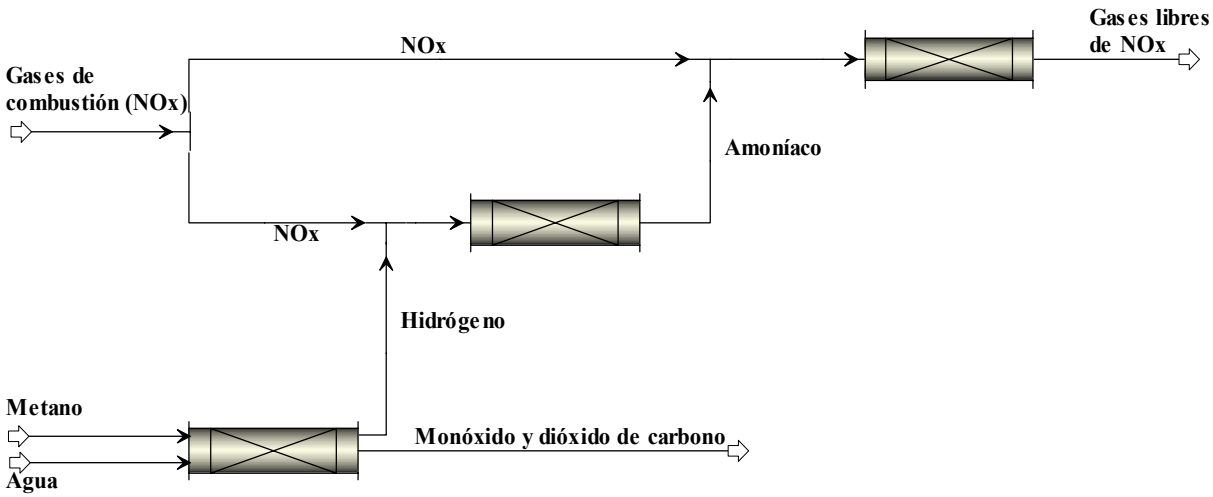
NUEVO PROCESO PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO_X PROVENIENTES DE FUENTES FIJAS INDUSTRIALES

Wilmar Osorio Viana



NUEVO PROCESO PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO_X PROVENIENTES DE FUENTES FIJAS INDUSTRIALES

Wilmar Osorio Viana

Tesis de maestría para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química

Director: **Ing. Qco., M. Sc., Ph. D., Miguel Ángel Gómez García**
Codirector: **Ing. Qco., M. Sc., Ph. D., Javier Fontalvo Alzate**

G.I.A.N.T.
Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Julio de 2007

Agradecimientos

Este trabajo no hubiese sido posible sin el estimulo, apoyo incondicional, orientación y guía confiada y alegre de los profesores Miguel Ángel Gómez García y Javier Fontalvo Alzate, con quienes he tenido el privilegio de compartir los años más gratos y estimulantes de mi formación profesional. En momentos de importantes acontecimientos en mi vida, los profes Miguel y Javier han compartido conmigo sin reparos ni reservas sus muchos conocimientos y su fascinante visión de la ingeniería química (y de otras tantas cosas), permitiéndome afirmarme cada vez con más sentido crítico y esperanza en mi condición de ser humano y de profesional. Todo esto me ha animado a amar cada vez más profundamente la amistad y la vida universitaria. Mi más sentido agradecimiento y admiración. Gracias por su amistad. Gracias por cultivar en mí la esperanza de un mejor futuro.

La experiencia del estudio, aprendizaje y práctica de la ingeniería trae consigo alegrías y satisfacciones, preocupaciones, ilusiones, tristezas. Este trabajo no fue la excepción. Pasar por todo eso sin la compañía de nuestros amigos sería desvirtuar el valor del conocimiento como tesoro compartido y por compartir, tesoro para atesorar y para hacer juntos cada día más valioso. Quisiera expresar con esto mi agradecimiento a mi amigo y compañero Juan Pablo Gutiérrez Hernández. Su opinión y criterio fueron de gran ayuda para mí en diferentes momentos durante la realización de este trabajo. En los momentos difíciles de nuestros estudios de maestría, Juan, tranquilo y siempre ágil, me dio motivación para seguir adelante. Espero haber podido también ayudarlo tanto como él a mí. Por ultimo, corresponde dar parte del crédito a Juan Pablo por los estudios de modelamiento y simulación de reactores de membrana presentados en este trabajo, los cuales desarrollamos juntos para nuestro primer poster internacional.

Quisiera agradecer la experiencia compartida en el Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías *G.I.A.N.T*. El acompañamiento y el ambiente de respeto y confianza han sido fundamentales. Quisiera así mismo agradecer a los estudiantes de pregrado con quienes he compartido mi iniciación en la vida docente, al tiempo que realizaba este trabajo. El convertirme en un excelente profesor de ingeniería ha sido una de las motivaciones para sacar adelante este proyecto. No quisiera dejar de agradecer también la amistad de mi compañero de estudios, Jhon Mauricio Aguirre Cortes. Su dedicación, ánimo y buen humor hicieron posibles largas jornadas de trabajo. Por ultimo, un agradecimiento especial al profesor Juan Manuel Ospina, quien me inició en las artes de la ingeniería. Gracias por haberme mostrado este camino y por ayudarme a recorrerlo.

No hubiera podido y no hubiera querido lograrlo sin ellos, el sentido y lo más importante de mi vida: Dios, mis queridos padres y mi hermana. Gracias con todo mi corazón.

Al lector de este trabajo le agradezco de antemano que me comunique sus impresiones y consideraciones sobre el mismo, así como cualquier error que en él encuentre. Puede escribirme al correo electrónico wilmar7038@yahoo.com. Espero que lo que encuentre en este trabajo le proporcione una ayuda efectiva y le estimule a llegar más lejos y más alto.

Finalmente, se agradece el apoyo proporcionado por la Dirección de Investigaciones Manizales DIMA, de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Resumen

El propósito de esta tesis es desarrollar un estudio de modelamiento y simulación de un nuevo esquema de proceso para la reducción de NO_X mediante la síntesis de amoniaco *in situ*. El diseño conceptual del proceso inicia con una primera tarea, consistente en la simulación de un reactor de *Reducción Catalítica Selectiva* y su análisis como caso base de estudio. Se ha identificado una ruta química para la síntesis de amoníaco que involucra *NO* e hidrógeno. En la segunda tarea, se simula la producción de hidrógeno mediante reformado de metano con vapor usando diferentes tipos de reactores de membrana. Los resultados obtenidos muestran que la producción de hidrógeno puede intensificarse en un reactor de membrana. Tanto el reactor de membrana inerte como el reactor de membrana con pared catalítica tienen mejor desempeño que el reactor tradicional de lecho fijo. Entre ellos, el reactor de membrana con pared catalítica es el más eficiente debido a la estructuración de funcionalidades en el ensamblaje catalizador-membrana. Debido a que se requiere una ecuación de velocidad de reacción para la formación de amoniaco, fue ajustado un modelo cinético empleando datos experimentales disponibles en la literatura abierta. Dichos resultados son presentados en la sección tres. Finalmente, en la cuarta parte, siguiendo los lineamientos de la filosofía de la intensificación de procesos, fueron diseñados, modelados y simulados diferentes esquemas de contacto-reacción en reactores tipo monolítico estructurados y multifuncionales. Un reactor monolítico bifuncional con empaquetamiento estructurado de catalizador para producción de amoniaco y reducción de NO_X simultánea, tiene el potencial de disminuir total o parcialmente la dependencia de un suministro externo de amoniaco, mejorando el desempeño del actual proceso de *Reducción Catalítica Selectiva*.

Summary

The aim of this thesis is to develop a modeling and simulation study of a new process scheme for NO_X reduction by *in situ* ammonia synthesis. The conceptual design of the process initiates as the first task with a base case analysis, the simulation of a *Selective Catalytic Reduction* reactor at plant operating conditions. For ammonia synthesis, a chemical route involving *NO* and hydrogen is identified. In the second task, the production of hydrogen from steam methane reforming, using different types of membrane reactors is simulated. Obtained simulation results show that the production of hydrogen can be intensified in a membrane reactor. Inert and catalytic membrane reactors have better performance than traditional packed bed type. Between them, catalytic wall coated membrane reactor is the most efficient one because of its structured functionalities in catalyst-membrane assembly. For ammonia formation, a suitable reaction rate equation is required. A kinetic model was adjusted from experimental data available in open literature. Those results are presented in section three. Finally, in part four, in the line of process intensification philosophy, several contact-reaction schemes of structured and multifunctional monolithic type reactors were designed, modeled and simulated. A bifunctional monolithic reactor with channels filled with catalyst for simultaneous ammonia production and NO_X reduction has the potential to accomplish the objectives of this work enhancing the performance of current *Selective Catalytic Reduction* process.

CONTENIDOS

0. ENFOQUE DE LA TESIS 15

1. GENERACIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_X 21
1.1 Introducción 22
1.2 Polución atmosférica por fuentes fijas 23
1.2.1 Polución por óxidos de nitrógeno 24
1.3 El control industrial de NO_X 26
1.3.1 Formación térmica de NO_X: análisis termodinámico isotérmico 28
1.3.2 Formación térmica de NO_X: análisis del proceso adiabático 31
1.3.3 Formación térmica de NO_X: análisis cinético 35
1.3.4 Tecnologías de control de NO_X 39
1.3.4.1 Control de poscombustión para NO_X 40
1.4 Reducción catalítica selectiva de NO_X (RCS) 42
1.4.1 Sistema reaccionante 42
1.4.2 Catalizadores 44
1.4.3 Reactores monolíticos 45
1.4.4 Cinética de la reacción 48
1.4.5 Transferencia de masa 49
1.4.6 Configuraciones del proceso RCS 49
1.4.7 Desempeño del proceso RCS 50
1.4.8 El problema del amoniaco 52
1.4.9 Simulación del proceso RCS 52
1.5 Opciones de intensificación del proceso 56
1.6 Conclusiones 57
1.7 Referencias 59

2. FORMACIÓN DE H_2 MEDIANTE REFORMADO DE METANO 61
2.1 Introducción 62
2.2 Tecnologías de producción de Hidrógeno 63
2.2.1 Rutas químicas para la producción de Hidrógeno 63
2.2.2 Almacenamiento del Hidrógeno 65
2.2.3 Procesos para la producción de Hidrógeno 66
2.3 Reformado de Metano con Vapor (RMV) 68
2.3.1 Sistema reaccionante 68
2.3.2 Descripción del proceso convencional 70
2.3.3 Problemas industriales 71
2.3.4 Deposición de carbón 73
2.3.5 Análisis termodinámico del equilibrio químico 76
2.3.6 Cinética de las reacciones 86
2.3.7 Posibilidades de intensificación 87
2.4 Reactor de membrana inerte para RMV 88
2.4.1 Descripción del sistema 88
2.4.2 Análisis del desempeño 89
2.5 Reactor de membrana con pared catalítica para RMV 94
2.5.1 Descripción del sistema 94
2.5.2 Análisis del desempeño 97
2.6 Conclusiones 100
2.7 Referencias 102

3. FORMACIÓN DE AMONIACO IN-SITU MEDIANTE H_2 Y NO 107
3.1 **Introducción** 108
3.2 **Formación de amoniaco** 109
3.2.1 Ruta química 109
3.2.2 Análisis termodinámico 110
3.2.3 Aspectos catalíticos 112
3.2.3.1 Estudios previos 112
3.2.3.2 Nueva evidencia experimental 119
3.2.4 Análisis de datos cinéticos y ley de velocidad 121
3.2.4.1 Regresión lineal multivariable 125
3.2.4.2 Regresión no-lineal multivariable 126
3.3 **Conclusiones** 129
3.4 **Referencias** 130

4. INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DE NO_x 133
4.1 **Introducción** 134
4.2 **Metodologías de diseño conceptual de procesos químicos** 135
4.2.1 Procedimiento jerárquico de decisiones 136
4.2.2 Intensificación de procesos 137
4.3 **Diseño conceptual para la integración e intensificación del proceso de reducción de NO_X** 140
4.3.1 Esquema secuencial del proceso 140
4.3.2 Nuevo reactor estructurado para la formación de NH_3 y la reducción de NO_x 148
4.3.2.1 Posibilidades de intensificación 148
4.3.2.2 Diseño de un reactor multifuncional 153
4.3.2.3 Estudios de simulación 155
4.4 **Conclusiones** 168
4.5 **Referencias** 170

5. CONCLUSIÓN GENERAL Y PERSPECTIVAS 173

APÉNDICES
A **Modelado y algoritmo de solución de un reactor monolítico** 175
B **Modelado y algoritmo de solución de un reactor de membrana** 185
C **Siglas empleadas** 197

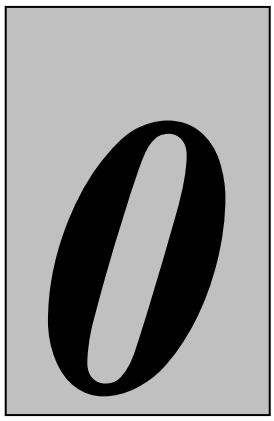
Lista de Tablas

Tabla A	Etapas en el ciclo de vida de un proyecto industrial	18
Tabla 1.1	Clasificación general de los contaminantes gaseosos del aire	24
Tabla 1.2	Óxidos de nitrógeno	25
Tabla 1.3	Concentraciones y rangos típicos de emisiones en gases de escape de plantas de generación de potencia	27
Tabla 1.4	Características prácticas de las tecnologías de reducción selectiva para el control de NO_X provenientes de fuentes fijas	41
Tabla 1.5	Parámetros cinéticos para la reducción catalítica selectiva de *NO*	48
Tabla 1.6	Características típicas de diseño de catalizadores monolíticos para RCS	50
Tabla 1.7a	Propiedades de la mezcla reaccionante empleadas para la simulación del reactor RCS	53
Tabla 1.7b	Parámetros de la capa catalítica porosa empleadas para la simulación del reactor RCS	53
Tabla 1.7c	Parámetros del canal de flujo y del monolito empleadas para la simulación del reactor RCS	53
Tabla 2.1	Características reportadas de almacenamiento de hidrógeno de algunas aleaciones basadas en *Ti-V*	66
Tabla 2.2	Materias primas para la producción de H_2	67
Tabla 2.3	Coproducción de CO_2 en la producción de H_2	68
Tabla 2.4a	Constantes de equilibrio y cinéticas para RMV	86
Tabla 2.4b	Constantes de adsorción para RMV	86
Tabla 2.5	Diferentes tipos de reactores de membrana	88
Tabla 2.6	Parámetros de simulación del reactor de membrana inerte RMI	90
Tabla 2.7	Condiciones de operación a la entrada para la simulación del reactor de membrana inerte RMI	90
Tabla 2.8	Parámetros de simulación para los reactores de membrana RMPC, RMI y RET.	97
Tabla 3.1	Diferentes productos observados en la reacción entre el *NO* y el H_2	110
Tabla 3.2	Diferentes catalizadores ensayados para la formación de NH_3 a partir de *NO*	113
Tabla 3.3	Grado de formación de amoníaco en los sistemas *NO*-H_2 y *NO*-H_2-*CO* a temperatura constante	114
Tabla 3.4	Temperaturas necesarias para alcanzar 90% de conversión de NO en los sistemas *NO*-H_2, *NO*-H_2-*CO* y *NO*-*CO*	115
Tabla 3.5	Distribución de productos para la reducción de *NO* con mezcla de *CO*-H_2 sobre Cr_2O_3 y Fe_2O_3 soportados en alúmina	118
Tabla 3.6	Datos experimntales de velocidad de reacción para la reducción a nitrógeno y reducción a amoníaco	123
Tabla 3.7	Parámetros cinéticos ajustados mediante regresión lineal multivariable	125
Tabla 3.8	Constantes para correlacionar los parámetros cinéticos k, α y β con la temperatura	126
Tabla 3.9	Parámetros cinéticos ajustados mediante regresión no-lineal multivariable	126
Tabla 3.10	Constantes para correlacionar los parámetros cinéticos k, K_{NO} y K_{H2} con la temperatura	126
Tabla 4.1	Composición y condiciones de operación de la mezcla reaccionante empleados para la simulación del proceso intensificado	145
Tabla 4.2	Parámetros de la capa catalítica porosa del reactor monolítico empleados para la simulación del proceso intensificado	145
Tabla 4.3	Parámetros del canal de flujo y del monolito empleados para la simulación del proceso intensificado	145
Tabla 4.4	Efecto de la relación de alimento sobre las condiciones de salida para el nuevo reactor monolítico RCS empacado	165

Lista de Figuras

Figura 1.1	Entalpía de reacción en función de la temperatura, para las reacciones de formación de NO_X	29
Figura 1.2	Energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura, para las reacciones de formación de NO_X	29
Figura 1.3	Constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura, para las reacciones de formación de NO_X	29
Figura 1.4	Composición de equilibrio en función de las bajas temperaturas, para las reacciones de formación de NO_X	30
Figura 1.5	Composición de equilibrio en función de las altas temperaturas, para las reacciones de formación de NO_X	30
Figura 1.6	Calor de reacción en función de la temperatura. Reacciones consideradas en el cálculo del equilibrio químico adiabático	32
Figura 1.7	Constante de equilibrio en función de la temperatura. Reacciones consideradas en el cálculo del equilibrio químico adiabático	33
Figura 1.8	Conversión de H_2 en el equilibrio en función del porcentaje de aire teórico alimentado	34
Figura 1.9	Temperatura adiabática de llama en función del porcentaje de aire teórico alimentado	34
Figura 1.10	Fracción molar de *NO* en el equilibrio en función del porcentaje de aire teórico alimentado	34
Figura 1.11	Partes por millón de NO_2 en el equilibrio en función del porcentaje de aire teórico alimentado	34
Figura 1.12	Concentración adimensional $[NO] / [NO]_e$ en función del tiempo de residencia en la zona de poscombustión	38
Figura 1.13	Algunas de las tecnologías de control de la combustión y la poscombustión empleadas en el caso de emisiones de NO_X provenientes de fuentes fijas industriales	40
Figura 1.14	Constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para algunas de las reacciones del proceso RCS	44
Figura 1.15	Esquema del reactor RCS	47
Figura 1.16	Configuraciones industriales del proceso RCS	51
Figura 1.17	Perfiles de concentración a lo largo de la longitud del canal el monolito RCS	54
Figura 1.18	Perfiles de concentración a lo largo del espesor de la pared catalítica porosa RCS	54
Figura 1.19	Perfil de la conversión fraccional de *NO* a lo largo de la longitud del reactor RCS	54
Figura 1.20	Conversión fraccional de *NO* a la salida de un reactor de 0.3 m de largo en función de la temperatura a diferentes relaciones molares de alimentación NH_3 / NO	55
Figura 1.21	Conversión fraccional de *NO* a la salida de un reactor de 0.3 m de largo en función de la relación de alimentación NH_3 / NO a diferentes temperaturas	55
Figura 1.22	Esquema básico secuencial del nuevo proceso para la reducción catalítica selectiva de NO_X con autogeneración de amoniaco	57
Figura 2.1	Diagrama de flujo de proceso simplificado para RMV	71
Figura 2.2	Calor de reacción contra la temperatura para las tres reacciones del proceso de RMV	77
Figura 2.3	Logaritmo base10 de la constante de equilibrio contra la temperatura, para las tres reacciones del proceso de RMV	78
Figura 2.4	Grado de avance en el equilibrio en función de la temperatura, para las tres reacciones del proceso de RMV	80
Figura 2.5	Fracciones molares en el equilibrio en función de la temperatura, para las tres reacciones del proceso de RMV	81
Figura 2.6	Fracción molar de CH_4 e H_2 en el equilibrio contra la temperatura, a diferentes relaciones de alimentación N^o_{H2O} / N^o_{CH4}	81
Figura 2.7	Relaciones molares en el equilibrio Ni / N^o_{CH4} contra la temperatura para diferentes relaciones de alimentación N^o_{H2O} / N^o_{CH4}	82
Figura 2.8	Conversión fraccional de equilibrio de *CO* en función de la temperatura, para el proceso de carbonación	84
Figura 2.9	Conversión fraccional de equilibrio de *CaO* en función de la temperatura a diferentes presiones. Proceso de carbonación	85
Figura 2.10	Representación esquemática de la geometría del reactor de membrana inerte para arreglo con retentato interno y anular	88
Figura 2.11	Conversión fraccional de CH_4 a la salida del RMI contra la presión de entrada en el retentato	91
Figura 2.12	Recuperación fraccional de H_2 en función de la presión de entrada al retentato, para los arreglos del RMI con lecho fijo interno y anular	91
Figura 2.13	Recuperación fraccional de H_2 a la salida del RMI con lecho anular en función del flujo de sweep y para diferentes presiones de entrada al retentato	91
Figura 2.14	Recuperación fraccional de hidrógeno a la salida del RMI con lecho anular en función de la permeabilidad de la membrana	92
Figura 2.15	Perfiles de temperatura en función de la longitud del reactor para el RMI	92
Figura 2.16	Relación molar CO / CO_2 a la salida del reactor RMI en función de la presión de operación	93
Figura 2.17	Comparación de las condiciones de operación para el reactor tradicional y el reactor de membrana inerte	93
Figura 2.18a	Diagrama esquemático de los reactores de membrana RMI y RMPC	96
Figura 2.18b	Detalle de la pared que separa retentato y permeato en el reactor de membrana con pared catalítica RMPC	96
Figura 2.19	Conversión final de metano contra la temperatura para los tres reactores RET, RMI y RMPC	98
Figura 2.20	Recuperación final de H_2 contra la temperatura para los dos reactores de membrana RMI y RMPC	98
Figura 2.21	Conversión final de metano contra presión en el retentato para los tres reactores RET, RMI y RMPC	98
Figura 2.22	Recuperación final de H_2 contra presión en el retentato para los dos reactores de membrana RMI y RMPC	98
Figura 2.23	Conversión final de metano contra permeabilidad de la membrana para los dos reactores RMI y RMPC	98
Figura 2.24	Recuperación final de H_2 contra permeabilidad de la membrana para los dos reactores RMI y RMPC	98
Figura 3.1	Diagrama esquemático del proceso propuesto para la formación *in-situ* de amoniaco y reducción catalítica selectiva de NO_X	108
Figura 3.2	Calor de reacción en función de la temperatura para las reacciones del proceso de formación de amoníaco	111
Figura 3.3	Energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura para las reacciones del proceso de formación de amoníaco	111
Figura 3.4	Constante de equilibrio en función de la temperatura para las reacciones del proceso de formación de amoníaco	111
Figura 3.5	Variación de las velocidades de reducción a nitrógeno y reducción a amoniaco. Datos experimentales y modelos cinéticos	127
Figura 3.6	Simulación de la conversión total de *NO* y H_2, selectividad y rendimiento a NH_3 obtenidos en un reactor empacado ideal isotérmico	128
Figura 4.1	Representación esquemática del objetivo del diseño conceptual del nuevo proceso para la eliminación de NO_X	134
Figura 4.2	Caja de herramientas de la intensificación de procesos	139

Figura 4.3	Esquema básico secuencial del nuevo proceso para la reducción catalítica selectiva de NO_X con autogeneración de amoniaco	141
Figura 4.4	Diagrama de flujo esquemático de las estructuras de reciclo del proceso secuencial	142
Figura 4.5	Perfil de concentración en la pared del reactor monolítico para formación de amoniaco, con la posición a lo largo del canal como parámetro	144
Figura 4.6	Perfil de conversión fraccional de *NO* a lo largo del canal del reactor monolítico para la formación de amoniaco	144
Figura 4.7	Representación esquemática de un reactor monolítico con canales empacados	146
Figura 4.8	Perfil de conversión fraccional de *NO* a lo largo del canal relleno con pellets en hilera. Reactor monolítico para la formación de amoniaco	147
Figura 4.9	Perfil de presión y conversión de *NO*, en función de la posición del canal para el reactor monolítico con canales rellenos. FA	148
Figura 4.10	Consistencia y dependencia de los diferentes niveles para descomponer el diseño de procesos intensificados	152
Figura 4.11	Diagrama esquemático de los dos diseños conceptuales propuestos para intensificar el proceso	154
Figura 4.12	Perfiles de concentración de NH_3 y *NO* en las diferentes zonas de la pared catalítica. Reactor monolítico multifuncional FA y RCS	156
Figura 4.13	Concentración de NH_3 a lo largo del reactor. Reactor monolítico multifuncional FA y RCS	158
Figura 4.14	Perfil de concentración y conversión del *NO*. Reactor monolítico multifuncional FA y RCS	158
Figura 4.15	Perfil de concentración de NH_3 en las diferentes zonas de la pared catalítica, con la posición en el canal como parámetro	159
Figura 4.16	Concentración de NH_3 y perfiles de conversión fraccional de *NO* en cada uno de los canales a lo largo del reactor	160
Figura 4.17	Perfil de concentración de NH_3 en las diferentes zonas de la pared catalítica y a lo largo del reactor	161
Figura 4.18	Perfil de concentraciones del NH_3 en las diferentes zonas de la pared catalítica y perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo del reactor	162
Figura 4.19	Perfiles de conversión de *NO* en función de la posición en el canal. Monolito RCS corriente y dos monolíticos RCS corrientes con empaquetamiento estructurado de catalizador para formación de amoniaco	163
Figura 4.20	Perfiles de concentración radial y axial del reactor para un monolito RCS corriente y un monolito RCS con empaque estructurado	164
Figura 4.21	Perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo del nuevo reactor monolítico multifuncional, mostrando la cantidad de reducción efectuada por cada uno de los procesos reactivos acoplados	166
Figura 4.22	Perfiles de concertación de amoniaco radiales y axiales en el nuevo reactor monolítico multifuncional. Caso 1	167
Figura 4.23	Perfiles de concertación de amoniaco radiales y axiales en el nuevo reactor monolítico multifuncional. Caso 2	167
Figura 4.24	Perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo del nuevo reactor monolítico multifuncional, mostrando la cantidad de reducción efectuada por cada uno de los procesos reactivos acoplados	168
Figura 4.25	Diagrama de flujo esquemático del nuevo proceso intensificado para la reducción catalítica de NO_X provenientes de fuentes fijas industriales con autogeneración de amoníaco, en el caso en que se usa gas natural como combustible	168



ENFOQUE DE LA TESIS

A. Motivación

Las sociedades contemporáneas se enfrentan a una gran variedad de desafíos tecnológicos. El aumento de la población mundial, el agotamiento de los recursos naturales y el impacto que han venido provocando sobre el medio ambiente nuestras técnicas de producción, constituyen algunos de los factores que impulsan la búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas para la obtención de energía y el control de las emisiones de contaminantes.

En el caso particular de la contaminación atmosférica, consecuencias como el efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono, el deterioro de las condiciones de sostenibilidad de ciertos ecosistemas, así como sus efectos sobre la salud humana, motivan las reclamaciones que la sociedad (el consumidor) empiezan a hacer tanto a políticos como a científicos e ingenieros para que se implementen medidas al respecto. Localmente se desarrollan planes de medición de las condiciones del aire y se establecen regulaciones para las emisiones gaseosas de la industria y los automotores. Internacionalmente crece la preocupación por los efectos catastróficos que la contaminación atmosférica ocasiona a nivel global, por lo que se realizan encuentros y se intentan establecer protocolos de protección ambiental en los cuales los países se comprometan a invertir lo necesario para encontrar soluciones efectivas.

La búsqueda de nuevas fuentes de energía aparece como una de las opciones más prometedoras para afrontar estos desafíos. Sin embargo, y debido al complejo aparato de interacciones tecnológicas que caracteriza nuestra forma de vida, cabe reconocer que es necesario también pensar en el desarrollo tanto de nuevas tecnologías para el aprovechamiento de las fuentes de energía que sean más limpias y eficientes, así como en el desarrollo de sistemas de control de la contaminación producida por las tecnologías establecidas. Este trabajo se propone como un aporte a esto último.

Aquí se trata en particular del control de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_X) provenientes de fuentes fijas industriales. Se propone un nuevo proceso para la *Reducción Catalítica Selectiva* (RCS) de los NO_X, enfocando el diseño conceptual según las ideas propuestas por la estrategia de síntesis de procesos químicos denominada *Intensificación*. Este trabajo se propone como una exploración de miradas no-convencionales a la solución

de los problemas que el ingeniero químico enfrenta en su búsqueda de alternativas tecnológicas más apropiadas para enfrentar las necesidades sociales.

B. Justificación

La justificación de la presente tesis puede enmarcarse en términos generales en tres consideraciones: (1) pertinencia del estudio de desarrollo de nuevos procesos para el control de emisiones contaminantes, que contribuyan a disminuir el impacto ambiental de procesos ampliamente usados a nivel global, contribuyendo con ello al cuidado del medio ambiente y al uso responsable de los recursos naturales; (2) necesidad técnica de mejorar la tecnología *Reducción Catalítica Selectiva,* particularmente en lo que concierne a su dependencia de una corriente de amoniaco suplida desde el exterior y los problemas relacionados con su manejo, transporte y emisión; (3) Incentivo económico para disminuir los costos de la tecnología, de manera tal que pueda ser adquirida por el grueso de la industria que podría disminuir el impacto ambiental de sus procesos al implementarla.

C. Planteamiento del problema

El problema consiste en desarrollar nuevos esquemas de proceso de control de emisiones de NO_X basados en la tecnología RCS que permitan la obtención in-situ del amoniaco requerido, mientras se cumple con los niveles exigidos en la destrucción de los contaminantes y se asegura una mejor integración de las corrientes de materia y energía internas del proceso. Con esto se asegura una mayor eficiencia en el aprovechamiento de los recursos que derive en una más alta efectividad en la destrucción de los contaminantes y posiblemente en unos menores riesgos y costos totales. Desarrollo de nuevos esquemas de proceso ha de entenderse aquí como la realización de estudios de diseño conceptual dentro del marco de la ingeniería de procesos químicos.

D. Hipótesis

Es posible, mediante un estudio de alternativas de diseño, lograr la generación *in-situ* de planta del agente reductor (amoniaco) a partir del mismo agente oxidante (NO_X). De aquí que sea posible sintetizar un nuevo esquema de proceso para el control de emisiones provenientes de fuentes fijas que se base en la reducción catalítica selectiva, pero que no dependa de un suministro externo del amoniaco requerido y que simultáneamente permita una integración del proceso en términos de flujos de materia y energía. Esto mediante nuevos esquemas de reacción, intensificación de operaciones y/o integración de procesos, de tal manera que se obtenga un esquema tecnológico que mejore al actual.

E. Objetivos

Diseñar conceptualmente un nuevo proceso para la reducción de las emisiones de NO_X provenientes de una fuente fija. Para ello se propone:

- Buscar y analizar esquemas de procesamiento utilizados para la reducción de óxidos de nitrógeno emitidos por fuentes fijas.
- Diseñar conceptualmente un nuevo proceso para la reducción de NO_X.
- Analizar mediante modelamiento y simulación las alternativas propuestas.

F. Metodología empleada

Se hará uso de las metodologías propias de las etapas de diseño conceptual de un proceso químico, a saber:

Diseño Conceptual

- Planteamiento del caso base de estudio
- Síntesis de diagramas de flujo
- Selección de alternativas
- Modelado matemático
- Simulación

En términos formales, se procede mediante procesos de análisis-síntesis, inducción-deducción, evaluación-valoración en términos teóricos. Con propósitos de claridad se precisan a continuación algunos conceptos.

Diseño conceptual de procesos

Según lo expuesto por Harmsen (2004), el diseño conceptual es una de las etapas del ciclo de vida de un proyecto industrial, tal como se presenta en la Tabla A. Las etapas de *síntesis de la ruta química*, *diseño conceptual de proceso* y *desarrollo de proceso* algunas veces se llevan a cabo de manera simultánea, en virtud de que mientras se dispone de mayor información experimental, el diseño conceptual se torna mejor definido. En la literatura se emplean los términos "Síntesis de procesos" e "Intensificación de procesos" para significar "Diseño conceptual de procesos". Para precisar, se distinguen aquí las definiciones aceptadas:

Síntesis de procesos: Es la invención de diseños de procesos químicos. Involucra la generación de alternativas en todas las etapas de la ingeniería de un proyecto dentro de las actividades de innovación. Existe algún solapamiento entre la etapa química precedente y la subsiguiente etapa de ingeniería básica. El objetivo es desarrollar un diagrama de flujo (Xiaoning y Kraslawski, 2004). La síntesis de procesos se distingue de las etapas subsiguientes del modelamiento y la optimización, aunque tiene como una de sus partes la optimización de superestructura, por lo que puede ser vista como la segunda etapa en el diseño conceptual moderno de procesos (Harmsen, 2004).

Tabla A. Etapas en el ciclo de vida de un proyecto industrial (adaptada de Harmsen, 2004).

Etapa del ciclo de vida	Involucra
Síntesis de la ruta química	• Desarrollo de los pasos de síntesis química • Selección de los mejores pasos de síntesis química
Diseño conceptual del proceso	• Integración de funciones • Selección heurística de operaciones unitarias y estructuras de recirculación • Optimización de superestructura
Desarrollo de proceso	• Experimentos para determinar propiedades fisicoquímicas y parámetros cinéticos • Pruebas de reacción y separación • Operación de planta piloto • Pruebas de escalado en flujo frío
Ingeniería de proceso	• Definición de todos los equipos y dispositivos de control para una precisa evaluación económica
Integración de sitio	• Conectar los flujos de masa y energía con otros procesos y servicios
Ingeniería de detalle	• Definición de todos los detalles del proceso para permitir la adquisición y montaje/construcción
Operación de planta	• Todos los aspectos comerciales • Encontrar un segundo uso
Fin de la vida útil	• Desmantelar y re-usar partes

Intensificación de procesos. Consiste en el desarrollo de aparatos y técnicas novedosas que comparadas con las comúnmente usadas hoy día, se espera que proporcionen mejoras dramáticas en la manufactura y el procesamiento, disminuyendo sustancialmente la relación tamaño del equipo / capacidad de producción, el consumo de energía y/o la producción de desperdicios y contaminantes, resultando finalmente en tecnologías más baratas y sostenibles (Stankiewicz y Moulijn, 2000). La intensificación de procesos no es entonces un método de diseño conceptual sino el resultado exitoso de diseñar conceptualmente con estrictos objetivos de sostenibilidad y restricciones (Harmsen, 2004).

Diseño conceptual de proceso. Puede ser entendido como la actividad de definir funciones o tareas que ha de cumplir un proceso y la integración de éstas en la invención de un diseño del proceso (síntesis de proceso), seguida de la utilización de la información preliminar disponible para adelantar la ingeniería básica del diagrama de flujo (modelamiento y simulación para dimensionamiento y estudios de desempeño). Debido a que las funciones a cumplir quedan en parte definidas por la etapa de síntesis de la ruta química y a que parte de la información se obtiene en la etapa de desarrollo de proceso (experimentación), en ambientes industriales el diseño conceptual generalmente se desarrolla paralelamente con éstas. Existen en la literatura varios métodos de diseño conceptual de procesos, como el *diseño conceptual por reglas heurísticas* (Douglas, 1985) y el *diseño conceptual por integración de funciones* (empleado en casos donde se requieren diseños radicalmente nuevos) (Xiaoning y Kraslawski, 2004).

En este trabajo se incluyen las actividades de *modelamiento matemático* y *simulación* como parte central del diseño conceptual. La *optimización* y en particular, la *optimización de superestructura* rebasan los objetivos del presente estudio.

Referencias

Douglas, J.M. A hierarchical decision procedure for process synthesis. *AIChE Journal*, 1985, 31, 3, 353-362.

Harmsen, G.J. Industrial best practices of conceptual process design. *Chemical Engineering and Processing*, 2004, 43, 677-681.

Stankiewicz, A.J.; Moulijn, J.A. Process intensification: transforming chemical enginnering. *Chemical Engineering Progress*, 2000, January, 22-34.

Xiaoning, L.; Kraslawski, A. Conceptual process synthesis: past and current trends. *Chemical Engineering and Processing*, 2004, 43, 589-600.

1 GENERACIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_X

1.1 **Introducción**
1.2 **Polución atmosférica por fuentes fijas**
1.2.1 Polución por óxidos de nitrógeno
1.3 **El control industrial de NO_X**
1.3.1 Formación térmica de NO_X: análisis termodinámico isotérmico
1.3.2 Formación térmica de NO_X: análisis de reacción adiabática
1.3.3 Formación térmica de NO_X: análisis cinético
1.3.4 Tecnologías de control de NO_X
1.3.4.1 Control de poscombustión para NO_X
1.4 **Reducción catalítica selectiva de NO_X**
1.4.1 Sistema reaccionante
1.4.2 Catalizadores
1.4.3 Reactores monolíticos
1.4.4 Cinética de la reacción
1.4.5 Transferencia de masa
1.4.6 Configuraciones del proceso RCS
1.4.7 Desempeño del proceso RCS
1.4.8 El problema del amoniaco
1.4.9 Simulación del proceso RCS
1.5 **Opciones de intensificación del proceso**
1.6 **Conclusiones**
1.7 **Referencias**

Resumen

Se ha identificado a la polución atmosférica ocasionada por la utilización de combustibles fósiles como responsable de enfermedades respiratorias en la población que habita zonas urbanas, así como fuente de severos impactos ambientales entre los que resaltan el cambio climático, el calentamiento global ocasionado por el efecto invernadero y la destrucción de la capa de ozono. Entre los diferentes contaminantes atmosféricos, se resaltan en especial los óxidos de nitrógeno, conocidos como NO_x. Se presenta un análisis teórico fundamental de su papel en los procesos de polución atmosférica y se analiza, tanto termodinámica como cinéticamente, su formación térmica en procesos de combustión. Tras una descripción de las técnicas empleadas para el control de emisiones provenientes de fuentes fijas, se identifica la tecnología de Reducción Catalítica Selectiva (RCS) para el control de NO_x como la más eficiente, versátil y consolidada en el mercado industrial, por lo que se detallan sus aspectos técnicos fundamentales y se simula su desempeño mediante un modelo matemático. Definidas las características de diseño y operativas del proceso RCS, se identifican opciones de rediseño que, conceptualmente, posibilitan eliminar la dependencia de un suministro externo del agente reductor y apuntan a un mejoramiento del desempeño del proceso.

1.1 Introducción

La contaminación ambiental producida por los gases de combustión derivados de la quema de combustibles fósiles ha sido identificada como uno de los mayores y más importantes problemas contemporáneos desde la década de 1960. Su problematización empezó con el informe sobre *los limites del crecimiento* del Club de Roma (López y Gordillo, 2002) y desde entonces es un área de trabajo científico y tecnológico activa y ampliamente documentada (Spedding, 1981; Janssen, 1997; Pereira, 1999; Gómez-García *et al*., 2005a, 2005b). Entre los contaminantes atmosféricos más problemáticos se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_X), principales responsables de impactos ambientales adversos, para cuyo control se han desarrollado varias tecnologías (Janssen, 1997; Wendt *et al*., 2001; Gómez-García *et al*., 2005a) de la mano con la implementación de estrictas regulaciones ambientales alrededor del mundo.

Visto en su contexto, el problema de la contaminación atmosférica esta principalmente relacionado con la naturaleza de nuestras fuentes de energía y con el estado actual de la tecnología que se emplea para transformar la energía química de los combustibles en formas más útiles. En la actualidad, los principales recursos energéticos están constituidos por los llamados combustibles fósiles, cuyos representantes son el petróleo, el gas natural y el carbón. La estructura química de estos combustibles es compleja pero en general está caracterizada por una baja relación Hidrógeno / Carbono. Por otro lado, y pese a los grandes avances tecnológicos de los últimos dos siglos, la combustión directa del combustible continua siendo la tecnología más empleada para el aprovechamiento de los combustibles, sea en una hoguera o en un motor de combustión interna, tanto en fuentes fijas (instalaciones industriales) como en fuentes móviles (automotores).

Así, son dos las causas fundamentales de la generación de contaminantes atmosféricos, por un lado la composición química de los combustibles y por el otro, el mismo proceso de combustión convencional. Ambos factores se encuentran interrelacionados. Las altas temperaturas que se alcanzan durante la quema (combustión homogénea) de un combustible favorecen que los procesos de oxidación que se llevan a cabo den lugar a la formación de compuestos como los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno y el material particulado, los cuales provienen a su vez tanto del combustible mismo, así como de la descomposición de los componentes del aire, ocasionado por las altas temperaturas y la química compleja de la llama.

El problema energético ha sido denominado por algunos investigadores como el principal problema de la sociedad durante el siglo XXI, tanto por la prevista crisis energética del petróleo en próximas décadas como por las exigencias que la sociedad realiza a nivel mundial para disminuir la contaminación ambiental (Song, 2002; Mohanty, 2003). Muchas son las alternativas que se evalúan, desde la energía solar hasta el uso del hidrógeno (Scientific American, 2006). Nuevas tecnologías de interconversión de energía como las celdas de combustible reciben especial atención (St-pierre y Wilkinson, 2001), y todo el aparato tecnológico mundial incluye consideraciones de impacto ambiental en sus procesos de desarrollo y aplicación (Sikdar, 2003). Mientras se encuentra una alternativa viable al problema energético, permanece la necesidad de controlar los efectos de la contaminación ocasionados por la tecnología establecida.

Las técnicas del control del impacto ambiental de los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar en dos grandes grupos: (1) control de la combustión, (2) control de la post-combustión (Wood, 1994). En el primer caso se trata de técnicas que intentan minimizar la formación de los agentes contaminantes controlando las condiciones de la combustión misma; en el segundo caso se trata de las llamadas tecnologías de final de tubo, cuyo objeto es reducir los niveles de los contaminantes ya formados, antes de ser expulsados a la atmósfera. El diseño de una estrategia de control efectiva depende del conocimiento de los procesos principales de formación de los contaminantes, así como de las posibilidades y limitaciones de las diferentes técnicas y tecnologías de control.

En este capitulo se presentan los elementos básicos de análisis que permiten: (1) identificar a los óxidos de nitrógeno como contaminantes atmosféricos, (2) discernir las características fundamentales de su formación en procesos de combustión, (3) entender la reducción catalítica selectiva como tecnología de control de post-combustión para el control de NO_X emitidos por fuentes fijas industriales, (4) establecer unas condiciones y posibilidades teóricas y conceptuales de mejoramiento de dicha tecnología.

1.2 Polución atmosférica por fuentes fijas

Puede denominarse *fuente fija industrial* a toda unidad, equipo, o proceso de tamaño industrial que emita en sus corrientes de salida sustancias químicas que puedan ser consideradas como contaminantes del medio ambiente y en niveles tales que el impacto ocasionado al emitirlas sea adverso. En este trabajo se tratará de contaminantes atmosféricos, en particular óxidos de nitrógeno (NO_X), por lo que *fuente fija* es entendida como equipo o proceso que para su operación hace uso de un combustible fósil como fuente de energía y que posee como corrientes de salida los gases producto de la combustión. Según esta definición, pueden clasificarse como fuentes fijas industriales las plantas de generación de energía termoeléctrica, las calderas, las turbinas, los motores, los incineradores de basura, los hornos, entre otros. Estos equipos de proceso se encuentran localizados en posiciones estacionarias o fijas en el espacio y constituyen un foco definido de emisiones en una región local de un ambiente determinado. Los automotores son denominados *fuentes móviles*, las cuales no se consideran en este trabajo.

Se puede definir la contaminación atmosférica como: “la presencia en la atmósfera exterior de uno o más contaminantes o sus combinaciones, en cantidades tales y con tal duración, que sean o puedan afectar la vida humana, de animales, de plantas, o de la propiedad, que interfiera el goce de la vida, la propiedad o el ejercicio de las actividades” (Wark y Warner, 2004). La clasificación general de los contaminantes atmosféricos se enlista en la Tabla 1.1. En la misma Tabla las clases 2 a 6 se agrupan en dos clasificaciones: contaminantes primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son los emitidos directamente por las fuentes, mientras que los secundarios son los que se forman en la atmósfera por reacciones químicas entre los contaminantes primarios y las especies químicas que se encuentran usualmente en el aire. La materia particulada se divide en subclases dependiendo del tamaño de partícula, agrupando vapores, humo y niebla en una clase más amplia denominada aerosoles.

Tabla 1.1. Clasificación general de los contaminantes gaseosos del aire (adaptada de Wark y Warner, 2004)

Clase	*Contaminantes Primarios*	*Contaminantes Secundarios*
1. Materia particulada o partículas		
2. Compuestos que contienen azufre	SO_2, H_2S	SO_3, H_2SO_4, MSO_4[a]
3. Compuestos orgánicos	Compuestos de $C_1 - C_5$	Cetonas, aldehídos, ácidos
4. Compuestos que contienen nitrógeno	NO, NH_3	NO_2, MNO_3[a], PAN
5. Monóxido de carbono	CO, (CO_2)	(Ninguno)
6. Compuestos halogenados	HCl, HF	(Ninguno)
7. Compuestos radiactivos		

[a] MSO_4 y MNO_3 denotan compuestos de sulfatos y nitratos, respectivamente.

Los principales agentes de contaminación atmosférica emitidos por fuentes fijas son: el monóxido de carbono (*CO*), los óxidos de nitrógeno (NO_X), los óxidos de azufre (SO_X), los compuestos orgánicos volátiles (*VOC* por sus siglas en ingles) y el material particulado. Estas son las emitidas en mayores cantidades mientras que otras sustancias químicas nocivas se emiten generalmente en cantidades más reducidas (Wark y Warner, 2004). Se ha estudiado el efecto que cada uno de estos compuestos causa en la salud humana, en la flora y la fauna, así como en el estado de auto-conservación y sostenimiento de un ecosistema, tanto a corto como a largo plazo (Spedding, 1981).

En Colombia, el Ministerio del Medio Ambiente, mediante el Decreto 948 del 5 de junio de 1995, establece el *reglamento de protección y control de la calidad del aire* y determina los *Convenios de Reconversión a Tecnología Limpia -CRTL-* para las industrias de proceso. Así mismo, ha dictaminado la Resolución 619 del 7 de julio de 1997*, por la cual se establecen parcialmente los factores a partir de los cuales se requiere permiso de emisión para fuentes fijas*. Los límites de emisión de NO_X se miden como NO_2 y son susceptibles de ser establecidos por la autoridad ambiental en la región de que se trate. Existe dificultad en establecer con claridad la norma actual vigente con respecto a los límites de emisión de gases de chimenea en Colombia. Se especula, según los documentos oficiales consultados para esta investigación, que el límite promedio de emisión de NO_X en fuentes fijas a nivel nacional es cercano a las 10 ppm.

1.2.1 Polución por óxidos de nitrógeno

Uno de los efectos adversos más importantes que ocasionan los contaminantes atmosféricos es la formación de la llamada "niebla fotoquímica" (smoke + fog = smog), producto de las reacciones fotoquímicas provocadas por la acción de la radiación solar sobre los compuestos presentes en el atmósfera. Los componentes de la niebla fotoquímica que perjudican las formas de vida son el óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, ozono y nitratos de peroxiacilo (PAN). Los principales precursores de estos compuestos son los óxidos de nitrógeno. El nitrógeno puede formar óxidos con diferentes estados de oxidación (Tabla 1.2), pero sólo el N_2O, NO y NO_2 se encuentran en cantidades apreciables en la atmósfera. Los equilibrios químicos que atañen al N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5 indican que éstos son inestables y se descomponen a las presiones y temperaturas de la atmósfera (Spedding, 1981).

Tabla 1.2. Óxidos de nitrógeno (adaptada de Spedding, 1981)

Óxido	*Formula*	*Estabilidad en la atmósfera*
Oxido de nitrógeno	NO	Estable
Óxido de dinitrógeno	N_2O	Estable
Trióxido de dinitrógeno	N_2O_3	Inestable ($N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$)
Dióxido de nitrógeno	NO_2	Estable
Tetróxido de dinitrógeno	N_2O_4	Inestable ($N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$)
Pentóxido de dinitrógeno	N_2O_5	Inestable ($N_2O_5 \leftrightarrow N_2O_3 + O_2$)
Trióxido de nitrógeno	NO_3	Inestable (no aislado)

El óxido de dinitrógeno (N_2O) que se encuentra normalmente en la atmósfera es producido por microorganismos del suelo que descomponen materia orgánica. El N_2O se difunde en la estratosfera en donde se fotodisocia produciendo óxido de nitrógeno (NO). Por tal motivo no se le considera un contaminante como tal, y su importancia tiene que ver con su papel en la formación de NO en la atmósfera, según las siguientes reacciones (Spedding, 1981):

$$N_2O + h\upsilon \rightarrow N_2 + O \quad (\lambda < 337nm) \tag{1.1}$$

$$N_2O + h\upsilon \rightarrow NO + N \quad (\lambda < 250nm) \tag{1.2}$$

El óxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) se encuentran relacionados según el equilibrio químico:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \tag{1.3}$$

El NO_2 presente en la atmósfera absorbe fuertemente radiación electromagnética en la región ultravioleta y se disocia a NO y oxigeno atómico. El oxigeno atómico reacciona posteriormente con oxigeno molecular en presencia de un tercer cuerpo (M, generalmente O_2 ó N_2), para formar ozono, el cual reacciona con el NO completando un ciclo que regenera el NO_2, según se presenta en las ecuaciones (1.4) a (1.6):

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O \quad (\lambda < 380\text{nm}) \tag{1.4}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{1.5}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{1.6}$$

Las principales fuentes de NO y NO_2 son los procesos de combustión de combustibles fósiles, en donde se forman debido a las altas temperaturas de la llama y a partir del nitrógeno contenido en el aire utilizado para la oxidación. Las cantidades relativas de estos dos óxidos en gases de chimenea se encuentra generalmente entre un 95 % de NO y un 5 % de NO_2 en volumen. Estos dos compuestos se conocen conjuntamente como NO_X. La gran absorción de luz por el NO_2 en la región visible del espectro explica la reducción de visibilidad asociada a la niebla fotoquímica.

Una atmósfera urbana contaminada contiene aproximadamente cien hidrocarburos diferentes (Spedding, 1981). El oxigeno atómico reacciona con las olefinas para producir radicales libres (CH_3O_2*, CH_3O*, HO_2*, OH*) los cuales pueden oxidar al NO a NO_2 sin intervención de oxigeno atómico u O_3, lo que permite explicar ciertos cambios observados en la concentración atmosférica de gases contaminantes durante el día. Adicionalmente, los radicales de los hidrocarburos pueden reaccionar con el NO_2 para formar nitratos orgánicos o nitratos de peroxoacilo. El radical peroxoacilo ($R(CO)O_2$*) es fundamental en la formación de nitratos de peroxoacilo (*PAN*, por sus siglas en ingles), de los cuales el más conocido es el nitrato de peroxoacetilo ($CH_3COOONO_2$), compuestos muy importantes en la niebla fotoquímica por su considerable reactividad biológica (Spedding, 1981; Gómez-García *et al*., 2005a).

Pese a que no se ha observado ningún caso de envenenamiento humano por NO dada la baja toxicidad de éste óxido (Spedding, 1981), se sugiere que puede ocasionar irritación de ojos y garganta, dolor de cabeza y debilidad; la exposición prolongada puede ocasionar tos violenta, dificultad para respirar pudiendo llegar a ser fatal (Baukal, 2005). Aunque la toxicidad del NO_2 es superior, a las concentraciones normales presentes en la atmósfera no se aprecian ni sus efectos más leves como la irritación de las mucosas; sin embargo, se sugiere que es capaz de irritar el tracto pulmonar y ocasionar neumonía química retardada y edema pulmonar (Baukal, 2005). Concentraciones superiores a 1 ppm (partes por millón) de NO_2 lesionan las hojas de las plantas más sensibles y pueden inhibir la fotosíntesis en algunas especies (Spedding, 1981). A concentraciones inferiores los vegetales absorben NO y NO_2 de la atmósfera sin daño alguno. Se cree que este fenómeno debe de ser importante en el proceso total de nutrición nitrogenada de las plantas. Los NO_X ejercen daño notable sobre la superficie de materiales expuestos al aire libre por su carácter oxidante, actuando como agente de decoloración.

El impacto ambiental que los óxidos de nitrógeno pueden causar es complejo y continúa siendo objeto de investigación. Su participación en los procesos de la fotoquímica atmosférica es la principal causa de su clasificación como agente de polución. En resumen puede afirmarse que los NO_X se encuentran involucrados en: (1) la formación de ozono a nivel del suelo, a partir de su reacción con radicales de hidrocarburos, oxigeno y luz, (2) la formación de lluvia ácida a partir de la hidratación del NO_2 en HNO_2 y HNO_3 con la humedad del aire (Baukal, 2005), (3) la formación de smog (niebla fotoquímica), tal como se ha descrito previamente. Debido a su interacción con los otros contaminantes primarios y secundarios presentes en la atmósfera, los NO_X pueden llegar a ser participes en procesos de contaminación global como el efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono y, en últimas, el cambio climático. Tampoco puede despreciarse su posible papel en la aparición de enfermedades respiratorias en la población urbana.

1.3 El control industrial de NO_x

Más del 90 % de todos los óxidos de nitrógeno generados por la actividad antropogénica se originan por la combustión convencional (homogénea) de combustibles fósiles (Wark y Warner, 2004). Adicionalmente, los NO_X se producen por iluminación con llama, oxidación microbiana de NH_3 en el suelo, y actividad volcánica (Gómez-García *et al*., 2005a). Del total de NO_X producidos por el hombre (un estimado de 21 millones de

toneladas al año sólo en los Estados Unidos), los mayores porcentajes corresponden en orden decreciente a las emisiones de los vehículos de carretera, la plantas de energía termoeléctrica que utilizan carbón, el sector transporte y la combustión industrial. Las actividades residenciales y comerciales, los procesos industriales y la plantas termoeléctricas de gas o aceite combustible contribuyen en mucha menor proporción (Schnelle y Brown, 2002). En la Tabla 1.3 se presenta las concentraciones y rangos típicos de emisiones en gases de escape de plantas de generación de energía. La mayoría de las regulaciones ambientales a nivel mundial han fijado ya, o han establecido como objetivo a corto plazo, reducir las concentraciones permisibles de NO_X en gases de escape a valores menores de 5 ppm (Gómez-García *et al*., 2005a).

Tabla 1.3. Concentraciones y rangos típicos de emisiones en gases de escape de plantas de generación de potencia.
(adaptada de Ramachandran *et al.*, 2000)

	Gas Natural	*Aceite combustible*	*Carbón*
NO_X (ppm)	**25-160**	**100-600**	**150-1000**
SO_X (ppm)	<0.5-20	200-2000	200-2000
CO_2 (%)	5-12	12-14	10-15
O_2 (%)	3-18	2-5	3-5
H_2O (%)	8-19	9-12	7-10
N_2	balanceado	balanceado	balanceado
Limite de emisiones de NO_X (ppm)[a]	5-9	75-130	100-200

[a] rango promedio para plantas que producen más de 300 MWth

Las emisiones de NO_X de dispositivos de combustión son muy variables y dependen de un gran número de condiciones de diseño, operacionales y del combustible. Así pues, antes de seleccionar una tecnología de control de emisiones para un equipo en particular, es necesario entender como se forman los NO_X para poder formular estrategias de control apropiadas. En esta sección se revisan los mecanismos básicos de formación de NO_X en procesos de combustión, enfatizando principalmente en la formación térmica, mediante análisis termodinámico y cinético.

La formación de NO_X se atribuye a tres mecanismos (Wood, 1994):

1. *Formación térmica*: resulta de fijación térmica de nitrógeno atmosférico en el aire de combustión.
2. *Formación rápida promovida*: tiene que ver con el efecto promocional ocasionado por los diferentes iones y radicales presentes en la llama.
3. *Formación a partir del combustible*: debida a la reacción del nitrógeno presente en la composición misma del combustible.

Cada uno de estos mecanismos esta gobernado por tres factores básicos:

1. Temperatura de combustión

2. Tiempo de residencia en la zona de poscombustión
3. Turbulencia (grado de mezcla) durante la combustión

De los tres mecanismos de formación de NO_X, la formación térmica resulta ser dominante en los procesos industriales y para combustibles con bajos contenido de nitrógeno en su composición (gas natural < petróleo < carbón) (Wood, 1994; Wark y Warner, 2004). Por tal razón, el proceso de formación térmica es susceptible de un análisis termodinámico y cinético simplificado, pero que permite comprender cuantitativamente el efecto de las variables de proceso sobre los niveles de emisión.

1.3.1 Formación térmica de NO_X: análisis termodinámico isotérmico

El monóxido (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2), conocidos conjuntamente como NO_x, se forman durante los procesos de combustión porque el N_2 y el O_2 del aire reaccionan a las altas temperaturas que alcanza la llama, lo cual puede representarse mediante las siguientes reacciones globales:

$$N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2NO \tag{1.7}$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow NO_2 \tag{1.8}$$

En la Figuras 1.1, 1.2 y 1.3 se presentan los resultados del análisis termodinámico isotérmico en términos de los parámetros energéticos para este sistema, realizados suponiendo comportamiento de gas ideal y empleando la información termofísica del banco de datos de Poling *et al*.(2001). La Figura 1.1 presenta la entalpía de reacción, cuyo análisis revela que la reacción de formación de NO (1.7) es endotérmica, por lo que se encuentra favorecida a las altas temperaturas de la llama.; la reacción de formación de NO_2 (1.8) es una reacción exotérmica, razón por la cual se encontrará favorecida a bajas temperaturas. Esto puede confirmarse en los resultados obtenidos para el cambio en la energía libre de Gibbs de reacción (Figura 1.2) y los valores de la constante de equilibrio (Figura 1.3), las cuales muestran los grados relativos de espontaneidad y reversibilidad respectivamente. Así, la formación de NO aumenta su espontaneidad (y su reversibilidad) a altas temperaturas, mientras que a temperaturas bajas su ocurrencia es despreciable. La formación de NO_2 tiene una temperatura reversible cercana a los 750 K; su grado de espontaneidad y reversibilidad disminuyen al aumentar la temperatura. Los valores de la constante de equilibrio muestran que la formación de NO es poco probable a baja temperatura, aunque ambas reacciones pueden ocurrir en grado apreciable a muy altas temperaturas.

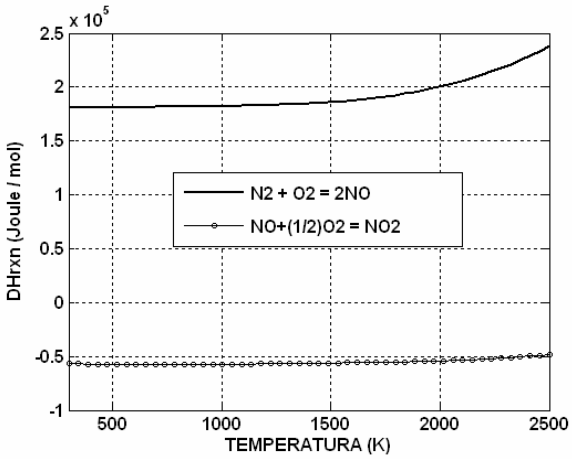


Figura 1.1. Entalpía de reacción (J / mol) en función de la temperatura (K), para las reacciones de formación de NO_X

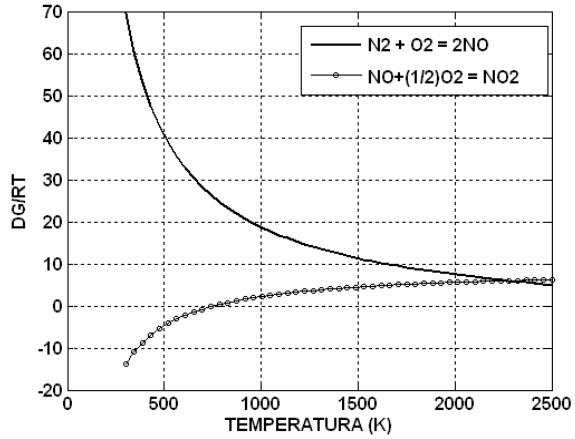


Figura 1.2. Energía libre de Gibbs de reacción (adimensional) en función de la temperatura (K), para las reacciones de formación de NO_X

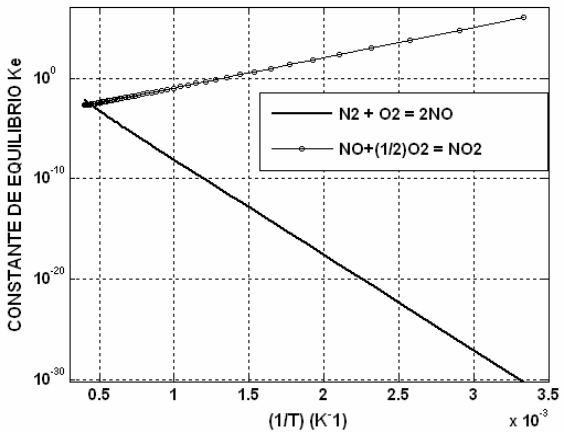


Figura 1.3. Constante de equilibrio (adimensional) en función del inverso de la temperatura (K^{-1}), para las reacciones de formación de NO_X

Se puede concluir que se formarán cantidades importantes de *NO* a las altas temperaturas que se generan en la zona de combustión y que la formación de NO_2 sólo será importante una vez que los gases de combustión se enfríen, al dejar la cámara de combustión y atravesar la zona de poscombustión del quemador y las líneas de transporte hacia la chimenea para ser expulsados a la atmósfera. Esto puede confirmarse al realizar los cálculos de grado de avance en el equilibrio, tal como se muestra en la Figura 1.4 y 1.5, donde se presentan las composiciones de equilibrio químico simultáneo de ambas reacciones a altas y bajas temperaturas.

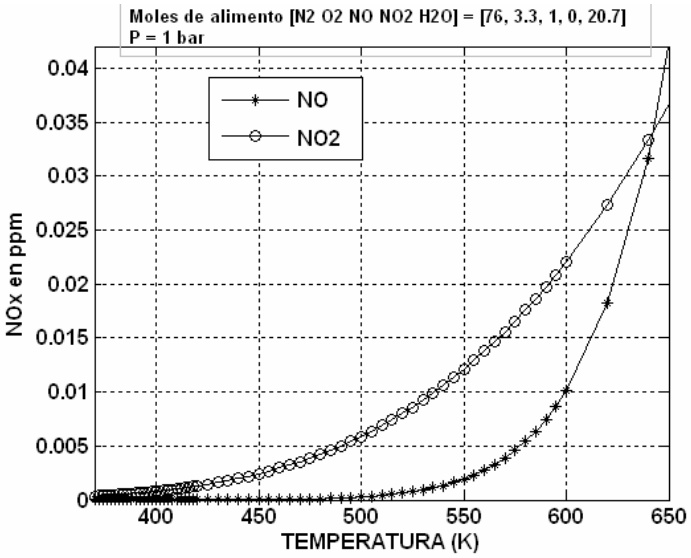


Figura 1.4. Composición de equilibrio (ppm) en función de las bajas temperaturas (K), para las reacciones de formación de NO_X

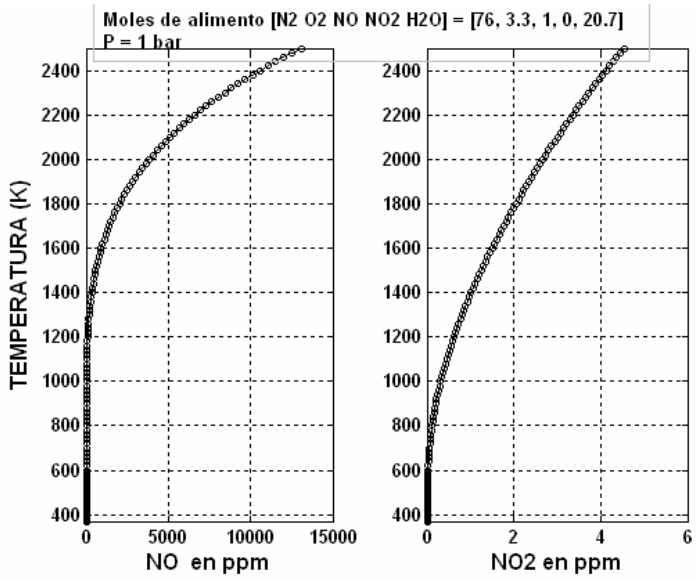


Figura 1.5. Composición de equilibrio (ppm) en función de las altas temperaturas (K), para las reacciones de formación de NO_X

Nótese que a bajas temperaturas (400-650 K) las concentraciones de equilibrio de ambos óxidos, en partes por millón (ppm), son muy pequeñas pero comparables, mientras que a las temperaturas típicas de combustión (1500-2100 K) la concentración de *NO* es cerca de 2000 veces mayor que la de NO_2. Finalmente, puede decirse que los resultados sugieren una posible forma de disminuir la cantidad de *NO* en los procesos de combustión. Si se mantienen controladas las temperaturas de llama en la zona del quemador, es posible minimizar de manera directa la cantidad de *NO* producida y por ende la cantidad de NO_2 (nótese que estas son reacciones en serie).

1.3.2 Formación térmica de NO_X: análisis termodinámico del proceso adiabático

Al considerar la evaluación o el diseño de equipos de tamaño industrial donde ocurren reacciones químicas es necesario considerar que ciertas limitaciones de diseño, tales como el dimensionamiento de los volúmenes de reacción y los materiales disponibles, no permiten que se establezcan al interior de las zonas de reacción condiciones isotérmicas. Esto debido a que no se pueden establecer fácilmente las condiciones de intercambio de calor del sistema con los alrededores que permitan algún nivel de control isotérmico. En el diseño de reactores químicos es necesario considerar que la operación ocurrirá generalmente en condiciones no-isotérmicas.

Los procesos de combustión industrial generalmente se realizan con el propósito de servir de fuente de calor para impulsar máquinas térmicas que permitan la ínter conversión de la energía química del combustible en otras formas de energía como la térmica, la mecánica o la eléctrica. El caso más simple es el de una máquina de vapor, en la cual la energía liberada durante la oxidación del combustible es utilizada para generar vapor de agua a alta presión, el cual puede generar potencia mediante su flujo a través de una turbina. En dichos procesos es de importancia calcular cuál es la temperatura máxima que pueden alcanzar los gases de combustión, ya que de ésta temperatura dependerá la tasa de transferencia de calor desde el quemador hacia la caldera y con ello, la velocidad de generación de vapor. La máxima temperatura que pueden alcanzar los gases de combustión se denomina *temperatura adiabática de llama*, ya que es en condiciones adiabáticas donde se asegura que toda la energía química del combustible liberada durante la reacción se emplee en elevar la temperatura de la mezcla reaccionante.

En casos como el descrito, resolver el problema del equilibrio químico de una mezcla alimentada de composición dada implica determinar simultáneamente la composición de la corriente de salida así como su temperatura, ya que ambas se encuentran interrelacionadas mediante el balance de energía en el sistema. Para simplificar la formulación del problema, se supondrá que el sistema es abierto, permanece a presión constante y que opera en estado estacionario. Se hará uso además de la hipótesis fundamental concerniente a la cinética en casos de equilibrio químico (Balzhiser *et al.*, 1980): la reacción ocurre a tan gran velocidad que los productos se encuentran en equilibrio a la temperatura de salida (como se demostrará en la siguiente sección, la validez de esta hipótesis es mayor entre más alta sea la temperatura).

Como caso de estudio se tratará la combustión de hidrógeno y la formación simultánea de NO_x. El hidrógeno ha sido visualizado como uno de los más prometedores candidatos

para convertirse en el combustible del siglo XXI (Song, 2002), debido principalmente a que al no constituir propiamente una fuente fósil, no presenta los problemas de contaminación durante su oxidación asociados con la presencia de carbono, azufre y nitrógeno, lo que si ocurre con los combustibles fósiles convencionales como la gasolina y el carbón. Sin embargo, aun es objeto de controversia si el hidrógeno realmente puede denominarse un "combustible limpio", aunque los desarrollos tecnológicos que lo secundan (tales como las nuevos reactores para reformado de metano y las celdas de combustible) continúan recibiendo grandes inversiones de dinero y esfuerzo alrededor del mundo para alcanzar niveles de comercialización (Mohanty, 2003). Adicionalmente, debe considerarse que no todos los procesos de generación de contaminantes durante la combustión se relacionan directamente con la estructura química o composición del combustible y deben considerarse las condiciones del proceso tecnológico de que se trate.

El sistema reaccionante considerado se representa mediante las siguientes ecuaciones:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows H_2O_{(g)} \tag{1.9}$$

$$N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2NO \tag{1.10}$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow NO_2 \tag{1.11}$$

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 1.6 a 1.9. En la Figura 1.6 se presentan la variación de la entalpía de reacción en función de la temperatura para las tres reacciones consideradas. En la Figura 1.7 se presenta la variación de la constante de equilibrio en función de la temperatura. Para la realización de los cálculos se ha empleado la base de datos de Poling *et al.* (2001), y se ha supuesto comportamiento de gas ideal.

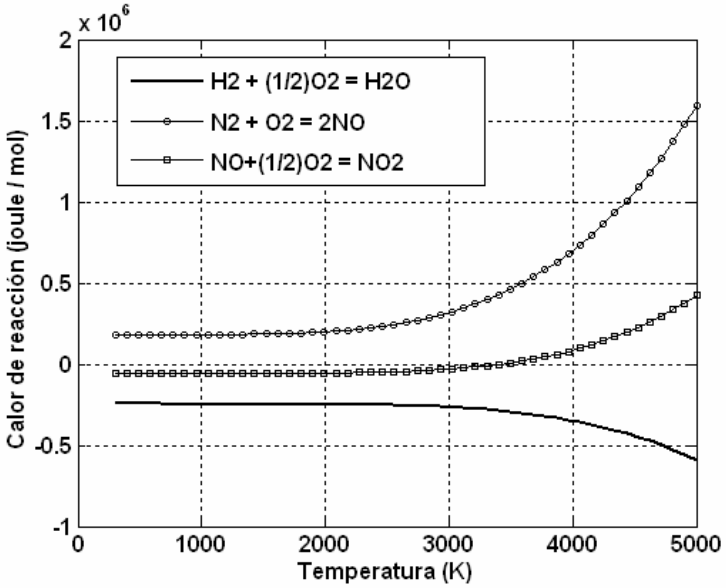


Figura 1.6. Calor de reacción (J / mol) en función de la temperatura (K) para las tres reacciones consideradas en el cálculo del equilibrio químico adiabático.

Es posible observar que la reacción (1.9) es exotérmica, mientras que la reacción (1.10) es endotérmica. Una inversión en el signo del calor de la reacción (1.11) alrededor de 3200 K sugiere la posibilidad de que la información termofísica de la base de datos no sea precisa a temperaturas tan altas. Los valores de las constantes de equilibrio sugieren en principio que la conversión de hidrógeno y la formación de monóxido de nitrógeno serán grandes a altas temperaturas.

