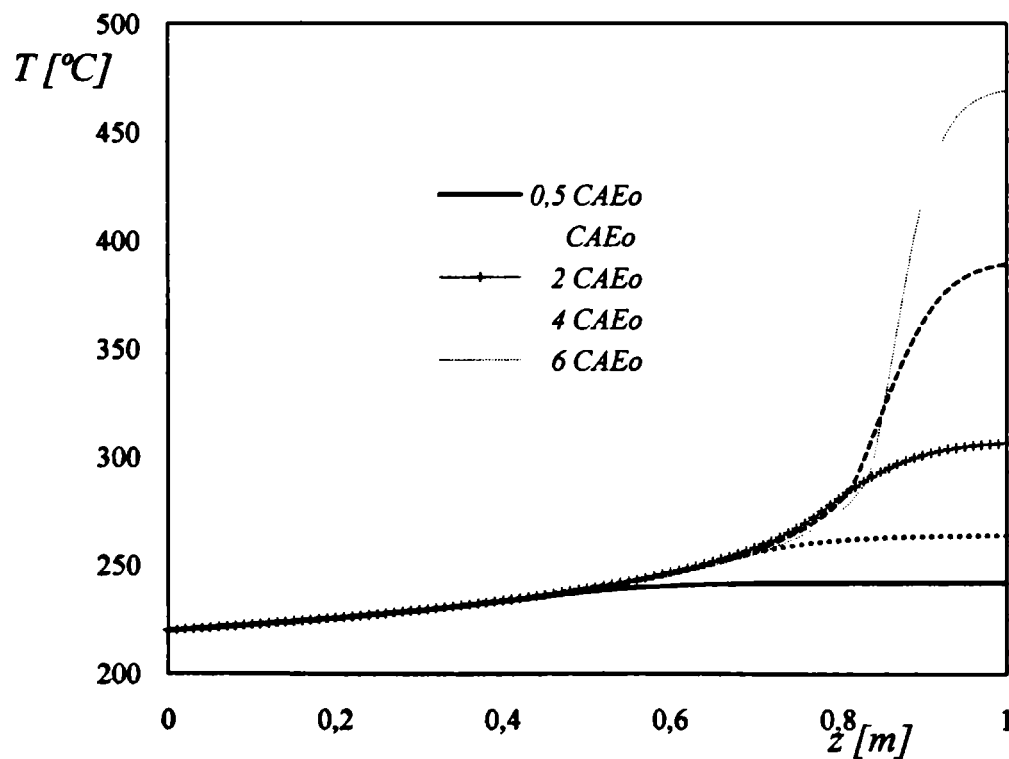
##### 4.11.1. Variación en la concentración de entrada

En la **Figura 4.9 y 4.10** se muestran los perfiles axiales de conversión de acetato de etilo y de temperatura de reacción respectivamente, para diferentes concentraciones de entrada de acetato de etilo. Uno de los perfiles corresponde al “caso base”, y los restantes a valores de 0,5 , 2, 4 y 6 veces el “caso base”.

A medida que la composición de entrada se incrementa el perfil de conversión sufre un cambio en su forma, indicando que el encendido de la reacción ocurre en una zona más alejada de la entrada, y además la pendiente de ascenso aumenta con el incremento de composición. La evolución de la temperatura del reactor se corresponde con la conversión mostrándose en la **Tabla 4.8** los valores de salida de temperatura y concentración, en ppm, para cada caso analizado.



**Figura 4.9.** Evaluación de la conversión para distintos valores de la concentración de entrada de acetato de etilo respecto del “caso base” ( $C_{AE}^0$ ).



**Figura 4.10.** Evaluación de la temperatura para distintos valores de la composición de entrada de acetato de etilo respecto del “caso base” ( $C_{AE}^0$ ).

Tabla 4.8. Temperatura y composición de salida del reactor.

	$0,5 C_{AE}^0$	$C_{AE}^0$	$2 C_{AE}^0$	$4 C_{AE}^0$	$6 C_{AE}^0$
Concentración final [ppm]	0,3	4	35	79	82
Temperatura [°C]	242	264	306	389	469

Una mayor cantidad de material combustible, produce un mayor aumento de temperatura, el cual se va haciendo más evidente a medida que se avanza en la posición axial.

#### 4.11.2. Variación en el caudal total de entrada

El efecto producido por la variación en el caudal total es claramente el que ocurre en cualquier equipo en el que un aumento de capacidad desmejora la performance del funcionamiento respecto de aquel para el que fue diseñado. Tal como se muestra en la Figura 4.11, un porcentaje 30 % menor de flujo puede ser manejado, con un equipo que estaría sobredimensionado pero que cumpliría con los objetivos de conversión requeridos; sin embargo con un 30 % más de caudal la conversión final sólo llega a valores de alrededor del 90 %.

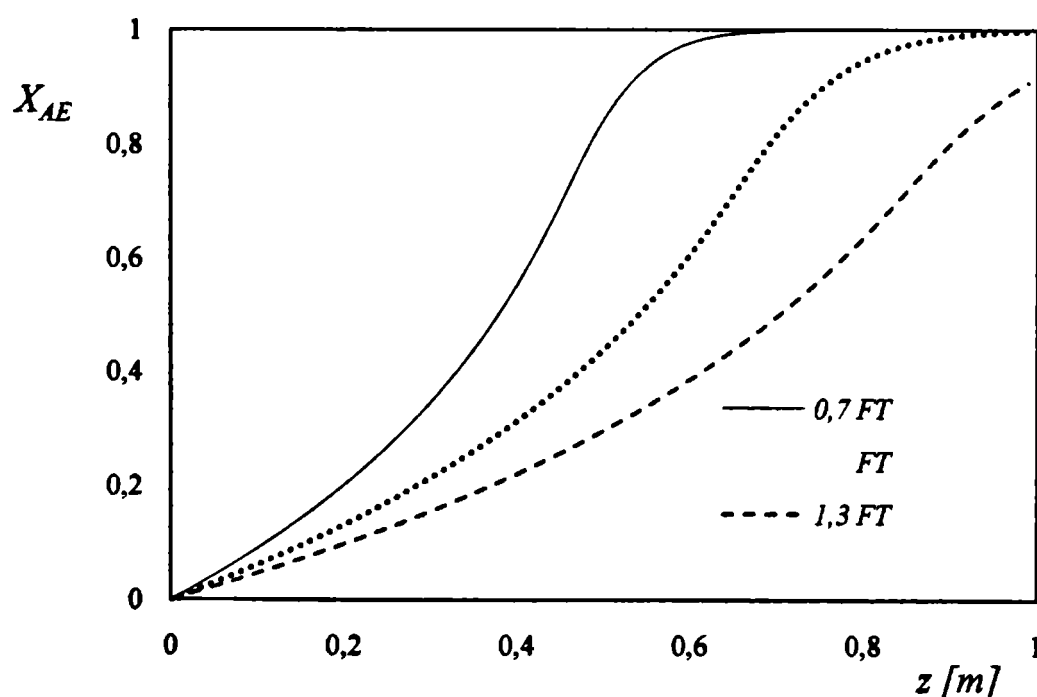


Figura 4.11. Evolución de la conversión para distintos caudales totales de entrada.

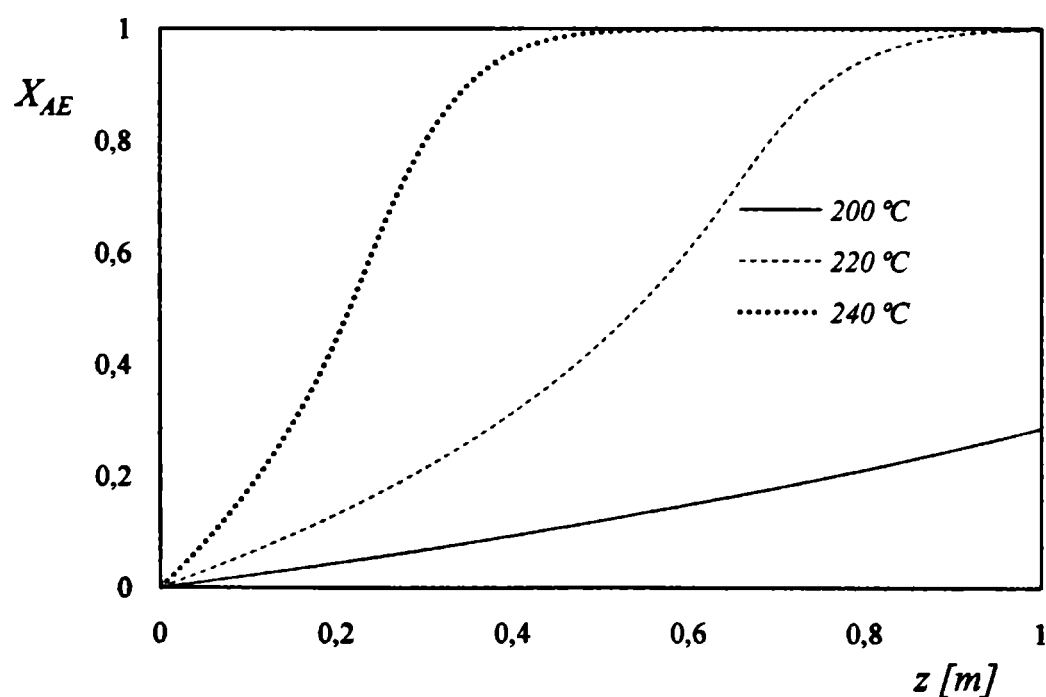
Es claro que las temperaturas finales, si las conversiones son cercanas a uno, no van a diferir demasiado para los tres caudales comparados. Tal como se observa en la **Tabla 4.9**, las temperaturas siguen el camino de las conversiones, a menor caudal mayor conversión y mayor temperatura.

**Tabla 4.9.** Temperatura y composición de salida del reactor.

	$0,7 F_T$	$F_T$	$1,3 F_T$
Concentración final [ppm]	0,009	4	161
Temperatura [°C]	264	264	260

#### 4.11.3. Variación en la temperatura de entrada

Se propone analizar una variación en  $\pm 20$  °C en la temperatura de entrada de la mezcla reactiva respecto de aquella del “caso base”. En la **Figura 4.12** se observa como una disminución en la temperatura de entrada retarda completamente la conversión, no alcanzando la longitud de este reactor para lograr la conversión buscada.



**Figura 4.12.** Perfil axial de conversión para diferentes temperaturas de entrada al reactor.

Los valores de temperatura mostrados en la **Tabla 4.10** evidencian que las temperaturas acompañan en su evolución a la conversión, culminando en temperaturas con un salto térmico similar al del “caso base”, para los casos en que se alcance conversión total.



Tabla 4.10. Temperatura y composición de salida del reactor.

	Temperatura de ingreso del reactor [°C]		
	200	220	240
Concentración final [ppm]	1372	4	0,003
Temperatura de salida [°C]	212	264	284

#### 4.12. Conclusiones

Se ha simulado el funcionamiento de un reactor monolítico para la eliminación catalítica de acetato de etilo en aire. Para tal fin se ha planteado un modelo matemático heterogéneo unidimensional, con flujo pistón. Se han considerado las resistencias internas a la transferencia de masa y las resistencias externas a la transferencia de masa y calor. Se utilizó la expresión cinética obtenida experimentalmente, para el catalizador Mn9Cu1. Utilizando resultados previos sobre la deposición de este catalizador sobre monolitos cerámicos con alúmina como soporte, y de los resultados de la presente simulación se han podido predecir las características relevantes del reactor, posibilidades de desempeño, condicionamientos operativos y toda la información que brinda el modelado, simulación y adecuación de los conceptos teóricos y experimentales a la aplicación de interés en este trabajo de tesis.

Los valores de condiciones operativas, fundamentalmente en lo que se refiere a caudal de aire a procesar y concentración de acetato de etilo, están fijados por la aplicación en estudio, tal como se mencionó en el **Capítulo 1**. Se ha considerado, a los fines del diseño del reactor, que sólo se alimentará el acetato de etilo, ya que tal como se concluyó en el **Capítulo 2**, se cuenta con la evidencia experimental de que el etanol será eliminado simultáneamente.

Se muestran distintas alternativas de diseño del reactor, con diferentes grados de sobredimensionamiento y diferentes temperaturas de entrada. Estos diseños fueron seleccionados de modo de garantizar que la concentración de salida del COV a eliminar no supere los valores permitidos por las reglamentaciones vigentes (20 ppm) y considerando un valor razonable para la pérdida de carga máxima de 10 % respecto de la presión de entrada. En todos los casos analizados, la pérdida de carga no ha superado el 3 %, respecto de la presión de ingreso, resultando de esta manera no ser una variable limitante del diseño.

También se ha analizado la importancia de tener en cuenta en el modelo las resistencias internas a la transferencia de masa, y las resistencias externas a la transferencia de masa y calor. El factor de efectividad muestra bajos valores en la zona de salida del reactor, indicando la importancia de la resistencia interna a la transferencia de masa en la zona de alta conversión.

Se han analizado las diferentes hipótesis asumidas en el planteo del modelo matemático (conducción axial de calor por la matriz sólida, efecto de la dispersión axial de calor y masa en la fase gas, resistencia interna a la transferencia de calor en el catalizador). En las verificaciones realizadas pudo comprobarse que las hipótesis simplificadoras fueron válidas.

Se ha realizado un análisis del efecto que, sobre la performance del reactor, producen ciertos cambios en las variables de entrada al reactor (temperatura, caudal y composición). Es evidente que los cambios en la composición inicial, en el sentido de concentrar el efluente a tratar, aumenta considerablemente la temperatura de salida al reactor, hecho que permitiría un mayor aprovechamiento de la energía producida al tratar esta mezcla. Este elemento se tendrá en cuenta en el análisis integrado presentado en el capítulo siguiente.

## Capítulo 5

### Sistemas de eliminación catalítica con recuperación de calor

Se analiza un sistema integrado reactor monolítico-intercambiador de calor, con la incorporación de un quemador intermedio. Se presentan los modelos matemáticos del intercambiador de calor seleccionado y del quemador necesario para la operación y se acoplan dichos modelos al del reactor presentado en el **Capítulo 4**, con las cinéticas para la eliminación de acetato de etilo obtenidas en el **Capítulo 3**. Finalmente se analizan las ventajas tecnológicas del uso de preconcentradores volumétricos.

#### 5.1. Introducción

Para estudiar la posibilidad de trabajo autotérmico del reactor considerado en el **Capítulo 4** se propone un sistema de eliminación por combustión catalítica, el cual está compuesto por un intercambiador de calor gas/gas, el reactor catalítico y un calentador para el cual se propone el uso de un quemador de gas natural (Lewandowski, 2000). El esquema propuesto se muestra en la **Figura 5.1**.

La corriente gaseosa efluente de las máquinas impresoras de envases, que contiene el COV a tratar, normalmente posee una temperatura de alrededor de 40 °C y una sobrepresión atmosférica (aproximadamente 1,5 – 1,7 atm absolutas). Esta corriente es precalentada en un intercambiador de calor (intercambiador recuperativo, IC), haciendo uso de la energía térmica obtenida en la reacción de combustión. La corriente precalentada debe ingresar luego al reactor catalítico a una temperatura tal que permita obtener la concentración de COV especificada a la salida; si ocurriera que la corriente que sale del intercambiador de calor no alcanza dicha temperatura, ésta puede ser elevada mezclándola con una corriente caliente proveniente del quemador de gas natural (Q).

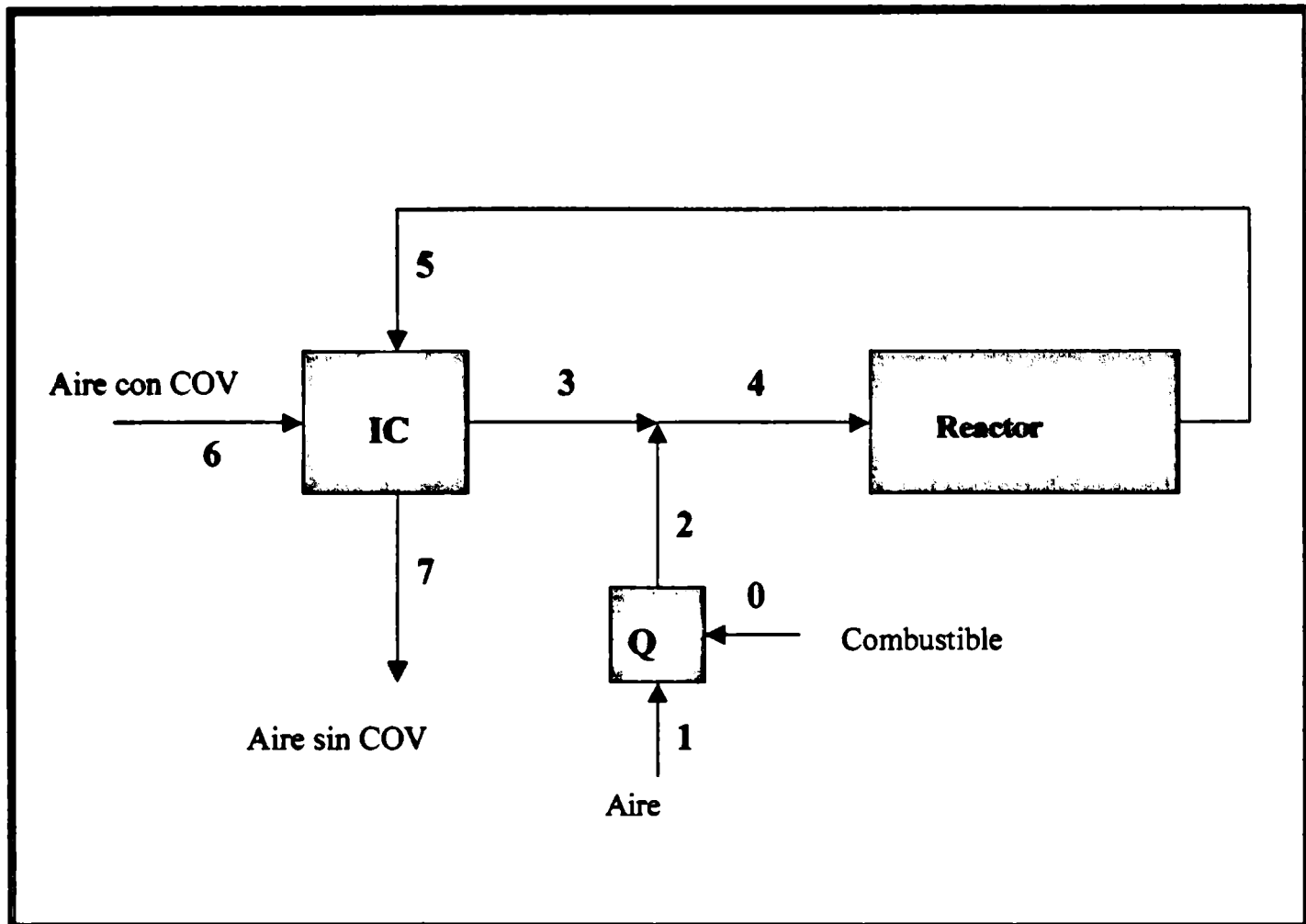


Figura 5.1. Diagrama de flujo de la planta de eliminación catalítica de COVs.

En el reactor catalítico adiabático, la combustión de acetato de etilo incrementa la carga energética de la corriente, la cual sale con mayor temperatura y es enfriada en el intercambiador de calor. De esta manera, no sólo se recupera energía sino que se libera a la atmósfera una corriente a una temperatura que no resulta agresiva para el Medio Ambiente. Dicha expulsión se ejecuta a través de una chimenea diseñada adecuadamente para evitar que debido al intercambio indirecto de calor sensible con el Medio Ambiente circundante, el efluente alcance una temperatura inferior a la del punto de rocío del agua (a la presión de expulsión) y se lleve a cabo así una indeseada condensación.

Si la corriente gaseosa precalentada no alcanza la temperatura necesaria de reacción será necesario el uso del aporte de calor proveniente del quemador. Pero aun cuando esto no fuera necesario, el quemador es indispensable en la puesta en marcha del sistema y en el control del proceso frente a variaciones de las condiciones operativas.

La opción mayoritariamente utilizada para el quemador es la combustión del gas natural. El gas natural tiene una composición de metano en un noventa por ciento,

aproximadamente, y en menor proporción, gases como etano, propano, butano, pentano, y pequeñas proporciones de gases inertes.