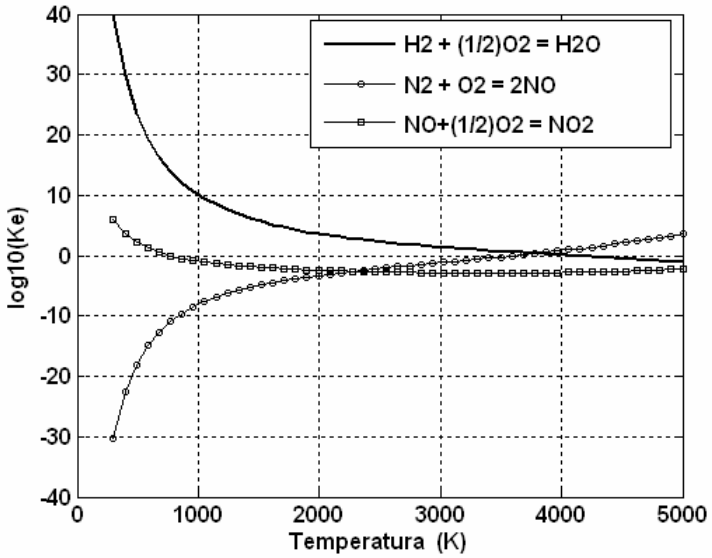


Figura 1.7. Logaritmo en base 10 de la constante de equilibrio en función de la temperatura (K), para las tres reacciones consideradas en el cálculo del equilibrio químico adiabático.

Para explorar los resultados obtenidos, éstos se han representado en función del porcentaje de oxigeno teórico necesario para la combustión completa del hidrógeno alimentado. La temperatura de entrada se ha fijado en 300 K, la presión se ha fijado en 1 bar, la composición del alimento se ha fijado en 1 mol de H_2, 0 mol de H_2O, NO y NO_2. La cantidad de nitrógeno se ha establecido como la correspondiente al oxigeno alimentado según se encuentra en el aire.

En la Figura 1.8 se presenta la variación de la conversión de H_2 en función del porcentaje del oxigeno teórico. Se observa que la conversión aumenta a medida que se hace mayor el porcentaje de aire (oxigeno) alimentado. Alimentado sólo el O_2 teórico (100 %) la conversión de equilibrio alcanza apenas un 5 %, mientras que un valor de 500 % del aire necesario incrementa este valor hasta un 70 %. Nótese sin embargo, que la simplificación de conversión completa hubiese sido inadmisible. Las correspondientes temperaturas adiabáticas de llama se presentan en la Figura 1.9. Es evidente el efecto de enfriamiento de la mezcla ocasionado por la dilución de los gases a medida que aumenta la cantidad de aire alimentada. Es claro que los grandes valores de conversión en el equilibrio corresponden a las menores temperaturas de llama, como se esperaría que correspondiera a una reacción exotérmica.

En las Figuras 1.10 y 1.11 se representan las composiciones de equilibrio de *NO* y NO_2, calculadas mediante el método de la constante de equilibrio y solución numérica con el método de Newton-Raphson, empleando el software *MatLab*®. Se aprecia que la composición molar de *NO* presenta un máximo de casi 28 % molar (280000 ppm) a una cantidad de oxigeno menor a la estequiométrica para la combustión completa, después del cual desciende. Nuevamente se observa que la formación de *NO* se ve favorecida por las altas temperaturas. Con respecto al NO_2 se encuentra que su composición aumenta rápidamente alrededor de la alimentación estequiométrica de aire, para luego aumentar de forma más atenuada por encima de un 50 % de aire en exceso. Las mayores cantidades de NO_2 se predicen a las temperaturas más bajas y ascienden hasta las 60 ppm.

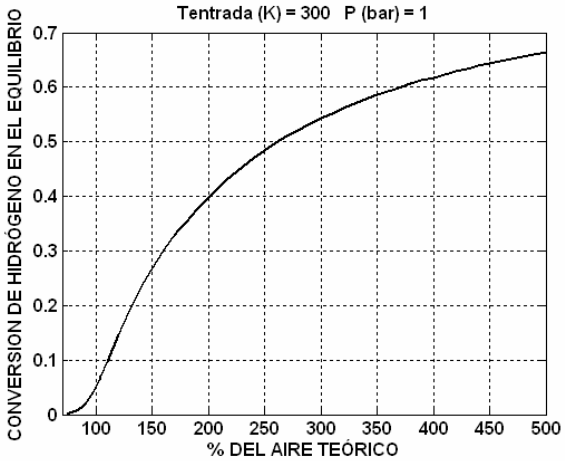


Figura 1.8. Conversión de H_2 en el equilibrio en función del porcentaje de aire teórico alimentado

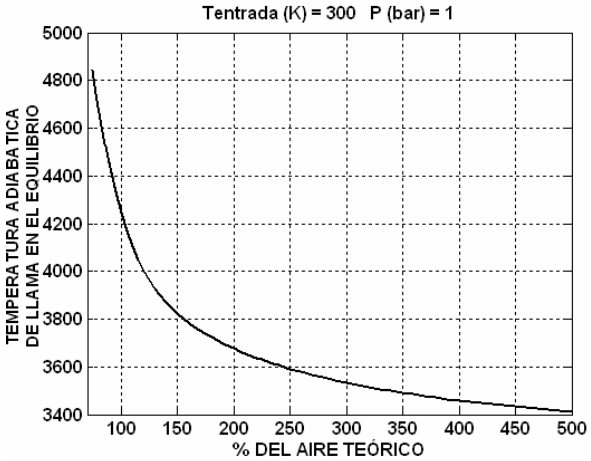


Figura 1.9. Temperatura adiabática de llama en función del porcentaje de aire teórico alimentado

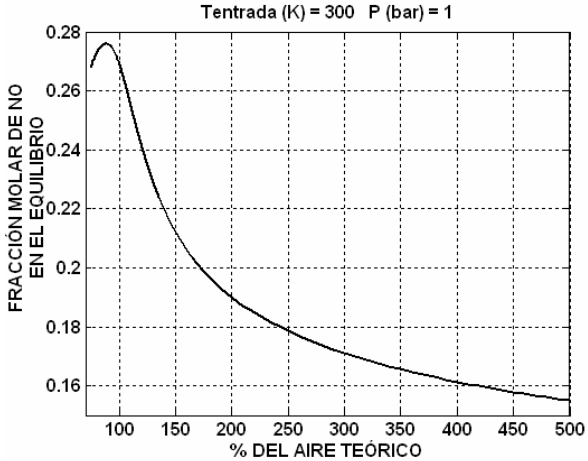


Figura 1.10. Fracción molar de *NO* en el equilibrio en función del porcentaje de aire teórico alimentado

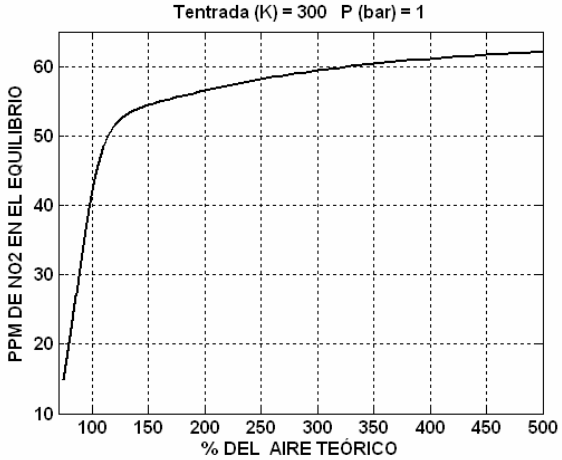


Figura 1.11. Partes por millón de NO_2 en el equilibrio en función del porcentaje de aire teórico alimentado

En consonancia con lo que se había establecido en el estudio del equilibrio isotérmico de las reacciones (1.10) y (1.11), la cantidad de *NO* es siempre mayor a la de NO_2 debido a

las temperaturas extremas. Resulta favorable efectuar la combustión del H_2 con el mayor exceso de aire posible, favoreciendo que su conversión sea máxima. Si el cuerpo de trabajo de la máquina térmica a de ser el mismo gas de combustión, es necesario establecer un óptimo para el porcentaje de exceso de aire alimentado, ya que la temperatura alcanzada disminuirá entre mayor sea la conversión. Incluso en el caso de un combustible como el hidrógeno, se puede esperar que ocurra una significativa formación térmica de NO_x si la reacción ocurre en condiciones adiabáticas.

1.3.3 Formación térmica de NO_X: análisis cinético

Aunque el análisis termodinámico presentado en las secciones precedentes predice que a bajas temperaturas la concentración de NO_2 será superior a la de NO, lo que se observa en realidad al tomar mediciones en gases de chimenea (T < 600 K) es que la cantidad total de NO_x consiste esencialmente de 95 % de NO y 5% de NO_2 en volumen (Janssen, 1997; Beretta *et al*., 1998). Es evidente entonces que no es posible explicar todos los hechos que ocurren en los sistemas de combustión basados sólo en argumentos termodinámicos. En situaciones semejantes a esta se hace necesario realizar un análisis de los procesos que ocurren fuera de las condiciones de equilibrio, de la velocidad a la que ocurren los procesos de reacción química y de transferencia de masa y calor. En esta sección se propone un tratamiento básico analítico de la cinética de formación de NO que permitirá dilucidar algunas cuestiones adicionales sobre la formación de NO_x en procesos de combustión, aportando elementos de juicio para el diseño de los sistemas de control.

El estudio del mecanismo de los procesos de combustión es de capital importancia y, pese a la complejidad y a las controversias persistentes, se han realizado progresos significativos en su comprensión desde la década de 1960. En el caso de los NO_X, el modelo cinético básico tuvo su origen en los trabajos de Zeldovich y colaboradores, realizados en el año de 1946. En forma simplificada, los aspectos más importantes del mecanismo propuesto para explicar la formación de NO pueden resumirse como sigue (Wark y Warner, 2004; Gómez-García *et al*., 2005a):

El oxigeno que se encuentra en la zona principal de la flama, donde ocurre la oxidación del combustible, puede, debido a las altas temperaturas, experimentar la descomposición de oxigeno molecular a oxigeno atómico según la reacción elemental:

$$O_2 \rightleftarrows 2O \tag{1.12}$$

Los valores de la constante de equilibrio (constante de disociación) de la reacción (1.12) son tan bajos que las concentraciones de oxigeno atómico son extremadamente pequeñas, pese las elevadas temperaturas. Posteriormente, los átomos de oxigeno así creados reaccionarán con moléculas de nitrógeno en colisiones de alta energía para formar monóxido de nitrógeno y nitrógeno atómico, el cual no se forma en cantidades considerables mediante una descomposición del nitrógeno molecular análoga a (1.12), debido a un valor extremadamente pequeño de la constante de disociación.

$$O + N_2 \rightleftarrows NO + N \tag{1.13}$$

Se propone que la reacción (1.13) es la etapa controlante de todo el mecanismo debido a que la ruptura del enlace *N-N* es el proceso químico más difícil (debido a una gran energía de activación cercana a 315.5 kJ / mol, la reacción es más lenta que las demás). Seguidamente, los átomos de *N* colisionarán con otras moléculas de oxigeno para formar más monóxido y nuevos átomos de oxigeno activado, los cuales se encargan de propagar la reacción en forma de cadena.

$$N + O_2 \rightleftarrows NO + O \tag{1.14}$$

Nótese que la suma de las reacciones elementales (1.13) y (1.14) es equivalente a la reacción global de formación de *NO* empleada en el análisis termodinámico:

$$N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2NO \tag{1.15}$$

Para poder concentrarse en la determinación de la velocidad de formación de *NO*, es necesario plantear la siguiente hipótesis (Wark y Warner, 2004): se supone que las reacciones básicas de combustión se equilibran antes del inicio de la formación de *NO* en las zonas de poscombustión de las flamas. Esto significa que las concentraciones de N_2 y O_2 corresponden a los valores de equilibrio de las reacciones químicas (1.12) y (1.15).

Debido a la alta energía de activación de la etapa controlante (1.13), se puede prever que la velocidad de formación de *NO* será muy baja a bajas temperaturas, a las cuales, por otro lado, la concentración de átomos de oxigeno también será pequeña. De forma congruente, la termodinámica ha pronosticado bajas concentraciones de *NO* en el equilibrio cuando la temperatura es baja.

Nótese que la remoción o eliminación del *NO* procede por la reacción inversa a (1.14), con una energía de activación de 161.5 kJ / mol, la cual puede considerarse alta (la energía de activación de la reacción directa es de 26.15 kJ / mol). Así, cuando la temperatura es alta, las altas velocidades de formación de *NO* proyectadas dan lugar a altas concentraciones, las que a su vez quedan "congeladas" o constantes incluso cuando los gases se enfrían, pues la alta energía de activación del proceso de remoción de *NO* implica una baja velocidad del mismo, tanto a altas y mucho más a bajas temperaturas, a las cuales la concentración de átomos de oxigeno (de la cual depende también la velocidad de remoción) también es pequeña. Contrario a lo predicho mediante el análisis termodinámico, la cinética nos muestra que a bajas temperaturas se conservarán las altas concentraciones de *NO* obtenidas durante la etapa de combustión a alta temperatura, lo cual proporciona una explicación a los valores de concentración de *NO* medidos en gases fríos de chimenea.

Aplicando el postulado fundamental de la cinética química a las reacciones elementales (1.13) y (1.14), utilizando la hipótesis del estado seudo estacionario para la velocidad neta de formación de nitrógeno atómico, y asumiendo que las concentraciones de O_2 y N_2 corresponden a sus valores de equilibrio -según las reacciones (1.12) y (1.15)-, se encuentra que la expresión para la velocidad neta de formación de *NO* viene dada por la Ecuación (1.16), donde k_2 y k_{-2} son los coeficientes cinéticos directo e inverso de la reacción (1.13), k_3 es el coeficiente cinético directo de la reacción (1.14), K_{Po} y K_{NO} son las constantes de

equilibrio de las reacciones (1.12) y (1.15) respectivamente, y el subíndice *e* indica equilibrio.

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{\dfrac{2k_2 K_{p_O} [NO]_e [N_2]_e^{1/2}}{(RT)^{1/2} K_{NO}^{1/2}} \left(1 - \left(\dfrac{[NO]}{[NO]_e}\right)^2\right)}{1 + \dfrac{k_{-2} (K_{NO})^{1/2} [N_2]_e^{1/2}}{k_3 [O_2]_e^{1/2}} \left(\dfrac{[NO]}{[NO]_e}\right)} \tag{1.16}$$

Definiendo las nuevas variables *M*, *C* y *Y*:

$$M = \frac{4k_2 K_{P_O} [N_2]_e^{1/2}}{(RT)^{1/2} K_{NO}^{1/2}} \tag{1.17}$$

$$C = \frac{k_{-2} (K_{NO})^{1/2} [N_2]_e^{1/2}}{k_3 [O_2]_e^{1/2}} \tag{1.18}$$

$$Y = \frac{[NO]}{[NO]_e} \tag{1.19}$$

se puede rescribir la ecuación (1.16) como:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{M(1 - Y^2)}{2(1 + CY)} \tag{1.20}$$

Para realizar la integración de la Ecuación (1.20), es necesario suponer que la zona de poscombustión donde se forma el *NO* es una región donde la temperatura permanece constante (nótese que integrar esta expresión equivale a suponer que la reacción ocurre en un reactor Batch). Después de integrar se obtiene:

$$(1 - Y)^{C+1} * (1 + Y)^{C-1} = \exp(-Mt) \tag{1.21}$$

Puede realizarse un análisis de las concentraciones de *NO* que se alcanzan en el proceso en términos de los parámetros *M* y *C*. Empleando datos experimentales (Wark y Warner, 2004) se han evaluado los diferentes parámetros y se ha sugerido que el valor del parámetro *C* puede variar en los procesos de combustión reales (1800-2500 K) entre 0 y 1, y que el valor de *M* puede estar comprendido entre 1 y 100, el cual puede ser estimado según la ecuación:

$$M = 5.7 * 10^{15} T^{-1} P^{1/2} \exp\left(-\frac{58400}{T}\right) \tag{1.22}$$

Donde *M* esta en s^{-1}, *P* en atmósferas y *T* en Kelvin.

La Figura 1.12 representa los resultados obtenidos para la concentración adimensional $[NO] / [NO]_e$ en función del tiempo de residencia en la zona de poscombustión, mediante la ecuación (1.21) para diferentes valores de M (0.1, 1, 10 y 100) a cada uno de los cuales se han asignado diferentes valores de C (0, 1, 10).

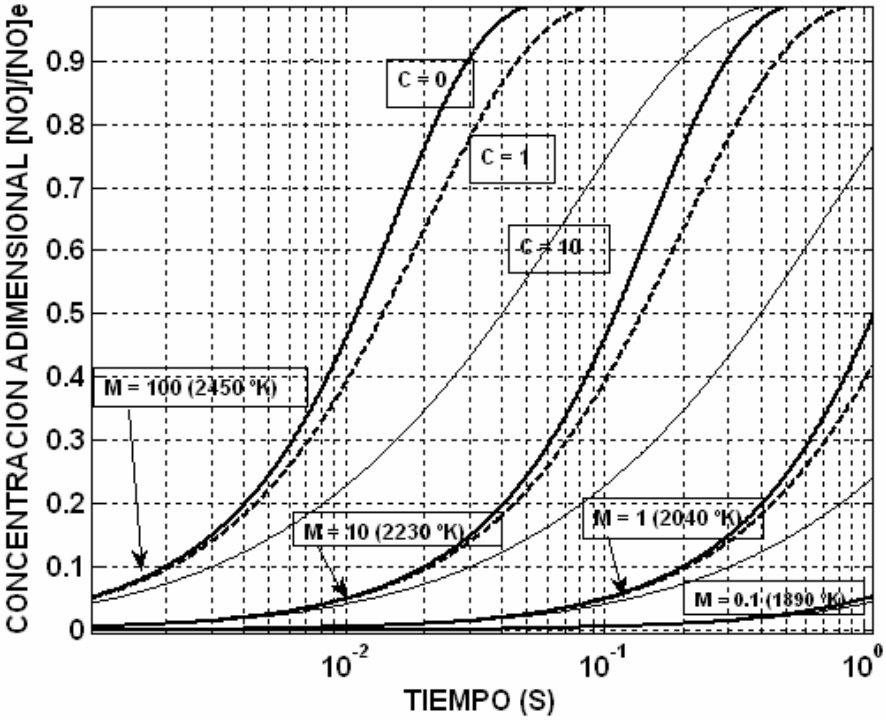


Figura 1.12. Concentración adimensional $[NO] / [NO]_e$ en función del tiempo de residencia (segundos) en la zona de poscombustión.

Lo que puede concluirse de este estudio cinético simplificado mediante la Figura 1.12 es que el tiempo de residencia necesario para que se forme una determinada cantidad de *NO* es una marcada función de la temperatura en la zona de poscombustión (valor de *M*), disminuyendo a medida que dicha temperatura aumenta. Por ejemplo, para alcanzar una concentración de 40 % del valor de equilibrio (véase sección sobre el análisis termodinámico de este sistema), son necesarios apenas 0.008 segundos a una temperatura de 2450 K, 0.08 segundos a 2230 K y 0.6 segundos a 2040 K. Entonces, la disminución de la temperatura de combustión combinada con la reducción de los tiempos de residencia, es una forma apropiada de controlar la formación térmica de *NO*. Se nota adicionalmente que la influencia del parámetro *C* sólo es relevante a grandes concentraciones de *NO* (próximas al equilibrio) si su valor oscila, como se ha propuesto, entre 0 y 1, pero puede ser determinante si es mayor.

Estos resultados permiten discernir sobre la hipótesis en que se apoyo el análisis termodinámico de este sistema, a saber, que las reacciones ocurren a una velocidad lo suficientemente grande como para que la mezcla alcance el equilibrio químico

instantáneamente, a la temperatura a la que se encuentren los gases de descarga. Observando la Figura 1.12 se aprecia que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esto es, la hipótesis tiene mayor validez entre mayor sea la temperatura de combustión.

1.3.4 Tecnologías de control de NO_X

Con respecto al proceso de formación térmica de NO_X en procesos de combustión, se ha podido concluir que tanto la temperatura como el tiempo de residencia en la cámara de combustión, son dos de los factores determinantes en los niveles de emisión (empleando los puntos de vista termodinámico y cinético), los cuales deben considerarse para el diseño de técnicas de control. Así, una de las dos estrategias básicas para el control de los NO_X se basa en la reducción de las temperaturas de combustión (control de la combustión) mediante la modificación de las condiciones de operación por adición de inertes y/o recirculación de gases, así como la modificación del diseño de la cámara de combustión para aumentar sus características de transferencia de calor, de tal manera que no se alcancen las temperaturas más altas a las que se formarán los óxidos de nitrógeno.

Las tecnologías de control de emisiones de contaminantes pueden clasificarse en dos grandes grupos (Wark y Warner, 2004): las tecnologías de control de la combustión (o control primario) y las tecnologías de control de poscombustión. Las primeras se enfocan en establecer las condiciones más apropiadas del proceso de combustión mismo, de tal forma que se minimice la formación de los agentes de polución, mientras que las segundas son básicamente tecnologías de "final de tubo" que reducen los niveles de los contaminantes ya formados antes de ser expulsados a la atmósfera. En la Figura 1.13 se presenta un diagrama esquemático de las tecnologías de control de la combustión y la poscombustión empleadas en el caso de los NO_X provenientes de fuentes fijas industriales.

La experiencia industrial ganada durante las últimas décadas indica que la estrategia de control de emisiones más apropiada depende del tipo de contaminante, la cargas de contaminante a tratar y del tipo de unidad emisora (Wood, 1994). En la actualidad, lo más general es encontrar que una combinación de tecnologías de control primario y secundario resulta ser lo más eficiente para lograr cumplir con las reglamentaciones ambientales vigentes, dado que su efectividad combinada es multiplicativa más que aditiva. Sin embargo, conviene tener en mente que una sola tecnología no se ajusta a todas las necesidades y que por tanto, debe de existir una cuidadosa consideración de las posibles tecnologías aplicables en un caso dado y seleccionar aquella o aquellas que sean compatibles, aseguren confianza al menor costo con un mínimo impacto en el desempeño, la operación y la capacidad de la unidad emisora (Wood, 1994).

Las técnicas básicas de control de la combustión empleadas industrialmente como la combustión por etapas, la recirculación de gases a la cámara de combustión, la inyección de inertes, la disminución de la temperatura de precalentamiento del aire, el rediseño de las cámaras e inyectores del quemador, son todas un intento por disminuir las temperaturas máximas en la zona de combustión y reducir al máximo el tiempo de residencia de los gases en la cámara, basándose en los conceptos expuestos en las secciones precedentes.

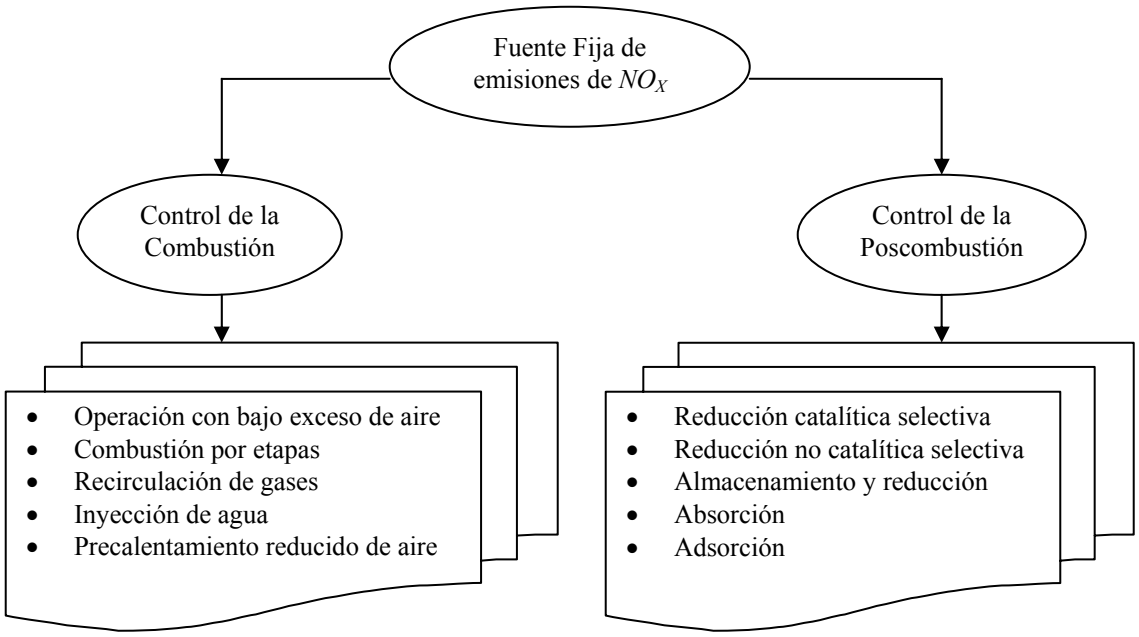


Figura 1.13. Algunas de las tecnologías de control de la combustión y la poscombustión empleadas en el caso de emisiones de NO_X provenientes de fuentes fijas industriales.

1.3.4.1 Control de poscombustión para NO_X

Una de las razones que hace del control de las emisiones de NO_X provenientes de fuentes fijas mediante tratamientos de poscombustión una tarea de ingeniería formidable, son los enormes flujos volumétricos de gases de escape de cualquier instalación dada (Wark y Warner, 2004). Por ejemplo, en una planta generadora de energía de 1000 MW el flujo de gases de combustión asciende a 10^8 ft^3 / h, lo que, con una concentración relativamente baja (200-1500 ppm), correspondería a una cantidad liberada de aproximadamente 10000 lb / h de NO_X. Esto implica que los sistemas de control deben de ser diseñados con grandes capacidades, garantizando tiempos de operación y vidas útiles lo suficientemente grandes, ya que las paradas para corrección de fallas son prohibitivas y los costos de inversión suelen ser bastante grandes. Adicionalmente, conviene considerar que algunas plantas de potencia trabajan por ciclos.

Las principales tecnologías de poscombustión para control de emisiones de NO_X en fuentes fijas son (Wark y Warner, 2004; Gómez-García *et al*., 2005a):

1. *Reducción catalítica selectiva*: se utiliza amoniaco como agente reductor para formar nitrógeno y agua. Es el método más empleado actualmente en la industria por su efectividad y confiabilidad. Se alcanza una efectividad en la reducción de los NO_X entre 70% y 90%. El proceso puede llevarse a cabo a baja temperatura (423-573 K, catalizadores de Pd), temperatura media (533-700 K, catalizadores de óxidos metálicos) o alta temperatura (618-863 K, zeolitas).

2. *Reducción no catalítica selectiva*: se utiliza urea (o amoniaco) como agente reductor en una reacción homogénea no catalizada para formar nitrógeno y agua. Se lleva a cabo a altas temperaturas (1148-1423 K) y hace posible una reducción de los NO_X entre 30 y 75 %.

3. *Almacenamiento y reducción de NO_X*: se emplea una operación dual de lecho fijo constituido por catalizador con estructuras integradas de sitios de absorción-reacción (tipo Bulk) y sitios catalíticamente activos para la posterior reducción de los NO_X concentrados. Algunos de los materiales desarrollados para cumplir esta doble función son los óxidos metálicos, spinelas, perovskitas, zeolitas, materiales carbonáseos y heteropoliácidos.

4. *Absorción*: se utiliza agua, soluciones alcalinas o ácido sulfúrico para absorber los NO_X de la corriente gaseosa. Debido a los enormes volúmenes de gas a tratar, esta tecnología presenta graves problemas de deposición de residuos.

5. *Adsorción*: se emplea carbón activado para remover por adsorción los NO_X, aunque presenta riesgo de incineración por el oxigeno residual presente en los gases de escape. Otros materiales como el óxido de manganeso y los óxidos férricos también han sido probados como adsorbentes, así como la alúmina impregnada con carbonato de sodio en un lecho fluidizado. Debido a los enormes volúmenes de gas a tratar, esta tecnología presenta graves problemas de deposición de residuos.

En la Tabla 1.4 se resumen algunos de los aspectos más importantes de las tecnologías de reducción selectiva.

Tabla 1.4. Características prácticas de las tecnologías de reducción selectiva para control de NO_X provenientes de fuentes fijas (adaptada de Wood, 1994).

Técnica	Ventajas	Desventajas	Impactos	Aplicabilidad	Reducción de NO_X
Reducción Catalítica Selectiva (RCS)	Alta remoción de NO_X	Altos costos de capital; Altos costos operativos; Exige montaje de tuberías; Grandes volúmenes de reactor	Gran espacio de instalación; Emisiones de NH_3 no convertido; Disposición de materiales peligrosos	Combustibles gaseosos y Combustibles líquidos y sólidos con bajo contenido de azufre	70-90 %
Reducción No catalítica Selectiva -Inyección de Urea-	Bajos costos de capital; Sistema relativamente simple; Remoción de NO_X moderada; Químicos no tóxicos; Bajas necesidades energéticas	Dependiente de la temperatura; El diseño debe considerar las condiciones de operación y el diseño del quemador; La reducción de los NO_X disminuirá a menores cargas.	Geometría del horno y tiempos de residencia; Perfil de temperatura.	Todos los combustibles.	25-50 %
Reducción No catalítica Selectiva -Inyección de amoniaco- ($DeNO_X$ térmico)	Costos operativos moderados; Remoción de NO_X moderada.	Costos de capital moderadamente altos; Manipulación de amoniaco; Sistemas de almacenamiento, vaporización e inyección.	Geometría del horno y tiempos de residencia; Perfil de temperatura	Todos los combustibles.	25-50 %

1.4 Reducción catalítica selectiva de NO_x (RCS)

Las técnicas que modifican la etapa de combustión para controlar los NO_X provenientes de fuentes fijas pueden reducir los niveles entre un 50-60 % (Wood, 1994), lo cual es insuficiente para dar cumplimiento a las reglamentaciones ambientales más estrictas. Por tal motivo fue necesario desarrollar una tecnología de poscombustión eficiente que le permitiese a la industria mantenerse dentro de los nuevos estándares de calidad, los cuales incluyen ahora consideraciones de impacto ambiental. La respuesta llegó con la tecnología de *Reducción Catalítica Selectiva* (RCS ó SCR por sus siglas en ingles), que fue desarrollada a finales de 1970 en Japón y que se ha difundido mucho principalmente en Europa y Estados Unidos desde 1985, representando cerca del 90-95 % de los tratamientos de gases de chimenea en Europa y Japón (Beretta *et al*., 1998). Debido a las crecientes demandas energéticas y la necesidad de construir plantas de energía de mayor producción, se ha proyectado que el uso de esta tecnología se incrementará en los próximos años (Beretta *et al*., 1998).

Seguidamente se presentan los aspectos ingenieriles más importantes de la tecnología RCS. El propósito en esta etapa del estudio es presentar sus aspectos técnicos básicos y adquirir una comprensión fundamental del sistema, de sus características operativas y de su desempeño.

1.4.1 Sistema reaccionante

La reducción catalítica selectiva se basa en la utilización de un agente reductor, principalmente amoniaco (o un hidrocarburo como metano o propano), en presencia de un catalizador heterogéneo y oxígeno en exceso, para transformar los NO_X en nitrógeno molecular y agua. La reacción química principal es la reducción del NO contenido en los gases de combustión mediante la utilización de amoniaco (proveniente de un depósito externo) en presencia de oxigeno (el cual puede estar contenido como remanente del proceso de combustión), según la estequiometría:

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \Leftrightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{1.23}$$

Otras reacciones de importancia en el sistema son:

$$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \Leftrightarrow 3N_2 + 6H_2O \tag{1.24}$$

$$6NO + 4NH_3 \Leftrightarrow 5N_2 + 6H_2O \tag{1.25}$$

siendo (1.23), (1.24) y (1.25) las reacciones selectivas o deseadas. Existe la posibilidad de que se efectúen reacciones colaterales que den origen a N_2O tales como:

$$4NO + 4NH_3 + 3O_2 \Leftrightarrow 4N_2O + 6H_2O \tag{1.26}$$

$$2NO + O_2 \Leftrightarrow 2NO_2 \tag{1.27}$$

También es indeseable la oxidación parcial del amoniaco, la cual produciría más *NO*, así como la oxidación completa del amoniaco, que disminuiría la disponibilidad de éste para efectuar la reducción de los NO_X:

$$4NH_3 + 5O_2 \Leftrightarrow 4NO + 6H_2O \quad (1.28)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \Leftrightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad (1.29)$$

Algunas de las reacciones no-selectivas e indeseables se originan por la presencia de azufre en el combustible, el cual puede oxidarse parcial o completamente con el oxigeno inicial y/o remanente para generar SO_2 y SO_3. Este último puede combinarse con el amoniaco y el vapor de agua para formar bisulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$ que se suma al material particulado, y sulfato de amonio NH_4HSO_4, que puede depositarse sobre la superficie del catalizador desactivándolo o sobre las superficies de transferencia de calor en los equipos subsiguientes. Esta es una de las razones importantes para limitar la cantidad de NH_3 en exceso, siendo la otra el hecho que el amoniaco no convertido será expulsado a la atmósfera, y sus emisiones, que también se encuentran reguladas, deben ser menores a 5 ppm.(Wendt *et al.*, 2001).

$$2SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2SO_3 \quad (1.30)$$

$$SO_3 + NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4HSO_4 \quad (1.31)$$

$$SO_3 + 2NH_3 + H_2O \Leftrightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad (1.32)$$

Se ha considerado que con combustibles de bajo contenido de azufre (SO_3 < 5 ppm) y manteniendo el nivel de amoniaco a la salida menor a 10 ppm, no se presentan de manera significativa las reacciones de formación de sulfatos de amonio, las cuales se ven favorecidas por las bajas temperaturas (~ 320 K) (Beeckman y Hegedus, 1991; Hayes y Kolaczkowski, 1997).

Empleando las relaciones termodinámicas básicas y las propiedades fisicoquímicas del banco de datos de Poling *et al.* (2001), se realiza el análisis termodinámico de las reacciones en fase gaseosa (1.23), (1.24), (1.25), (1.28) y (1.29), bajo la suposición de que el comportamiento obedece a gas ideal.

Todas las reacciones poseen una entalpía de reacción que permanece prácticamente constante en el rango de temperatura de interés (400-800 K). La reacción principal (1.23) es exotérmica (- 405000 J / mol de *NO*). Debido al gran orden de magnitud de las constantes de equilibrio (Figura 1.14) puede afirmarse que todas las reacciones son prácticamente irreversibles, procediendo de izquierda a derecha tal como han sido escritas, con conversión de equilibrio prácticamente completa. Sin embargo, pese a su posibilidad de ocurrencia según la termodinámica, los aspectos cinéticos y catalíticos reducen las reacciones significativas a considerar a las dadas por (1.23) y (1.24), denominadas reacciones $DeNO_X$. En caso de que la corriente a tratar posea cantidades importantes de SO_2, deberá incluirse la reacción (1.30) junto con (1.31) y (1.32) si es del caso (Beeckman y Hegedus, 1991; Janssen, 1997; Beretta *et al.*, 1998).

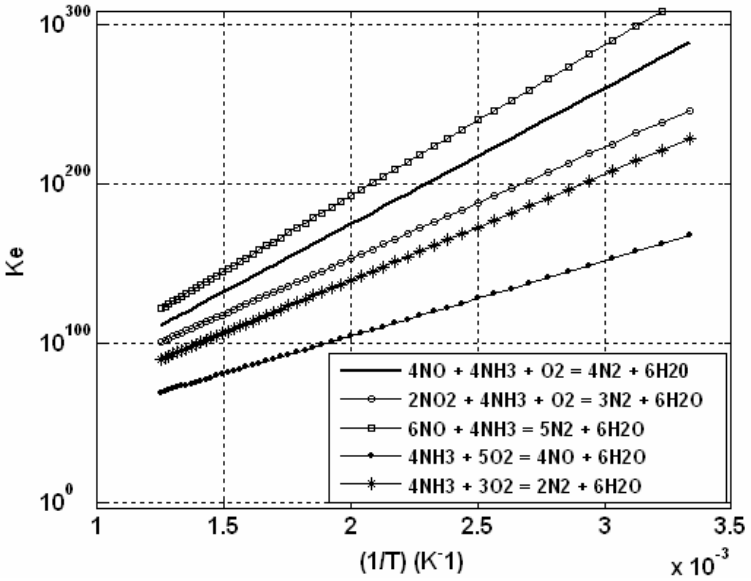


Figura 1.14. Constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura (K^{-1}) para algunas de las reacciones del proceso RCS.

1.4.2 Catalizadores

Los más empleados en el proceso RCS son (Gómez-García *et al*., 2005a):

(a) catalizadores de metales nobles soportados (Pd / Al_2O_3)
(b) catalizadores con base de óxidos metálicos (V_2O_5)
(c) zeolitas con iones metálicos intercalados (*Cu-ZSM-5*)

El proceso puede llevarse a cabo a baja temperatura (423-573 K, catalizadores de *Pd*), temperatura media (533-700 K, catalizadores de óxidos metálicos) o alta temperatura (618-863 K, zeolitas).

El catalizador más empleado es de óxidos metálicos, reemplazando a los de metales nobles que son más activos pero menos selectivos y menos tolerantes al envenenamiento. El catalizador comercial es una mezcla homogénea de TiO_2, trióxido de tungsteno (o de molibdeno) y V_2O_5, el cual es responsable de la actividad para la reducción de los NO_X y la oxidación del SO_2, por lo cual el contenido es bajo (< 1 % en peso para altas cargas de SO_2). Adicionalmente se emplea en la preparación del catalizador: WO_3 para incrementar la acidez, óxido de tungsteno poroso para aumentar la estabilidad térmica, sílico-aluminatos y fibra de vidrio como aditivos cerámicos para mejorar la resistencia mecánica, la cual debe de ser alta, en especial si se ha de trabajar con gases con alto contenido de material particulado (Cho, 1994; Beretta *et al*., 1998).

Beeckman y Hegedus (1991) identificaron la estructura porosa óptima del catalizador como una de carácter bimodal con las siguientes características:

- 0.25 cm^3 / cm^3 porosidad de microporo
- 0.45 cm^3 / cm^3 porosidad de macroporo
- 8 nm diámetro de microporo
- 1000 nm diámetro de macroporo
- 0.7 cm^3 / cm^3 porosidad total (constante)

La configuración morfológica óptima representará el mejor compromiso entre grandes áreas superficiales específicas (grandes fracciones de microporos con diámetro pequeño) y grandes difusividades efectivas de *NO* y NH_3 (grandes fracciones de macroporos con gran diámetro). Sin embargo, se ha concluido que en el rango de las alimentaciones subestequiométricas *NO* / NH_3, el diseño de la estructura porosa no ofrece oportunidad de explotar la interacción entre la reacción $DeNO_X$ y la oxidación de SO_2 con el fin de minimizar la formaron de SO_3 (Beretta *et al*., 1998). Así, se ha sugerido que se empleen pellets catalíticos muy delgados, pues la oxidación del SO_2 es proporcional a este espesor, mientras que por la resistencia difusional la conversión de *NO* ocurre muy cerca de la superficie de la placa catalítica (esto es, a espesores muy pequeños), circunstancias que hacen del reactor tipo monolítico la opción más adecuada..

En el caso de catalizadores de V_2O_5, existe una alta selectividad de la reacción del amoniaco con el *NO* en presencia de oxigeno, el cual presenta un efecto promocional en la cinética de la reacción. Sin embargo, se ha encontrado que el tritóxido de arsénico (As_2O_3) presente en los gases de combustión puede depositarse gradualmente sobre la superficie del catalizador envenenándolo (Beeckman y Hegedus, 1991). En general, la actividad del catalizador disminuye con el tiempo, dependiendo de las condiciones del gas al cual esta expuesto. Las principales causas de deterioro del catalizador son (Beretta *et al*., 1998):

- Sinterizado y cambios alotrópicos del óxido de titanio después de largos periodos de operación, en el caso de quema de gas natural.
- Envenenamiento de los sitios activos del catalizador por metales alcalinos, en el caso de quema de aceite combustible.
- Taponamiento de los poros del catalizador por compuestos de calcio, en el caso de quema de carbón.
- Envenenamiento del catalizador por arsénico en el caso de quemadores de fondo húmedo.
- Incrustación y bloqueo de la superficie por deposición de cenizas.
- Deposición de sulfatos de amonio dentro de los poros.
- Erosión de la superficie ocasionada por impacto de material particulado.

1.4.3 Reactores Monolíticos

La RCS se lleva a cabo en reactores tipo monolito, en los cuales la masa de catalizador por unidad de volumen de reactor es mayor que en los tradicionales rectores de lecho fijo. Debido a que el flujo en los canales rectos del monolito puede considerarse prácticamente

laminar, la caída de presión a través del reactor es despreciable, lo cual es de suma importancia en el caso del tratamiento de gases de chimenea, los cuales deben de contar con la carga de presión suficiente para fluir hasta el punto de emisión sin mayores gastos de compresión y bombeo.

Un reactor monolítico puede ser descrito como un bloque monolito (bloque de material compacto de soporte; la palabra monolito proviene del griego ***mono***, uno, y ***lithos***, piedra), en el cual se han fabricado una serie de canales paralelos de dimensiones milimétricas y cuya sección transversal puede tener diferentes formas, entre las que se cuentan la rectangular, la triangular, la cilíndrica y la hexagonal. Estos canales constituyen el espacio confinado para el flujo de la mezcla reaccionante. El catalizador es depositado sobre las paredes internas de los canales como una delgada capa (espesor aproximado $1x10^{-4}$ m). El material del bloque monolito puede ser variado. Se han empleado para su fabricación corderita (una mezcla de óxidos, $2MgO•2Al_2O_3•5SiO_2$), y otros materiales cerámicos (diferentes tipos de óxidos de silicio) y zeolitas, así como aleaciones metálicas de *Ni* y *Cr*, *Fe* y *Al* con o sin propiedades catalíticas per-se (Cybulski y Moulijn, 1994, 1998; Hayes y Kolaczkowski, 1997; Avila *et al*., 2005).

Al material de soporte se le da forma y se le fabrican los canales mediante técnicas de formado como la extrusión. Sobre el material de soporte o material mismo del monolito se deposita una capa de recubrimiento o "washcoat" generalmente de alúmina, la cual sirve para mejorar la deposición de la capa catalítica sobre las superficies internas de los canales. Estas deposiciones se realizan mediante técnicas de impregnación del soporte, semejantes a las empleadas para la fabricación de pellets catalíticos. Dependiendo del área superficial del monolito se distinguen dos tipos: (1) acarreadores monolíticos de baja área superficial y (2) soportes monolíticos de alta área superficial, con las siguientes características (Cybulski y Moulijn, 1994):

Acarreadores monolíticos de baja área superficial

- Áreas superficiales menores a 200 m^2 / g.
- Coeficientes de expansión térmica muy pequeños ($<5*10^{-6}$ K^{-1}).
- Alto punto de fusión y alta estabilidad térmica y mecánica.
- Plasticidad adecuada para el proceso de extrusión y formado.
- Rugosidad y porosidad adecuadas para una aplicación efectiva del recubrimiento.

Soportes monolíticos de alta área superficial.

- Áreas superficiales de 200 a 400 m^2 / g.
- Baja resistencia mecánica.
- Se emplea un aglomerante permanente en la composición para conseguir un balance entre buena estabilidad mecánica sin mayor perdida de área superficial.

Las densidades de celdas o canales de flujo de un monolito típico varían entre 400 y 1500 celdas por pulgada cuadrada. Los monolitos suelen ser pequeños (15*15*30 cm) y según las necesidades pueden disponerse de forma modular en serie-paralelo constituyendo

módulos más grandes los cuales pueden agruparse en capas o pilas, obteniéndose una masa de catalizador (volumen de reactor) necesario para la planta, tal y como se esquematiza en la Figura 1.15.

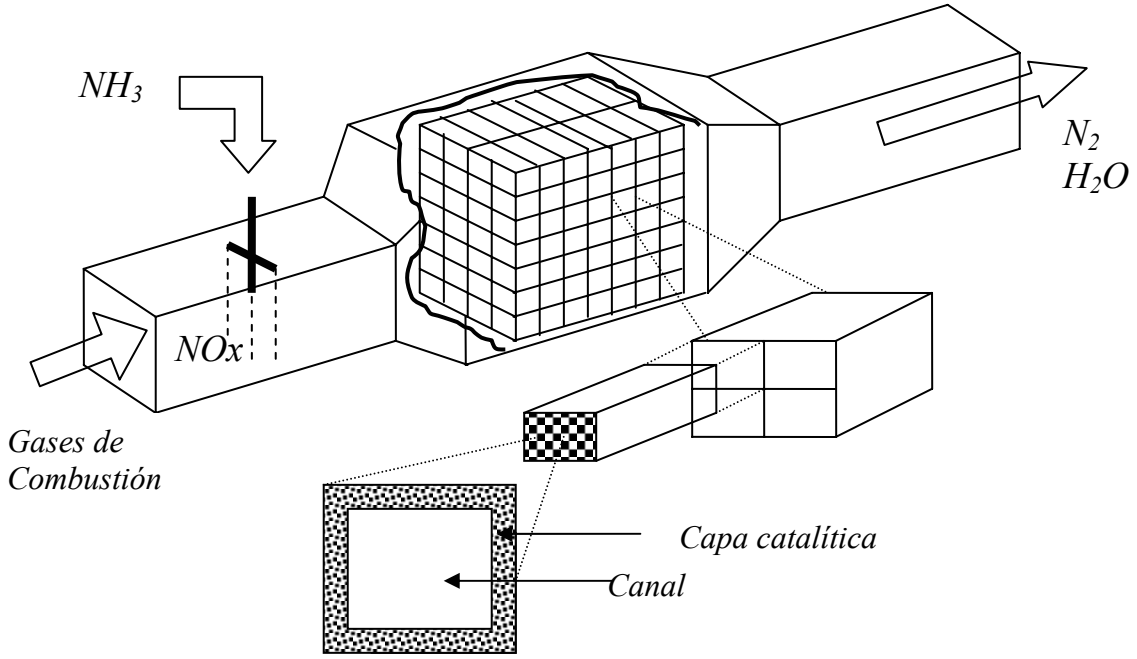


Figura 1.15. Esquema del reactor RCS. Reactores monolitos muy pequeños son ensamblados de forma modular en bloques más grandes, los cuales se apilan para lograr el volumen requerido.

Los reactores monolíticos para RCS se operan generalmente en condiciones de estado estacionario. Sin embargo, ha surgido en las ultimas décadas el interés por la operación dinámica del reactor por las siguientes razones (Agar y Ruppel, 1988; Beretta *et al.*, 1998; Cybulski y Moulijn, 1998): (1) los reactores RCS de estaciones de energía generalmente operan en condiciones transientes asociadas con arranques y apagados de la planta, así como con variaciones de la carga; (2) la predicción del desempeño dinámico es esencial para el control de la inyección de amoniaco; (3) se ha demostrado la posibilidad de los procesos RCS de flujo reversible, lo cual sugiere que la operación periódica puede ser ventajosa al tratar gases a baja temperatura; (4) se ha demostrado que la operación dinámica puede aumentar los niveles de reducción de los NO_X sin incrementar la emisión de NH_3.

Para entender la operación dinámica de este proceso, se requiere un completo entendimiento de los fenómenos de adsorción-desorción de NH_3 en la superficie del catalizador, ya que los catalizadores típicos de RCS pueden almacenar grandes cantidades de amoniaco, cuya evolución superficial se hace el factor controlante del desempeño dinámico del reactor (Agar y Ruppel, 1988).

1.4.4 Cinética de la reacción

La velocidad de la reacción $DeNO_X$ (ecuación 1.23) es de primer orden con respecto al *NO* y esencialmente independiente de la concentración de NH_3 cuando éste se encuentra en exceso. Sin embargo, en aplicaciones industriales se emplea una relación de alimentación subestequiométrica (NH_3 / NO < 1) con el fin de minimizar la cantidad de NH_3 no convertido y la formación de sulfatos de amonio. Cuando el NH_3 es el reactivo límite se observa que la velocidad de reacción depende de su concentración (Beeckman y Hegedus, 1991).

Las expresiones cinéticas más simples se basan en mecanismos de reacción tipo Eley-Rideal; se asume que la reacción ocurre entre el NH_3 fuertemente adsorbido y el *NO* en la fase gaseosa. Generalmente, en la cinética se desprecia el efecto de las concentraciones de O_2 y H_2O. Esta simplificación es correcta en el rango de concentraciones de interés industrial (O_2 > 2 %, H_2O > 5 % v/v) (Beretta *et al*., 1998). La expresión de la velocidad de desaparición del *NO* viene dada por:

$$-r_{NO} = kC_{NO}\left(\frac{k_{NH_3}C_{NH_3}}{1+k_{NH_3}C_{NH_3}}\right)$$
$$k = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (1.33)$$

consistente con el comportamiento cinético simple de primer orden con respecto al *NO* que se observa experimentalmente a altas concentraciones de amoniaco (> 400 ppm) (Beeckman y Hegedus, 1991). Los parámetros cinéticos han sido determinados experimentalmente por Beeckman y Hegedus (1991) empleando catalizadores de pentóxido de vanadio con oxido de titanio como soporte. Posteriormente, Wendt *et al*. (2001) han propuesto dos sets más de parámetros, obtenidos mediante ajuste del modelo del reactor a datos experimentales obtenidos en un reactor de banco, empleando catalizadores semejantes. Estos valores se reportan en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Parámetros cinéticos para la reducción catalítica selectiva de *NO*

Parámetro	**Beekman y Hegedus (1991)**		**Wendt *et al*. (2001)**			
			Ajuste de 2 parámetros		Ajuste de 3 parámetros	
k_o	8.640e1	m / s	1.520e3	m / s	6.864e8	m / s
E_a	7.954e4	J / mol	7.954e4	J / mol	1.343e5	J / mol
k_{NH3}	1.054e2	m^3 / mol	3.778	m^3 / mol	3.946	m^3 / mol
Coef. Corr. r^2	0.935		0.942		0.952	

Con respecto a la oxidación de SO_2 a SO_3 se ha demostrado que la reacción implica (Beretta *et al*., 1998): (1) un orden cinético variable con respecto a la concentración de SO_2, disminuyendo desde 1 a bajas concentraciones hasta valores menores cuando aumenta la concentración; (2) cinética asintótica de orden cero con respecto al oxigeno; (3) efectos

inhibitorios del agua y del amoniaco; (4) leve efecto promocional del NO_X; (5) la reacción ocurre en régimen químico debido a su baja velocidad; (6) ausencia de gradientes externos e internos de la concentración de SO_2.

1.4.5 Transferencia de masa

Tanto en condiciones de laboratorio como industriales, el reactor RCS trabaja bajo un control combinado de la difusión interna y externa debido a la alta velocidad de reacción y al régimen de flujo laminar en los canales del monolito (Tronconi, 1997; Tronconi y Beretta, 1999). Basándose en la analogía de transferencia de masa y calor en flujo laminar en canales cuadrados, se puede formular un modelo simple unidimensional que es muy concordante con el modelo multidimensional. En geometrías distintas a la cuadrada se introducen con el modelo unidimensional errores en la estimación de la velocidad de transferencia de masa en la interfase fluido-capa catalítica (aunque esto afecta poco la estimación de la conversión de *NO*). Se ha demostrado que el uso de modelos unidimensionales es en general legítimo y suficientemente preciso para cálculos de diseño (Beretta *et al.*, 1998).

Se ha observado que a condiciones industriales los gradientes de concentración en la capa catalítica son muy grandes cuando los espesores de ésta son considerables, lo que resulta en factores de efectividad muy pequeños (0.02-0.05) (Marangozis, 1992; Tronconi *et al.*, 1992; Tronconi, 1997; Santos *et al.*, 1998; Tronconi y Beretta, 1999; Tomašić y Gomzi, 2004). La concentración del reactivo límite cae a cero dentro de una capa delgada cerca de la superficie, lo que sugiere el uso de nuevas configuraciones morfológicas que mejoren las difusividades efectivas (Beeckman y Hegedus, 1991).

1.4.6 Configuraciones del proceso RCS

Las configuraciones del proceso RCS industrial pueden ser tres (Beretta *et al*., 1998), las cuales se esquematizan en la Figura 1.16:

1. *Arreglo de alto polvo*: (HD, por sus siglas en ingles). Usada en aplicaciones donde se quema carbón, dado que la temperatura de los gases es óptima para efectuar la reacción de $DeNO_X$, justo después de la combustión y antes de eliminar el material particulado.
2. *Arreglo de bajo polvo*: (LD, por sus siglas en ingles). Previo al rector RCS se emplea un precipitador electroestático para reducir el contenido de material particulado de los gases. Esto reduce el deterioro por abrasión de las paredes catalíticas del monolito.
3. *Arreglo de final de cola* (TE, por sus siglas en ingles). Usado en aplicaciones limpias en donde ya se han removido el polvo y el SO_2. Se puede usar en esta configuración mayor contenido de V_2O_5 en el catalizador, pero los costos asociados con recalentar gases pueden superar el ahorro en el diseño más simple, en el volumen reducido del catalizador y el mantenimiento menos frecuente.

Con el fin de minimizar los fenómenos de erosión y taponamiento de los canales, los monolitos para aplicaciones de alto carga de polvo (HD) tienen aperturas de canal y

espesores de pared más grandes y por ende menores áreas superficiales geométricas que los monolitos empleados en ambientes de baja carga de polvo (LD ó TE). En aplicaciones libres de material particulado (TE), se hace posible usar monolitos con aperturas de canal muy pequeñas y paredes muy delgadas, lo cual resulta en áreas superficiales geométricas extremadamente grandes. En la Tabla 1.6 se presentan las características de diseño típicas de los monolitos empleados en el proceso RCS, según el tipo de arreglo.

Tabla 1.6. Características típicas de diseño de catalizadores monolíticos para RCS. (adaptada de Beretta *et al*., 1998)

Característica	***Tipo de arreglo***		
	HD	***LD***	***TE***
Tamaño del elemento (mm)	150 x 150	150 x 150	150 x 150
Longitud (mm)	500-1000	500-1000	500-1000
Numero de celdas	20 x 20	25 x 25	40 x 40
Densidad de celdas (celdas / cm^2)	1.8	2.8	7.1
Espesor de pared interior (mm)	1.4	1.2	0.7
Espaciado –Pitch- (mm)	7.4	5.9	3.7
Área geométrica superficial (m^2 / m^3)	430	520	860
Fracción vacía	0.66	0.63	0.66
Caída de presión especifica (hPa / m)	2.3	3.7	8.2

HD: arreglo de alto polvo, LD: arreglo de bajo polvo, TE: arreglo de final de cola (libre de polvo). Las caídas de presión específica son evaluadas a una velocidad lineal del gas de 5 m / s. Datos basados en información de productos de *BASF, Fraunthal, Hüls, Mitsubishi y Siemens.*

1.4.7 Desempeño del proceso RCS

Para unas condiciones dadas del gas, el desempeño de un sistema RCS depende de (Cho, 1994; Janssen, 1997; Beretta *et al*., 1998):

1. El tipo de catalizador
2. El área superficial del catalizador
3. El tiempo de residencia
4. La cantidad de amoniaco inyectada
5. El grado de premezcla gas / NH_3
6. El contenido de azufre de los gases
7. La carga de polvo de los gases
8. La localización del catalizador con respecto a la fuente de gas

Los mayores factores que determinan el tipo de catalizador son la temperatura del gas, el contenido de azufre y la carga de polvo. Generalmente se prefiere operar a temperaturas menores a los 400 ºC, pues a temperaturas mayores, el amoniaco tiende a oxidarse. Se ha sugerido que el contenido de vapor de agua de los gases tiene un efecto adverso sobre la eficiencia de la remoción de NO_X, obteniéndose a mayor contenido de agua, menor desempeño del catalizador, aunque no se cuenta con datos precisos (Beretta *et al*., 1998).

Debido a que el amoniaco no se mezcla completa ni uniformemente con el NO_X, generalmente se hace necesario inyectar más de la cantidad estequiométrica (1:1). La

eficiencia de la remoción aumenta al incrementarse el exceso de NH_3 y alcanza un valor asintótico. Esto significa que existe un límite al efecto ventajoso de inyectar amoniaco en exceso, junto con las desventajas previamente mencionadas.

El proceso RCS con amoniaco y catalizador de pentóxido de vanadio alcanza una efectividad en la reducción de los NO_X entre 60% y 85%, usando entre 0.6 y 0.9 mol de NH_3 por mol de NO_X (dejando entre 1 y 5 ppm de NH_3 no consumido), adicionalmente se obtiene una conversión del SO_2 entre el 1 y el 2% (Janssen, 1997).

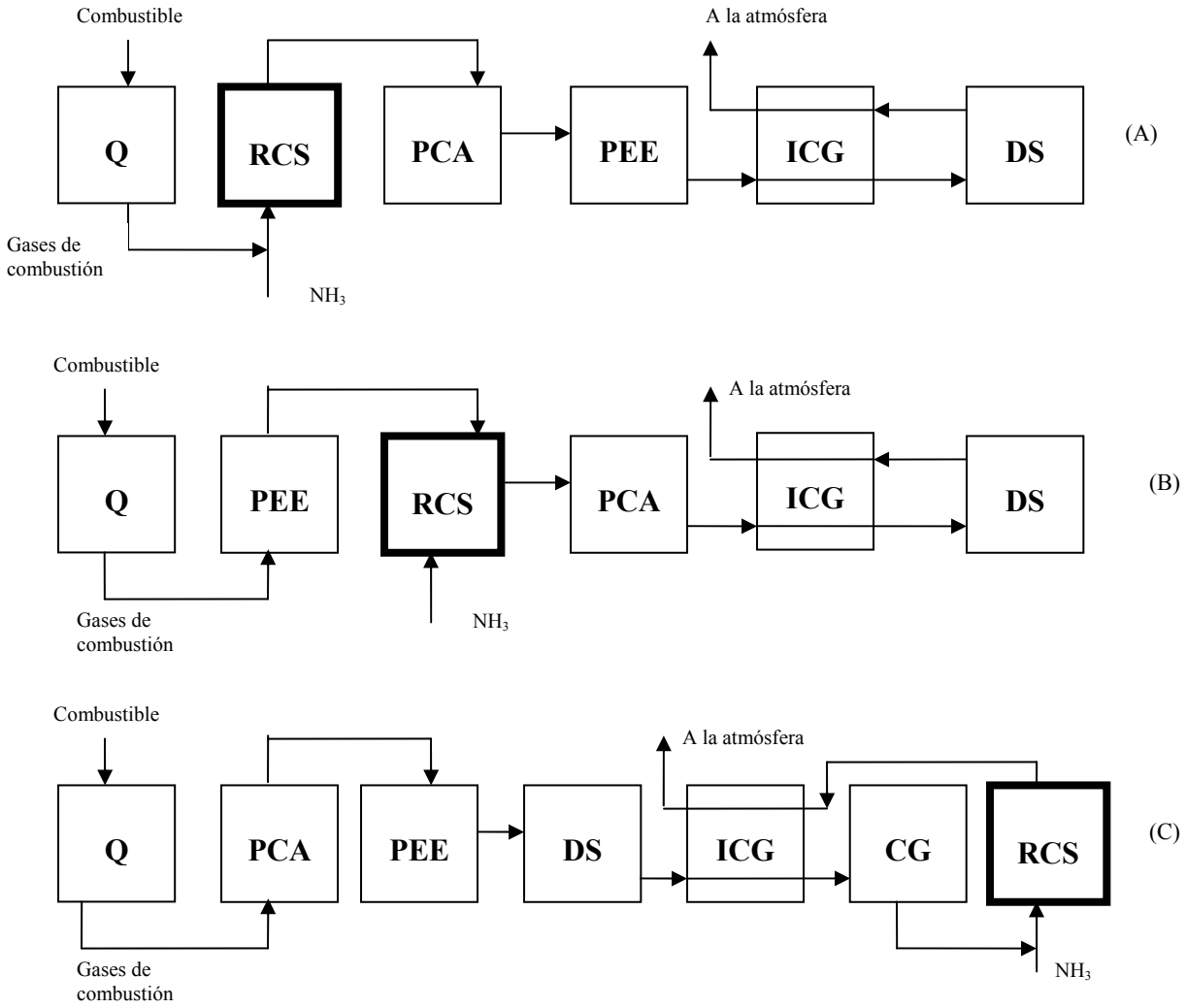


Figura 1.16. Configuraciones industriales del proceso RCS. (A) arreglo a alta carga de polvo, (B) arreglo a baja carga de polvo, (C) arreglo de final de cola. Q: quemador, RCS: reducción catalítica selectiva, PCA: precalentador de aire, PEE: precipitador electrostático, ICG: intercambiador de calor gas-gas, CG: calentador de gases, DS: desulfurizador. (Adaptada de Beretta *et al*., 1998).

1.4.8 El problema del amoniaco

En planta se utiliza amoniaco anhidro líquido almacenado en un tanque presurizado, de donde es bombeado a un calentador donde se vaporiza. De allí, se lleva a una cámara de mezcla donde se combina con aire a una relación determinada. La mezcla aire / NH_3 se lleva a la malla de distribución para la inyección en la corriente de gases de combustión, antes del reactor RCS (Cho, 1994).

El amoniaco anhidro es tóxico y peligroso. Tiene una gran presión de vapor a temperatura ordinaria y por ende requiere de tanques, tubería y demás material de grueso calibre para su contención. Su liberación a la atmósfera puede presentar peligro, lo que hace de su transporte poco deseable desde el punto de vista de la seguridad. Adicionalmente, se requieren cantidades muy grandes almacenadas en planta, lo cual es un factor permanente de riesgo industrial. El uso de amoniaco implica muchos problemas debido a las fugas y a las dificultades de almacenamiento y transporte. Adicionalmente, el amoniaco también se encuentra regulado por los protocolos de protección ambiental, lo que implica un control adicional del amoniaco no convertido durante el proceso.

Un enfoque alternativo para la inyección de NH_3 es el uso de amoniaco acuoso (NH_3*H_2O), el cual es menos peligroso. El amoniaco acuoso de grado industrial típico contiene aproximadamente 27 % de NH_3 y 73 % de agua en peso. Esta mezcla tiene una presión de vapor cercana a la atmosférica a temperatura ordinaria y puede transportarse de forma segura (Cho, 1994). Sin embargo, su uso requiere de equipo adicional para precalentar el aire de mezcla y un desorbedor gas-líquido empacado en donde el aire caliente vaporiza el amoniaco de la solución acuosa.

La dependencia de un suministro externo del amoniaco requerido como agente reductor es uno de los problemas técnicos más importantes de la tecnología de reducción catalítica selectiva (Cho, 1994; Janssen, 1997; Gómez-García *et al*., 2005a).

1.4.9 Simulación del proceso RCS

Se ha implementado para este trabajo un modelo matemático unidimensional para la simulación del desempeño del reactor monolítico del proceso RCS. Se considera que en la mezcla gaseosa sólo ocurre la reacción de reducción selectiva del *NO* (ecuación 1.23) en las paredes catalíticas del reactor. Debido a que todos los canales de flujo del monolito pueden asumirse como equivalentes en términos geométricos e hidrodinámicos, se considera el modelamiento sobre un canal aislado. Las simplificaciones más importantes del modelo son: operación a temperatura y presión constante, flujo pistón en la dirección axial, flujo molar constante, no existe ningún proceso de desactivación del catalizador ni se considera el efecto de la presencia de material particulado. Se ha adoptado un canal con sección transversal rectangular. Las ecuaciones de diseño, el algoritmo de cálculo y otros detalles de la simulación pueden consultarse en el Apéndice A. En las Tablas 1.7 se presentan las propiedades de la mezcla reaccionante y parámetros empleados para la simulación.

En las Figuras 1.17 a 1.21 se presenta un caso de simulación del modelo del reactor, empleando parámetros y condiciones semejantes a las que han sido empleadas

experimentalmente en trabajos previos (Beekman y Hegedus, 1991; Wendt *et al*., 2001). En cualquier caso, los ordenes de magnitud de todas los parámetros de simulación corresponden con los que podrían observarse en la práctica.

Tabla 1.7a. Propiedades de la mezcla reaccionante empleadas para la simulación del reactor RCS

Sustancia	**Composición inicial**		**Temperatura (K)**	**Presión (bar)**	**Caudal por celda (m^3 / s)**
	fracción molar	**ppm**			
NO	0.001	1000	554	1	1.3653e-5
NH_3	0.001	1000			
O_2	0.3	300000			
N_2	0.3	300000			
H_2O	balance	balance			

Tabla 1.7b. Parámetros de la capa catalítica porosa empleados para la simulación del reactor RCS

Símbolo	**Nombre**	**Valor**	**Unidades**
$r_{e\,1}$	radio equivalente de macro poro	10000e-10	m
$r_{e\,2}$	radio equivalente de micro poro	156e-10	m
$Ó_1$	porosidad de la región macro porosa	0.02	m^3 / m^3
$Ó_2$	porosidad de la región micro porosa	0.48	m^3 / m^3
S_v	relación superficie/volumen	7.704e6	m^2 / m^3
W	espesor total de la pared catalítica	5.5e-4	m

Tabla 1.7c. Parámetros del canal de flujo y del monolito, empleados para la simulación del reactor RCS

Símbolo	**Nombre**	**Valor**	**Unidades**
c_w	ancho de celda	3.2e-3	m
c_d	alto de celda	3.2e-3	m
L	longitud axial del canal-reactor	0.3	m
A_{er}	área especifica del reactor	9.102e2	m^2 / m^3
A_{st}	área transversal de flujo libre de la celda	c_w*c_d	m^2
N_c	Numero total de celdas	1120	cpsi

Los resultados de la simulación realizada confirman que existe un control combinado tanto cinético como difusional del proceso, ya que las concentraciones entre el bulk del gas y la superficie de la pared catalítica difieren debido a la resistencia a la transferencia de masa externa al catalizador (Figura 1.17), y se desarrolla un marcado perfil de concentraciones en la capa catalítica debido a la resistencia a la difusión interna (Figura 1.18). El perfil de conversión de *NO* se muestra en la Figura 1.19, en la cual se aprecia que con un canal de 30 cm de largo es posible alcanzar una conversión de *NO* cercana al 60 %.

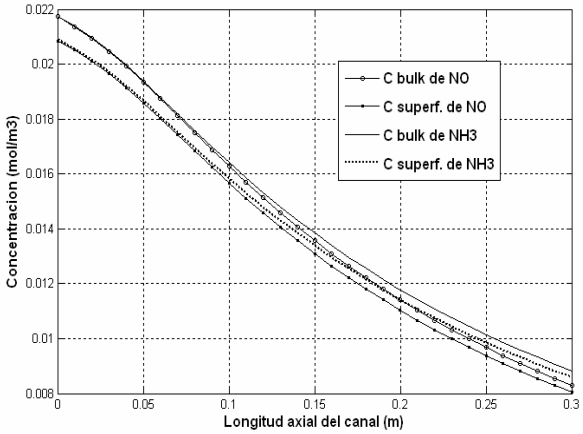


Figura 1.17. Perfiles de concentración (mol/m^3) a lo largo de la longitud del canal el monolito (m).

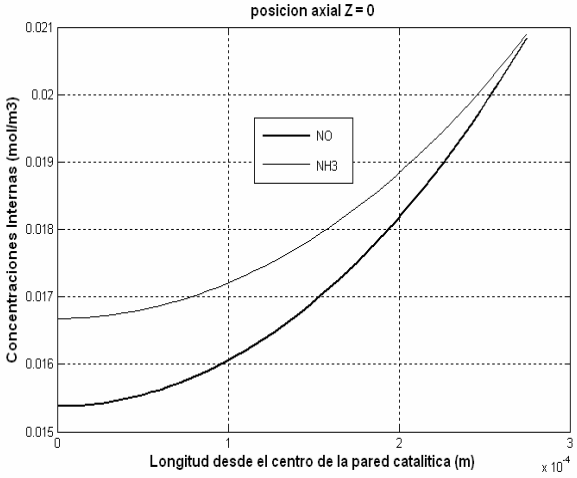


Figura 1.18. Perfiles de concentración (mol/m^3) a lo largo del espesor de la pared catalítica porosa (m).

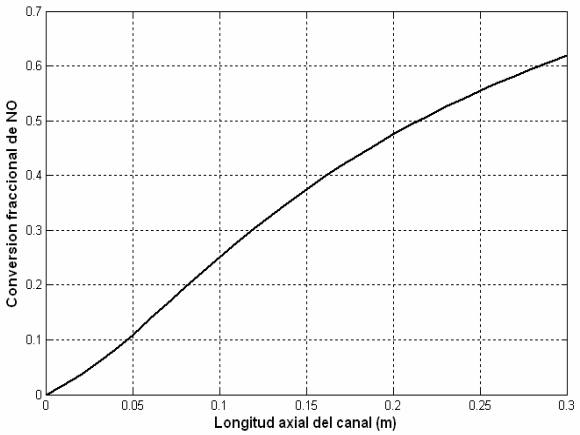


Figura 1.19. Perfil de la conversión fraccional de *NO* a lo largo de la longitud del reactor (m).

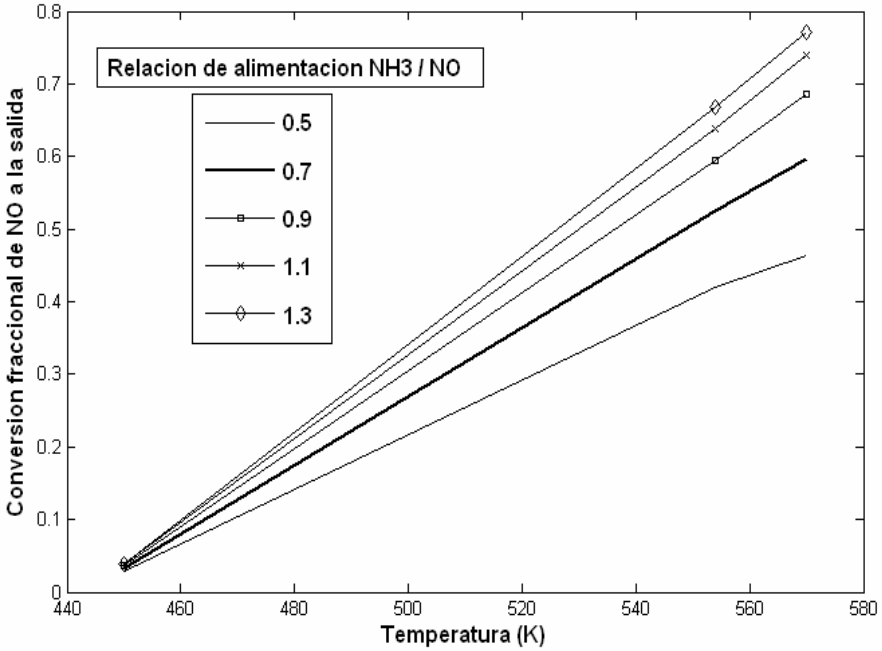


Figura 1.20. Conversión fraccional de *NO* a la salida de un reactor de 0.3 m de largo en función de la temperatura (K) a diferentes relaciones molares de alimentación NH_3 / *NO*.

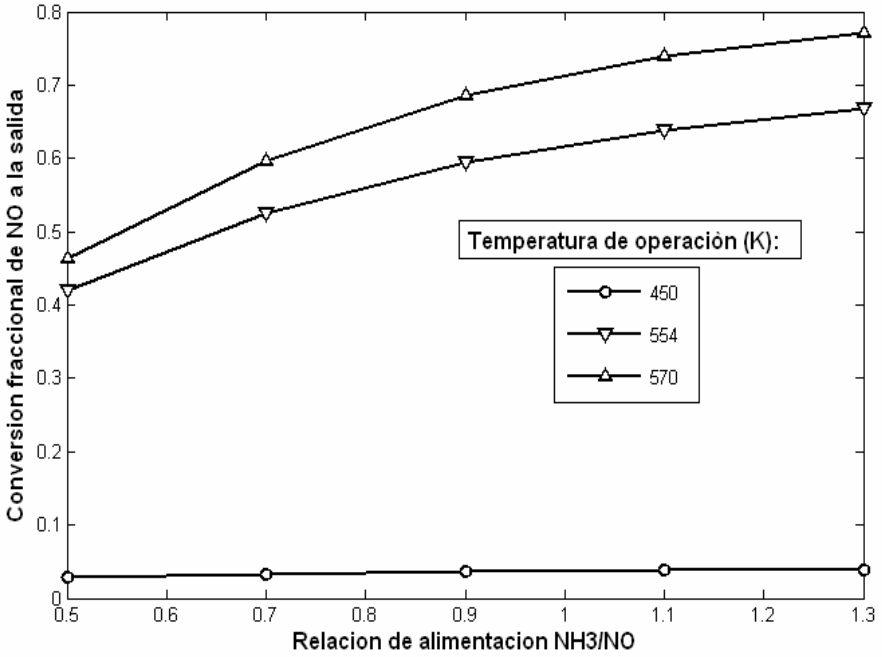


Figura 1.21. Conversión fraccional de *NO* a la salida de un reactor de 0.3 m de largo en función de la relación de alimentación NH_3 / *NO* a diferentes temperaturas (K).

El efecto de la temperatura de operación y la relación de alimentación NH_3 / NO se aprecian en las Figura 1.20 y 1.21. A medida que aumenta la temperatura de operación se incrementa linealmente la conversión total de NO, siendo la tasa de incremento mayor a medida que aumenta la relación de alimentación. Así, a una temperatura de 570 K es posible lograr aumentar la conversión desde un 60 % a una relación de alimentación de 0.7 hasta un valor cercano al 80 % aumentando la relación de alimento a 1.3. La variación de de la conversión con la relación de alimentación a temperatura constante (Figura 1.21) revela que a temperaturas bajas (450 K) el incremento es insignificante, mientras que a mayores temperaturas (550-570 K) se logra un aumento notable, particularmente a relaciones menores a la estequiométrica, después de la cual la tasa de cambio se reduce y manifiesta una tendencia asintótica. Esto confirma que después de un valor cercano al 50 % en exceso de amoniaco, no se logra aumento significativo en la conversión de NO.

1.5 Opciones de intensificación del proceso

El presente trabajo se propone atacar uno de los problemas técnicos más importantes de la tecnología de reducción catalítica selectiva (RCS): la dependencia de un suministro externo del amoniaco requerido como agente reductor. La intensificación de procesos es invocada con el ánimo de encontrar alternativas ingeniosas a dicha dependencia.

Debido a que el amoniaco es el agente reductor de NO_X más efectivo encontrado hasta el momento, en vez de buscar otro agente reductor, se propone la posibilidad de generar in-situ (de planta) el amoniaco requerido. Dicha opción requiere el planteamiento de una ruta química factible para la síntesis que no implique agentes de contaminación tanto o más peligrosos que el amoniaco y que se haga posible sin depender de almacenamientos excesivamente peligrosos de los precursores.

Para lograr estos objetivos, en este trabajo se propone la síntesis catalítica de amoniaco mediante NO e H_2. Esto implica el estudio de un sistema efectivo de producción del hidrógeno requerido, razón por la cual se dedica el capitulo 2 al reformado de metano con vapor. En el capítulo 3 se investiga detalladamente los aspectos termodinámicos, catalíticos y cinéticos de las reacciones químicas para la obtención del amoníaco. Empleando estos elementos, se apunta finalmente a la síntesis de un diagrama de flujo de proceso que incluya la formación del amoníaco requerido para la reducción catalítica selectiva, lo cual puede representarse mediante el esquema de la Figura 1.22 y se aborda en el capitulo 4.

La integración de funciones, operaciones y procesos es uno de los enfoques fundamentales de la intensificación de procesos. En el caso del proceso RCS, el uso de reactores monolíticos constituye por sí mismo una intensificación del proceso, en lo tocante a la reducción de la relación tamaño del equipo / capacidad de producción en comparación con lo que sería el uso de reactores convencionales de lecho fijo. Así mismo, el reactor monolítico, tal como se ha mencionado en las secciones previas, presenta una muy baja caída de presión (un problema importante en reactores de lecho fijo) por lo que evita el uso de equipos adicionales de compresión y por su estructura interna, mejora las características de transferencia de masa y calor, favoreciendo la ocurrencia de reacciones limitadas por éstos factores.

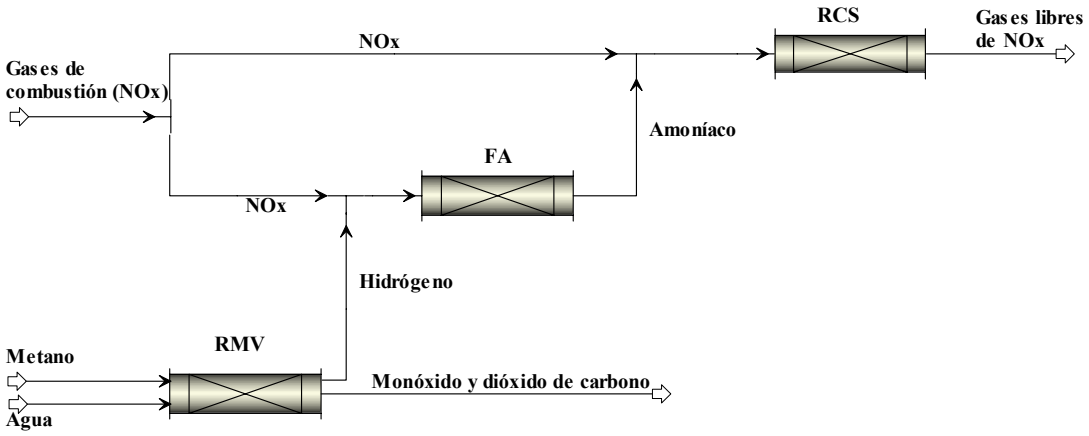


Figura 1.22. Esquema básico secuencial del nuevo proceso para la reducción catalítica selectiva de NO_X con autogeneración de amoniaco. RMV: reformado de metano con vapor, FA: formación de amoniaco, RCS: reducción catalítica selectiva.

El mejoramiento del proceso RCS se desarrollará enfocándose en el rediseño de los esquemas de contacto del reactor monolítico típico. Esto puede lograrse mediante la integración del reactor de RCS con otras unidades de reacción y/o separación que aumenten la conversión de *NO* mediante mecanismos acoplados de transferencia de calor y/o redistribución de los campos de concentración en el volumen de reacción, mediante canales interactúantes, monolitos de paredes semipermeables y/o capas catalíticas bifuncionales. Estas ideas se exploran en el capítulo 4 de este trabajo.

1.6 Conclusiones

La contaminación atmosférica, identificada como uno de los mayores y más importantes problemas contemporáneos, esta principalmente relacionada con la naturaleza de nuestras fuentes de energía y con el estado actual de la tecnología que se emplea para transformar la energía química de los combustibles en formas más útiles. Así, son dos las causas fundamentales de la generación de contaminantes atmosféricos, por un lado la composición química de los combustibles fósiles y por el otro, el mismo proceso de combustión convencional. Ambos factores se encuentran interrelacionados. El problema energético ha sido denominado por algunos investigadores como el principal problema de la sociedad durante el siglo XXI. Mientras se encuentra una alternativa viable al problema energético, permanece la necesidad de controlar los efectos de la contaminación ocasionados por la tecnología establecida.

Los gases de combustión emitidos por fuentes fijas industriales contiene diferentes contaminantes atmosféricos, principalmente óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles y material particulado. Puede afirmarse que los NO_X se encuentran involucrados en: la formación de ozono a nivel del suelo, a partir de su reacción con radicales de hidrocarburos, oxigeno y luz, la formación de lluvia ácida a partir de la

hidratación del NO_2 en HNO_2 y HNO_3 con la humedad del aire y la formación de smog -niebla fotoquímica-. Los NO_X pueden llegar a ser partícipes en procesos de contaminación global como el efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono y, en últimas, el cambio climático. Tampoco puede despreciarse su posible papel en la aparición de enfermedades respiratorias en la población urbana.

La formación de NO_X se atribuye a tres mecanismos de los cuales la formación térmica (que resulta de fijación térmica de nitrógeno atmosférico en el aire de combustión), resulta ser dominante en los procesos industriales y para combustibles con bajos contenido de nitrógeno en su composición. El análisis termodinámico de la formación térmica de NO_X muestra que a bajas temperaturas (400-650 K) las concentraciones de equilibrio de *NO* y NO_2, son muy pequeñas pero comparables (0.04 ppm), mientras que a las temperaturas típicas de combustión (1500-2100 K) la concentración de *NO* es cerca de 2000 veces mayor que la de NO_2. Incluso en el caso de un combustible como el hidrógeno, se puede esperar termodinámicamente que ocurra una significativa formación térmica de NO_x si la reacción ocurre en condiciones adiabáticas. Desde el punto de vista cinético se puede concluir que la disminución de la temperatura de combustión combinada con la reducción de los tiempos de residencia en la zona del quemador, es la forma más apropiada de controlar la formación térmica de *NO*.

Las técnicas para modificar la etapa de combustión para controlar los NO_X provenientes de fuentes fijas pueden reducir los niveles entre un 50-60 %, lo cual es insuficiente para cumplir con lo establecido en los protocolos de protección ambiental. La Reducción Catalítica Selectiva (RCS), como tecnología de control de la poscombustión, resulta ser la más eficiente en la reducción de las emisiones de NO_X (70-90%), estableciéndose como la tecnología mas usada industrialmente y proyectándose al futuro como la de mayor preferencia. La tecnología RCS se basa en el uso de amoniaco como agente reductor en un proceso catalítico heterogéneo en reactores monolíticos. Las principales variables operativas son: (1) la relación de alimentación NH_3 / *NO*, cuyo aumento incrementa la conversión de *NO* pero favorece la ocurrencia de reacciones laterales y las emisiones tóxicas de amoniaco no convertido, (2) la temperatura de operación, cuyo rango típico se encuentra entre 500 a 700 K, (3) la morfología del catalizador y el diseño del monolito, dadas las severas limitaciones difusionales de la reacción principal. La dependencia de un suministro externo de amoniaco y la ocurrencia de reacciones colaterales son las principales desventajas y constituyen sus principales limitaciones y la fuente del interés mundial para su reemplazo (pese a su buen desempeño).

Las opciones de mejoramiento de la tecnología RCS, identificadas mediante un enfoque de intensificación de procesos, consisten en la posibilidad de generar *in-situ* (de planta) el amoniaco requerido. Dicha opción requiere el planteamiento de una ruta química factible para la síntesis que no implica otros agentes de contaminación. Por otra parte, sería posible intensificar el proceso enfocándose en el rediseño de los esquemas de contacto del reactor monolítico típico, mediante la integración del reactor de RCS con otras unidades de reacción y/o separación. Se proyecta que el uso de canales interactúantes, monolitos de paredes semipermeables y/o capas catalíticas bifuncionales permitirá un mejoramiento en el desempeño del proceso.

Referencias

Agar, D.W.; Ruppel, W. Extended reactor concept for dynamic DeNOx reaction. *Chemical Engineering Science*, 1988, 43, 8, 2073-2078.

Avila, P.; Montes, M.; Miró, E. Monolithic reactors for environmental applications: a review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal,* 2005, 109, 11-36.

Balzhiser, R.E.; Samules, M.R.; Eliassen, J.D. *Termodinámica química para ingenieros*. Prentice-Hall Hispanoamericana. 1980. pp. 524-534.

Baukal, Ch. Everything You Need to Know About NO_x. *www.metalfinishing.com* 2005, November, 18-24.

Beeckman, J.W.; Hegedus, L.L. Design of monolith catalysts for power plant NO_X emission control. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, 30, 969-978.

Beretta, A.; Tronconi, E.; Groppi, G.; Forzatti, P. *Monolithic catalysts for the selective reduction of NO_X with NH_3 from stationary sources*. En *Structured Catalyst and reactors.* Cybulski, A.; Moulijn, J.A. (Eds). Marcel Dekker, Inc. 1998. Chapter 5.

Cho, S. M. Properly apply selective catalytic reduction for NO_X removal. *Chemical Engineering Progress*, 1994, January, 39-45.

Cybulski, A.; Moulijn, J.A. Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews Science and Engineering,* 1994, 36, 2, 179-270.

Cybulski, A.; Moulijn, J.A. (Eds). *Structured Catalyst and reactors.* Marcel Dekker, Inc. 1998.

Gómez-García, M.A.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_X abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International*, 2005a, 31, 445-467.

Gómez-García, M.A. *Absorption - réduction des NOx provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW-métal supportés*. Tesis Doctoral. Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo. 2005b.

Hayes, R.E.; Kolaczkowski, S.T. *Introduction to catalytic combustion*. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam, The Netherlands. 1997.

Janssen, F. J. *Environmental Catalysis: Stationary Sources*. En *Handbook of Heterogeneous Catalyst.* Vol. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997, pp. 1633-1668.

López-Cerezo, J. A.; Martín-Gordillo, M. *Evaluación de tecnologías en contexto social*. En *Tecnología, Civilización y Barbarie*. José Manuel de Cózar (Ed.). Anthropos Editorial. España. 2002.

Marangozis, J. Comparison and analysis of intrinsic kinetics and effectiveness factors for the catalytic reduction of *NO* with ammonia in the presence of oxygen. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 1992, 31, 987-994.

Mohanty, K.K. The near term energy challenge. *AIChE Journal*, 2003, 49, 10, 2454-2460.

Pereira, C.J. Environmentally friendly processes. *Chemical Engineering Science,* 1999, 54, 1959-1973.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Conell, J.P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Fifth Edition. 2001.

Ramachandran, B.; Hermann, R.G.; Choi, S.; Stenger, H.G.; Lyman, C.E.; Sale, J.W. Testing zeolite SCR catalyst under protocol condictions for NO_X abatement from stationary emission sources. *Catalysis Today,* 2000, 55, 281-290.

Santos, A.; Bahamonde, A.; Schmid, M.; Avila, P.; García-Ochoa, F. Mass transfer influences on the design of selective catalytic reduction (SCR) monolithic reactors. *Chemical Engineering and Processing,* 1998, 37, 117-124.

Schnelle, K.B.; Brown, C.A. *Air pollution control technology handbook*. CRC press; 2002.

Scientific American, "energy solutions for a sustainable world". Special Issue, 2006, 295, 3. Scientific American, Inc.

Sikdar, S. Sustainable development and sustainability metrics. *AIChE Journal*, 2003, 49, 8, 1928-1932.

Song, Ch. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today,* 2002, 77, 17-49.

Spedding, D.J. *Contaminación atmosférica*. Editorial Reverté, S.A. España, 1981.

St-pierre, J.; Wilkinson, D.P. Fuel cells: a new, efficient and cleaner power source. *AIChE Journal,* 2001, 47, 7, 1482-1486.

Tomasić, V.; Gomzi, Z. Experimental and theoretical study of *NO* decomposition in a catalytic monolith reactor. *Chemical Engineering and Processing*, 2004, 43, 765-774.

Tronconi, E.; Forzatti, P.; Gomez-Martin, J.P.; Malloggi, S. Selective catalytic removal of NO_X: a mathematical model for design of catalyst and reactor. *Chemical Engineering Science,* 1992, 47, 9-11, 2401-2406.

Tronconi, E. Interaction between chemical kinetics and transport phenomena in monolithic catalysts. *Catalysis Today*, 1997, 34, 421-427.

Tronconi, E.; Beretta, A. The role of inter and intra-phase mass transfer in the SCR-DeNOx reaction over catalysts of different shapes. *Catalysis Today*, 1999, 52 249-258.

Wark, K.; Warner, C. *Contaminación del aire, origen y control.* LIMUSA, Noriega Editores. 2004.

Wendt, J. O. L.; Linak, W. P.; Groff, P. W.; Srivastava, R. K. Hybrid SNCR-SCR technologies for NO_X control: modelling and experiment. *AIChE Journal*, 2001, 47, 11.

Wood, S.C. Select the rigth NO_X control technology. *Chemical Engineering Progress*, 1994, January, 32-38.

Zeldovich, Y.B. *Acta Physicochim*. URSS, 1946, 21, 577.

Zeldovich, Y.B.; Sadovnikov, P.Y.; Frank-Kamenetskii, D.A. *Oxidation of Nitrogen in Combustión*. Academia de Ciencias de la URSS, 1947.

2 FORMACIÓN DE H_2 MEDIANTE REFORMADO DE METANO

2.1 **Introducción**
2.2 **Tecnologías de producción de Hidrógeno**
2.2.1 Rutas químicas para la producción de Hidrógeno
2.2.2 Almacenamiento del Hidrógeno
2.2.3 Procesos para la producción de Hidrógeno
2.3 **Reformado de Metano con Vapor (RMV)**
2.3.1 Sistema reaccionante
2.3.2 Descripción del proceso convencional
2.3.3 Problemas industriales
2.3.4 Deposición de carbón
2.3.5 Análisis termodinámico del equilibrio químico
2.3.6 Cinética de las reacciones
2.3.7 Posibilidades de intensificación
2.4 **Reactor de membrana inerte para RMV**
2.4.1 Descripción del sistema
2.4.2 Análisis del desempeño
2.5 **Reactor de membrana con pared catalítica para RMV**
2.5.1 Descripción del sistema
2.5.2 Análisis del desempeño
2.6 **Conclusiones**
2.7 **Referencias**

Resumen
El hidrógeno es necesario como precursor para la formación de amoniaco a partir de los NO_X. En este capítulo se presenta un estudio sobre la producción de hidrógeno mediante el proceso de reformado de metano con vapor de agua (RMV). La revisión de los métodos más importantes de producción de hidrógeno revela que la tecnología RMV es una de las más eficientes y consolidadas a nivel industrial. Mediante análisis termodinámico se revelan las severas limitaciones de la tecnología RMV convencional y se visualizan posibilidades teóricas de intensificación del proceso. Seguidamente se explora en detalle la utilización de procesos de reacción-separación simultánea mediante el uso de reactores de membrana para mejorar el desempeño del proceso RMV. Dos tipos de reactores de membrana para RMV son modelados y simulados: el reactor de membrana inerte (RMI) y el reactor de membrana con pared catalítica (RMPC). La utilización de reactores de membrana prueba ser superior con respecto al proceso convencional en reactores de lecho fijo, en lo tocante a productividad, condiciones operativas menos severas y posibilidad de la separación del hidrógeno obtenido en la misma unidad. Un estudio comparativo de los tipos de reactores de membrana revela que el RMPC es superior al RMI debido a una menor resistencia a la transferencia de masa, dadas las menores distancias de difusión que debe recorrer los componentes hasta la membrana. Finalmente el estudio permite concluir que es posible obtener hidrógeno mediante el reformado del metano con vapor de agua, en unas condiciones compatibles con las necesidades del nuevo proceso RCS.

2.1. Introducción

En el capitulo 1 se revisó la tecnología de *reducción catalítica selectiva* (RCS) para la eliminación de NO_X y se estableció la necesidad de obtener in-situ de planta el amoníaco requerido como agente reductor, de tal forma que se pueda eliminar la dependencia de su almacenamiento y suministro externo. Con tal propósito se propone una ruta química que permite la obtención del amoníaco a partir de la reacción del *NO* con hidrógeno (capitulo 3). Para tal propósito es indispensable disponer de un proceso eficiente de producción de hidrógeno, preferiblemente un proceso que sea eficiente y susceptible de instalarse en un espacio reducido dentro de la planta de tratamiento de gases de chimenea. Así, se busca una tecnología de producción de H_2 que sea confiable y que muestre posibilidades de intensificación y acoplamiento con los procesos de RCS y formación de amoníaco. En este capitulo se presenta una breve revisión de las tecnologías más importantes para la producción de hidrógeno, a partir de la cual se identifica la tecnología de *reformado de metano con vapor de agua* (RMV) como la más apropiada según las necesidades expuestas. Mediante un análisis termodinámico del equilibrio químico del proceso RMV y un estudio mediante modelamiento y simulación de dos tipos de reactores de membrana para tal propósito, se dejan establecidas las posibilidades y condiciones de adaptación del proceso al sistema RCS de control de NO_X.

El tema de la producción de hidrógeno se inserta en la actualidad en un contexto tecnológico complejo que vale la pena esbozar. En las décadas recientes, dos han sido las fuerzas más importantes que han incentivado la búsqueda de nuevos combustibles: primero, la cada vez más temida crisis energética a nivel global, que se prevé por el agotamiento y/o especulación con las reservas mundiales de combustibles fósiles tales como el petróleo y el carbón, los dos combustibles con mayores índices de consumo (Levenspiel, 2005); segundo, el desarrollo de las nuevas tecnologías para la información y la comunicación inalámbrica y los aparatos y dispositivos electrónicos portátiles, tales como las computadoras personales portátiles y los teléfonos celulares, entre otras, para las cuales se hace cada vez más necesario el desarrollo de fuentes de potencia lo suficientemente pequeñas, eficientes, durables, confiables y al alcance del consumidor común (Kikas *et al*., 2003). Adicionalmente, según las preocupaciones propias de la dinámica global de mercados, comercialización y consumo actual, es decir, de la cultura tecnológica, existe la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para la generación de potencia, basadas en nuevos combustibles y nuevos procesos para su utilización que minimicen la generación de materiales contaminantes y la ocurrencia de los correspondientes procesos de polución ambiental.

Simultáneamente con el interés por los combustibles fósiles, se adelantan a nivel mundial significativos esfuerzos por desarrollar procesos para la obtención de nuevos combustibles capaces de cumplir con las actuales demandas, tanto técnicas como medioambientales (Ocampo, 1998; Montes de Correa y Saldarriaga, 1998; Agudelo *et al.*, 2002; Arrieta y Santamaría, 2002). Dentro de estos se encuentran los biocombustibles (bioetanol, biodiesiel), la energía solar (paneles solares) y el hidrógeno (denominado “el combustible del futuro”), como algunas de las alternativas más prometedoras, en particular por el significativo progreso de la ingeniería de las reacciones químicas, catalíticas y electroquímicas, así como de la ciencia de los materiales (Song, 2002).

El hidrógeno molecular (H_2) es un "combustible limpio", en el sentido que sus productos de oxidación son agua y calor. El H_2 puede ser manipulado como líquido o como gas y puede en principio ser distribuido por tubería, de la misma forma que el gas natural. El hidrógeno es mundialmente usado como materia prima en las industrias químicas, de alimentos y de refinamiento. En las refinerías de petróleo se le usa en gran demanda para la desulfurización, el hidrotratamiento, la hidrogenación de grasas y aceites y la producción de químicos. Se lo emplea en la fabricación de artículos de consumo, de productos químicos finos y especiales como el peróxido de hidrógeno y el amoníaco, farmacéuticos y aplicaciones del gas de síntesis, en especial los procesos de Fisher-Tropsh. Una de las aplicaciones más importantes del hidrógeno ha sido como combustible para cohetes espaciales. Se proyecta que la demanda de hidrógeno aumentará significativamente en las próximas décadas, especialmente impulsada por el surgimiento de nuevos mercados de consumo una vez que la tecnología de celdas de combustible alcance un nivel de desarrollo que la haga competitiva (Armor, 1999).

2.2. Tecnologías de producción de Hidrógeno

En este breve aparte, se presenta una revisión de las rutas químicas, y las tecnologías más importantes para la producción de hidrógeno en la actualidad. Se pretende ofrecer un panorama de las diversas posibilidades tecnológicas. Las rutas químicas reportadas para la obtención de hidrógeno más empleadas por las tecnologías establecidas (más ampliamente usadas) son las que ocurren en fase gaseosa, tanto catalizadas como no-catalizadas. De creciente interés empiezan a ser las reacciones en fase liquida y fase sólida.

2.2.1 Rutas químicas para la producción de Hidrógeno

Una de las principales rutas químicas para la obtención de hidrógeno se basa en la oxidación parcial de hidrocarburos en fase gaseosa, principalmente el metano (la cual puede ser catalizada o no-catalizada). Las reacciones químicas correspondientes pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones (Ji *et al.*, 2003; Zanfir *et al*., 2003):

Reformado de metano con vapor:

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad (2.1)$$

Desplazamiento de vapor de agua:

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (2.2)$$

Metanación reversa:

$$CH_4 + 2H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad (2.3)$$

Oxidación completa de metano:

$$CH_4 + 2O_2 \Leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (2.4)$$

El metano es uno de los principales componentes del gas natural, por lo que la importancia de éste ultimo esta íntimamente ligada al futuro de los sistemas de producción de hidrógeno. En el caso de un hidrocarburo como el etanol (el cual puede ser obtenido mediante procesos fermentativos innovadores de biomasa proveniente de residuos agroindustriales–bioetanol) las reacciones propuestas son (Fishtik *et al*., 2000):

Bajas temperaturas y baja concentración de agua:

$$2C_2H_5OH \Leftrightarrow 3CH_4 + CO_2 \tag{2.5}$$

Altas temperaturas:

$$C_2H_5OH \Leftrightarrow CH_4 + CO + H_2 \tag{2.6}$$

Temperaturas entre 700-800 K y grandes relaciones agua / etanol:

$$C_2H_5OH + 3H_2O \Leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2 \tag{2.7}$$

En general, la reacción de reformado con vapor puede efectuarse para cualquier compuesto orgánico oxigenado (como los bioaceites entre otros) y puede representarse por (Abedi *et al.,* 2001):

$$C_nH_mO_k + (2n-k)H_2O \Leftrightarrow nCO_2 + (2n+m/2-k)H_2 \tag{2.8}$$

Algunos trabajos investigativos han mostrado que la biomasa producto de la fotosíntesis puede ser una fuente renovable que puede ser usada para la producción sostenible de hidrógeno, mediante su transformación por procesos fermentativos en compuestos que puedan ser oxidados parcialmente (principalmente alcoholes). Sin embargo, la tecnología sólo es económicamente atractiva en el caso de que puedan emplearse materias primas muy baratas (biomasa de residuos agroindustriales) y de que se puedan procesar grandes cantidades para obtener volúmenes considerables de hidrógeno. La gasificación de los materiales celulósicos o lignocelulósicos emplea catalizadores tales como Rh / CeO_2 / SiO_2 (Asadullah *et al.*, 2002), los cuales presentan el mejor desempeño con respecto a la conversión de carbón y la distribución de producto.

La tecnología de celdas de combustible que usan hidrógeno se muestra muy apropiada para sistemas portátiles para la generación de potencia. En especial, los desarrollos más significativos se han realizado ya en el área de equipos militares (Sifer *et al.*, 2004). El dispositivo genera hidrógeno *in situ* para ser posteriormente utilizado en una celda de membrana polimérica electrolítica (PEMFC, por sus siglas en ingles). La reacción en fase sólida de producción de hidrógeno emplea hidruro de amoniaco, según la ecuación:

$$3LiAlH_4 + 4NH_3 \rightarrow 3AlN + Li_3N + 12H_2 \tag{2.9}$$

la reacción ocurre alrededor de los 30-50 ºC y da origen a unas relaciones molares de hidrógeno / amoníaco de aproximadamente 3. El sistema desarrollado puede proveer cerca de 483 Wh / kg y operar autónomamente por cerca de 50 h a temperaturas tanto ambiente

como de congelamiento. La tecnología aún no esta lo suficientemente madura para proporcionar el flujo y la presión de hidrógeno requerida para suplir la carga adecuada para los soldados en misiones largas, pero representa una prometedora alternativa para la obtención de hidrógeno a partir de materias primas y subproductos sólidos.

En recientes investigaciones (Kojima *et al*., 2004), se ha empleado una solución de boro hidruro de sodio para reaccionar con agua, la cual se hidroliza para formar hidrógeno y meta borato de sodio, según la reacción en fase líquida:

$$3NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 \qquad (2.10)$$

el catalizador empleado ha sido *Pt-$LiCoO_2$* el cual se ha impregnado por recubrimiento en las paredes de un reactor monolítico. La velocidad máxima de producción de hidrógeno ha sido de 120 nl / min, capaz de alimentar un generador de celda de combustible de una capacidad de 10 kW.

2.2.2 Almacenamiento del Hidrógeno

Una de las cuestiones de mayor preocupación en el desarrollo de procesos para la producción y utilización de hidrógeno como combustible es su almacenamiento. Los aspectos de seguridad relacionados con la inflamabilidad y el peligro de explosión han conducido al desarrollo de nuevos materiales para proporcionar un almacenamiento seguro mediante procesos de adsorción o fijación química, siendo la principal desventaja la capacidad reducida de almacenamiento y la necesidad de sistemas elaborados que permitan la liberación según demanda. Otras alternativas se han enfocado en el desarrollo de sistemas integrados para la generación *in situ* del hidrógeno según la demanda (de particular interés en sistemas móviles de generación de potencia, como el caso del sector del transporte vehicular) mediante el acople de reactores de reformado y celdas de combustible de alta temperatura (Song, 2002).

Algunas aleaciones metálicas como las de *Ti–V–Cr–Mn* se han mostrado bastante prometedoras como materiales aptos para el almacenamiento de hidrógeno debido a las características de adsorción-desorción de éste gas sobre su superficie. Las aleaciones basadas en Magnesio también han resultado tener buenas capacidades de almacenamiento pero requieren de altas temperaturas de trabajo mientras que las aleaciones con base de Titanio-Vanadio, tienen gran capacidad de almacenamiento incluso a temperatura ambiente (Yu *et al*., 2004). En la Tabla 2.1 se presentan diferentes aleaciones metálicas y sus respectivas capacidades de almacenamiento de H_2. Otros materiales empleados para el almacenamiento de hidrógeno son los nanotubos de carbono y las nanofibras grafíticas. También se han realizado estudios sobre las propiedades de almacenamiento en nanotubos de carbono intercalados con metales alcalinos, las que se han mostrado superiores a las de los nanotubos solos (Simonyan *et al.*, 2002). Este tipo de materiales presentan unos tamaños de poro altamente uniformes, grandes áreassuperficiales y gran afinidad por el hidrógeno (lo que puede deberse a sus propiedades conductoras, a la transferencia de carga entre los clusters metálicos

Tabla 2.1. Características reportadas de almacenamiento de hidrógeno de algunas aleaciones basadas en *Ti-V*. (adaptada de Yu *et al*., 2004).

Aleaciones	*Capacidad de almacenamiento de Hidrógeno (% en peso)*	
	Absorción	*Desorción*
$Ti_{0.16}Zr_{0.05}Cr_{0.22}V_{0.57}$	3.55	2.14
V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni	2.0	1.6
$TiCr_{1.5}V_{0.3}$	3.49	2.05
$V_{0.68}Ti_{0.2}Cr_{0.12}$	3.6	1.5
Ti-Cr-(5-7%)V	3.0	2.2

y los nanotubos y a la interacción electrostática metal-nanotubo y metal-hidrógeno). Las presiones necesarias para alcanzar la adsorción de una cantidad significativa de hidrógeno están en el rango de los 80 a 120 bar y temperaturas cercanas a la ambiente. Se apunta al desarrollo de tanques de almacenamiento aptos para aplicaciones vehiculares que posean al menos una densidad gravimétrica de almacenamiento de 6% en peso o una densidad volumétrica de 60 kg / m^3.

2.2.3 Procesos para la producción de Hidrógeno

El hidrógeno y el monóxido de carbono (conocidos conjuntamente como *gas de síntesis*) son dos de los más importantes bloques de construcción de la industria química. El hidrógeno se usa principalmente en la síntesis de amoníaco y metanol, así como en el refinamiento de petróleo. El monóxido de carbono se usa para producir pinturas, plásticos, espumas, pesticidas e insecticidas, entre otros. Ambos se usan en la producción de hidrocarburos sintéticos. La producción de H_2 y CO usualmente se lleva a cabo mediante los siguientes procesos (Basini, 2005):

- Reformado con vapor (primario y secundario) de hidrocarburos
- Oxidación parcial de hidrocarburos
- Gasificación de carbón

La gasificación y cierta clase de oxidación parcial homogénea no usan catalizador y dependen de la combustión parcial del alimento para suplir internamente el calor de reacción. El reformado secundario (autotérmico) es un tipo de reformado con vapor que además usa el calor de la combustión parcial pero después usa un catalizador para promover la producción de hidrógeno y *CO*. Estos procesos requieren aire u oxigeno para la combustión parcial del alimento. El reformado primario es diferente de los otros procesos en que el calor de reacción se suple desde el exterior de los tubos rellenos de catalizador por la combustión de combustibles fósiles. Se estima que cerca del 80% de todo el hidrógeno producido proviene del reformado con vapor (primario y secundario) de gas natural (Baltasar, 1984; Seo *et al*., 2002; Song, 2002; Gallucci *et al.*, 2006). Todos los procesos discutidos han sido probados industrialmente y están en operación actualmente, pese a que sólo el reformado con vapor ha sido el más atractivo económicamente (Wagner y Froment, 1992).

De acuerdo con el *Departamento de Energía de los Estados Unidos* (2007), las tecnologías actuales de producción de hidrógeno caen dentro de tres categorías generales: (1) procesos térmicos, (2) procesos electrolíticos y (3) procesos fotolíticos. Según Armor (1999), Ruijven *et al.* (2006), Kothari *et al*. (2006) y Mason (2007), las tecnologías más importantes para la producción de hidrógeno en la actualidad y algunos de los procesos más prometedores para el futuro son:

Tecnologías establecidas (todas las siglas del ingles)*:*

- Reformado con vapor de hidrocarburos (SR)
- Reformado con vapor de metano (SMR)- el proceso más usado y económico
- Oxidación parcial de aceites pesados y carbón (POX no catalítico).
- Desplazamiento con vapor (WGSR)
- Reformado Autotérmico. (combinación de SR y POX)
- Gasificación de carbón
- Electrólisis del agua (uno de los procesos más costosos)

Nuevos procesos:

- Reformado de metano con CO_2 (reformado en seco)
- Oxidación selectiva de gas natural hacia CO y H_2
- Gasificación de biomasa
- Descomposición fotobiológica ó fotoelectroquímica del agua

Procesos Alternativos:

- Uso de metano, pirolisis de metano hacia H_2 e hidrocarburos C_2
- Reformado de combustibles líquidos renovables
- Oxidación selectiva de metano
- Deshidrogenación oxidativa
- Conversión de biomasa (gasificación)
- Rompimiento termoquímico del agua usando hornos solares o energía nuclear
- Energía solar para la electrólisis del agua
- Electrólisis del agua usando celdas de combustible, alta temperatura, energía eólica

La selección del proceso para la producción de H_2 depende de una gran cantidad de factores entre los que se cuentan:

- Requerimientos de producción en función de la pureza, capacidad de almacenamiento y presión requerida por los consumidores.
- Confiabilidad de la tecnología.
- Disponibilidad de la materia prima (ver Tabla 2.2).
- Costo (en especial el de la materia prima).
- Subproductos del proceso (principalmente CO_2 en las tecnologías establecidas). (ver Tabla 2.3).

Tabla 2.2. Materia primas para la producción de H_2
(adaptada de Armor, 1999; Stiegel y Ramezan, 2006; Kothari *et al*., 2006)

Fuente	*Capacidad mundial (1998) (%)*	*Capacidad mundial (2006) (%)*
Gas Natural	48	47
Petróleo	30	30
Carbón	18	19
Electrólisis	4	4

Tabla 2.3. Coproducción de CO_2 en la producción de H_2. (adaptada de Armor, 1999)

CO_2 / H_2	*Tecnología*
0.25	Reformado con vapor de metano
0.31	Reformado con vapor de pentano
0.33	Oxidación parcial de metano
0.59	Oxidación parcial de aceites pesados
1.0	Oxidación parcial de carbón

Según la disponibilidad de las materias primas y la cantidad de dióxido de carbono que el proceso genera (medida del aprovechamiento total de la materia prima), se desprende de lo anterior que la tecnología más apropiada es la de reformado de metano con vapor. En la actualidad, el mercado de producción de hidrógeno a partir del metano se basa en procesos basados en una de los siguientes tres tecnologías (Seo *et al.*, 2002): reformado de metano con vapor (SMR), oxidación parcial (POX) y reformado autotérmico (ATR), combinación de SMR y POX. La tecnología de reformado con vapor es la más antigua y ampliamente usada, pero tiene la desventaja de lento arranque, lo que la mantiene confinada en el sector de los sistemas estacionarios más que de los móviles. Recientemente se ha incrementado el interés por las tecnologías de oxidación parcial catalítica y reformado autotérmico, principalmente debido a sus bajos requerimientos energéticos. De hecho, se ha demostrado mediante análisis termodinámico que la tecnología POX tiene los menores costos energéticos para producir la misma cantidad de hidrógeno a partir de metano (Seo *et al.*, 2002).

Pese a las diferentes rutas químicas y procesos propuestos para la producción de hidrógeno, tal como se ha presentado en los párrafos precedentes, la disponibilidad y costo de las materias primas, la factibilidad técnica, la eficiencia y sobre todo la madurez tecnológica, apuntan al reformado de metano con vapor como la tecnología más apropiada para producir el hidrógeno, según los requerimientos y necesidades de este trabajo. Por tal motivo se presentarán en la siguiente sección las características detalladas de esta tecnología y se analizarán las condiciones de operación más favorables para la producción de hidrógeno. El problema de la formación de importantes cantidades de *CO* y de carbón sólido, mostrarán ser los dos desafíos principales que impulsan el desarrollo de alternativas de intensificación de este proceso.

2.3 Reformado con vapor de metano (RMV)

2.3.1 Sistema reaccionante

El proceso de reformado con vapor es utilizado industrialmente para convertir hidrocarburos en mezclas de hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono. Las principales reacciones químicas catalizadas son:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \tag{2.11}$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2 \tag{2.12}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \tag{2.13}$$

$$C_nH_m + nH_2O \rightleftarrows nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2 \tag{2.14}$$

Los hidrocarburos más estudiados son el gas natural (CH_4), gas licuado de propano (GLP) e hidrocarburos líquidos (C_mH_n). Algunos estudios sugieren que ni la producción directa de CO_2 a partir del CO, ni la producción paralela independiente del CO_2 y CO a partir del CH_4 tiene posibilidad de ocurrir solas. En el caso del metano, el sistema reaccionante está descrito por las tres reacciones químicas cinéticamente independientes dadas por las Ecuaciones (2.11), (2.12) y (2.13) (Xu y Froment, 1989a).

Este proceso fue desarrollado principalmente en Alemania a inicios del siglo pasado e introducido en la industria en los años de 1930 cuando el gas natural estaba ya disponible a bajo costo. En la mayoría de las fuentes de gas natural, el contenido de éste se encuentra dominado por el metano (98%) con pequeñas trazas de hidrocarburos livianos. El paso esencial de esta transformación es el proceso endotérmico representado por las Ecuaciones (2.11) y (2.12) y la posterior oxidación mediante la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS por sus siglas en ingles) dada por la ecuación 2.13 (Trimm, 2005).

La composición del efluente del reformador se encuentra usualmente muy cerca del equilibrio. Es posible producir diferentes mezclas de hidrógeno y CO dependiendo del diseño del reformador y de las condiciones de operación. Un producto con una baja relación H_2 / CO puede hacerse reemplazando parte o todo el vapor por CO_2, un proceso llamado a veces reformado en seco con CO_2:

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2 \tag{2.15}$$

Mientras la adición de CO_2 al alimento puede reducir la proporción H_2 / CO del gas de síntesis, puede también favorecer las reacciones de formación de coque. Las cantidades a mezclar de vapor y CO_2 en el alimento vendrán dictadas por un balance entre una baja proporción H_2 / CO y las condiciones para nula o baja acumulación de carbón (Wagner y Froment, 1992). La ocurrencia de la reacción WGS, Ecuación (2.13), es importante en los casos donde se desee eliminar el CO. Para aplicaciones en celdas de combustible, los electrocatalizadores de platino se envenenan con CO a concentraciones mayores al 2% CO (< 10 ppm). En el caso de la presente investigación, interesa que la generación de CO sea mínima (máxima conversión a H_2 del alimento) para evitar su emisión como contaminante a la atmósfera. Esto, como se verá posteriormente, constituye uno de los incentivos para intensificar el proceso convencional mediante la utilización de esquemas reacción-separación con membranas (Song, 2002; Seo *et al*., 2002).

2.3.2 Descripción del proceso convencional

Un sistema de reformado consiste generalmente de un proceso de pretratamiento, un reactor de reformado, un reactor de desplazamiento y un proceso de purificación de gases, tal como se esquematiza en la Figura 2.1. Un sistema de reformado de gas natural licuado requiere como pretratamiento una unidad de desulfurización, debido a que éste usualmente contiene un muy bajo nivel de azufre (menor a 10 ppm), pero que puede desactivar severamente los catalizadores usados en los reactores de reformado y desplazamiento, especialmente en el caso de bajas temperaturas de operación menores a 600 ºC (Seo *et al.*, 2002). Generalmente la unidad de desulfurización se instala antes del reactor de reformado. Si la temperatura de operación del reactor de reformado es suficientemente alta (más de 700 ºC), la unidad puede instalarse en medio de los reactores de reformado y WGS.

De acuerdo con Rostrup-Nielsen (1984), los reformadores primarios contienen usualmente entre 40 y 400 tubos, de entre 6 a 12 m de longitud, 70 a 160 mm de diámetro y 10 a 20 mm de espesor de pared. Estos tubos se disponen verticalmente en un horno rectangular que opera a presión atmosférica. Los tubos del reactor contienen catalizador, normalmente níquel disperso sobre un soporte de alúmina o espinel de magnesio, en la forma de cilindros o anillos Raschig. Un combustible fósil es quemado en el exterior de los tubos del reformador desde quemadores localizados en la parte inferior, superior o lateral del horno. Las condiciones de operación industrial son 823 a 953 K y 5 a 15 bar. Sehested (2006) ha sugerido que se emplean presiones de 20-40 bar debido a las altas presiones en los lazos de síntesis, la necesidad de tener altos flujos y una baja caída de presión por un lado y la conversión reducida y aumento de los costos al usar altas presiones por el otro lado.

El gas de síntesis producido mediante reacciones de reformado contiene una cantidad apreciable de monóxido de carbono. Por lo tanto, es procesado subsecuentemente en un reactor de desplazamiento agua-gas, donde el *CO* reacciona con vapor de agua para generar hidrógeno y CO_2. Los reactores de desplazamiento agua gas (WGS por sus siglas en ingles), pueden clasificarse en dos tipos de acuerdo a su temperatura de operación: reactores de desplazamiento de alta temperatura que operan cerca a los 400 ºC y reactores de baja temperatura que operan cerca de los 200 ºC. Es común que en la industria se instalen ambos tipos de reactores en serie, con una etapa de interenfriamiento para aumentar la conversión del *CO*. Después del reactor de desplazamiento, la concentración de *CO* es menor a 1 %. Para purificar el hidrógeno obtenido, el gas de síntesis tendrá que ser sometido a una posterior separación para remover el *CO*. Esto se logra usando oxidación preferencial, adsorción o separación con membranas, con lo que se obtiene un hidrógeno de alta pureza que puede almacenarse en tanques o alimentarse directamente a sistemas de generación o cogeneración.

Como la producción de gas de síntesis a partir de metano es una reacción altamente endotérmica, es favorable conducirla a relativamente altas temperaturas (900-1200 K). Diseños de reactores más avanzados han sido reportados recientemente y cada uno es específico dependiendo del uso que se le quiera dar al gas de síntesis. Un ejemplo lo constituyen los reformadores autotérmicos en los cuales se ubica un quemador dentro del reactor y a través de la combustión de una parte del metano es posible calentar el lecho catalítico directamente.

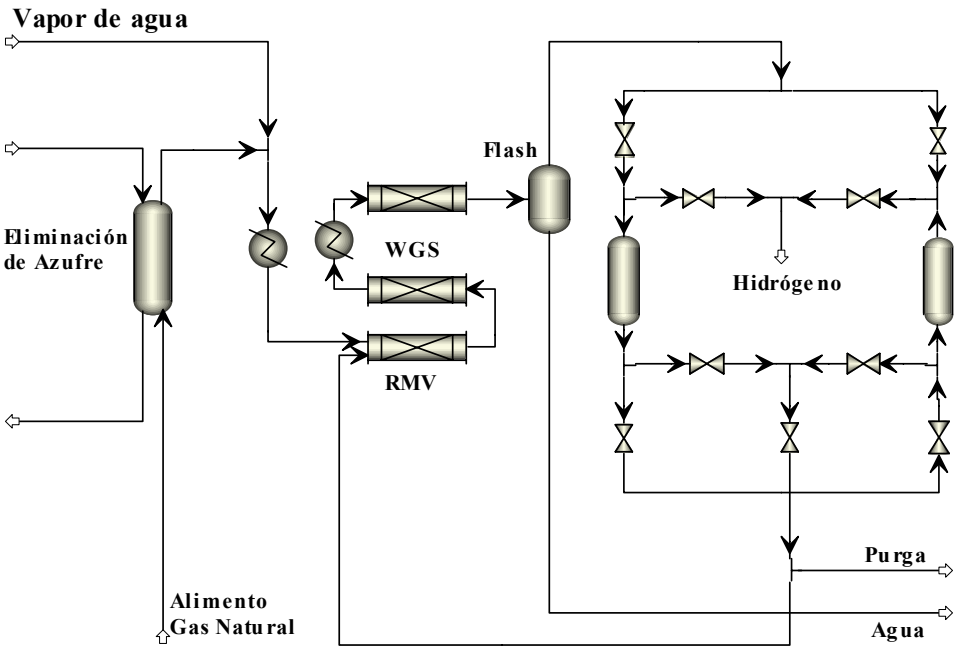


Figura 2.1. Diagrama de flujo de proceso simplificado para RMV y separación del hidrógeno obtenido mediante ciclos de adsorción-desorción con cambios de presión. (adaptado de Armor, 1999).

En una planta de hidrógeno debe optimizarse la relación de alimentación vapor a hidrocarburo. El vapor en exceso favorece la conversión, previene la formación de carbón en el reformador y promueve la producción de hidrógeno en los reactores de desplazamiento, pero demasiado vapor se hace bastante costoso.

2.3.3 Problemas industriales

El catalizador para el reformado se basa en aleaciones de Níquel (12-20% de *Ni* como *NiO,* solución sólida *NiO-MgO*), soportado en un material refractario tal como alúmina alfa, la cual contiene una gran cantidad de promotores tales como iones alcalinos de potasio y calcio que sirven para evitar la excesiva deposición de carbón sobre el catalizador (Xu y Froment, 1989a; Djaidja *et al*., 2006). Este catalizador tiene una vida útil de más de 5 años sin desactivarse significativamente pese a que es muy sensible a los venenos. Estos catalizadores son reconocidos por sus excelentes propiedades catalíticas para la obtención de gas de síntesis (H_2 y CO). Este proceso catalítico ha sido comercializado desde 1960. Su constante evolución y optimización lo han llevado actualmente a su límite. De manera que el proceso de reformado con su combinación de hidrocarburos y vapor a alta presión es un verdadero reto para los catalizadores industriales (Gómez-García, 2006). De hecho, son cuatro los desafíos para el desarrollo de nuevos catalizadores a base de níquel en el reformado con vapor (Sehested, 2006):

- *El aumento de la actividad catalítica*: el catalizador debe de tener suficiente actividad para equilibrar la mezcla reaccionante en el volumen de catalizador diseñado.
- *La resistencia al envenenamiento por azufre*: incluso después de la operación de desulfurización del hidrocarburo a tratar, compuestos con azufre en el alimento pueden alcanzar el catalizador al nivel de partes por billón. El azufre es un fuerte veneno para los catalizadores de níquel pues bloquea sus sitios activos.
- *La formación de carbón*: ésta puede aumentar la caída de presión en el lecho, romper los pellets de catalizador, bloquear los sitios activos, e incluso depositarse sobre la pared interna de los tubos aumentando la resistencia a la transferencia de calor.
- *El sinterizado*: las partículas de níquel se aglomeran y crecen durante la operación. El sinterizado tiene influencia sobre los otros tres aspectos previamente mencionados (pues estos dependen del tamaño de las partículas de fase activa) y es importante debido a las altas temperaturas y presiones del vapor de agua.

La elevada actividad del níquel no sólo se ve reflejada en la reacción de reformado sino también en la formación de grafito. Esto puede conducir a la formación de filamentos de carbono y subsecuentemente a la desactivación y eventualmente a la perdida total del catalizador. Entre las alternativas existentes para reducir la formación de grafito (coque) están: la adición de cantidades mínimas de H_2S a la corriente de alimento del proceso, el cual al adsorberse sobre el catalizador inhibe la formación de carbono (proceso SPARG). Sin embargo, este método no constituye una solución definitiva ya que la presencia de azufre se considera desventajosa pues éste es venenoso para otras especies catalíticas presentes corriente abajo. Otra opción es la alteración de las propiedades químicas de la superficie del níquel mediante la adición de otro metal (Gómez-García, 2006). Es bien conocido que las aleaciones presentan en ciertos casos mejores propiedades catalíticas que las de los metales simples (Ponec, 2001). Se ha visto en recientes investigaciones (Gómez-García, 2006) que la formación de un complejo bimetálico níquel-oro (entre otras aleaciones, Jóźwiak *et al*., 2005) promueve las propiedades catalíticas del níquel, basado en evidencia teórica que ha mostrado la posibilidad de prevenir la deposición de carbono y de la elevada capacidad que tienen las partículas de oro para oxidar el *CO*.

Muchos de los metales de transición tales como *Pd, Pt, Ru, Rh, Ir* también pueden ser utilizados para catalizar el proceso de reformado con vapor (Twigg, 1996). Metales como el hierro y el cobalto, aunque son más reactivos que los anteriores, se oxidan más fácilmente. En realidad el rutenio, rodio y otros metales nobles son más activos que el níquel, pero son también menos atractivos debido a sus precios elevados.

La reacción de desplazamiento agua-gas (WGS) es exotérmica y utiliza catalizadores que operan en rangos de alta temperatura compuestos por un 90-95% de magnetita de oxido de hierro estabilizado con un 5-10% de cromo (para temperaturas de entrada de los gases de 340-360ºC); para bajas temperaturas de los gases de entrada (cerca de 200ºC), el 30% como *CuO*, 33% como *ZnO* y 33% de alúmina. Se ha establecido que catalizadores de oro de tamaño nanométrico soportado sobre TiO_2 y Fe_2O_3 son muy activos a bajas temperaturas para la reacción de desplazamiento con vapor debido a la gran capacidad para adsorber moléculas de *CO* (Boccuzzi *et al.,* 2002).

2.3.4 Deposición de carbón

Aunque el catalizador para el reformado de metano con vapor desarrollado durante los últimos 40 años es "completamente" robusto, existe un proceso reactivo particular que puede arruinarlo: la formación de carbón (Wagner y Froment, 1992; Seo *et al*., 2002; Gómez-García, 2006). Si se considera una alimentación gaseosa que contiene sólo metano y agua, una o más de las siguientes reacciones pueden conducir a la formación de carbón:

Craqueo de metano:

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \qquad \Delta H^\circ = 74.6 \ \text{kJ/mol} \tag{2.15}$$

Reducción de CO:

$$CO + H_2 \rightleftarrows C + H_2O \qquad \Delta H^\circ = -131 \ \text{kJ/mol} \tag{2.16}$$

Reacción de Boudouard:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2 \qquad \Delta H^\circ = -172 \ \text{kJ/mol} \tag{2.17}$$

La reacción de cracking de metano es endotérmica y experimenta un aumento en el número de moles, por lo que está favorecida termodinámicamente a altas temperaturas y bajas presiones (ΔH^o representa el calor de reacción normal). Debido a que el metano es consumido y el hidrógeno es producido en el reformador, la reacción de craqueo de metano puede ocurrir cerca de la entrada del reactor. Las temperaturas a la salida del reactor pueden favorecer el craqueo, pero existe allí tanto hidrógeno y tan poco metano que no existe afinidad para que la reacción ocurra. La composición es tal que la reacción procederá hacia la izquierda (gasificación por H_2). Tanto la reacción de Boudouard como la reducción de CO son exotérmicas y resultan en una disminución del número de moles, por lo que se encuentran favorecidas a bajas temperaturas y altas presiones. Ya que existe muy poco o ningún CO a la entrada del reactor, ninguna de estas reacciones puede tener lugar donde son termodinámicamente favorables. Sin embargo, puede existir una región cerca de la entrada del reformador donde las temperaturas son lo suficientemente bajas y las concentraciones de CO e H_2 lo suficientemente altas para que estas reacciones ocurran (Wagner y Froment, 1992).

La estructura y la energía del carbón formado sobre el catalizador normalmente se desvían significativamente del grafito ideal, aunque es común suponer formación de grafito para el análisis termodinámico (Mas *et al.*, 2006; Seo *et al.*, 2002). Así, en muchos casos, el carbón no se formará a las condiciones termodinámicas que permiten la formación de grafito. El tipo de carbón formado puede ser más o menos variado dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas. Para muchos propósitos industriales, es útil que el producto del proceso de reformado genere una relación baja de H_2:CO. Esta puede obtenerse reduciendo el contenido de agua en la alimentación al reactor, lo cual podría ser también económicamente deseable ya que reduce la cantidad de agua a calentar hasta elevadas temperaturas. Desafortunadamente, al reducir la cantidad de agua (oxigeno) aumentará el riesgo potencial de formación de carbón.

El tipo de carbón que se forma durante el proceso depende además de las características del alimento (composición) y la temperatura de operación. La deposición de carbón puede generar puntos calientes en un reactor tubular puesto que el catalizador ya no tiene la capacidad de equilibrar el excesivo suministro del calor necesario para el proceso endotérmico. El reactor puede sobrecalentarse aumentando aun más la formación de carbón, por lo que resulta primordial evitar su formación. Rostrup-Nielsen (1984) describe tres tipos de carbón que se pueden formar en los reformadores de vapor:

- *Carbón pirolítico*: se forma por el craqueo térmico de hidrocarburos del alimento, normalmente a temperaturas por encima de 920 K. La deposición tiene lugar sobre las paredes de los tubos del reactor donde las temperaturas son las más altas. En la práctica operacional normal, los hidrocarburos son convertidos a CH_4, CO y CO_2 para el momento en que el gas de proceso ha alcanzado la temperatura necesaria para formar este tipo de carbón.
- *Carbón encapsulante*: se forma principalmente mediante deshidrogenación y posterior polimerización de hidrocarburos a relativamente bajas temperaturas durante el reformado de hidrocarburos pesados con alto contenido de compuestos aromáticos (Sehested, 2006). La velocidad de formación de esta goma se aumenta por la baja temperatura y por los altos puntos de ebullición de la mezcla de hidrocarburos. El carbón encapsulante consiste de una delgada película de CH_X o unas pocas capas de grafito cubriendo la partícula de níquel, lo que resulta en perdida de actividad y desactivación del lecho catalítico. Bajo condiciones típicas de reformado no hay crecimiento de hidrocarburos adsorbidos que puedan formar una película que encapsule y desactive el catalizador.
- *Carbón filamentoso*: Rostrup-Nielsen (1984) ha concluido que la formación de filamentos de carbón es el fenómeno de coquizado más importante en los reformadores industriales. El crecimiento de filamentos de carbón ocurre por la reacción de hidrocarburos o CO en un lado de la partícula de níquel y nucleación de carbón grafítico como un filamento sobre el otro lado de la partícula (Sehested, 2006). El crecimiento de los filamentos de carbón durante el proceso de reformado puede conducir al bloqueo catastrófico del reactor y, debido a la alta resistencia de los filamentos, a la destrucción del catalizador por expulsión de la fase activa fuera del soporte.

Diferentes aproximaciones han sido implementadas para prevenir el problema de la deposición de carbón sobre el catalizador. Naturalmente, las aproximaciones propuestas por los ingenieros químicos se han caracterizado por definir y evitar las regiones termodinámicas donde predomina la formación de carbón, tal como se analiza en el siguiente aparte. Estas condiciones restringen severamente los parámetros de operación disponibles desde que una de las tres reacciones que forman carbón presenta valores bajos y negativos de ΔG_{rxn} en todo el intervalo de temperatura (200-1200 K). Es por lo tanto uno de los principales objetivos en la catálisis del reformado con vapor el desarrollar un catalizador más resistente a la formación de carbono que los utilizados convencionalmente. Adicionalmente a las condiciones de operación, el problema de la formación de carbono puede ser considerado como un problema de selectividad, el cual puede resolverse

mediante el bloqueo de los sitios activos a la formación y crecimiento de carbón (Gómez-García, 2006).

En un reactor de reformado, el efecto de envenenamiento por azufre y el sinterizado son típicamente las principales razones para la pérdida de actividad, que resultan en la formación de carbón y en mayores temperaturas al interior del reactor. La modificación del catalizador de *Ni* usando *Mg* es benéfico para disminuir la formación de carbón, debido posiblemente a la inhibición de la deshidrogenación de las especies CH_X adsorbidas y al aumento de la adsorción de vapor. Otro enfoque consiste en usar catalizadores de metales nobles (Song, 2002), lo que incrementa significativamente los costos de capital del proceso. En unidades de reformado más modernas, un pre-reformador adiabático se sitúa corriente arriba del reformador primario para reducir la carga y minimizar en éste el riesgo de envenenamiento con azufre y formación de carbón (Sehested, 2006).

Para las reacciones que ocurren durante el reformado con vapor sobre los catalizadores de níquel, el carbón depositado no es del tipo grafito y Rostrup-Nielsen (1975) ha mostrado que la constante de equilibrio del proceso puede incluso depender del tamaño de los cristales metálicos y del tipo de catalizador. La consecuencia de que el coque no sea de naturaleza grafítica es que no ocurre formación de carbón cuando se espera según la termodinámica basada en grafito. Es posible pues tener condiciones en un reformador donde una o todas las reacciones de formación de carbón predigan deposición de grafito pero no se observe ninguna realmente. Es muy posible que los cálculos termodinámicos, basados tanto en grafito como en coque, predigan coquizado, pero la cinética sea tan lenta que no exista crecimiento significativo de coque durante la vida del catalizador. Sólo con ecuaciones cinéticas puede conocerse con certeza si existe posibilidad de operar en condiciones de coquizado (Wagner y Froment, 1992). La regla heurística más empleada industrialmente establece que se alimente suficiente vapor de tal forma que no pueda ocurrir coquizado en ningún punto a lo largo de los tubos del reformador.

En presencia de catalizador, Rostrup-Nielsen (1984) definió una regla heurística conocida como "principio del gas equilibrado" para el control de la deposición de carbón, la cual establece que: "*la formación de carbón puede esperarse si el gas muestra afinidad por el carbón después de establecerse el equilibrio de las reacciones de reformado de metano y desplazamiento agua-gas*". El uso de este principio significa que puede establecerse la relación de alimentación vapor / metano sin requerir de las velocidades de formación de carbón y gasificación del mismo. Esta es una técnica cualitativa más que cuantitativa y resulta en relaciones de alimentación que son muy conservadoras. Industrialmente se ha observado que la tendencia al coquizado en los reformadores ocurre en una zona crítica de temperatura de 800 a 1000 K, por lo que se prefieren hornos con quemadores instalados en la parte superior, donde se encuentra la salida del reactor y la temperatura de la mezcla reaccionante es la menor.

Es de resaltar que la desactivación del catalizador obedece a las diferentes causas interrelacionadas: el envenenamiento con sulfuros, la deposición de carbón y el sinterizado. También debe considerarse que las diferentes formas de carbón depositado sobre la superficie del catalizador presentan diferente reactividad en la reacción de gasificación con vapor de agua, tal como se ha observado en catalizadores de *Ni* soportado sobre zirconio: la

forma carbidica es altamente reactiva, la forma grafito es no-reactiva, y la forma amorfa, la cual presenta una reactividad intermedia (Choudhary y Goodman, 1999).

2.3.5 Análisis termodinámico del equilibrio químico para el proceso RMV

En este aparte se investigan desde el punto de vista termodinámico, las condiciones más apropiadas para la ocurrencia del proceso de reformado de metano para la producción de hidrógeno, considerando las características más importantes del sistema reaccionante y el efecto de las variables de proceso sobre la composición de equilibrio de la mezcla. Para el estudio, se propone el siguiente esquema de reacción, en el cual se incluyen tres reacciones principales y estequiométricamente independientes, a saber: (1) reformado con vapor (RMV), (2) desplazamiento agua-gas (WGS), (3) formación de coque – a modelarse como grafito- (reacción de Boudouard):

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \qquad \Delta H^{o}_{rxn} = 206.3 \text{ kJ / mol} \tag{2.11}$$

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H^{o}_{rxn} = -41.2 \text{ kJ / mol} \tag{2.13}$$

$$2CO_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + C_{(s)} \qquad \Delta H^{o}_{rxn} = -172.6 \text{ kJ / mol C} \tag{2.17}$$

La reacción (2.11) se encuentra favorecida a altas temperaturas debido a su alta endotermicidad, así como por las bajas presiones debido al cambio positivo en el número de moles, mientras que la reacción (2.13) es exotérmica y debido a que su cambio en el número de moles es nulo, no se ve afectada por la presión (ΔH^o representa el calor de reacción normal). Algunos autores (Barbieri *et al.*, 1997a; Xu y Froment, 1989a) han sugerido que la reacción global (2.12) = (2.11) + (2.13), representa un proceso estequiométrico que también ocurre sobre el catalizador, por lo que es importante incluirlo en el estudio cinético, mas no termodinámico:

$$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} \qquad \Delta H^{o}_{rxn} = 165.1 \text{ kJ / mol} \tag{2.12}$$

El balance energético de este proceso muestra que la reacción neta (2.12) es altamente endotérmica y con cambio positivo en el número de moles, razón por la cual la mezcla reaccionante se enfría y se expande cuando se lleva a cabo adiabáticamente, requiriéndose en la practica operar a altas temperaturas, bajas presiones y altas relaciones agua / metano para maximizar la conversión.

En este estudio se considera de forma simplificada la formación de carbono sólido en su forma grafito a partir del monóxido de carbono. El carbono puede formarse también directamente del metano o por la reacción del *CO* y/o el CO_2 con el H_2. Otros autores han planteado que la reacción aquí considerada tiene el mayor potencial termodinámico y que cualquiera sea la estequiometría considerada en el análisis, los resultados serán los mismos (Mas *et al*. 2006). Finalmente, se recalca que el objetivo al que se apunta es lograr determinar las condiciones de operación que más favorecen la máxima cantidad de

hidrógeno y la mínima de *CO* (la máxima de CO_2) en condiciones de equilibrio químico. Para los cálculos se ha empleado la ecuación de estado de Peng-Robinson para determinar el comportamiento real de cada una de las especies en la mezcla. Las información sobre propiedades termofísicas de las sustancias se han tomado del banco de datos de Poling *et al*. (2001) y Sandler (1980).

En las Figuras 2.2 y 2.3 se presenta la entalpía de reacción y la constante de equilibrio en función de la temperatura para cada una de las tres reacciones consideradas. Puede concluirse que la gran endotermicidad de la reacción de reformado hace que sólo sea termodinámicamente favorable (espontánea) a temperaturas cercanas o mayores a los 900 K, temperatura que es comparable con la utilizada en el proceso industrial (Sehested, 2006). Caso contrario ocurre con las reacciones de desplazamiento agua-gas y formación de grafito, las cuales, debido a que son exotérmicas, se encuentran más favorecidas por las bajas temperaturas. Cuando en el sistema se encuentran todos los componentes en las proporciones indicadas por la estequiometría de las reacciones, los componentes principales presentes en el equilibrio a altas temperaturas en mayor proporción son el hidrógeno, el monóxido de carbono y el agua. A bajas temperaturas se esperaría una mezcla de metano, agua, dióxido de carbono, grafito e hidrógeno. En realidad, no se encuentra en la práctica una alimentación que contenga todos los componentes, por el contrario, se dispone de unas corrientes de metano (gas natural con algo de *CO* y CO_2) y agua, las cuales han de ser mezcladas y alimentadas al reformador en proporciones definidas. Para predecir la composición de la mezcla una vez se alcance el equilibrio químico, es necesario considerar los cambios de composición que ocurren durante el paso al equilibrio a partir de un punto inicial o carga de alimentación.

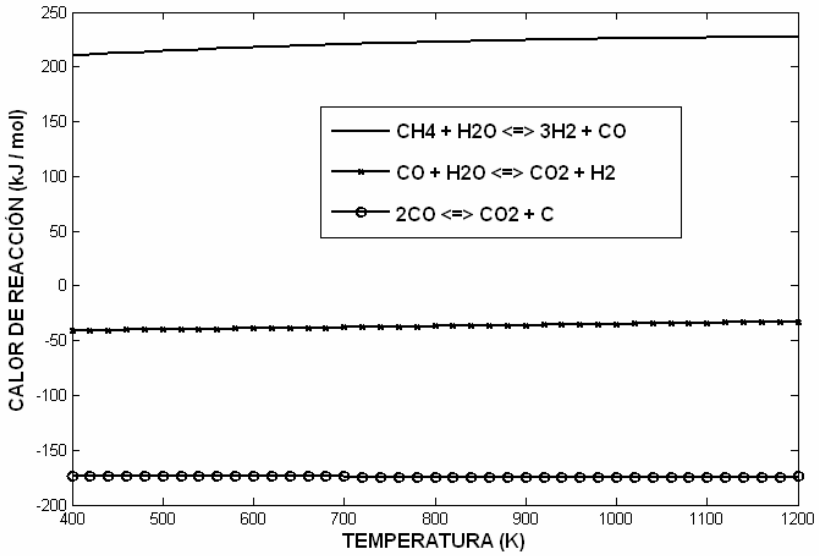


Figura 2.2. Calor de reacción (J / mol) contra la temperatura (K) para las tres reacciones del proceso de reformado de metano con vapor de agua.

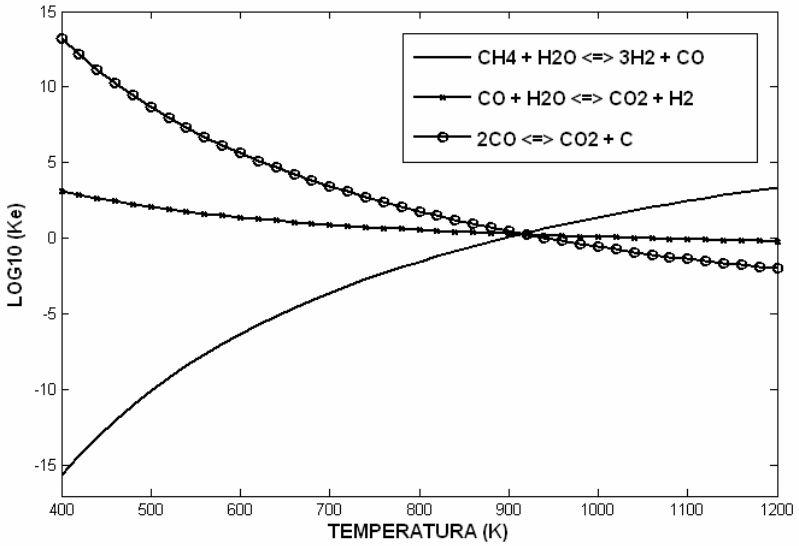


Figura 2.3. Logaritmo base10 de la constante de equilibrio contra la temperatura (K) para las tres reacciones del proceso de reformado de metano con vapor de agua.

Muchos estudios han sido publicados sobre la determinación del estado de equilibrio químico en la producción de gas de síntesis, dado que la relación de alimentación agua / metano y la cantidad inicial de dióxido de carbono (reformado en seco o mixto), determinan significativamente la relación de H_2 / CO que se obtendrá en el equilibrio, así como la tendencia a la deposición de carbón (Reitmeier *et al*., 1948; Wagner y Froment, 1992; Froment, 2000; Seo *et al.*, 2002; Mas *et al*., 2006). Un estudio juicioso del comportamiento del equilibrio químico en función de la composición de la alimentación y de las condiciones exteriores (presión y temperatura), ayudará enormemente al ingeniero de proceso a escoger las mejores condiciones de operación del reformador según los propósitos de la operación y con el fin de evitar la deposición de carbón.

Cuando el propósito es la obtención de gas de síntesis para su posterior uso en la producción de metanol u otro derivado, se busca la obtención de relaciones H_2 / CO que oscilan entre 4 y 6. En el caso de este estudio, se apunta principalmente a la obtención del hidrógeno y a minimizar la formación de CO dado su efecto adverso sobre las otras etapas del proceso y/o su emisión a la atmósfera. El objetivo es pues determinar cuales han de ser las condiciones más apropiadas para maximizar la relación H_2 / CO, mientras se minimiza la formación (deposición) de carbón.

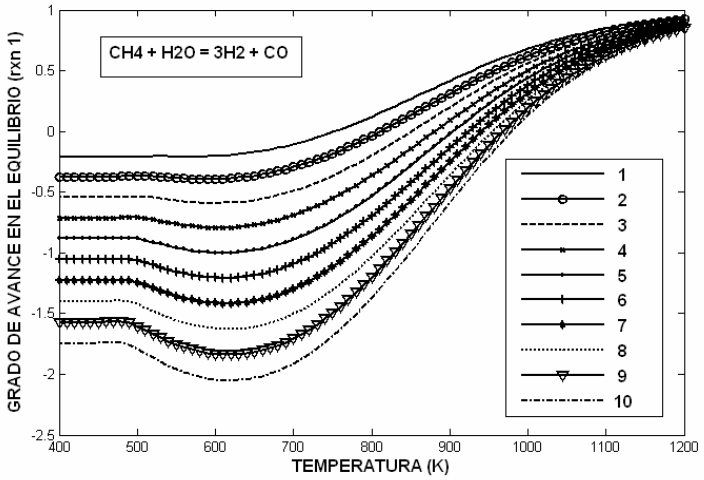
El cálculo del equilibrio químico para un sistema con reacciones múltiples puede realizarse mediante diversos métodos y algoritmos de solución. Tanto los métodos estequiométricos como los no estequiométricos han sido empleados en diversos casos, junto con variantes clásicas sobre la constante de equilibrio o técnicas más modernas de minimización de la energía libre de Gibbs total de la mezcla (Seo *et al.*, 2002). En este trabajo se ha empleado el enfoque clásico estequiométrico sobre funciones objetivo con la constante de equilibrio junto con algoritmos directos de solución utilizando los métodos

numéricos de Newton-Raphson y continuación simple por Homotopía, los cuales fueron programados por el autor usando el software *MatLab*®. Los resultados obtenidos para los grados de avance simultáneos de las tres reacciones se presentan en las Figuras 2.4 a 2.6, en las cuales se investiga el efecto de la temperatura y la relación de alimentación H_2O / CH_4. Con respecto a la presión es evidente que resultan convenientes las presiones bajas para favorecer el reformado, pero las presiones moderadas pueden regular la deposición de carbón (grafito).