El gas natural cuenta con muchas ventajas, entre ellas el precio altamente competitivo con el que se presenta en el mercado, la posibilidad de una combustión mucho más completa que el resto de los hidrocarburos, gracias a su estructura molecular simple, y no requiere mayores tratamientos para su utilización; el equipamiento necesario para trabajar con el mismo es de un mantenimiento fácil y económico. La posible desventaja de la presencia del ácido sulfhídrico agregado al gas natural para odorizarlo, recaería en la vida útil del catalizador si no fuera tioresistente. Las pruebas de envenenamiento del catalizador utilizado están siendo desarrolladas, pero en caso de ser necesario separar este compuesto con azufre se debería incorporar un filtro previo al ingreso al quemador.

## **5.2. Alternativas para la recuperación de calor**

Como se ha indicado en la **Figura 5.1** el sistema de recuperación de calor consiste en un intercambiador de calor gas-gas. Hay varias alternativas para este tipo de intercambiadores, particularmente desarrollados para la recuperación de calor en diferentes sistemas donde se llevan a cabo combustiones, catalíticas o no. La principal división entre los diferentes tipos de intercambiadores se puede realizar entre los denominados recuperativos y los regenerativos (Hewitt y colab., 1994; Klein y Eigenberger, 2001; Shah y Sekulic, 2003). Los intercambiadores regenerativos pueden conducir a una mayor eficiencia térmica que los recuperativos, pero poseen mayores problemas operativos y, en determinados momentos de la operación, ponen en contacto la corriente a tratar con el efluente, luego de ser tratado, situación que no se presenta en los sistemas recuperativos por la existencia de una superficie de intercambio térmico.

En función del tipo de corriente a tratar y requerimientos finales de la misma, se deberían elegir las alternativas que conduzcan al menor costo, pero no hay reglas definitivas para realizar esta elección. Con relación al tipo de intercambiador es necesario limitar el estudio por las diversas opciones existentes. Se retendrá solamente la posibilidad de considerar intercambiadores de tipo recuperativo.

En base a las características de las corrientes a tratar y mediante un análisis de eficiencias disponibles en algunas variantes más comunes de intercambiadores de coraza y

tubo y de intercambiadores de flujo cruzado, se decide estudiar el intercambiador tipo compacto con superficies extendidas (*plate-fin heat exchanger*), con flujo cruzado y sin contacto entre los fluidos de intercambio (Hewitt y colab., 1994; Ogulata y colab., 1999; Picón-Nuñez y colab., 1999).

Para elegir el tipo de intercambiador mencionado, se tuvieron en cuenta las siguientes características del proceso en estudio:

- 1- Tanto la corriente fría como la caliente son, esencialmente la misma corriente, con una diferencia de temperatura generada gracias al aporte calórico del quemador y al salto adiabático producido en el reactor. Las diferencias en composición debido a la conversión de reactivos en productos dentro del reactor, no son sustanciales para el análisis térmico en cuestión por trabajar con altas diluciones en aire.
- 2- Tanto la corriente fría como la caliente son gaseosas, por lo que es de esperar que los coeficientes peliculares de transferencia de calor sean bajos.
- 3- Los caudales máscicos de ambas corrientes a tratar son muy similares, y si no hay agregado de combustible en el quemador, serán idénticos.
- 4- Los caudales a tratar son elevados, por lo que la pérdida de carga será un factor importante a tener en cuenta.

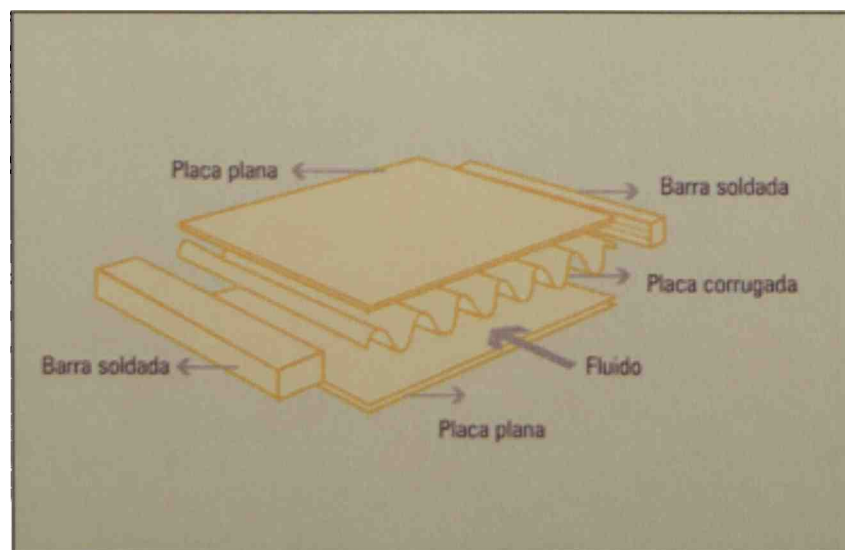
En lo que respecta a las características de diseño del equipo (materiales, formas de las partes constituyentes, etc.), de acuerdo a las condiciones operativas requeridas se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- 1- La presión de operación es baja, por lo que los espesores a emplear deberán sólo satisfacer la rigidez estructural necesaria.
- 2- Las temperaturas de operación son elevadas, principalmente la de la corriente gaseosa que egresa del reactor, por lo que los materiales constitutivos deberán ser termo-resistentes.

- 3- Las corrientes a tratar no presentan problemas de corrosión, por lo que será posible emplear materiales de bajo costo, como acero al carbono.
- 4- Las corrientes a tratar no exhiben riesgo de toxicidad importante, por lo que si bien hay que evitar fugas, los sellos del equipo no tendrán que ser sobredimensionados de acuerdo a factores de seguridad muy elevados.
- 5- La resistencia de ensuciamiento puede ser despreciada, ya que según las normas *TEMA* (Kern, 1999), el coeficiente de ensuciamiento del aire es bajo. Además, al ser los coeficientes peliculares de transferencia de calor bajos, las resistencias a la transferencia de calor en ambas corrientes gaseosas son mucho mayores que la eventual resistencia por ensuciamiento.

### 5.3. Descripción del intercambiador de calor de superficies extendidas con flujo cruzado

El intercambiador de tipo compacto con superficies extendidas, con flujo cruzado y sin contacto entre los fluidos de intercambio consiste de un conjunto de placas planas, entre las cuales se colocan placas corrugadas, que constituyen una superficie o superficies extendidas, como se muestra en la **Figura 5.2**.



**Figura 5.2.** Elementos constituyentes de un intercambiador de flujo cruzado.

Ambos tipos de placas están soldadas, constituyendo el intercambiador un bloque único. De esta forma, se alcanza un área de transferencia por unidad de volumen de equipo elevada, gracias a las superficies extendidas. Los espacios entre placas permiten el paso de fluido en forma alternada en cada uno de los sentidos de flujo, constituyendo el flujo cruzado, como se aprecia en la Figura 5.3.

Originalmente fueron desarrollados para sistemas que requerían bajo peso y volumen, construyéndose en aluminio, lo que representa una limitación en la temperatura posible de trabajo. Posteriormente, se construyeron en diferentes tipos de aceros, lo que les permite trabajar hasta temperaturas de 800 °C. No son adecuados para sistemas a altas presiones o con fluidos que tiendan a generar un ensuciamiento importante (Hewitt y colab., 1994).

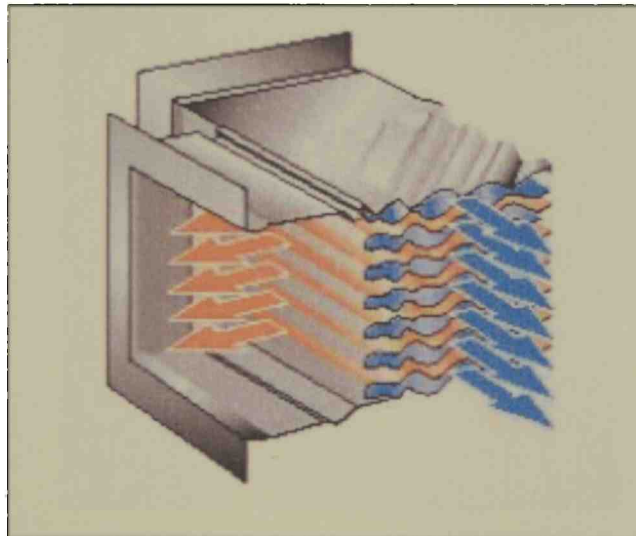


Figura 5.3. Esquema de flujo cruzado.

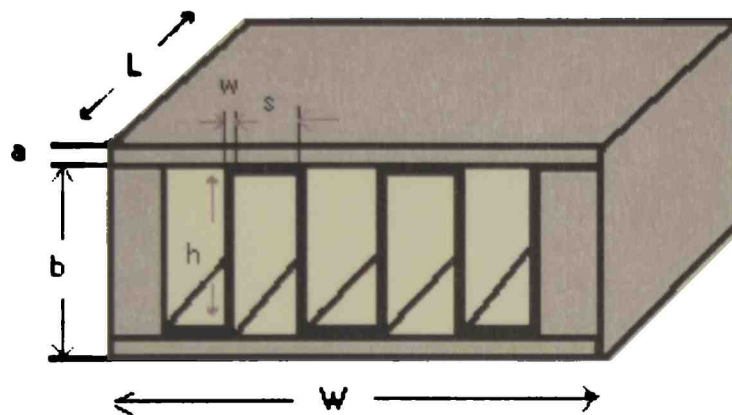
#### 5.4. Modelado matemático del intercambiador de calor

Existen numerosas alternativas de superficies extendidas, tanto por la forma que tiene la sección transversal de los canales que se forman, como por la posibilidad de generar canales alternados en la dirección de flujo o superficies con protuberancias a efectos de incrementar la turbulencia (Shah y Mueller, 1985). Sin embargo, los más utilizados son los que emplean canales rectangulares.

En la Figura 5.4 se presentan las características geométricas del sistema. En este caso los fluidos se identifican como "1" y "2". En general se plantea esta diferencia para permitir la selección de características geométricas diferentes para las corrientes fría y caliente. En



consecuencia, al agregar un 1 a una letra se refiere a la corriente "1", al agregar un 2 a la corriente "2" y al agregar un 12 a valores comunes a ambas corrientes. En este caso, dada la similitud de las corrientes se empleará la misma geometría para ambas.



**Figura 5.4.** Características geométricas del intercambiador de calor de superficies extendidas.

El procedimiento de diseño está basado en la metodología presentada en Hewitt y colab. (1994). Para el diseño se deben especificar las siguientes variables y propiedades:

$H_{12}$ : Altura del equipo [=] m

$W_1$ : Ancho del equipo para la corriente 1 y profundidad del equipo para la corriente 2 [=] m

$L_2$ : Ancho del equipo para la corriente 2 y profundidad del equipo para la corriente 1 [=] m

$b_1$ : Altura de una fila de la corriente 1. Incluye los espesores de la placa plana y la placa corrugada [=] m

$b_2$ : Altura de una fila de la corriente 2. Incluye los espesores de la placa plana y la placa corrugada [=] m

$h_{12}$ : Alto de cada canal para las corrientes 1 y 2 [=] m

$s_{12}$ : Ancho de cada canal para las corrientes 1 y 2 [=] m

$a_{12}$ : Espesor de las placas planas [=] m

$w_{12}$ : Espesor de las placas corrugadas [=] m

$k_{p12}$ : Conductividad del material de las placas planas [=] J/m s °C

$k_{f12}$ : Conductividad del material de las placas corrugadas [=] J/m s °C

Una de las principales características es el número de filas que atraviesa cada fluido, que se denominarán  $NF_1$  y  $NF_2$ . Si bien el diseño comprende tanto las características de los canales como las dimensiones de todo el equipo, el procedimiento para definir una geometría completa consiste en fijar las características de los canales y luego alcanzar una geometría satisfactoria modificando las dimensiones generales del equipo ( $H_{12}$ ,  $W_1$  y  $L_2$ ). Dado que el número de canales por fila y el número de filas,  $NF_1$  y  $NF_2$ , para cualquier fluido, deben ser enteros, se proponen valores aproximados de  $H_{12}$ ,  $W_1$  y  $L_2$  y luego se ajustan de tal forma de llegar a un número entero en canales por fila y en filas para cada fluido.

Como los caudales máxicos de las corrientes a tratar son similares, se propondrá la misma área de flujo de cada canal para cada corriente, entonces se utilizará:

$$h_{12} = h_i \quad (5.1)$$

$$s_{12} = s \quad (5.2)$$

Además, los espesores de las placas planas y las corrugadas a emplear para cada corriente también serán los mismos:

$$a_{12} = a \quad (5.3)$$

$$w_{12} = w \quad (5.4)$$

$$b_1 = b_2 = b \quad (5.5)$$

Para el cálculo de parámetros geométricos se utilizan las siguientes expresiones matemáticas:

- *Diámetro hidráulico:*

$$D_h = 4 \frac{h_i s}{2(h_i + s)} \quad (5.6)$$

- *Área de flujo total de cada corriente:*

$$S_1 = \frac{H}{2b} \frac{W}{(w+s)} h_i s \quad (5.7)$$

$$S_2 = \frac{H}{2b} \frac{L}{(w+s)} h_i s \quad (5.8)$$

- *Área superficial de intercambio total de cada corriente:*

$$A_1 = 2(hi + s)L \frac{W}{(w+s)} \frac{H}{2b} \quad (5.9)$$

$$A_2 = 2(hi + s)W \frac{L}{(w+s)} \frac{H}{2b} \quad (5.10)$$

Como  $A_1$  y  $A_2$  son iguales, se tomará una sola variable denominada  $A$ , igual a:

$$A = 2(hi + s) \frac{WL}{(w+s)} \frac{H}{2b} \quad (5.11)$$

- *Área de superficie extendida total de cada corriente:*

$$A_{f1} = 2hi L \frac{W}{(w+s)} \frac{H}{2b} \quad (5.12)$$

$$A_{f2} = 2hi W \frac{L}{(w+s)} \frac{H}{2b} \quad (5.13)$$

Como  $A_{f1}$  y  $A_{f2}$  son iguales, se tomará una sola variable denominada  $A_f$ , igual a:

$$A_f = 2hi \frac{WL}{(w+s)} \frac{H}{2b} \quad (5.14)$$

- *Área superficial de placa total:*

$$A_p = 2WL \frac{H}{2b} \quad (5.15)$$

- *Relación: Área de flujo/ Área frontal del equipo para cada corriente:*

$$\sigma_1 = \frac{S_1}{WH} \quad (5.16)$$

$$\sigma_2 = \frac{S_2}{WH} \quad (5.17)$$

Para el cálculo de parámetros térmicos requeridos, se utilizarán las siguientes expresiones:

- *Área superficial de intercambio efectiva de cada corriente:*

$$A'_1 = \eta_{f1} A_f + (A - A_f) \quad (5.18)$$

$$A'_2 = \eta_{f2} A_f + (A - A_f) \quad (5.19)$$

- *Eficiencia de la superficie extendida de cada corriente:*

$$\eta_{f1} = \frac{\tanh\left(\frac{hl}{2} \sqrt{\frac{2h_{p1}}{k_f w}}\right)}{\left(\frac{hl}{2} \sqrt{\frac{2h_{p1}}{k_f w}}\right)} \quad (5.20)$$

$$\eta_{f2} = \frac{\tanh\left(\frac{hl}{2} \sqrt{\frac{2h_{p2}}{k_f w}}\right)}{\left(\frac{hl}{2} \sqrt{\frac{2h_{p2}}{k_f w}}\right)} \quad (5.21)$$

- *Coefficientes peliculares de transferencia de calor efectivos (despreciando los coeficientes de ensuciamiento) de cada corriente:*

$$h_{f1} = \frac{A'_1}{A_p} h_{p1} \quad (5.22)$$

$$h_{f2} = \frac{A'_2}{A_p} h_{p2} \quad (5.23)$$

- *Coefficiente global de transferencia de calor U:*

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{f1}} + \frac{a}{k_p} + \frac{1}{h_{f2}} \quad (5.24)$$

siendo:

$h_{p1}$ : Coeficiente pelicular de transferencia de calor de la corriente 1 [=] J/m<sup>2</sup>s K

$h_{p2}$ : Coeficiente pelicular de transferencia de calor de la corriente 2 [=] J/m<sup>2</sup>s K

$k_f$ : Conductividad térmica del material de las placas corrugadas [=] J/m s K

$k_p$ : Conductividad térmica del material de las placas planas [=] J/m s K

Para el diseño térmico del intercambiador de calor se hace uso del *Método de la Eficiencia y Número de Unidades de Transferencia ( $\epsilon$ -NTU)*, para el cual se determina la eficiencia requerida  $\epsilon_{req}$  definida de la siguiente manera:

$$\epsilon_{req} = \frac{T_f^s - T_f^e}{T_c^e - T_f^e} = \frac{T_f^s - T_f^e}{T_c^s + \Delta T_{reactor} + \Delta T_{mezcla} - T_f^e} \quad (5.25)$$

Los superíndices “e” y “s” indican “entrada” y “salida” respectivamente. Los subíndices “c” y “f” indican “corriente caliente” y “corriente fría” respectivamente.  $\Delta T_{reactor}$  y  $\Delta T_{mezcla}$  es el aumento de temperatura producido por el reactor y por la mezcla con aire caliente proveniente del quemador. Para este tipo de intercambiador, la eficiencia disponible  $\epsilon_{disp}$  se puede calcular a través de la siguiente expresión (Mills, 1995):

$$\epsilon_{disp} = 1 - \exp\left(\frac{NTU^{0,22}}{R'} [\exp(-R' NTU^{0,78}) - 1]\right) \quad (5.26)$$

con:

$$NTU = \frac{UA_p}{Fm_f C_{pf}} \quad (5.27)$$

$$R' = \frac{Fm_f C_{pf}}{Fm_c C_{pc}} \quad (5.28)$$

siendo:

$F_{mc}$ : Flujo másico de la corriente caliente [=] Kg/s

$F_{mf}$ : Flujo másico de la corriente fría [=] Kg/s

$C_{pc}$ : Capacidad calorífica de la corriente caliente [=] J/mol K

$C_{pf}$ : Capacidad calorífica de la corriente fría [=] J/mol K

Para que el diseño térmico sea efectivo, se debe cumplir que:

$$\epsilon_{disp} > \epsilon_{req} \quad (5.29)$$

$$\epsilon_{req} \leq 0,95 \epsilon_{max} \quad (5.30)$$

donde  $\epsilon_{max}$  se evalúa haciendo  $NTU \rightarrow \infty$ .