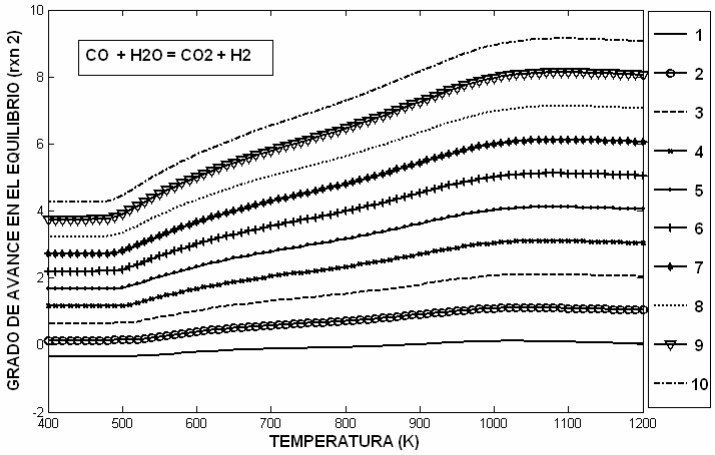
El grado de avance (la conversión de CH_4) de equilibrio para la reacción de reformado (Figura 2.4A) se ve favorecido a altas temperaturas (>1000 K) y al emplear poco exceso de agua debido al efecto, análogo al de la presión, que tiene la adición de inertes. Con respecto a la reacción de desplazamiento agua-gas (Figura 2.4B), la formación de H_2 se ve favorecida a altas temperaturas y altas relaciones de exceso de agua. Esto obedece al hecho de que la formación de *CO* aumenta según la reacción de reformado a altas temperaturas, razón por la cual se favorece su reacción con agua en tales condiciones. La reacción de formación de grafito (Figura 2.4C) puede evitarse (menores grados de avance) a altas temperaturas y altas relaciones de exceso de agua. Si se emplea una relación de alimentación H_2O / CH_4 ≤1, existe la posibilidad de formación de carbón grafito incluso a temperaturas mayores a 900 K. Se concluye entonces de aquí que las condiciones más favorables para el proceso en el que ocurran estás tres reacciones simultáneamente son las altas temperaturas y el uso de significativos excesos de agua.

Las fracciones molares en el equilibrio se presentan en las Figuras 2.5 y 2.6. La reacción de desplazamiento agua-gas y la formación de carbón originan la aparición de un máximo de la concentración de CO_2 a una temperatura aproximada de 800 K (Figura 2.5). Se concluye que a pesar de que a mayores temperaturas las cantidades de H_2 en el equilibrio son más importantes, también lo es la cantidad de *CO*. Las fracciones molares de CH_4 en el equilibrio muestran que (Figura 2.6A), contrario a lo proyectado según el grado de avance, es más favorable operar a grandes excesos de agua, siendo menos marcado el efecto a medida que aumenta la temperatura. Las fracciones molares de H_2 en el equilibrio (Figura 2.6B) son consistentes con esto.

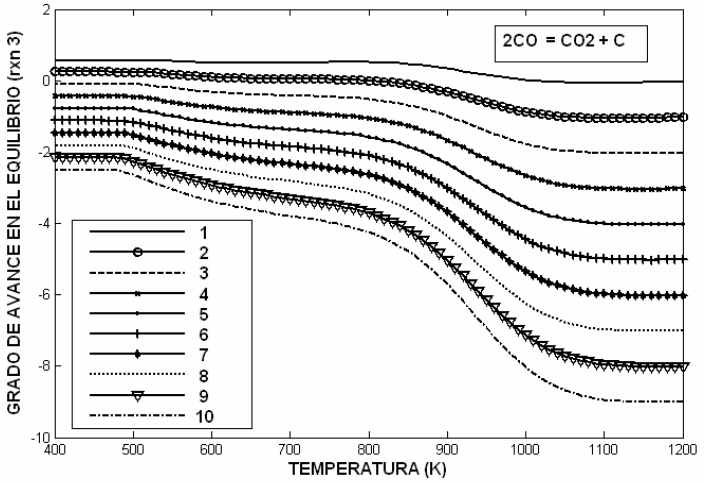
La Figura 2.7 presenta las moles en el equilibrio en fase gaseosa. La cantidad de CO_2 presenta un máximo aproximadamente a 800 K a todas las relaciones de exceso de agua. Temperaturas superiores a 800 K permiten obtener las mayores cantidades de hidrógeno, pero también cantidades importantes de monóxido de carbono. Este análisis termodinámico permite pues afirmar que las condiciones de operación industrial más favorables para la producción de H_2 con bajos contenidos de *CO* y mínima deposición de carbón corresponden a temperaturas moderadas (700-800 K) y grandes excesos de agua ($5 \leq H_2O / CH_4. \leq 10$), en consistencia con los estudios previos.



(2.4A)



(2.4B)



(2.4C)

Figura 2.4. Grado de avance (mol) en el equilibrio en función de la temperatura (K): (A) reacción de reformado, (B) reacción de desplazamiento, (C) reacción de Boudouard. Las diferentes curvas representan diferentes relaciones de alimentación H_2O / CH_4. P = 1 atm. Composición de la alimentación (moles): CO_2º = 0; CH_4º = 1; H_2º = 1; COº = 1; Cº = 0.

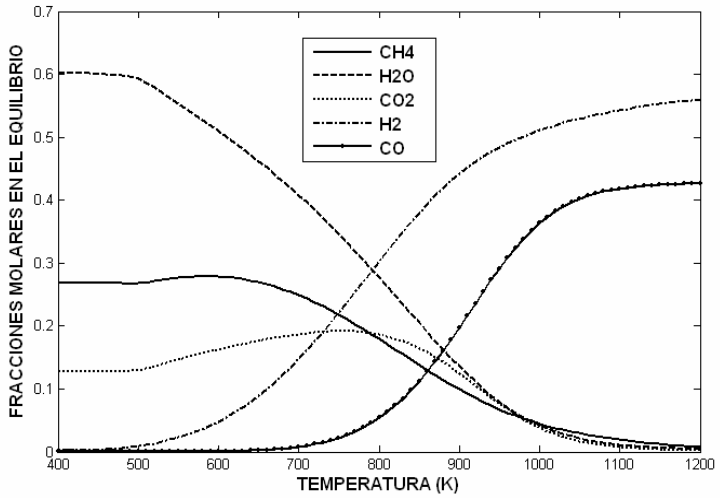
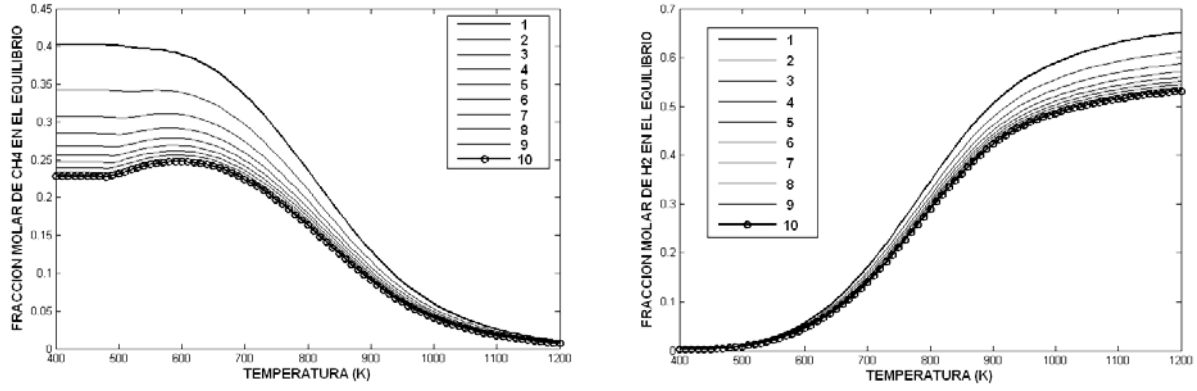


Figura 2.5. Fracciones molares en el equilibrio en función de la temperatura (K), para una relación de alimentación H_2O / CH_4 = 5 , P = 1 atm. Composición de la alimentación (moles): CO_2^o = 0; CH_4^o = 1; H_2^o = 1; CO^o = 1; C^o = 0.

La obtención del hidrógeno purificado implica la utilización de complejas y costosas operaciones de separación de gases como la adsorción con cambio de presión (PSA por sus siglas en ingles) o el uso de tecnología de membranas. En la búsqueda permanente por la innovación y el desarrollo tecnológico, los ingenieros realizan pruebas de concepto para nuevas ideas de diseño mediante modelado, simulación y experimentación. En los párrafos finales de esta sección se ejemplificará como la termodinámica de las reacciones químicas sirve al ingeniero químico como una herramienta fundamental para predecir las posibilidades teóricas de nuevos conceptos de diseño.



(2.6A) **(2.6B)**

Figura 2.6. Fracción molar de CH_4 (A) e H_2 (B) en el equilibrio contra la temperatura (K) a diferentes relaciones de alimentación N^o_{H2O} / $N^o_{CH4,.}$ P = 1 atm. Composición de la alimentación (moles): CO_2^o = 0; CH_4^o = 1; H_2^o = 1; CO^o = 1; C^o = 0.

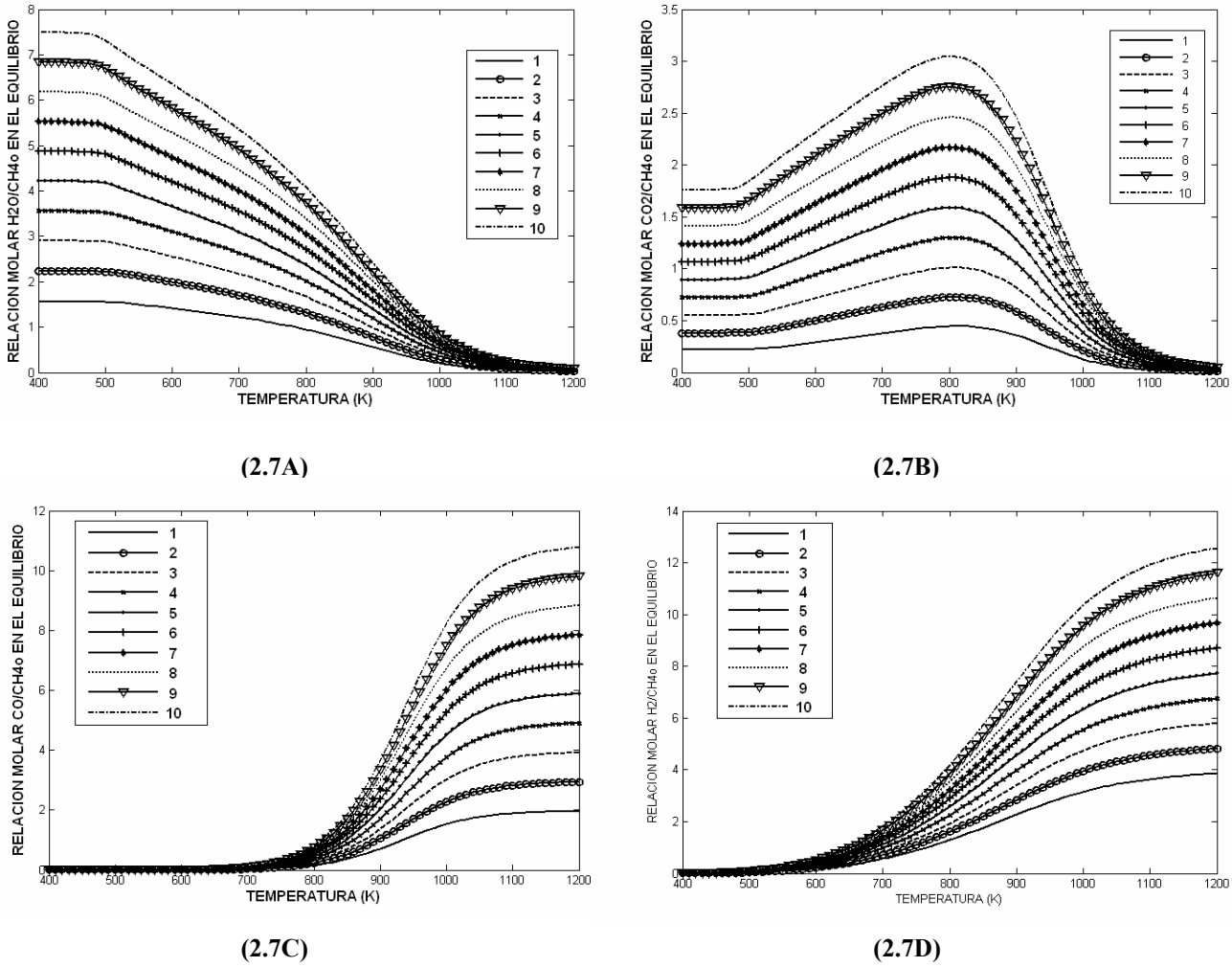


Figura 2.7. Relaciones molares en el equilibrio Ni / N^o_{CH4} contra la temperatura para diferentes relaciones de alimentación $N^o_{H2O} / N^o_{CH4,}$ P = 1 atm. Composición de la alimentación (moles): $CO_2{}^o$ = 0; $CH_4{}^o$ = 1; $H_2{}^o$ = 1; CO^o = 1; C^o = 0.

El propósito que se persigue es aumentar la conversión en el equilibrio del monóxido de carbono que puede obtenerse a altas temperaturas, tal como se ha analizado previamente. Para conseguirlo, el concepto fundamental que debe aplicarse es el *desplazamiento del equilibrio* (principio de moderación), cuya formulación fundamental viene dada por el conocido principio de *Le Chatelier:* ante cualquier perturbación del equilibrio, éste se desplazará en el sentido en el que contrarreste la perturbación. Aunque el principio de *Le Chatelier* tiene importantes excepciones, es un buen punto de partida para explorar posibles alternativas para modificar las condiciones de equilibrio. Se ha establecido ya que la modificación de la presión total o la adición de inertes no son una opción en el caso de la reacción de desplazamiento agua-gas. Industrialmente, la forma convencional de lograr conversiones altas consiste en llevar a cabo la reacción en dos reactores adiabáticos en serie con interenfriamiento. Debido a que la reacción es exotérmica, la mezcla se calienta en su paso por el primer reactor, disminuyendo paulatinamente la conversión máxima permisible (de equilibrio). Para lograr que el remanente de monóxido reaccione, es necesario enfriar la

mezcla antes de hacerla pasar al segundo reactor. El esquema de proceso es complejo, voluminoso y, debido al intercambiador de calor, ciertamente costoso.

La pregunta es, ¿cómo lograr desplazar el equilibrio hacia la formación de productos?. Un nuevo enfoque hacia el diseño conceptual de procesos, denominado *intensificación de procesos*, nos proporciona una alternativa. Para comprenderla, se debe reconocer la limitación de las alternativas analizadas hasta el momento: se ha visualizado el sistema como un sistema cerrado y se ha pensado de forma tradicional, esto es, en operaciones unitarias secuenciales. Modificar la presión, la temperatura o las moles totales, se han visualizado como algo para realizar sobre la alimentación del sistema, adicionalmente se ve el objetivo de la operación con una mirada estrecha: se quiere que ocurra la reacción. La intensificación de procesos propone una mirada integradora sobre el diseño de procesos, pensando en formas alternativas de realizar no una, sino múltiples funciones de proceso como la reacción y la separación en una misma unidad, acoplando fenómenos sinérgicamente y apuntando a incrementos no sólo marginales, sino fundamentales, tanto en la eficiencia operativa como en la reducción de la relación tamaño del equipo / capacidad de producción, y con ello, lograr reducciones significativas y competitivas en el tamaño de la planta y los costos del proceso (Stankiewicz y Moulijn, 2000).

Imagínese que es posible realizar simultáneamente la reacción y la separación (al menos parcial) de los productos obtenidos. Teniendo en mente el principio del desplazamiento del equilibrio, es evidente que semejante alternativa permitiría al mismo tiempo desplazar la reacción hacia la formación de productos, dado que las especies retiradas por el sistema de separación causarán un déficit de moles de producto, forzando a los reactivos a transformarse en productos para alcanzar el equilibrio. Existen diferentes alternativas para acoplar la reacción WGS a un sistema de separación en la misma unidad (e.j. absorción, adsorción, membranas). En este caso se empleará como agente separador otro componente que reaccione químicamente con uno de los productos de la reacción WGS, separándolo de la mezcla al transformarlo en otra especie. Supóngase que simultáneamente con la reacción homogénea WGS ocurre la siguiente reacción heterogénea no catalizada entre el CO_2 gaseoso y óxido de calcio sólido, que se denominará reacción de carbonación:

$$CaO_{(S)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows CaCO_{3(S)} \tag{2.18}$$

La reacción (2.18) es exotérmica y según el alto valor de su constante de equilibrio, ella se encuentra mucho más favorecida a bajas temperaturas que la reacción WGS. Una ventaja de la reacción de carbonación es que las otras dos especies involucradas, el CaO y el $CaCO_3$ se encuentran en fase sólida, lo que significa que no se complica adicionalmente la separación de la mezcla gaseosa. Debido a que la remoción del CO_2 producido por *WGS* ocurre mediante su consumo por la reacción de carbonación, existe una fuerza guía permanente para la separación desde el cuerpo de la mezcla gaseosa, ya que el dióxido no se acumulará en la fase sólida, como podría ocurrir si ésta funcionase simplemente como un adsorbente, el cual, después de saturarse, dejaría de remover el CO_2. Otra ventaja adicional al emplear la reacción (2.18) es que una vez ocurrido el proceso, el carbonato podría

calcinarse (reacción inversa a 2.18) para regenerar el oxido de calcio y reutilizarlo nuevamente !.

Para evaluar las posibilidades termodinámicas de este concepto de diseño, se hace necesario resolver el equilibrio químico simultáneo de las reacciones de desplazamiento agua-gas (2.13) y la reacción de carbonación (2.18). Debido al cambio negativo en el número de moles gaseosas de esta última, la composición de equilibrio dependerá ahora de la presión total y del número de moles totales (inertes), las cuales reaparecen ahora como variables de control del proceso. La realización de los cálculos de equilibrio isotérmico se ha realizado empleando para la reacción (2.13) las propiedades de la base de datos de Poling *et al*. (2001), y para la reacción (2.18) los valores de ΔG_f y ΔH_f reportados por Sandler (1980), y las expresiones para la capacidad calorífica de Balzhiser (1980). Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 2.8 y 2.9. Se ha establecido la composición molar de la alimentación como: 30% de *CO*, 40% de H_2O, 8% de CO_2, 22% de H_2 y 38 moles de *CaO*, como representativas del efluente de un reformador.

La variación de la conversión de *CO* en el equilibrio en función de la temperatura y la presión se presenta en la Figura 2.8.

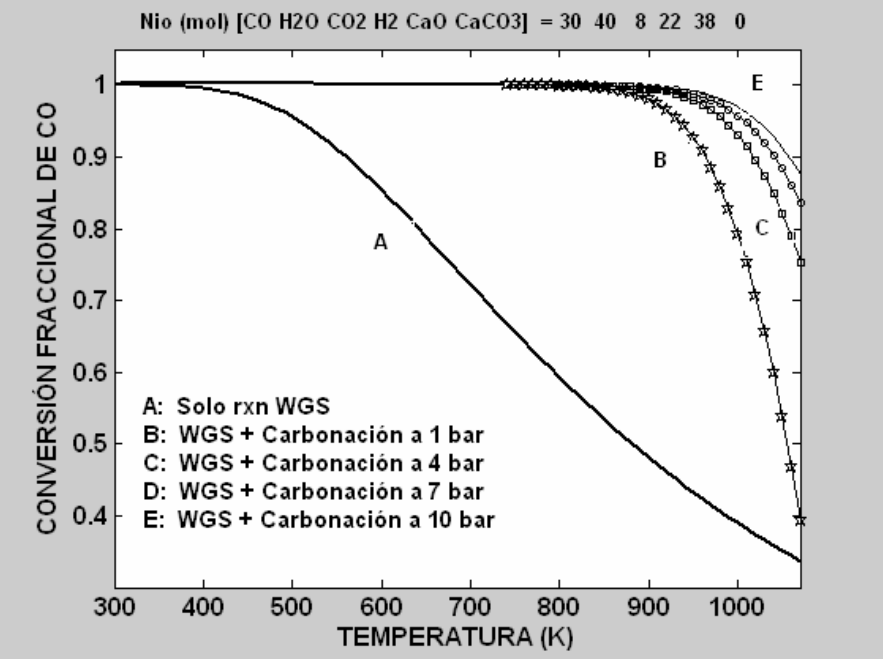


Figura 2.8. Conversión fraccional de equilibrio de *CO* en función de la temperatura (K). A: sólo *WGS*, B: *WGS* + carbonación a 1 bar, C: *WGS* + carbonación a 4 bar, D: *WGS* + carbonación a 7 bar, E: *WGS* + carbonación a 10 bar.

En la curva A se representan los resultados obtenidos para el equilibrio químico de la reacción WGS sola, con propósitos de comparación. Se observa que se obtiene conversión completa a muy bajas temperaturas (lastimosamente no se puede operar a tan bajas temperaturas, debido a que la velocidad de reacción es igualmente baja). En las curvas B a

E, se representa la conversión de equilibrio de *CO* cuando ocurren simultáneamente las dos reacciones WGS y carbonación a presiones de 1, 4, 7 y 10 bar. Es notable que se pueda obtener ahora conversión completa de *CO* a mayores temperaturas, superando la conversión del equilibrio de WGS simple. El efecto de aumentar la presión, es incrementar la conversión, particularmente a altas temperaturas (>900 K). En la Figura 2.9 se representan los resultados obtenidos para la conversión de *CaO* en el equilibrio. Aquí, el efecto de la temperatura y la presión es análogo al descrito para la conversión de *CO*.

Finalmente se puede concluir que al realizar la reacción de *WGS* simultáneamente con la separación reactiva del CO_2, se logra incrementar dramáticamente la conversión de *CO* (la formación de H_2). Adicionalmente, aparece ahora la posibilidad de controlar las condiciones del proceso mediante la presión total y la adición de inertes. El impacto sobre el proceso consistiría en que ya no se requeriría más la unidad de separación de CO_2, se realizaría la reacción y parte de la separación en la misma unidad y el agente separador (*CaO*) podría regenerarse por calcinación y reutilizarse fácilmente. Sin embargo, es necesario mantener presente que las posibilidades técnicas de un diseño conceptual van más allá del análisis termodinámico. Importantes cuestiones quedan por resolver. Será necesario realizar un estudio cinético para establecer si ambas reacciones ocurren a velocidades compatibles, determinar si es posible integrar físicamente el lecho del catalizador que promueve *WGS* con el *CaO* para la remoción del CO_2 sin desmejoras en el comportamiento catalítico y, por supuesto, determinar mediante un análisis económico que las ganancias se incrementan por unidad de *CO* convertido. Algunas de estas preguntas se han venido respondiendo experimentalmente en otras investigaciones (Han y Harrison, 1994; Nikulshina *et al.*, 2007; Barelli *et al.*, 2007).

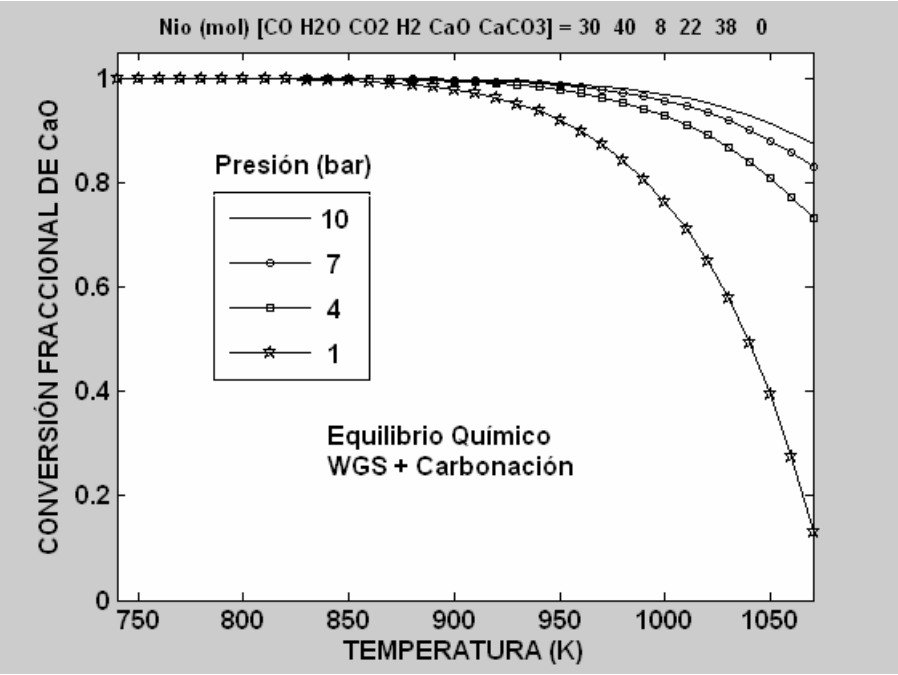


Figura 2.9. Conversión fraccional de equilibrio de *CaO* en función de la temperatura (K), a diferentes presiones.

2.3.6 Cinética de las reacciones

Como se ha expuesto previamente, el sistema reaccionante del proceso de reformado de metano con vapor consta de cinco componentes y tres reacciones químicas en fase gaseosa, Ecuaciones (2.11) a (2.13), sin considerar la (o las) posibles reacciones de deposición de carbón. Recuérdese que este sistema de reacciones químicas es estequiométricamente dependiente, pero cinéticamente independiente. Las leyes de velocidad para las reacciones (2.11)-(2.12)-(2.13) se presentan en las Ecuaciones (2.11b)-(2.12b)-(2.13b) respectivamente. Los correspondientes parámetros cinéticos se presentan en las Ecuaciones (2.19) a (2.22) y las Tablas (2.4a) y (2.4b). Esto según lo reportado por Xu y Froment (1989a, 1989b) y Barbieri *et al*. (1997a).

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^{3} P_{CO}}{K_1}}{DEN^2} \right) \tag{2.11b}$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^{2} - \frac{P_{H_2}^{4} P_{CO_2}}{K_2}}{DEN^2} \right) \tag{2.12b}$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_3}}{DEN^2} \right) \tag{2.13b}$$

$$DEN = \left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \tag{2.19}$$

$$K_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT} \right) \qquad k_j = a_j \exp\left(-\frac{E_{a_j}}{RT} \right) \tag{2.20) y (2.21}$$

$$K_i = B_i \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT} \right) \tag{2.22}$$

Tabla 2.4a. Constantes de equilibrio y cinéticas para RMV

Rxn j	A_j	E_j / R [K]	a_j	E_{aj} [kJ / mol]
1 (2.11)	5.75e10 [MPa^2]	11476	1.336e15 [mol*$MPa^{0.5}$/g*h]	240.1
2 (2.12)	7.24e8 [MPa^2]	21646	3.226e14 [mol*$MPa^{0.5}$/g*h]	243.9
3 (2.13)	1.26e-2	- 4639	1.955e7 [mol*MPa^{-1}/g*h]	67.13

Tabla 2.4b. Constantes de adsorción

Sustancia i	B_i	ΔH_i [kj / mol]
CO	8.23e-4 [MPa^{-1}]	- 70.65
H_2	6.12e-8 [MPa^{-1}]	- 82.90
CH_4	6.65e-3 [MPa^{-1}]	- 38.28
H_2O	1.77e5	+ 88.68

2.3.7 Posibilidades de intensificación del proceso

Tal como ha quedado establecido en las secciones precedentes, el proceso de reformado de metano con vapor de agua es una tecnología apropiada para la producción del hidrógeno necesario en nuestro proceso de producción de amoniaco a partir de *NO* (capitulo 3). Sin embargo, tal como se revela en la descripción del proceso convencional y se confirma mediante el análisis termodinámico, dos características motivan la búsqueda de posibilidades de intensificación del proceso: la primera consiste en las severas limitaciones termodinámicas dadas por el equilibrio químico, lo cual restringe la conversión máxima de metano y por ende la cantidad total de hidrógeno obtenido, la segunda radica en las condiciones de operación empleadas convencionalmente, a las cuales se favorece la formación de cantidades significativas de *CO* y se favorece la deposición de coque. Los altos costos asociados con la purificación del hidrógeno obtenido son otra gran razón para encontrar nuevas alternativas.

Se ha visto que la separación reactiva del CO_2, mediante óxido de calcio puede desplazar el equilibrio químico de la reacción de desplazamiento agua-gas hasta conversión completa, mas las posibilidades técnicas del concepto son cuestionables y la opción no es recomendable desde el punto de vista de la confiabilidad de la tecnología, la cual no ha sido establecida aún. Así, resulta más conveniente explorar otras alternativas de intensificación que se basen en el mismo principio de integrar las funciones de reacción y separación simultáneas. Los reactores de membrana se presentan como candidatos perfectos para cumplir con este propósito (Sanchez Marcano y Tsotsis, 2002; Stankiewicz y Moulijn, 2004). En las secciones siguientes de este capitulo se presenta un estudio teórico mediante simulación, de las posibilidades que los reactores de membrana ofrecen para evitar las mayores problemáticas asociadas con el proceso convencional de reformado de metano.

La tecnología de reactores de membrana ha sido evaluada teóricamente como una de las más prometedoras para mejorar el desempeño de procesos con fuertes limitaciones termodinámicas (Sirkar *et al.*, 1999; Saracco *et al*., 1999). Los avances en la ciencia de materiales y las fuertes presiones del mercado por el mejoramiento de los procesos han permitido la paulatina consolidación de la tecnología de membranas y su lenta pero segura incursión en la producción industrial. Aunque los costos de un sistema de separación con membranas o de un reactor de membrana son considerablemente superiores a los de los sistemas convencionales de separación o reacción (Spillman, 1989), las mejoras obtenidas en el desempeño del proceso suelen ser tan dramáticas que el aumento en la inversión de capital se compensa con la reducción de los costos totales de inversión inicial por disminución en el numero total de unidades del proceso, con los menores costos de producción y por el aumento en las ganancias totales debido al aumento de producción.

La Tabla 2.5 presenta una clasificación de los principales tipos de reactores de membrana. De los diferentes tipos de reactores de membrana, dos son particular importancia: el reactor empacado con membrana inerte (RMI) y el reactor de membrana con pared catalítica (RMPC), principalmente por constituir la evolución de conceptos de diseño harto conocidos como el reactor de lecho fijo y el reactor de pared respectivamente, así como por ser unidades cuyo funcionamiento y construcción permiten un modelamiento

simple de forma suficientemente precisa. En este trabajo se estudian en detalle estos dos tipos de reactores de membrana para efectuar el reformado de metano con vapor.

Tabla 2.5. Diferentes tipos de reactores de membrana (adaptada de Sanchez-Marcano y Tsotsis, 2002).

Tipo	Acrónimo	Nombre	Descripción
Reactores de flujo libre	CMR	Catalytic membrane reactor	La membrana proporciona simultáneamente las funciones de separación y reacción
	CNMR	Catalytic non-permselective membrane reactor	La membrana no es selectiva. Se usa para establecer interfaces reactivas bien definidas.
	CWCMR (RMPC)	**Catalytic wall coated membrane reactor**	**Las funciones de separación y reacción son realizadas separadamente por la membrana y por una capa de catalizador depositada sobre ésta, respectivamente.**
Reactores de lecho fijo	**PBMR (RMI)**	**Packed-bed membrane reactor**	**La membrana sólo proporciona la función de separación. La reacción ocurre en el lecho catalítico.**
	PBCMR	Packed-bed catalytic membrane reactor	La membrana presenta adicionalmente y a propósito una función catalítica (membranas metálicas).
Reactores de lecho fluidizado o móvil	FBMR	Fuidized-bed membrane reactor	La membrana sólo proporciona la función de separación. Se han sugerido para mejor control de la temperatura.
	FBCMR	Fuidized-bed catalytic membrane reactor	La membrana presenta adicionalmente y a propósito una función catalítica (membranas metálicas).

Todas las siglas son acrónimos del nombre en ingles. Para las dos tecnologías estudiadas en este trabajo (negrita) se incluye entre paréntesis la sigla adoptada del nombre en español.

2.4 Reactor de membrana inerte para RMV[♣]

2.4.1 Descripción del sistema

Se estudió mediante simulación el desempeño de un reactor tubular de membrana inerte (RMI) empacado con catalizador para efectuar el reformado de metano con vapor de agua. El diagrama esquemático del sistema se presenta en la Figura 2.10.

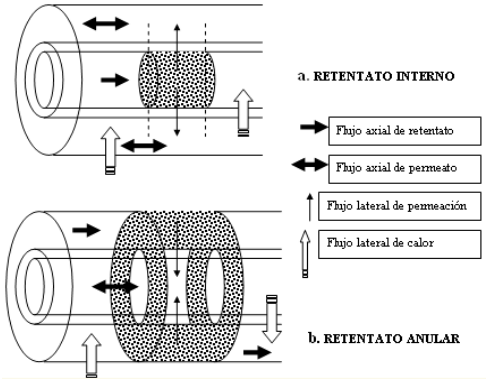


Figura 2.10. Representación esquemática de la geometría del reactor de membrana inerte para arreglo con retentato (a) interno y (b) anular.

[♣] Los resultados de esta sección fueron presentados en el evento *II Congreso Internacional de diseño de procesos químicos y biotecnológico*s con la ponencia "Reformado de metano con vapor en un reactor de membrana inerte". Wilmar Osorio Viana, Juan Pablo Gutiérrez Hernández, Javier Fontalvo, Miguel Ángel Gómez García. Medellín, Agosto de 2006.

El modelo matemático propuesto asume flujo pistón y mezcla gaseosa ideal, sin efectos de resistencia a la transferencia de masa (en este trabajo sólo se considera la permeación del hidrógeno a través de la membrana). Se incluyen los balances de energía y pérdida de carga para el retentato (corriente que circula por el canal donde se encuentra el catalizador) y el permeato (corriente separada que proviene del retentato). La configuración de flujo para el retentato puede ser a través del canal interno ó del canal anular. Aquí se estudia el flujo en paralelo. El propósito es desarrollar un estudio básico de desempeño comparativo entre el reactor tradicional de lecho fijo (RET) y el de un reactor de membrana inerte (RMI). Se analiza el efecto de las condiciones y parámetros de operación, buscando aquellos que resulten ser más favorables para simultáneamente aumentar la conversión de metano y la recuperación de hidrógeno, así como para minimizar la cantidad de monóxido de carbono (equivalente a lograr la mayor formación de hidrógeno). Los detalles del modelo implementado pueden consultarse en el Apéndice B.

Gran parte de las investigaciones relacionadas con la utilización de reactores de membrana inerte (RMI) para el reformado de metano han empleado membranas densas de paladio (Barbieri *et al*., 1997a-1997b-2001; Galuszka *et al*., 1998; Gallucci *et al.,* 2004-2006; Fernandes *et al*., 2006). Morreale *et al*. (2003) investigaron la permeabilidad del hidrógeno en membranas densas de paladio a bajas presiones (1 – 27.6 bar) y temperaturas elevadas (623 - 1173 K). En otra investigación, Souleimanova *et al*. (2002) estudiaron la permeación de hidrógeno en membranas de paladio compuestas, que aumentan su permeabilidad al hidrógeno así como su estabilidad térmica. Diversas investigaciones han propuesto que las membranas densas de paladio presentan una selectividad infinita hacia el hidrógeno (Shu *et al.*, 1994; Barbieri *et al*., 1997a – 1997b; Gallucci *et al*., 2004). En este trabajo se modela el transporte de hidrógeno a través de la membrana empleando un modelo simple lineal dado como el producto de una fuerza guía (diferencia de presiones parciales entre retentato y permeato) y un coeficiente de transporte (constante) llamado permeabilidad. Se empleó este procedimiento para mayor generalidad en el análisis de desempeño del reactor y poder concluir sobre las características más favorables del material de la membrana, suponiendo sin embargo, que el único componente que puede permear es el hidrógeno (este y otros detalles de la simulación se amplían en el Apéndice B).

Margliano *et al.* (2001) estudiaron el efecto del transporte de energía en el desempeño del RMI con reacción en el tubo interno o en el espacio anular, incluyendo la transferencia de energía asociada con el flujo de hidrógeno a través de la membrana. Sus resultados indicaron la necesidad de considerar los efectos térmicos en el modelamiento, resaltando la interacción compleja entre los procesos de flujo, permeación y transporte de energía. Ninguna de las investigaciones referenciadas en este trabajo ha incluido el efecto de la caída de presión en el modelamiento del reactor.

2.4.2 Análisis del desempeño

Los parámetros y condiciones de operación empleadas para la simulación se presentan en las Tablas 2.6 y 2.7. En la Figura 2.11 se presentan los resultados obtenidos para la variación de la conversión de salida del metano en función de la presión de entrada del retentato, para el caso más general de un reactor no-isotérmico y con caída de presión. Los resultados obtenidos muestran que mientras en el RET un aumento en la presión disminuye

la conversión, en el RMI ésta aumenta debido a se dispone de una mayor fuerza guía para la transferencia de masa a través de la membrana y el consecuente desplazamiento de las reacciones hacia la formación de productos. El efecto de la configuración del flujo muestra que el arreglo con retentato anular permite obtener mayores conversiones de metano que el arreglo con lecho interno.

Tabla 2.6. Parámetros de simulación del reactor de membrana inerte RMI

Símbolo	Nombre	Valor	Unidades
ρ_c	Densidad bulk del catalizador	2355	kg / m^3 de lecho
D_p	Diámetro medio de partícula	5e-3	m
$Ø$	Porosidad del lecho	0.45	m^3 / m^3
R_{in}	Radio del tubo interno	5e-2	m
R_{ex}	Radio del tubo externo	10e-2	m
L	Longitud del reactor	1	m
U_1	Coeficiente global de transferencia de calor (Retentato-permeato)	2.4	J / m^2 s K
U_2	Coeficiente global de transferencia de calor (Horno-canal externo)	240	J / m^2 s K
δ	Espesor de la membrana	5e-6	m
p_{ei}	Permeabilidad del componente i	[0, 0, 0, 1e-3, 0]*	kmol / m^2 s bar

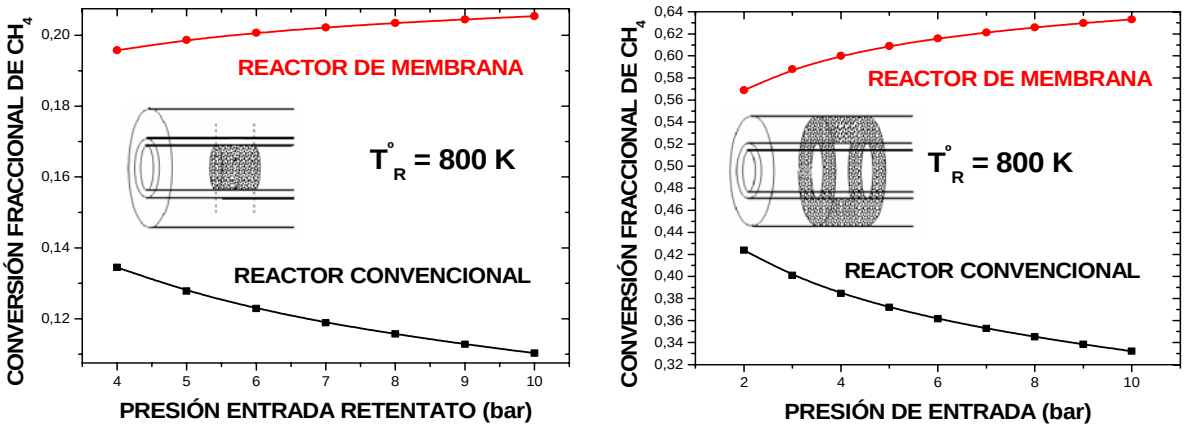
* Los valores entre corchete corresponden en su orden a las permeabilidades de [CH_4, H_2O, CO, H_2, CO_2]

Tabla 2.7. Condiciones de operación a la entrada para la simulación del reactor de membrana inerte RMI

Símbolo	Nombre	Valor	Unidades
$F_i^{r\,o}$	Flujo molar de i en retentato	[1e-3, 3e-3, 0, 1e-14, 0] *	kmol / s
$F_i^{p\,o}$	Flujo molar de i en permeato	[0, 10e-4, 0, 0, 0] *	kmol / s
$T^{r\,o}$	Temperatura del retentato	900	K
$T^{p\,o}$	Temperatura del permeato	900	K
T^h	Temperatura del horno	1200 (constante)	K
$P^{r\,o}$	Presión del retentato	1	bar
$P^{p\,o}$	Presión del permeato	1	bar

* Los valores entre corchete corresponden en su orden a los flujos molares de [CH_4, H_2O, CO, H_2, CO_2]

La recuperación de hidrógeno también aumenta al incrementarse la presión en el retentato (Figura 2.12), siendo más grande el porcentaje de recuperación en el arreglo con retentato anular. Para este tipo de arreglo se observa en la Figura 2.13 que es posible obtener porcentajes de recuperación mayores al 90 % operando a bajas presiones si se incrementa el flujo de sweep (gas de arrastre) por el permeato. El efecto de la permeabilidad de la membrana se analiza en la Figura 2.14. Se puede concluir que una permeabilidad baja es suficiente para lograr grandes separaciones. De hecho, el aumento desmedido de la permeabilidad origina un comportamiento asintótico de las posibilidades de separación, lo que puede explicarse en virtud de un cambio del control cinético del régimen difusional al químico. Así, membranas con permeabilidades moderadas al flujo de hidrógeno serían adecuadas para el proceso, siendo más importante que la membrana posea una alta selectividad (ver recuadro de la Figura 2.14).



A **B**

Figura 2.11. Conversión fraccional de CH_4 a la salida del reactor contra la presión de entrada en el retentato (bar) en el caso no-isotérmico y no-isobárico. A: retentato interno, B: retentato anular. En ambas figuras se representa el comportamiento del reactor tradicional con propósitos de comparación.

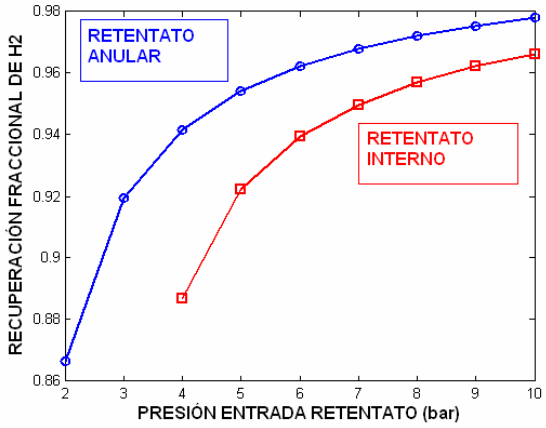
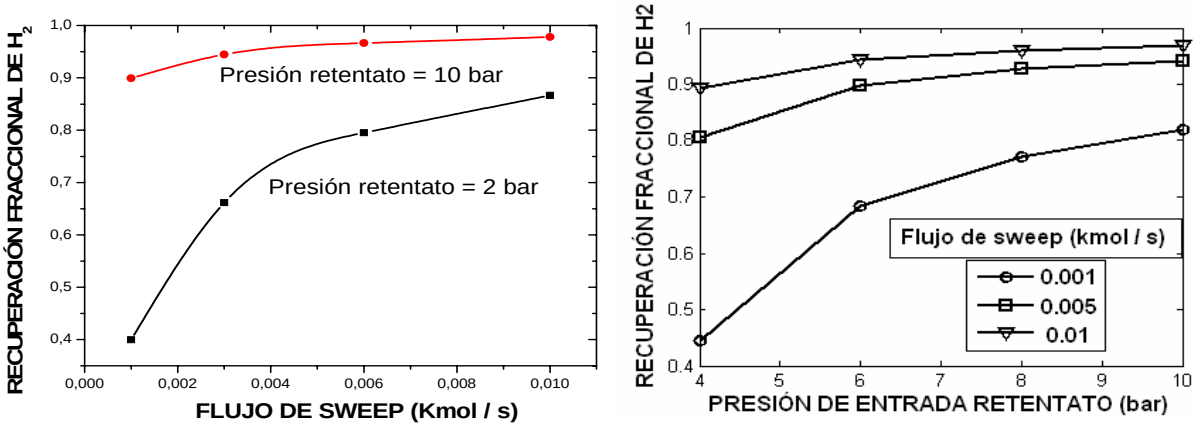


Figura 2.12. Recuperación fraccional de H_2 en función de la presión de entrada al retentato (bar), para los arreglos con lecho fijo interno y anular.



A **B**

Figura 2.13. Recuperación fraccional de hidrógeno a la salida del RMI con lecho anular. A: en función del flujo de sweep (kmol / s) y para diferentes presiones de entrada al retentato (bar). B: en función de la presión de entrada al retentato (bar) y para diferentes flujos de sweep (kmol / s). Caso no-isotérmico y no-isobárico. L = 1 m.

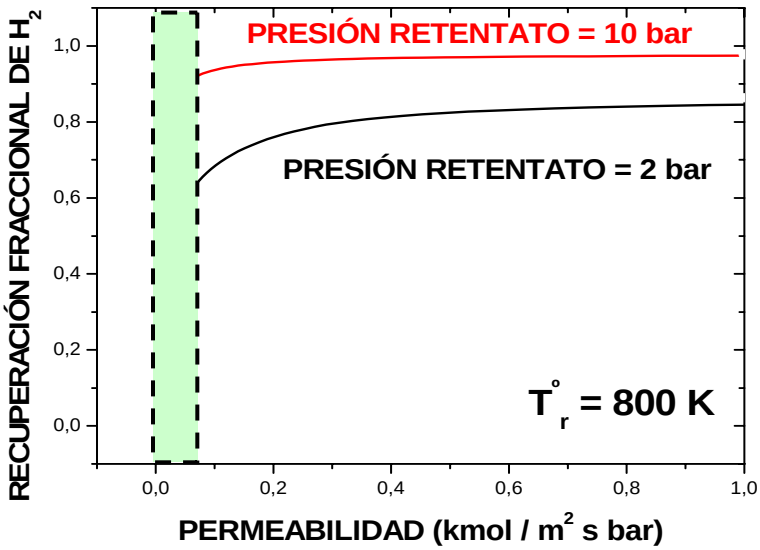


Figura 2.14. Recuperación fraccional de hidrógeno a la salida del RMI con lecho anular en función de la permeabilidad de la membrana (kmol / m^2 s bar). Se muestra el efecto de la presión de entrada al retentato (bar). La región punteada resalta el rango de permeabilidad de la membrana en que se observan los efectos más significativos en la separación.

Los perfiles de temperatura permiten concluir que el enfriamiento de la mezcla en el RMI es más pronunciado que en el RET debido al flujo entálpico de la corriente de permeación a través de la membrana. Tanto para el retentato interno como para el retentato anular los resultados no difieren significativamente en el caso isotérmico, pero la configuración anular resulta ventajosa en el caso no-isotérmico (Figura 2.15), debido a que se favorece una mayor transferencia de energía desde el horno (externo al reactor) hacia el retentato, lo que disminuye y puede contrarrestar el enfriamiento de la mezcla reaccionante.

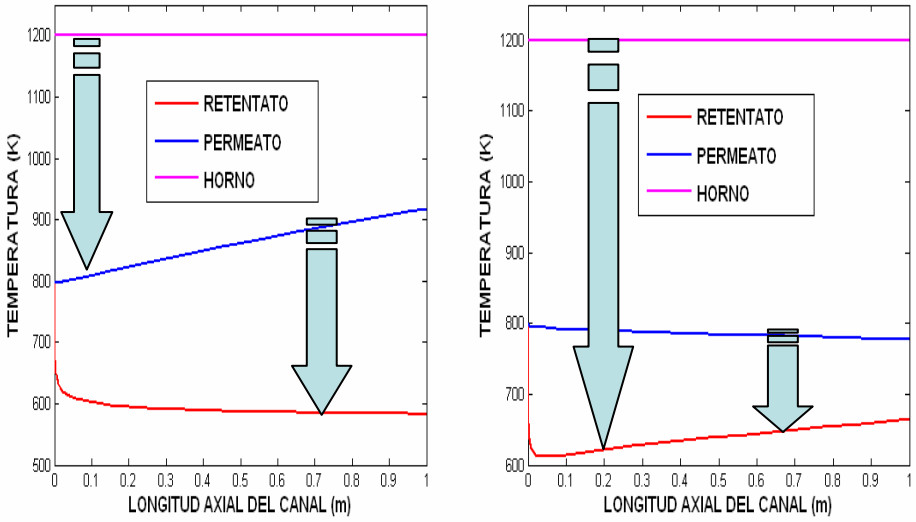


Figura 2.15. Perfiles de temperatura (K) en función de la longitud del reactor (m) para el RMI. A: configuración con retentato interno, B: configuración con retentato anular. Las flechas indica la dirección del flujo de calor entre el horno, el retentato y el permeato.

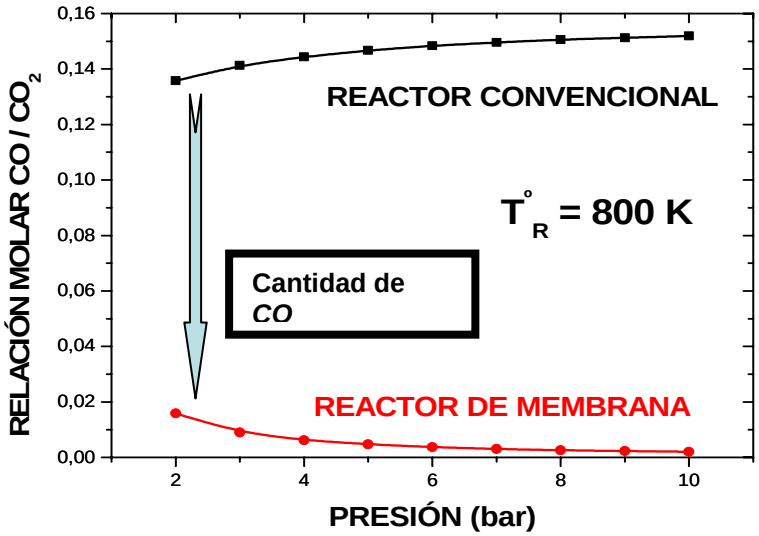


Figura 2.16. Relación molar *CO / CO_2* a la salida del reactor en función de la presión de operación. Curva superior: reactor tradicional, Curva inferior: reactor de membrana con retentato anular.

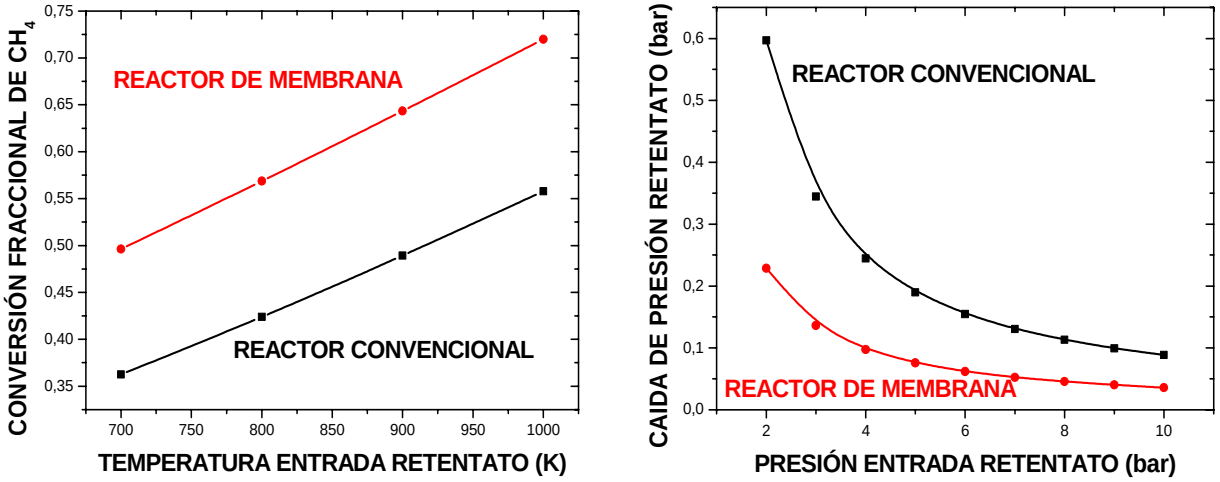


Figura 2.17. Comparación de las condiciones de operación para el reactor tradicional y el reactor de membrana inerte, ambos con retentato anular. A: Conversión fraccional de metano en función de la temperatura de entrada al retentato (K), B: Caída de presión en el retentato en función de la presión de entrada (bar).

La formación de *CO* y *CO_2* se analiza en la Figura 2.16, en la cual se aprecia que la relación molar *CO / CO_2* a la salida del reactor de membrana con retentato anular es cerca de 7 veces menor que en el reactor tradicional, lo que es producto de la separación *in situ* del hidrógeno y el consecuente desplazamiento del equilibrio de la reacción WGS.

El efecto de las condiciones de temperatura y presión de operación sobre el desempeño del RMI puede apreciarse en la Figura 2.17, en donde se comparan con las del reactor tradicional. Es posible obtener mayores conversiones en el RMI a menor temperatura y presión de entrada de los gases, dadas las mejores características de transferencia de calor

del reactor anular y las menores caídas de presión del RMI debido al flujo de permeación lateral, el cual reduce gradualmente la densidad de flujo másico en el lecho.

Conclusiones para RMI

La simulación de los reactores de membrana inerte (RMI) y la comparación de los resultados con el desempeño del reactor tradicional (RET), permite extraer las siguientes conclusiones:

- El aumento de la presión disminuye la conversión de CH_4 en el RET pero la aumenta en el RMI, dependiendo del valor de la permeabilidad. Membranas con grandes permeabilidades no proporcionan mejoras sustanciales en el desempeño.
- El porcentaje de recuperación de hidrógeno aumenta al elevar la presión de operación.
- Es posible conseguir conversiones de CH_4 y porcentajes de recuperación de H_2 elevados mediante el control del flujo de sweep, incluso a bajas presiones y temperaturas. Las condiciones de operación son menos severas que en el RET.
- El efecto neto endotérmico de las reacciones químicas disminuye considerablemente la temperatura de la mezcla reaccionante. El flujo de permeación ocasiona el enfriamiento del permeato por dilución y afecta la temperatura del retentato indirectamente, ocasionando un enfriamiento adicional.
- Al ubicar el retentato en el canal anular se hace posible proporcionarle un mejor calentamiento externo, logrando con ello un mejor control del enfriamiento de la mezcla. Así, el RMI con retentato anular se muestra superior al reactor tradicional y al RMI con retentato interno.
- En un RMI es posible: (1) aumentar la conversión de CH_4, (2) obtener alta recuperación de H_2, (3) disminuir la formación de CO, lográndose una intensificación del proceso, en comparación con el reactor convencional.

2.5 Reactor de membrana con pared catalítica para RMV: reingeniería del RMI[♣]

2.5.1 Descripción del sistema

En este aparte se estudia mediante modelado y simulación computarizada, el desempeño de un reactor de membrana de pared catalítica (RMPC), el cual se compara con el del reactor de membrana inerte (RMI) y el reactor tradicional (RET). Esto en virtud de la posibilidad de mejorar los efectos de sinergia reacción-separación mediante la estructuración de las zonas donde ocurren estos procesos (ver sección 4.3.2.1, capitulo 4). El propósito es realizar un análisis básico de la influencia de las variables de proceso y estructurales del sistema, tarea fundamental para aproximarse mejor a la comprensión del sistema y así al diseño racional de unidades operativas y eficientes. Como objetivos específicos se tienen, establecer condiciones apropiadas de temperatura y presión que

[♣] Los resultados de esta sección fueron presentados en el evento *4th EFCATS School on Catalysis: catalyst design - from molecular to industrial level*, con el poster "Modeling and simulation studies of catalytic membrane reactors for enhanced methane steam reforming". Juan Pablo Gutiérrez Hernández, Wilmar Osorio Viana, Miguel Ángel Gómez García, Javier Fontalvo. San Petersburgo, Rusia, 2006.

permitan obtener los mayores valores posibles de conversión de metano y de recuperación del hidrógeno producido.

En términos generales puede considerarse la geometría del sistema como un canal reactivo rodeado por un conducto (o conductos) con los cuales comparte como frontera toda su superficie lateral. Puede imaginarse el sistema como un reactor de doble tubo o una celda de un bloque monolítico. Esta frontera del sistema es permeable al flujo de uno o varios de los componentes de la mezcla (en este trabajo sólo se considera la permeación del hidrógeno). Un esquema del sistema se presenta en la Figura 2.18b. La pared puede ser considerada como un conjunto de materiales de diferente naturaleza, cada uno con una función determinada y cuya estructura determina el desempeño del sistema. Un detalle de la frontera se presenta en la Figura 2.18c. La mezcla reaccionante es alimentada por el canal interno. Para facilitar el transporte de los materiales hacia el lado externo del tubo interno (escape radial) debe ayudarse mediante una fuerza guía mecánica entre el canal reactivo y el canal externo (gradiente de presiones entre ambos extremos de la frontera), llamados retentato y permeato respectivamente. Por otro lado, el flux a través de la frontera depende de la permeabilidad de la capa de membrana, una propiedad del material y de las condiciones de operación.

El RMI modelado para comparación en esta sección (Figura 2.18a), consiste de un lecho interno con pellets catalíticos para los cuales se ha empleado un valor constante de factor de efectividad interno por componente, predicho mediante el modelo de gas polvoriento (Dusty Gas Model, DGM, Krishna y Wesselingh, 1997), despreciando el efecto de la resistencia a la transferencia de masa externa. Para el RMPC, la capa catalítica se modela como una placa plana en la que la difusión intrapartícula se representa mediante el modelo de gas polvoriento (DGM).

Los modelos matemáticos implementados para los reactores presentan las siguientes características:

- El flujo axial se ha descrito con un modelo de flujo pistón
- Sistema isotérmico (la temperatura es igual y constante en el retentato y permeato a lo largo del reactor)
- Sistema isobárico (la presión es constante pero diferente en el retentato y permeato)
- Flujo en paralelo (retentato y permeato circulan en la misma dirección)

En el reactor RMPC la resistencia a la transferencia de masa externa a la capa de catalizador se ha descrito mediante el modelo de Maxwell-Stefan (Krishna y Wesselingh, 1997). El modelo se ha resuelto numéricamente mediante un método de Runge-Kutta de paso adaptativo e iteración mediante el método de Newton-Raphson multivariable. Los modelos se han codificado y simulado empleando el software *MatLab* ®. Todas las propiedades de transporte empleadas se han considerado variables (Poling *et al.*, 2001). El modelo implementado se detalla en el Apéndice B).

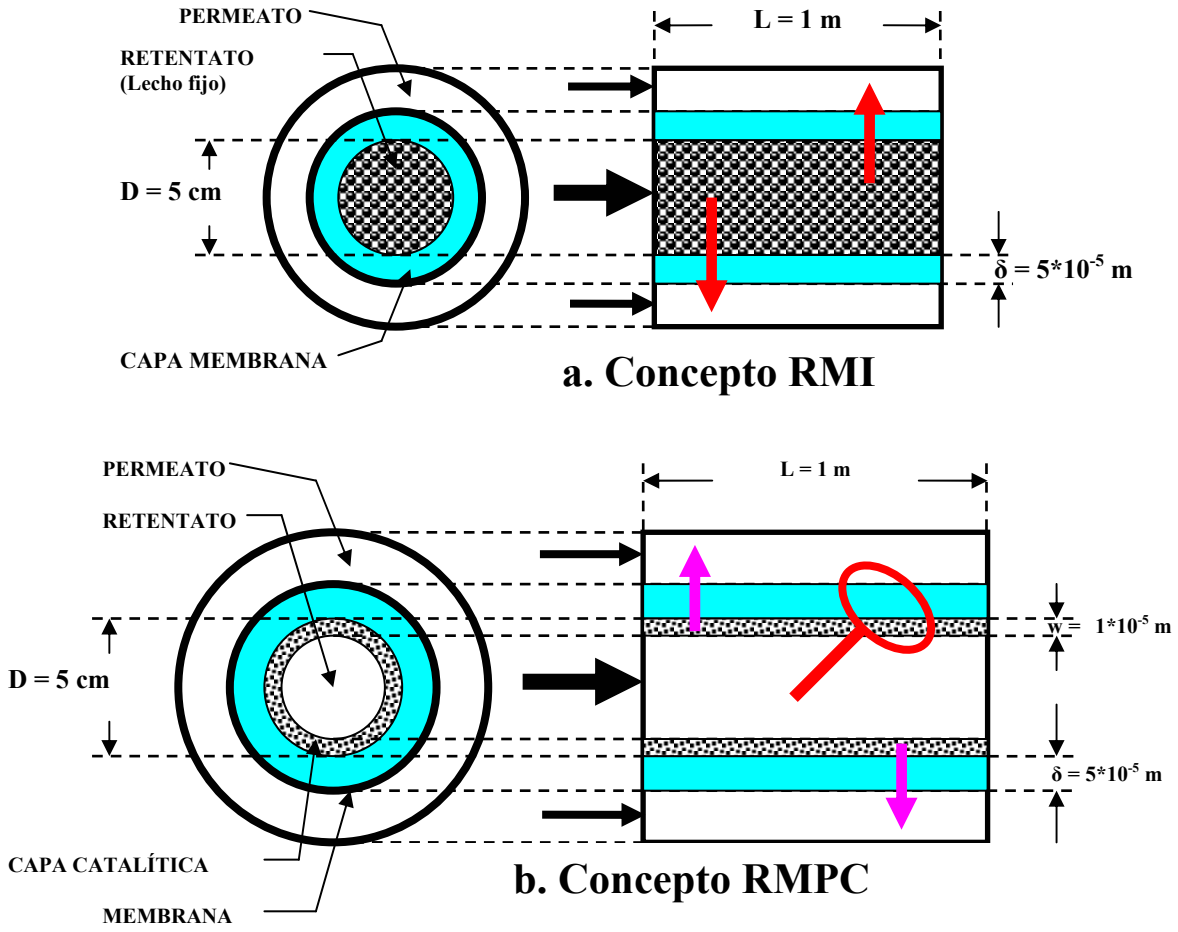


Figura 2.18a. Diagrama esquemático de los reactores de membrana. *a.* RMI (reactor de membrana inerte). *b*. RMPC (reactor de membrana con pared catalítica).

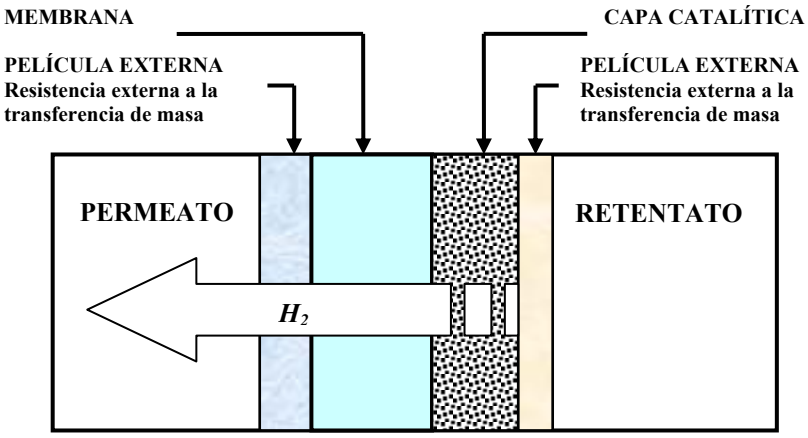


Figura 2.18b. Detalle de la pared que separa retentato y permeato en el reactor de membrana con pared catalítica (RMPC).

El flux de hidrógeno se describe como el producto de la permeabilidad (para materiales cerámicos ~ $5x10^{-3}$ kmol / m^2 s bar, Yoshioka *et al.*, 2001) y la diferencia de presiones parciales entre retentado y permeato. Sin embargo, aquí se emplea un valor característico de un material cerámico, ya que se ha observado que los fluxes de hidrógeno en membranas de paladio son demasiado pequeños, debido a la baja permeabilidad (~ $5x10^{-5}$ kmol / m^2 s bar, Morreale *et al.*, 2003). Las condiciones de operación, en particular los flujos molares y la composición del alimento han sido iguales en los tres reactores (RET, RMI y RMPC). Para lograr una equivalencia de los reactores de membrana RMI y RMPC en términos de carga de catalizador, se ha procedido de la siguiente manera: para un espesor y densidad catalítica conocida de la capa de catalizador del RMPC, se calcula la densidad del lecho en el reactor RMI. Esto asegura que ambos reactores poseen la misma masa de catalizador y por ende puedan ser comparados directamente para unas condiciones de operación semejantes.

2.5.2 Análisis del desempeño

En la Tabla 2.8 se presentan los parámetros (constantes) empleados para la simulación de los reactores de esta sección. Se ha empleado vapor de agua como gas de arrastre (sweep) a la entrada del permeato, lo cual contribuye a mantener baja la presión parcial del hidrógeno en este compartimiento y aumentar con ello el valor de la fuerza guía para su transporte a través de la membrana.

Tabla 2.8. Parámetros de simulación para los reactores de membrana RMPC, RMI y RET.

Parámetro	Valor	Unidades
Longitud	1	m
Diámetro del tubo interno	2	cm
Presión del permeato	1	bar
Espesor de la capa catalítica	1e-5	m
Flujo total de sweep entrada al permeato (vapor de agua)	1e-4	kmol / s
Flujo total de entrada al retentato	5e-5	kmol / s
Relación molar de alimentación agua / metano	4 / 1	-
Permeabilidad del Hidrógeno en la membrana	5e-3	kmol / m^2 s bar.

Debido a la cinética compleja del sistema y al elevado número de componentes, el comportamiento del factor de efectividad del pellet catalítico es complejo debido al esquema de reacción cíclico y reversible dado por las Ecuaciones (2.11) a (2.13), observándose bajo ciertas condiciones valores negativos y comportamientos asintóticos hacia $\pm \infty$ para las especies intermedias como el *CO* (Soliman y Elnashaie, 1990). Los resultados obtenidos predicen factores de efectividad del orden de $1x10^{-2}$ para el hidrógeno en pellets con longitud característica del orden de $1x10^{-3}$ m y factores de efectividad negativos para el *CO*. Estos valores se han tomado aquí constantes en el modelo del reactor RMI, aunque los resultados no difieren cualitativamente de los obtenidos suponiendo efectividad del 100% (Osorio *et al.*, 2006).

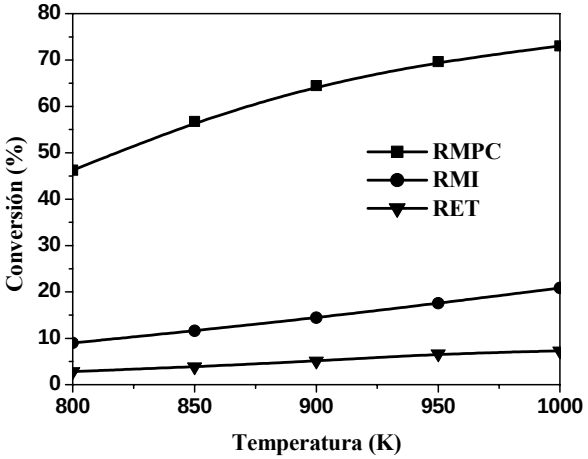


Figura 2.19. Conversión final de metano contra la temperatura para los tres reactores. Presión del retentato: 5 bar.

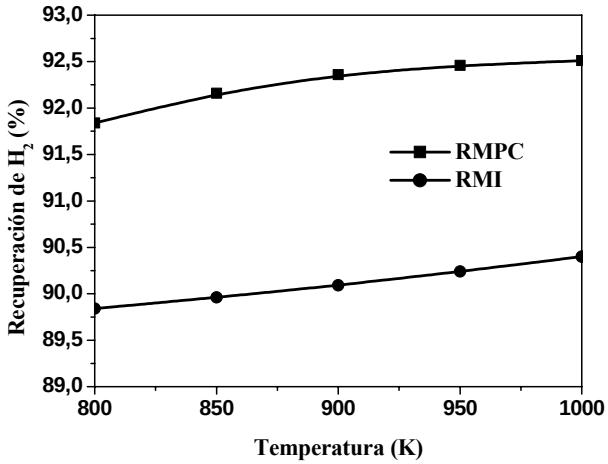


Figura 2.20. Recuperación final de H_2 contra la temperatura para los dos reactores de membrana. Presión del retentato: 5 bar.

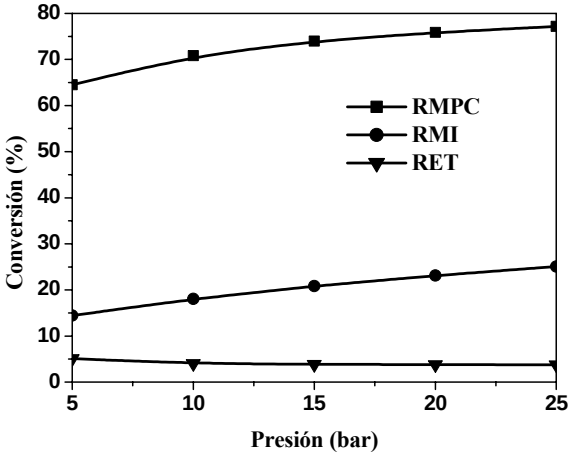


Figura 2.21. Conversión final de metano contra presión en el retentato para los tres reactores. Temperatura: 900 K

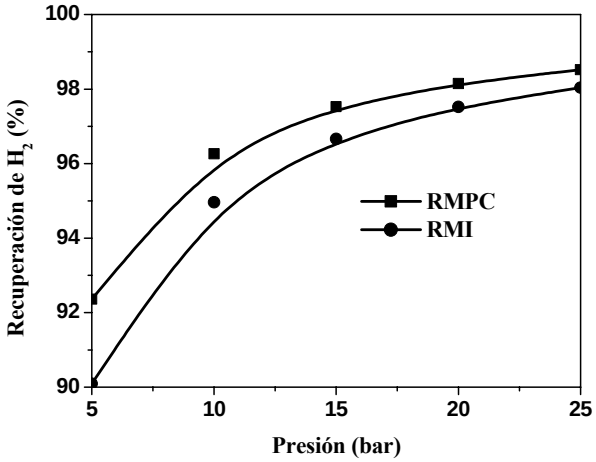


Figura 2.22. Recuperación final de H_2 contra presión en el retentato para los dos reactores de membrana. Temperatura: 900 K.