Para el cálculo de los parámetros hidráulicos se utilizan las siguientes expresiones matemáticas:

- *Pérdida de carga total en cada corriente:*

$$\Delta P_i = \Delta P_{ei} + \Delta P_{fi} + \Delta P_{si} \quad (5.31)$$

siendo:

$\Delta P_{ei}$ : Pérdida de carga por compresión brusca en la entrada a los canales de cada corriente [=] Pa

$\Delta P_{si}$ : Pérdida de carga por expansión brusca en la salida de los canales de cada corriente [=] Pa

$\Delta P_{fi}$ : Pérdida de carga por fricción en los tramos de cada canal de cada corriente [=] Pa

- *Velocidad lineal del gas en cada corriente:*

$$v_i = \frac{Fm_i}{\rho_i S_i} \quad (5.32)$$

- *Número de Reynolds para cada corriente:*

$$Re_i = \frac{v_i \rho_i D_h}{\mu_i} \quad (5.33)$$

- *Pérdida de carga por fricción en los tramos de cada canal de cada corriente:*

$$\Delta P_{f1} = \frac{v_1^2 \rho_1}{2} 4f_1 \frac{L}{D_h} \quad (5.34)$$

$$\Delta P_{f2} = \frac{v_2^2 \rho_2}{2} 4f_2 \frac{L}{D_h} \quad (5.35)$$

- *Pérdida de carga por compresión brusca en la entrada a los canales de cada corriente:*

$$\Delta P_{ei} = \frac{v_i^2 \rho_i}{2} Ke_i \quad (5.36)$$

- Pérdida de carga por expansión brusca en la salida de los canales de cada corriente:

$$\Delta P_{si} = \frac{v_i^2 \rho_i}{2} K_{S_i} \quad (5.37)$$

siendo:

$\rho_i$ : Densidad media de cada corriente [=] Kg/m<sup>3</sup>

$\mu_i$ : Viscosidad media de cada corriente [=] Kg/m s

$D_h$  : Diámetro hidráulico del canal [=] m

Las siguientes expresiones complementarias son requeridas para completar el cálculo de parámetros de diseño térmico e hidráulico:

- Factor de fricción de cada corriente (Mills, 1995):

$$\text{Para } Re_i < 2100 \quad f_i = \frac{f_{LF}}{Re_i} \quad (5.38)$$

$$f_{LF} = 12,5Eb^4 - 33,83Eb^3 + 46,03Eb^2 - 32,53Eb + 24 \quad (5.39)$$

siendo:  $Eb = \frac{s}{h}$

Por otra parte, de acuerdo a Shah y Sekulic (2003):

Para  $2100 < Re_i < 4000$

$$f_i = 0,0054 + 2,3 \cdot 10^{-8} Re_i^{3/2} \quad (5.40)$$

$Re_i > 4000$

$$f_i = 0,00128 + 0,1143 Re_i^{-1/3,21542} \quad (5.41)$$

- *Factor de compresión brusca de cada corriente:*

Para  $Re_i < 2100$

$$Ke_i = -0,119\sigma_i^3 - 0,199\sigma_i^2 - 0,082\sigma_i + 1,1994 \quad (5.42)$$

Para  $Re_i > 2100$

$$Ke_i = -0,4946\sigma_i^3 + 0,2627\sigma_i^2 - 0,2168\sigma_i + 0,551 \quad (5.43)$$

- *Factor de expansión brusca de cada corriente:*

Para  $Re_i < 2100$

$$Ks_i = 0,116\sigma_i^3 + 0,764\sigma_i^2 - 2,681\sigma_i + 1 \quad (5.44)$$

Para  $Re_i > 2100$

$$Ks_i = -0,031\sigma_i^3 + 1,138\sigma_i^2 - 2,207\sigma_i + 0,999 \quad (5.45)$$

- *Coeficiente pelicular de transferencia de calor para cada corriente:*

Para  $Re_i < 2100$

$$Nu_{Li} = 6,015Eb^4 - 19,019Eb^3 + 25,196Eb^2 - 16,819Eb + 8,235 \quad (5.46)$$

Las ecuaciones 5.39, 5.42, 5.43, 5.44, 5.45 y 5.46 fueron ajustadas por Campesi (2005) a partir de las gráficas presentadas por Hewitt y colab. (1994).

Según Shah y Sekulic (2003):

Para  $2100 < Re_i < 8000$

$$Nu_i = \varphi_i Nu_{Li} + (1 - \varphi_i) Nu_{Ti} \quad (5.47)$$



con:

$$\varphi_i = 1,33 - \frac{Re_i}{6000} \quad (5.48)$$

Para  $Re_i > 8000$

$$Nu_{Ti} = \frac{\frac{f_i}{2}(Re_i - 1000)Pr_i}{1 + 12,7\left(\frac{f_i}{2}\right)^{0,5}(Pr_i^{2/3} - 1)} \quad (5.49)$$

con:

$$Nu_i = \frac{h_{pi}D_h}{k_i} \quad (5.50)$$

$$Pr_i = \frac{c_{pi}\mu_i}{k_i} \quad (5.51)$$

siendo:

$f_i$ : Factor de fricción.

$Nu_{Li}$ : Número de Nusselt para la región laminar para cada corriente.

$Nu_{Hi}$ : Número de Nusselt para la región intermedia para cada corriente.

$Nu_{Ti}$ : Número de Nusselt para la región turbulenta para cada corriente.

$Pr_i$ : Número de Prandtl para cada corriente.

### 5.5. Modelo matemático del quemador

El objetivo del empleo del quemador en el diseño de la planta radica en aportar energía complementaria para: completar el precalentamiento del fluido ingresante al reactor, si fuera necesario, controlar el proceso frente a variaciones en las condiciones operativas y lograr el encendido de las reacciones catalíticas de eliminación de COVs en la puesta en marcha de la planta.

En el cálculo del quemador de combustible adicional se consideran sólo las expresiones de balance de masa y energía macroscópicas necesarias para obtener las características de la corriente que se inyecta a la alimentación al reactor.

Se empleará gas natural como combustible, por lo que la reacción de combustión que se desarrolla en el interior del quemador es, asumiendo que el gas natural está compuesto sólo por metano y que la combustión procede en forma perfecta y completa:



No se consideran pérdidas del quemador hacia el exterior, por lo que toda la energía generada en la combustión será absorbida por los gases de egreso de dicho equipo. Por lo anterior, los gases emitidos prácticamente alcanzarán la temperatura adiabática de llama. Se considerará un exceso de aire del 10 % respecto del estequiométrico para los cálculos.

Considerando entonces conversión completa ( $x_{\text{CH}_4} = 1$ ), los balances en el quemador, con la numeración de corrientes mostradas en la Figura 5.5 son:

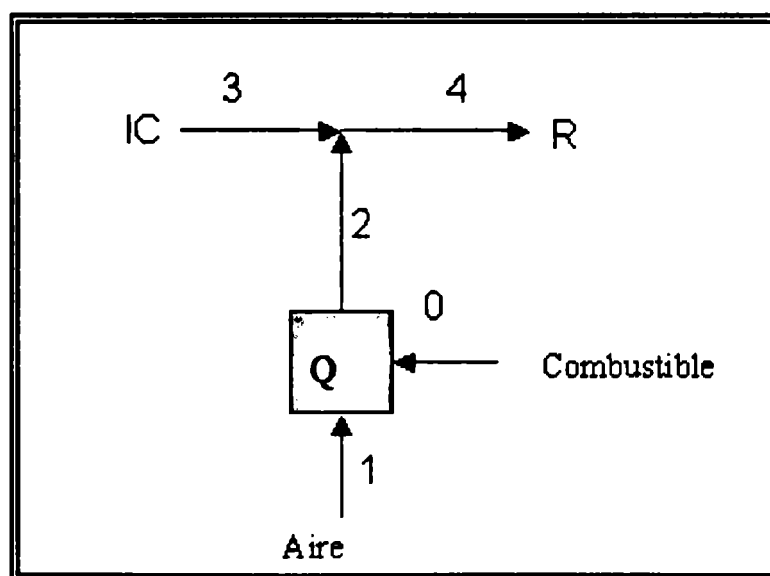


Figura 5.5. Esquema de ingreso - egreso de corrientes del quemador.

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 2F_{\text{CH}_4}^0 \quad (5.53)$$

$$F_{\text{N}_2}^2 = F_{\text{N}_2}^1 \quad (5.54)$$

$$F_{\text{O}_2}^2 = F_{\text{O}_2}^1 - 2F_{\text{CH}_4}^0 \quad (5.55)$$

$$F_{\text{CO}_2}^2 = F_{\text{CH}_4}^0 \quad (5.56)$$

$$F_T^0 H^0 + F_T^1 H^1 - F_T^2 H^2 - \Delta H_c F_{CH_4}^0 = 0 \quad (5.57)$$

siendo:

$F_i^n$ : Flujo molar de la especie "i" en la corriente "n" =  $y_i^n F^n$  [=] mol/s

$y_i^n$ : Fracción molar del componente "i" en la corriente "n".

$\Delta H_c$ : Calor de combustión [=] J/mol

$H^n$ : Entalpía específica (por unidad molar) de la corriente "n" [=] J/mol

Tomando la temperatura de la corriente "0", (la cual es igual a la de la corriente "1") como referencia para la evaluación de las entalpías específicas, se anulan los términos de estas corrientes y se puede establecer una ecuación no lineal (ya que las capacidades caloríficas son funciones de la temperatura) para resolver numéricamente:

$$T^2 = T^0 - \frac{\Delta H_c F_{CH_4}^0}{\sum C_{p_i}^2 F_i^2} \quad (5.58)$$

siendo:

$T$ : Temperatura [=] K

$C_{p_i}^n$ : Capacidad calorífica media de la especie "i" en la corriente "n" a la temperatura de la corriente "n" [=] J/mol K

## 5.6. Balances de masa y energía en el mezclador

Los gases que egresan del quemador elevan la entalpía de la corriente gaseosa de COVs que abandona el intercambiador de calor mediante el contacto directo con los mismos en un punto mezcla.

Las ecuaciones correspondientes a los balances de masa y energía en el punto de mezcla son los siguientes (ver Figura 5.5):

$$F_{AE}^4 = F_{AE}^3 \quad (5.59)$$

$$F_{N_2}^4 = F_{N_2}^2 + F_{N_2}^3 \quad (5.60)$$

$$F_{O_2}^4 = F_{O_2}^2 + F_{O_2}^3 \quad (5.61)$$

$$F_{CO_2}^4 = F_{CO_2}^2 \quad (5.62)$$

$$F_{H_2O}^4 = F_{H_2O}^2 \quad (5.63)$$

$$F_T^3 H^3 + F_T^2 H^2 = F_T^4 H^4 \quad (5.64)$$

Tomando 0 °C como temperatura de referencia para la evaluación de las entalpías específicas, se obtiene la siguiente ecuación no lineal para resolver por métodos numéricos:

$$T^4 = \frac{T^2 \sum c_{p_i}^2 F_i^2 + T^3 \sum c_{p_i}^3 F_i^3}{\sum c_{p_i}^4 F_i^4} \quad (5.65)$$

### 5.7. Resolución numérica de los modelos matemáticos y balances acoplados

Para la resolución del sistema integrado se acoplaron los modelos del reactor desarrollado en el **Capítulo 4** y el del intercambiador de calor, el quemador y el mezclador presentados en este capítulo. El programa integrado fue implementado en *MatLab7.5* y se utilizaron funciones de *MatLab7.5* y programas propios implementados en *MatLab 7.5* (Constantinides y Mostoufi, 1999; Heat, 2002). Las propiedades físicas y parámetros de transporte en función de las composiciones, temperatura y presión fueron calculadas según las correlaciones del **Apéndice I**.

### 5.8. Variables operativas y de diseño seleccionadas para el intercambiador de calor

Los requerimientos operativos para los cuales se diseña el intercambiador de calor como “caso base” son los correspondientes a los necesarios para integrar al reactor monolítico analizado en el **Capítulo 4** como “caso base”. Los parámetros y variables de diseño del

intercambiador de calor se presentan en la **Tabla 5.1**. Estos valores serán utilizados para estudiar la operación del sistema de eliminación integrado considerado como “caso base”.

**Tabla 5.1.** Parámetros y variables de diseño del intercambiador de calor.

Variable	Valor	Unidades
Espesor de las placas planas, $a$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	m
Espesor de las placas corrugadas, $w$	$0,15 \cdot 10^{-3}$	m
Altura de cada canal, $h$	$5,55 \cdot 10^{-3}$	m
Ancho de cada canal, $s$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	m
Conductividad térmica del material de las placas corrugadas, $k_f$	40	J/m s K
Conductividad térmica del material de las placas planas, $k_p$	40	J/m s K

### 5.9. Características relevantes de la operación del intercambiador

En base a los resultados obtenidos de la simulación del intercambiador de calor, las principales características de operación y de diseño se muestran en la **Tabla 5.2**.

### 5.10. Análisis del sistema de eliminación integrado

De la simulación integrada del sistema de eliminación catalítica se destacan en la **Tabla 5.3** los valores de tres variables operativas de interés, para las corrientes de proceso numeradas según lo indica la **Figura 5.1**. Las variables mostradas son el flujo másico total de cada corriente, su respectiva temperatura y la concentración de COV, valores obtenidos para el “caso base” planteado anteriormente. Puede observarse que la entrada al reactor tiene una concentración de COV ligeramente menor, debido a la dilución sufrida por el ingreso de los gases provenientes del quemador. Esto, conjuntamente con un levemente mayor caudal de trabajo en el reactor, modifican la temperatura y concentración de COV a la salida del reactor respecto de los valores obtenidos con el reactor aislado en el **Capítulo 4**. Sin embargo, los cambios son muy pequeños; menor de  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  en la temperatura, y la concentración de salida pasa de 3,96 ppm a 4,53 ppm, aún muy lejos del límite prefijado de 20 ppm, por lo que se

decide continuar el análisis con el mismo reactor descrito en Capítulo 4 como correspondiente al “caso base”. El grado de sobredimensionamiento cambia en menos del 0,1% con esta actualización.

**Tabla 5.2.** Características de operación y diseño del intercambiador de calor.

Variable	Valor	Unidades
Ancho de la corriente caliente, $L$	1,202	m
Ancho de la corriente fría, $W$	1,202	m
Altura total, $H$	1,212	m
Relaciona área de flujo y área frontal	0,43	-
Relación $(F_m C_{pf}) / (F_m C_{pc})$	0,98	-
Coefficiente convectivo de transferencia de calor de la corriente fría, $h_f$	54,1	J/m <sup>2</sup> s K
Coefficiente convectivo de transferencia de calor de la corriente caliente, $h_c$	59,5	J/m <sup>2</sup> s K
Área de transferencia de las placas	291,8	m <sup>2</sup>
Pérdida carga de la corriente caliente	0,044	bar
Pérdida carga de la corriente fría	0,023	bar
Eficiencia de la superficie extendida para la corriente fría	0,96	-
Eficiencia de la superficie extendida para la corriente caliente	0,95	-
Velocidad de la corriente caliente	26,3	m/s
Velocidad de la corriente fría	16,1	m/s
Eficiencia requerida	0,6	-
Eficiencia disponible	0,63	-
Temperatura de entrada de la corriente fría	40	°C
Temperatura de salida de la corriente fría	180	°C
Temperatura de entrada de la corriente caliente	263,6	°C
Temperatura de salida de la corriente caliente	128,2	°C

El intercambiador fue diseñado en base a lograr una pérdida de carga aceptable, una velocidad de pasaje de los gases entre 15-30 m/s (valor económico aceptable) y que la Eficiencia disponible sea mayor que la requerida, tal como lo especifica el procedimiento de diseño. El valor de la pérdida de carga total del sistema intercambiador-reactor-

intercambiador (0,11 bar) es lo suficientemente baja como asegurar el movimiento del fluido a las condiciones de entrada impuestas (1,5 bar). Analizando las temperaturas de la **Tabla 5.3**, el intercambiador de calor no alcanza para precalentar totalmente la alimentación al reactor (tomando el caso base del capítulo anterior), y es necesario recurrir al aporte de combustible adicional.

**Tabla 5.3.** Caudal total y temperatura para el caso base en las corrientes del sistema integrado.

	Corrientes							
	0	1	2	3	4	5	6	7
$F_m$ [Kg/s]	0,019	0,177	0,196	13,76	13,896	13,896	13,76	13,896
$T$ [°C]	25	25	1795	180	220	263,6	40	128,2
Concentración COV [ppm]	-	-	-	1920	1901	4,53	1920	4,53

Por otra parte, diferentes valores de caudal de combustible utilizado, posibilitan indagar sobre distintos tamaños de intercambiador a utilizar, dando lugar a valores como los que se presentan en la **Tabla 5.4**. En dicha tabla se muestran tres alternativas de diseño diferentes, donde todas ellas cumplen con los requerimientos tecnológicos, y aproximadamente los límites impuestos por los valores de velocidades recomendables de trabajo en flujo de gases (15-30 m/s) (Serth, 2007).

**Tabla 5.4.** Alternativas de diseño de intercambiadores para el reactor del “caso base”.

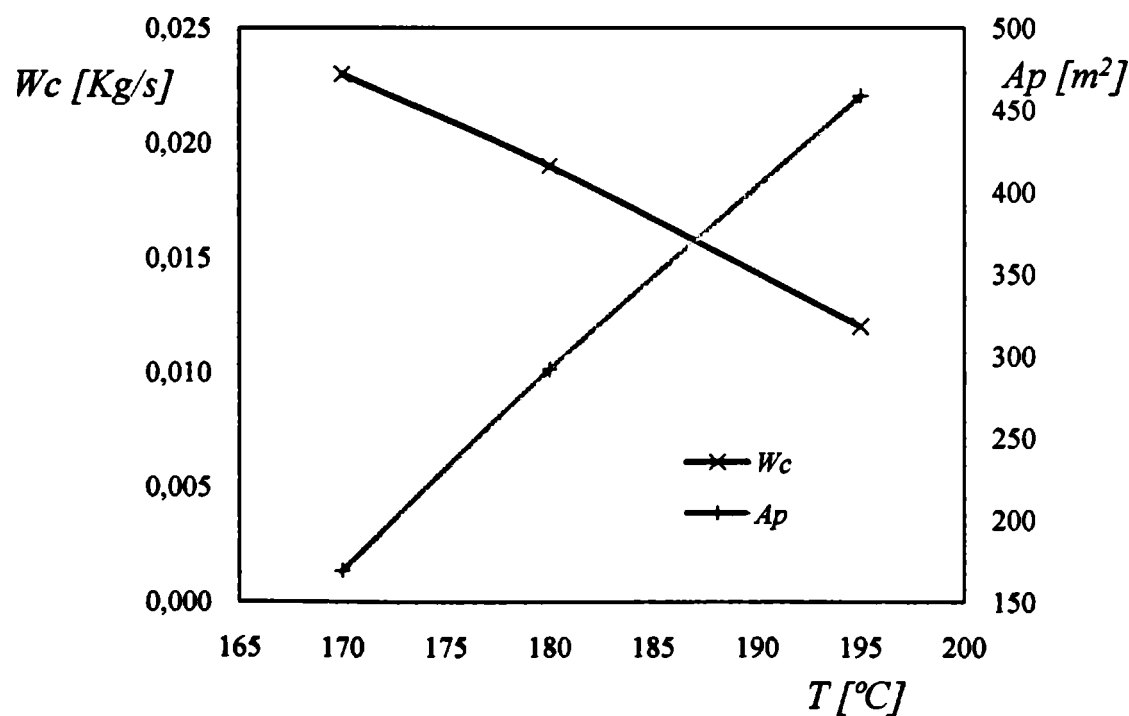
Alternativas	$W_c$ [Kg/s]	$T_7$ [°C]	$T_3$ [°C]	$v_c$ [m/s]	$v_f$ [m/s]	Eficiencia Requerida	$A_p$ [m <sup>2</sup> ]	Dimensiones $L \times W \times H$ [m x m x m]
I	0,023	137	170	33,9	20,4	0,58	168,7	1x1x1
II	0,019	127	180	26,3	16,1	0,62	291,8	1,2x1,2x1,21
III	0,012	112	195	16,8	10,7	0,69	458,6	1,4x1,4x1,4

En la **Figura 5.6** se muestra cómo el caudal de combustible disminuye a medida que aumenta la temperatura de egreso del intercambiador de calor  $T_3$  (temperatura de la mezcla

reactiva ingresante al sistema de eliminación, precalentada en el intercambiador). Esta obvia disminución del combustible requerido se da a costa de aumentar el área de intercambio del intercambiador de calor ( $A_p$ ), con lo que la decisión final será económica: mayores costos de combustible (costo operativo) o mayor tamaño de intercambiador de calor (costo de inversión).

A partir de los resultados obtenidos de las diferentes simulaciones, se deduce que las pérdidas de carga en ambos fluidos son bajas. Los coeficientes de transferencia de calor también son relativamente bajos. Se debe señalar que en varios de los diseños presentados ambas corrientes presentan flujo laminar. El tamaño de los equipos es relativamente pequeño por tratarse de equipos compactos. Por esto, si bien el área de transferencia requerida es alta, teniendo en cuenta la presencia de la superficie extendida y la alta eficiencia de las mismas, se puede acomodar en un volumen relativamente pequeño.

En base al criterio de las velocidades consideradas más adecuadas se conserva la alternativa II para continuar el estudio del sistema integrado.



**Figura 5.6.** Variación del caudal de combustible, y el área de intercambiador de calor en función de la temperatura de egreso del intercambiador de calor  $T_3$ .

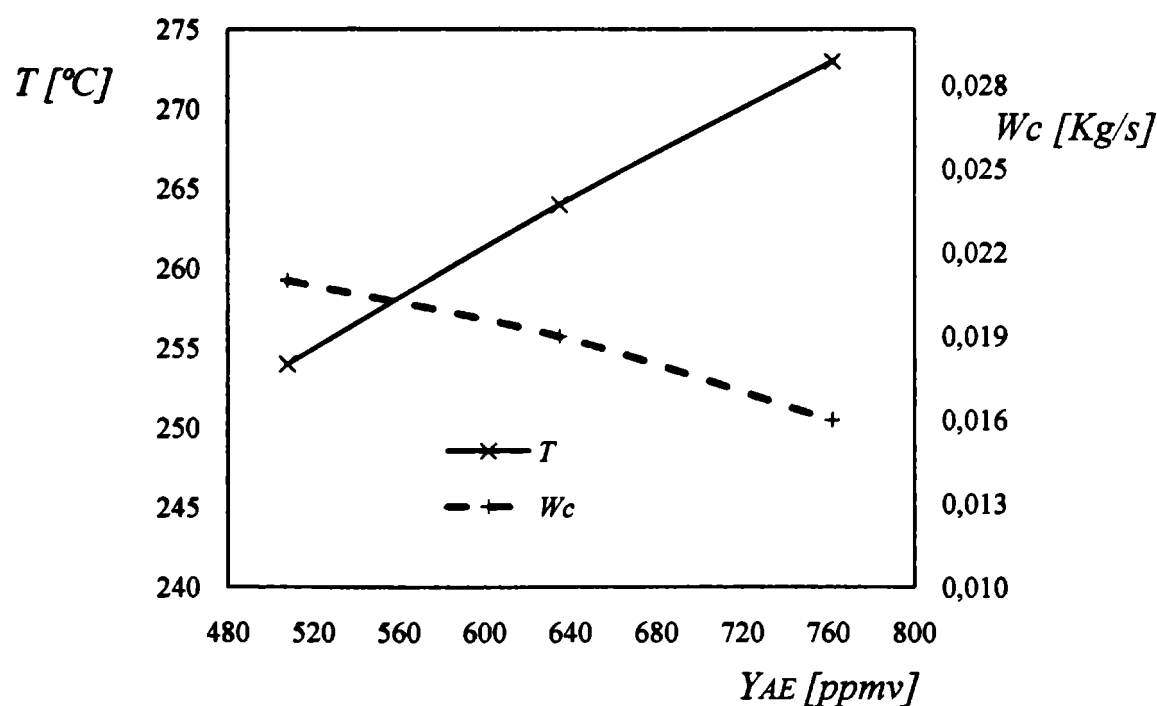


### 5.11. Estudios de sensibilidad del sistema frente a cambios en variables operativas

Para el sistema propuesto se simularon algunos cambios en las condiciones operativas con más posibilidades de modificaciones: concentración del COV, caudal a tratar y desactivación del catalizador.

#### 5.11.1. Variación en la concentración de COVs

Para analizar la influencia de la variación de la concentración de acetato de etilo, se modifica la concentración dejando constante el caudal total de efluente a tratar. En la Figura 5.7 se observa la influencia de una variación de  $\pm 20\%$  en la concentración de entrada de COV sobre la temperatura de salida del reactor y la cantidad de combustible adicional necesaria.



**Figura 5.7.** Variación del caudal adicional de combustible y de la temperatura de salida del reactor en función de la concentración de acetato de etilo a tratar.

Es posible alcanzar los niveles de COVs estipulados a la salida del sistema utilizando más combustible adicional cuanto menor sea la composición del COV de ingreso. Esto es debido a que al entrar menor cantidad de COV a tratar, fijando la temperatura de ingreso al reactor en 220°C como se lo estableció en el caso en estudio, la temperatura de salida del reactor es menor. Al utilizar el mismo intercambiador diseñado para el caso base, la

temperatura de precalentamiento de la corriente de entrada es menor y necesitará más combustible adicional para llegar a la misma temperatura de entrada del reactor. Se completa la información con la **Tabla 5.5** donde se muestra que, la concentración final de COV, aun cuando se varíe un  $\pm 20\%$  la concentración inicial, cae dentro del límite estipulado de diseño: máximo 20 ppm. También la variación de la temperatura de salida del intercambiador correspondiente a la corriente fría muestra su concordancia con la variación de la temperatura de entrada de la corriente caliente al intercambiador.

**Tabla 5.5.** Efecto de la variación de la concentración de COV a la entrada sobre la concentración final.

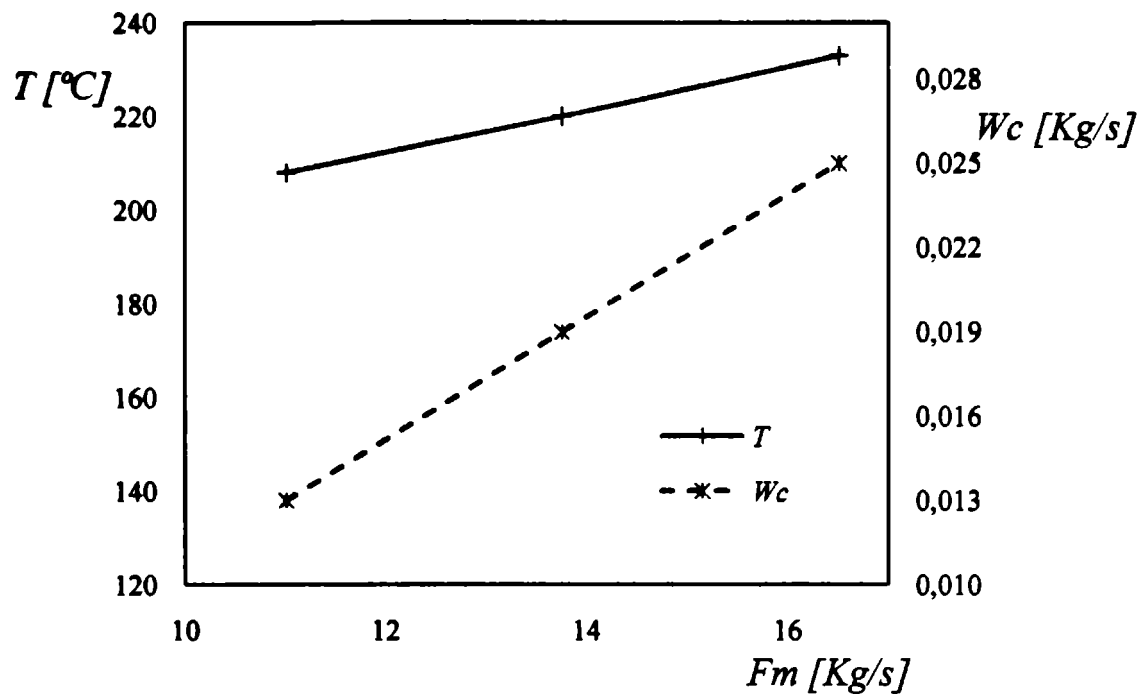
Concentración de COV de entrada al sistema [ppm]	Concentración de COV de salida [ppm]	$T_5$ [°C]	$T_3$ [°C]
0,8 $Y_{AE}$ caso base	1,88	255	174
$Y_{AE}$ caso base	4,53	263,6	180
1,2 $Y_{AE}$ caso base	9,01	272	186
1,4 $Y_{AE}$ caso base	15,46	281	193
1,5 $Y_{AE}$ caso base	20,0	286	197

Si se incorporara un 20-40 % más de COV, tal como sería el caso previsto en el **Capítulo 1** cuando se incorporara el etanol al acetato de etilo, aún se podría operar dentro de los límites permitidos, suponiendo condiciones de eliminación similares para ambos componentes. Más aún, es posible aumentar un 50 % la concentración de entrada de COVs para lograr los 20 ppm impuestos.

### 5.11.2. Variación del caudal a tratar

Al aumentar el caudal a tratar disminuye el tiempo de residencia en el reactor, lo que no permite alcanzar el nivel de COVs estipulado. La variable a modificar para volver a alcanzar los niveles de COVs de salida es la temperatura de operación, por lo que el caudal de combustible adicional es la variable operativa de ajuste. La **Figura 5.8** muestra la influencia de una variación de  $\pm 20\%$  del caudal a tratar sobre el caudal adicional de combustible

requerido, y la temperatura necesaria de entrada al reactor. En estos resultados se muestra la variación de temperatura que permite alcanzar siempre el mismo nivel de concentración a la salida del reactor que el estipulado en el caso base, 4,5 ppm.



**Figura 5.8.** Variación del caudal adicional de combustible y de la temperatura de entrada al reactor en función del caudal total a tratar.

En cambio, si el caudal a tratar disminuye, el tiempo de residencia aumenta, de manera tal que la concentración de COVs alcanzada a la salida del reactor será menor que la estipulada como objetivo. Esto permite ahorrar combustible, manteniendo el nivel de concentración de COVs de salida con menor temperatura.

En la **Tabla 5.6** se completa la información con algunas variables de interés, como las temperaturas del intercambiador y la pérdida de carga total del sistema en cada valor de caudal estudiado.

La pérdida de carga total del sistema  $\Delta P_T$ , sigue siendo lo suficientemente baja en los casos estudiados, como para considerar que la presión de entrada disponible es adecuada. Obviamente, la necesidad de combustible adicional sería menor si se considerase la posibilidad de utilizar el sobredimensionamiento del reactor utilizado, y salir con una concentración de 20 ppm en cada caso.

Tabla 5.6. Efecto de la variación de la concentración de COV a la entrada.

Caudal a tratar [Kg/s]	$T_3$ [°C]	$T_4$ [°C]	$T_5$ [°C]	$T_7$ [°C]	$\Delta P_T$ [bar]
0,8 $F_{m \text{ caso base}}$	188	214	257	120	0,07
$F_{m \text{ caso base}}$	180	220	263,6	128	0,11
1,2 $F_{m \text{ caso base}}$	179	225	270	129	0,17

### 5.11.3. Desactivación del catalizador

Frente a una desactivación del catalizador de entre un 20 y 40 % se muestra en la Figura 5.9 cómo aumenta la necesidad de combustible a emplear, dado que la temperatura de entrada al reactor debe ser mayor para poder compensar el efecto de la desactivación. Esto también implica temperaturas de salida del reactor e intercambiador más elevadas. El aporte necesario de combustible auxiliar aumenta con la disminución de actividad del catalizador, pero no demasiado porque tiene dos efectos contrapuestos. Si bien el quemador debe precalentar más la entrada al reactor, la corriente fría de salida del intercambiador está más caliente a medida que disminuye la actividad.

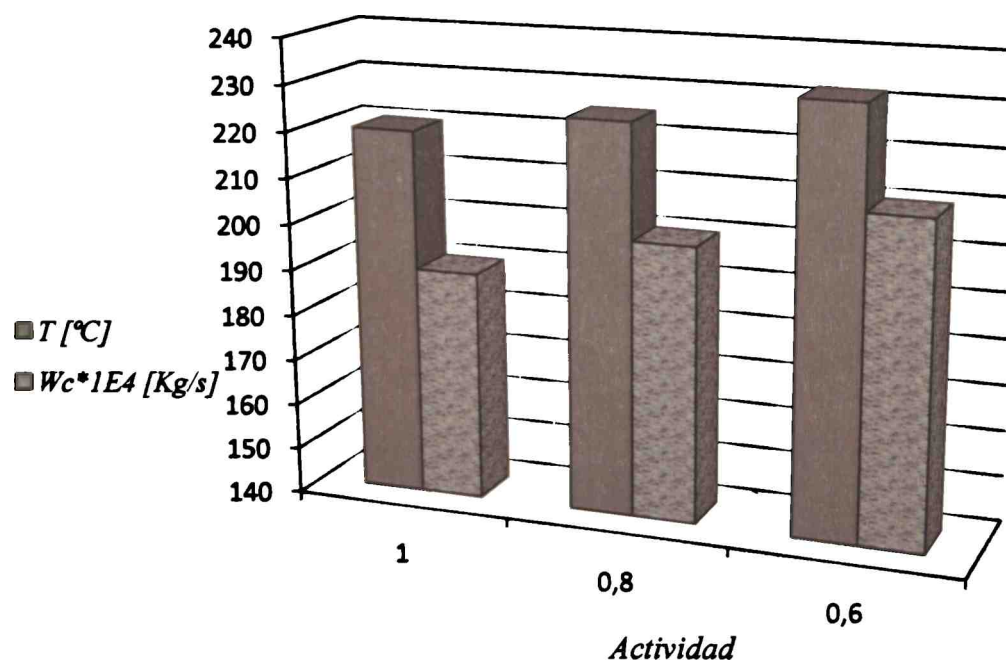


Figura 5.9. Temperatura de ingreso al reactor y cantidad de combustible adicional en función de la actividad del catalizador.

Cabe aclarar además que en los casos estudiados, se ha supuesto una concentración de salida de COV igual al caso base, 4,5 ppm. Es interesante también analizar, dado que se trabaja en el caso base con un 10 % de sobredimensionamiento en el reactor, a qué nivel de desactivación se alcanza una concentración de salida de 20 ppm (el máximo permitido), sin cambiar la temperatura de entrada al reactor. En este caso, con un 10 % de desactivación del catalizador ya se alcanza el máximo permitido.

El caudal de combustible auxiliar es un importante parámetro de ajuste que le da flexibilidad al sistema integrado. Si por ejemplo, este caudal se mantuviera constante (e igual al del caso base), con tan solo una disminución de 2 °C en la alimentación al reactor ya se alcanzaría el límite máximo permitido de COV a la salida (20 ppm).

### **5.12. Análisis del uso de preconcentradores volumétricos**

De los anteriores resultados del sistema de eliminación, con miras a una operación autotérmica, parece interesante la alternativa de analizar una preconcentración del efluente a tratar. Para esta opción tecnológica se utilizan equipos adsorbedores. Esto obviamente que será una decisión final incluyendo costos operativos y de inversión, pero se muestra como una muy buena alternativa a analizar en este tipo de sistemas de eliminación (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1997; Le Cloirec, 1998; Salden y Eigenberger, 2001; Mussatti, 2002; Everaert y Baeyens, 2004).

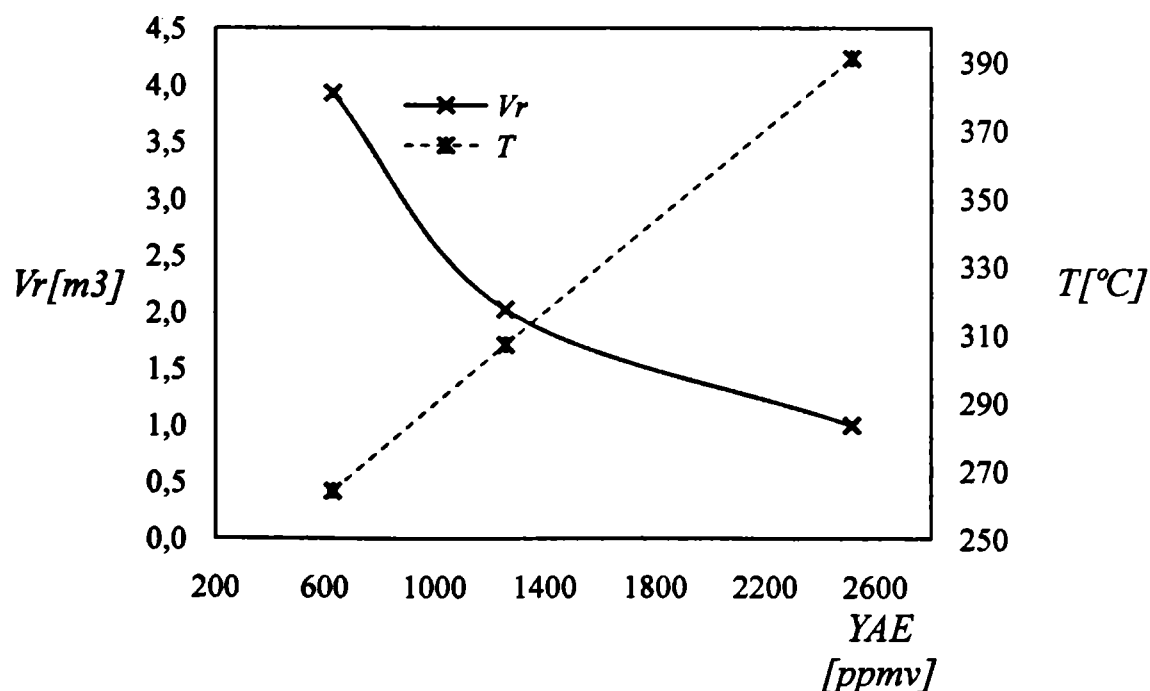
La posibilidad de tratar menores caudales totales, y más concentrados en el COV es analizada con los modelos planteados y las simulaciones desarrolladas. En la **Tabla 5.7** se presentan tres alternativas diferentes a analizar: A, B y C. La alternativa A corresponde al “caso base” analizado hasta el momento. En contraposición a la alternativa A, se presenta la alternativa B, que tiene la mitad del caudal volumétrico total a tratar, con una concentración de acetato de etilo igual al doble del caso A. Para el caso C, el flujo a tratar es un 25% del correspondiente al caso base, y la concentración corresponde a 4 veces el caso base (A).

En base a las simulaciones realizadas, se puede observar en la **Figura 5.10** la variación del volumen del reactor y la temperatura de egreso del reactor con la composición de alimentación. La temperatura aumenta significativamente a medida que se preconcentra el efluente.

Tabla 5.7. Uso de preconcentradores volumétricos.

Variables	Alternativas de concentración		
	A	B	C
$F_v^0$ [Nm <sup>3</sup> /s]	11,7	5,85	2,93
$C_{AE}^0$ [ppmv]	630	1258	2514

El aumento de la temperatura de salida del reactor implica un ahorro de costos de inversión ya que permite trabajar con equipos más compactos. Sin embargo, el hecho de adicionar el preconcentrador deberá ser tenido en cuenta en un análisis de costos global para verificar el ahorro real. Por otra parte, es posible convertir, mediante la preconcentración, al sistema en autotérmico, por cuanto se podría evitar el consumo de combustible adicional en forma constante. En la **Tabla 5.8** se observa cómo las 3 alternativas analizadas: A, B, y C conducen a diferentes características del intercambiador de calor y del reactor, así como de consumo de combustible. En todos los casos la pérdida de carga no fue superior a 0,1bar. El valor de la eficiencia disponible del intercambiador compacto tomó valores entre 0,5-0,65 para los casos estudiados.



**Figura 5.10.** Variación del volumen del reactor y la composición de alimentación con la temperatura de egreso del reactor.

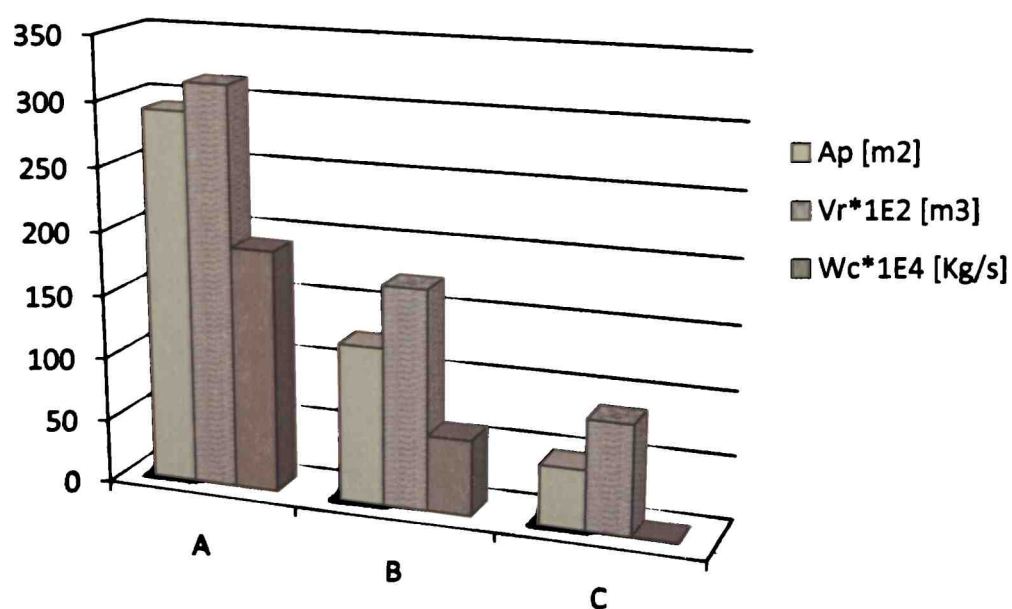
En todos los casos los parámetros de diseño se basaron en tratar el mismo efluente que el “caso base”, y logrando la misma composición de la corriente de salida del sistema, de modo de hacerlos comparables.