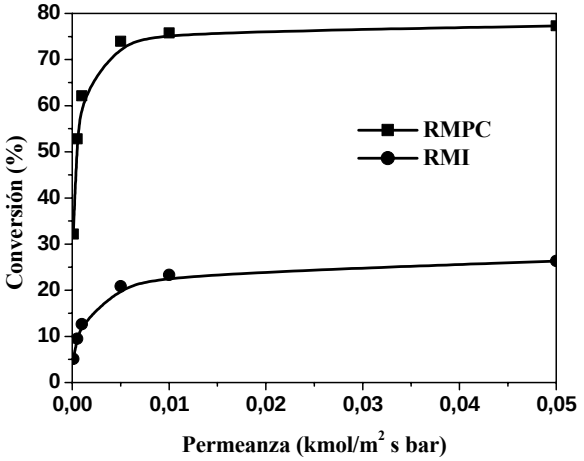


Figura 2.23. Conversión final de metano contra permeabilidad de la membrana para los dos reactores. Temperatura: 900 K; Presión retentato: 15 bar.

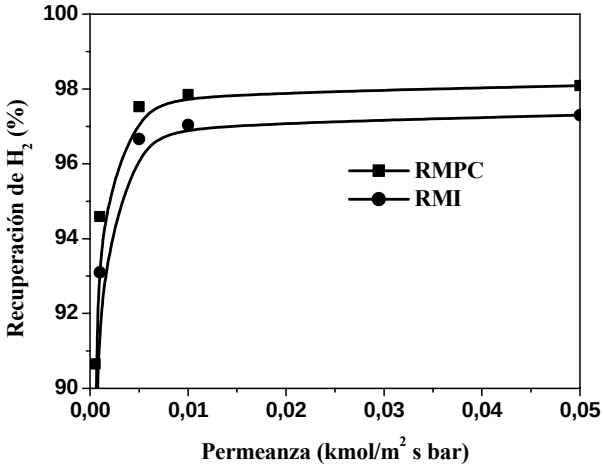


Figura 2.24. Recuperación final de H_2 contra permeabilidad de la membrana para los dos reactores. Temperatura: 900 K; Presión retentato: 15 bar.

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 2.19 a 2.24. En las Figuras 2.19 y 2.20 se observa que para ambos reactores la conversión de metano y la recuperación de hidrógeno a la salida (definida como el porcentaje del flujo total de hidrógeno que circula por el permeato, Gutiérrez *et al.*, 2006) aumentan con el incremento de la temperatura. También se puede observar que el reactor de membrana con pared catalítica (RMPC) presenta conversiones aproximadamente cinco veces mayores que el reactor de membrana inerte (RMI) y éstos a su vez, rinden más que el reactor tradicional (RET), en el que por supuesto es imposible separar el hidrógeno obtenido, mientras que en los reactores de membrana éste puede ser recuperado hasta en un 80% a bajas temperaturas (800 K).

En las Figuras 2.21 y 2.22 se observa que la conversión y la recuperación de hidrógeno aumentan con el incremento en la presión en el retentato para ambos reactores. Esto se debe a que a mayores presiones el flux de hidrógeno a través de la membrana incrementa (aumenta de la fuerza guía), lográndose mayores recuperaciones, lo que a su vez desplaza el equilibrio químico hacia mayores conversiones de metano. El efecto de la presión en el RET es inverso al que tiene en los dos reactores de membrana, debido al efecto no compensado del aumento en el número de moles del sistema.

En las Figuras 2.23 y 2.24 se observa que la conversión y recuperación de hidrógeno aumentan con el incremento de la permeabilidad de la membrana. Esto se debe a que el flux a través de la membrana es directamente proporcional a éste parámetro. Sin embargo, tal como se aprecia en dichas figuras, el comportamiento no obedece a una línea recta continua debido a que después de un determinado valor de la permeabilidad, es la velocidad de reacción el proceso controlante. De tal forma que, membranas con permeabilidades relativamente moderadas y no altas son adecuadas para un desempeño adecuado del reactor de membrana.

En general el RMPC presenta un mejor comportamiento con respecto a la conversión de metano y a la recuperación de hidrógeno que el RMI. Esto se debe a que la concentración de hidrógeno en el RMPC es mayor en cercanías a la membrana lo cual incrementa el flux a través de ella. En el RMI la producción de hidrógeno es la misma que en el RMPC pero este componente se encuentra disuelto en todo el volumen del reactor, razón por la cual su concentración sobre la superficie de la membrana es menor que en el caso del RMPC. La forma estructurada en que están dispuestos el catalizador y la membrana en el RMPC favorece las altas concentraciones de hidrógeno directamente sobre la membrana, así se aumenta la fuerza impulsora para su transferencia a través de ésta.

Conclusiones para RMPC

Del estudio precedente sobre la intensificación del proceso de reformado de metano con vapor mediante un reactor de membrana con pared catalítica pueden establecerse las siguientes conclusiones:

- El reactor RMPC muestra una mayor conversión de metano y recuperación de hidrógeno que el RMI. La conversión final del RMPC es casi 5 veces la conversión del RMI debido a la mayor concentración de hidrógeno cerca de la superficie de la membrana. La alta concentración de hidrógeno en la capa catalítica aumenta la fuerza guía para la separación así como el flux a través de la membrana.

- La remoción de hidrógeno por la membrana aumenta la conversión tanto para el reactor RMPC como para el reactor RMI. Sin embargo, en el RMPC el hidrógeno se remueve más rápidamente debido a que se produce cerca de la superficie de la membrana.
- Los dos tipos de reactores de membrana investigados para este trabajo muestran un mejor desempeño que el reactor tradicional de lecho fijo, pueden operar a presiones mayores sin disminución de la conversión y hacen posible recuperar el hidrógeno en la misma unidad.
- Permeabilidades de membrana relativamente bajas son apropiadas para conseguir un desempeño alto en un reactor RMPC o un RMI. Altos valores de la permeabilidad no mejoran la recuperación de hidrógeno debido a que la cinética de la reacciones se convierte en el paso controlante de la velocidad del proceso y no la resistencia de la membrana a la transferencia de masa.
- Los resultados prueban que es posible intensificar el proceso de reformado de metano con vapor haciendo uso de reactores de membrana, obteniéndose los mejores resultados cuando las zonas de separación y reacción se encuentran estructuradas (RMPC), con lo cual queda establecida la potencialidad del concepto de reactor de membrana para un rediseño del proceso de reformado de metano con vapor (el concepto de estructuración de funcionalidades se estudia con mayor detalle en el capitulo 4).

2.6 Conclusiones

Con el propósito de obtener *in situ* de planta el amoníaco requerido como agente reductor para efectuar la *reducción catalítica selectiva* (RCS) para la eliminación de NO_X, es indispensable disponer de un proceso eficiente de producción de hidrógeno. Así, se busca una tecnología de producción de H_2 que sea confiable y que muestre posibilidades de intensificación y acoplamiento con los procesos de RCS y formación de amoníaco.

Pese a las diferentes rutas químicas y procesos que se han propuesto para la producción de hidrógeno, la disponibilidad y costo de las materias primas, la factibilidad técnica, la eficiencia y sobre todo la madurez tecnológica, apuntan al reformado de metano con vapor como la tecnología más apropiada para producir el hidrógeno. La tecnología de reformado presenta importantes problemas industriales relacionados con las limitaciones termodinámicas de las reacciones y la desactivación del catalizador debido al envenenamiento con sulfuros, la deposición de carbón y el sinterizado. El problema de la formación de importantes cantidades de *CO* y de carbón sólido, se muestran como los dos desafíos principales que impulsan el desarrollo de nuevas alternativas de intensificación de este proceso.

El análisis termodinámico permite concluir que las condiciones de operación industrial más favorables para la producción de H_2 con bajos contenidos de *CO* y mínima deposición de carbón corresponden a temperaturas moderadas (700-800 K) y grandes excesos de agua ($5 \leq H_2O / CH_4 \leq 10$). Al realizar la reacción de *WGS* simultáneamente con la separación reactiva del CO_2, se logra incrementar dramáticamente la conversión de *CO* (la formación de H_2). Adicionalmente, aparece ahora la posibilidad de controlar las condiciones del proceso mediante la presión total y la adición de inertes, mas las posibilidades técnicas del

concepto son cuestionables y la opción no es recomendable desde el punto de vista de la confiabilidad de la tecnología, la cual no ha sido establecida aún. Así, resulta más conveniente explorar otras alternativas de intensificación que se basen en el mismo principio de integrar las funciones de reacción y separación simultáneas. Los reactores de membrana se presentan como candidatos perfectos para cumplir con este propósito.

La tecnología de reactores de membrana ha sido evaluada teóricamente como una de las más prometedoras para mejorar el desempeño de procesos con fuertes limitaciones termodinámicas y se ha probado experimental e industrialmente de forma exitosa en muchos casos. Los avances en la ciencia de materiales y las fuertes presiones del mercado por el mejoramiento de los procesos han permitido la paulatina consolidación de la tecnología de membranas y su lenta pero segura incursión en la producción industrial. Aunque los costos de un sistema de separación con membranas o de un reactor de membrana son considerablemente superiores a los de los sistemas convencionales de separación o reacción, las mejoras obtenidas en el desempeño del proceso suelen ser tan dramáticas que el aumento en la inversión de capital se compensa con la reducción de los costos totales de inversión inicial por disminución en el número total de unidades del proceso, con los menores costos de producción y por el aumento en las ganancias totales debido al aumento de producción. Dos tipos de reactores de membrana: el reactor de membrana inerte (RMI) y el reactor de membrana de pared catalítica (RMPC) han sido identificados como los más apropiados (en el contexto del presente estudio) para una intensificación del proceso de reformado de metano con vapor.

Del estudio de simulación sobre la intensificación del proceso de reformado de metano con vapor mediante reactores de membrana, pueden establecerse las siguientes conclusiones:

- El efecto neto endotérmico de las reacciones químicas disminuye considerablemente la temperatura de la mezcla reaccionante. El flujo de permeación ocasiona el enfriamiento del permeato por dilución y afecta la temperatura del retentato indirectamente, ocasionando un enfriamiento adicional.
- Al ubicar el retentato en el canal anular se hace posible proporcionarle un mejor calentamiento externo, logrando con ello un mejor control del enfriamiento de la mezcla. Así, el RMI con retentato anular se muestra superior al reactor tradicional y al RMI con retentato interno.
- El reactor RMPC muestra una mayor conversión de metano y recuperación de hidrógeno que el RMI. La conversión final del RMPC es casi 5 veces la conversión del RMI debido a la mayor concentración de hidrógeno cerca de la superficie de la membrana. La alta concentración de hidrógeno en la capa catalítica aumenta la fuerza guía para la separación así como el flux a través de la membrana.
- La remoción de hidrógeno por la membrana aumenta la conversión tanto para el reactor RMPC como para el reactor RMI. Sin embargo, en el RMPC el hidrógeno se remueve más rápidamente debido a que se produce cerca de la superficie de la membrana.
- Los dos tipos de reactores de membrana investigados para este trabajo muestran un mejor desempeño que el reactor tradicional de lecho fijo, pueden operar a presiones mayores sin perdida de conversión y hacen posible recuperar el hidrógeno en la misma unidad.

- El aumento de la presión disminuye la conversión de CH_4 en el reactor tradicional pero la aumenta en el RMI, así como el porcentaje de recuperación de hidrógeno, aumenta al elevar la presión de operación dependiendo del valor de la permeabilidad. Membranas con grandes permeabilidades no proporcionan mejoras sustanciales en el desempeño.
- Es posible conseguir conversión de CH_4 y porcentajes de recuperación de H_2 elevados mediante el control del flujo de sweep, incluso a bajas presiones y temperaturas. Las condiciones de operación pueden ser menos severas que en el reactor convencional.
- Factores de permeabilidad de la membrana relativamente bajos son apropiados para conseguir un desempeño alto en un reactor RMPC o un RMI. Altos valores de la permeabilidad no mejoran la recuperación de hidrógeno debido a que la cinética de la reacciones se convierte en el paso controlante de la velocidad del proceso y no la resistencia de la membrana a la transferencia de masa.
- Los resultados prueban que es posible intensificar el proceso de reformado de metano con vapor haciendo uso de reactores de membrana, obteniéndose los mejores resultados cuando las zonas de separación y reacción se encuentran estructuradas (RMPC), con lo cual queda establecida la potencialidad del concepto de reactor de membrana para un rediseño del proceso RMV.

El estudio permite afirmar que empleando cualquiera de los dos reactores de membrana analizados es posible: (1) aumentar la conversión de CH_4, (2) obtener alta recuperación de H_2, (3) disminuir la formación de CO, lográndose una intensificación del proceso, en comparación con el reactor convencional de lecho fijo. Esto deja establecidas las posibilidades y condiciones de adaptación del proceso de producción de hidrógeno al nuevo sistema de RCS para control de NO_X, lo cual se trata en el capitulo 4.

Referencias

Abedi, J.; Yeboah, Y.D.; Realff, M.; McGee, D.; Howard, J.; Bota1, K.B. An integrated approach to hydrogen production from agricultural residues for use in urban transportation. *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*, 2001, NREL/CP-570-30535.

Agudelo, S.C.; Chica, E.L.; Carrascal, E. El hidrógeno, una solución energética. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 2002, 25, 142-148.

Armor, J.N. The multiple roles for catalysis in the production of H_2. *Applied Catalysis A*: *General*, 1999, 176, 159-176.

Arrieta, A.A.; Santamaría, J.R. El gas natural: ¿nuevo vector energético?. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 2002, 25, 36-48.

Asadullah, M.; Ito, S.I.; Kunimori, K.; Tomishige, K.. Role of catalyst and its fluidization in the catalytic gasification of biomass to syngas at low temperature. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 2002**,** 41, 18, 4567-4575.

Balthasar, W. Hydrogen production and technology: today, tomorrow and beyond. *International Journal of Hydrogen Energy,* 1984, 9, 8, 649-668.

Balzhiser, R.E.; Samules, M.R.; Eliassen, J.D. *Termodinámica química para ingenieros*. Prentice-Hall Hispanoamericana. 1980. pp. 524-534.

Barelli, L.; Bidini, G.; Corradetti, A.; Desideri, U. Study of the carbonation-calcination reaction applied to the hydrogen production from syngas. *Energy*, 2007, 32, 697-710.

Barbieri, G.; Di Maio, P. Simulation of the methane steam re-forming process in a catalytic *Pd*-membrane reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 1997a, 36, 2121-2127.

Barbieri, G.; Violante, V.; Di Maio, F.P.; Criscuoli, A.; Drioli, E. Methane steam reforming analysis in a palladium-based catalytic membrane reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 1997b, 36, 3369-3374.

Barbieri, G.; Marigliano, G.; Perri, G.; Drioli, E. Conversion-temperature diagram for a palladium membrane reactor: analysis of an endothermic reaction: methane steam reforming. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 2001, 40, 2017-2026.

Basini, L. Issues in H_2 and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs. *Catalysis Today* 2005, 106, 34–40.

Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T.; Ilieva, L.; Iadakiev, V. Gold, silver and copper catalysts supported on TiO_2 for pure hydrogen production. *Catalysis Today,* 2002, 75, 1-4, 169–175.

Choudhary, T.V.; Goodman, D.W. Stepwise methane steam reforming: a route to *CO*-free hydrogen. *Catalysis Letters*, 1999, 59, 93-94.

Djaidja, A.; Libs, S.; Kiennemann, A.; Barama, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on *NiMg / Al* and *Ni / MgO* catalysts. *Catalysis Today*, 2006, 113, 3-4, 194-200.

Fernandes, F.A.N.; Soares, Jr .A.B. Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor. *Fuel*, 2006, 85, 4, 569-573.

Fishtik, I.; Alexander, A.; Datta, R.; Geana, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25, 1, 31-45.

Froment, G.F. Production of synthesis gas by steam-and CO_2- reforming of natural gas. *Journal of molecular catalysis*, *A: chemical,* 2000, 163, 147-156.

Gallucci, F.; Paturzo, L.; Basile, A. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29, 611-617.

Gallucci, F.; Comite, A.; Capannelli, G.; Basile, A. Steam reforming of methane in a membrane reactor: an industrial case study. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 2006, 45, 2994-3000.

Galuszka, J.; Pandey, R.N.; Ahmed, S. Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor. *Catalysis Today*, 1998, 46, 83-89.

Gómez García, M. A. *Reformado de metano con vapor: Minimización de la formación de CO sobre un catalizador bimetálico*. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Departamento de Ingeniería Química. 2006.

Gutiérrez-Hernández, J.P.; Osorio-Viana, W.; Gómez-García, M.A.; Fontalvo, J.. Modeling and simulation studies of catalytic membrane reactors for enhanced methane steam reforming. *4th EFCATS School on Catalysis: catalyst design - from molecular to industrial level*, Rusia. 2006.

Han, Ch.; Harrison, D.P. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. *Chemical Engineering Science,* 1994, 49, 24b, 5875-5883.

Ji, P.; van der Kooi, H.J.; Arons, J.S.. Simulation and thermodynamic analysis of an integrated process with H_2 membrane CPO reactor for pure H_2 production. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 17, 3901-3911.

Jóźwiak, W.K.; Nowosielska, M.; Rynkowski, J. Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing *Ni* and noble metal. I. Characterization and activity of SiO_2 supported *Ni–Rh* catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280, 233–244.

Kikas, T.; Bardenshteyn, I.; Williamson, Ch.; Ejimofor, C. Hydrogen production in a reverse –flow autothermal catalytic microreactor: from evidence of performance enhancement to innovative reactor design. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 2003, 42, 6273-6279.

Kojima, Y.; Suzuki, K.; Fukumoto, K.; Kawai, Y.; Kimbara, M.; Nakanishi, H.; Matsumoto, S.. Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride. *Journal of Power Sources*, 2004, 125, 1, 22–26.

Kothari, R.; Buddhi, D.; Sawhney, R.L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, doi:10.1016/j.rser.2006.07.012.

Krishna, R.; Wesselingh, J.A.. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52, 6, 861-911.

Levenspiel, O. What will come after petroleum?. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 2005; 44, 14, 5073-5078.

Marigliano, G.; Barbieri, G.; Drioli, E. Effect of energy transport on a palladium-based membrane reactor for methane steam reforming process. *Catalysis Today*, 2001, 67, 1-3, 85-99.

Mas, V.; Kipreos, R.; Amadeo, N.; Laborde, M. Thermodynamic analysis of ethanol / water system with the stoichiometric method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 21-28.

Mason, J.E. World energy analysis: H_2 now or later?. *Energy Policy*, 2007, 35, 1315–1329.

Montes de Correa, C.; Hernández Saldarriaga, G. Combustibles alternativos. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 1998, 17, 67-77.

Morreale, B.D.; Ciocco, M.V.; Enick, R.M.; Morsi, B.I.; Howard, B.H.; Cugini, A.V.; Rothenberger, K.S. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212, 87-97.

Nikulshina, V.; Gálvez, M.E.; Steinfeld, A. Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO_2 from air via the $Ca(OH)_2$-$CaCO_3$-CaO solar thermochemical cycle. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 129, 75-83.

Ocampo Gonzáles, A. Gasohol: un combustible limpio para Colombia. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 1998, 17, 60-66.

Osorio-Viana, W.; Gutiérrez-Hernández, J.P.; Fontalvo, J. Gómez-García, M.A. Reformado de metano con vapor en un reactor de membrana inerte. *II Congreso Internacional de diseño de procesos químicos y biotecnológicos*. Medellín. 2006.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Conell, J.P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Fifth Edition. 2001.

Ponec, V. Alloy catalysts: the concepts. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222, 1-2, 31-45.

Reitmeier, R.E.; Atwood, K.; Bennett, H.A.; Baugh, H.M. Production of synthesis gas by reacting light hydrocarbons with steam and carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40, 4, 620-626.

Rostrup-Nielsen, J.R. Steam reforming catalysts. Danish Technical Press, Copenhagen, 1975.

Rostrup-Nielsen, J.R. en: *Catalysis, Science and Technology*. J.R. Anderson, M. Boudart (Eds). Vol. 5, Springer-Verlag, Berlin, 1984, Chapter 1.

Ruijven, B.V.; D.P.V.; Vries, B. The potential role of hydrogen in energy systems with and without climate policy. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.036

The potential role of hydrogen in energy systems with and without climate policy.
International Journal
of Hydrogen Energy (2006), doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.036

Sanchez Marcano, J.G.; Tsotsis, Th.T. *Catalytic membranes and membrane reactors*. WILEY-VCH. 2002.

Sandler, S.I. *Termodinámica para químicos e ingenieros químicos*. Nueva Editorial Interamericana. 1980. pp. 291-301.

Saracco, G.; Neomagus, H.W.J.P.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. High-temperature membrane reactors: potential and problems. *Chemical Engineering Science,* 1999, 54, 1997-2017.

Sehested, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today,* 2006, 111, 103-110.

Seo, Y.-S.; Shirley, A.; Kolaczkowski, S.T. Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power Sources*, 2002, 108, 213-225.

Shu, J.; Grandjean, B.P.A.; Kaliaguine, S. Methane steam reforming in asymmetric *Pd* and *Pd-Ag* / porous SS membrane reactors. *Applied. Catalysis. A: General*, 1994, 119, 2, 305-325.

Sifer, N.; Gardner, K. An analysis of hydrogen production from ammonia hydride hydrogen generators for use in military fuel cell environments. *Journal of Power Sources*, 2004, 132, 1-2, 135–138.

Simonyan, V.V.; Johnson, J.K.. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330–332, 659–665.

Sirkar, K.K.; Shanbhag, P.V.; Sarma Kovvali, A. Membrane in a reactor: a functional perspective. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 1999, 38, 3175-3737.

Soliman, M.A.; Elnashaie, S.S.E.H. Negative effectiveness factors for cyclic reversible reactions. *Chemical Engineering Science*, 1990, 45, 7, 1925-1928.

Souleimanova, R.S.; Mukasyan, A.S.; Varma, A. *Pd* membranes formed by electroless plating with osmosis: H_2 permeation studies *AIChE Journal*, 2002, 48, 2, 262-268.

Song, Ch. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells, challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, 2002, 77, 17-49.

Spilman, R.W. Economics of gas separation membranes. *Chemical Engineering Progress,* 1989, January, 41-62.

Stankiewicz, A.J.; Moulijn, J.A. Process intensification: transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, 2000, January, 22-34.

Stankiewicz, A.I.; Moulijn, J.A. (Eds.). *Re-engineering the chemical processing plant: Process Intensification*. Marcel Dekker, Inc. 2004.

Stiegel, G.J.; Ramezan, M. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 65, 173-190.

Trimm, D.L. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 296, 1, 1-11.

Twigg, M.V. *Catalyst Handbook*. Second Edition. Manson Publishing. 1996.

Wagner, E.S.; Froment, G.F. Steam reforming analyzed. *Hydrocarbon Processing,* 1992, July, 69-77.

Xu, J.; Froment, G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 1989a, 35, 1, 97-103.

Xu, J.; Froment, G.F. Methane steam reforming: II. diffusional limitations and reactor simulation. *AIChE Journal*, 1989b, 35, 1, 88-96.

Yoshioka, T.; Nakanishi, E.; Tsuru, T.; Asaeda, M. Experimental studies of gas permeation through microporous silica membranes. *AIChE Journal*, 2001, 47, 9, 2052-2063.

Yu, X.B.; Wu, Z.; Xia, B.J.; Xu, N.X. Enhancement of hydrogen storage capacity of *Ti–V–Cr–Mn* BCC phase alloys. *Journal of Alloys and Compounds,* 2004, 372, 1-2, 272–277.

Zanfir, M.; Gavriilidis, A.. Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 17, 3947-3960.

3 FORMACIÓN DE AMONIACO IN-SITU MEDIANTE H_2 Y NO

3.1 **Introducción**
3.2 **Formación de amoniaco**
3.2.1 Ruta química
3.2.2 Análisis termodinámico
3.2.3 Aspectos catalíticos
3.2.3.1 Estudios previos
3.2.3.2 Nueva evidencia experimental
3.2.4 Análisis de datos cinéticos y ley de velocidad
3.2.4.1 Regresión lineal multivariable
3.2.4.2 Regresión no-lineal multivariable
3.3 **Conclusiones**
3.4 **Referencias**

Resumen

Se estudian los aspectos termodinámicos, catalíticos y cinéticos de la ruta química que hace posible la formación *in situ* de planta del amoníaco requerido por el proceso SCR a partir de óxido nítrico e hidrógeno. El esquema de proceso implica el uso de parte de los gases de combustión como fuente de *NO* y el reformado de metano para producir H_2. En la reducción de *NO* con hidrógeno se analizan dos reacciones competitivas: la reducción a nitrógeno y la reducción a amoníaco. El análisis termodinámico muestra que ambas reacciones pueden considerarse espontáneas e irreversibles en el rango de temperatura de interés, estando la primera más favorecida termodinámicamente que la segunda. Las investigaciones más importantes reportadas muestran que este proceso pude ser catalizado tanto por óxidos metálicos como por metales nobles. Recientes investigaciones presentan nueva evidencia experimental de la formación de NH_3 durante los procesos de reducción de *NO* con H_2 en catalizadores multifuncionales, sentando las bases científicas que sustentan el proceso aquí propuesto. El estudio cinético de las dos reacciones químicas permite proponer dos tipos de ecuaciones de velocidad ajustadas aquí a los datos experimentales, con el propósito de ser empleadas dentro del marco del diseño conceptual, modelado y simulación del nuevo proceso para la reducción catalítica de NO_X provenientes de fuentes fijas.

3.1 Introducción

Tal como se ha presentado en el capitulo 1, el proceso de reducción catalítica selectiva o SCR de control de emisiones de NO_X en fuentes fijas emplea amoniaco como agente reductor. Pese a su probada efectividad en la reducción de los NO_X, el amoniaco presenta serios problemas de seguridad relacionados con su almacenamiento en planta y sus emisiones a la atmósfera también son objeto de regulación. En este capitulo se estudia termodinámica y cinéticamente una ruta química para la obtención in situ de planta del amoniaco, a partir de óxido nítrico e hidrógeno.

La utilización de óxido nítrico (*NO*) como precursor para la formación de NH_3 resulta interesante ya que implica el uso de parte de la corriente de gases de combustión del proceso para la síntesis del amoniaco requerido para la reducción de los NO_X de la corriente principal. De esta forma se ataca el problema de la destrucción de los contaminantes desde dos frentes: uno, aprovechando su potencial como precursor del propio agente de reducción y con ello, reduciéndose la cantidad total requerida y otro, permitiéndose un mayor control de la cantidad de NH_3 necesaria para la reducción de los NO_X remanentes. Adicionalmente, el uso de hidrógeno para la síntesis del amoníaco implica también la reducción directa de parte del *NO* a nitrógeno molecular, debido a que los catalizadores conocidos no son suficientemente selectivos hacia la formación de amoniaco. Por último, el hidrógeno necesario podrá obtenerse mediante un proceso de reformado de metano, tal como ha sido descrito en el capitulo 2. Un diagrama esquemático del proceso descrito se presenta en la Figura 3.1.

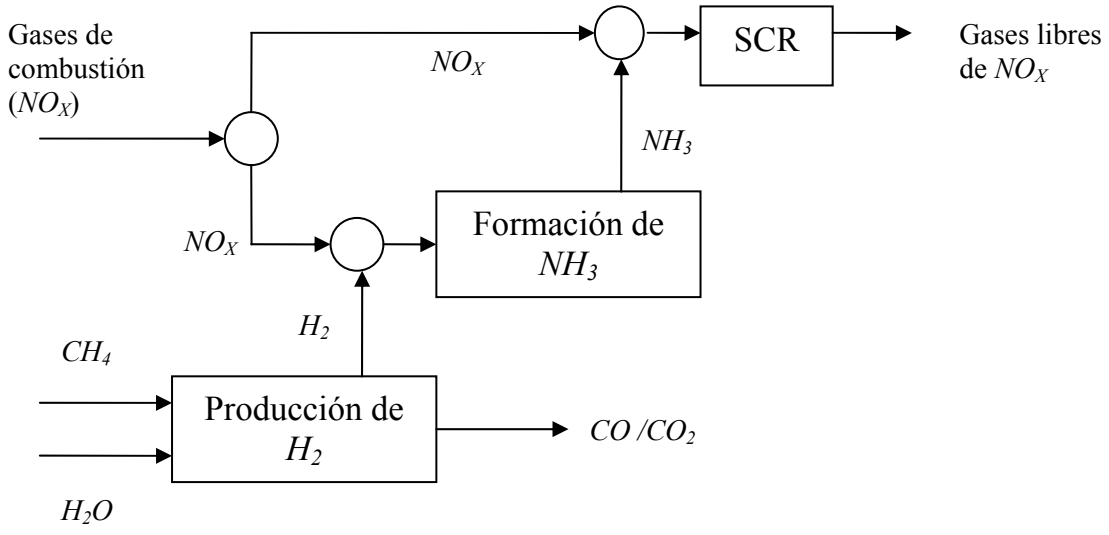


Figura 3.1. Diagrama esquemático del proceso propuesto para la formación *in-situ* de amoniaco y reducción catalítica selectiva de NO_X.

3.2 Formación de Amoníaco

3.2.1 Ruta química

La posibilidad de formar amoniaco mediante la combinación de oxido nítrico e hidrógeno sobre un catalizador heterogéneo se conoce desde el siglo XIX. La estequiometría de las transformaciones implicadas puede representarse mediante las siguientes Ecuaciones (3.1) y (3.2):

$$NO + \frac{5}{2} H_2 \Leftrightarrow NH_3 + H_2O \tag{3.1}$$

$$NO + H_2 \Leftrightarrow \frac{1}{2} N_2 + H_2O \tag{3.2}$$

El equilibrio de formación-descomposición de amoniaco resulta de restar la ecuación (3.2) de la (3.1):

$$\frac{3}{2} H_2 + \frac{1}{2} N_2 \Leftrightarrow NH_3 \tag{3.3}$$

Según Kokes (1966), la reacción catalítica entre el *NO* y el H_2 procede mediante la formación de $(HNO)_x$, una especie sólida que puede descomponerse o reaccionar posteriormente con más hidrógeno para producir el amoniaco, según las reacciones:

$$NO + \frac{1}{2} H_2 \Leftrightarrow HNO \tag{3.4}$$

$$2HNO \Leftrightarrow H_2O + N_2O \tag{3.5}$$

$$2HNO + 4H_2 \Leftrightarrow 2NH_3 + 2H_2O \tag{3.6}$$

Si la corriente que contiene el *NO* posee cantidades significativas de *CO* (como es el caso de los gases de combustión), existe la posibilidad de que el *CO* se hidrogene según las reacciones:

$$3H_2 + CO \Leftrightarrow CH_4 + H_2O \tag{3.7}$$

$$NH_3 + CO \Leftrightarrow HCN + H_2O \tag{3.8}$$

Sumando las reacciones (3.1) y (3.8) resulta

$$NO + \frac{5}{2} H_2 + CO \Leftrightarrow HCN + 2H_2O \tag{3.9}$$

Se ha determinado que al emplear óxidos metálicos como catalizadores, la cantidad de *HCN* formada es despreciable (Kokes, 1966). La formación de metano es termodinámicamente posible por debajo de los 900 K, pero es posible que la interacción

entre el *CO* y el H_2 disminuya en presencia de grandes cantidades de agua. Esta reacción es termodinámicamente poco favorable a altas temperaturas.

En general, el sistema reaccionante es más complejo, y los productos observados en la interacción catalítica entre el *NO* y el H_2 son muy variados, tal como se enlista en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Diferentes productos observados en la reacción entre el *NO* y el H_2 (Kobylinski, 1970).

1	Agua	H_2O
2	Amoniaco	NH_3
3	Nitrógeno	N_2
4	Oxido nitroso	N_2O
5	Hidroxilamina	NH_2OH
6	Hidracina	H_4N_2
7	Ácido nitroso	HNO_2
8	Ácido cianhídrico	HCN

Sin embargo, a excepción del N_2, el NH_3 y el agua, los demás se presentan en cantidades despreciables (Kobylinski, 1970; Shelef y Gandhi, 1972a). El N_2 y el N_2O se conocen como compuestos con nitrógeno no-fijo. La presencia de hidroxilamina se ha detectado en la reacción en fase acuosa usando ácidos minerales, pero su presencia es despreciable para la reacción en fase gaseosa, en la que la hidracina y el ácido nitroso tampoco se forman en cantidades perceptibles.

El comportamiento catalítico del hidrógeno con respecto a su reactividad con *NO* depende también de la fuente a partir de la cual se haya originado, esto es, el hidrógeno molecular contenido en los gases de combustión proveniente del combustible y el hidrógeno formado *in situ* sobre el mismo catalizador por la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS). Por ello, la formación de amoniaco debe ser estudiada tanto en ausencia como en presencia de agua (Shelef y Gandhi, 1972a).

3.2.2 Análisis termodinámico

Según Shelef y Gandhi (1972), ambas rutas para la reducción del *NO* (Ecuaciones (3.1) y (3.2)) son termodinámicamente factibles en el rango de temperatura de interés practico (300-1000 K). Adicionalmente, se afirma que la reacción (3.3) se ve favorecida termodinámicamente cerca de 500 K, por lo que puede esperarse su ocurrencia en condiciones reductoras. Debe considerarse que por encima de los 650 K las concentraciones de equilibrio de NH_3 en los gases de escape en un automóvil son insignificantes (Shelef y Gandhi, 1972). En este caso, el hecho de que las concentraciones observadas sean mayores que las esperadas indica que los catalizadores que se han empleado para la reducción de *NO* son relativamente inefectivos en permitir que se alcance el equilibrio entre el amoniaco y sus elementos.

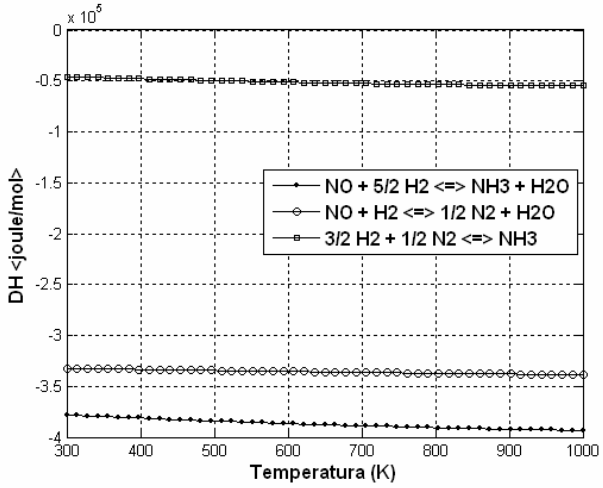


Figura 3.2. Calor de reacción (J/mol) en función de la temperatura (K) para las reacciones del proceso de formación de amoníaco.

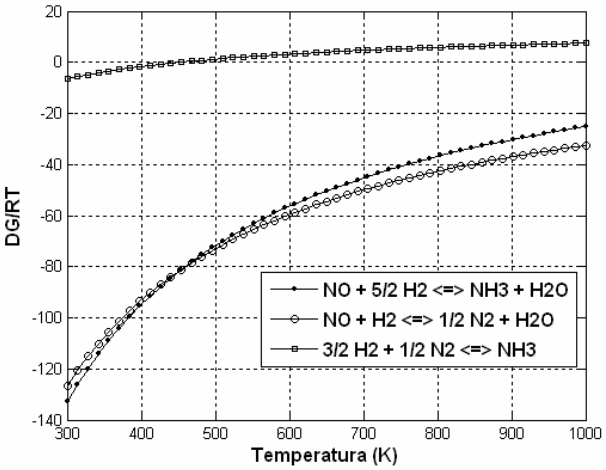


Figura 3.3. Energía libre de Gibbs de reacción (adimensional) en función de la temperatura (K) para las reacciones del proceso de formación de amoníaco.

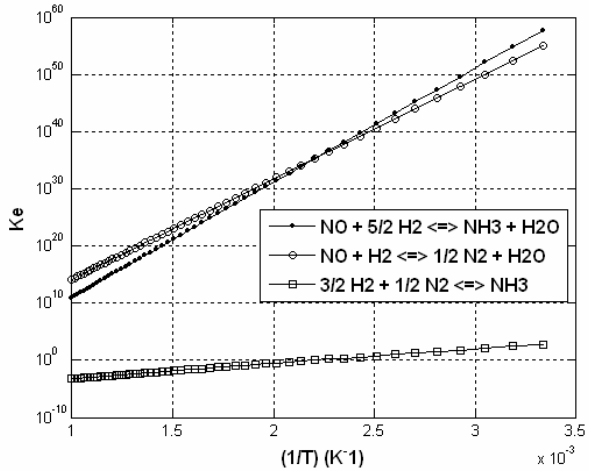


Figura 3.4. Constante de equilibrio en función de la temperatura (K) para las reacciones del proceso de formación de amoníaco.

En las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se presentan respectivamente la variación del calor de reacción, energía libre de Gibbs y constante de equilibrio para las reacciones (3.1), (3.2) y (3.3). Los cálculos se han realizado suponiendo mezcla gaseosa ideal, empleando la información termofísica del banco de datos de Poling *et al*. (2001). En la Figura 3.2 se observa que las tres reacciones son exotérmicas y sus calores de reacción dependen levemente de la temperatura. En la Figura 3.3 se observa que tanto las reacciones (3.1) como (3.2) son espontáneas en todo el intervalo de temperatura, estando más favorecida la ocurrencia de la reducción a amoniaco por debajo de 450 K y la reacción de reducción a nitrógeno por encima de esta temperatura. La reacción (3.3) presenta baja espontaneidad a baja temperatura y presenta serias limitaciones termodinámicas. A altas temperaturas la descomposición del NH_3 esta favorecida termodinámicamente, lo cual será un aspecto importante en las cuestiones catalíticas. Los elevados valores de la constante de equilibrio en la Figura 3.4 confirman que las reacciones (3.1) y (3.2) pueden considerarse prácticamente irreversibles en el intervalo de temperatura 300-1000 K.

3.2.3 Aspectos catalíticos

Los estudios precedentes que se conocen sobre la producción de amoniaco en sistemas de reducción de NO_x se han enfocado en los sistemas de control de polución para fuentes móviles. El estudio más importante del que tenemos conocimiento fue realizado por Shelef y Gandhi en 1972-1974, en el cual se investigó el problema de la formación de amoniaco en la reducción catalítica de óxido nítrico mediante hidrógeno para fuentes móviles. En estas investigaciones se estudió un sistema dual de lechos para mitigar las emisiones de tres contaminantes atmosféricos: dióxido de carbono, hidrocarburos y óxido nítrico. Debido a la presencia de hidrógeno molecular en los gases de combustión y a su formación por la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS, $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) sobre el mismo catalizador que reduce el *NO*, ocurre la formación de amoniaco en el primer lecho por combinación del *NO* y el H_2, lo que finalmente aumenta el nivel de *NO* en el segundo lecho, donde el amoniaco formado se reoxida nuevamente a *NO*. Como puede deducirse, en este sistema la formación de amoniaco es una desventaja y por ende, el estudio se enfocaba en determinar las condiciones más favorables para reducir su ocurrencia.

Kokes (1966) mostró que a temperatura ambiente y en exceso de H_2, el principal producto de la reacción entre éste y el óxido nítrico es el amoniaco. De hecho, si la relación H_2:*NO* es 100:1, el único producto que contiene hidrógeno es el NH_3. Recientemente, Breen *et al.* (2002) y Gómez-García *et al.* (2007a, 2007b) han presentado nueva evidencia experimental de la formación de amoníaco en sistema de reducción de *NO* con H_2, *CO* y CH_4.

En el caso del presente estudio, se parte de un beneficio a priori de la posibilidad de formación de amoniaco a partir de los NO_X presentes en los gases de combustión. Con el propósito de establecer las condiciones más favorables para la formación de NH_3, se revisan en este aparte las observaciones experimentales reportadas para diferentes tipos de catalizadores sólidos que han sido probados en la reacción de reducción de *NO* con H_2.

3.2.3.1 Estudios previos

Shelef y Gandhi estudiaron la formación de NH_3 en mezclas sintéticas de H_2 y pequeñas concentraciones de *NO* sobre catalizadores de óxidos metálicos (1972a), metales nobles (1972b) y aleaciones metálicas (1974), en función de la temperatura, la velocidad espacial, la concentración inicial de *NO* y el efecto de la presencia en la mezcla reaccionante de *CO*, O_2 y H_2O. La Tabla 3.2 resume los tipos de catalizadores empleados en esas investigaciones. El estudio enfatiza que la distribución de los productos que contienen nitrógeno "fijo" (NH_3, NH_2OH) y nitrógeno "no-fijo" (N_2, N_2O), es una función de las condiciones de la reducción catalítica, siendo los factores más importantes la temperatura, la concentración inicial de reactivos y la naturaleza del catalizador, así como la presencia de otros componentes en la mezcla. Las observaciones experimentales más importantes se sintetizan en los párrafos siguientes.

Tabla 3.2. Diferentes catalizadores ensayados para la formación de amoniaco a partir de óxido nítrico. Adaptada de Shelef y Gandhi (1972a, 1972b, 1974).

Tipo	Catalizador	Composición	Área superficial (m^2 / g)
Óxidos Metálicos	Cobre-Cromita	*Cu* 6 %, *Cr* 6 %, soporte alúmina	97
	Oxido de Cobre	*Cu* 10 %, Soporte 1: alúmina Soporte 2: 95 % Al_2O_3 y 5 % SiO_2	202
	Oxido de Níquel	*Ni* 10 %, soporte $Al_2O_3 – SiO_2$	212
	Oxido de Hierro	*Fe* 10%, soporte $Al_2O_3 – SiO_2$	206
Metales nobles	Platino	*Pt*, 100 %	----
	Paladio	*Pd* 1 %, soporte: alúmina	202
	Rutenio (pellets)	*Ru* 0.5 %, soporte: alúmina	98
	Rutenio (pellets)	*Ru* 0.2%, soporte: alúmina	137
	Rutenio (monolítico)	*Ru* 0.2%, soporte: Corning Whascoat: alúmina 10%	10
	Osmio	*Os* 0.2 %, soporte: alúmina	137
Aleaciones	Rutenio-Platino	*Ru* 0.2%, *Pt* 0.1%, soporte alúmina	----
	Cobre-Níquel-Rutenio	*Cu* 3.7%, *Ni* 6.3%, *Ru* 0.01% Soporte: alúmina	200
	Cobre-Cromo-Rutenio	*Cu* 6%, *Cr* 6%, *Ru* 0.02% soporte: alúmina	97

Efecto de la temperatura

Se estudió la formación de NH_3 como función de la temperatura en corrientes con concentraciones de *NO* entre 1000-1200 ppm y 1.4% de H_2, en un rango de temperatura de 100-750 ºC. En todos los catalizadores estudiados la cantidad de NH_3 producido pasa por un máximo a medida que aumenta la temperatura, siendo la posición de ese máximo característica de cada catalizador. En general, la formación de NH_3 como función de la temperatura fue similar para todos los catalizadores de óxidos metálicos estudiados. La cantidad formada aumenta, pasa por un máximo y luego disminuye a medida que la temperatura aumenta (lo cual parece corresponder con una inestabilidad termodinámica del amoniaco a altas temperaturas, tal como se estableció en el análisis termodinámico). Para cada catalizador existe un intervalo de temperaturas en el que más del 50% del *NO* es convertido a NH_3 (e.j. 270-740 ºC para cobre-cromita).

En el caso de los metales nobles, se observa que existe una baja formación de amoniaco con el catalizador de *Ru*. El platino y el paladio se comportan de modo similar y forman grandes cantidades de amoniaco sobre un amplio rango de temperaturas (100-800 ºC). En el caso del catalizador de osmio, la actividad no empieza sino hasta que se han alcanzado temperaturas mayores que para los otros metales y su tendencia a formar amoniaco está entre la del *Ru* y la de *Pt-Pd*.

Al inyectar en el alimento 1.4% de *CO* se notó que para alcanzar 90% de conversión total del *NO*, se requiere para cada catalizador una temperatura diferente a la necesaria en ausencia de *CO*, la cual se desplaza hacia valores más altos, tal como puede notarse en la Tabla 3.3. El orden de la actividad catalítica es entonces:

Tabla 3.3. Grado de formación de amoniaco (ppm) en los sistemas *NO-H_2* y *NO-H_2-CO* a temperatura constante. Adaptada de Shelef y Gandhi (1972a).

		***NO* (500 ppm)**		***NO* (2000 ppm)**		***NO* (3500 ppm)**	
Catalizador	T(ºC)	*NO-H_2*	*NO-H_2-CO*	*NO-H_2*	*NO-H_2-CO*	*NO-H_2*	*NO-H_2-CO*
Cobre-Cromo	305	440	462	860	1240	770	1500
Oxido de cobre	305	455	455	910	925	810	1450
Oxido de niquel	393	440	480	740	790	550	550
Oxido de hierro	380	145	190	70	295	30	285
Oxido de hierro	496	400	410	1120	1260	710	1660

Composición de alimentación: *H_2* 1.4%, *CO* 1.4%.

Cobre-cromita = óxido de cobre >> oxido de níquel > oxido de hierro

El orden de los catalizadores según su habilidad para alcanzar el equilibrio entre el *NH_3* y *H_2-N_2* es:

Óxido de níquel > oxido de cobre > oxido de hierro > cobre-cromita

El efecto de de la temperatura sobre la formación de *NH_3* con los catalizadores de metales nobles fue semejante al observado con los catalizadores de óxidos metálicos. En el sistema *NO-H_2* empleando metales nobles, la actividad catalítica (para alcanzar 90% de conversión de *NO*) disminuye en el orden:

Pd > Ru > Pt > Os.

Efecto de la concentración inicial de *NO*

El efecto de la concentración inicial de *NO* se estudió a niveles de 250, 500, 1000, 2000 y 4000 ppm. A bajas concentraciones de *NO* se observó una conversión casi completa a *NH_3*. La fracción de *NO* convertido a *NH_3* aumenta al disminuir la concentración de *NO*, lo cual puede explicarse suponiendo que, molecularmente, la formación de *NH_3* sólo requiere de la participación de una molécula de *NO* en un posible paso controlante en la superficie del catalizador, mientras que en la reducción a *N_2* son necesarias dos moléculas de *NO*. Así que si la velocidad de formación de *NH_3* es una función lineal de la concentración superficial de *NO* y la velocidad de formación de *N_2* es una función cuadrática, una disminución en la concentración superficial disminuirá más la velocidad de reducción a nitrógeno que a amoniaco (véase la siguiente sección sobre el estudio cinético del sistema). La concentración superficial de *NO* disminuirá con el aumento de la temperatura y con las bajas concentraciones de *NO* a la entrada.

En el caso de los metales nobles el efecto de la concentración inicial de *NO* es análogo al caso de los óxidos metálicos para el rutenio, pero completamente diferente para el platino. La cantidad de *NH_3* formado aumenta en este último continuamente con la concentración de *NO* (70-80% de *NO* convertido a *NH_3* a todas las concentraciones), mientras que al introducir *CO* disminuyen estas conversiones a 60-70% a todas las concentraciones. El paladio semeja el comportamiento del platino, y el osmio al del rutenio.

Efecto de la presencia de *CO*

La presencia de *CO* ocasiona un aumento en la formación de NH_3. Se ha observado que la reducción de *NO* con H_2 es preferencial sobre la reducción con *CO*, incluso cuando el H_2 se encuentra en menores cantidades que el *CO*, el cual se encuentra en gran proporción en los gases de combustión. Por tal motivo se exploró la formación de NH_3 en presencia de *CO*. Con la excepción del óxido de hierro (para los catalizadores de óxidos metálicos), la actividad global en los sistemas *NO-*H_2 y *NO-CO* no difiere de forma marcada. La presencia simultánea de *CO* y H_2 tiende a aumentar la actividad en la formación de NH_3 levemente, siendo el efecto más marcado en algunos catalizadores, en especial el de óxido de hierro.

El efecto promocional del *CO* puede entenderse como una consecuencia de la reducción de la densidad superficial del *NO*, lo cual es cierto si tanto el *CO* como el *NO* quimisorben y compiten por los mismos sitios activos (Shelef y Gandhi, 1972a). Esto es razonable, pues se sabe de las semejanzas entre ambas moléculas. Para los metales nobles se observó que sobre *Pt* y *Pd* la formación de NH_3 disminuye en presencia de *CO*, mientras que sobre *Ru* aumenta, tal como se observa en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Temperaturas (ºC) necesarias para alcanzar 90% de conversión de *NO* en los sistemas *NO-*H_2,, *NO-*H_2*-CO* y *NO-CO*. Adaptada de Shelef y Gandhi (1972b).

Catalizador	*NO-*H_2	*NO-*H_2*-CO*	*NO-CO*
Pt	280	390	480
Pd	<143	240	330
Ru	215	215	240
Os	485	435	525

Composición del alimento: *NO* 1000 ppm, H_2 1.4 %, *CO* 1.4 %.

La presencia de *CO* causa un considerable envenenamiento reversible del *Pt* y *Pd* pero no del *Ru* ni del *Os*. Taylor y Klimisch (1973) han mostrado que sobre *Pd* y *Pt* a bajas temperaturas se forman grandes cantidades de N_2O en el sistema *NO-*H_2, y ambos catalizadores se envenenan e inhiben por la presencia de *CO*, promoviéndose la formación de NH_3.

Efecto de la velocidad espacial

De las consideraciones termodinámicas se vio que el NH_3 es inestable en el rango de temperatura donde la selectividad a N_2 aumenta (altas temperaturas). Esto podría indicar que la formación de N_2 procede a altas temperaturas con amoniaco como intermediario gaseoso, lo cual puede verificarse estudiando el efecto de cambiar la velocidad espacial sobre la selectividad, lo cual se hizo en un rango de 5000 a 40000 h^{-1} (Shelef y Gandhi, 1972a). Los cambios observados fueron muy pequeños, notándose leves reducciones en la selectividad a N_2 y en la descomposición del NH_3 a medida que aumenta la velocidad espacial. Esto permite concluir que sobre los catalizadores de óxidos metálicos la

formación de N_2 por reducción del NO con H_2 a alta temperatura no procede con NH_3 gaseoso como intermediario.

Para los metales nobles el efecto de la variación de la velocidad espacial sugiere que en el caso del *Ru*, la reducción a N_2 procede mediante NH_3 como intermediario. Es bien conocida la habilidad del *Ru* comparado con otros metales nobles para descomponer amoniaco (Taylor y Klimisch, 1973). El *Ru* también tiene gran actividad en reacciones de hidrogenación del *CO* (formando cantidades de CH_4 importantes). Se observó que la hidrogenación de *CO* sobre este metal es sensitiva a la estructura, es decir, depende del tamaño de partícula.

Efecto de la presencia de O_2

La presencia de oxígeno tiene un efecto grande sobre la actividad de los catalizadores y la posición del máximo de formación de NH_3, desplazándolo a mayores temperaturas (reduciendo la actividad). Resulta de interés explorar el efecto de la adición de O_2 en la formación de NH_3 ya que la cantidad de éste en los gases de emisión varía de acuerdo con las características de la combustión (en especial en fuentes móviles) y, en general, la presencia de O_2 tiende a elevar el estado de oxidación promedio de la superficie de los catalizadores de óxidos metálicos. Añadiendo 0.25-0.27% de O_2, se observó que la presencia de O_2 desplaza de forma sustancial la posición del máximo de formación de amoniaco unos 300 ºC por encima del valor observado en ausencia de oxígeno. Esto se debe a que el H_2 debe ahora reaccionar simultáneamente con el O_2 y el NO (incluso con el CO). En el caso de los catalizadores de metales nobles se observó que si se usa un exceso de H_2, pequeñas cantidades de O_2 no tienen efecto sobre el desempeño catalítico.

Influencia de reacciones laterales

Como reacciones laterales posibles se identificó: la hidrogenación de *CO* para formar metano y agua, la cual es favorable por debajo de los 900 K, pero es poco importante si existe presencia de agua en exceso. La reacción de formación de *HCN* puede considerarse despreciable, ya que las cantidades detectadas son insignificantes. Por otro lado, dos reacciones fueron estudiadas con especial interés por Shelef y Gandhi (1974): la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS) y la reacción de reformado con vapor. En esta ultima parte del estudio, se analizó la formación de NH_3 cuando las principales fuentes de H_2 eran: (a) hidrógeno formado en la superficie del catalizador por la ocurrencia simultánea de la reacción WGS, (b) hidrógeno presente en las moléculas de hidrocarburos, (c) hidrógeno formado en la superficie del catalizador por la ocurrencia simultánea de reacciones de reformado con vapor de hidrocarburos.

La formación de NH_3 en la reducción de NO con hidrocarburos (*HC*) saturados (parafinas) es mínima o nula sobre una gran variedad de catalizadores en condiciones secas. La adición de vapor de agua a los sistemas *NO-HC* aumenta la formación de NH_3 sobre catalizadores que además de ser activos para la reducción de *NO*, sean buenos catalizadores de la reacción de reformado con vapor. Sin embargo, incluso en el caso de que exista presencia de agua, la formación de amoniaco observada fue muy baja, debido a la baja saturación del catalizador con hidrógeno, por lo que se concluyó que los hidrocarburos

parafínicos pueden descartarse como fuente de hidrógeno para la formación de amoniaco. Otros estudios mostrarían que esta conclusión no es del todo justa y que es posible observar la formación de NH_3 cuando se emplea metano como agente reductor (Vartuli y Gonzales, 1973).

Se ha observado en diferentes estudios que, bajo condiciones reductoras severas en ciertos catalizadores, el *NO* puede reaccionar con propileno (y otras olefinas) para formar nitrilos, o reaccionar con metil-aromáticos para formar nitrilos aromáticos. Al emplear olefinas, Shelef y Gandhi observaron que se forma una cierta cantidad de NH_3, y que la adición de H_2O no aumenta dicha cantidad. Esto ocurre a temperaturas más altas que las necesarias en el sistema *NO*-H_2.

Todos los catalizadores empleados para la reducción de *NO* son activos en alguna medida en la reacción de WGS ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) (Shelef y Gandhi, 1974). Es posible entonces que, dependiendo de la actividad de un catalizador dado en las reacciones de reformado de hidrocarburos no convertidos en el proceso de combustión, el grado de formación de NH_3 en la reducción de *NO* con hidrocarburos esté influenciada en mayor o menor grado por la presencia de agua. Se observó que el catalizador de *Ru* y el de *Cu-Ni-Ru* presentan buena actividad para WGS, mientras que los demás no. Finalmente, se pudo establecer que en la formación de NH_3, el hidrógeno formado sobre la superficie del catalizador por la reacción de WGS (adsorbido atómicamente previo a su desorción molecular) es más activo que el hidrógeno molecular (el cual debe adsorberse y disociarse para reaccionar).

Otras investigaciones

Vartuli y Gonzales (1973) estudiaron la reducción catalítica de *NO* usando CH_4 sobre un catalizador de platino (2%) soportado sobre sílica. A 350 ºC, el NH_3 fue el producto principal mientras que a 250 ºC, el N_2 fue predominante. Ambos productos aumentan su velocidad de formación al aumentar la concentración de *NO*. Se concluyó que la quimisorción disociativa del H_2 sobre el catalizador promueve la formación de NH_3. El punto máximo en la formación de NH_3 se presenta a una temperatura entre 400-500 ºC. Se observó que la formación de NH_3 se favorece a altas temperaturas a expensas de una disminución del N_2 producido. La presencia de agua también favorece la formación de NH_3.. El aumento en la velocidad de formación de NH_3 con la temperatura es evidencia de que la quimisorción disociativa de CH_4 es necesaria para la formación de amoniaco.

No todas las investigaciones de reducción con CH_4 han detectado la formación de NH_3, en particular cuando se usan catalizadores de óxidos metálicos. Vartuli y Gonzales observaron que el amoniaco formado no se descomponía al reaccionar con el *NO* (tal como han observado otros investigadores), lo cual puede tener su origen en la baja actividad catalítica del platino en la reacción de reducción con NH_3, cuando existe presencia de CH_4.

Kobylinski y Taylor (1970) determinaron que la reducción de *NO* con *CO* es mucho más rápida que la reducción con H_2 en catalizadores soportados de óxido de cromo y óxido de hierro, lo cual puede deberse a un efecto inhibitorio por la presencia de agua (producto en el sistema *NO*-H_2). La reacción *NO-CO* es muy interesante ya que el *CO* está presente

en los gases de combustión y el H_2 puede formarse in situ por la reacción de WGS. Según estos investigadores, los catalizadores más activos en la reacción *NO-CO* son, en orden decreciente, *Fe > Cu > Cr* (lo que explica la utilización de un catalizador de hierro en el proceso convencional de síntesis de amoníaco). La reacción de WGS ocurre más rápidamente sobre el óxido de hierro que sobre el de cromo, ya que en el primero se observa mayor formación de NH_3 cuando hay presencia de agua. La distribución de los productos obtenidos puede apreciarse en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Distribución de productos para la reducción de *NO* con mezcla de CO-H_2 sobre Cr_2O_3 y Fe_2O_3 soportados en alúmina. Adaptada de Kobylinski y Taylor (1970).

Catalizador	NO	NH_3	N_2	CO_2	CO
Cr_2O_3	0.08	0.01	0.61	0.61	1.87
Fe_2O_3	0.07	0.60	0.28	0.02	2.47

Composición de entrada: 1.25% *NO*, 2.5% *CO*, 3.0% H_2 en argón. T = 510 ºC, P = 1 atm, 15000 GHSV. El contenido de H_2O y H_2 no fue medido.

Taylor y Klimisch (1973) confirmaron la alta selectividad del catalizador de rutenio soportado hacia la reducción de *NO* a N_2 y no a NH_3, estableciendo que esto se debe a que la reacción de WGS no ocurre de forma apreciable en este catalizador. Los experimentos confirman que la formación y descomposición de NH_3 no es una ruta factible para la reacción de *NO* a N_2 sobre rutenio. Se comprobó que la presencia de *CO* tiende a favorecer la formación de NH_3. Este trabajo estableció que es posible convertir cerca de la mitad del *NO* a NH_3 sobre rutenio a una alta concentración de *CO* (1.5%). Debido a que el catalizador de rutenio en estado "reducido" no promueve la reacción de WGS, la formación de NH_3 deberá explicarse, tal como lo sugieren sus estudios de infrarrojo, a través de un intermediario de isocianato (*-NCO*), cuando las temperaturas son menores a 425ºC.

Según lo expuesto anteriormente en lo tocante a los aspectos catalíticos de la formación de amoniaco partir de *NO*, pueden delinearse las siguientes conclusiones importantes de los estudios bibliográficos revisados:

- El NH_3 puede formarse de la interacción espontánea de *NO* e H_2 y puede persistir incluso a temperaturas donde es inestable termodinámicamente, si no hay un mecanismo que provea su rápida descomposición.
- La formación de amoniaco a partir de óxido nítrico puede ser catalizada tanto por óxidos metálicos, metales nobles y aleaciones metálicas. Para aplicaciones en fuentes fijas, donde la cantidad de catalizador necesaria será especialmente grande, la opción más viable desde el punto de vista económico es la utilización de óxidos metálicos. En particular, el catalizador de cobre-cromo resulta el más atractivo por su elevada actividad en la formación de amoniaco, adicionalmente es el único que presenta reportado un estudio cinético del proceso (Ayen y Peters, 1962).
- Ocurre un descenso inicial en la selectividad hacia nitrógeno no-fijo (N_2 + N_2O) al aumentar la temperatura desde valores bajos. Adicionalmente, ocurre un incremento monótono de la selectividad con la concentración de entrada de *NO*. Estos dos hechos son consistentes con un modelo mecanístico de reacción en el cual la velocidad de

formación del amoniaco es una función lineal de la concentración superficial y la velocidad de formación de nitrógeno depende del cuadrado de esa concentración.

- Las bajas temperaturas favorecen altos niveles de amoniaco. También a bajas temperaturas la reacción de WGS esta favorecida para formar hidrógeno adicional sobre la superficie del catalizador (dado que exista presencia inicial de *CO* y H_2O), favoreciendo la formación de amoniaco.
- El catalizador de *Ru* es el más selectivo para la formación de N_2, es decir, menos selectivo para la reducción a NH_3. El paladio y el platino presentan la mayor formación de NH_3 mientras que el osmio tiene una tendencia intermedia. El *Ru* presenta una muy buena actividad, la ventaja de ser compatible con soportes monolíticos y una buena resistencia al envenenamiento con O_2.
- El hidrógeno de los hidrocarburos puede considerarse como una fuente menor de formación de NH_3 en corrientes que contienen *CO,* H_2O, H_2 e hidrocarburos, tales como los gases de combustión. La razón para este comportamiento es la baja saturación de la superficie del catalizador por el hidrógeno obtenido del reformado del hidrocarburo bajo condiciones secas y la lentitud del reformado con vapor comparado con la rapidez de la reacción de WGS.
- Un catalizador que maximice la quimisorción disociativa de cualquier hidrocarburo presente será una buena opción para formar NH_3.

3.2.3.2 Nueva evidencia experimental

En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de diversos tipos de catalizadores para el control de emisiones gaseosas, debido principalmente a la implementación de regulaciones ambientales cada vez más estrictas tanto en el sector vehicular como en el industrial. Mientras la tecnología de la combustión homogénea siga siendo dominante para la generación de potencia, la necesidad de investigación en esta área de la catálisis ambiental tendrá un impulso cada vez más fuerte (Bell *et al.*, 1995). En el caso particular de la formación de amoniaco en los sistemas de reducción de NO_X, la presente investigación pudo establecer que en la literatura abierta existe apenas un número reducido de publicaciones recientes relacionadas con la posibilidad de obtener amoniaco in situ en los sistemas de reducción de NO_X.

Breen *et al.* (2002) han realizado un estudio sobre los catalizadores del grupo del platino (1% en peso de *Pt*) para la formación de NH_3 a partir de *NO* e H_2 a bajas temperaturas en ausencia y presencia de *CO*. Su interés se centra en la producción a bordo del amoniaco necesario para la reducción catalítica selectiva de NO_X en fuentes móviles. Para fuentes móviles, el llamado "concepto Toyota" consiste en almacenar el NO_X en el catalizador en condiciones pobres y luego regenerar la trampa de *NO* en un corto periodo de tiempo bajo condiciones ricas. Esta idea, conocida como "Almacenamiento y Reducción de NO_X" (NSR por sus siglas en ingles), ha recibido gran atención y es el fundamento de varias propuestas tecnológicas (Agar y Ruppel, 1988; Brilhac *et al*., 2002; Laurent *et al.*, 2003). Sin embrago, en Europa no se han podido implementar estas tecnologías debido a que las trampas de NO_X se envenenan con SO_X el diesel aun contiene altos niveles de azufre. Para motores diesel de trabajo pesado, existe interés por usar NH_3 para reducir los NO_X, produciendo el amoniaco a bordo mediante la hidrólisis de una solución de urea,

intentando con ello alcanzar la alta efectividad en la remoción de los contaminantes que el amoniaco ha permitido en fuentes fijas (Baik *et al.*,2006).

Se ha sugerido el uso de zeolitas como "trampas" de NH_3 para usarlo posteriormente en la reducción de NO_X a baja temperatura. Sin embargo, el uso de un almacenamiento de NH_3 en aplicaciones móviles no es ideal ya que se requiere reemplazar regularmente el reservorio. Consecuentemente, se ha propuesto la posibilidad de generar el amoniaco *in situ* a partir de los NO_X (Kinugasa *et al*., 2000). Para investigar si el NH_3 formado puede ser almacenado y usado para la subsiguiente reducción del *NO*, se seleccionó un catalizador de 1% Pt/CeO_2-ZrO_2, que se ha mostrado capaz de capturar NO_X a baja temperatura. Adicionalmente, este material también es capaz de producir el NH_3 en la reacción de *NO*-H_2 a temperaturas desde 100 ºC con un pico cerca de 200 ºC y presenta cierta tolerancia al envenenamiento con *CO*.

Pese a que el *CO* inhibe la formación de NH_3, se observa la formación de cantidades sustanciales con el catalizador de *Pt*. Al combinar el *Pt* con cerio-zirconio soportado (el cual se sabe almacena NO_X a baja temperatura) ha sido posible mostrar en experimentos transientes que el amoniaco puede formarse y almacenarse *in situ* en condiciones ricas y luego puede usarse para reducir los NO_X bajo condiciones de combustión pobre (exceso de O_2). La adición de *CO* tiene un efecto significativo sobre la habilidad del *Pt* para producir NH_3, aunque la cantidad sigue siendo sustancial (el trabajo no reporta datos puntuales).

Nuevos tipos de materiales con aplicaciones catalíticas han venido siendo desarrollados en años recientes. Merecen especial atención los catalizadores multifuncionales que acoplan las funciones de sorción reactiva y catálisis, particularmente útiles en sistemas de tratamiento de gases de combustión, donde la concentración de los contaminantes es tan baja, que su concentación antes de la reacción aumentaría significativamente la velocidad de eliminación (Gómez-García *et al.,* 2005a). Tales catalizadores han sido desarrollados para la reducción de NO_X con diferentes agentes reductores (Gómez-García *et al*., 2005b).

Gómez-García *et al.* (2007a) estudiaron un catalizador multifuncional para la reducción de NO_X con H_2, *CO* y/o CH_4 en presencia de O_2 en exceso. El catalizador desarrollado incluye un heteropoliácido ($H_3PW_{12}O_{40}{\cdot}6H_2O$ denominado HPW) y un metal noble (*Pt*, *Pd*, *Rh*) depositados sobre un óxido mixto de cerio-zirconio, el cual funciona según el concepto de almacenamiento y reducción de NO_X (NSR por sus siglas en ingles). Se encontró que en este catalizador la ocurrencia de la reacción de WGS como fuente de hidrógeno es más importante que la de reformado con vapor. La adición del metal noble no tiene influencia en la capacidad de almacenamiento de NO_X del heteropoliácido pero permite la formación de un nuevo sitio catalítico que favorece la reducción del *NO*, adicionalmente, la dispersión del HPW-*Pt* en un soporte mejora la actividad catalítica hacia la reducción de NO_X.

En otra publicación relacionada con la misma investigación (Gómez-García *et al*., 2007b), se mostró que la presencia del metal aumenta la eficiencia del almacenamiento en HPW de NO_X en el orden $Rh > Pd > Pt$. Se pudo identificar la formación de NH_3, al emplear como agente reductor la mezcla CO / H_2, debido a la aparición de un fenómeno de desactivación que reducía la capacidad de almacenamiento de HPW-*Pd*. Esta desactivación se relaciona con una diferencia significativa entre el NO_X almacenado y desorbido,

indicando la formación de otros compuestos de nitrógeno durante la fase de reducción. Así pues, el amoníaco puede reaccionar con el H^+ de la estructura del HPW. Esta reacción puede representarse por la siguiente ecuación:

$$H_3PW_{12}O_{40} + yNH_3 \rightarrow \left(NH_4\right)_y H_{3-y}PW_{12}O_{40} \tag{3.10}$$

Análisis de XRD de diferentes muestras del catalizador confirman la formación de este compuesto. Es necesario pensar en la posibilidad de regenerar esta estructura, lo cual se hace posible usando una mezcla rica en combustible (hidrocarburo), aunque, según se reporta, el proceso es muy lento.

3.2.4 Análisis de datos cinéticos y ley de velocidad

Según nuestro conocimiento, son escasos los estudios cinéticos dedicados a la formación de amoniaco a partir de óxidos de nitrógeno; sólo el estudio de Ayen y Peters (1962) presenta un estudio experimental de la cinética de la reducción de *NO* a N_2 y NH_3. La presente sección se apoya en los datos experimentales presentados en ese trabajo. El propósito fundamental consiste en la correlación de una ley de velocidad para las siguientes reacciones químicas:

$$NO + \frac{5}{2}H_2 \Leftrightarrow NH_3 + H_2O \tag{3.1}$$

$$NO + H_2 \Leftrightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O \tag{3.2}$$

El objetivo original del proyecto de Ayen y Peters era estudiar solamente la reducción a N_2 con H_2. Pronto se hizo evidente que la reducción a NH_3 era también apreciable y no podía despreciarse. El grado de formación de otros compuestos como N_2O, HNO_3, hidracina y otros posibles productos de reducción se asumió despreciable.

En el trabajo de Ayen y Peters (1962) se llevaron a cabo una serie de ensayos experimentales en un reactor diferencial. Las propiedades reportadas del catalizador usado son las siguientes (nótese que la composición de este catalizador es semejante al catalizador de cobre-cromita estudiado por Shelef y Gandhi, Tabla 3.2):

- Composición química nominal de 10% cobre, 29% zinc y 31% cromo.
- Constituyente mayoritario, según lo indicado por difracción de rayos *X*, es o bien $ZnCr_2O$ ó $xZnO*yCr_2O_3$, con la presencia de CuO, ZnO, Cr_2O_3.
- Área superficial de 40 m^2 / g
- Volumen de poro de 0.14 cm^3 / g a 800 $\mathring{A}$ y 0.05 cm^3 / g a 140 $\mathring{A}$.

Las principales características del procedimiento experimental empleado por estos investigadores se enlistan a continuación:

- Los componentes del gas de alimento fueron N_2, H_2 y NO, acompañados ocasionalmente por *He* como balance.
- La corriente alimentada sólo contenía el producto N_2, por lo que el efecto de las reacciones inversas y el grado de adsorción de los productos no pudo estudiarse (esto se apoya en los grandes valores negativos de ΔG_{rxn} para ambas reacciones).
- Se empleó un desoxigenador y deshumidificador antes del reactor para eliminar cualquier rastro de O_2 y H_2O presentes en la corriente de alimento.
- El catalizador fue pulverizado a 14-20 mallas/in para eliminar los efectos difusionales.
- La cantidad total formada de H_2O y NH_3 se determinó midiendo el aumento de peso de un tubo en U lleno con $Mg(ClO_4)_2$, puesto a la salida del reactor. Después de 10 minutos, el contenido del tubo fue disuelto en agua y titulado con 0.02 N *HCl* para determinar la cantidad de NH_3 formado.
- Las presiones parciales de NO y H_2 se variaron entre 0.005 y 0.05 atm. Se operó a presión total atmosférica.
- La velocidad de flujo total se mantuvo constante a 2000 cm^3 / min para todas las corridas así: 1800 cm^3 / min (N_2), 10-100 cm^3 / min (NO), 10-100 cm^3 / min (H_2), *He* balance. Se realizaron ensayos a tres temperaturas: 375, 400 y 425 ºC.
- Se realizaron varias corridas para determinar el efecto de la presión parcial de N_2 sobre la velocidad de reacción, encontrándose que ésta era despreciable, por lo que en las otras corridas se mantuvo el flujo total constante variando el flujo de N_2. Esto indica que el N_2 no se adsorbe apreciablemente sobre el catalizador y por lo tanto los términos de adsorción de N_2 fueron omitidos de las ecuaciones de velocidad.