**Tabla 5.8.** Características de diseño para diferentes casos de preconcentración volumétrica.

Casos	$v_f^*$ [m/s]	$v_c$ [m/s]	$T_3$ [°C]	$T_7$ [°C]	Dimensiones de IC $H \times W \times L$ [m x m x m]	Dimensiones del reactor $H \times H \times L$ [m x m x m]
A	16,1	26,3	180	127,1	1,2 x 1,2 x 1,21	1,77 x 1,77 x 1
B	14,4	25,1	195	155	0,9 x 0,9 x 0,91	1,31 x 1,31 x 1
C	14,1	27,5	220	216	0,65 x 0,65 x 0,66	0,93 x 0,93 x 1

$v_f^*$  : velocidad de la corriente fría del IC

La **Figura 5.11** completa la presentación de estos resultados, comparando la variación del volumen del reactor, el área de transferencia del intercambiador de calor y el consumo de combustible para los casos de preconcentración volumétrica A, B y C bajo análisis.



**Figura 5.11.** Variación del volumen del reactor, el área de transferencia del intercambiador de calor y el consumo de combustible para los casos de preconcentración volumétrica A, B y C bajo análisis.

Es evidente que la disminución del tamaño de los equipos y el ahorro de combustible adicional estará contrapuesto con los costos que traerá aparejado el uso de preconcentradores volumétricos y la mayor complejidad operativa. El uso de esta tecnología de preconcentración conduce a una operación autotérmica del sistema de eliminación, analizando solamente los requerimientos energéticos del sistema en estudio.

### **5.13. Conclusiones**

Se presenta un análisis correspondiente a un sistema integrado reactor monolítico-intercambiador de calor, con la incorporación de un quemador adicional. La incorporación de un sistema para quemado de combustible es necesaria para completar la necesidad de precalentamiento térmico antes de la entrada al reactor, para arranque de la planta y como variable de control de todo el sistema.

Se selecciona un adecuado intercambiador de calor para esta aplicación (respetando los criterios de velocidades de fluido entre 15-30 m/s, máxima pérdida de carga aceptable de aproximadamente 10%) presentando su procedimiento de diseño y acoplándolo al modelo del reactor y a los balances de masa y energía que surgen de la integración de todo el sistema de eliminación. El modelo matemático completo es utilizado para estudiar la operación autotérmica del reactor, encontrándose en una primera instancia que la recuperación de calor de los productos de reacción para precalentar la alimentación al reactor no es suficiente por no alcanzarse la temperatura necesaria de entrada al reactor (220 °C) y se requiere el uso de combustible adicional para completar los requerimientos energéticos. Obviamente que este resultado está vinculado al equipo diseñado para las condiciones consideradas como “caso base”, pero siempre cabe la posibilidad de considerar equipos de mayor dimensión.

Se realiza un análisis de sensibilidad sobre tres importantes variables: concentración de entrada, caudal a tratar y actividad del catalizador. Se estudian los efectos de cambios en estas variables de modo de tener una performance de la flexibilidad del equipamiento diseñado.

Finalmente se analiza la alternativa de uso de preconcentradores volumétricos. La disminución del tamaño de los equipos a que conduce el uso de preconcentradores, así como el ahorro de combustible adicional son ventajas técnicas destacables, aunque deberán ser



analizados los costos en que se incurrirá por la introducción de otro equipamiento y la mayor complejidad operativa. Para determinar si la propuesta es rentable o no se debería complementar con un estudio técnico-económico que excede el objetivo de la presente tesis.

## **Conclusiones finales**

En este trabajo se presenta el estudio de viabilidad técnica de la solución a uno de los principales problemas medioambientales que las empresas de impresión de envases deben enfrentar en la actualidad: la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) a la atmósfera. Los principales solventes utilizados en dichas empresas son el acetato de etilo y, en menor proporción, el etanol.

El objetivo de esta tesis es el de seleccionar una tecnología adecuada para las condiciones del efluente a tratar, y posteriormente su profundización científica en el estudio detallado teórico-experimental correspondiente para aportar información necesaria para nuevos desarrollos tecnológicos.

A partir de la información analizada se concluye que la oxidación catalítica es una buena opción para el tratamiento de los COVs de la aplicación en estudio, tanto en lo que respecta a eficiencia del proceso como en costos. Y en particular, los reactores de combustión catalítica diseñados con catalizadores soportados sobre monolitos, evitan grandes pérdidas de carga.

Se ha presentado la información vinculada a la preparación y caracterización de un catalizador de Mn y Cu (denominado Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>), de desarrollo propio en INTEQUI-UNSL, con antecedentes de buena performance para la eliminación catalítica de acetato de etilo y etanol en aire. Conjuntamente, se han presentado los resultados experimentales en distintas condiciones operativas trabajando con los compuestos en estudio en esta aplicación, acetato de etilo y etanol, ensayándolos primero en forma individual y luego en mezclas de diferentes proporciones en un reactor de lecho fijo de laboratorio. Asimismo se informan pruebas de inhibición de productos y ensayos de combustión de productos intermedios.

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos para eliminación de ambos COVs en estudio evidenciaron bajas temperaturas requeridas para la eliminación total. Para el etanol, aproximadamente desde una temperatura de 100 °C ya se comienzan a observar

cambios significativos en la composición. Los ensayos permitieron apreciar además la formación, en cantidades significativas, de un producto intermedio entre el reactivo alimentado (etanol) y los productos finales ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), el acetaldehído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ). No se observó en ningún ensayo la presencia de CO ni de ácido acético. El dióxido de carbono normalmente apareció para altas conversiones de etanol y cuando la concentración de acetaldehído fue apreciable. Esta información indica que la vía de oxidación directa de etanol a los productos finales de reacción no es la predominante. El consumo neto de acetaldehído también se verifica a altas conversiones de etanol, aunque por la formación de  $\text{CO}_2$ , parecería que comienza a reaccionar previamente.

De los ensayos a distintas composiciones iniciales de etanol se observó un efecto inhibitor que, en una representación cinética del tipo potencial, estaría indicando un orden de reacción respecto de este reactivo menor que uno.

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos para eliminación de acetato de etilo mostraron mayores temperaturas necesarias para la eliminación total del COV comparándose con las de etanol. Aproximadamente hasta los  $170\text{ }^\circ\text{C}$  no se producen cambios significativos en la composición del acetato de etilo. Los ensayos permitieron apreciar además la formación de productos intermedios (etanol y acetaldehído) entre el reactivo alimentado (acetato de etilo) y los productos finales ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ). Sin embargo, estos intermediarios aparecieron en cantidades poco significativas. No se observó en ningún ensayo la presencia de CO ni de ácido acético. Dado que las proporciones de etanol y acetaldehído como intermediarios en las experiencias de acetato de etilo puro fueron muy bajas, la oxidación directa a los productos finales de oxidación mostró ser fuertemente predominante en el rango de temperaturas estudiado.

Tal como ocurrió en las experiencias con etanol, el acetato de etilo también muestra un efecto inhibitor, en cuanto a que la mayor cantidad de reactivo disminuye la velocidad de reacción. En este sentido también estaría indicando, en una cinética potencial, un orden de reacción respecto de este reactivo menor que uno.

Adicionalmente, de los ensayos con alimentación de anhídrido carbónico y agua en forma simultánea con los reactivos, en condiciones de cargas de ambos productos equivalentes a condiciones de combustión completa, se concluyó que no existe evidencia que permita concluir que exista alguna influencia de estas sustancias sobre el comportamiento cinético del catalizador.

De los ensayos con mezclas se pudo apreciar un único intermediario en cantidades significativas, el acetaldehído. Se pudo concluir además que la cantidad de acetaldehído estaba en relación directa con la cantidad relativa de etanol alimentado, hecho que refuerza la preponderancia de la combustión total directa del acetato de etilo, a diferencia de lo que ocurre con el etanol, donde la preponderancia está en la reacción en serie.

Para este tipo de efluentes gaseosos, contaminados con mezclas de etanol y acetato de etilo, donde normalmente en la industria de impresión de envases la cantidad de acetato de etilo es mayor, y por ser este último el más difícil de eliminar, en cuanto a que se requieren mayores temperaturas de reacción, se puede concluir que asegurándose de eliminar el acetato de etilo, el etanol ya quedaría eliminado completamente.

Se presentó un modelo matemático para representar el reactor de laboratorio, el cual supone ciertas hipótesis que fueron analizadas y verificadas. Se propusieron expresiones cinéticas sencillas y se llevó a cabo un ajuste de los correspondientes parámetros a partir de los datos experimentales. El objetivo perseguido fue que las mismas permitan modelar el reactor industrial para eliminar el acetato de etilo, componente más abundante y de mayor dificultad de eliminación del efluente industrial estudiado en este trabajo.

Se logró un ajuste adecuado de los datos, obteniéndose los parámetros cinéticos planteados para las dos expresiones de velocidad de reacción utilizadas: tipo potencial y tipo LHHW. Con ambos modelos propuestos, potencial y LHHW, se concluye que esta reacción ocurre con un orden de reacción muy cercano a cero lo que indicaría un considerable efecto inhibitor de las moléculas de reactivo para este catalizador. En cuanto a las energías de activación, éstas dieron valores que están dentro de los rangos predichos en otras investigaciones para casos similares.

Se ha simulado el funcionamiento de un reactor monolítico para la eliminación catalítica de acetato de etilo en aire. Para tal fin se ha planteado un modelo matemático heterogéneo unidimensional, con flujo pistón. Se utilizó la expresión cinética tipo LHHW por dar resultados algo mejores que la cinética tipo potencial.

Se muestran distintas alternativas de diseño del reactor, con diferentes grados de sobredimensionamiento y diferentes temperaturas de entrada. Estos diseños fueron seleccionados de modo de garantizar que la concentración de salida del COV a eliminar no supere los valores permitidos por las reglamentaciones vigentes (20 ppm) y considerando un valor razonable para la pérdida de carga máxima de 10 % respecto de la presión de entrada.

En todos los casos analizados, la pérdida de carga no ha superado el 3 %, respecto de la presión de ingreso, resultando de esta manera no ser una variable limitante del diseño.

Se presenta un análisis correspondiente a un sistema integrado reactor monolítico-intercambiador de calor, con la incorporación de un quemador adicional. La incorporación de un sistema para quemado de combustible es necesaria para completar la necesidad de precalentamiento térmico antes de la entrada al reactor, para arranque de la planta y como variable de control de todo el sistema.

Se selecciona un adecuado intercambiador de calor para esta aplicación (respetando los criterios de velocidades de fluido entre 15-30 m/s y máxima pérdida de carga aceptable de aproximadamente 10 %) presentando su procedimiento de diseño y acoplándolo al modelo del reactor y a los balances de masa y energía que surgen de la integración de todo el sistema de eliminación. El modelo matemático completo es utilizado para estudiar la operación autotérmica del reactor, realizando además un análisis de la influencia de las principales variables operativas sobre el funcionamiento del sistema integrado.

Finalmente se analiza la alternativa de uso de preconcentradores volumétricos. La disminución del tamaño de los equipos a que conduce el uso de preconcentradores, así como el ahorro de combustible adicional son ventajas técnicas destacables, aunque deberán ser analizados los costos en que se incurrirá por la introducción de otro equipamiento.

Trabajos experimentales futuros permitirían corroborar resultados de la simulación a escala prototipo o industrial, que permita poner a punto un software de diseño para esta aplicación. De esta manera y a través del objetivo inicial de esta tesis, se propicia el trabajo interdisciplinario entre grupos de investigación especializados en diseño y simulación de equipos con investigadores de nuestro país dedicados al desarrollo de nuevos catalizadores, fomentando el contacto con la industria y la formación de recursos humanos en un área del conocimiento de potencial interés futuro.

## Bibliografía

Agnès R., Benesse M., Le Coq L., Evelyne M., Subrenat A., Le Cloirec P. "Combined air treatment: Effect of composition of fibrous filters on toluene adsorption and particle filtration efficiency". *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 6, 577-584 (2008).

Agüero F., Scian A., Barbero B., Cadús L. "Combustión of volatile compounds over supported manganese oxide: Influence of the support, the precursor and the manganese loading". *Catalysis Today*, 133-135, 493-501 (2008).

Agüero F., Scian A., Barbero B., Cadús L. "Influence of the Support Treatment on the Behavior of MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts used in VOC combustion". *Catalysis Letter*, 128, 268-280 (2009).

Alvarez-Galván M., de la Peña O'Shea V., Fierro J., Arias P. "Alumina-supported manganese and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion" *Catalysis Communications*, 4, 223-228 (2003).

Ascher U., Petzold L. "Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations, *SIAM (Society for Industrial and Applied Mathematics)*, Philadelphia, USA (1998).

Aubé F., Sapoundjiev H. "Mathematical model and numerical simulations of catalytic flow reversal reactors for industrial applications". *Computers and Chemical engineering*, 24, 2623-2632 (2000).

Balakotaiah V., West D. "Shape normalization and analysis of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths". *Chemical Engineering Science*, 57, 1269-1286 (2002).

Balakotaiah V., Gupta N., West D. "Transport limited pattern formation in catalytic monoliths". *Chemical Engineering Science*, 57, 435-448 (2002).

Baldi M., Sanchez Escribano V., Gallardo Amores J.M., Milella F., Busca G. "Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene" *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, L175-L182(1998).

Barbero B., Morales M., Cadus L. "Depósito de un catalizador MnCu sobre monolitos metálicos para la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles". *Actas del XX Simposio Iberoamericano de catálisis* (2006).

Barbero B., Costa-Almeida L., Sanz O., Morales M., Cadus L., Montes M. "Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds". *Chemical Engineering Journal* 139, 430-435 (2008).

Barreto G.F., Martinez O.M. "Prediction of overall heat transfer coefficients for the simulation of multitubular catalytic fixed bed reactors". *Trends in Heats, Mass and Momentum Transfer*, Council of Scientific Research Integration, 2, 1-33 (1992).

Bauer R., Schlünder E. U., "Effective Radial Thermal Conductivity of Packings in Gas Flow. Part II. Thermal Conductivity of Packing Fraction without Gas Flow", *International Chemical Engineering*, 18 (2), 189-204 (1978).

Ben-Tullilah M., Alajem E., Gal R., Sheintuch M. "Flow-rate in flow-reversal reactors: experiments, simulations and approximations". *Chemical Engineering Science*, 58, 1135-1146 (2003).

Bialobok B., Trawczyński J., Mista W., Zawadzki M. "Ethanol combustion over strontium- and cerium-doped LaCoO<sub>3</sub> catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 395-403 (2007).

Bielanski A., Haber J. "Oxygen in Catalysis". *Marcel Dekker, Inc.*, New York (1991).

Boix A, Aspromonte S., Miró E. "Deactivation studies of the SCR of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons on Co-Mordenite monolithic catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 341, 26-34 (2008).

Buciuman F., Patcas F., Hahn T. "A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides". *Chemical Engineering and Processing*, 38, 563-569 (1999).

Burden R., Faires J. "Análisis Numérico". *Grupo Editorial Iberoamérica*, México (1985).

Burgos N., Paulis M., Mirari Antxustegi M., Montes M. "Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths". *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, 251-258 (2002).

Cadus L., Barbero B., Martínez O., Barreto G., Mariani J., Leone I., Pramparo M. "Combustión catalítica de VOCs usados en la industria de la imprenta: cinética para la mezcla etanol-acetato de etilo", *XXI SICAT-XXI Simposio Iberoamericano de Catalisis*, Málaga-Benalmádena-Costa, España (2008).

Camposi A. "Estudio de reactores catalíticos para la eliminación de VOCs en una corriente gaseosa". *Tesis de grado en Ingeniería Química*, Universidad Nacional de La Plata (2005).

Canu P. "Simulation and interpretation of catalytic combustion experimental data". *Catalysis Today*, 64, 239-252 (2001).

Cao H., Song W., Gong M., Wang J., Yan Sh., Liu Z., Chen Y. "MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.45</sub>M<sub>0.10</sub>O<sub>y</sub> (M=Mn, Y, La) catalysts used for ethanol catalytic combustion". *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18, 83-87 (2009).

Carno J., Ferrandon M., Bjornbom E., Jaras S. "Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers". *Applied Catalysis A: General*, 155, 256-281 (1997).

Cellier C., Lambert S., Gaigneaux E., Poleunis C., Ruaux V., Eloy P., Lahousse C., Bertrand P., Pirard J., Grange P. "Investigation of the preparation and activity of gold catalysts in the total oxidation of n-hexane". *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 406-416 (2007).

## BIBLIOGRAFIA

---

Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., Russo P. "Environmental catalysis: trends and outlook". *Catalysis Today*, 75, 3-15 (2002).

Centi G., Perathoner S. "State of the art in the development of catalytic processes for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> into N<sub>2</sub>". *Studies in Surface Science and Catalysis*, 171, 1-23 (2007).

Chen J., Yang H., Wang N., Ring Z., Dabros T. "Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions". *Applied Catalysis A: General*, 345, 1-11 (2008).

Constantinides A., Mostoufi N. "Numerical methods for chemical engineers with MatLab applications". *Prentice Hall*, New Jersey (1999).

Craciun R., Nentwick B., Hadjiivanov K., Knozinger H. "Structure and redox properties of MnO<sub>x</sub>/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH<sub>4</sub> oxidation". *Applied Catalysis A: General*, 243, 67-79 (2003).

Cybulski A., Moulijn J. "Monoliths in heterogeneous catalysis", *Catalysis Reviews- Science and Enineering*, 36 (2), 179-269 (1994).

Cybulski A., Moulijn J. "Structured catalysts & reactors" *Marcel Deker Inc.*, NY (2006).

Degreve J., Everaert K., J. Baeyens. "The use of gas membranes for VOC-air separations". *Filtration and Separation*, 38(4), 48-54 (2001).

De La Fuente Garcia D., Gutierrez Martin F. "Optimizaci3n de sistemas de destrucci3n de VOCs". *Ingenieria Quimica*, 151-158, Abril (1998).

Delimaris D., Ioannides T. "VOC oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method". *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 295-302 (2009).

Dewil R., Everaert K., Baeyens J. "Theoretical assessment of the catalytic (Pt/TiO<sub>2</sub>) oxidation of formaldehyde at ambient temperature". *Catalysis Communications*, 6, 12, 793-795 (2005).

Di Benedetto A., Cimino S., Pirone R., Russo G. "Temperature excursions during the transient behaviour of high temperatura catalytic combusti3n monoliths". *Catalysis Today*, 83, 171-182 (2003).

Donley E., Lewandowti D. "Optimized design and operating parameters for minimizing emissions during VOC thermal oxidation". *88<sup>th</sup> Annual meeting of the Air Waste Management Association*, San Antonio, Texas, June 18-23 (1995).

Dorris S., Mason T. "Electrical properties and cations valencies in Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>". *Journal of the American Ceramic Society*, 71, 379-385 (1988).

Draper N., Smith H. "Applied Regression Analysis". *John Wiley & Sons, Inc.* Third Edition (1998).



## BIBLIOGRAFÍA

---

- Dumont E., Andrès Y., Le Cloirec P., Gaudin F. "Evaluation of a new packing material for H<sub>2</sub>S removed by biofiltration". *Biochemical Engineering Journal*, 42, 2, 120-127 (2008).
- Dvorak R., Stulir R., Cagas P. "Efficient fully controlled up-to-date equipment for catalytic treatment of waste gases". *Applied Thermal Engineering*, 27, 1150-1157 (2007).
- Ertl G., Knozinger H., Schuth F., Weitkamp J. "Handbook of heterogeneous catalysis". *Wiley VCH* (1999).
- Everaert K., Baeyens J., Creemers C., "A comparative study of abatement techniques for Volatile Organic Compounds (VOCs)". *Proc. of CHISA-2002, 15<sup>th</sup> Int. Congress of Chemical and Process Eng., Prague, Zchec Republic* (2002).
- Everaert K., Baeyens J. "Catalytic combustion of volatile organic compounds". *Journal of Hazardous Materials, B109*, 113-139 (2004).
- Felder R., Rousseau R. "Principios Básicos de los Procesos Químicos". *Editorial El Manual Moderno S.A., México* (1978).
- Fogler H. "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". *Prentice Hall. Tercera Edición* (2001).
- Froment G., Bischoff K. "Chemical Reactors Analysis and Design". *Wiley Series in Chemical Engineering. Second Edition* (1990).
- Frondorf M.T. "Apparatus and method for exclusively removing VOC from regeneratable solvent in a gas sweetening system". *US Patent N° 0012622A1* (2002).
- Fuller E., Schettler P., Giddings J. "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients". *Industrial Engineering Chemistry*, 58(5), 19-27 (1966).
- Garetto T., Apesteguía R. "Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 83-94 (2001).
- Giraudet S., Pré P., Tezel H., Le Cloirec P. "Estimation of adsorption energies using the physical characteristics of activated carbons and the molecular properties of volatile organic compounds". *Carbon*, 44, 12, 2413-2421 (2006).
- Groppi G., Betolli A., Tronconi E., Forzatti P. "Comparison of lumped and distributed models of monolith reactors". *Chemical Engineering Science*, 50, 2705-2715 (1995).
- Groppi G. A., Tronconi E., Forzatti P. "Mathematical models of catalytic combustors". *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 41(2), 227-254 (1999).
- Hawthorn R. "Afterburner catalysis-Effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface", Shell Development Co., Rept, 2121, Emeryville, USA, *AICHE Symp. Ser.*, 70 (137), 428-438 (1974).
- Hayes R., Kolaczkowski S. "Introduction to catalytic combustion". *Gordon and Breach Sci. Pub., Amsterdam* (1997).

Hayes R., Awdry S., Kolaczowski S. "Catalytic combustion of methane in a monolith washcoat: Effect of water inhibition on the effectiveness factor", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77, 688-697 (1999).

Hayes R., Liu B., Moxom R., Votsmeier M. "The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors". *Chemical Engineering Science*, 59, 3169-3181 (2004).

Heath M. "Scientific computing: an introductory survey". *McGraw-Hill Inc.*, 2<sup>o</sup> Edition, NY (2002).

Heck R., Wei J., Katzer J. "Mathematical modeling of monolithic catalysts" *AICHE Journal*, 22, 3, 477-483 (1976).

Heck R., Ferrauto R. "Catalytic air pollution control". *Wiley*, NY (1995).

Hegedus L. "Temperature excursions in catalytic monoliths". *AICHE Journal*, 21, 5, 849-853 (1975).

Hewitt G., Shires G., Bott T. "Process heat transfer", *CRC Press* (1994).

Hoffman J., "Numerical Methods for Engineers and Scientists". *McGraw-Hill Inc.*, New York (1992).

Hossain K., Khan F. "Hawboldt K. Sustainable development of process facilities: State-of-the-art review of pollution prevention frameworks". *Journal of Hazardous Materials*, 150, 1, 4-20 (2008).

Hu J., Chu W., Shi L. "Effects of carrier and Mn loading on supported manganese oxide catalysts for catalytic combustion of methane". *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17, 159-164 (2008).

Idriss H., Seebauer E. "Reactions of ethanol over metal oxides". *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical* 152, 201-212 (2000).

Imoberdorf G., Cassano A., Irazoqui H., Alfano O. "Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors". *Catalysis Today*, 129 (1-2), 118-126 (2007).

Irandoost S., Andersson B. "Monolithic catalysts for nonautomobile applications". *Catalysis Reviews- Science and Engineering*, 30, 343-391 (1988).

James A., Brindley J., McIntosh A. "Classification of behaviour in steady plug-flow mode of catalytic combustion". *Chemical Engineering Science*, 56, 4649-4658 (2001).

Jarrige J., Vervisch P. "Plasma-enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO<sub>2</sub>-based catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 1-2, 74-82 (2009).

Kaskantzis Neto G., Moura J, "Parametric evaluation of VOC conversion via catalytic incineration". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 14(2), 143 (1997).

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Kern D. "Procesos de transferencia de calor". *Compañía Editorial Continental*, México (1999).
- Khan F.I., Ghoshal A.K. "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air". *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527-545 (2000).
- Klein H., Eigenberger G. "Approximate solutions for metallic regenerative heat exchangers". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 3553-3563 (2001).
- Kolaczkowski S. "Measurement of effective diffusivity in catalyst-coated monoliths". *Catalysis Today*, 83, 85-95 (2003).
- Kolodziej A., Lojewska J. "Short-channel structured reactor for catalytic combustion: Design and evaluation". *Chemical Engineering and Processing*, 46 (7), 637-648 (2007).
- Koppmann R. "Volatile organic compounds in the atmosphere". *Blackwell Publishing*, Iowa, USA (2004).
- Lahousse C., Bernier A., Grange P., Delmon B., Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios X. "Evaluation of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> as a VOC removal catalyst: comparison with a noble metal catalyst". *Journal of Catalysis*, 178, 214-225 (1998).
- Larsson P., Andersson A. "Complete oxidation of CO, ethanol, and ethyl acetate over copper oxide supported on titania and ceria modified titania". *Journal of Catalysis*. 179, 72-89 (1998).
- Larsson P., Andersson A. "Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the combustion of CO, ethyl acetate and ethanol". *Applied Catalysis B: Environmental*. 24, 175-192 (2000).
- Le Cloirec P. "Les Composes Organiques Volatils (COV) dans l'environnement", *Technique & Documentation Ed*, Paris, France (1998).
- LeVeque R. "Finite difference methods for ordinary and partial differential equations" *SIAM (Society for Industrial and Applied Mathematics)*, Philadelphia, USA (2007).
- Lewandowski D. "Design of thermal oxidation systems for volatile organic compounds" *Lewis Publishers*, NY (2000).
- Lintz H., Wittstock K. "Catalytic combustion of solvent containing air on base metal catalysts". *Catalysis Today* 29, 457-461(1996).
- Lojewska J., Kolodziej A., Kapica R., Knapik A., Tyczkowski J. "In search for active non-precious metal catalyst for VOC combustion: Evaluation of plasma deposited Co and Co/Cu oxide catalysts on metallic structured carriers". *Catalysis Today*, 147, 1, S94-S98 (2009).
- Lopez E. "Estudio de reactores monolíticos autotermicos para la generación primaria de calor", *Tesis Doctoral en Ingeniería Química*, Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca (2002).

## BIBLIOGRAFÍA

---

Mariani N., Martínez O., Pramparo M, Barbero B., Cadús L., Barreto B. "Una alternativa para analizar el comportamiento térmico de reactores catalíticos de lecho fijo escala laboratorio". *Actas del 5° Congreso de Catálise do Mercosul*, Brasil (2009).

Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M. "Abatement of pollutants by adsorption and oxidative catalytic regeneration". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 4374-4380 (1997).

Matros Y. Sh., Bunimovich G.A., Patterson S.E. "Is it economically feasible to use heterogeneous catalysts for VOC control in regenerative oxidizers?". *Catalysis Today*, 27, 307-313 (1996).

Mazzarino I., Barresi A. "Catalytic combustion of VOC mixtures in a monolithic reactor". *Catalysis Today*, 17, 335-548 (1993).

Mazzocchia C., Kaddouri A. "On the activity of copper chromite catalysis in ethyl acetate combustion in the presence and absence of oxygen". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 204-205, 647-654 (2003).

Mc Cabe R., Mitchell P. "Reactions of ethanol and acetaldehyde over noble metal and metal oxide catalysts". *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23,196-202 (1984).

Mills A. "Transferencia de calor". *McGraw Hill Interamericana* (1995).

Mirzaei A., Shaterian H., Habibi M., Hutchings G., Taylor S. "Characterisation of copper-manganese oxide catalysts: effect of precipitate ageing upon the structure and morphology of precursors and catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 253, 499-508 (2003).

Mitsui T., Tsutsui K., Matsui T., Kikuchi R., Eguchi K. "Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, 56-63 (2008).

Moler C. "Numerical Computer with MatLab", *SIAM, PA* (2004).

Monzón A, Marchi J. "Modelado y discriminación de modelos cinéticos en catálisis heterogénea". *Apuntes de la Escuela Argentina de Catálisis*, Santa Fé, Octubre (2005).

Morales M.R., Barbero B.P., Cadus L.E. "Catalizadores basados en óxidos mixtos manganeso-cobre en la oxidación total de etanol". *Anais do XXSICAT Simposio Iberoamericano de catálisis* (2006a).

Morales M.R., Barbero B.P., Cadús L.E. "Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 229-236 (2006b).

Morales M.R., Barbero B.P., Cadús L.E. "Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental* 74, 1-10 (2007).

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Morales M.R., Barbero B.P., Cadús L.E. "Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content" *Fuel* 87, 1177-1186 (2008).
- Moretti E.C. "Reduce VOC and HAP Emissions". *Chemical Engineering Progress*, 98, 30-40, June (2002).
- Mtsellar R., VanTol R., Piercy P. "The electrical conductivity and thermoelectric power of  $Mn_3O_4$  at high temperatures". *Journal of Solid State Chemistry*, 38, 335-341 (1981).
- Musialik-Piotrowska A., Syczewska K. "Combustion of volatile organic compounds in two-component mixtures over monolithic perovskite catalysts". *Catalysis Today*, 59, 269-278 (2000).
- Mussatti D.C. "EPA Air Pollution Control Cost Manual" 6<sup>o</sup> Edition. *Office of Air Quality Planning and Standards*, United States Environmental Protection Agency, North Carolina, United States, January (2002).
- Noordally E., Richmond, J., Tahir S. "Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation". *Catalysis Today*, 17, 359-366 (1993).
- Ogulata R., Doba F., Yilmaz T. "Second-law and experimental analysis of a cross-flow heat exchanger". *Heat Transfer Engineering*, 20, 20-27 (1999).
- Ordoñez S., Bello L., Sastre H., Rosal R., Diez F. "Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on  $\gamma$ -alumina catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, 139-149 (2002).
- Pan H., Xu M., Huang S., He Ch. "Catalytic combustion of styrene over copper based catalyst: Inhibitory effect of water vapor". *Chemosphere*, 76, 721-726 (2009).
- Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T. "Steam reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalysts". *Catalysis Communications*, 6, 497-501(2005).
- Perathoner S., Lanzafame P., Passalacqua R., Centi G., Schlögl R., Su D. "Use of mesoporous SBA-15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications". *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 1-3, 347-361 (2006).
- Perry R., Green D., Maloney J. "Perry's Chemical Engineers' Handbook". Sixth Edition, *McGraw Hill* (1984).
- Petkovic L., Rashkeev S., Ginosar D. "Ethanol oxidation on metal oxide-supported platinum catalysts". *Catalysis Today*, 147, 107-114 (2009).
- Picon-Nuñez M., Polley G., Torres-Reyes E., Gallegos-Muñoz A. "Surface selection and design of plate-fin heat exchangers", *Applied Thermal Engineering*, 19, 917-931(1999).
- Pina M.P., Menéndez M., Santamaría J. "The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds" *Applied Catalysis B: environmental*, 11, L19-L27 (1996).

## BIBLIOGRAFÍA

---

Pramparo M., Martinez O., Mariani J., Barreto G., Leone I., Barbero B., Cadus L. "Estudio cinético de la eliminación catalítica de etanol sobre Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>", *XV Congreso Argentino de Catálisis*, La Plata (2007).

Rase H.F., "Fixed-bed Reactor Design and Diagnostics". *Ed. Butterworths* (1990).

Reid R., Prausnitz J. Poling B. "The Properties of Gases and Liquids". 4<sup>th</sup> ed., *Mc Graw Hill*, New York (1987).

### Regulaciones Ambientales (2009)

Artículo N° 41 - Constitución Nacional de la República Argentina.

Ley Nacional N° 25.675 (Ley General del Ambiente).

Ley Nacional N° 25.612 (Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicios).

Decreto Nacional N° 2413/02 (Observaciones y Promulgación de la Ley General del Ambiente).

Ley Nacional N° 20.284 (Disposiciones para la Preservación del Recurso Aire).

Ley Nacional N° 24.051 (Residuos Peligrosos).

Decreto Nacional N° 831/1993 (Reglamentación de la Ley N° 24.051).

Ley Nacional N° 23.724 (Aprobación del Convenio de Viena para la Protección de la Capa de Ozono).

Ley Nacional N° 26.011 (Aprobación del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes).

Decreto Nacional N° 481/2000 (Reducción de Gases con Efecto Invernadero).

Ordenanza Municipal N° 978-o/1995 (Régimen General Protectorio del Ambiente).

Ordenanza Municipal N° 973-o/1995 (Controles de Impacto Ambiental a las Industrias).

Decreto Provincial (San Luís) N° 6.442/06 (Creación del Ministerio de Medio Ambiente).

Ley Provincial (San Luís) N° 5.042 (Adhesión a la Ley Nacional N° 24.051 de Residuos Peligrosos).

Decreto Provincial (San Luís) N° 2.092/05 (Reglamentación de la Ley Provincial N° 5.042).

Ley Nacional N° 25.438 (Aprobación del Protocolo de Kyoto sobre el Calentamiento Global).

Valores límite de la calidad del aire en España (España).

Directiva 1999/13 (Comunidad Económica Europea).

Disposiciones generales para calidad de aire (Comunidad Económica Europea).

Disposiciones generales para calidad de aire en Latinoamérica (Organización Mundial de la Salud).

Requies J., Alvarez Galvan M., Barrio V., Arias P., Cambra J., Guemez M., Carrera A., de la Peña O'Shea V., Fierro J. "Palladium-manganese catalysts supported on monolith systems for methane combustion". *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 122-131 (2008).

Rosen M.A., Dincer I. "Exergy-cost-energy-mass analysis of thermal systems and processes". *Energy Conversion and Management*, 44, 1633-1651 (2003).

Salden A., Eigenberger G. "Multifunctional adsorber / reactor concept for waste-air purification". *Chemical Engineering Science*, 56, 1605-1611 (2001).

Santos V., Pereira M., Orfao J., Figueiredo. "Catalytic oxidation of ethyl acetate over a cesium modified cryptomelane catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 550-556 (2009).

Serth R. "Process Heat Transfer. Principles and Applications". *Academic Press* (2007).

Shah R., Mueller A. "Heat exchangers". Capítulo 4 de *Handbook of Heat Transfer Applications*, 2da Ed., W.Rohsenow, J.Harnett, E.Ganic, *Mc Graw Hill* (1985).

Shah R., Sekulic D. "Fundamentals of heat exchanger design". *Ed. John Wiley & Sons* (2003).

Shampine L., Gladwell I., Thompson S. "Solving ODEs with MATLAB. *Cambridge University* (2003).

Sharma R., Zhou B., Tong S., Chuang K. "Catalytic destruction of volatile organic compounds using supported platinum and palladium hydrophobic catalysts", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 4310-4317 (1995).

Sheng P., Bowmaker G., Idriss H. "The reactions of ethanol over Au/CeO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General* 261, 171-181 (2004).

Spivey J. "Complete catalytic oxidation of volatile organics", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26(11), 2165-2180 (1987).

Solaz Portolés J.J. "El ozono atmosférico, ¿benefactor o malhechor?". *Cad. Cátedra de Enseñanza de la Física*. Depto. de Didáctica de las Ciencias, Universidad de Valencia, Valencia, España, Vol. 18, N° 3, 350-363, Diciembre (2001).

Stanoyevitch A. "Introduction to numerical ordinary and partial differential equations using MATLAB", *SIAM (Society for Industrial and Applied Mathematics)*, Philadelphia, USA (2002).

Subrahmanyam Ch., Renken A., Kiwi-Minsker L. "Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma Part II. Optimized catalytic electrode and operating conditions". *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 1-2, 157-162 (2006).

Tichenor B., Palazzolo M. "Destruction of volatile organic compounds via catalytic incineration". *Environmental Progress*, 6, 172-176 (1987).

Tokumura M., Nakajima R., Tawfeek Znad H., Kawase Y."Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction". *Chemosphere*, 73, 5, 768-775 (2008).

Tomasic V. "Application of the monoliths in DeNOx catalysis". *Catalysis Today*, 119 (1-4), 106-113 (2007).

Tomasic V., Jovic F. "State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors". *Applied Catalysis A: General*, 311, 112-121 (2006).

## BIBLIOGRAFIA

---

Trawczynski J., Bielak B., Mista W. "Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts-effect of the carrier". *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 277-285 (2005).

Tronconi E. "Interaction between chemical kinetics and transport phenomena in monolithic catalysts" *Catalysis Today*, 34, 421-427 (1997).

Tseng T., Chu H. "The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *The Science of the Total Environment*, 275, 83-93 (2001).

Tseng T., Chu H., Ko T., Chaung L. "The kinetics of the catalytic decomposition of methyl isobutyl ketone over a Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Chemosphere*, 61, 469-477 (2005).

Tsuru T., Kan-no T., Yoshioka T., Asaeda M. "A photocatalytic membrane reactor for VOC decomposition using Pt-modified titanium oxide porous membranes". *Journal of Membrane Science*, 280, 1-2, 156-162 (2006).

Vigneron S., Deprelle P., Hermia J. "Comparison of precious metals and base metal oxides for catalytic deep oxidation of VOCs from coating plants: test results on an industrial pilot scale incinerator". *Catalysis Today*, 27, 229-236 (1996).

Walpole R., Myers R. "Probability and Statistics for Engineers and Scientists". *McMillan Publishing Company*, 4<sup>o</sup> edition (1995).

Wang L., Tran T., Vo D., Sakurai M., Kameyama H. "Design of novel Pt-structured catalyst on anodic aluminum support for VOC's catalytic combustion". *Applied Catalysis A: General*, 350, 2, 150-156 (2008).

Weast R. "Handbook of Chemistry and Physics". 60<sup>o</sup> edition. *CRC Press Inc.* USA (1979).

Wijngaarden R., Kronberg A, Westerterp K. "Industrial Catalysis". *Wiley VCH*, Alemania (1998).

Yagi S., Kunii D., "Studies on Effective Thermal Conductivities in Packed Beds", *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 3, 373-381 (1957).

Yang Y., Xu X., Sun K. "A highly efficient copper supported catalyst for catalytic combustion of ethyl acetate". *Catalysis Communications*, 7, 756-760 (2006).

Yang Y., Xu X., Sun K. "Catalytic combustion of ethyl acetate on supported copper oxide catalysts". *Journal of Hazardous Materials B*, 139, 140-145 (2007).

Youn K.C., "System and method for controlling VOC emissions", *US Patent*, N°0100277A1, (2002).

Young L., Finlayson B. "Mathematical models of the monolith catalytic converter. Part I: Development of model and application of orthogonal collocation", *AIChE Journal*, 22(2), 331-343 (1976).



## **BIBLIOGRAFÍA**

---

Yuan S., Shen M., Gong M., Wang J., Yan Sh., Cao H., Chen Y. "Catalytic combustion of ethyl acetate over  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  supported metal oxide catalysts". *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24, 364-368 (2008).