La Tabla 3.6 presenta los datos experimentales obtenidos por Ayen y Peters (1962). Como ya se dijo, los experimentos fueron realizados en un reactor diferencial. Es conocido que la medición de velocidades de reacción en este tipo de reactor implica la hipótesis de ausencia de gradientes de concentración en el lecho (mezcla completa), baja conversión (X < 5%) y ausencia de efectos difusionales. Debido a que la conversión total de NO medida para algunas de las corridas reportadas en la Tabla 3.6 es considerablemente alta, es cuestionable la utilización de la ecuación de balance del reactor diferencial para determinar las velocidades de reacción. Sin embargo, en el trabajo original Ayen y Peters emplearon el conjunto completo de datos reportados. Esto, junto con la utilización en el trabajo original de ciertos datos experimentales en los procedimientos de ajuste que no se reportan en la Tabla 3.6, conllevan a la detección de inconsistencias en los resultados presentados en su publicación y a la imposibilidad de reproducirlos completamente. La principal inconsistencia detectada es que los coeficientes cinéticos y las constantes de adsorción estimadas no obedecen la ley de Arrhenius.

En el trabajo original de Ayen y Peters los datos experimentales fueron correlacionados con ecuaciones de velocidad de reacción derivadas con el método de Lagmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). A partir de la observación de la variación de la velocidad de reducción a nitrógeno (R_1 en la Tabla 3.6), ellos concluyeron que los datos sugieren que la reacción superficial entre el H_2 y el NO es la etapa controlante de la velocidad. De esta forma se propusieron tres mecanismos de reacción diferentes a partir de los cuales se derivó la correspondiente ley de velocidad, la cual fue contrastada con los datos experimentales para determinar su grado de ajuste.

Tabla 3.6. Datos experimentales de velocidad de reacción para la reducción a nitrógeno (R_1) y reducción a amoniaco (R_2), según Ayen y Peters (1962).

Temperatura (ºC)	Corrida	Presiones parciales (atm)		Velocidades de reacción (moles / min * g-cat)		Conversión Total de NO (%)
		P_{NO}	P_{H_2}	R_1*10^5	R_2*10^5	X_{NO}
	1	0.0500	0.00922	1.60	1.35	1.96
	2	0.0500	0.0136	2.56	1.05	2.36
	3	0.0500	0.0197	3.27	1.36	2.99
	4	0.0500	0.0280	3.64	1.69	3.54
	5	0.0500	0.0291	3.48	1.89	3.41
375	6	0.0500	0.0389	4.46	2.23	4.23
	7	0.0500	0.0485	4.75	2.78	4.78
	8	0.00918	0.0500	1.47	3.38	14.0 (*)
	9	0.0184	0.0500	2.48	3.33	9.15 (*)
	10	0.0298	0.0500	3.45	3.18	6.24
	11	0.0378	0.0500	4.06	2.99	5.40
	12	0.0491	0.0500	4.75	3.00	4.30
	1	0.0500	0.00659	2.52	1.16	0.59
	2	0.0500	0.0113	4.21	1.86	1.05
	3	0.0500	0.0228	5.41	3.10	1.44
	4	0.0500	0.0311	6.61	4.14	1.76
	5	0.0500	0.0402	6.86	5.16	1.91
400	6	0.0500	0.0500	8.79	6.58	2.57
	7	0.00696	0.0500	----	8.72	13.4 (*)
	8	0.0100	0.0500	3.64	8.22	8.83 (*)
	9	0.0153	0.0500	4.77	8.35	6.05
	10	0.0270	0.0500	6.61	7.40	4.06
	11	0.0361	0.0500	7.94	6.93	3.20
	12	0.0432	0.0500	7.82	6.79	2.70
	1	0.0500	0.00474	5.02	1.76	2.62
	2	0.0500	0.0136	7.23	4.14	4.17
	3	0.0500	0.0290	11.35	7.66	6.84
	4	0.0500	0.0400	13.0	9.71	8.19
425	5	0.0500	0.0500	13.91	11.40	8.53
	6	0.0166	0.0500	7.73	----	19.4 (*)
	7	0.0269	0.0500	9.29	12.67	13.3
	8	0.0302	0.0500	9.75	12.41	12.3
	9	0.0387	0.0500	11.89	11.53	10.4

(*) Las conversiones señaladas con asterisco corresponden a corridas que han sido eliminadas del análisis de datos debido a que su alto valor hace cuestionable la hipótesis de reactor en condiciones de operación diferencial.

Así, se determinó que la ley de velocidad que "mejor" ajusta los datos de reducción a nitrógeno corresponde a un mecanismo de doble sitio en el cual una molécula de *NO* adsorbida reacciona con una molécula de H_2 adyacente adsorbida (el trabajo original no presenta los valores estadísticos del ajuste). La ecuación cinética correspondiente es:

$$R_1 = \frac{k_1 K_{H_2} K_{NO} P_{H_2} P_{NO}}{\left(1 + K_{NO} P_{NO} + K_{H_2} P_{H_2}\right)^2} \tag{3.11}$$

Según el análisis propuesto por Ayen y Peters para la reacción de reducción a amoniaco, los datos sugieren que ésta sigue un mecanismo completamente diferente que la

reacción de reducción a nitrógeno, y que la adsorción y/o la disociación del H_2 debe de ser el paso controlante. Basados en estas premisas, los autores propusieron cuatro diferentes mecanismos con sus correspondientes ecuaciones de velocidad, las cuales fueron contrastadas con los datos experimentales. De los diferentes mecanismos propuestos, el "mejor" ajuste se obtuvo al suponer que la reacción procedía mediante la disociación de H_2 molecularmente adsorbido a H atómicamente adsorbido sobre un solo sitio. La ecuación cinética correspondiente es:

$$R_2 = \frac{k_2 K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{NO} P_{NO} + K_{H_2} P_{H_2}} \tag{3.12}$$

Al realizar el correspondiente análisis de regresión lineal se encontró que el coeficiente cinético y las constantes de adsorción mostraban una dependencia irregular con la temperatura, prohibiendo la estimación de la energía aparente de activación y de los calores de adsorción, razón por la cual no se reportan en el trabajo original expresiones para la evaluación de estos parámetros cinéticos. Sin embargo, los autores terminan concluyendo que los resultados obtenidos sugieren que la adsorción disociativa del H_2 es el paso controlante más probable.

Basándose en lo propuesto por Ayen y Peters, en este trabajo se sugiere modificar la ley de velocidad propuesta haciendo uso de las reglas heurísticas para síntesis de expresiones de velocidad de reacción propuestas por Froment y Bischoff (1990) y Fogler (2006). De esta forma se pretende determinar (para cada reacción) los parámetros cinéticos de la siguiente expresión de velocidad de reacción semiempírica que ajusten satisfactoriamente los datos experimentales:

$$R_i = \frac{k_i P_{H_2}{}^a P_{NO}{}^b}{\left(1 + \left(K_{H_2} P_{H_2}\right)^c + \left(K_{NO} P_{NO}\right)^d\right)^n} \tag{3.13}$$

Por último y debido a las dificultades encontradas en la realización de este análisis, se propone un modelo completamente empírico de la forma simple:

$$R_i = k_i P_{NO}{}^{\alpha} P_{H_2}{}^{\beta} \tag{3.14}$$

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se han propuesto una serie de alternativas para la correlación de los datos cinéticos a un modelo de velocidad de reacción. La naturaleza de los datos es tal que los procedimientos básicos de ajuste de datos derivan en inconsistencias como las ya mencionadas. A continuación se enlistan las diferentes metodologías ensayadas aquí para el análisis de los datos cinéticos:

1. Análisis de regresión lineal univariable para determinar tres parámetros cinéticos de un modelo de velocidad tipo LHHW (metodología empleada por Ayen y Peters en su trabajo).
2. Análisis de regresión lineal univarible para determinar los parámetros cinéticos de un modelo semiempírico tipo LHHW.
3. Análisis de regresión lineal multivariable para tres parámetros de un modelo empírico de velocidad de reacción.
4. Análisis de regresión no-lineal multivariable para determinar los parámetros cinéticos de un modelo de velocidad tipo LHHW.

Las metodologías (1) y (2) sacan provecho de la forma en la fueron recolectados los datos experimentales, variando una presión parcial a la vez. Sin embrago, los resultados obtenidos mediante su aplicación mostraron que, pese a que las correlaciones lineales son estadísticamente aceptables, los valores de los parámetros cinéticos obtenidos no obedecen la ley de Arrhenius (Ayen y Peters, 1962), lo cual se debe en parte a que el sistema de ecuaciones resultante para la determinación de los parámetros presenta grados de libertad negativos (3 parámetros en 4 ecuaciones), razón por la cual existen múltiples soluciones. Para las metodologías (3) y (4) se ha empleado el software *MatLab*® para la implementación de los métodos numéricos correspondientes (Newton-Gauss y el método de búsqueda directa de simplex Nelder-Mead, Lagarias *et al*., 1998). En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos.

3.2.4.1 Regresión lineal multivariable

Al ajustar los datos de la Tabla 3.6 a la ecuación (3.14) mediante regresión lineal para mínimos cuadrados, se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Parámetros cinéticos ajustados mediante regresión lineal multivariable para el modelo $R_i = P_{NO}^{\alpha} PH_2^{\beta}$.

T (K)	Rxn 1			Rxn 2		
	k	α	β	k	α	β
648.15	0.0026	0.7219	0.5941	$0.0935*10^{-3}$	-0.1668	0.5814
673.15	0.0023	0.5160	0.5739	$0.4793*10^{-3}$	-0.1826	0.8529
698.15	0.0043	0.6884	0.4514	$0.8155*10^{-3}$	-0.1388	0.7924

Rxn 1 (reducción a nitrógeno), Rxn 2 (reducción a amoniaco). Presiones parciales (atm), Velocidad de reacción (mol / min*g-cat)

Los coeficientes cinéticos para la reducción a amoniaco se ajustan bastante bien a la ley de Arrhenius (coeficiente de correlación r = - 0.9652), mas no así los valores de k correspondientes a la reducción a nitrógeno (r = - 0.7374). Debe observarse que los órdenes de reacción varían con la temperatura. En la Tabla 3.8 se presentan los polinomios de correlación de estos parámetros con la temperatura. Debido a la naturaleza de este modelo, ninguno de los parámetros cinéticos es susceptible de interpretación física.

Tabla 3.8. Constantes para correlacionar los parámetros cinéticos k, α , β con la temperatura (K).

		$C_1T^2 + C_2T + C_3$		
		C_1	C_2	C_3
Rxn 1	k	$1.84*10^{-6}$	-0.002443	0.813173
	α	0.0003	- 0.41	138.1
	β	$- 8.2*10^{-5}$	0.11	– 34.6
Rxn 2	k	$3.97*10^{-8}$	$6.8*10^{-5}$	- 0.0272
	α	$4.8*10^{-5}$	- 0.064	21
	β	- 0.00027	0.36	- 122.34

3.2.4.2 Regresión no-lineal multivariable

Al ajustar los datos de la Tabla 3.6 a la Ecuación (3.13) mediante regresión no-lineal para mínimos cuadrados, se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 3.9. En el caso de la reducción a nitrógeno se fijaron como constantes los órdenes de reacción así: $a = 1$, $b = 1$, $c = 1$, $d = 1$, $n = 2$. En el caso de la reducción a amoniaco los valores son: $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $d = 1$, $n = 1$. En este caso ni los coeficientes cinéticos ni las constantes de adsorción determinadas (Tabla 3.9) obedecen la ley de Arrhenius, razón por la cual han sido ajustadas en función del la temperatura mediante un polinomio de segundo grado, cuyas constantes se muestran en la Tabla 3.10. Los intentos por correlacionar simultáneamente los 8 parámetros de la Ecuación (3.13) mediante esta técnica resultaron infructuosos.

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos ajustados mediante regresión no-lineal multivariable

T (K)	**Rxn 1**			**Rxn 2**		
	k	K_{NO}	K_{H2}	k	K_{NO}	K_{H2}
648.15	0.1266	13.1871	18.4877	0.001474	11.6973	20.5766
673.15	0.6243	35.8965	31.5124	0.002265	10.2041	4.9125
698.15	0.4861	13.9572	25.8463	0.005693	11.8748	18.8860

Rxn 1 (reducción a nitrógeno), Rxn 2 (reducción a amoniaco). Presiones parciales (atm), Velocidad de reacción (mol / min*g-cat)

Tabla 3.10. Constantes para correlacionar los parámetros cinéticos k, K_{NO} , K_{H2} con la temperatura (K).

		$C_1T^2 + C_2T + C_3$		
		k	K_{NO}	K_{H2}
Rxn 1	C_1	-0.00050872	-0.035719	-0.014953
	C_2	0.69207	48.104	20.278
	C_3	-234.73	-16159.8	-6843
Rxn 2	C_1	$2.1096*10^{-6}$	-0.002531	0.02371
	C_2	-0.0027558	-3.4041	-31.955
	C_3	0.90139	1154.7	10771.4

En la Figura 3.5 se presenta la variación de las velocidades de reacción en función de la presión parcial según lo predicen los modelos cinéticos propuestos. Los datos experimentales de la Tabla 3.6 se representan para comparación. Puede apreciarse que ambos modelos representan satisfactoriamente los datos experimentales y sus respectivos residuales (no presentados) son comparables. El modelo empírico (Ecuación 3.14) predice una velocidad infinita de reacción de reducción a amoniaco cuando la presión parcial del *NO* tiende a cero, lo cual no es físicamente realista. Por tal razón resulta preferible el modelo tipo LHHW (Ecuación 3.13), el cual predice una velocidad finita a tales condiciones. Sin embargo, dado que la velocidad de ésta reacción debe de tender a cero cuando la presión parcial del *NO* tienda a cero, los datos sugieren que el paso controlante de la velocidad (ó el mecanismo completo de reacción) deben de cambiar a concentraciones menores a las reportadas en la Tabla 3.6 (Ayen y Peters, 1962).

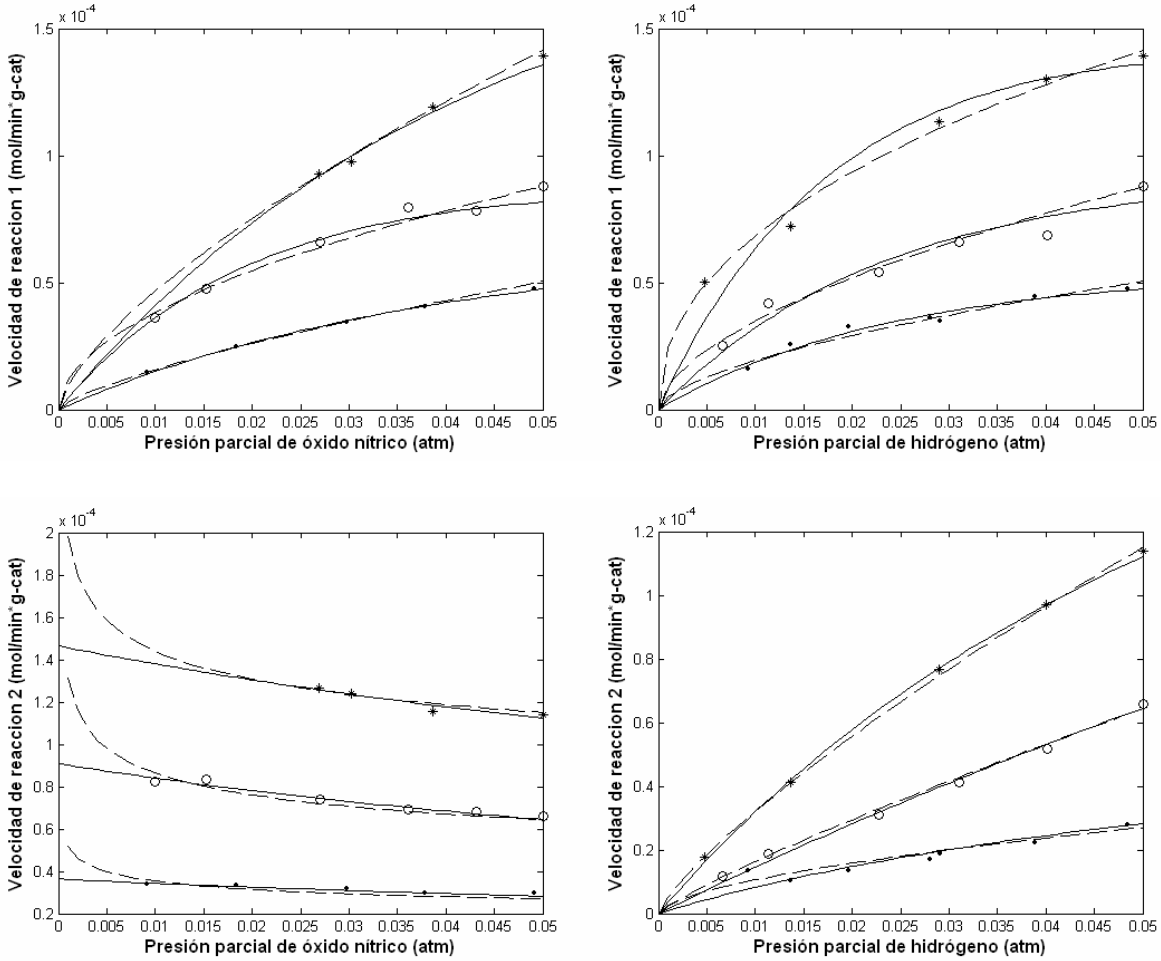


Figura 3.5. Variación de las velocidades de reducción a nitrógeno (1) y reducción a amoniaco (2). Datos experimentales según Ayen y Peters (1962): (·) 375 ºC, (°) 400 ºC, (*) 425 ºC. Predicción del modelo cinético: (-) modelo tipo LHHW Ecuaciones (3.13), (--) modelo empírico Ecuaciones (3.14), empleando los parámetros presentados en las tablas 3.7 y 3.9. Para cada grafica la presión parcial del otro componente permanece constante e igual a 0.05 atm

Aquí se opta por preferir los modelos tipo LHHW por su forma semiémpirica, aunque debe de tenerse en cuenta que deben de ser utilizados con prudencia para interpolación. La validez de las predicciones de las velocidades de reacción fuera del rango de temperatura (648.15-698.15 K) y presiones parciales (0.01-0.05 atm) con los cuales se obtuvieron (extrapolación) es completamente incierta. Finalmente, es posible que el hecho de que los coeficientes cinéticos y las constantes de adsorción no obedezcan la ley de Arrhenius se deba a un cambio en el mecanismo de reacción al aumentar la temperatura entre 400 y 425 ºC. Lamentablemente, dadas las limitaciones de los datos experimentales disponibles, no es posible obtener un modelo predictivo más satisfactorio y capaz de proveer algunas interpretaciones físicas sobre los mecanismos de reacción.

Pese a las severas limitaciones de aplicabilidad de las ecuaciones cinéticas obtenidas, se propone su uso para la simulación del proceso de formación *in situ* de amoniaco. Como una muestra de tal propósito, se presenta en la Figura 3.6 la simulación de la conversión total de *NO* y H_2, selectividad y rendimiento a NH_3 obtenidos en un reactor empacado ideal isotérmico, empleando el modelo cinético propuesto. Tanto la selectividad (definida como la relación de flujos molares de NH_3 a N_2) y el rendimiento (definido como la relación de flujos molares de NH_3 a *NO*) aumentan progresivamente a lo largo del reactor, debido a que, como se ha dicho antes, al disminuir la concentración de *NO*, la velocidad de la reducción a amoniaco se ve menos reducida que la velocidad de reducción a nitrógeno.

El objetivo central de correlacionar los datos cinéticos era contar con un modelo cinético susceptible de ser usado para simulación. Como nota de advertencia es necesario enfatizar que, tal como se muestra en el capítulo 4, el modelo ha de ser usado para predecir las velocidades de reacción en condiciones fuera del rango legitimo de su aplicabilidad. En particular, se usará para predecir las velocidades de los procesos de reducción a amoniaco y nitrógeno en una mezcla de gases de combustión e hidrógeno. Esto implica adoptar por hipótesis que el modelo cinético sigue siendo válido en tales condiciones, considerando que no se cuenta con datos experimentales más precisos y que el valor de los resultados que se obtengan debe interpretarse dentro del marco del diseño conceptual asistido por simulación.

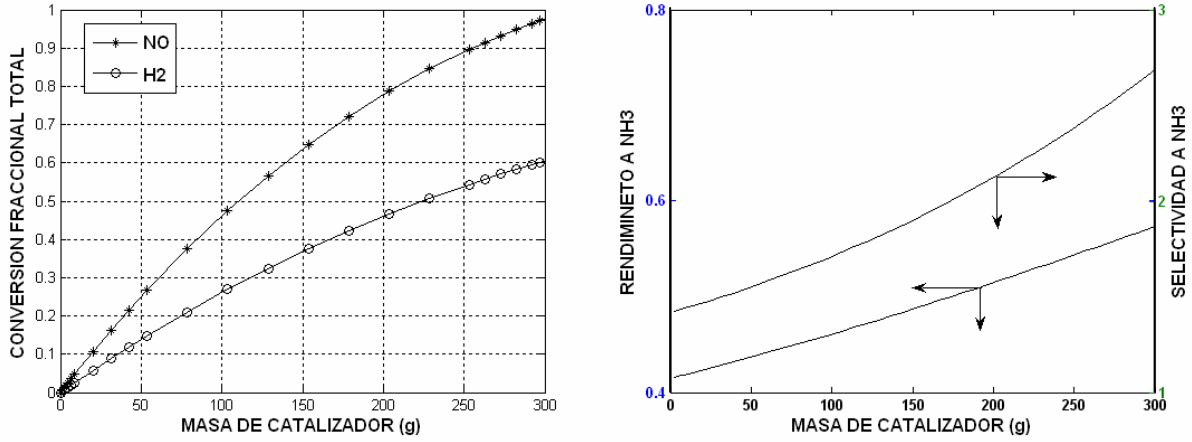


Figura 3.6. Simulación de la conversión total de *NO* y H_2, selectividad y rendimiento a NH_3 obtenidos en un reactor empacado ideal isotérmico, empleando el modelo cinético propuesto tipo LHHW. T = 390 ºC, P = 1 atm, F_T = 1 mol / min, composición inicial: Y_{NO} = 0.01, Y_{H_2} = 0.03, Y_{NH_3} = 0, Y_{N_2} = 0, Y_{H_2O} = balance.

3.3 Conclusiones

Se ha propuesto una ruta química para la obtención de amoniaco a partir de óxido nítrico e hidrógeno. Dentro del diseño conceptual de un nuevo proceso para la reducción catalítica selectiva de NO_X, esta propuesta apunta a la generación *in situ* del amoniaco requerido. La fuente del *NO* necesario serán los mismos gases de combustión, cuya corriente será subdividida para emplear parte de ella en la obtención del amoniaco requerido para la reducción del *NO* remanente. El hidrógeno necesario provendrá de un proceso de reformado con vapor de metano. Esto reducirá los riesgos asociados con el almacenamiento en planta del amoniaco y la expulsión a la atmósfera de las cantidades en exceso. La idea se enfoca en intensificar el grado de destrucción de los contaminantes atacando el rediseño del proceso por dos frentes: la reducción de la cantidad total de amoniaco requerido y el control del suministro de las cantidades necesarias.

El proceso de obtención de amoniaco propuesto consiste de dos reacciones principales competitivas: la reducción del *NO* a N_2 y a NH_3. El análisis termodinámico muestra que ambas reacciones son espontáneas e irreversibles en el rango de temperatura de interés (300 -1000 K). Dado que el equilibrio de descomposición del amoniaco está favorecido a altas temperaturas, resulta conveniente operar un rango intermedio (400-700 K). La principal consecuencia del estudio termodinámico es que pueden despreciarse en la cinética las velocidades de las reacciones inversas.

La interacción entre el *NO* y el H_2 catalizada por un sólido es un proceso complejo, que puede ser catalizado por diferentes óxidos metálicos, metales nobles y aleaciones. Es claro que los tres productos principales del proceso son N_2, NH_3 y H_2O. La presencia de otros productos secundarios puede despreciarse. Ninguno de los catalizadores estudiados se ha mostrado lo suficientemente selectivo hacia la formación de amoniaco y la reducción completa a nitrógeno debe de ser tenida en cuenta, lo cual parece contribuir al objetivo último de eliminación de los NO_X. Debido a consideraciones económicas, un óxido metálico es el tipo de catalizador más viable para el diseño del proceso. Según lo establecido en investigaciones previas, el óxido de cobre-cromo es la mejor opción debido a que, entre diferentes catalizadores de éste tipo, presenta la mayor actividad hacia la formación de amoniaco. La evidencia experimental revela que factores como la presencia de *CO* y O_2 tienen influencia sobre el desempeño del catalizador.

El estudio cinético del proceso revela que los únicos datos experimentales disponibles en la literatura abierta son insuficientes para un modelamiento completo y lo suficientemente confiable de las velocidades de reacción, que implique rangos de temperatura y concentración amplios, así como la posible influencia que tenga en la cinética del proceso la presencia de H_2O, *CO* y O_2. Se ha ajustado un modelo cinético tipo LHHW para las velocidades de reducción a nitrógeno y reducción a amoniaco sobre un catalizador de cobre-cromo-zinc. Pese a que los coeficientes cinéticos obtenidos no obedecen la ley de Arrhenius (y por tanto no son susceptibles de una interpretación física), el modelo se muestra estadísticamente significativo y susceptible de ser usado con propósitos de simulación. Su aplicación para predicciones de extrapolación y en condiciones de reacción diferentes a las experimentales implica adoptar por hipótesis que los efectos de estos cambios sobre la cinética pueden despreciarse.

Referencias

Agar, D.W.; Ruppel, W. Extended reactor concept for dynamic $DeNO_X$ design. *Chemical Engineering Science*, 1988, 43, 8, 2073-2078.

Ayen, R.J.; Peters, M.S. Catalytic reduction of nitric oxide. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design And Development*, 1962, 1, 3, 204-207.

Baik, J.H.; Yim, S.D.; Nam, I.; Mok, Y.S.; Lee, J.H.; Cho, B.K.; Oh, S.H. Modeling of monolith reactor washcoated with CuZSM5 catalyst for removing *NO* from diesel engine by urea. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, 5258-5267.

Bell, A.T.; Manzer, L.E.; Chen, N.Y.; Weekman, V.W.; Hegedus, L.L.; Pereira, C.J. Protecting the environment through catalysis. *Chemical Engineering Progress*, 1995, february, 26-34.

Breen, J.P.; Burch, R.; Lingaiah, N. An investigation of catalysts for the on board synthesis of NH_3. A possible route to low temperature NO_X reduction for lean-burn engines. *Catalysis Letters*, 2002, 79, 1-4, 171-174.

Brilhac, J.F.; Sultana, A.; Gilot, P.; Martens, J.A. Adsorption and pressure swing desorption of NO_X in *Na-Y* zeolite: experiments and modeling. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, 1136-1140.

Fogler, H.S. *Elements of chemical reaction engineering*. Fourth Edition. Prentice Hall. 2006.

Froment, G.F.; Bischoff, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons. 1990.

Gómez-García, M.A.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_X abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International*, 2005a, 31, 445-467.

Gómez-García, M.A. *Absorption - réduction des NOx provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW-métal supportés*. Tesis Doctoral. Universidad Louis Pasteur de Strasburgo, Francia, 2005b.

Gómez-García, M.A.; Zimmermann, Y.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Multifunctional catalyst for de-NO_X processes: the selective reduction of NO_X by methane. *Catalysis Communications*, 2007a, 8, 400-404.

Gómez-García, M.A.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Multifunctional catalyst for de-NO_X processes: the case of $H_3PW_{12}O_{40}{\cdot}6H_2O$-metal supported on mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007b, 70, 151-159.

Kinugasa, Y.; Igarashi, K.; Itou, T.; Suzuki, N.; Yaegashi, T.; Kanazawa, T.; Hayashi, K.; Yokota, K.; Nagai, Y. *US Patent* 6,133,185. Toyota. 17 de Octubre, 2000.

Kobylinski, T.P.; Taylor, B.W. The catalytic chemistry of nitric oxide. I. the effect of water on the reduction of nitric oxide over supported chromium and iron oxides. *Journal of Catalysis*, 1970, 31, 450-458.

Kokes, R.J. The catalytic reduction of nitric and nitrous oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 1966, 70, 1, 296-297.

Lagarias, J.C.; Reeds, J.A.; Wright, M.H.; Wright, P.E. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal of Optimization*, 1998, 9, 1, 112-147.

Laurent, F.; Pope, C.J.; Mahzoul, H.; Delfosse, L.; Gilot, P. Modelling of NO_X adsorption over NO_X adsorbers. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 1793-1803.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Conell, J.P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Fifth Edition. 2001.

Shelef, M.; Gandhi, H.S. Ammonia formation in catalytic reduction of nitric oxide by molecular hydrogen. I. Base metal oxide catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1972a, 11, 1, 1-11.

Shelef, M.; Gandhi, H.S. Ammonia formation in catalytic reduction of nitric oxide by molecular hydrogen. II. Noble metal catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1972b, 11, 4, 393-396.

Shelef, M.; Gandhi, H.S. Ammonia formation in catalytic reduction of nitric oxide by molecular hydrogen. III. The role of water gas shift, reduction by hydrocarbons, and steam reforming. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1974, 13, 1, 80-85.

Taylor, K.C.; Klimisch, R.L. The catalytic reduction of nitric oxide over supported ruthenium catalysts. *Journal of Catalysis*, 1973, 30, 478-484.

Vartuli, J.C.; Gonzales, R.D. Ammonia formation in the nitric oxide-methane reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1973, 12, 3, 171-175.

4 INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DE NO_x

4.1 **Introducción**
4.2 **Metodologías de diseño conceptual de procesos químicos**
4.2.1 Procedimiento jerárquico de decisiones
4.2.2 Intensificación de procesos
4.3 **Diseño conceptual para la integración e intensificación del proceso de reducción de NO_X**
4.3.1 Esquema secuencial del proceso
4.3.2 Nuevo reactor estructurado para la formación de NH_3 y la reducción de NO_x
4.3.2.1 Posibilidades de intensificación
4.3.2.2 Diseño de un reactor multifuncional
4.3.2.3 Estudios de simulación
4.4 **Conclusiones**
4.5 **Referencias**

Resumen

La tecnología de Reducción Catalítica Selectiva (RCS) se usa en fuentes fijas industriales para el control de emisiones de NO_X debido a que permite porcentajes de reducción entre 70 y 90%. El esquema actual de dicho proceso requiere del uso de una corriente de amoníaco, la cual es suministrada desde un depósito instalado en la planta, con lo cual se asocian importantes problemas de almacenamiento y transporte, así como riesgos de seguridad. En este capítulo se emplean el enfoque clásico de procesamiento secuencial y los principios de sinergismo y estructuración de funcionalidades propuestos por la *Intensificación de Procesos*, para realizar el diseño conceptual de un nuevo proceso de RCS de NO_X con autogeneración de amoníaco. Se realiza un la recopilación de los elementos previamente desarrollados en este trabajo, esto es: un estudio del proceso de RCS, un estudio del proceso de Reformado de Metano con Vapor (RMV) para la producción de hidrógeno y un estudio cinético para el proceso de Formación de Amoníaco (FA) a partir de *NO* e H_2. En los esquemas de proceso propuestos se emplea un reactor de membrana para la producción de hidrógeno mediante RMV. El hidrógeno así obtenido es premezclado con la corriente de gases de combustión a tratar, con el propósito de producir el amoníaco necesario para la reducción. Debido a que la reacción de producción de amoníaco es lenta, se propone el uso de un nuevo tipo de reactor monolítico con relleno ordenado de pellets de catalizador en sus canales, con lo cual se logra la productividad requerida conservando las ventajas del reactor estructurado. Con esto ha sido posible sintetizar un esquema de procesamiento secuencial en el cual se logra la eliminación de *NO* mediante la utilización de una fracción de éste en la producción de NH_3 y su posterior utilización en la reducción del *NO* remanente. Se ha intensificado el proceso, haciendo uso de un reactor monolítico multifuncional, para el acople de los procesos FA y RCS. Este esquema usa un reactor monolítico RCS corriente, el cual es empacado con pellets de catalizador para la formación de amoníaco. El análisis de los diseños conceptuales del proceso se ha realizado mediante modelamiento y simulación, el cual revela que los esquemas de proceso propuestos pueden lograr una eliminación total o parcial de la dependencia de un suministro externo del amoniaco requerido por la tecnología RCS corriente, al tiempo que cumplen con el objetivo de reducir la emisión de NO_X en más de un 95% si se usa una relación de alimentación H_2 / *NO* mayor a 7.

4.1 Introducción[♣]

En los capítulos precedentes se han desarrollado los elementos básicos necesarios para la síntesis de un nuevo proceso de reducción catalítica selectiva de NO_X (RCS) proveniente de fuentes fijas industriales. Empleando parte de los NO_X presentes en los gases de combustión y una determinada cantidad de hidrógeno, obtenido a su vez en un proceso de reformado de metano con vapor en un reactor de membrana, se hace posible la síntesis en el propio sitio de la planta del amoniaco necesario para la reducción de los NO_X remanentes. El propósito de este capitulo es el desarrollo del diseño conceptual de dicho proceso en términos de la síntesis de posibles diagramas de flujo o esquemas de procesamiento, así como la definición de un conjunto de especificaciones mínimas, tanto estructurales como de operación del sistema, que se muestren apropiadas para alcanzar los objetivos propuestos: (1) eliminación total o parcial de la dependencia de un suministro externo de amoniaco requerido, (2) porcentaje de eliminación de NO_X igual o mejor que el alcanzado mediante la tecnología RCS convencional, y (3) intensificación del proceso, esto es, reducción significativa del tamaño y número de unidades necesarias para satisfacer los requerimientos del proceso. Esto se representa en la Figura 4.1.

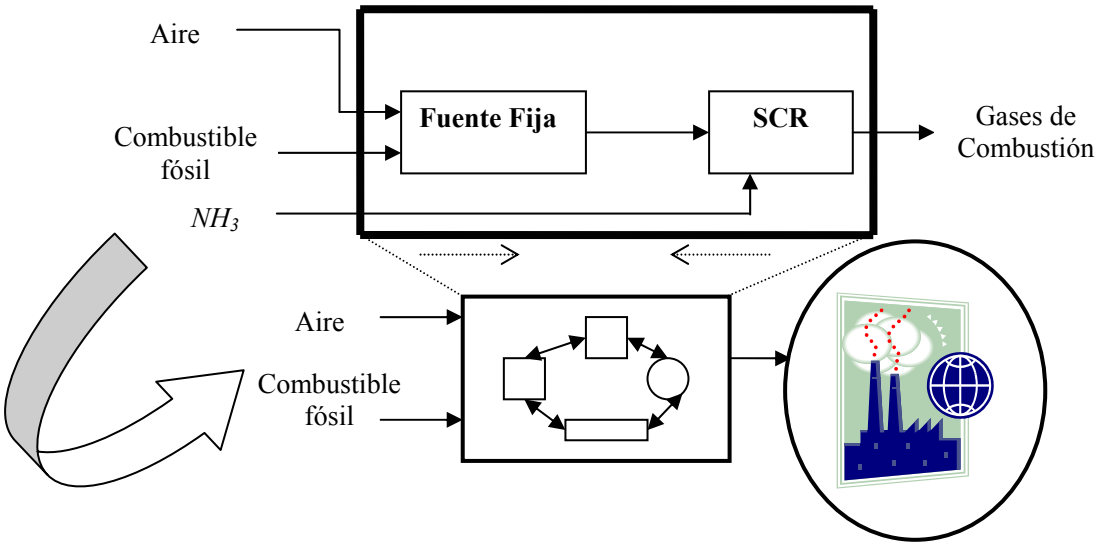


Figura 4.1. Representación esquemática del objetivo del diseño conceptual del nuevo proceso para la eliminación de NO_X: eliminar la dependencia del suministro externo de amoniaco e integrar y compactar el proceso, de tal forma que se obtenga no sólo una corriente de gases tratados sino además una planta intensificada.

La metodología empleada toma elementos de los diferentes enfoques al diseño conceptual de procesos químicos, las cuales pueden agruparse en dos grandes tendencias:

[♣] Parte de las ideas expuestas en este capítulo fueron presentadas en el evento *I Congreso colombiano de calidad del aire y salud pública*, con el poster "Diseño conceptual de nuevos procesos para el control de emisiones de NO_X en fuentes fijas". Wilmar Osorio Viana, Javier Fontalvo, Miguel Ángel Gómez García. Manizales, Marzo de 2007.

(1) el procedimiento jerárquico de decisiones (Douglas, 1985), (2) la aplicación de los principios de la intensificación de procesos (Stankiewicz y Drinkenburg, 2004). La primera es bien conocida como el enfoque clásico o convencional al diseño de procesos, fundamentado en la división y asignación de funciones especificas por operaciones unitarias y procesamiento secuencial basándose en la aplicación de heurísticas de diseño según una jerarquía de niveles de decisión. Aunque el aporte realizado al arte del diseño de procesos por el procedimiento jerárquico de decisiones es incuestionable, en particular en lo tocante al establecimiento de una aproximación sistemática y racional al diseño, cambios permanentes en los patrones y requerimientos del desarrollo tecnológico la han revelado como limitada e insuficiente para afrontar los nuevos retos del diseño de procesos (Stankiewicz y Moulijn, 2000). En las últimas décadas se han efectuado una serie de transformaciones científicas, tecnológicas y sociales de tal magnitud, que han forzado un desplazamiento de las practicas de la industria química hacia el desarrollo de tecnología sostenible, esto es, sistemas de procesamiento de materiales que sean más eficientes, consuman menos energía, sean más pequeños, más versátiles y generen un mínimo de impacto ambiental adverso (Kaptejin *et al.,* 2001). La intensificación de procesos se propone como un enfoque al diseño conceptual de procesos que, alejándose de las metodologías convencionales, busca proporcionar herramientas que hagan posible estos cambios tecnológicos.

Seguidamente se presenta una breve revisión de las dos metodologías de diseño conceptual empleadas, a partir de las cuales se desprende el planteamiento y análisis de una serie de alternativas de configuración de la superestructura del proceso. Una vez visualizados los esquemas factibles se procede a la implementación de los principios de la intensificación de procesos en la escala de las unidades de reacción y a su respectivo análisis e ingeniería de detalle, mediante modelamiento y simulación computarizada. El estudio finaliza con un análisis técnico comparativo de las alternativas propuestas.

4.2 Metodologías de diseño conceptual de procesos químicos

Desde el nacimiento de la ingeniería química como una profesión se ha dedicado gran interés al tema central de la síntesis de procesos, también denominado diseño conceptual de procesos (Nishida *et al.*, 1981). Dada la naturaleza de los problemas de diseño en ingeniería, caracterizados básicamente como problemas indefinidos, en presencia de incertidumbre y de terminación abierta, es indispensable un enfoque que combine el entendimiento racional y las posibilidades creativas de que es capaz el ingeniero. Aunque se han propuesto una variada gama de metodologías para hacerlo, pocas han tenido éxito en convertir sus propuestas en realidades operativas y/o ganar aceptación entre los ingenieros de diseño, ya por ausencia de herramientas para ayudar efectivamente al proceso de análisis-síntesis, ya por carencia de generalidad y enfoque sistemático. Los últimos desarrollos en el área son significativos (Keller y Bryan, 2000) y el nivel de complejidad creciente, haciendo de este un campo avanzado de estudio que se enmarca en los denominados estudios sobre *ingeniería de sistemas de proceso*, el cual combina de forma interdisciplinaria conocimientos de avanzada de ramas como las matemáticas y los sistemas computarizados de información, junto con técnicas de ingeniería que, sin eufemismos, continúan haciendo del diseño de procesos químicos un arte a la vez que una ciencia (Grossmann y Westerberg, 2000; Bakshi y Fiksel, 2003, Sargent, 2005; Moulijn *et al*.,

2007). A continuación se presenta una breve exposición de los principios y procedimientos fundamentales de las dos aproximaciones metodológicas más importantes al diseño conceptual de procesos químicos: el procedimiento jerárquico de decisiones y la intensificación de procesos, con el propósito de precisar las ideas empleadas en este estudio.

4.2.1 Procedimiento jerárquico de decisiones

Siguiendo los planteamientos propuestos (Douglas, 1985), el procedimiento propuesto es de naturaleza evolutiva y procede mediante una jerarquía de niveles de decisión en los cuales se va añadiendo cada vez más estructura fina (de detalle) al diagrama de flujo en cada nivel. Para obtener algunos de los elementos estructurales del diagrama de flujo (unidades de proceso) se usan heurísticas de selección de equipos. Otras heurísticas de diseño se emplean para ayudar en el proceso de toma de decisiones que se requieren en cada nivel de decisión o análisis-síntesis. Cuando no se encuentran heurísticas disponibles, se procede a generar alternativas de proceso, las cuales son finalmente cotejadas mediante un componente analítico de la metodología que se enfoca en consideraciones económicas asociadas con las variables de diseño más significativas.

Para precisar la formulación del problema de diseño, es necesario introducir una serie de asunciones, las cuales pueden ser divididas en tres categorías:

1. *Asunciones que fijan partes del diagrama de flujo del proceso*:
    - al cambiarlas se generan alternativas de proceso.
2. *Asunciones que fijan algunas de las variables de diseño*:
    - al cambiarlas se generan problemas de optimización.
3. *Asunciones que fijan las conexiones con el ambiente*:
    - al cambiarlas se generan problemas de operabilidad y control del proceso.

Se empieza por el planteamiento de un caso base de estudio y se va procediendo de forma secuencial a través de las tres categorías, generando alternativas y eliminando aquellas que no se muestran susceptibles de pasar al siguiente nivel. El procedimiento de síntesis de procesos descompone el problema de diseño en una jerarquía de decisiones, así:

- *Nivel 1*: modo de operación, batch contra continuo
- *Nivel 2*: estructura de entrada-salida del diagrama de flujo
- *Nivel 3*: estructura de reciclo del diagrama de flujo y consideraciones del reactor
- *Nivel 4*: especificación del sistema de separación
    - *Nivel 4a*: sistema de recuperación de vapores
    - *Nivel 4b*: sistema de recuperación de líquidos
- *Nivel 5*: red de intercambio de calor

El proceso completo se considera en cada nivel de decisión y se va enriqueciendo en detalle a medida que se va procediendo secuencialemente. Cada nivel de decisión termina en un análisis económico y las decisiones en los últimos niveles se guían por el análisis económico realizado en las primeras etapas de decisión sobre la estructura y variables de

diseño. Se han establecido una serie de preguntas básicas para cada nivel de decisión que ayudan a la ejecución del procedimiento (Douglas, 1985). En su formulación original el procedimiento no incluía el procesamiento de materiales sólidos ni de procesos catalíticos con desactivación. Por ultimo, cabe anotar que la metodología no asegura que se obtenga el mejor (óptimo) diseño posible, pero puede servir de punto de partida para aplicar una estrategia más sofisticada o de optimización.

4.2.2 Intensificación de procesos

La intensificación de procesos ha sido definida como la estrategia de lograr reducciones significativas (dramáticas y no sólo marginales) en el tamaño de una planta química necesario para alcanzar un objetivo de producción determinado (Dautzenberg y Mukherjee, 2001). De forma más precisa, lo que se busca es la síntesis de un proceso que, comparado con el existente o que pueda proponerse mediante otros medios, ofrezca la menor relación tamaño del equipo-planta / capacidad de producción (Stankiewicz y Moulijn, 2000). Un diseño que cumpla este requerimiento principal puede satisfacer simultáneamente otros requerimientos y especificaciones deseables tales como: mayor versatilidad, menor consumo energético, mayor seguridad, mejor controlabilidad, construcción modular, menor producción de residuos y disminución del impacto ambiental, disminución del número de unidades de proceso necesarias (simplificación de la superestructura del proceso). Todo ello contribuye a una disminución de los costos totales del proceso principalmente por el aumento en la eficiencia (mayor ganancia), menor número y tamaño de unidades (menor inversión de capital), así como la reducción del consumo energético (costos de operación).

Se ha propuesto que el diseño de procesos debe reorientarse hacia el desarrollo de nuevas tecnologías que sean compatibles con un desarrollo sostenible, un cuidado y preservación del medio ambiente, un aprovechamiento seguro y responsable de los recursos naturales y una mayor compatibilidad con los modos de vida de las sociedades actuales (Clift, 2006). El logro de estos propósitos requiere adoptar una forma de pensar sobre el diseño de procesos diferente a la convencional (léase, procedimiento jerárquico de decisiones). Para comprenderlo es necesario notar que se requiere adoptar una visión integradora de las funciones que ha de cumplir el proceso, lo cual es contrario a la visión secuencial y evolutiva del diseño propuesto convencionalmente.

En el centro del procedimiento jerárquico de decisiones se encuentra la división de las funciones de reacción, separación e intercambio de calor y su realización en equipos destinados a un único propósito. Su interrelación es dependiente de (y limitada por) la estructura de conectividad externa de las diferentes unidades, el desempeño del proceso queda confinado a lo delimitado por las unidades convencionales preseleccionadas y a un análisis económico que proyecta desde esas mismas restricciones (Arizmendi-Sámchez y Sharratt, 2007). Adicionalmente, se es dependiente de la aplicación acertada de heurísticas de selección de equipos y de diseño, las cuales están disponibles, establecidas y son confiables sólo para tecnologías probadas, razón por la cual se retrasa el desarrollo de nuevas tecnologías y la exploración de ideas radicalmente nuevas, lo cual no es consistente con la dinámica actual de los mercados de producción y consumo, la políticas de competitividad y la innovación tecnológica (Charpentier, 2002; Kawachi, 2004). Por tales motivos, la síntesis convencional de procesos sólo permitirá obtener un proceso que es

también convencional y cuyo nivel de desempeño difícilmente logrará aumentar por encima de los estándares ya establecidos (Stankiewicz y Moulijn, 2002).

Cabe aclarar que hasta ahora y por su carácter de estrategia innovadora y emergente al diseño, la *Intensificación de Procesos* no cuenta con una metodología establecida y sistemática de aplicación, sino que se propone mediante una *filosofía* y unos *principios*. Aunque podría pensarse (tal como se ha sugerido previamente) que esto constituye una importante falencia que impide la aplicación de herramientas robustas y lo suficientemente generales para diferentes tipos de problemas de diseño, en el caso de la intensificación de procesos la visión metodológica convencional se transforma en esquemas de pensamiento y estrategias más versátiles, adaptativas y revolucionarias, que intentan sobrepasar las barreras y limitaciones impuestas al pensamiento creativo e ingenioso por las procedimientos demasiado rígidos, la aplicación de "recetas de cocina" y el conformismo a las formulas tecnológicas establecidas (Stankiewicz y Moulijn, 2002; Stitt, 2002; Arizmendi-Sámchez y Sharratt, 2007).

La *filosofía* de la intensificación de procesos ha sido caracterizada por cuatro palabras o expresiones comparativas que establecen una relación con los procesos existentes o diseñados por técnicas convencionales (Stankiewicz y Drinkenburg, 2004), a saber:

- Más pequeño
- Más barato
- Más seguro
- Ingenioso

Esto en consonancia con los mayores incentivos de la intensificación de procesos: el tamaño de los equipos, el costo de uso de la tierra y la seguridad de los procesos. Las oportunidades para las empresas químicas pueden entonces visualizarse en cuatro áreas: los costos, la seguridad, el tiempo de desarrollo y lanzamiento al mercado y la imagen de la compañía, enmarcándose en el triangulo de desarrollo definido por el beneficio-el planeta-las personas. Todo esto conduce al entendimiento de que la intensificación de procesos se trata acerca de innovaciones y saltos tecnológicos que puedan asegurar una ventaja tecnológica sostenible, un liderazgo en costos-precios y un potencial crecimiento.

La caja de herramientas para la intensificación de procesos incluye: (1) *equipos para intensificar procesos* (hardware), (2) *métodos para intensificar procesos* (software). En muchos casos se observa un solapamiento entre estos dos dominios a medida que nuevos métodos requieren que se desarrollen nuevos tipos de equipos y viceversa, cuando aparatos novedosos ya desarrollados se emplean en métodos de procesamiento nuevos y no-convencionales. Los equipos para intensificar procesos se subdividen en reactores y operaciones no reactivas. Entre los primeros se encuentran como ejemplos los microreactores y los monolitos, y los mezcladores estáticos y los intercambiadores de calor compactos como ejemplos de los segundos. Los métodos para intensificar procesos incluyen los reactores multifuncionales (e.j. reacción + separación y/o intercambio de calor), las separaciones híbridas (e.j. destilación-pervaporación), las fuentes alternativas de energía (e.j. microondas, ultrasonido, campos centrífugos) y la operación dinámica. Un diagrama estructural de la intensificación de procesos y sus componentes se presenta en la Figura 4.2.

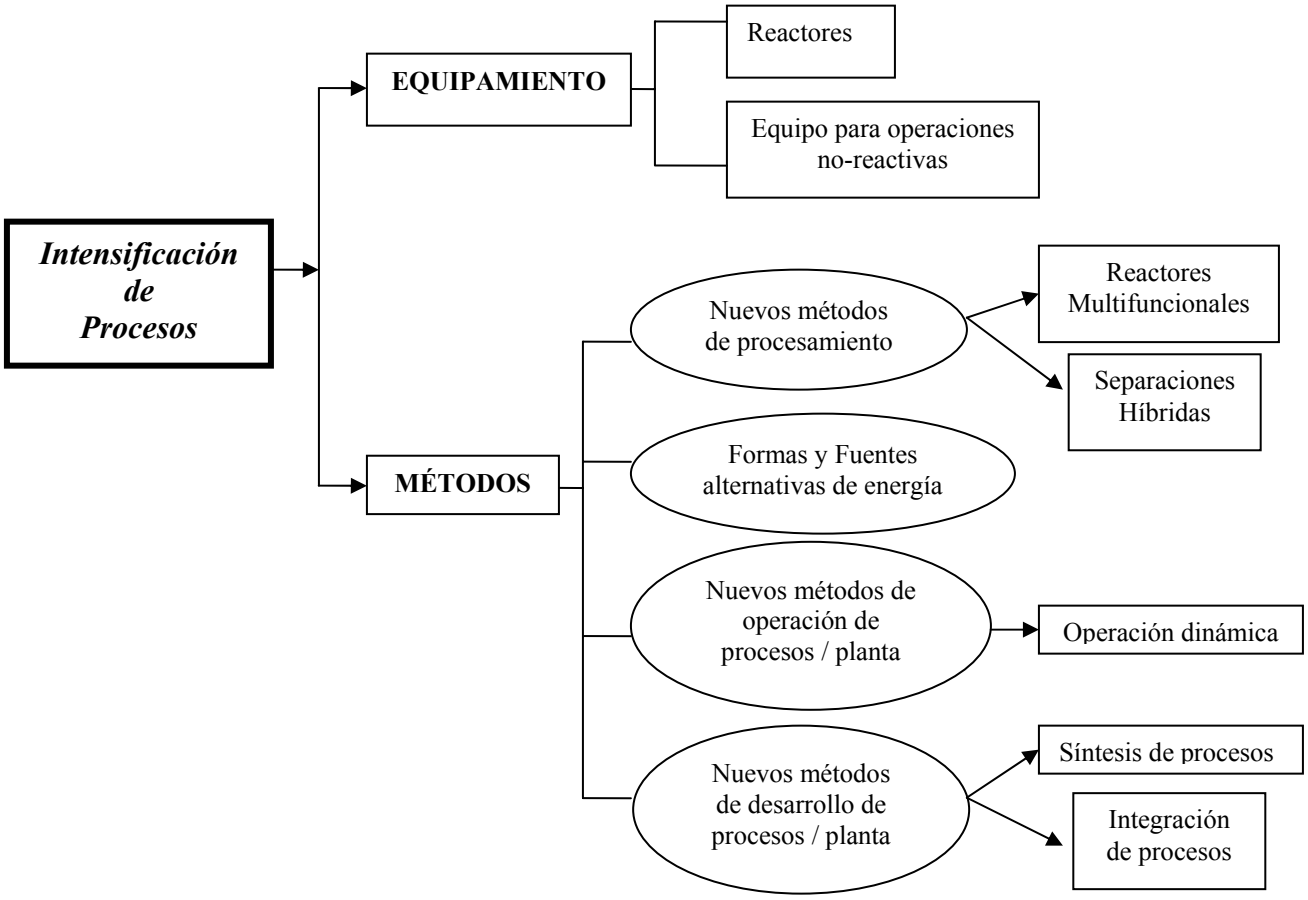


Figura 4.2. Caja de herramientas de la intensificación de procesos
(Adaptada de Stankiewicz, 2003 ; Stankiewicz y Drinkenburg, 2004)

Entre los métodos de desarrollo de procesos orientados a la intensificación, la *síntesis de procesos* es de cierta forma una disciplina hermana de la intensificación de procesos que busca el desarrollo de conceptos de proceso de costo óptimo basados en requerimientos de funcionalidades (Stankiewicz y Drinkenburg, 2004). Esto incluye diversos niveles de actividades, empezando con el diseño conceptual básico de la planta, generalmente basado en enfoques del tipo "fuera de la caja" para significar que se realizan basados en un entendimiento y control de los fenómenos fisicoquímicos implicados (distinguiéndose así del diseño conceptual convencional). Posteriormente se realiza la selección de piezas de equipo optimas y la interconexión óptima entre ellas (*integración de procesos*), hasta hacer posible un estimado de los costos (Hallale, 2001).

Los *principios* de diseño de la intensificación de procesos son un conjunto de ideas generales que orientan la aplicación de las herramientas presentadas anteriormente. Estos son (Dautzenberg y Mukherjee, 2001; Grünewald y Agar, 2004; Arizmendi-Sámchez y Sharratt, 2007):

- *Sinergismo*: integración o acople de dos o más fenómenos fisicoquímicos (o funciones de un proceso) para que ocurran de forma simultánea de manera que se obtenga un efecto de mutua cooperación que contribuya a que se logre un

cumplimiento más efectivo de la función del diseño que la que podría lograrse mediante los mismos fenómenos ocurriendo de forma individual o secuencial.

- *Estructuración de funcionalidades*: consiste en la manipulación y control de las dimensiones de tiempo y/o espacial en que ocurren uno o más fenómenos fisicoquímicos (o funciones del proceso), de tal manera que se saque el mejor provecho de los procesos cinéticos tanto físicos como químicos, y/o se rebasen las limitaciones impuestas por los estados estacionarios. Esto pude realizarse a diferentes escalas: la nanoescala (e.j. moléculas), microescala (e.j. partículas), mesoescala (e.j. equipos), macroescala (e.j. plantas). Por lo general implica el control de la morfología de un volumen de control y pude derivar en efectos de sinergismo.

Por ultimo, puede decirse que, aunque se ha sugerido que la intensificación de procesos no es un método de diseño conceptual *per-se*, sino el resultado exitoso de diseñar conceptualmente con estrictos objetivos de sostenibilidad y restricciones (Harmsen, 2004), la filosofía, el enfoque de las estrategias de diseño y las herramientas que propone hacen de la intensificación de procesos una alternativa que ensancha las interpretaciones de lo que hasta hoy se ha entendido por metodologías de diseño conceptual de procesos químicos.

4.3 Diseño conceptual para la integración e intensificación del proceso de reducción de NO_X

Empleando el procedimiento jerárquico de decisiones y los principios de la intensificación de procesos se han sintetizado una serie de esquemas básicos de procesamiento para la eliminación de NO_X provenientes de fuentes fijas cuya principal característica es la autogeneración del amoniaco requerido por la tecnología RCS. Seguidamente se presentan las diferentes alternativas y su correspondiente análisis. Los objetivos funcionales básicos del diseño son: (1) la eliminación de NO_X debe de ser igual o superior a la de la tecnología RCS convencional, (2) la cantidad de amoniaco no convertido que sale del sistema debe de ser controlada y (3) la caída de presión debe de ser reducida al máximo.

4.3.1 Esquema secuencial del proceso

Suponiendo que los gases de combustión han sido sometidos previamente a los procesos de eliminación de otros contaminantes y la rampa de descontaminación tiene un arreglo de final de cola (Figura 1.25), se puede proponer un diagrama de flujo básico para el tratamiento de los gases que sea de carácter secuencial, como el que se esquematiza en la Figura 4.3. Empleando el gas natural (disponible en planta y constituido principalmente por metano) y el vapor de agua, se procede a su reformado (RMV) en un reactor de membrana, tal como se ha especificado en el capitulo 2. A su vez, la corriente de gases de combustión (conteniendo *NO*) se subdivide en dos corrientes: una de ellas ha de ser premezclada con la corriente de hidrógeno (obtenida en el RMV) y enviada a un reactor de formación de amoniaco (FA). Dicho reactor podría ser preferiblemente un reactor tipo monolítico, en virtud del requerimiento de baja caída de presión. En esta unidad una determinada cantidad del *NO* es reducida directamente a nitrógeno, mientras que otra es transformada en

amoniaco. La corriente de producto obtenida puede entonces premezclarse con la segunda subcorriente principal de gases de combustión antes de ser conducida a un reactor monolítico de reducción catalítica selectiva (RCS), donde su contenido de *NO* será destruido gracias a la reducción con amoniaco.

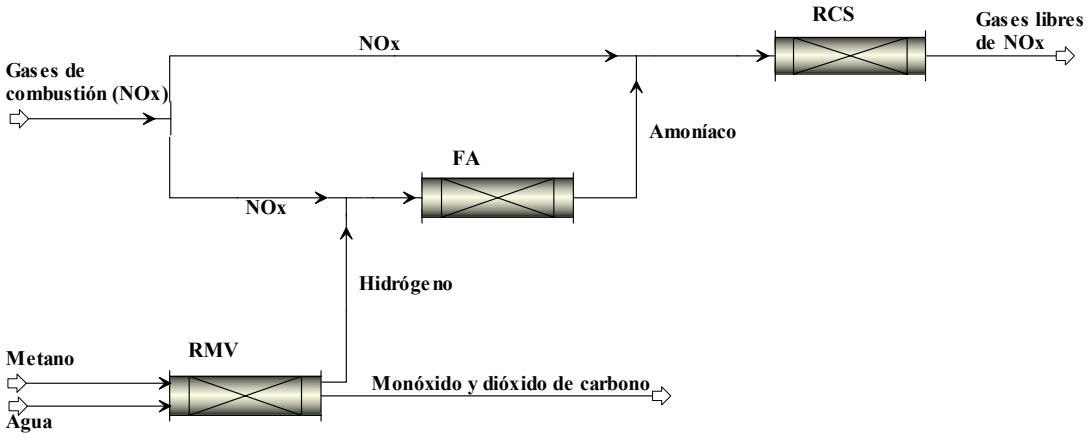


Figura 4.3. Esquema básico secuencial del nuevo proceso para la reducción catalítica selectiva de NO_X con autogeneración de amoniaco. RMV: reformado de metano con vapor, FA: formación de amoniaco, RCS: reducción catalítica selectiva.

El requerimiento de que la instalación de estas unidades se realice al final de la rampa de descontaminación de gases de la planta tiene que ver con la precaución de eliminar algunas de las sustancias que pueden envenenar los catalizadores aquí empleados y evitar la consideración de la deposición de material particulado. Esto sin embargo no constituye una restricción fundamental y el diseño de detalle de las unidades podrá adaptarse a la configuración dentro de la secuencia completa de procesos de descontaminación de gases de la planta. La corriente global de salida (Figura 4.3) deberá contener una cantidad máxima de NO_X dada por las normas ambientales (< 5 ppm) y un contenido reducido al máximo de amoniaco no convertido. Adicionalmente, la corriente global de salida contendrá una cantidad determinada de hidrógeno no convertido, la cual en principio deberá también reducirse al máximo para evitar que interfiera con cualquiera otros procesos catalíticos corriente abajo y para disminuir el riego de explosión de la mezcla H_2 - O_2. La relación de salida CO_2 / CO que saldrá del reactor de membrana (RMV) esta maximizada, de tal forma que el esquema no contribuye significativamente a la polución por *CO*. Puede anticiparse que la estructura relativamente simple del proceso lo hace apropiado para su instalación en una planta existente.

En relación con el procedimiento jerárquico de decisiones, cabe detallar las características del esquema propuesto (Figura 4.3) así: operación continua, estructura de entrada-salida con dos corrientes globales de entrada y dos corrientes globales de salida, no se requiere sistema de recuperación de vapores o líquidos. Debido a que se espera que las perdidas de carga en los reactores monolíticos sean pequeñas, no se requerirán equipos de compresión y bombeo fuera de los estrictamente necesarios. Ya se ha indicado previamente en este trabajo que en virtud de las bajas concentraciones de los NO_X, se han despreciado

los efectos térmicos de las reacciones químicas en las que éste participa (FA y RCS). Por tal motivo la integración térmica o red de intercambio de calor no se estudia en este trabajo (exceptuando el sistema de intercambio de calor del reactor RMV, ya analizado en el capitulo 2).

Por ultimo es conveniente analizar las posibles estructuras de reciclo del diagrama de flujo. Con tal propósito se propone una alternativa para el caso de una planta que emplee gas natural como combustible, la cual se esquematiza en la Figura 4.4.

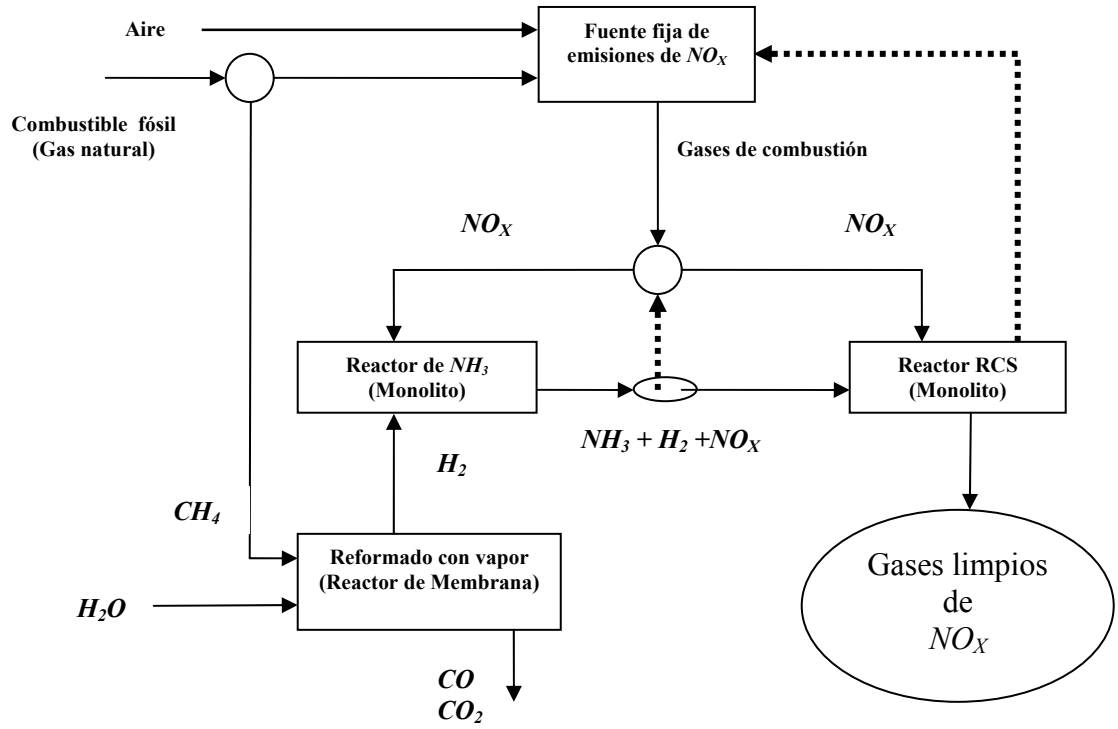


Figura 4.4. Diagrama de flujo esquemático de las estructuras de reciclo del proceso secuencial. Concepto de Integración cuando el combustible fósil es gas natural. Los lazos de reciclo se representan por las líneas punteadas.

Parte del gas natural se destinaría al proceso de reformado en el reactor de membrana para la obtención del hidrógeno. En este caso la recirculación de gases tendría el objetivo principal de contribuir a la disminución de la cantidad total de amoniaco e hidrógeno no convertidos que puedan llegar a ser emitidos a la atmósfera. Dos posibles estructuras de recirculación (individuales o combinadas) pueden sugerirse (líneas punteadas en la Figura 4.4). En el primer caso se pude recircular la corriente de salida del reactor de formación de amoniaco hasta el punto de subdivisión principal de la corriente de gases de combustión, de tal forma que se disminuya la cantidad total requerida de hidrógeno y con ello, se disminuya la cantidad no convertida que escapa en la corriente global de salida. Sin embargo, esto contribuiría a la dilución de las corrientes de entrada a los dos reactores monolíticos (con la consecuente disminución de las velocidades de reacción y un posible aumento en el tamaño de las unidades). Por otro lado, se puede proponer la creación de un

lazo de recirculación entre la corriente de salida del reactor RCS y la zona de poscombustión del quemador principal (fuente), con el animo de contribuir al aumento de la cantidad total de NO_X eliminados, empleando el amoníaco residual del reactor RCS en una etapa de reducción selectiva no catalizada (RNCS) a las altas temperaturas de la zona de poscombustión (ver sección 1.3.4.1). En ambos casos se proyecta la necesidad de equipo adicional de compresión.

Como puede apreciarse, las estructuras de reciclo del proceso constituirían una de las formas más efectivas del control de la composición final de los gases de chimenea. Esto tiene su razón de ser en la estructura secuencial del proceso, ya que a medida que la estructura se hace más compleja, crece la posibilidad de lograr que el desempeño del sistema permita cumplir las funciones del diseño (pues aquí el desempeño global viene dictaminado principalmente por la estructura de ínter-conectividad de las unidades). El nivel de complejidad del esquema empieza a aumentar a medida que se añaden los lazos de recirculación: el número de unidades, tubería, espacio de instalación e instrumentación necesaria, razón por la cual se puede proyectar un aumento de los costos y de las dificultades de instalación en una planta ya existente e incluso en una nueva. Por tales motivos se concluye que la estructura de reciclo del diagrama de flujo, aunque es teórica y técnicamente posible, no es una opción económicamente viable, ni puede asegurarse que sea la solución óptima al problema de diseño. En las siguientes secciones se mostrará que el enfoque de la intensificación de procesos permite una síntesis del proceso que es más efectiva y compacta que la secuencial, sin la utilización de lazos de recirculación.

Como parte final de este estudio sobre el esquema secuencial del proceso y como preámbulo a la siguiente sección sobre el estudio del proceso intensificado, se completa el estudio del diagrama de flujo propuesto (Figura 4.3) con el diseño de un reactor para la formación de amoniaco a partir de hidrógeno y monóxido de nitrógeno (el reactor RCS fue estudiado en el capitulo 1 y el reactor de membrana para RMV fue estudiado en el capitulo 2). Esto completa la ingeniería de detalle del diagrama de flujo. Una vez conseguido esto la simulación del proceso completo es directa y corresponde a un simple problema de escalado de los resultados obtenidos para las unidades individuales, razón por la cual no se presenta en este trabajo.

La opción más evidente para el diseño del reactor de formación de amoniaco (FA) es optar por un reactor tipo monolítico con capa catalítica, semejante al reactor corriente RCS. Este ofrece una pequeña caída de presión, cumpliendo uno de los requerimientos funcionales básicos del diseño. Por otro lado, su alta relación superficie / volumen permite generalmente una utilización eficiente del catalizador y un tamaño pequeño de la unidad (al menos, menor que el necesario si se empleara un reactor convencional de lecho fijo). En las Figuras 4.5a y 4.5b se presentan los perfiles de concentración de NO y NH_3 en la pared entre dos canales adyacentes, y en las Figura 4.6 el perfil de conversión de NO a lo largo del canal para una longitud total de 0.3 m. Los parámetros de simulación empleados se presentan en las Tablas 4.1 a 4.3. El reactor se ha supuesto isotérmico e isobárico. Para una exposición detallada del modelo matemático y el algoritmo de solución remitirse al Apéndice A.

Los resultados obtenidos revelan que la velocidad de formación de amoniaco es muy lenta (existe un control cinético, no difusional) y la cantidad de catalizador en el reactor es insuficiente para alcanzar una conversión razonable (> 80 %). Esto viene evidenciado por la mínima variación en la concentración de *NO* y las muy bajas concentraciones de NH_3 en la pared, correspondientes con una conversión de *NO* a la salida del reactor de apenas 0.051% (0.235 ppm de NH_3). Así pues, contrario a lo proyectado, la utilización de un reactor monolítico corriente para el proceso de formación de amoniaco es completamente inapropiada, ya que se requerirían longitudes de reactor prohibitivas (incluso con un espesor de la capa catalítica 10 veces mayor).

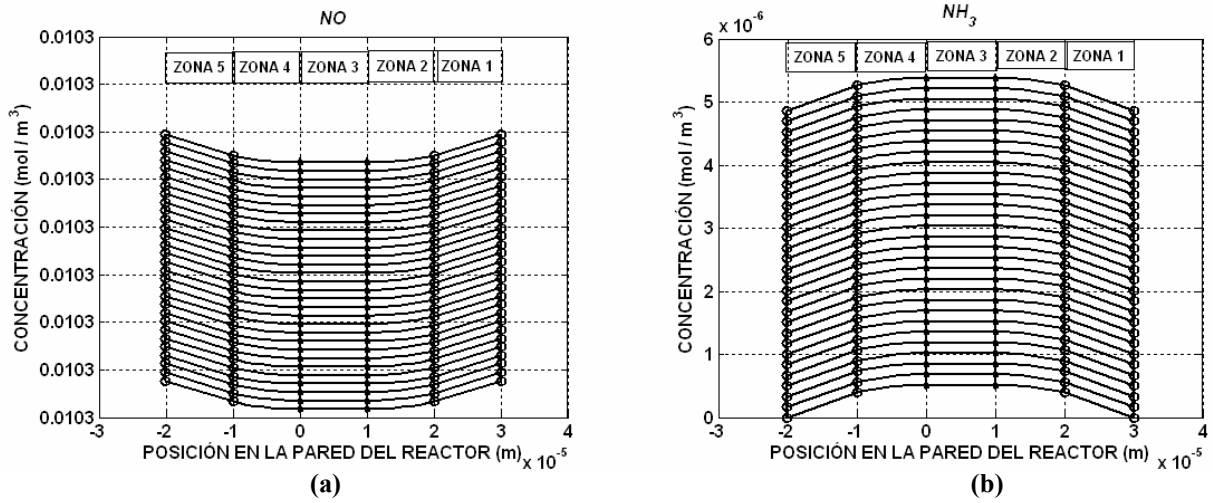


Figura 4.5. Perfil de concentración (mol / m^3) en la pared del reactor monolítico para formación de amoniaco, con la posición a lo largo del canal como parámetro. (a) concentración de *NO*, (b) concentración de NH_3. Zona 1: película de gas externa en el canal 1, Zona 2: capa catalítica para formación de NH_3, Zona 3: soporte inerte, Zona 4: capa catalítica para formación de NH_3, Zona 5: película de gas externa en el canal 2. Los parámetros de simulación empleados se presentan en las Tablas 4.1 a 4.3.