## Nomenclatura

$a_{12}$	espesor de las placas planas en el intercambiador de calor	m
$b_1$	altura de una fila de la corriente 1 del intercambiador de calor	m
$b_2$	altura de una fila de la corriente 2 del intercambiador de calor	m
$A$	área superficial de intercambio total de cada corriente en el intercambiador de calor	$m^2$
$A_f$	área de superficie extendida total de cada corriente en el intercambiador de calor	$m^2$
$A_p$	área superficial de placa total en el intercambiador de calor	$m^2$
$C_i$	concentración del componente i	$mol/m^3$
$C_{Me}$	coeficiente de Mears de transporte de energía	
$C_{Mm}$	coeficiente de Mears para transporte de masa	
$C_p$	capacidad calorífica	$J/mol\ ^\circ K$
$C_{wp}$	coeficiente de Weisz-Prater	
$d$	lado del canal cuadrado (tamaño de celda) en el reactor	m
$d_p$	diámetro de la partícula	m
$D_{AEm}$	difusividad molecular de AE en la mezcla	$m^2/s$
$D_c$	difusividad combinada de Bosanquet	$m^2/s$
$D_e$	difusividad efectiva	$m^2/s$
$D_h$	diámetro hidráulico del intercambiador de calor	m
$D_K$	difusividad de Knudsen	$m^2/s$
$e_v$	espesor del vidrio	m
$E$	energía de activación	$J/mol$
$G$	flujo másico por unidad de área = $Wc/d^2$	$Kg/m^2s$
$f$	factor de fricción de Fanning	
$F_{mi}$	caudal másico de la corriente i	$Kg/s$
$F_v$	flujo volumétrico	$m^3/s$
$F_{ic}$	flujo molar de la especie i por canal	$mol/s$
$h$	coeficiente pelicular de transferencia de calor	$J/s\ m^2\ K$
$h_{12}$	alto de cada canal para las corrientes 1 y 2 en el intercambiador de calor	m
$H$	longitud del lado del reactor de sección cuadrada	m
$H_i$	entalpía específica de la corriente i	$J/mol$
$H_{12}$	altura del intercambiador de calor	m
$k$	constante cinética del modelo potencial	$m^{3n}/s.Kg_{cat}mol^{(n-1)}$

## NOMENCLATURA

	constante cinética del modelo LHHW	$\text{mol/s.Kg}_{\text{cat}}$
$k_c$	coeficiente convectivo de transferencia de masa	$\text{m/s}$
$k_{f12}$	conductividad del material de las placas corrugadas en el intercambiador de calor	$\text{J/m s } ^\circ\text{C}$
$k_m$	velocidad de reacción específica a $T_m$ en el modelo potencial	$\text{m}^{3n}/\text{s.Kg}_{\text{cat}}\text{mol}^{(n-1)}$
$k_{p12}$	conductividad del material de las placas planas en el intercambiador de calor	$\text{J/m s } ^\circ\text{C}$
$k_t$	conductividad térmica	$\text{J/m s } ^\circ\text{C}$
$k_f$	conductividad térmica del material de las placas corrugadas del intercambiador de calor	$\text{J/m s } ^\circ\text{C}$
$k_p$	Conductividad térmica del material de las placas planas del intercambiador de calor	$\text{J/m s } ^\circ\text{C}$
$k_r$	conductividad asociada a la radiación dentro del canal del reactor	$\text{J/m s } ^\circ\text{C}$
$k_{ts}$	coeficiente de conductividad térmica del sólido	$\text{J/m s } ^\circ\text{C}$
$k_v$	constante cinética para el modelo potencial = $k \rho_c$	$\text{m}^{3(n-1)}/\text{s.mol}^{(n-1)}$
	constante cinética para el modelo LHHW = $k \rho_c$	$\text{mol/s.m}^3$
$k_\infty$	factor pre-exponencial del modelo potencial	$\text{m}^{3n}/\text{s.Kg}_{\text{cat}}\text{mol}^{(n-1)}$
$K_c$	constante del modelo cinético LHHW	$\text{m}^3/\text{mol}$
$L$	largo del reactor	$\text{m}$
$L_2$	ancho del equipo para la corriente 2 y profundidad del equipo para la corriente 1 en el intercambiador de calor	$\text{m}$
$M$	peso molecular	$\text{Kg/mol}$
$n$	orden de reacción	
$n_c$	número de canales o celdas en el reactor	
$NF_i$	número de filas del fluido $i$ en el intercambiador de calor	
$Nu$	número de Nusselt	
$N_e$	número de ensayos	
$N_p$	número de parámetros	
$NTU$	número de unidades de transferencia	
$P$	presión	$\text{Pa}$
$Pr$	número de Prandtl	
$Pe_c$	número de Peclet de calor	
$Pe_m$	número de Peclet de masa	
$Q$	calor liberado por la reacción	$\text{W}$
$r$	coordenada radial	$\text{m}$
$r_{AE}$	velocidad de reacción de AE	$\text{mol/Kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ $\text{mol/m}^3\text{s}$
$r_p$	radio equivalente del poro	$\text{m}$
$Re$	número de Reynolds	
$R_g$	constante de los gases	$8,31 \text{ J/mol K}$
$R_p$	radio de la partícula de catalizador	$\text{m}$
$s_{12}$	ancho de cada canal para las corrientes 1 y 2 en el intercambiador de calor	$\text{m}$
$Sc$	número de Schmidt	

## NOMENCLATURA

$Sh$	número de Sherwood	
$S_i$	área de flujo total de la corriente $i$ en el intercambiador de calor	$m^2$
$T$	temperatura	K
$T_{ci}$	temperatura crítica del componente $i$	K
$T_m$	temperatura de reparametrización	K
$T_N$	temperatura normal de reacción absoluta	298 K
$T_{ri}$	temperatura reducida del componente $i$	
$T_s$	temperatura de la superficie de la partícula de catalizador	$^{\circ}K$
$U$	coeficiente global de transferencia de calor	$W/m^2 \text{ } ^{\circ}C$
$v$	velocidad	m/s
$v_0$	velocidad superficial=(velocidad intersticial).( $\epsilon_p$ )	m/s
$V_{ci}$	volumen crítico del componente $i$	$m^3/mol$
$w_{12}$	espesor de las placas corrugadas en el intercambiador de calor	m
$W$	masa de catalizador	Kg
$W_c$	flujo másico total por canal	Kg/s
$W_l$	ancho del equipo para la corriente 1 y profundidad del equipo para la corriente 2 en el intercambiador de calor	m
$X_{AE}$	conversión de acetato de etilo	
$y_i$	fracción molar del componente $i$ en la mezcla	
$z$	coordenada axial	m

### Letras griegas

$\beta$	número de Prater	
$\Delta H_c$	calor de combustión.	J/mol
$\Delta H_R$	calor de reacción	J/mol
$\Delta P_{ei}$	pérdida de carga por compresión brusca en la entrada a los canales de la corriente $i$	Pa
$\Delta P_{si}$	pérdida de carga por expansión brusca en la salida de los canales de la corriente $i$	Pa
$\Delta P_{fi}$	pérdida de carga por fricción en los tramos de cada canal de la corriente $i$	Pa
$\epsilon$	porosidad	
$\epsilon_p$	porosidad de la partícula	
$\epsilon_{disp}$	eficiencia disponible en el intercambiador de calor	
$\epsilon_{req}$	eficiencia requerida en el intercambiador de calor	
$\eta_{AE}$	factor de efectividad para AE	
$\eta_{fi}$	eficiencia de la superficie extendida del intercambiador de calor para la corriente $i$	
$\rho$	densidad	$Kg/m^3$

## NOMENCLATURA

---

$\rho_b$	densidad del lecho	$\text{Kg cat/m}^3$
$\rho_c$	densidad del catalizador	$\text{Kg/m}^3$
$\tau$	tiempo de residencia	$\text{Kg}_{\text{cat}} \text{ s/m}^3$
$\zeta$	tortuosidad de la partícula	
$\sigma$	factor de constricción	
$\mu$	viscosidad	$\text{Kg/m.s}$

## Subíndices

0	condición de entrada al reactor
AE	acetato de etilo
c	caliente
cat	catalizador
e	efectivo
exp	experimental
f	frio
g	gas
i	componente i
m	mezcla
obs	observado
s	superficie
teor	teórico
v	vidrio

## Predicción de propiedades

En este apéndice se presentan las expresiones utilizadas para el cálculo de propiedades necesarias en la resolución de los modelos matemáticos, en la estimación de parámetros y en los cálculos de diseño y optimización.

### I.1. Difusividad molecular del acetato de etilo en la mezcla gaseosa

Debido a que las mezclas empleadas son muy diluidas en aire o helio/oxígeno, la difusividad de acetato de etilo en la mezcla puede asumirse como la de acetato de etilo en la mezcla oxígeno/nitrógeno, o en el caso del reactor de laboratorio, oxígeno/helio. Dado un valor de dicha difusividad a  $T^0$ , es posible determinar el valor de la difusividad en función de la temperatura según la siguiente expresión (Fuller y colab., 1966; Fogler, 2001):

$$D_{AE,m} = D_{AE,m}^0 \left( \frac{T}{T^0} \right)^{1,75} \quad (I.1)$$

donde:

$D_{AE,m}$ : difusividad de AE en la mezcla [=]  $m^2/s$

$T$ : temperatura de operación [=] K

### I.2. Difusividad de Knudsen

La expresión de la difusividad de Knudsen en función de la temperatura es la siguiente (Froment y Bischoff, 1990):

$$D_K = \frac{4}{3} r_p \sqrt{\frac{2R_g T}{\pi M}} \quad (I.2)$$

donde:

$D_K$ : difusividad de Knudsen [=] m<sup>2</sup>/s

$r_p$ : radio de poro [=] m

$M$ : peso molecular del componente que difunde [=] Kg/mol

$R_g$ : constante universal de los gases = 8,31 J/mol K

$T$ : temperatura de operación [=] K

### I.3. Difusividad combinada (Difusividad de Bosanquet)

La difusividad combinada se define como la siguiente relación entre la difusividad molecular y la difusividad de Knudsen (Froment y Bischoff, 1990):

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_{AEm}} + \frac{1}{D_K} \quad (I.3)$$

donde:

$D_c$ : difusividad combinada [=] m<sup>2</sup>/s

$D_{AEm}$ : difusividad del AE en la mezcla [=] m<sup>2</sup>/s

$D_K$ : difusividad de Knudsen [=] m<sup>2</sup>/s

### I.4. Difusividad efectiva

Para representar la difusión en el catalizador como si fuera un medio continuo, la difusividad combinada se modifica, según el modelo de poros paralelos, como sigue (Fogler, 2001):

$$D_e = \frac{D_c \epsilon_p \sigma}{\tau_p} \quad (I.4)$$

donde:

$D_c$ : difusividad combinada de Bosanquet [=] m<sup>2</sup>/s

$\epsilon_p$ : porosidad de la partícula = 0,41

$\tau_p$ : tortuosidad de la partícula = 3

$\sigma$ : factor de constricción = 0,8

### I.5. Calor de reacción

El calor de reacción para la combustión del acetato de etilo se calcula en función de la temperatura, partiendo del calor de reacción a 25 °C obtenido de Felder y Rousseau (1978):



$$\Delta H_R^0 = -2114,52 \text{ Kjoule/mol}$$

Para calcular el calor de reacción en otra condición operativa:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 + \int_{T_0}^T (4C_{p\text{CO}_2g} + 4C_{p\text{H}_2\text{O}g} - C_{p\text{AEG}} - 5C_{p\text{O}_2g}) dT \quad (\text{I.5})$$

### I.6. Viscosidad de mezcla de gases

La viscosidad de la mezcla reactiva se calcula (Perry, 1984) como sigue:

$$\mu = \frac{\sum_i y_i \mu_i \sqrt{M_i}}{\sum_i y_i \sqrt{M_i}} \quad (\text{I.6})$$

donde:

$\mu$  : viscosidad de la mezcla [=] Kg/m.s

$\mu_i$  : viscosidad del componente i puro [=] Kg/m.s

$y_i$ : fracción molar del componente i en la mezcla

$M_i$ : peso molecular del componente i [=] Kg/mol

### I.7. Viscosidad del gas puro

La viscosidad de los gases puros se calcula siguiendo los lineamientos de Perry (1984):

$$\mu_i = \frac{33,3 \sqrt{M_i T_{cl}}}{V_{cl}^{2/3}} \left( 1,058 T_{ri}^{0,645} - \frac{0,261}{(1,9 T_{ri})^{0,9 \log(1,9 T_{ri})}} \right) \quad (\text{I.7})$$



donde:

$\mu_i$  : viscosidad del componente i [=] Kg/m.s

$M_i$  : peso molecular del componente i [=] Kg/mol

$T_{ci}$  : temperatura crítica del componente i [=] K

$T_{ri}$  : temperatura reducida del componente i

$V_{ci}$  : volumen crítico del componente i [=] m<sup>3</sup>/mol

### I.8. Conductividad térmica de la mezcla de gases

La conductividad térmica de la mezcla se estima mediante la siguiente expresión (Perry, 1984):

$$k_t = \frac{\sum_i y_i k_{ti} M_i^{1/3}}{\sum_i y_i M_i^{1/3}} \quad (I.8)$$

donde:

$k_t$ : conductividad térmica de la mezcla [=] W/m K

$k_{ti}$  : conductividad térmica del componente i puro [=] W/m K

$y_i$ : fracción molar del componente i en la mezcla

$M_i$ : peso molecular del componente i [=] Kg/mol

### I.9. Conductividad térmica de gas puro

La conductividad térmica de un gas puro puede calcularse utilizando la siguiente fórmula (Reid y colab., 1987):

$$k_{ti} = 1,731 \mu_i^{2,42} \cdot 10^{-4} \left( C_{pi} \cdot 2,394 \cdot 10^{-4} + \frac{2,48}{M_i} \right) \quad (I.9)$$

donde:

$k_{ti}$  : conductividad térmica del componente i puro [=] W/m K

$C_{pi}$ : capacidad calorífica del componente i [=] J/Kg K

$M_i$ : peso molecular del componente i [=] Kg/mol

$\mu_i$  : viscosidad del componente i [=] Kg/m.s

### I.10. Conductividad térmica efectiva para el lecho relleno

Se utilizó la correlación propuesta por Bauer y Schlünder (1978) para lecho estanco dada la baja velocidad del fluido pasante a través del mismo. Se consideró despreciable el aporte radiante y el efecto Smolouchoski. El cálculo de la conductividad térmica efectiva,  $k_{te}$ , se realiza mediante:

$$k_{te} = (1 - \sqrt{1 - \epsilon})k_t + \sqrt{1 - \epsilon} [\phi K + (1 - \phi)k_{cc}] k_t \quad (I.10)$$

donde:

$$k_{cc} = \frac{2}{N} \left\{ \left( \frac{B(K-1)}{N^2 K} \right) \ln \left( \frac{K}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right\} \quad (I.11)$$

$$\text{con : } B = C_f \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)^{10/9} \quad ; \quad N = \left( 1 - \frac{B}{K} \right) \quad ; \quad K = \frac{k_s}{k_t}$$

$\epsilon$  : porosidad del lecho relleno

$k_t$  : conductividad de la mezcla de gases (79% He, 21%O<sub>2</sub>) [=] W/m K

$k_s$  : conductividad del sólido (mezcla vidrio-catalizador) [=] W/m K

$B$  : factor de deformación

Tratándose de un relleno de esferas de igual tamaño:

$$C_f = 1,25 \text{ y } \phi = 0,0077.$$

Nota: Si se emplea la correlación de Yagi y Kunii (1957) los valores de  $k_{te}$  obtenidos resultan similares.

### I.11. Capacidad calorífica de la mezcla de gases

La capacidad calorífica de la mezcla de gases se calcula como sigue (Perry, 1984):

$$C_p = \frac{\sum_i M_i y_i C_{pi}}{\sum_i M_i y_i} \quad (I.12)$$

donde:

$C_p$  : capacidad calorífica de la mezcla [=] J/mol K

$C_{pi}$ : capacidad calorífica del componente i [=] J/mol K

$M_i$ : peso molecular del componente i [=] Kg/mol

$y_i$ : fracción molar del componente i en la mezcla

### I.12. Capacidad calorífica del gas puro

Las expresiones de capacidad calorífica de los compuestos que intervienen en la combustión catalítica del acetato de etilo se presentan a continuación (Perry, 1984).

Para helio se tomó:

$$C_{pHe} = 20,8 \frac{J}{mol K}$$

Para acetato de etilo:

$$C_{pAE} = 46,7922 + 0,172 T + 3,2595 \cdot 10^{-4} T^2 - 5,2072910^{-7} T^3 + 2,11886 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (I.13)$$

donde:

$C_{pAE}$  : capacidad calorífica de AE [=] J/mol K

$T$  : temperatura [=] K

Para los restantes componentes:

$$C_{pO_2} = 8,27 + 0,000258 T - \frac{187700}{T^2} \quad (I.14)$$

$$C_{pN_2} = 6,5 + 0,001 T \quad (I.15)$$

$$C_{pH_2O} = 8,22 + 0,00015T + 0,00000134T^2 \quad (I.16)$$

$$C_{pCO_2} = 10,34 + 0,00274 T - \frac{195500}{T^2} \quad (I.17)$$

donde:

$C_{pi}$ : capacidad calorífica del componente i [=] cal/mol K

$T$  : temperatura [=] K

**I.13. Densidad de la mezcla de gases**

Dadas las condiciones de temperatura y presión, se calcula la densidad de la mezcla como si se tratase de un gas ideal, asumiendo un peso molecular promedio (Felder y Rousseau, 1978):

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (I.18)$$

$$M = \sum_i M_i y_i \quad (I.19)$$

donde:

$\rho$  : densidad de la mezcla [=] Kg/m<sup>3</sup>

$P$  : presión de operación [=] Pa

$R_g$  : constante universal de los gases [=] J/mol K

$T$  : temperatura de operación [=] K

$M$  : peso molecular promedio de la mezcla de gases [=] Kg/mol

$M_i$  : peso molecular del componente  $i$  [=] Kg/mol

$y_i$  : fracción molar del componente  $i$  en la mezcla

## Resultados experimentales

En este apéndice se presentan los resultados experimentales obtenidos en los ensayos para determinar la cinética del catalizador en estudio, experiencias que fueron llevadas a cabo en el Instituto del Conicet INTEQUI, en la Universidad Nacional de San Luis.

### II.1. Resultados experimentales con etanol

En la **Tabla II.1** se presentan las experiencias realizadas en la eliminación de etanol, indicando las condiciones operativas principales y la conversión alcanzada en cada experiencia. Asimismo se adjuntan los datos correspondientes a selectividad a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y a acetaldehído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). Las selectividades mencionadas han sido calculadas de la siguiente manera:

Selectividad a CO<sub>2</sub> = (moles etanol convertidos en CO<sub>2</sub>)/(moles etanol convertidos)

Selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O = (moles etanol convertidos en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)/(moles etanol convertidos)

**Tabla II.1.** Resultados experimentales de la eliminación catalítica de etanol.

Masa de catalizador (mg)	Concentración inicial de etanol (mgC/m <sup>3</sup> )	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de etanol	Selectividad a CO <sub>2</sub>	Selectividad a C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
300	4000	77,0	0,000	0,000	1,000
300	4000	87,0	0,017	0,000	1,000
300	4000	96,0	0,049	0,000	1,000
300	4000	100,0	0,043	0,000	1,000
300	4000	118,0	0,145	0,000	1,000
300	4000	128,0	0,178	0,000	1,000
300	4000	139,0	0,237	0,000	1,000
300	4000	149,0	0,236	0,000	1,000
300	4000	159,0	0,464	0,000	1,000
300	4000	165,0	0,518	0,000	1,000
300	4000	169,0	0,606	0,075	0,925
300	4000	181,0	0,622	0,201	0,799
300	4000	192,0	0,981	0,543	0,457
300	4000	195,0	1,000	1,000	0,000

Continúa					
300	4000	199,0	1,000	1,000	0,000
300	2500	77,0	0,063	0,000	1,000
300	2500	90,0	0,108	0,000	1,000
300	2500	106,0	0,122	0,000	1,000
300	2500	116,0	0,178	0,000	1,000
300	2500	125,0	0,239	0,000	1,000
300	2500	135,0	0,329	0,000	1,000
300	2500	143,5		0,000	
300	2500	153,5	0,509	0,000	1,000
300	2500	165,0	0,747	0,149	0,851
300	2500	174,0	0,907	0,262	0,738
300	2500	184,0		0,668	0,332
300	2500	189,0	1,000	1,000	0,000
300	2500	194,5	1,000	1,000	0,000
300	1000	80,0	0,093	0,000	1,000
300	1000	90,0	0,137	0,000	1,000
300	1000	104,0	0,428	0,000	1,000
300	1000	108,0	0,201	0,000	1,000
300	1000	115,0	0,299	0,000	1,000
300	1000	121,5	0,559	0,000	1,000
300	1000	143,5	0,823	0,221	0,779
300	1000	150,0	0,902	0,262	0,738
300	1000	157,0	0,836	0,303	0,697
300	1000	173,0	1,000	1,000	0,000
200	4000	80,0	0,027	0,000	1,000
200	4000	95,5	0,056	0,000	1,000
200	4000	106,0	0,071	0,000	1,000
200	4000	114,0	0,132	0,137	0,863
200	4000	124,0	0,185	0,042	0,958
200	4000	134,5	0,253	0,042	0,958
200	4000	143,5	0,344	0,105	0,895
200	4000	154,0	0,429	0,046	0,954
200	4000	165,0	0,501	0,069	0,931
200	4000	176,5	0,642	0,103	0,897
200	4000	186,0		0,211	0,789
200	4000	206,5	1,000	1,000	0,000
200	2500	89,0	0,069	0,000	1,000
200	2500	97,0	0,082	0,000	1,000
200	2500	107,0	0,141	0,000	1,000
200	2500	117,0	0,184	0,000	1,000
200	2500	126,0	0,259	0,000	1,000
200	2500	136,0	0,305	0,000	1,000
200	2500	146,0		0,000	1,000
200	2500	156,0		0,000	1,000
200	2500	166,5	0,619	0,135	0,865
200	2500	176,5	0,799	0,211	0,789
200	2500	186,0	0,953	0,404	0,596
200	2500	190,0	1,000	0,503	0,497
200	2500	197,0	1,000	1,000	0,000

Continúa					
200	1000	97,0	0,042	0,000	1,000
200	1000	107,0	0,091	0,000	1,000
200	1000	118,5	0,182	0,000	1,000
200	1000	125,5	0,275	0,138	0,862
200	1000	135,5		0,102	0,898
200	1000	145,5		0,212	0,788
200	1000	154,5	0,740	0,260	0,740
200	1000	164,5	0,864	0,259	0,741
200	1000	174,5	1,000	0,691	0,309
200	1000	183,0	1,000	1,000	0,000
100	4000	88,0	0,025	0,000	1,000
100	4000	100,0	0,044	0,000	1,000
100	4000	109,0	0,053	0,000	1,000
100	4000	119,0	0,063	0,000	1,000
100	4000	128,5	0,087	0,000	1,000
100	4000	139,0	0,103	0,084	0,916
100	4000	148,0	0,165	0,174	0,826
100	4000	159,0	0,286	0,169	0,831
100	4000	168,0	0,332	0,027	0,973
100	4000	178,5	0,492	0,157	0,843
100	4000	188,5	0,606	0,184	0,816
100	4000	197,5	0,799	0,338	0,662
100	4000	211,0	0,972	0,826	0,174
100	4000	221,0	1,000	0,977	0,023
100	2500	88,0	0,020	0,000	1,000
100	2500	97,0	0,043	0,000	1,000
100	2500	107,0	0,074	0,193	0,807
100	2500	118,0	0,117	0,337	0,663
100	2500	127,0	0,151	0,132	0,868
100	2500	137,0		0,000	
100	2500	147,0	0,193	0,111	0,889
100	2500	156,5		0,000	
100	2500	166,5	0,442	0,144	0,856
100	2500	176,0		0,141	0,859
100	2500	187,0	0,848	0,392	0,608
100	2500	198,0	0,930	0,694	0,306
100	2500	209,0	0,983	0,951	0,049
100	1000	94,5	0,057	0,000	1,000
100	1000	103,0	0,103	0,000	1,000
100	1000	113,0	0,070	0,000	1,000
100	1000	124,0	0,139	0,238	0,762
100	1000	133,0	0,139	0,000	1,000
100	1000	143,0	0,200	0,000	1,000
100	1000	153,0	0,333	0,094	0,906
100	1000	161,0	0,454	0,000	1,000
100	1000	172,0	0,856	0,495	0,505
100	1000	182,0	0,861	0,646	0,354
100	1000	191,0	1,000	0,965	0,035
100	1000	201,0	1,000	1,000	0,000

## II.2. Resultados experimentales con acetaldehído puro

Los resultados con acetaldehído, en la mezcla gaseosa oxígeno+helio, en concentraciones iniciales de 4000 y 8000 mgC/m<sup>3</sup> se muestran en la **Tabla II.2**. Se trabajó con la muestra de 100 mg de catalizador y con una temperatura del baño criogénico de -15°C. Se indican las condiciones operativas y la conversión alcanzada en cada experiencia.