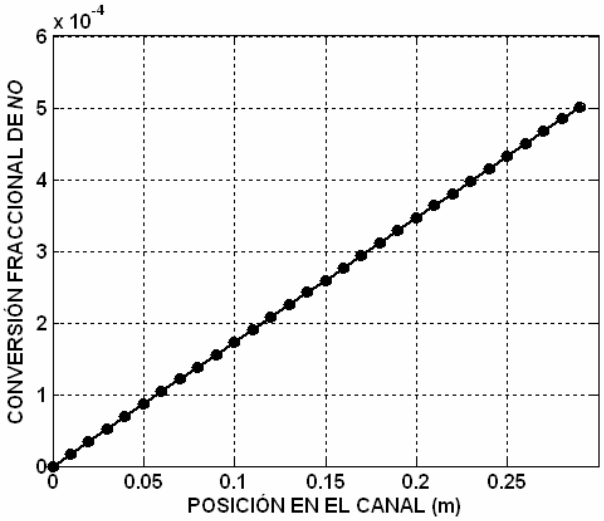


Figura 4.6. Perfil de conversión fraccional de *NO* a lo largo del canal del reactor monolítico para la formación de amoniaco. Los parámetros de simulación empleados se presentan en las Tablas 4.1 a 4.3.

Tabla 4.1. Composición y condiciones de operación de la mezcla reaccionante empleados para la simulación del proceso intensificado.

Sustancia	Composición inicial º		Temperatura	Presión	Caudal por celda ºº
	fracción molar	ppm	(K)	(bar)	(m^3 / s)
NO	500e-6	500	698.15	1.2	21e-6
H_2^*	1500e-6	1500			
NH_3	0	0			
CO_2^{**}	0.12	120000			
O_2	0.05	50000			
H_2O	0.15	150000			
N_2	balance	balance			

Las composiciones corresponden a una mezcla típica de gases de combustión una planta de generación de potencia que emplea gas natural (ver Tabla 1.3).
*Relación de alimentación H_2 / *NO*: 3 / 1.
**El CO_2 es el único compuesto inerte.
º Se supone que la misma mezcla ingresa por todos los canales del reactor.
ºº Esto corresponde a una velocidad lineal promedio en el canal de 2,3 m / s. la velocidad espacial correspondiente es GHSV = 28000 h^{-1} a condiciones de entrada y GHSV (STP) = 15254 h^{-1}

Tabla 4.2. Parámetros de la capa catalítica porosa del reactor monolítico empleados para la simulación del proceso intensificado.

Símbolo	Nombre	Valor	Unidades
$r_{e\,1}$	radio equivalente de macro poro	1e-6	m
$r_{e\,2}$	radio equivalente de micro poro	14e-9	m
$Ø_1$	porosidad de la región macro porosa	0.02	m^3 / m^3
$Ø_2$	porosidad de la región micro porosa	0.43	m^3 / m^3
S_v	Área especifica volumétrica de la capa	7.704e6	m^2/ m^3
A_e	Área especifica másica de la capa	320e3	m^2 / kg
W	espesor total de la capa catalítica	1e-5	m

Los valores han sido adaptados de los estudios experimentales y de simulación de monolitos reportados por Beeckman y Hegedus, 1991; Cybulski y Moulijn, 1994; Wendt *et al.*, 2001; Beretta *et al.*, 1998.

Tabla 4.3. Parámetros del canal de flujo y del monolito empleados para la simulación del proceso intensificado.

Símbolo	Nombre	Valor	Unidades
c_w	ancho de celda	3e-3	m
c_d	alto de celda	3e-3	m
δ	espesor del soporte (membrana)	1e-5	m
p_i	permeabilidad del soporte (membrana)	1e-2*	m / s
L	longitud axial del canal-reactor	0.3	m
A_{er}	área especifica del reactor	9.102e2	m^2 / m^3
A_{st}	área transversal de flujo libre de la celda	9e-6	m^2
N_c	numero total de celdas	1120	cell / in^2
$Ø_c$	porosidad (fracción vacía) del canal empacado	0.2	m^3 / m^3
ρ_p	densidad de la partícula de catalizador	1250	kg / m^3
D_p	diámetro de partícula (longitud característica)	2e-3	m

Los valores han sido adaptados de los estudios experimentales y de simulación de monolitos reportados por Beeckman y Hegedus, 1991; Cybulski y Moulijn, 1994; Wendt *et al.*, 2001; Beretta *et al.*, 1998.
En el caso del monolito con canales con empaquetamiento en hilera de catalizador, se han supuesto valores de densidad de pellet y porosidad razonables y una longitud característica levemente inferior al tamaño del canal.
*este valor es representativo de un coeficiente de transferencia de masa en un sólido poroso. Sin embargo en las simulaciones se ha tomado un valor de 1e2 para eliminar el efecto de tal resistencia.

Para resolver el problema de la baja velocidad de formación de amoniaco, se propone un nuevo tipo de reactor monolítico, consistente en un reactor monolítico corriente cuyos canales han sido rellenados con pellets de catalizador de un tamaño levemente inferior al ancho del canal de tal forma que se disponen en su interior en forma de hilera. Esto permite incrementar la carga de catalizador dentro del reactor y consecuentemente, aumentar la cantidad de amoniaco formado. Por otro lado, debido a que la carga principal de catalizador estaría contenido en los pellets de relleno, se reducen los costos de fabricación del reactor, ya que no se requeriría la deposición del catalizador como una capa sobre la superficie del canal (washcoating) o la dispersión de la fase activa en el material de substrato previo al proceso de extrusión. En virtud de las dimensiones milimétricas del canal de flujo y al arreglo estructurado de las partículas en su interior, es probable que se establezca un patrón de flujo pistón y una baja caída de presión (ya que se minimizan los cambios en la dirección del flujo que ocurren normalmente en los lechos con empaque aleatorio. Lebens *et al*., 1999; Kapteijn *et al*., 2001). Una representación esquemática del reactor propuesto se presenta en la Figura 4.7.

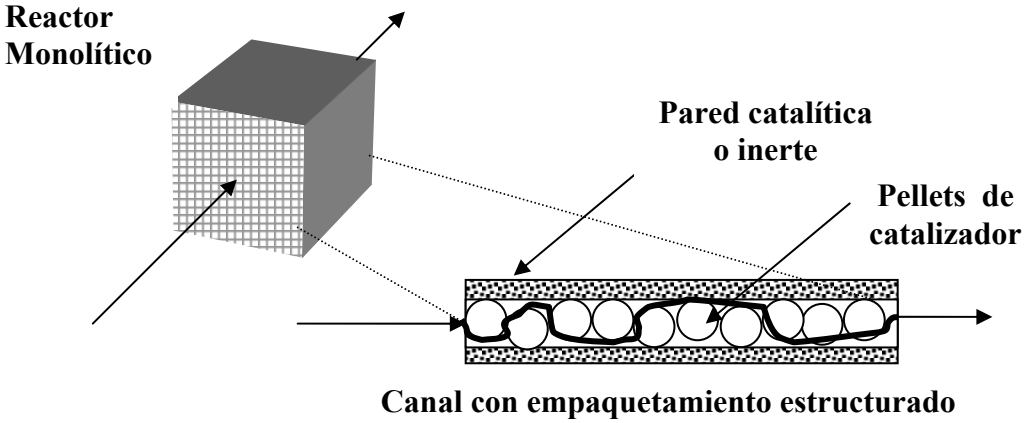


Figura 4.7. Representación esquemática de un reactor monolítico con canales empacados para aumentar la cantidad de carga de catalizador para reacciones lentas.

El modelo implementado para este reactor, es esencialmente igual al del monolito corriente (Apéndice A), incluyendo un termino de generación de materia por reacción en los balances diferenciales en los canales de flujo. En la Figura 4.8 se presenta el perfil simulado de conversión de *NO* a lo largo del canal para una longitud total de 0.3 m. Los parámetros de simulación empleados se presentan en las Tablas 4.1 a 4.3. El reactor se ha supuesto isotérmico e isobárico. Puede apreciarse que es posible ahora alcanzar una conversión final de 99.99% a una distancia algo menor a los 30 cm, con una concentración correspondiente de amoniaco a la salida de 480.4 ppm y una disminución de la concentración de hidrógeno desde 1500 a la entrada hasta 721.8 ppm a la salida. Entonces, usando el rediseño propuesto del reactor y mediante una apropiada manipulación de los parámetros geométricos y las condiciones de operación, puede alcanzarse la producción de amoniaco requerida para usar en el subsiguiente reactor RCS. La carga de catalizador necesaria en este caso haciende a 2.7 gramos por canal. El número total de canales viene dado por el flujo total de gas a tratar.

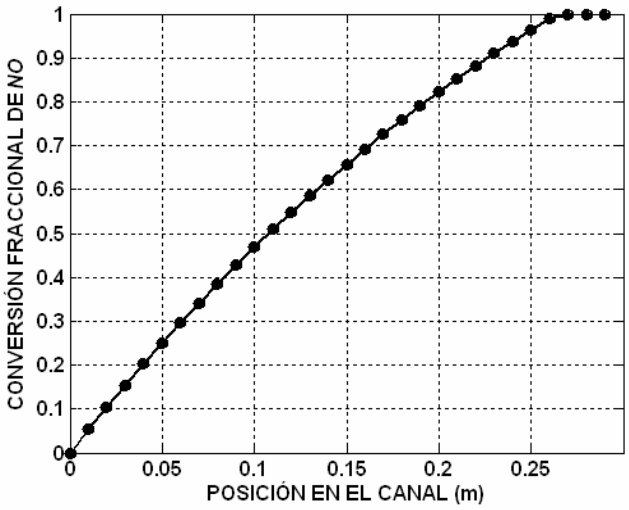
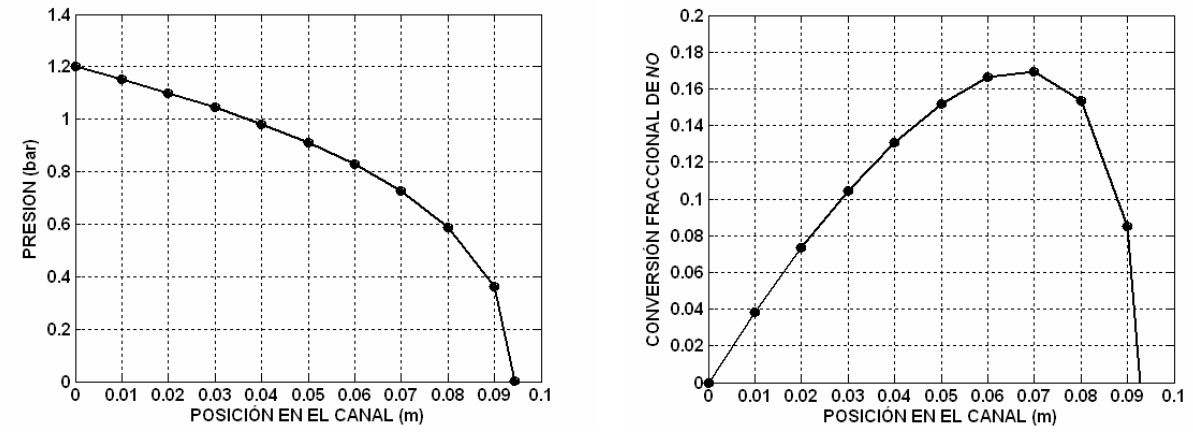


Figura 4.8. Perfil de conversión fraccional de *NO* a lo largo del canal relleno con pellets de catalizador en hilera. Nuevo reactor monolítico para la formación de amoniaco. Los parámetros de simulación empleados se presentan en las Tablas 4.1 a 4.3. Se ha despreciado cualquier caída de presión posible.

Como complemento de los estudios de simulación del reactor y con el ánimo de considerar con mayor detalle el balance de energía mecánica en el mismo, se ha implementado la ecuación de Ergun (Fogler, 2006), utilizada comúnmente para determinar la caída de presión en lecho fijos, con el ánimo de predecir la caída de presión en los canales del monolito con relleno de catalizador. Se cree que, en principio, la ecuación de Ergun no es aplicable a esta situación de un microcanal con un relleno estructurado en hilera debido a que existen importantes diferencias hidrodinámicas entre este sistema y un lecho convencional de relleno, entre las que se cuentan: aleatoriedad del empaquetamiento, efectos de pared, nivel de turbulencia, entre otros. Segun Hayes y Kolaczkowski (1997), la ecuación de Ergun sólo aplica para números de Reynolds (basados en el diámetro de partícula) menores a 300 (en monolitos Re < 500 basados en el diámetro hidráulico del canal). Según estos mismos autores, las constantes empíricas de Ergun dependen de la rugosidad de las partículas, la distribución de tamaños, de su forma y de la homogeneidad del empaquetamiento del lecho, factores que serán muy distintos en un lecho de relleno y un canal milimétrico con partículas en hilera. En la Figura 4.9a se presentan el perfil de presión a lo largo del canal, predicho mediante la ecuación de Ergun (para las mismas condiciones de la Figura 4.8 y un diámetro de partícula de 2 mm). Como puede apreciarse, se predicen caídas de presión muy elevadas. Esto conduce a la conclusión de que, dado el caso poco realista de que una ecuación análoga a la aplicada para lechos fijos comunes sea apropiada para el sistema aquí propuesto, el reactor sería completamente inapropiado debido a la severa perdida de cantidad de movimiento de los gases y la correspondiente disminución de la conversión posible (Figura 4.9b). En adelante, se supondrá que la caída de presión en los canales rellenos es insignificante, dado que no se dispone de un modelo más apropiado. De todo lo anterior es evidente que si se minimiza la perdida de carga, podría usarse un reactor convencional de lecho fijo y que puede controlarse la relación de división de la corriente de gases de combustión para optimizar el desempeño del proceso.



(a) **(b)**

Figura 4.9. Perfil de presión **(a)** y conversión de *NO* **(b)**, en función de la posición del canal para el reactor monolítico con canales rellenos con una partículas estructuradas en hilera, para la formación de amoniaco. Los parámetros de simulación empleados se presentan en las Tablas 4.1 a 4.3. Se ha utilizado un diámetro de partícula de 2 mm. El valor del número de Reynolds basado en el diámetro de partícula es de 150 aproximadamente.

4.3.2 Nuevo reactor estructurado para la formación de NH_3 y la reducción de NO_x

En esta sección se aplican los principios de sinergismo y estructuración de funcionalidades propuestos por la estrategia de intensificación de procesos, con el propósito de sintetizar un esquema de procesamiento que sea más compacto y eficiente que el proceso secuencial propuesto en la sección anterior. Se presenta un análisis de las posibilidades de intensificación que pueden visualizarse, dentro del marco de una breve revisión de la literatura reciente sobre reactores multifuncionales. De aquí se desprenden una serie de propuestas de diseños conceptuales para un nuevo tipo de reactor estructurado (monolítico) multifuncional en el que se puedan realizar simultáneamente los procesos de formación de amoniaco y reducción catalítica selectiva (un estudio semejante fue realizado previamente en el capitulo 2 para el proceso de reformado de metano con vapor, razón por la cual esta unidad no se incluye en esta sección). Finalmente, se presenta una serie de estudios de simulación de las alternativas propuestas y un análisis comparativo del desempeño predicho.

4.3.2.1 Posibilidades de intensificación

El uso de reactores estructurados (monolíticos) constituye por sí mismo una intensificación inherente del proceso RCS corriente (Stankiewicz y Moulijn, 2004), dado que la alta relación área / volumen del reactor es lo suficientemente elevada (~ 910 m^2 / m^3) para hacer posible el tratamiento de grandes cargas de gases, cosa que no sería posible con un reactor convencional de lecho fijo y que constituye un requerimiento fundamental del proceso, tal como se ha explicado en el capitulo 1. Adicionalmente, las dimensiones milimétricas y el flujo libre en los canales favorecen las bajas caídas de presión (otro requerimiento básico en el caso del tratamiento de gases de chimenea), por lo que existe un ahorro en términos de equipos adicionales de compresión. Su versatilidad llega a hacer de los monolitos reactores excepcionales incluso para sistemas multifásicos (Kapteijn *et al.*,

2001) y en procesos de operación dinámica (Nova *et al.*, 2006). Finalmente, la estructura interna del reactor esta diseñada para disminuir las resistencias a la transferencia de masa y calor, convirtiéndose en la mejor opción para reacciones limitadas por estos factores (Tomăsić, 2007). Esto resulta ser cierto para el caso del proceso RCS, pero no para el proceso de formación de amoniaco, el cual presenta un severo control cinético sobre el difusional. En este último caso, se ha visto previamente que es posible aumentar la carga de catalizador sin sacrificar las virtudes del reactor monolítico, llenando los canales con hileras de pellets catalíticos convencionales, lo cual aumenta respectivamente la productividad de reacciones lentas.

El objetivo en esta etapa del estudio es lograr la síntesis de un esquema de proceso que mejore a la estructura secuencial sintetizada mediante los lineamientos del procedimiento jerárquico de decisiones. Para lograrlo se ha propuesto la aplicación de los principios de sinergismo y estructuración de funcionalidades propuestos por la estrategia de intensificación de procesos, los cuales fueron presentados en la sección 4.2.2. La idea central consiste en el diseño de un esquema de contacto convección-difusión-reacción que sea superior al del reactor monolítico corriente. Algunas de las opciones son: (1) la integración del reactor con diferentes zonas localizadas de reacción y/o con un dispositivo de separación por membrana, de tal manera que se incremente (intensifique) la formación de NH_3 y conversión de NO mediante acople de reacciones, integración másica y dosificación controlada de reactantes y liberación de productos, (2) la redistribución de los campos de concentración en el volumen de reacción mediante monolitos de paredes abiertas (o semipermeables) con canales interactúantes, (3) el ensamblaje estructurado de diferentes zonas o volúmenes de control con funciones especificas, tal como el uso de capas catalíticas bifuncionales o paredes compuestas multifuncionales. En los párrafos siguientes se presentan los referentes bibliográficos que soportan estas propuestas.

Siguiendo a Grünewald y Agar (2004), el reactor multifuncional es un concepto bien conocido de manipulación expedita de los perfiles de concentración y temperatura a lo largo del reactor. La combinación de la catálisis heterogénea con funcionalidades adicionales deriva en un mejoramiento del desempeño global del proceso, pero su potencial resulta estar generalmente limitado por resistencias adicionales a la transferencia de masa, por lo que se ha propuesto acoplar las funcionalidades al nivel de la escala de partícula (micro-escala) y no al nivel de la escala del reactor (meso-escala). Así, el transporte de materia por difusión sólo requeriría tener lugar sobre distancias más pequeñas, lo que hace que se hagan disponibles grados de libertad extras para el diseño del proceso completo. Por otro lado, la distribución espacial de funcionalidades puede explotarse como un parámetro de diseño adicional para optimizar el desempeño del reactor y proveer una herramienta para la manipulación directa de los perfiles de concentración y temperatura intrapartícula.

La microestructuración de catalizadores multifuncionales es una herramienta poderosa para incrementar el desempeño del catalizador y ofrece nuevas posibilidades para el diseño tanto del catalizador como del reactor. Los resultados de la macroestructuración de funcionalidades en la destilación reactiva, los reactores cromatográficos y adsorptivos revelan que no solamente se pueden reducir el número de etapas del proceso, sino también aumentar los rendimientos, simplificar las separaciones, disminuir los reciclos y reducir el consumo de energía (Grünewald y Agar, 2004), aunque el establecimiento de equilibrios

locales (falta de fuerza guía) en las interfases pude limitar las oportunidades de mejorar el proceso. Los estudios revelan (Dautzenberg y Mukherjee, 2001; Grünewald y Agar, 2004; Kolios *et al.*, 2007) que la integración de funcionalidades impone restricciones adicionales sobre el diseño del proceso, ya que las funcionalidades individuales dejan de estar ahora confinadas a distintos ítems de la planta, las cuales están diseñadas independientemente una de otra.

Según Dautzenberg y Mukherjee (2001) la integración de funcionalidades puede ser de diferentes tipos:

- **Tipo A**. *multifuncionalidad al nivel del catalizador*: puede introducirse combinando propiedades catalíticas con una ingeniería de la estructura del catalizador.
- **Tipo B**. *multifuncionalidad en la interfase de reacción*: al integrar reacciones químicas con propiedades de transporte mejoradas.
- **Tipo C**. *multifuncionalidad al nivel intra-reactor*: al acoplar la reacción química con los procesos unitarios intra-reactor tales como la transferencia de calor o las separaciones.
- **Tipo D**. *multifuncionalidad al nivel inter-reactor*: al combinar dos operaciones del reactor usando recirculación de sólidos.

Ejemplos de la multifuncionalidad al nivel del catalizador los constituyen la unión de la función catalítica con: una función catalítica secundaria, las características mejoradas de transporte, morfologías de catalizador novedosas, propiedades de transferencia de energía o con propiedades de transferencia de reactantes, lo cual generalmente da lugar a efectos de sinergia que proporcionan ventajas significativas. Un par de ejemplos concretos son la integración de sitios de adsorción y reacción o el acople de dos sitios activos en el mismo catalizador (Grünewald y Agar, 2004). Un ejemplo importante y especialmente relacionado con el tema de esta tesis es la eliminación de NO_X mediante almacenamiento y reducción en una misma partícula catalítica bifuncional (Gómez-García *et al.*, 2007a-2007b-2007c; Kočí *et al*., 2007).

Los reactores monolíticos son un buen ejemplo de la multifuncionalidad en la interfase de reacción, debido a que se saca provecho de la transferencia interfacial de momento en tubos pequeños en los que el flujo laminar no presenta las perdidas de energía cinética que ocurren en los lechos fijos.

La multifuncionalidad al nivel intra-reactor puede subdividirse en tres categorías (Dautzenberg y Mukherjee, 2001) cuando se considera la combinación de la reacción química con transferencia de energía, la transferencia de momento o la transferencia de masa respectivamente. El acople de los procesos de reacción y transferencia de energía ha sido empleado para acoplar procesos reactivos exotérmicos y endotérmicos, reduciendo el consumo de energía, con aplicaciones a procesos como el reformado catalítico y la purificación de gases de combustión provenientes de fuentes móviles, a su vez un importante ejemplo de monolitos con canales abiertos interconectados (Saracco y Specchia, 1998; Kolios *et al*., 2007). El acople de reacción y transferencia de momento conduce al diseño de equipos multifuncionales con baja caída de presión como los reactores de pasajes

paralelos, los reactores de flujo radial y los reactores compuestos con empacado estructurado (Sie y Calis, 1998; Stringaro *et al*., 1998; Schöön, 1998). Entre los ejemplos más notables se encuentra el diseño de filtros catalíticos para remoción simultánea de material particulado y la oxidación de *CO* e hidrocarburos en gases de escape de motores diesel (Saracco y Specchia, 1998; Dardiotis e*t al*., 2006). La unión de los procesos de transferencia de masa y reacción generalmente se enfoca a la separación in-situ de los productos de la zona de reacción, lo cual es particularmente ventajoso en el caso de reacciones con limitaciones termodinámicas importantes, para impedir la ocurrencia de reacciones laterales e incrementar la velocidad en sistemas con inhibición por producto. La destilación reactiva y los reactores de membrana son los ejemplos más conocidos, pero no los únicos (Krishna, 2002; Stankiewicz, 2003).

Por ultimo, la multifuncionalidad al nivel inter-reactor se emplea en sistemas de desactivación rápida y cortos periodos de regeneración (menor a una semana). Los sistemas propuestos buscan disminuir el tiempo de regeneración del catalizador. Como ejemplos se tienen los reactores de lecho fluido circulante, empleados principalmente para craqueo catalítico en lecho fluidizado, y los reactores de lecho móvil, los cuales permiten mantener la producción mientras se remueve o se reemplaza el catalizador casi de forma continua.

Desde una perspectiva analítica formal (Arizmendi-Sánchez y Sharratt, 2007), la intensificación de procesos emplea procesos de diseño multiescala que se enfocan en determinar la escala apropiada en la cual debe diseñarse cierta transformación fisicoquímica. Este procedimiento implica entonces un análisis fundamental en diferentes escalas y el entendimiento de los fenómenos del proceso y sus interrelaciones sin las restricciones espaciales de los modelos de las operaciones unitarias convencionales y sus equipos asociados, estableciendo con ello un reto al paradigma de las operaciones unitarias en el diseño y modelamiento de procesos químicos.

Siguiendo los conceptos desarrollados por la teoría general de sistemas y la representación funcional, Arizmendi-Sánchez y Sharratt (2007) han propuesto una estrategia para estructurar un marco de referencia para el diseño de procesos intensificados, teniendo como premisa básica que es posible explicar la relación existente entre la configuración de un sistema (su estructura) y su desempeño asociado. *Así, en el ámbito de la intensificación de procesos, puede sugerirse una definición del diseño de procesos como "las acciones desarrolladas para modificar la estructura con el fin de producir el comportamiento deseado que sea congruente la función propuesta"*. Para sintetizar diseños intensificados, se propone la definición de *configuraciones abstractas de procesos químicos* mediante varios niveles, así:

- ***Nivel teleológico***: esta relacionado con el objetivo de diseño asignado a un cierto componente (dispositivo).
- ***Nivel funcional***: representa la función que el componente debe desempeñar para alcanzar el objetivo.
- ***Nivel estructural***: consiste en (1) elementos físicos definidos por fronteras permeables, semi-permeables o impermeables (regiones) con acumulación de materia y energía como su principal atributo, y (2) elementos de conexión que

sirven para acoplar elementos región, permitiendo el intercambio de materiales, energía e información.

- ***Nivel comportamental***: esta definido por los fenómenos fisicoquímicos, los cuales pueden agruparse en acumulación, generación y transporte de materia y energía.

Según estos planteamientos, los reactores multifuncionales pueden ser diseñados (modelados) mediante la agregación de los bloques de construcción apropiados en la forma de elementos convectivos, difusivos y reactivos en el nivel de los fenómenos, construidos a su vez mediante diferentes regiones, al nivel estructural. Esta forma de análisis ha sido aplicada por Arizmendi-Sánchez y Sharratt exitosamente al desarrollo de software para el diseño (modelamiento) de procesos químicos intensificados. En la Figura 4.10 se presenta un resumen esquemático de estas ideas.

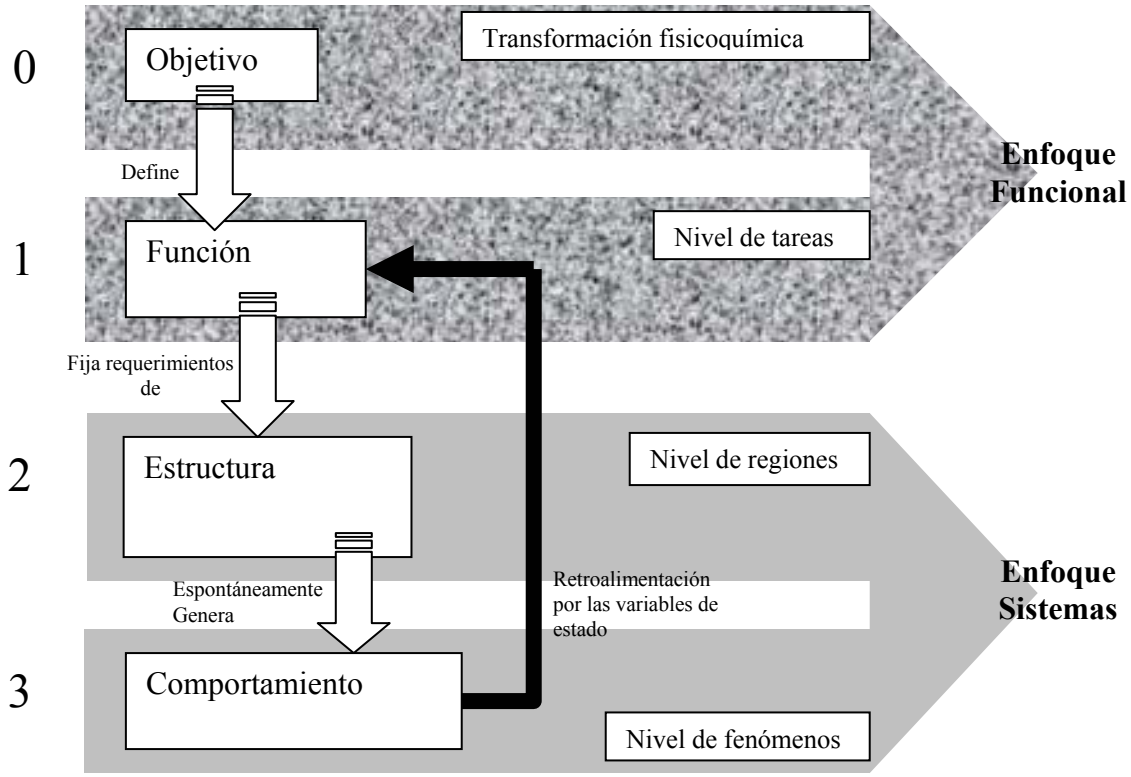


Figura 4.10. Consistencia y dependencia de los diferentes niveles basados en la teoría de sistemas y los enfoques funcionales para descomponer el diseño de procesos intensificados (Adaptada de Arizmendi-Sánchez y Sharratt, 2007).

Según Charpentier (2002), la intensificación de procesos mediante el uso de reactores multifuncionales permite reducciones significativas tanto en los costos de inversión como en los costos de operación de la planta, de entre 10-20 % al optimizar el proceso. Así mismo, este investigador sugiere que el uso de los reactores multifuncionales y las separaciones híbridas esta limitado por los problemas concernientes al control y la

simulación, ya que la interacción entre los fenómenos simultáneos introduce más desempeño complejo que involucra la existencia de múltiples estados estables y comportamiento caótico. Aunque los reactores multifuncionales no son completamente nuevos en las industrias químicas (e.j. absorción y extracción reactiva), sólo recientemente ha surgido una clasificación formal como unidades "multifuncionales", un estudio sistemático de las mismas y un reconocimiento y favor tanto de los sectores académicos e industriales, con la realización de un simposio internacional sobre el tema, realizado por primera vez en 1999 (Moulijn y Stankiewicz, 1999).

Finalmente, cabe resaltar que según lo establecido en esta investigación, en relación con el proceso *$DeNO_X$* no existen referencias en la literatura abierta sobre el diseño de reactores monolíticos con pared compuesta multifuncional, ni sobre el modelamiento y simulación de reactores monolíticos con canales con empaquetamiento estructurado, los dos tipos de reactores propuestos en este trabajo y que se estudian a continuación.

4.3.2.2 Diseño de un reactor multifuncional

Basándose en lo expuesto previamente, se han planteado las siguientes alternativas de diseño conceptual para intensificar el proceso de formación de amoniaco (FA) y reducción catalítica selectiva (RCS):

- Diseño de un reactor monolítico multifuncional con pared compuesta en el que ocurran de forma simultánea ambos procesos.
- Diseño de un reactor monolítico de capa catalítica y canales con empaquetamiento estructurado en el que ocurran simultáneamente ambos procesos.

En el primer caso, se propone la estructuración de las dos funcionalidades catalíticas (FA y RCS) mediante la utilización de dos capas catalíticas depositadas en la superficie interior de dos canales adyacentes y separadas por el material de soporte o substrato monolítico. De este modo, en cada uno de los canales ocurrirá un proceso reactivo diferente, pero gracias a que se comparte la pared compuesta, será posible un acople de ambos procesos mediante el intercambio de materia por transporte difusional a través de la pared (integración másica). El diseño se apoya en la idea de que al reducir las distancias de difusión de los componentes y acercar al máximo las diferentes zonas localizadas de reacción, será posible que el amoniaco producido en la correspondiente capa, se encuentre disponible a la máxima concentración dentro del reactor y sea dosificado de forma controlada (según demanda) a la capa catalítica encargada de efectuar la reducción selectiva. Debido al acople de los dos procesos al nivel de microescala, se proyecta la aparición de un efecto de sinergia entre ambos procesos que contribuya a reducir el tamaño necesario de reactor para alcanzar un porcentaje total de eliminación determinado. Un diagrama esquemático del diseño conceptual propuesto se presenta en la Figura 4.11a.

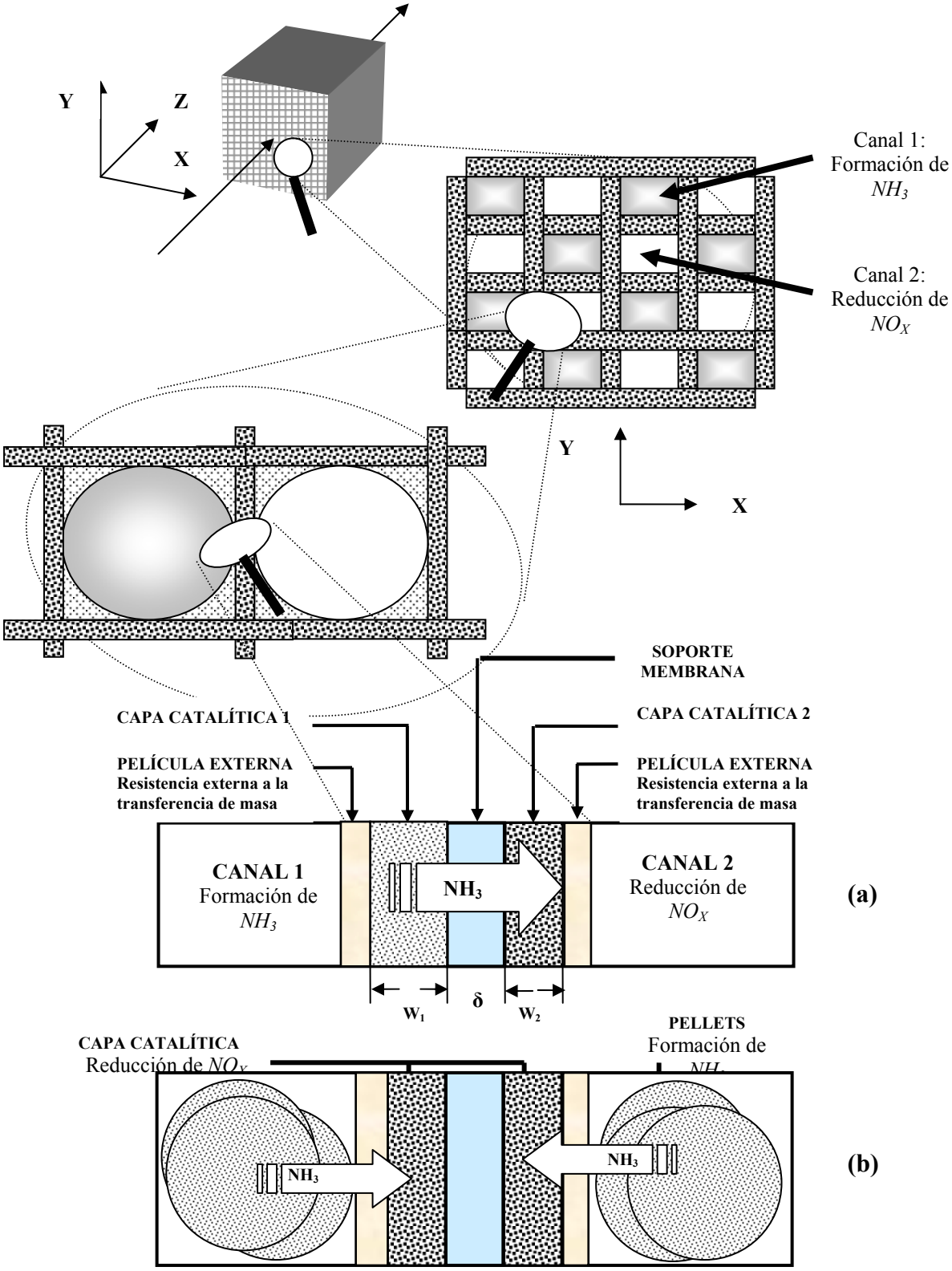


Figura 4.11. Diagrama esquemático de los dos diseños conceptuales propuestos para intensificar el proceso. **(a)** pared catalítica compuesta multifuncional, **(b)** canales con empaquetamiento estructurado.

Un diseño mucho más simple que el anterior se propone en el segundo caso. Debido a que los estudios previos permiten prever importantes limitaciones cinéticas del proceso FA, y a que se sabe que el proceso RCS sufre de severas limitaciones de transferencia de masa (difusionales), se propone un diseño que ataque simultáneamente ambos problemas, sin renunciar a las ventajas del reactor estructurado y sin que se requiera subdividir la corriente principal de gases. La idea consiste en la utilización de un reactor monolítico corriente para RCS (con capa catalítica interna que reduce las limitaciones de transferencia de masa), en el cual los canales sean llenados con partículas del catalizador para FA de una forma estructurada (en hilera), tal como se ha explicado previamente, de forma que se disponga de la carga de catalizador necesaria para lograr una productividad suficiente de amoniaco (compensando con ello las limitaciones cinéticas). Se trata pues de un monolito con canales reactivos y paredes catalíticas. Un diagrama esquemático del diseño conceptual propuesto se presenta en la Figura 4.11b.

4.3.2.3 Estudios de simulación

Se ha implementado un modelo matemático para describir los procesos de convección-difusión-reacción que ocurren en los reactores propuestos, junto con su correspondiente algoritmo de solución, el cual ha sido codificado y simulado empleando el software *MatLab*® (una descripción detallada se presenta en el apéndice A). Las principales características del modelamiento son: modelo unidimensional, operación isotérmica e isobárica, flujo pistón en los canales del monolito, difusión en la dirección radial de la pared empleando la ley de Fick junto con la ley de Blanc para el cálculo de las difusividades efectivas en mezclas multicomponentes diluidas. Este enfoque simplificado al modelamiento de los fenómenos fisicoquímicos se encuentra justificado principalmente por las muy bajas concentraciones de los reactantes en los gases de combustión a tratar y por las características geométricas del sistema.

Se asume que el reactor será instalado en una configuración de final de cola dentro de la rampa de descontaminación de gases de la planta, razón por la cual no se considera la presencia de material particulado y SO_X (Tabla 4.1). Se ha supuesto que la corriente de gases de combustión se mezclará con una cantidad tal de hidrógeno que origine una relación de alimentación H_2 / NO: 3 / 1. Aunque se propone que en dos canales adyacentes del reactor monolítico ocurran de forma localizada los dos procesos (FA y RCS), es necesario considerar que puede resultar técnicamente difícil hacer que la corriente con el hidrógeno premezclado ingrese solamente por los canales en donde se cataliza la formación de amoniaco (Figura 4.11a), ya que esto requeriría de una malla de inyección especializada. Sin embargo, realmente esto no constituye una limitación, pues como se verá más adelante, en el caso del reactor con pared compuesta la corriente premezclada puede alimentarse al reactor por todos los canales (tal como ocurre en el proceso RCS corriente), y la disminución de la concentración en uno de los canales debido a la reacción, originará una fuerza guía para su transporte a través de la pared desde el canal adyacente, diminuyéndose la posible cantidad de hidrógeno no convertido.

La distribución bimodal de poros y los otros parámetros morfológicos de ambas capas catalíticas se asumen iguales bajo el supuesto de que se emplee el mismo tipo de whascoat para la deposición de ambas fases activas (y en ausencia de datos reportados para capas de

FA) (Tabla 4.2). Se asume que el soporte o substrato monolítico (inerte), no ofrece ninguna resistencia considerable a la transferencia de masa. Los espesores de las capas catalíticas se han tomado del orden de 10 micras, lo cual es un valor menor que el espesor típico reportado de semicapa para un monolito convencional RCS (~100 micras). Al respecto, debe considerarse que para espesores de capa grandes (> 10 micras), la resistencia a la transferencia de masa se hace tan grande que la reacción RCS queda confinada a una pequeña subcapa cerca de la superficie y el resto de la misma queda subutilizado (referirse a la sección 1.4.5, capitulo 1).

Debe considerarse que, en cualquier caso, todos los canales tienen las mismas dimensiones y son hidrodinámicamente semejantes. En los casos en que el canal se encuentra empacado con catalizador para FA, se ha asumido una longitud característica del pellet levemente inferior al tamaño del canal (Tabla 4.3) y se ha despreciado cualquier efecto de resistencia a la transferencia de masa intra o ínter partícula. Las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 presentan los valores de los parámetros estructurales y condiciones de operación del reactor empleados en las simulaciones, a no ser que se especifique lo contrario.

Considérese por último que, pese a las asunciones y simplificaciones, el énfasis es menos en la realización práctica de tales sistemas –un reto considerable por derecho propio- y más en identificar características de desempeño para los correspondientes reactores novedosos, tal como lo expresaran en su momento Grünewald y Agar (2004).

Reactor monolítico multifuncional con pared compuesta

En relación con el esquema de la Figura 4.11a, considérense los perfiles de concentración en la pared del reactor que se presentan en las Figuras 4.12a y b, para el NH_3 y el *NO* respectivamente.

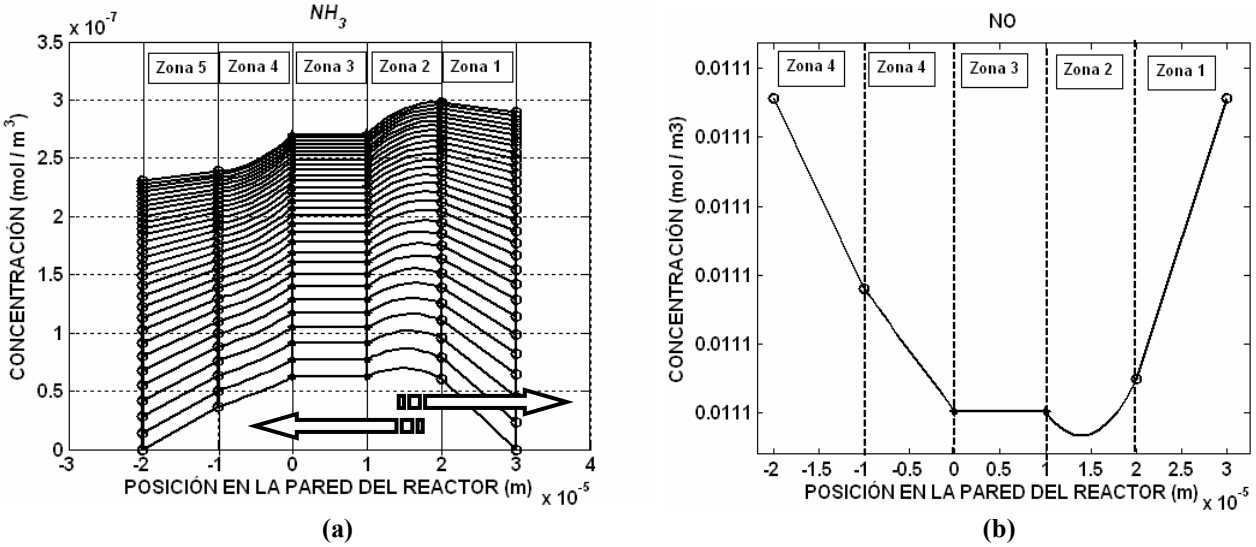


Figura 4.12. Perfil de concentración en las diferentes zonas de la pared catalítica. **(a)** NH_3, con la posición en el canal como parámetro; **(b)** *NO,* a la entrada del reactor. Zona 1: película de gas externa en el canal 1, Zona 2: capa catalítica para FA, Zona 3: soporte (membrana), Zona 4: capa catalítica para RCS, Zona 5: película de gas externa en el canal 2. Se ha despreciado la resistencia a la transferencia de masa en el soporte. T = 648.15 K. Longitud del canal 0.3 m. Las flechas indican el sentido del flux de amoniaco.

El estudio empieza suponiendo que el soporte no ofrece ninguna resistencia a la transferencia de masa entre las capas catalíticas para ninguno de los componentes de la mezcla. En la Figura 4.12a se aprecian los perfiles de concentración de NH_3 en la pared, para diferentes posiciones a lo largo del canal, notándose el muy bajo valor de las concentraciones obtenidas. En la zona 2, correspondiente a la capa catalítica para FA, se aprecia la generación de amoniaco por el desarrollo de un perfil tipo parabólico que origina una fuerza guía para el transporte del amoniaco tanto hacia la capa catalítica para RCS (zona 4), como hacia el bulk del canal 1. Existe además un aumento gradual de la concentración de amoniaco en el centro de los canales, debido al flujo bilateral en la zona 2 y a una penetración completa de la zona 4 ocasionada por las bajas velocidades de reacción RCS. La Figura 4.12b muestra el perfil de concentraciones de *NO* en la pared compuesta, justo a la entrada del reactor. Puede apreciarse que existe una considerable resistencia a la transferencia de masa externa (zonas 1 y 5) y una disminución de la concentración en las capas catalíticas (zona 2: proceso FA, zona 4: proceso RCS) debido a las reacciones químicas. Sin embargo, las variaciones de concentración son de un orden tan pequeño ($\sim 1*10^{-8}$ mol / m^3), que la concentración del cuerpo del gas en los canales permanece prácticamente constante (nótese la diferencia en el orden de magnitud de las escalas de concentración en las Figuras 4.12a y b).

Lo anterior demuestra que el principio de estructuración de las dos funciones catalíticas aplica en este caso, ya que existe una generación de amoniaco localizada (zona 2), un transporte difusional hacia la capa adyacente (zona 3 y 4) y un posterior consumo del amoniaco en la capa de RCS (zona 4), lográndose con ello el objetivo de la integración másica de los dos procesos. Sin embargo, pude concluirse que, según el orden de magnitud en la variación de las concentraciones, la velocidad de producción de amoniaco es tan pequeña que las concentraciones de éste componente resultan ser mucho menores que la concentración del *NO*, razón por la cual la cantidad convertida en el catalizador RCS es insignificante. Esto a su vez deriva en conversiones fraccionales totales de *NO* de 0,014% a la salida del reactor (30 cm desde las entrada). De aquí se desprende de que el acople cinético de los dos procesos es muy malo, debido a que la velocidad de formación de amoniaco es mucho menor que la velocidad de consumo. La Figura 4.13 presenta el perfil de concentración de amoniaco en el centro del canal a lo largo de la longitud del reactor. Los valores de salida corresponden a 0.0130 ppm y 0.01038 ppm en los canales 1 y 2 respectivamente. Consecuentemente, la cantidad de hidrogeno no convertido a la salida es 1499.95 ppm, equivalente a un $3.3*10^{-3}$ % de conversión del hidrógeno alimentado.

El problema del acople cinético puede afrontarse mediante un aumento significativo del área especifica del catalizador de formación de amoniaco. Resultados de simulación (no presentados) indican que se requeriría aumentar el área especifica del catalizador (área por unidad de masa de capa) a valores tan altos que resultarían poco realistas. Por tal motivo es necesario explorar otras variables de diseño ó arreglos estructurales de las funcionalidades, que permitan aumentar la concentración de amoniaco y mejorar la transferencia de masa entre las capas, compensando con ello, en la medida de lo posible, la incompatibilidad cinética de los procesos reactivos.

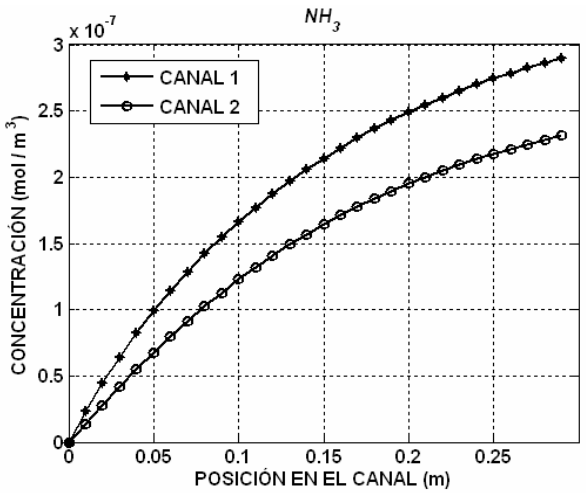
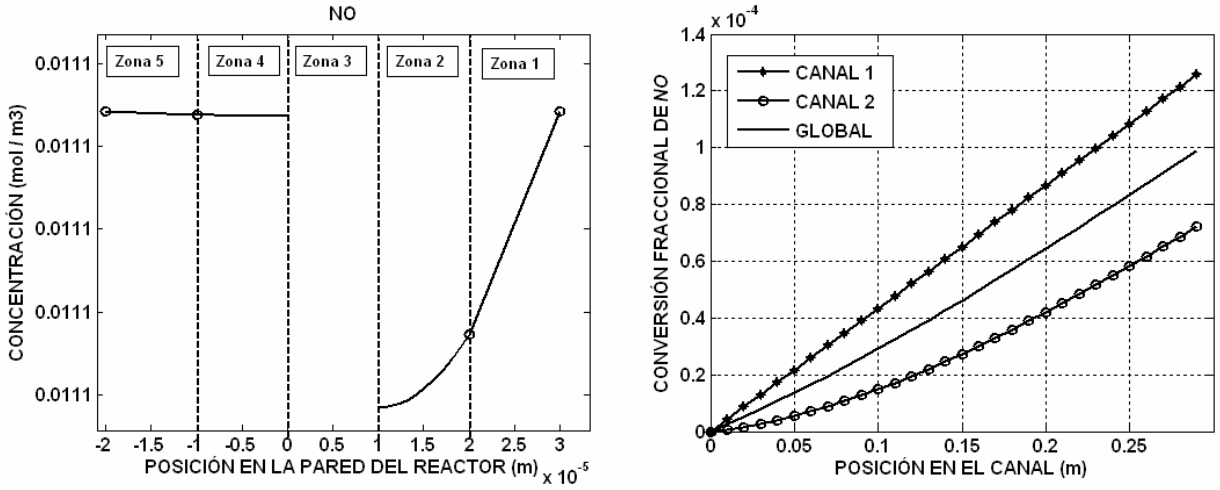


Figura 4.13. Concentración de NH_3 a lo largo del reactor. Canal 1: formación de NH_3, Canal 2: reducción de *NO*. Los resultados se corresponden con los de la Figura 4.12a. T = 648.15 K.

Es necesario considerar que el transporte de los componentes entre las capas catalíticas afecta las concentraciones efectivas por efectos de dilución ó concentración. Por tal motivo se propone como primera medida asumir que el único componente que puede permear el soporte, sin resistencia al transporte, es el amoniaco. Esto equivale a considerar el material de soporte monolítico del reactor como una membrana con una selectividad infinita al amoniaco y nula a todos los otros componentes. El objetivo es disminuir los efectos de dilución del amoniaco en las capas catalíticas, aumentando la velocidad de generación y de consumo. En las Figuras 4.14a y 4.14b se presentan algunos de los resultados obtenidos.



(a) **(b)**

Figura 4.14. **(a)** Perfil de concentraciones del *NO* en las diferentes zonas de la pared catalítica a la entrada del reactor. Zona 1: película de gas externa en el canal 1, Zona 2: capa catalítica FA, Zona 3: soporte (membrana), Zona 4: capa catalítica RCS, Zona 5: película de gas externa en el canal 2. **(b)** Perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo de la longitud axial del reactor. Se ha considerado que sólo permea el NH_3 entre las capas. T = 648.15 K.

El perfil de concentración de *NO* en la pared se presenta en la Figura 4.14a, en la cual se aprecia mucho mejor el efecto de dilución que tiene el transporte de todos los componentes entre las dos capas catalíticas. Al comparar con la Figura 4.12b, queda establecido que cuando se impide el paso de los componentes (*NO)* entre las capas, la disminución de la concentración en la capa RCS es menos pronunciada, y obedece específicamente al cambio por reacción, sin incluir el efecto ocasionado por la fuerza impulsora que se establece por su consumo en la capa FA, y que obliga a parte del *NO* a moverse del canal 2 hacia el canal 1. Esto puede comprobarse en la Figura 4.14b, en la cual se representa la conversión fraccional de *NO* a lo largo de ambos canales (definida como la fracción del flujo remanente de *NO* en el canal con respecto al flujo de entrada). Es claro ahora que la cantidad de *NO* convertida en el canal 1 por los procesos de reducción con hidrógeno es mayor que la convertida en el canal 2 por reducción con el amoniaco generado in-situ y transportado a través de la pared. Nótese sin embargo, que el valor de conversión global sigue siendo comparable al obtenido en el caso anterior, así como las concentraciones de amoniaco en la pared y en el centro del canal (no presentadas). Los valores de salida corresponden a 0.01305 ppm y 0.010414 ppm de amoniaco en los canales 1 y 2 respectivamente. La cantidad de hidrógeno no convertido a la salida del canal 1 es 1499.89 ppm, equivalente a un $7.3*10^{-3}$ % de conversión del hidrógeno alimentado, un leve aumento poco significativo.

Para forzar aún más el aumento de la concentración del amoniaco en la zona de reacción, supóngase ahora que la resistencia externa a la capa catalítica de FA (Figura 4.11a) se transforma en una membrana completamente impermeable al paso del NH_3 (mas no a otros componentes). El objetivo es impedir que se forme el perfil parabólico de concentraciones de amoniaco en esta capa (Figura 4.12a), y éste se transporte hacia el canal en donde no puede ser aprovechado para reducir el *NO*. Esta constituye una aplicación atípica del principio de los reactores de membrana (capitulo 2), ya que se pretende, no la separación del producto, sino su confinación (y concentración) en una zona de reacción limitada por la frontera permeable. Los resultados de simulación obtenidos para esta situación se presentan en la Figura 4.15 y las Figuras 4.16a y b.

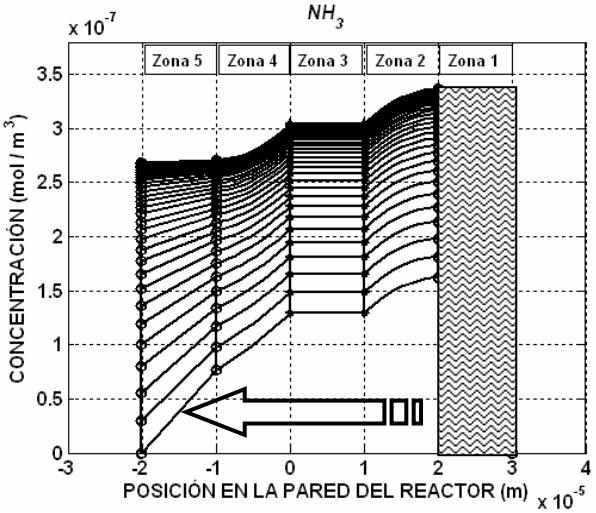


Figura 4.15. Perfil de concentración de NH_3 en las diferentes zonas de la pared catalítica, con la posición en el canal como parámetro. Sólo el amoniaco permea la Zona 3. La Zona 1 es impermeable al amoniaco. Longitud del canal 0.3 m. La flecha indica el sentido del flux de amoniaco. T = 648.15 K.

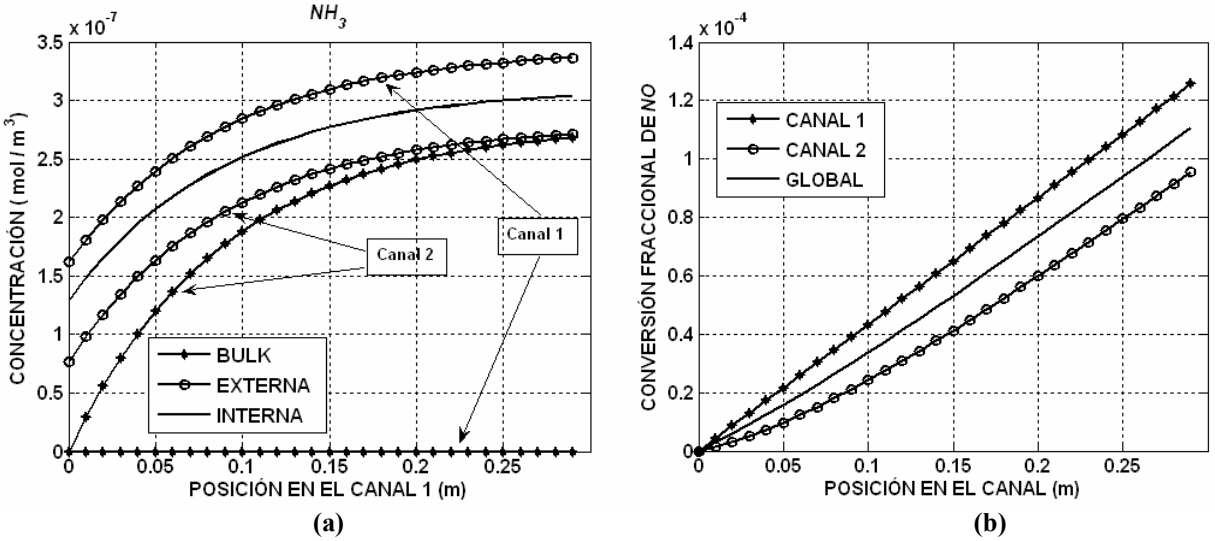


Figura 4.16. **(a)** Concentración de NH_3 en cada uno de los canales a lo largo del reactor, y en diferentes posiciones localizadas: centro del canal (bulk), en la superficie externa de la capa catalítica (externa), y en la superficie interna de la capa catalitica (interna). Canal 1: formación de NH_3, Canal 2: reducción de *NO*. Los resultados se corresponden con los de la Figura 4.15. **(b)** Perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo del reactor. Se ha considerado que sólo permea el NH_3 entre las capas y que éste no pude regresar al centro del canal 1. $T = 648.15$ K.

Los perfiles de concentración de amoniaco en la pared (Figura 4.15) revelan que en este caso se logra un aumento en la concentración máxima dentro de la capa de formación de amoniaco en comparación con el caso en que el amoniaco es libre de regresar al centro del canal (Figura 4.12a), lo que a su vez aumenta la fuerza impulsora para transferir el amoniaco a través de la pared hacia el canal 2. Esto puede verificarse mediante la observación comparativa de los perfiles de concentración de amoniaco a lo largo del reactor en las distintas interfases radiales (Figura 4.16a). Es posible constatar un incremento en la cantidad de amoniaco que circula por el centro (bulk) del canal 2, en comparación con los casos anteriores (comparar con la Figura 4.13). También es posible ver que el aumento de la concentración de amoniaco en el canal se atenúa gradualmente debido a la disminución de la fuerza impulsora del flux (diferencia de concentraciones entre la superficie externa de la capa RCS y el centro del canal 2). La cantidad de amoniaco presente a la salida del canal 2 es de 0.012043 ppm. La Figura 4.16b revela, al compararla con la Figura 4.14b, que efectivamente ocurre un aumento en la conversión de *NO* alcanzada en el canal 2 de RCS, es decir, la presencia de la membrana externa impermeable al amoniaco si favorece que se encuentre más amoniaco disponible en la capa catalítica de reducción selectiva. Lastimosamente, dichos progresos no resultan ser todavía lo suficientemente grandes para mejorar significativamente el desempeño del reactor.

Exploremos la idea complementaría. De forma análoga a la anterior, supóngase que existe una membrana impermeable únicamente al amoniaco sobre la superficie de la capa catalítica para RCS (zona 5 en la Figura 4.15). Como en el caso anterior, los demás componentes podrán permear (su transporte se modela mediante el coeficiente de transferencia de masa empleado en el caso de la Figura 4.12). Los resultados obtenidos para los perfiles de concentración de amoniaco en la pared y a lo largo del canal se presentan en la Figura 4.17.

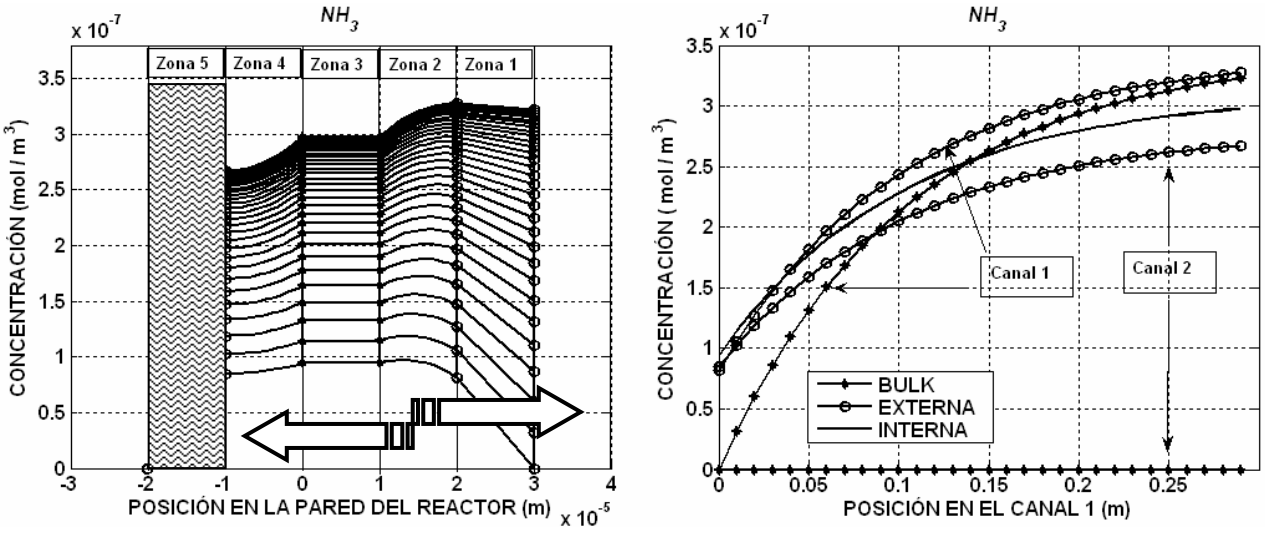
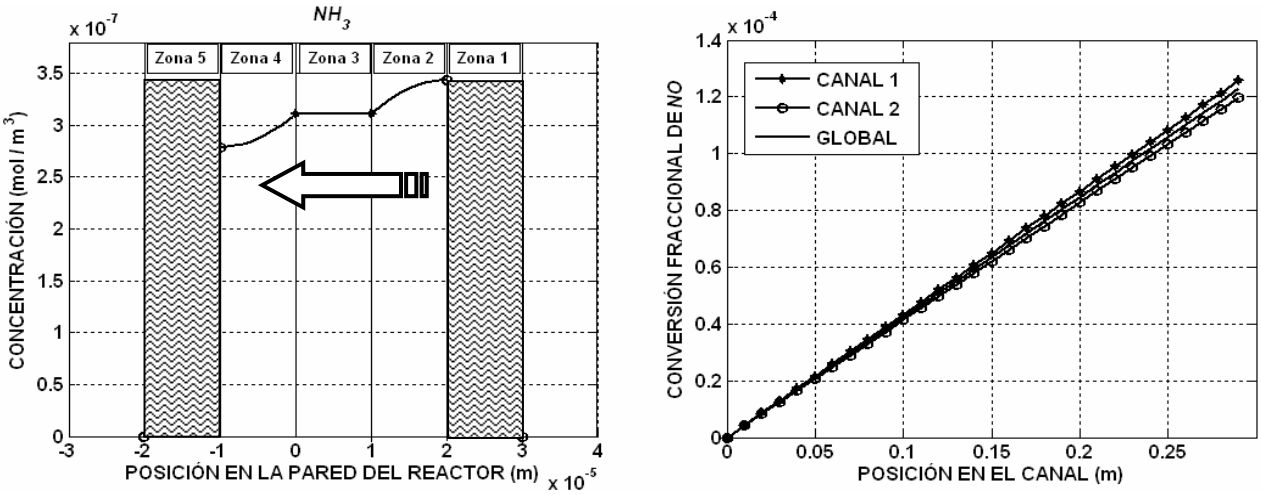


Figura 4.17. **(a)** Perfil de concentración de NH_3 en las diferentes zonas de la pared catalítica, con la posición en el canal como parámetro. Sólo el amoniaco permea la Zona 3. La Zona 5 es impermeable al amoniaco. **(b)** Concentración de NH_3 en cada uno de los canales a lo largo del reactor, y en diferentes posiciones localizadas: centro del canal (bulk), en la superficie externa de la capa catalítica (externa), y en la superficie interna de la capa catalítica (interna). Canal 1: formación de NH_3, Canal 2: reducción de *NO*. Longitud del canal 0.3 m. Las flechas indican el sentido del flux de amoniaco. T = 648.15 K.

Se ha encontrado que el perfil de conversión es prácticamente igual al presentado en la Figura 4.16b. La cantidad de amoniaco residual a la salida del canal 1 es ahora 0.01448 ppm, algo superior a lo obtenido anteriormente. En este caso el efecto es semejante debido a que, aunque ahora el amoniaco no penetra al centro del canal 2, puede viajar hacia el centro del canal 1. Básicamente, se tiene una situación inversa a la del caso anterior. Debido a esto, es evidente que la última alternativa a estudiar es la utilización de las dos membranas impermeables al amoniaco simultáneamente. Nuevamente se considera que sólo el amoniaco puede difundir a través del soporte. Este último caso representa una situación de las más ideales, en la que todo el amoniaco quedaría confinado a las zonas de reacción y no podría transferirse y perderse en el centro de los canales, y quedaría eliminado todo efecto de mezclado y dilución por transporte de los otros componentes a través de la pared. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.18a y b. Se observa que el perfil de concentración de amoniaco en la pared permanece ahora idéntico en cada posición axial a lo largo del reactor (Figura 4.18a), en un nivel de concentraciones altas desde la entrada hasta la salida (tan alto como fue observado previamente sólo cerca de la salida).

Se concluye que la presencia de las dos membranas impermeables al amoniaco logra elevar moderadamente su concentración en las zonas de reacción por encima de lo observado en otros arreglos o ensamblajes de la estructura multicapa multifuncional. Esto deriva en un aumento leve de la conversión de *NO* (Figura 4.18b), particularmente marcado en el canal 2 de RCS, debido al mayor nivel de concentración de amoniaco disponible para efectuar la reducción.



(a) **(b)**

Figura 4.18. **(a)** Perfil de concentraciones del NH_3 en las diferentes zonas de la pared catalítica y a lo largo del reactor. Sólo el amoniaco permea la Zona 3. La Zona 1 y 5 son impermeables al amoniaco. **(b)** Perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo de la longitud axial del reactor. Longitud del canal 0.3 m. La flecha indica el sentido del flux de amoniaco. T = 648.15 K.

Finalmente, puede concluirse que, aunque el diseño conceptual propuesto de un reactor monolítico multifuncional con pared compuesta constituye una idea teóricamente factible, según los estudios de simulación no es viable en el caso de la intensificación del proceso de reducción de *NO*, debido a las severas limitaciones cinéticas del proceso de formación de amoniaco, que hacen insuficiente la cantidad de catalizador presente en la capa catalítica para obtener productividades de amoníaco suficientes para efectuar el proceso de reducción catalítica selectiva de forma al menos tan efectiva como ocurre en un monolito RCS corriente. Al incluir la función de separación en el ensamblaje estructural del reactor, se logra una mejora en su desempeño, lo cual prueba la aparición de un efecto de sinergia entre los procesos reactivos (FA y RCS) y el de separación, pero que es apenas marginal debido a que el comportamiento de la unidad sigue controlado principalmente por la velocidad de formación de amoniaco.

Reactor monolítico de capa catalítica y canales con empaquetamiento estructurado

Debido a los resultados obtenidos en el aparte anterior, el diseño se modifica con el fin de incrementar la carga catalítica en el reactor, mediante el llenado de los canales con pellets de catalizador para formación de amoniaco, de un tamaño levemente inferior al del canal de tal forma que se dispongan ordenadamente en forma de hilera. En relación con el esquema de la Figura 4.11b, considérense los perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo del reactor que se presentan en la Figura 4.19 y los perfiles de concentración (radial-pared y axial) del reactor para un monolito RCS corriente y uno empacado que se muestran en la Figura 4.20a-420d. En la Figura 4.19 se presenta el desempeño de un monolito convencional RCS alimentado con una relación NH_3 / *NO*: 1.1, la cual se compara a su vez con el desempeño de un reactor monolítico empacado, para dos relaciones de alimento H_2 / *NO*.

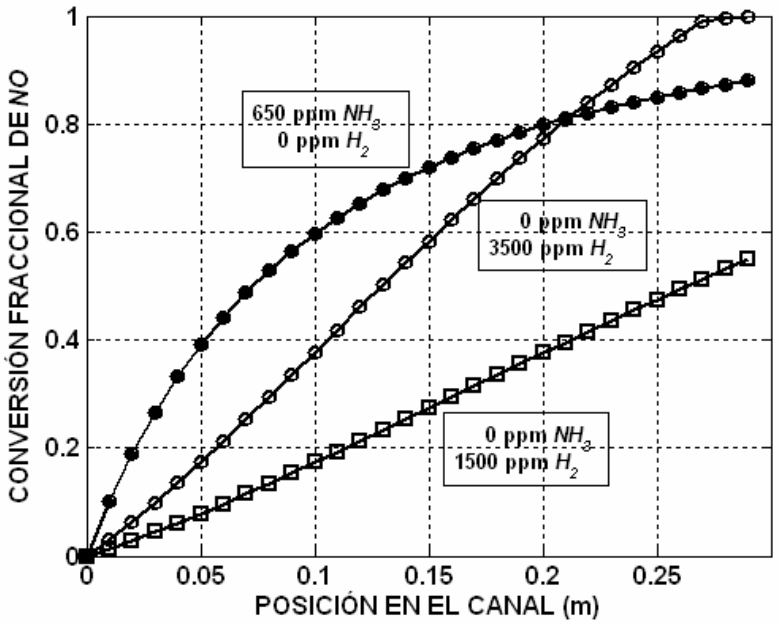


Figura 4.19. Perfiles de conversión de *NO* en función de la posición en el canal. Se muestra el monolito RCS corriente alimentado con 650 ppm de NH_3 y 0 ppm de H_2 (●), y dos monolíticos RCS corrientes con empaquetamiento estructurado de catalizador para formación de amoniaco, alimentados con 0 ppm de NH_3 y 1500 ppm de H_2 (□) y 3500 ppm de H_2 (○). Se ha considerado que todos los componentes pueden permear a través del soporte y no se ha incluido ninguna membrana externa impermeable. Las características de los pellets se presentan en la Tabla 4.3. Concentración de entrada de *NO*: 500 ppm, masa de catalizador (por canal empacado) de 2.7 gramos, T = 648.15 K.

De la observación de la Figura 4.19 puede concluirse que el reactor monolítico empacado con las partículas de catalizador presenta una carga catalítica suficiente para elevar la cantidad de NH_3 obtenido a valores que permitan alcanzar porcentajes de eliminación de *NO* comparables a los de la tecnología corriente. Es claro que la diferencia en la tendencia de los diferentes perfiles de la Figura 4.19 se debe a que en el caso del RCS corriente existe una disminución gradual de NH_3 a lo largo del canal, mientras que para el nuevo reactor con autogeneración de amoniaco, la concentración de éste va aumentando gradualmente. El efecto de la relación de alimento H_2 / *NO* en el nuevo reactor resulta ser bastante significativo, notándose que se requieren valores de ésta relación de alimentación tan altos como 7 para que se alcancen porcentajes de eliminación superiores a los que alcanza la tecnología corriente con una relación de 1.3 NH_3 / *NO* (la relacion estequiométrica H_2 / *NO* es de 3.5). Es decir, para las condiciones de simulación empleadas y parámetros estructurales asignados, se requiere alrededor de 7 veces más hidrógeno que amoniaco para lograr superar el porcentaje de eliminación de *NO* de la tecnología corriente. Las implicaciones de este resultado deberán analizarse desde diferentes perspectivas, siendo las más importantes, el costo de producción de dicho hidrógeno en comparación con el valor de la cantidad correspondiente de amoniaco, así como las ganancias obtenidas en términos de un mayor porcentaje de eliminación. Debe considerarse que los resultados pueden variar al cambiar las condiciones de empacado de los pellets. Los detalles correspondientes de los perfiles de concentración se presentan en la Figura 4.20.