**Tabla 2.2.** Resultados experimentales de la eliminación catalítica de acetaldehído.

Concentración inicial C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (mgC/m <sup>3</sup> )	Temperatura de reacción (°C)	Conversión C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Concentración molar adim.* CO <sub>2</sub>
4000	163,0	0,044	0,088
4000	166,0	0,057	0,112
4000	171,0	0,086	0,173
4000	177,0	0,135	0,278
4000	180,0	0,175	0,364
4000	186,0	0,250	0,590
4000	191,0	0,375	0,834
4000	201,0	0,842	1,480
4000	206,0	1,000	1,791
4000	211,0	1,000	1,903
8000	162,0	0,000	0,000
8000	168,0	0,014	0,028
8000	172,0	0,017	0,034
8000	177,0	0,027	0,055
8000	180,0	0,036	0,073
8000	185,0	0,053	0,106
8000	187,5	0,064	0,123
8000	190,0	0,078	0,145
8000	196,5	0,129	0,248
8000	200,0	0,180	0,347
8000	206,0	0,307	0,590
8000	211,0	0,910	1,740
8000	217,0	1,000	2,070

\*referida a los moles de entrada de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

## II.3. Resultados experimentales con acetato de etilo

En la **Tabla II.3** se muestran los resultados experimentales de la eliminación catalítica del acetato de etilo, indicando las condiciones operativas y la conversión alcanzada en cada



experiencia. Asimismo se adjuntan los datos correspondientes a selectividad a CO<sub>2</sub>, a etanol y a acetaldehído. Las selectividades mencionadas han sido calculadas de la siguiente manera:

Selectividad a CO<sub>2</sub>=(moles AE convertidos en CO<sub>2</sub>)/(moles AE convertidos)

Selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O=(moles AE convertidos en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)/(moles AE convertidos)

Selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH=(moles AE convertidos en C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)/(moles AE convertidos)

siendo: AE= acetato de etilo

Tabla II.3. Resultados experimentales de la eliminación catalítica de acetato de etilo.

Masa catalizador (mg)	Concentración inicial etanol (mgC/m3)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión acetato etilo	Selectividad a CO <sub>2</sub>	Selectividad a Acetaldehído	Selectividad a Etanol
200	4000	125,0	0,014	0,000	0,000	1,000
200	4000	146,0	0,014	1,000	0,000	0,000
200	4000	164,0	0,056	0,707	0,293	0,000
200	4000	174,0	0,154	0,690	0,215	0,095
200	4000	178,5	0,205	0,680	0,218	0,101
200	4000	183,0	0,228	0,662	0,235	0,104
200	4000	189,0	0,325	0,759	0,193	0,048
200	4000	194,5	0,455	0,711	0,205	0,085
200	4000	201,0	0,699	0,915	0,085	0,000
200	4000	208,5	0,977	1,000	0,000	0,000
200	4000	211,5	0,982	1,000	0,000	0,000
200	4000	213,5	1,000	1,000	0,000	0,000
200	2500	117,0	0,000	0,000	0,000	0,000
200	2500	136,0	0,000	0,000	0,000	0,000
200	2500	155,0	0,037	1,000	0,000	0,000
200	2500	165,0	0,099	0,773	0,227	0,000
200	2500	172,0	0,219	0,653	0,347	0,000
200	2500	177,0	0,280	0,804	0,196	0,000
200	2500	182,5	0,317	0,742	0,258	0,000
200	2500	186,5	0,453	0,786	0,162	0,052
200	2500	193,0	0,803	0,942	0,058	0,000
200	2500	199,0	0,961	0,969	0,031	0,000
200	2500	204,0	1,000	1,000	0,000	0,000
200	1000	147,0	0,070	0,000	1,000	0,000
200	1000	165,0	0,413	0,616	0,384	0,000
200	1000	176,0	0,602	0,876	0,124	0,000
200	1000	181,0	0,908	1,000	0,000	0,000
200	1000	187,0	1,000	1,000	0,000	0,000
200	1000	192,0	1,000	1,000	0,000	0,000
100	4000	107,5	0,000	0,000	0,000	0,000
100	4000	128,0	0,041	0,000	0,000	1,000
100	4000	147,0	0,000	0,000	0,000	0,000
100	4000	187,0	0,146	0,675	0,265	0,060
100	4000	210,0	0,571	0,844	0,062	0,094

Continúa						
100	4000	221,0	0,862	0,967	0,016	0,017
100	4000	226,0	0,960	1,000	0,000	0,000
100	4000	232,0	0,987	1,000	0,000	0,000
100	4000	237,0	0,983	0,976	0,000	0,024
100	4000	241,0	1,000	1,000	0,000	0,000
100	2500	103,0	0,000	0,000	0,000	0,000
100	2500	127,0	0,000	0,000	0,000	0,000
100	2500	148,0	0,008	1,000	0,000	0,000
100	2500	166,0	0,061	0,648	0,352	0,000
100	2500	186,0	0,200	0,690	0,310	0,000
100	2500	197,0	0,475	0,873	0,127	0,000
100	2500	210,0	0,803	1,000	0,000	0,000
100	2500	215,0	0,920	0,976	0,000	0,024
100	2500	220,0	0,967	1,000	0,000	0,000
100	2500	231,0	1,000	1,000	0,000	0,000
100	1000	121,0	0,000	0,000	0,000	0,000
100	1000	162,0	0,218	0,140	0,470	0,390
100	1000	169,0	0,264	0,816	0,184	0,000
100	1000	182,0	0,600	0,930	0,070	0,000
100	1000	193,0	0,813	1,000	0,000	0,000
100	1000	204,0	1,000	1,000	0,000	0,000
100	1000	209,0	1,000	1,000	0,000	0,000

**II.4. Resultados experimentales con mezclas etanol-acetato de etilo**

Se trabajaron mezclas de etanol y acetato de etilo a las mismas condiciones de masa de catalizador y temperatura que en los ensayos con los COVs individuales, y con concentración total de COVs de 4000 mgC m<sup>-3</sup> en proporciones de 25%, 50% y 75% (porcentajes máxicos) de acetato de etilo en la mezcla de COVs alimentada.

En la **Tabla II.4** se muestran los resultados de los ensayos, indicando las condiciones operativas y la concentración adimensional de acetato de etilo (AE), etanol (E), acetaldehído (A) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), alcanzadas en cada experiencia.

**Tabla II.4.** Resultados experimentales de la eliminación catalítica de mezclas acetato de etilo+etanol.

Masa catalizador (mg)	Concentración inicial AE (mgC/m <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	Concentración molar adim. AE	Concentración molar adim. E	Concentración molar adim. A	Concentración molar adim. CO <sub>2</sub>
100	3000	84,0	0,966	0,550	0,000	0,000
100	3000	94,0	0,955	0,519	0,000	0,000
100	3000	107,0	0,979	0,512	0,050	0,000
100	3000	119,0	0,952	0,470	0,078	0,000
100	3000	131,5	1,000	0,494	0,098	0,000
100	3000	144,0	1,000	0,413	0,173	0,000

Continúa						
100	3000	157,0	0,982	0,330	0,233	0,037
100	3000	169,5	0,965	0,201	0,343	0,129
100	3000	181,5	0,958	0,111	0,448	0,401
100	3000	196,0	0,767	0,000	0,350	1,224
100	3000	210,5	0,246	0,000	0,116	3,858
100	3000	215,0	0,115	0,000	0,000	4,532
100	3000	219,0	0,000	0,000	0,000	4,936
100	3000	225,0	0,000	0,000	0,000	5,111
100	3000	230,0	0,000	0,000	0,000	5,111
200	3000	81,0	0,999	0,483	0,000	0,000
200	3000	119,0	0,989	0,379	0,115	0,000
200	3000	128,0	0,980	0,361	0,123	0,000
200	3000	140,5	0,966	0,314	0,168	0,000
200	3000	149,0	0,993	0,317	0,225	0,032
200	3000	160,5	0,955	0,179	0,317	0,116
200	3000	174,0	0,882	0,063	0,362	0,337
200	3000	179,0	0,876	0,053	0,364	0,506
200	3000	187,0	0,807	0,038	0,347	0,924
200	3000	192,0	0,688	0,000	0,285	1,327
200	3000	199,0	0,508	0,000	0,221	2,203
200	3000	210,0	0,041	0,000	0,000	4,808
200	3000	214,0	0,000	0,000	0,000	4,716
200	3000	220,5	0,000	0,000	0,000	5,557
200	3000	230,0	0,000	0,000	0,000	5,557
300	3000	80,5	0,965	0,570	0,000	0,000
300	3000	99,5	0,951	0,526	0,000	0,000
300	3000	113,5	0,939	0,465	0,082	0,000
300	3000	126,5	0,974	0,413	0,142	0,000
300	3000	137,0	0,985	0,365	0,191	0,000
300	3000	147,0	1,000	0,328	0,252	0,041
300	3000	160,0	0,942	0,140	0,399	0,161
300	3000	171,0	0,904	0,056	0,416	0,455
300	3000	176,5	0,853	0,000	0,400	0,708
300	3000	182,5	0,792	0,000	0,340	1,089
300	3000	190,0	0,619	0,000	0,263	1,981
300	3000	197,0	0,364	0,000	0,156	3,172
300	3000	200,5	0,198	0,000	0,083	4,257
300	3000	207,0	0,000	0,000	0,000	5,208
300	3000	212,0	0,000	0,000	0,000	5,363
300	3000	217,0	0,000	0,000	0,000	5,353
300	3000	230,0	0,000	0,000	0,000	5,353
100	2000	85,0	1,000	1,876	0,000	0,000
100	2000	107,5	0,989	1,716	0,122	0,000
100	2000	119,0	0,971	1,570	0,211	0,000
100	2000	131,5	0,962	1,488	0,290	0,000
100	2000	143,0	0,996	1,486	0,389	0,000
100	2000	154,5	0,983	1,301	0,572	0,049
100	2000	167,0	0,956	0,896	0,840	0,161
100	2000	181,0	0,932	0,518	1,157	0,510
100	2000	193,5	0,831	0,179	1,201	1,437
100	2000	201,0	0,679	0,083	0,917	2,517
100	2000	210,5	0,321	0,000	0,354	5,279

Continúa						
100	2000	215,0	0,112	0,000	0,092	7,193
100	2000	218,0	0,000	0,000	0,000	8,768
100	2000	230,0	0,000	0,000	0,000	8,768
200	2000	80,0	0,972	1,690	0,000	0,000
200	2000	103,0	1,000	1,720	0,000	0,000
200	2000	117,0	1,000	1,800	0,072	0,000
200	2000	125,0	1,000	1,739	0,112	0,000
200	2000	139,0	0,970	1,454	0,269	0,000
200	2000	151,0	0,993	1,272	0,531	0,042
200	2000	161,0	0,962	0,947	0,809	0,138
200	2000	171,0	0,923	0,529	1,106	0,359
200	2000	179,0	0,888	0,282	1,207	0,789
200	2000	183,0	0,861	0,233	1,208	1,049
200	2000	200,0	0,529	0,000	0,610	3,945
200	2000	207,0	0,000	0,000	0,000	6,637
200	2000	212,0	0,000	0,000	0,000	6,937
200	2000	218,0	0,000	0,000	0,000	7,163
200	2000	225,5	0,000	0,000	0,000	7,435
200	2000	230,0	0,000	0,000	0,000	7,435
300	2000	81,0	1,000	1,775	0,000	0,000
300	2000	98,0	0,999	1,806	0,000	0,000
300	2000	116,0	0,971	1,654	0,079	0,000
300	2000	125,0	1,000	1,634	0,189	0,000
300	2000	137,0	1,000	1,423	0,379	0,000
300	2000	146,0	0,990	1,142	0,646	0,000
300	2000	159,0	0,987	0,784	1,028	0,171
300	2000	172,0	0,936	0,301	1,288	0,660
300	2000	179,0	0,900	0,142	1,328	1,143
300	2000	185,0	0,778	0,000	1,061	1,996
300	2000	191,5	0,655	0,000	0,764	3,370
300	2000	200,0	0,098	0,000	0,000	6,859
300	2000	210,0	0,000	0,000	0,000	7,320
300	2000	216,0	0,000	0,000	0,000	7,476
300	2000	230,0	0,000	0,000	0,000	7,476
100	1000	85,0	1,000	5,828	0,000	0,000
100	1000	95,0	1,000	5,944	0,203	0,000
100	1000	107,0	0,982	5,570	0,312	0,000
100	1000	118,0	0,978	5,310	0,509	0,000
100	1000	131,0	0,965	5,216	0,752	0,000
100	1000	143,0	0,995	4,942	1,066	0,000
100	1000	155,0	0,988	4,624	1,684	0,000
100	1000	166,0	0,984	3,988	2,254	0,266
100	1000	191,0	0,899	1,435	4,098	2,213
100	1000	202,0	0,772	0,478	3,481	5,818
100	1000	212,0	0,272	0,000	0,855	16,045
100	1000	220,0	0,000	0,000	0,000	16,015
100	1000	227,0	0,000	0,000	0,000	16,725
100	1000	230,0	0,000	0,000	0,000	16,730
200	1000	80,0	0,938	5,696	0,000	0,000
200	1000	100,0	1,000	5,908	0,213	0,000
200	1000	116,0	0,969	5,608	0,638	0,000
200	1000	126,0	0,914	5,258	0,798	0,000

Continúa						
200	1000	137,0	0,931	4,925	1,173	0,000
200	1000	147,0	0,967	4,618	1,546	0,000
200	1000	160,0	0,943	3,676	2,296	0,312
200	1000	173,0	1,000	2,660	3,923	1,057
200	1000	184,0	0,890	1,027	4,344	2,851
200	1000	191,0	0,846	0,543	4,136	4,736
200	1000	203,0	0,379	0,000	1,520	9,636
200	1000	209,0	0,000	0,000	0,000	13,860
200	1000	215,0	0,000	0,000	0,000	13,860
200	1000	230,0	0,000	0,000	0,000	13,860
300	1000	82,0	1,000	6,630	0,000	0,000
300	1000	103,0	0,973	6,366	0,218	0,000
300	1000	116,0	0,899	5,788	0,480	0,000
300	1000	127,0	0,922	5,435	0,943	0,000
300	1000	137,0	0,933	4,896	1,387	0,000
300	1000	147,5	0,909	4,039	2,140	0,140
300	1000	160,0	0,878	2,835	3,319	0,485
300	1000	172,0	0,961	1,647	4,992	1,587
300	1000	175,5	0,976	1,292	5,369	2,437
300	1000	182,0	0,867	0,655	4,972	3,889
300	1000	191,0	0,634	0,000	3,123	9,184
300	1000	202,0	0,000	0,000	0,000	19,140
300	1000	207,0	0,000	0,000	0,000	19,163
300	1000	215,0	0,000	0,000	0,000	19,160
300	1000	230,0	0,000	0,000	0,000	19,160

**II.5. Coeficientes de Weisz-Prater para los resultados experimentales con acetato de etilo**

Se presentan en la **Tabla II.5** los resultados del cálculo del coeficiente de Weisz-Prater ( $C_{wp}$ ) para acetato de etilo (AE) en los distintos ensayos, indicando las condiciones operativas y la conversión en cada experiencia.

**Tabla II.5:** Cálculo de los coeficientes de Weisz-Prater para acetato de etilo (AE)

Masa catalizador (mg)	Concentración		Temperatura (°C)	Conversión $X_{AE}$	$C_{wp}$ (AE)
	inicial AE (mgC/m <sup>3</sup> )				
200	4000		125,0	0,014	0,3
200	4000		146,0	0,014	0,3
200	4000		164,0	0,056	1,3
200	4000		174,0	0,154	4,2
200	4000		178,5	0,205	5,9
200	4000		183,0	0,228	6,8
200	4000		189,0	0,325	11,2
200	4000		194,5	0,455	19,5
200	4000		201,0	0,699	54,6
200	4000		208,5	0,977	1006,5

Continúa				
200	4000	211,5	0,982	1296,5
200	4000	213,5	1,000	-
200	2500	117,0	0,000	0,0
200	2500	136,0	0,000	0,0
200	2500	155,0	0,037	0,9
200	2500	165,0	0,099	2,5
200	2500	172,0	0,219	6,4
200	2500	177,0	0,280	8,9
200	2500	182,5	0,317	10,7
200	2500	186,5	0,453	19,2
200	2500	193,0	0,803	95,1
200	2500	199,0	0,961	578,3
200	2500	204,0	1,000	-
200	1000	147,0	0,070	1,7
200	1000	165,0	0,413	15,9
200	1000	176,0	0,602	34,7
200	1000	181,0	0,908	227,4
200	1000	187,0	1,000	-
200	1000	192,0	1,000	-
100	4000	107,5	0,000	0,0
100	4000	128,0	0,041	1,9
100	4000	147,0	0,000	0,0
100	4000	168,0	0,091	4,5
100	4000	187,0	0,146	7,9
100	4000	210,0	0,571	63,2
100	4000	221,0	0,862	299,7
100	4000	226,0	0,960	1157,0
100	4000	232,0	0,987	3681,1
100	4000	237,0	0,983	2816,9
100	4000	241,0	1,000	-
100	2500	103,0	0,000	0,0
100	2500	127,0	0,000	0,0
100	2500	148,0	0,008	0,4
100	2500	166,0	0,061	2,9
100	2500	186,0	0,200	11,6
100	2500	197,0	0,475	42,4
100	2500	210,0	0,803	193,5
100	2500	215,0	0,920	548,5
100	2500	220,0	0,967	1404,4
100	2500	231,0	1,000	-
100	1000	121,0	0,000	0,0
100	1000	162,0	0,218	12,6
100	1000	169,0	0,264	16,3
100	1000	182,0	0,600	69,2
100	1000	193,0	0,813	202,8
100	1000	204,0	1,000	-
100	1000	209,0	1,000	-