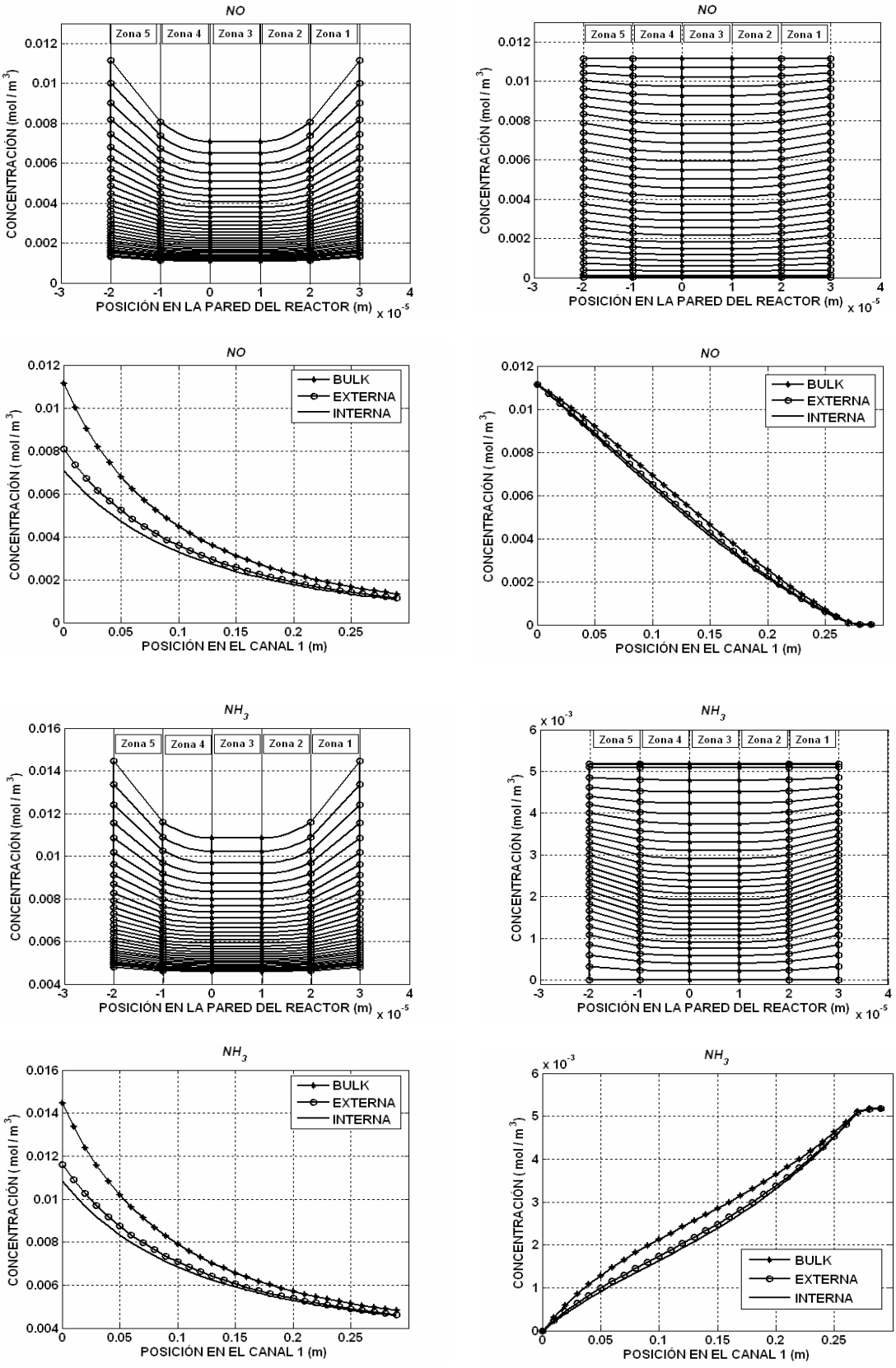


Figura 4.20. Perfiles de concentración (radial y axial) del reactor para un monolito RCS corriente (izquierda) y un monolito RCS con empaque estructurado (derecha). Las condiciones de simulación se corresponden con las de la Figura 4.19. 3500 ppm de H_2 y 500 ppm NO a la entrada. Masa de catalizador (por canal empacado) de 2.7 gramos. T = 648.15 K.

Del análisis de la Figura 4.20 puede concluirse que en el caso del nuevo reactor existe una reducción en la resistencia a la transferencia de masa externa a la capa catalítica, tanto para el caso de *NO* como del NH_3, la cual tiene su origen en las menores diferencias de concentración que se establecen al interior del reactor por el crecimiento gradual de la concentración de amoníaco generado. Este es un punto a favor que contribuye al mejor desempeño de la unidad y del cual podría sacarse mayor provecho en estudios detallados de optimización. Debe considerarse que para el nuevo reactor simulado se alcanza una eliminación de *NO* prácticamente completa (~100 %) a la salida al emplear la mayor relación de alimento, habiendo contribuido a con ésta tanto el proceso FA (reducción con H_2) como el proceso RCS (reducción con NH_3). La Tabla 4.4 presenta el efecto de la relación de alimentación hidrógeno / NO_X sobre las condiciones de salida del nuevo reactor monolítico.

Tabla 4.4. Efecto de la relación de alimento sobre las condiciones de salida para el nuevo reactor monolítico RCS empacado. Resultados de simulación.

Condiciones de operación		**Monolito RCS Corriente**	**Nuevo Monolito RCS empacado**		
Entrada	*NO* (ppm)	500	500	500	500
	H_2 (ppm)	0	650	1500	3500
	NH_3 (ppm)	650	0	0	0
	Relación de alimentación	1.1	1.1	3	7
Salida	*NO* (ppm)	59.8092	372.9818	224.75211	0.8321960
	H_2 (ppm)	0	524.1156	1214.4897	2894.5037
	NH_3 (ppm)	216.109	24.94043	69.311743	232.89803
	Eliminación de *NO* (%)	88.04	25.40	55.05	99.83
	Penetración NH_3 (%) *	33.25	-	-	-
	Penetración H_2 (%)	0	80.63	80.96	82.70

Masa de catalizador en el reactor empacado 2.7 gramos. Longitud del canal 0.3 m. T = 648.15 K.

- No es posible definir un porcentaje de penetración de NH_3 para el nuevo reactor debido a que la alimentación no lo contiene.

Puede concluirse que, para los casos simulados, la cantidad de amoniaco que traspasa o penetra el reactor (amoniaco no convertido a la salida), es proporcional a la cantidad de hidrógeno alimentado y podría llegar a ser comparable al del reactor corriente. Por otro lado, la cantidad de hidrógeno que traspasa el reactor varia levemente al cambiar la cantidad alimentada y toma un valor cercano al 80%, que resulta ser consistente con que se requiera un gran exceso H_2 / *NO* para lograr conversiones suficientemente altas. Cantidades residuales tan altas de hidrógeno en los gases de chimenea son inadmisibles y deberá establecerse una forma de reducirlas al máximo. Una alternativa la constituye la optimización de la estructura morfológica del reactor, tal como lo hicieran Beeckman y Hegedus en el caso del reactor RCS corriente (1991). Otra podría consistir en la combustión de dicho hidrógeno residual, lo que sin embargo no es recomendable debido a que esto pude dar lugar a una formación adicional de NO_X, tal como se mostró en el capitulo 1 (sección 1.3.2).

Para finalizar el estudio de desempeño del nuevo reactor, resulta de importancia determinar precisamente cual es el porcentaje de reducción de *NO* que se obtiene en el nuevo reactor solamente por el amoniaco autogenerado. Para visualizarlo, se ha realizado

una simulación considerando que sólo permea NH_3 entre los dos canales del reactor y que del lado del canal de formación de amoníaco no existe capa catalítica RCS (la capa es inerte), la cual sólo se encuentra en el canal correspondiente. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 4.21 y 4.22. Para una relación de alimento H_2 / NO de 7, se ha establecido que las cantidades de salida en ambos canales son: NO = 105.92 ppm, H_2 = 2858.63 ppm, NH_3 = 131.15 ppm en el canal 1 de formación de amoníaco; NO = 327.77 ppm, H_2 = 3500 ppm, NH_3 = 77.01 ppm en el canal 2 de reducción catalítica selectiva. Esto corresponde a un 78.82 % de conversión de NO debida directamente al hidrógeno y 34.45 % de conversión de NO debido al amoniaco producido, tal como se aprecia en la Figura 4.21. Esto es significativo y muestra que el acople de los dos procesos reactivos es teóricamente factible e industrialmente atractivo. Los correspondientes perfiles radiales y axiales de amoniaco se presentan con propósitos ilustrativos en la Figura 4.22.

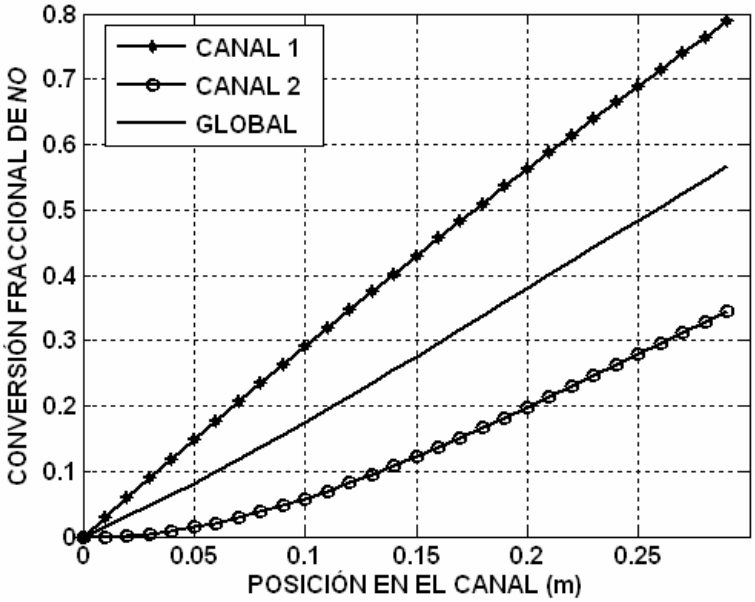


Figura 4.21. Perfiles de conversión fraccional de NO a lo largo del nuevo reactor monolítico multifuncional, mostrando la cantidad de reducción efectuada por cada uno de los procesos reactivos acoplados (Canal 1: FA empacado, Canal 2: RCS). Relación de alimento H_2 / NO = 7. Sólo permea NH_3 entre los dos canales del reactor y del lado del canal de formación de amoníaco no existe capa catalítica RCS. Masa de catalizador (por canal empacado) de 2.7 gramos. T = 648.15 K.

Para este último caso de estudio, el efecto de colocar la membrana externa impermeable al amoníaco del lado de la capa catalítica para RCS se presenta en las Figuras 4.23. y 4.24, estableciéndose que las cantidades de salida en ambos canales son: NO = 105.92 ppm, H_2 = 2858.57 ppm, NH_3 = 159.56 ppm en el canal 1 de formación de amoníaco; NO = 278.46 ppm, H_2 = 3500 ppm, NH_3 = 0 ppm en el canal 2 de reducción catalítica selectiva. Esto corresponde a un 78.82 % de conversión de NO debida directamente al hidrógeno y ahora un 44.31 % de conversión de NO debido al amoniaco producido (comparado con 34.45 % anterior, significa una intensificación del proceso de casi 10 % !), tal como se aprecia en la Figura 4.24. La Figura 4.25 presenta un esquema final del proceso.

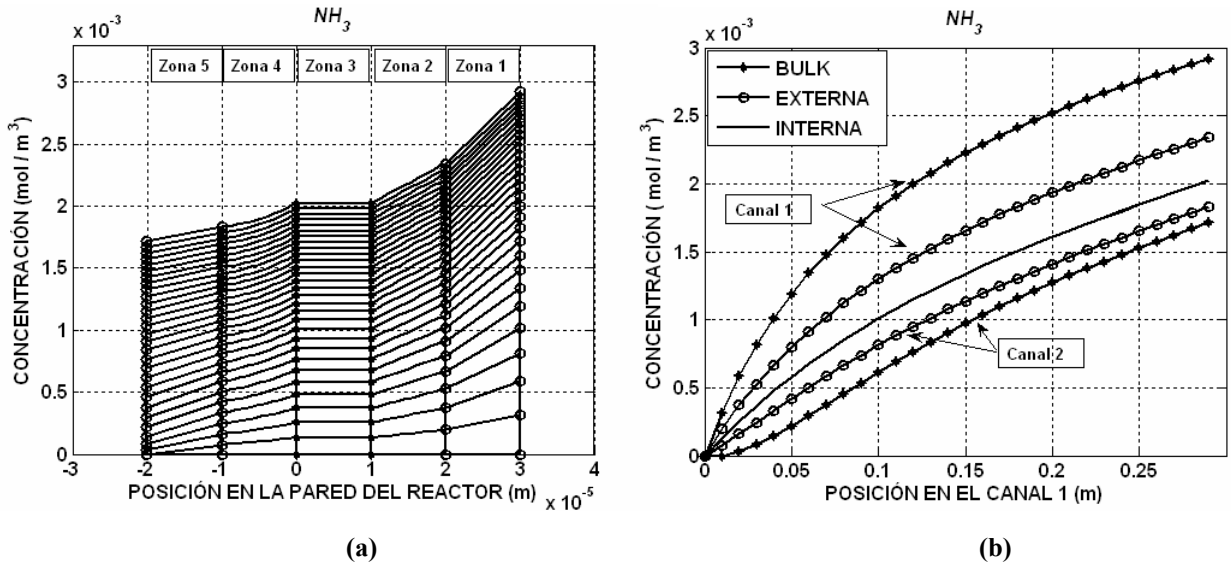


Figura 4.22. Perfiles de concertación de amoniaco (a) en la pared, (b) axial, en el nuevo reactor monolítico multifuncional, (Canal 1: FA empacado, Canal 2: RCS). Relación de alimento $H_2 / NO = 7$. Sólo permea NH_3 entre los dos canales del reactor y del lado del canal de formación de amoníaco no existe capa catalítica RCS. La Zona 2 es un soporte inerte, la Zona 4 es la capa catalítica para RCS. Masa de catalizador (por canal empacado) de 2.7 gramos. $T = 648.15$ K.

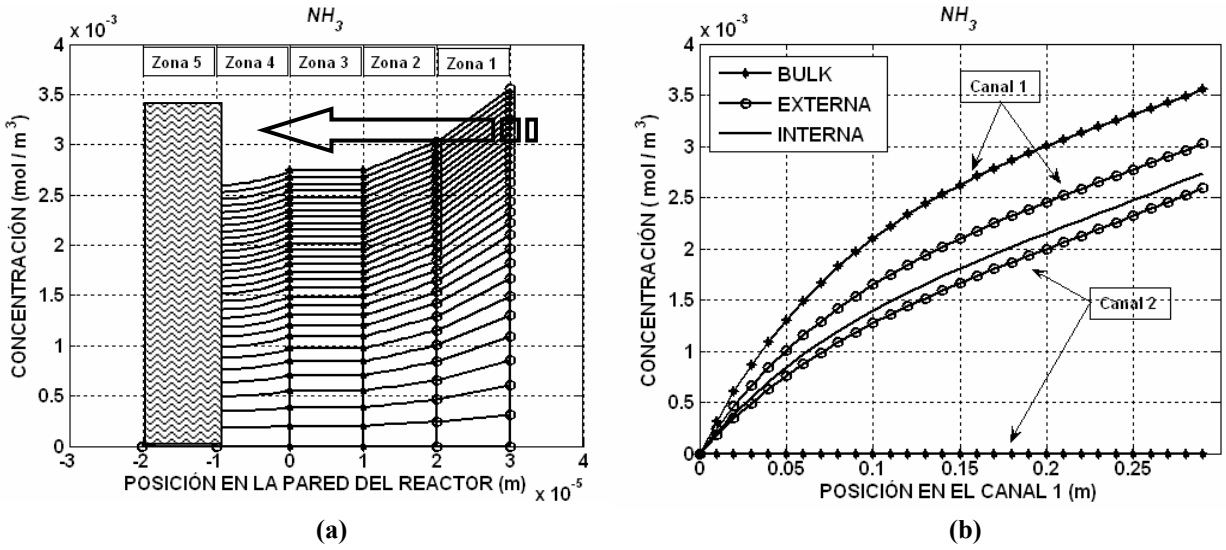


Figura 4.23. Perfiles de concertación de amoniaco (a) en la pared, (b) axial, en el nuevo reactor monolítico multifuncional, (Canal 1: FA empacado, Canal 2: RCS). Relación de alimento $H_2 / NO = 7$. Sólo permea NH_3 entre los dos canales del reactor y del lado del canal de formación de amoníaco no existe capa catalítica RCS. La Zona 2 es un soporte inerte, la Zona 4 es la capa catalitica para RCS y la Zona 5 es una membrana impermeable al amoníaco. Masa de catalizador (por canal empacado) de 2.7 gramos. $T = 648.15$ K.

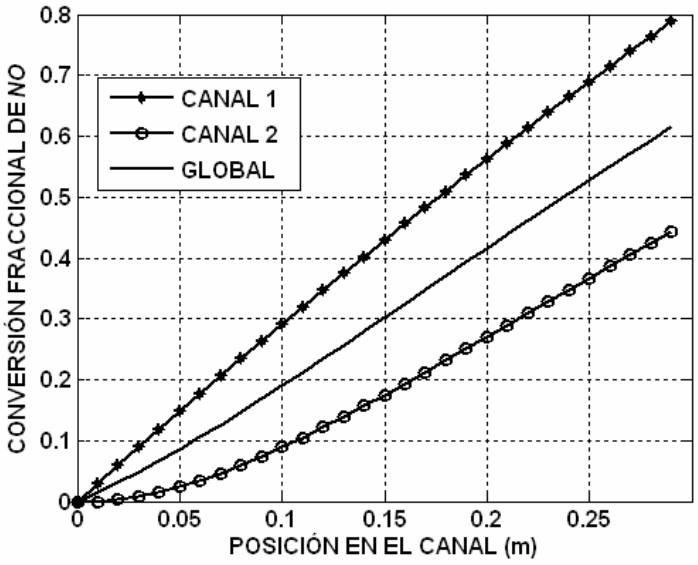


Figura 4.24. Perfiles de conversión fraccional de *NO* a lo largo del nuevo reactor monolítico multifuncional, mostrando la cantidad de reducción efectuada por cada uno de los procesos reactivos acoplados (Canal 1: FA empacado, Canal 2: RCS). Relación de alimento H_2 / NO = 7. Sólo permea NH_3 entre los dos canales del reactor y del lado del canal de formación de amoníaco no existe capa catalítica RCS. Una membrana impermeable al amoníaco se ha colocado sobre la capa catalítica para RCS. Masa de catalizador (por canal empacado) de 2.7 gramos. T = 648.15 K.

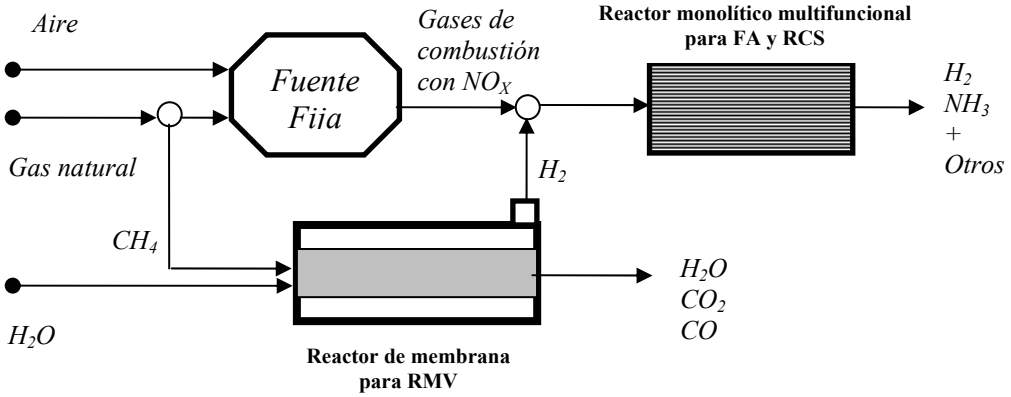


Figura 4.25. Diagrama de flujo esquemático del nuevo proceso intensificado para la reducción catalítica de NO_X provenientes de fuentes fijas industriales con autogeneración de amoníaco, en el caso en que se usa gas natural como combustible. Compárese con la Figura 4.4. El proceso intensificado reduce el número de reactores necesarios para la formación de amoniaco (FA) y Reducción Catalítica Selectiva (RCS) y efectúa la separación del hidrógeno en la misma unidad de Reformado de Metano con Vapor (RMV).

4.4 Conclusiones

Empleando los principios de sinergismo y estructuración de funcionalidades, propuestos por la *Intensificación de Procesos*, se realiza el diseño conceptual de un nuevo proceso de reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_X con autogeneración de amoníaco.

Las alternativas propuestas se analizan mediante modelamiento y simulación. Una revisión crítica del diseño conceptual de procesos químicos muestra que diferentes circunstancias del desarrollo tecnológico contemporáneo, hacen insuficientes sus metodologías convencionales y revelan a la intensificación de procesos como una estrategia poderosa para enfrentar el desafío de mejorar procesos existentes.

En el caso de la eliminación de NO_X de gases de combustión provenientes de fuentes fijas, se recopilan los elementos de la investigación en la síntesis de un esquema secuencial y un esquema intensificado de proceso. En el primer caso, se propone la utilización un reactor de membrana para la producción de hidrógeno a partir del reformado de metano con vapor de agua, seguido de un reactor monolítico con empaquetamiento estructurado en donde se emplea una parte de la corriente principal de gases para la formación de amoníaco a partir de los mismos NO_X. El amoniaco así obtenido puede emplearse finalmente en un tercer reactor monolítico corriente para efectuar la reducción de los NO_X remanentes.

En el proceso intensificado se acoplan las dos últimas etapas anteriores (FA y RCS) en una sola unidad de reacción multifuncional. Dos configuraciones del reactor multifuncional son propuestas y analizadas: (1) la estructuración de funcionalidades mediante ensamblado de una pared catalítica compuesta, en donde pueden ocurrir localizadamente los dos procesos catalíticos y la concentración por separación con membranas semipermeables de los componentes de la mezcla; (2) el llenado de los canales de un monolito con partículas de catalizador, de una forma ordenada en hilera, para aumentar la productividad de reacciones limitadas cinéticamente. Debido a que la velocidad de formación de amoníaco es muy lenta, el proceso queda controlado cinéticamente y el acople de los dos procesos reactivos resulta pobre, razón por la cual el reactor de pared catalítica compuesta no resulta efectivo para este caso, ya que no ofrece la suficiente carga de catalizador. Sin embargo, debe hacerse notar que numéricamente se ha comprobado que el principio de funcionamiento del diseño propuesto de forma conceptual, si funciona, aunque no de forma efectiva en este caso. Por tales razones, el reactor con canales empacados, con mayor carga de catalizador, permite obtener la producción de amoniaco necesaria para lograr un porcentaje de reducción de *NO* directamente asociado a la acción del amoniaco cercano al 40%.

Los resultados obtenidos muestran que los esquemas de proceso propuestos tienen el potencial de disminuir total o parcialmente la dependencia de un suministro externo de amoniaco, requerimiento característico de la tecnología corriente de reducción catalítica selectiva, al tiempo que cumplen con el objetivo de reducir la emisión de NO_X en más de un 95% si se usa una relación de alimentación H_2 / *NO* mayor a 7. Así mismo, se revela que el diseño propuesto del reactor multifuncional es capaz de igualar y superar el desempeño del reactor RCS corriente con respecto a la eliminación de NO_X. Para los casos estudiados se concluye que pueden existir niveles de emisión de hidrógeno y amoniaco no convertido importantes. En el caso del proceso secuencial, la optimización del proceso pasaría por un estudio de optimización de las unidades individuales y de la relación de división de la corriente principal de gases a tratar. En el caso del proceso intensificado, tanto las condiciones operación como los parámetros estructurales del reactor propuesto podrían ofrecer posibilidades de optimización. Dichos estudios de ingeniería de detalle deben ir asociados a un estudio experimental para validar y mejorar los modelos propuestos.

Referencias

Arizmendi-Sánchez, J.A.; Sharratt, P.N. Phenomena-based modularization of chemical process models to approach intensive options. *Chemical Engineering Journal*, 2007. doi: 10.1016/j.eej.2007.02.017.

Bakshi, B.R.; Fiksel, J. The quest for sustainability: challenges for process systems engineering, *AIChE Journal*, 2003, 49, 6, 1350-1358.

Beeckman, J.W.; Hegedus, L.L. Design of monolith catalysts for power plant NO_x emission control. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 1991, 30, 969-978.

Beretta, A.; Tronconi, E.; Groppi, G.; Forzatti, P. *Monolithic catalysts for the selective reduction of NO_X with NH_3 from stationary sources*. En *Structured Catalyst and reactors.* Cybulski, A.; Moulijn, J.A. (Eds). Marcel Dekker, Inc. 1998. Chapter 5.

Charpentier, J.C. The triplet "molecular processes-product-process" engineering: the future of chemical engineering?. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57, 4667-4690.

Clift, R. Sustainable development and its implications for chemical engineering, *Chemical Engineering Science,* 2006, 61, 4179-4187.

Cybulski, A.; Moulijn, J.A. Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews Science and Engineering,* 1994, 36, 2, 179-270.

Dardiotis, Ch.K.; Haralampous, O.A.; Koltsakis, G.C. Catalytic oxidation performance of wall-flow versus flow-through monoliths for diesel emissions control. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 2006, 45, 3520-3530.

Dautzenberg, F.M.; Mukherjee, M. Process intensification using multifunctional reactors. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, 251-267.

Douglas, J.M. A hierarchical decision procedure for process synthesis. *AIChE Journal,* 1985, 31, 3, 353-362.

Fogler, H.S. *Elements of chemical reaction engineering*. Fourth Edition. Prentice Hall PTR. 2006. pp. 154-156.

Gómez-García, M.A.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Multifunctional catalysts for de-*NOx* processes: The case of $H_3PW_{12}O_{40}$-$6H_2O$-metal supported on mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental,* 2007a, 70, 151–159.

Gómez-García, M.A.; Zimmermann, Y.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Multifunctional catalyst for de-NOx processes: The selective reduction of NOx by methane. *Catalysis Communications,* 2007b, 8, 400–404.

Gómez-García, M.A.; Thomas, S.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Selective reduction of NOx by liquid hydrocarbons with supported HPW–metal catalysts. *Catalysis Today,* 2007c, 119, 52–58.

Grossmann, I.E.; Westerberg, A.W. Research challenges in process systems engineering, *AIChE Journal*, 2000, 46, 9, 1700-1703.

Grünewald, M.; Agar, D.W. Enhanced catalyst performance using integrated structured functionalities. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, 5519-5526.

Hallale, N.; Burning bright. Trends in process integration. *Chemical Engineering Progress*, 2001, July, 30-41.

Harmsen, G.J. Industrial best practices of conceptual process design. *Chemical Engineering and Processing*, 2004, 43, 677-681.

Hayes, R.E.; Kolaczkowski, S.T. *Introduction to catalytic combustion*. Gordon and Breach Science Publishers. 1997. pp.200-201.

Kapteijn, F.; Nijhuis, T.A.; Heiszwolf, J.J.; Moulijn, J.A. New non-tyraditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures. *Catalysis Today*, 2001, 66, 133-144.

Kawachi, S. Technological competitiveness in the chemical industry. *Computers and Chemical Engineering*, 2004, 29, 7-9.

Keller, G.E.; Bryan, P.F. Process engineering: moving in new directions. *Chemical Engineering Progress*, 2000, January, 41-50.

Kočí, P.; Schejbal, M.; Trdlička, J.; Gregor, T.; Kubíček, M.; Marek, M. Transient behaviour of catalytic monolith with NO_X storage capacity. *Catalysis Today*, 2007, 119, 64-72.

Kolios, G.; Gritsch, A.; Morillo, A.; Tuttlies, U.; Bernnat, J.; Opferkuch, F.; Eigenberger, G. Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70, 1-4, 16-30.

Krishna, R. Reactive separations: more way to skin a cat. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57, 1491-1504.

Lebens, P.J.M.; Kapteijn, F.; Sie, S.T.; Moulijn, J.A. Potentials of internally finned monoliths as a packing for multifunctional reactors. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, 1359-1365.

Nishida, N.; Stephanopoulos, G.; Westerberg, A.W. A review of process synthesis. *AIChE Journal*, 1981, 27, 3, 321-351.

Nova, I.; Beretta, A.; Groppi, G.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P. Monolithic Catalysts for *NOx* Removal from Stationary Sources. En *Structured Catalysts and Reactors, Second Edition*, Cybulsky, A. y Moulijn, J.A. (Eds). Taylor & Francis Group, LLC. 2006. Capítulo 6, 171-214.

Moulijn, J.A.; Stankiewicz, A. (Eds). 1st internacional symposium on multifunctional reactors, Ámsterdam, 25-28 april 1999. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, 10.

Moulijn, J. A., Stankiewicz, A., Grievink, J.; G´orak, A. Process intensification and process systems engineering: a friendly symbiosis, *Computers and Chemical Engineering,* 2007, doi:10.1016/j.compchemeng.2007.05.014.

Saracco, G.; Specchia, V. Catalytic Filters for Flue Gas Cleaning. En S*tructured catalyst and reactors*, Cybulsky, A. y Moulijn, J.A. (Eds). Marcel Dekker, inc. U.S. 1998. Capítulo 15, 417-435.

Sargent, R. Process systems engineering: a retrospective view with questions for the future. *Computers and Chemical Engineering*, 2005, 29, 1237-1241.

Schöön, N.H. Cross-Flow Reactors with Permeable Walls. En S*tructured catalyst and reactors*, Cybulsky, A. y Moulijn, J.A. (Eds). Marcel Dekker, inc. U.S. 1998. Capítulo 20, 575-598.

Sie, S.T.; Calis, H.P. Parallel-Passage and Lateral-Flow Reactors. En S*tructured catalyst and reactors*, Cybulsky, A. y Moulijn, J.A. (Eds). Marcel Dekker, inc. U.S. 1998. Capítulo 12, 323-354.

Stankiewicz, A.J.; Moulijn, J.A. Process intensification: transforming chemical engineering. Chem. Eng. Progress, 2000, January, 22-34.

Stankiewicz, A.J.; Moulijn, J.A. Process intensification. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 2002, 41, 1920-1924.

Stankiewicz, A.J. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, 2003, 42, 137-144.

Stankiewicz, A.; Drinkenburg, A.A.H. Process intensification: history, philosophy, principles. En *Re-engineering the chemical processing plant*. Stankiewicz, A.; Moulijn, J.A. (Eds). Marcel Dekker, Inc. 2004. Capitulo 1.

Stankiewicz, A.; Moulijn, J.A. (Eds). *Re-engineering the chemical processing plant*.. Marcel Dekker, Inc. 2004. Capitulo 1.

Stitt, E.H. Alternative multiphase reactors for fine chemicals. A world beyond stirred tanks?. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 90, 47–60.

Stringaro, J.P.; Collins, P.; Bailer, O. Open Cross-Flow-Channel Catalysts and Catalyst Supports. En *Structured catalyst and reactors*, Cybulsky, A. y Moulijn, J.A. (Eds). Marcel Dekker, inc. U.S. 1998. Capítulo 14, 393-416.

Tomašić, V. Application of the monoliths in DeNOx catalysis. *Catalysis Today*, 2007, 119, 106-113.

Wendt, J.O.L.; Linak, W.P.; Groff, P.W.; Srivastava, R.K. Hybrid SNCR-SCR technologies for NO_X control: modelling and experiment. *AIChE Journal,* 2001, 47, 11, 2603-2617..

5 CONCLUSIÓN GENERAL Y PERSPECTIVAS

Se ha podido confirmar que la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_X provenientes de fuentes fijas es una tecnología eficiente para la eliminación de estos importantes contaminantes atmosféricos, pese a su principal desventaja técnica: la dependencia de un suministro externo de amoníaco. La investigación realizada ha permitido confirmar en la literatura existente una ruta química factible para la formación de amoniaco *in situ* de planta, a partir de los mismos NO_X e hidrógeno empleando un catalizador de óxidos metálicos Cu/Zn/Cr. Se ha demostrado que el hidrógeno puede ser producido mediante reformado de metano con vapor en un reactor de membrana con pared catalítica, de una forma mucho más eficiente que en el proceso convencional. Aplicando tanto la metodología clásica como las estrategias de intensificación de procesos para el diseño conceptual, se han sintetizado dos esquemas de nuevo proceso para la reducción catalítica de NO_X. En el primer caso, se propone la utilización un reactor de membrana para la producción de hidrógeno, seguido de un reactor monolítico con empaquetamiento estructurado en donde se emplea una parte de la corriente principal de gases para la formación de amoníaco (FA) a partir de los mismos NO_X. El amoniaco así obtenido puede emplearse finalmente en un tercer reactor monolítico corriente para efectuar la reducción de los NO_X remanentes. En el proceso intensificado se acoplan las dos últimas etapas anteriores (FA y RCS) en una sola unidad de reacción multifuncional. El reactor monolítico con canales empacados, con mayor carga de catalizador que el corriente, permite obtener la producción de amoniaco necesaria para lograr un porcentaje de reducción de *NO* directamente asociado a la acción del amoniaco autogenerado cercano al 40% y es capaz de igualar y superar el desempeño del reactor RCS corriente con respecto a la eliminación de NO_X. Para los casos estudiados se concluye que pueden existir niveles de emisión de hidrógeno y amoniaco no convertido importantes, lo cual puede corregirse mediante posteriores estudios de optimización del desempeño de la unidad. Los resultados obtenidos muestran que los esquemas de proceso propuestos tienen el potencial de disminuir total o parcialmente la dependencia de un suministro externo de amoniaco

Las perspectivas de la investigación se visualizan en relación con posteriores estudios de optimización e ingeniería de detalle, los cuales deberían ir asociados a un estudio experimental para validar y mejorar los modelos propuestos. Por otro lado, interesantes preguntas quedan por responder en relación con el catalizador de formación de amoníaco, en particular sobre su actividad en el ambiente de reacción. Tratar de responder tales preguntas requeriría de la construcción de un banco experimental para adelantar estudios científicos básicos del sistema catalítico y desarrollo preliminar del nuevo proceso diseñado.

APÉNDICE

A

Modelado y Algoritmo de solución de un reactor monolítico

Debido a que todos los canales de flujo del monolito pueden asumirse como equivalentes en términos geométricos e hidrodinámicos, se considera el modelamiento sobre un canal aislado (Figura A1). Las simplificaciones del modelo para el reactor son:

1) Operación a temperatura constante
2) Operación a presión constante
3) Flujo pistón en la dirección axial (eje Z)
4) No existe ningún proceso de desactivación del catalizador
5) Sección transversal de flujo axial rectangular
6) Capa catalítica perfectamente rectangular

La mezcla gaseosa se desplaza en dirección axial a lo largo del canal, dentro del cual se supone que en cada elemento diferencial de longitud (ΔZ) la mezcla es completa (flujo pistón). Simultáneamente, ocurre la transferencia de masa desde el canal hacia sus paredes catalíticas, dentro de las cuales ocurre difusión en los poros y se efectúa la reacción química sobre la superficie interna del catalizador. Para representar la resistencia a la transferencia de masa desde el cuerpo (bulk) del gas hacia la pared, se adopta el modelo de película. Existen pues dos distribuciones de concentración en el reactor: la primera desde el seno del gas hasta la superficie de la pared del canal y desde ésta hasta el interior de la pared catalítica porosa; la segunda obedece a las variaciones de composición del flujo en la dirección axial a lo largo de la longitud del canal por efecto de la reacción sobre las paredes (y por efecto de la reacción en los pellets, si el canal se encuentra empaquetado). A continuación se presentan los balances de materia en cada una de estas regiones del reactor.

Pared catalítica porosa: Tomando el origen del eje X en el centro de la pared y efectuando un balance de materia sobre un elemento diferencial de la pared catalítica porosa, se obtiene:

$$-D_{eff\,i} * \frac{d^2 C_i}{dX^2} = S_v * r_i \qquad \text{(A1)}$$

$$\frac{dC_i}{dX} = 0 \;\; en \;\; X = 0$$
$$C_i = C_{s_i} \;\; en \;\; X = \pm W/2 \qquad \text{(A2)}$$

donde se ha supuesto contradifusión equimolar descrita mediante la ley de Fick.

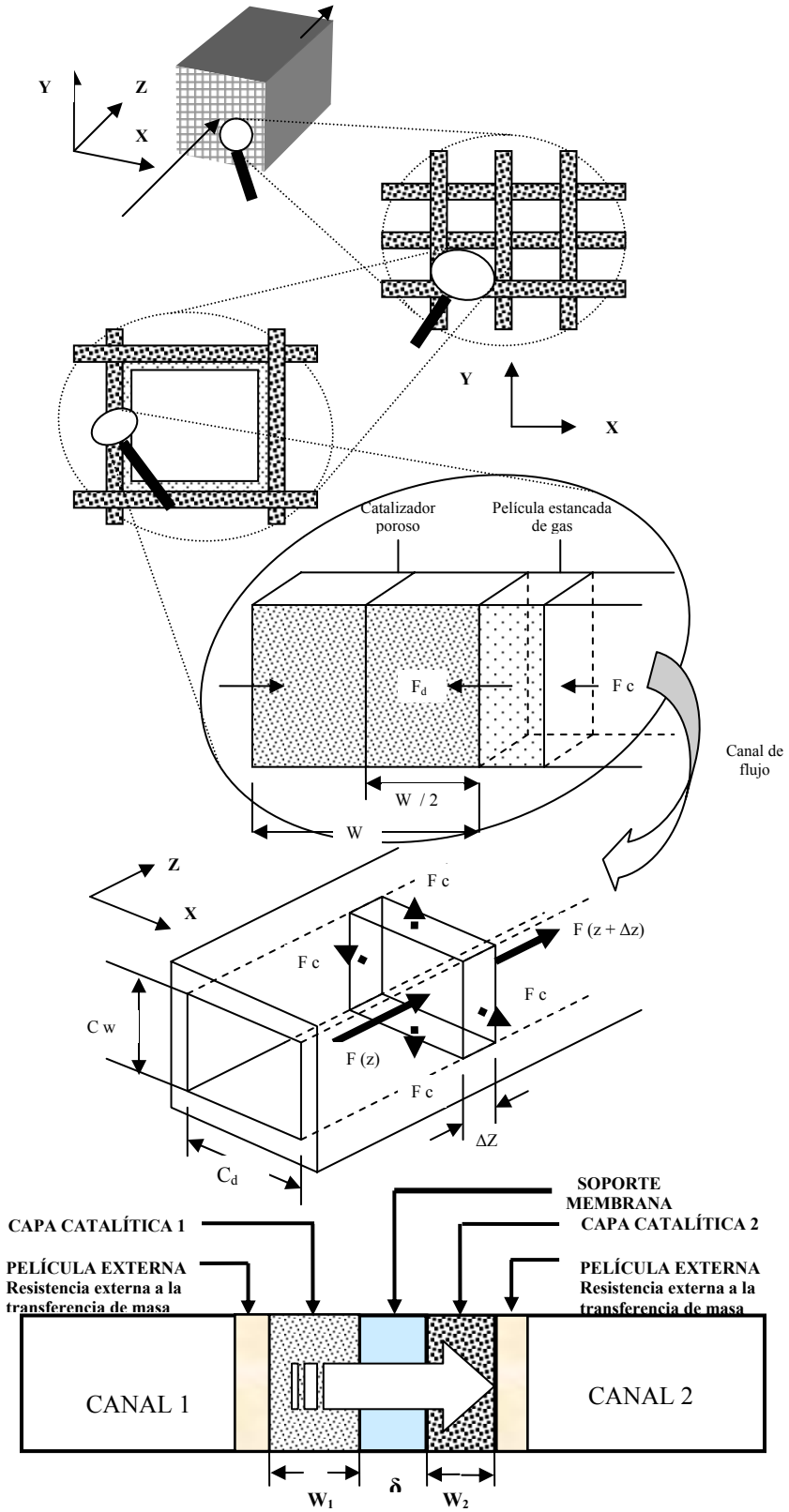


Figura A1. Representación esquemática del reactor monolítico presentando los detalles geométricos necesarios para el modelamiento. En la parte inferior se presenta el detalle de la pared catalítica compuesta con dos capas catalíticas diferentes separadas por un soporte inerte o membrana semipermeable.

Deben escribirse ecuaciones de la forma de (A1-A2) para todas las sustancias involucradas en la ley de velocidad (pudiéndose determinar las concentraciones de los componentes restantes mediante la estequiometría). Con propósitos computacionales, en este trabajo se emplea el método de la reducción de orden, con lo cual la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden –Ecuación (A1)- puede escribirse como dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, así:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dX} &= N_i \qquad\qquad \Rightarrow C_i = C_{c\,i} \;\; en \;\; X = 0 \\ \frac{dN_i}{dX} &= -\frac{S_v}{D_{eff\,i}} * r_i \quad \Rightarrow N_i = 0 \quad en \;\; X = 0 \end{aligned} \tag{A3}$$

donde se ha cambiado la condición de frontera en la pared por el valor de la concentración en el centro de la pared catalítica. Dicho valor a de ser determinado iterativamente mediante el acople de estas ecuaciones con los balances de materia en la región de la capa gaseosa en la pared, tal como se describe a continuación. Nótese que al integrar las ecuaciones (A3) desde 0 en el centro de la capa catalítica hasta *W*/2 en la superficie exterior, se obtienen los respectivos valores de las concentraciones y el gradiente en la superficie.

Película gaseosa estancada: Para modelar la transferencia de masa en la interfase se propone el modelo de película, en la cual se supone que en la superficie exterior de la pared catalítica se forma una delgada película de gas que permanece estacionaria y a través de la cual se efectúa el transporte de materia por convección (en la película no se produce reacción química), o en otros términos, se concentra toda la resistencia a la transferencia de masa. Al realizar un balance de materia global sobre dicha película, es posible obtener una expresión para las concentraciones superficiales (esto es, las concentraciones en el plano interfacial entre la pared porosa y el canal de flujo gaseoso):

$$C_{s_i} = C_{b_i} - \frac{D_{eff_i}}{k_{m_i}} \left(\frac{dC_i}{dX} \right)_s \tag{A4}$$

donde el termino entre paréntesis corresponde al gradiente de concentración evaluado en la superficie exterior de la pared ($X = W/2$). Con los resultados de la resolución de las Ecuaciones (A3) se hace posible computar con (A4) valores de las concentraciones superficiales que han de compararse con los obtenidos mediante la resolución de (A3). Variando apropiadamente los valores de las concentraciones en el centro de la capa se hará posible obtener congruencia entre los valores de las concentraciones superficiales obtenidas mediante (A3) y (A4), lo que constituye en esencia el llamado “método del disparo”.

Para computar las concentraciones superficiales mediante las expresiones (A4) es necesario disponer de valores de la concentración de la respectiva sustancia en el cuerpo del gas dentro del canal de flujo. Para obtener dichos valores es necesario considerar la variación de la composición en la dirección axial a lo largo del eje del conducto, tal como se expone a continuación.

Canal de flujo: Efectuando un balance de materia en estado estacionario sobre un elemento diferencial de espesor ΔZ en la dirección axial y considerando que la sección transversal del conducto es rectangular (Figura A1), se obtiene:

$$\frac{dF_{b_i}}{dZ} = R_i \rho_p \left(1-\phi_c\right) A_{st} - k_{m_i} P_{er} \left(C_{b_i} - C_{s_i}\right) \tag{A5}$$

$$F_{b_i} = F^{\circ}_{b_i} \quad \text{en} \quad Z = 0 \tag{A6}$$

donde se el primer término del lado derecho de (A5) representa la generación de materia por reacción en los pellets, si el canal se encuentra con empaquetamiento (en caso contrario hacer igual a cero) y el segundo término obedece al flujo convectivo de materia hacia las superficies de las paredes catalíticas del canal. Se observa que para efectuar la integración de las Ecuaciones (A5), es necesario disponer del valor apropiado de la concentración en la superficie. Ya se ha descrito previamente como deben determinarse dichas concentraciones. Dado que se conoce la concentración de entrada, es posible resolver para las concentraciones superficiales con (A3) y (A4), iterando con las concentraciones en el centro (origen de coordenadas). Estos valores pueden posteriormente emplearse en (A5) para predecir la siguiente concentración en el cuerpo del gas a una determinada distancia axial ($Z + \Delta Z$). Con dicho valor se regresa al problema de las concentraciones superficiales y se repite el procedimiento hasta cubrir toda la longitud del conducto.

ALGORITMO DE CÁLCULO

En términos generales, el algoritmo propuesto en este trabajo para la solución del modelo puede enunciarse de la siguiente manera:

Establecidos todos los parámetros de entrada (propiedades del catalizador, del canal de flujo, de la mezcla reaccionante, la reacción y el reactor), y las condiciones iniciales de composición a la entrada del reactor, dispóngase a resolver el problema de la pared catalítica porosa suponiendo unos valores de concentración en el centro de la pared e iterando con ellos hasta satisfacer el problema de la película (e.j. el valor absoluto de las diferencia entre las concentraciones superficiales calculadas mediante (A3) y (A4) debe ser menor o igual a una tolerancia). Emplee los resultados obtenidos para obtener la concentración en un punto posterior a la entrada, resolviendo el problema del canal de flujo. Utilice este resultado para resolver el problema de la pared catalítica en esta nueva posición axial. Repita hasta trazar todo el perfil de distribución de la composición desde la entrada hasta la salida del reactor. En la Figura A2 se presenta el diagrama de flujo del algoritmo.

En el caso especial del monolito con pared catalítica compuesta multifuncional (Figura A1), es necesario escribir las ecuaciones precedentes para cada zona en la pared que separa dos canales adyacentes, teniendo en cuenta que es necesario modificar las condiciones de frontera debido a que ya no existe condición de simetría en el centro de la pared (para lo cual se recomienda tomar como origen de coordenadas el extremo interno de las capas catalíticas). Adicionalmente, el gradiente de concentración en dicho extremo interno de las

capas catalíticas puede determinarse mediante un balance de materia en el soporte inerte (membrana) que se encuentra entre las dos capas catalíticas, así:

$$\frac{dC_i}{dX} = \pm \frac{\kappa_i}{D_{eff_i}} \left(C_{c_{i1}} - C_{c_{i2}} \right) \quad \text{en} \quad X = 0 \tag{A7}$$

donde se ha supuesto que si un componente puede permear entre las capas catalíticas a través del soporte, lo hace según una permeabilidad κ_i y una fuerza guía dada por la diferencia de concentraciones entre las dos caras del soporte (superficies del extremo interno de las dos capas catalíticas). Es evidente que si un componente no permea entre las dos capas catalíticas, la Ecuación (A7) se reduce a la Ecuación (A2). En este caso pues, el problema se amplía a la solución simultánea del problema para dos canales adyacentes con intercambio de materia. El algoritmo presentado se aplica sin más modificaciones pero el número de variables de iteración aumenta consecuentemente, con los correspondientes problemas de inicialización y convergencia.

El algoritmo se ha codificado en un programa de computadora usando el software *MatLab 7®*.

- Todas las propiedades fisicoquímicas de las sustancias se han extraído del banco de datos de Poling y colaboradores (2001), a excepción de los volúmenes de difusión del método de Fuller, los cuales se han extraído de Hayes y Kolaczkowski (1997).
- Las ecuaciones diferenciales se han resulto empleando un método de Runge-Kutta de orden superior, paso variable apropiado para problemas tipo "Stiff".
- La función objetivo definida para determinar las concentraciones en la superficie de la pared catalítica ha sido el valor absoluto de la diferencia entre las concentraciones superficiales calculadas por integración en la capa catalítica (Ecuaciones A3) y las calculadas empleando los balances en la película estancada (Ecuaciones A4).
- Para iterar se ha implementado el método de Newton-Raphson multivariable, calculando la jacobiana mediante diferencias finitas simples centrales, todo con una precisión y tolerancia de hasta $1x10^{-9}$.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

El modelo expuesto para el reactor monolítico depende de las propiedades de transporte de materia, esto es, la difusividad efectiva en poro, la viscosidad del gas y el coeficiente convectivo de transferencia de masa. En términos generales el fluido de proceso será una corriente gaseosa multicomponente por lo que se requiere poder estimar los valores de estas propiedades en términos de la temperatura, la presión y la composición. Trabajos previos han empleado valores constantes para las propiedades de transporte (Beekman y Hegedus, 1991; Wendt *et al.*, 2001). Para este trabajo se describen brevemente los modelos empleados para el cálculo de estas propiedades y se presentan algunos de los resultados obtenidos con el propósito de que el lector pueda comparar con sus propios resultados.

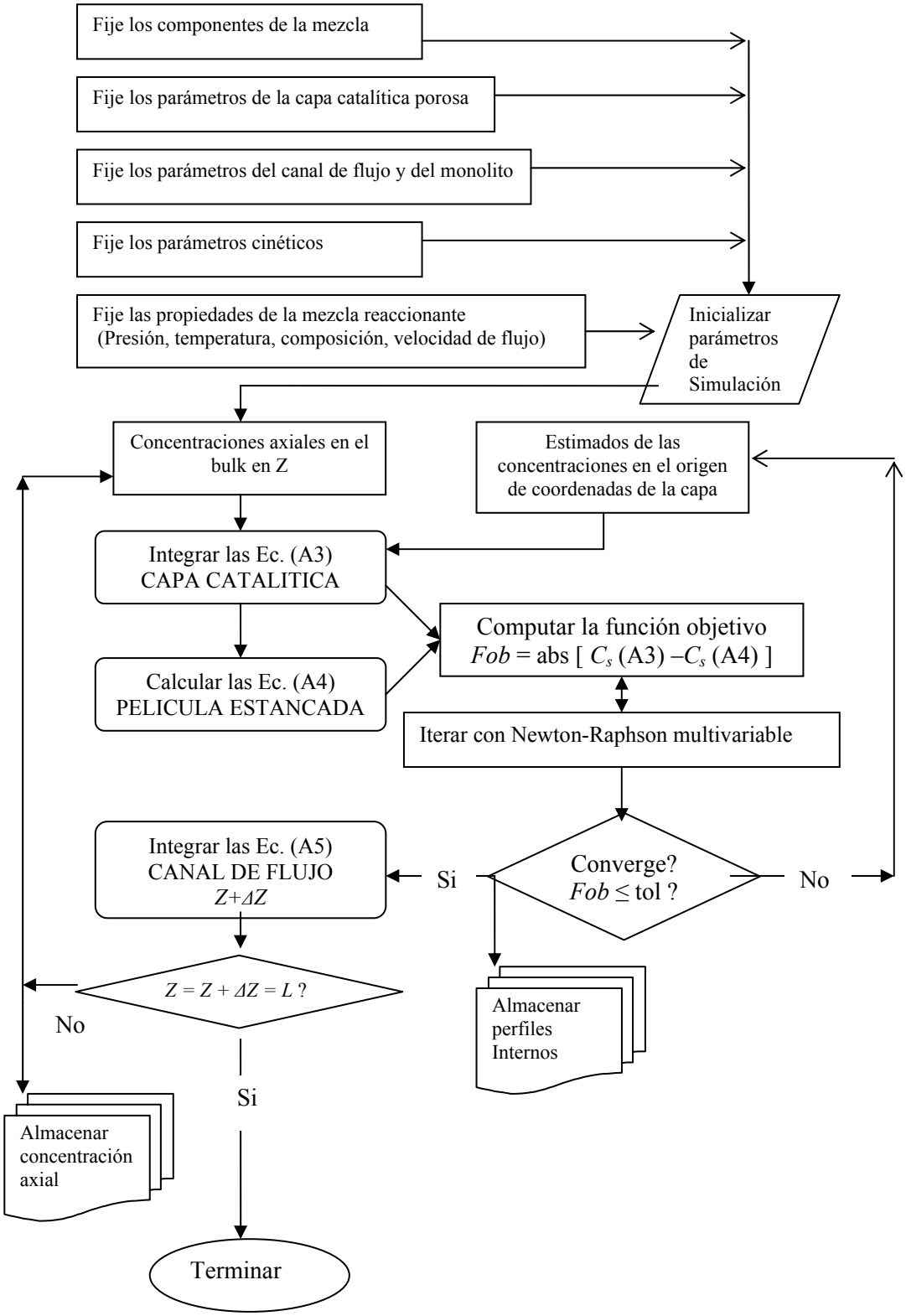


Figura A2. Diagrama de flujo que representa el algoritmo de solución propuesto para el modelo matemático del monolito.

Difusividad efectiva en poro. Primero se calcula la *difusividad molecular*, estimando todos los coeficientes de difusividad binaria molecular de la mezcla empleando el método de Fuller (Hayes y Kolaczkowski, 1997), donde queda incluido el efecto de la temperatura y la presión. Para considerar la difusión multicomponente (y el efecto de la composición) se utiliza la ley de Blanc (Reid *et al*., 1987), válida para especies en mezcla que tengan muy baja concentración, lo que resulta justificable en el presente caso para el oxido nítrico y el amoniaco. En el interior de los poros del catalizador la difusión de los componentes se efectúa adicionalmente de forma superficial debido al choque de las moléculas con las paredes del poro. La *difusividad de Knudsen* (Hayes y Kolaczkowski, 1997), incluye el efecto del diámetro medio equivalente de poro del catalizador. Se hace así posible computar el *coeficiente de difusividad en poro*.

Siguiendo los planteamientos de Beekman y Hegedus (1991), se ha postulado que el catalizador posee una distribución de tamaños de poro bimodal. Para representar el *coeficiente de difusividad efectiva total en poro* se adopta el modelo de poros aleatorios, en el cual se postula la existencia de una micro región y una macro región, cada una caracterizada con su propio *radio medio equivalente de poro* y *porosidad*. Para cada región se hace posible calcular el coeficiente de difusividad en poro respectivo y con ellos, el coeficiente de difusividad efectiva en poro, según las expresiones (Hayes y Kolaczkowski, 1997):

$$\frac{1}{\left(D_{v_i}\right)_{1,2}} = \frac{1}{D_i} + \frac{1}{\left(D_{k_i}\right)_{1,2}} \tag{A8}$$

donde la difusividad de Knudsen se evalúa para la macro región (1) y la micro región (2) mediante la expresión:

$$D_{eff_i} = \left(D_{v_i}\right)_1 \left(\phi^2\right)_1 + \left[\frac{\left(\phi^2\right)_2 \left(1+3\phi_1\right)}{1-\phi_1}\right] \left(D_{v_i}\right)_2 \tag{A9}$$

En la Tabla A1 se presenta la composición de la mezcla empleada para realizar los cálculos de las propiedades de transporte. La Figura A3 presenta la variación de la difusividad efectiva en función de la temperatura y la presión, para el *NO* y el NH_3.

Tabla A1. Composición de la mezcla utilizada para calcular las propiedades de transporte.

Sustancia	**Composición del gas**	
	fracción molar	**ppm**
NO	0.001	1000
NH_3	0.001	1000
O_2	0.05	50000
H_2O	0.1	100000
SO_2	0.002	2000
CO_2	0.15	150000
N_2	balance	balance

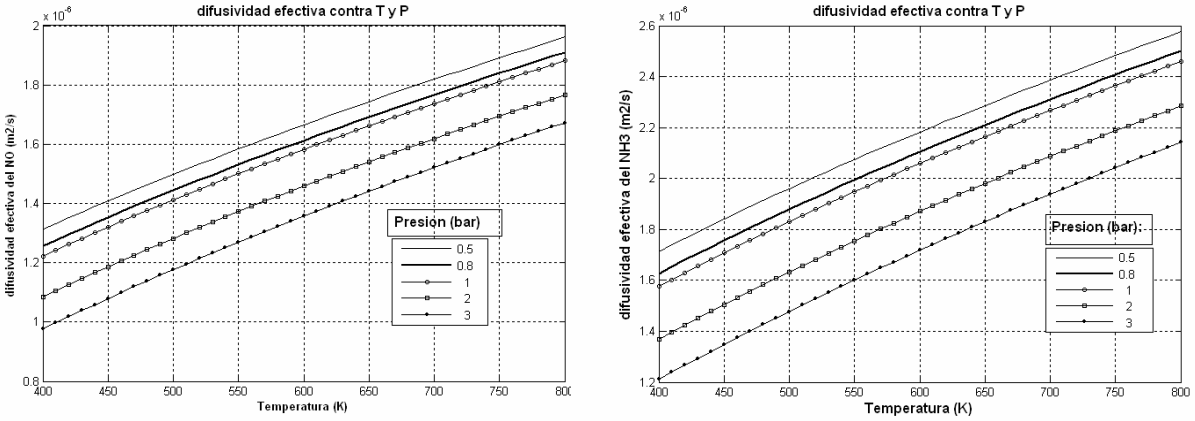


Figura A3. Difusividad efectiva (m^2 / s) en función de la temperatura (K) y la presión (bar), para una capa catalítica según el modelo de poros aleatorios. *NO* (derecha) y NH_3 (izquierda). La composición de la mezcla se presenta en la Tabla A1. Radio equivalente de macroporo 10000e-10 m. Radio equivalente de microporo 156e-10 m. Porosidad de los macroporos 0.02. Porosidad de los microporos 0.48.

Viscosidad. Se ha calculado empleando el método de Lucas, con las reglas de mezclado de Lucas (Reid *et al*., 1987). En la Figura A4 se presentan los resultados obtenidos. La densidad de la mezcla se ha calculado empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson y el peso molecular medio de la mezcla.

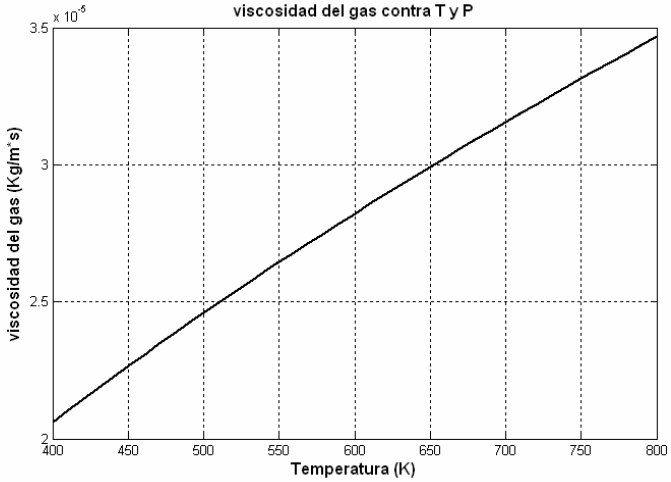


Figura A4. Viscosidad (kg / m*s) de la mezcla gaseosa en función de la temperatura (K), según el método de Lucas. La composición de la mezcla se presenta en la Tabla A1. El efecto de la presión es despreciable en el rango 0.8 hasta 3 bar.

Coeficiente convectivo de transferencia de masa. Se ha empleado la correlación de Hawthorn para conductos rectangulares (Beekman y Hegedus, 1991; Wendt *et al.*, 2001), haciéndose notar aquí el hecho de que en ninguno de esos trabajos se discute acerca de los limites de su aplicabilidad ni el régimen de flujo en el que debe emplearse. En la Figura A5 se presentan los resultados obtenidos.

$$k_{m_i} = \left(\frac{D_i}{2R_h}\right) B\left[1 + 0.095\left(\frac{2R_h}{L}\right)\mathrm{Re}^* Sc_i\right]^{0.45} \tag{A10}$$

$$R_h = \frac{2c_w c_d}{2(c_w + c_d)} \tag{A11}$$

$$B = 2.976 \tag{A12}$$

$$\mathrm{Re} = \frac{2GR_h}{\mu} \tag{A13}$$

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} \tag{A14}$$

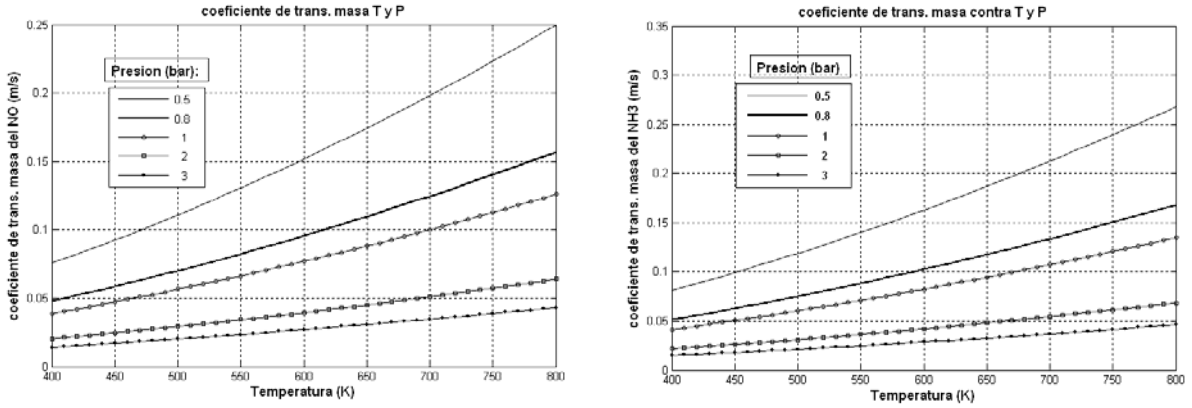


Figura A5. Coeficiente convectivo de transferencia de masa (m / s) en monolitos rectangulares en función de la temperatura (K) y la presión (bar), según la correlación de Hawthorn. *NO* (derecha) y NH_3 (izquierda). La composición de la mezcla se presenta en la Tabla A1. Las difusividades moleculares con el método de Fuller. La viscosidad con el método de Lucas. Ancho y alto de celda 3.2e-3 m. Longitud axial del canal-reactor 0.3 m. Velocidad de flujo volumétrico (por celda) 1.5830e-5 m^3 / s.

Nomenclatura

A_{er}	Área especifica total del canal (monolito)	m^2 / m^3
A_{st}	Área de la sección transversal del canal	m^2
B	Factor de forma para rectángulos	-
c_w	Ancho del canal	m
c_d	Alto del canal	m
C_i	Concentración de la sustancia i	mol / m^3
$C_{s\,i}$	Concentración de i en la superficie externa de la pared	mol / m^3
$C_{c\,i}$	Concentración de i en el origen de coordenadas de la pared	mol / m^3
$C_{b\,i}$	Concentración de i en el cuerpo del gas (bulk)	mol / m^3
$C^o_{b\,i}$	Concentración de i en el cuerpo del gas a la entrada	mol / m^3
D_i	Coeficiente de difusividad molecular de la sustancia i	m^2 / s
$D_{v\,i}$	Coeficiente de difusividad en poro de la sustancia i	m^2 / s
$D_{k\,i}$	Coeficiente de difusividad de Knudsen de la sustancia i	m^2 / s
$D_{eff\,i}$	Coeficiente de difusividad efectiva de la sustancia i	m^2 / s

$F_{b\,i}$	Flujo molar axial en el centro del canal (bulk)	mol / s
$F^{o}_{b\,i}$	Flujo molar axial en el centro del canal (bulk) a la entrada	mol / s
G	Densidad de flujo másico	kg / m^2*s
$k_{m\,i}$	Coeficiente de transferencia de masa de la sustancia i	m / s
L	Longitud total del canal de flujo (monolito)	m
N_i	Gradiente de concentración de i en la dirección X	(mol / m^3) / m
P_{er}	Perímetro interno del canal de flujo	m
r_i	Velocidad de reacción	mol / m^2*s
R_i	Velocidad de generación de i por reacción en pellet	mol / kg-cat *s
Re	Numero de Reynolds	-
R_h	Radio hidráulico del canal de flujo	m
S_v	Área total especifica del catalizador	m^2 / m^3
Sc_i	Numero de Schmidt para la sustancia i	-
V_f	Velocidad de flujo volumétrico total de gas por celda	m^3 / s
W	Espesor total de la pared catalítica	m
X	Posición en la pared catalítica porosa	m
Z	Posición axial a lo largo del canal	m
$Ø_c$	Porosidad del canal (en caso de empaquetamiento)	m^3 / m^3
$Ó$	Porosidad de la pared catalítica	m^3 / m^3
ρ_p	Densidad de partícula del pellet de catalizador	kg-cat / m^3
ρ	Densidad de la mezcla gaseosa	kg / m^3
κ_i	Permeabilidad del soporte inerte entre dos capas cataliticas	m / s
μ	Viscosidad de la mezcla gaseosa	kg / m*s

Referencias

- Beeckman, J.W.; Hegedus, L.L. Design of monolith catalysts for power plant NO_X emission control. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, 30, 969-978.
- Hayes, R.E.; Kolaczkowski, S.T. *Introduction to catalytic combustion*. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam, Netherlands. 1997.
- Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Conell, J.P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Fifth Edition. 2001.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. *The properties of gases and liquids*. Fourth edition. MacGraw-Hill, Inc. United States of America. 1987.
- Wendt, J. O. L.; Linak, W. P.; Groff, P. W.; Srivastava, R. K. Hybrid SNCR-SCR technologies for NO_X control: modelling and experiment. *AIChE Journal*, 2001, 47, 11.

APÉNDICE

B

Modelado y Algoritmo de solución de un reactor de membrana

B.1 MODELO DEL REACTOR DE MEMBRANA INERTE

En la Figura B1 se presenta un diagrama esquemático del reactor de membrana inerte y de las diferentes configuraciones posibles. El flujo en el canal reactivo se denomina retentato (^{r}) y el flujo en el canal no-reactivo se denomina permeato (^{p}). El flujo de entrada al permeato funciona como un *sweep* o flujo de gas de arrastre. Las suposiciones del modelo son (Fogler, 2001):

1) Operación en estado estacionario
2) Flujo pistón en la dirección axial
3) No existe ningún proceso de desactivación del catalizador
4) Ausencia de efectos de resistencia a la transferencia de masa intra e interpartícula
5) Ausencia de resistencia a la transferencia de masa externa en la membrana
6) Dispersión axial y radial despreciable

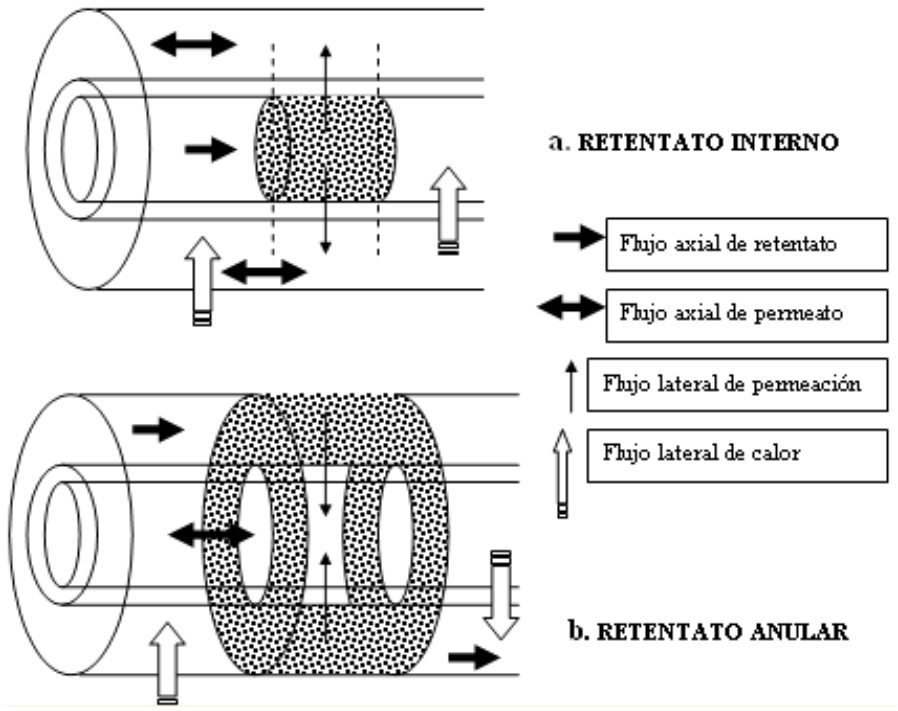


Figura B1. Representación esquemática de la geometría del reactor para arreglo con retentato (a) interno y (b) anular.

Balances de materia y energía: Estos se presentan en las Ecuaciones (B1) a (B4) para el arreglo en el cual la reacción ocurre en el canal interno (retentato interno).

$$\frac{dF_i^r}{dZ} = A_{st_{in}}\rho_c R_i - Per_{in}N_i \tag{B1}$$

$$\frac{dF_i^p}{dZ} = \pm Per_{in}N_i \tag{B2}$$

$$\frac{dT^r}{dZ} = \frac{\rho_c A_{st_{in}}\sum\left(-r_j\right)\Delta H_j + U_1 Per_{in}\left(T^p - T^r\right)}{\sum F_i^r Cp_i^r} \tag{B3}$$

$$\frac{dT^p}{dZ} = \pm\frac{U_2 Per_{ex}\left(T^h - T^p\right) - U_1 Per_{in}\left(T^p - T^r\right) + Per_{in}\sum N_i\left(H_i^r - H_i^p\right)}{\sum F_i^p Cp_i^p} \tag{B4}$$

donde se ha supuesto que el espesor de la membrana es mucho menor que el radio del tubo interno. En el permeato se empleará el signo (+) para el flujo en paralelo y el signo (-) para flujo en contracorriente. Para el caso en el cual la reacción ocurre en el canal externo (retentato anular), es necesario reemplazar en la Ecuaciones (B1) y (B2) el área de la sección transversal del conducto interno (A_{atin}) por el área del conducto externo (A_{atex}), y modificar los balances de energía, los cuales toman ahora la forma:

$$\frac{dT^r}{dZ} = \frac{\rho_c A_{st_{ex}}\sum\left(-r_j\right)\Delta H_j + U_1 Per_{in}\left(T^p - T^r\right) + U_2 Per_{ex}\left(T^h - T^r\right)}{\sum F_i^r Cp_i^r} \tag{B3b}$$

$$\frac{dT^p}{dZ} = \pm\frac{Per_{in}\sum N_i\left(H_i^r - H_i^p\right) - U_1 Per_{in}\left(T^p - T^r\right)}{\sum F_i^p Cp_i^p} \tag{B4b}$$

El superíndice *h* indica la temperatura (constante) del horno en el que se encuentra el reactor. Nótese que la temperatura del retentato no se ve afectada por el flujo de permeación. En el caso de un reactor adiabático puden acerce cero el o los coeficientes globales de transferencia de calor U_1 y U_2. El modelo del reactor empacado tradicional puede obtenerse por simplificación de estas ecuaciones, haciendo igual a cero el valor del flux de permeación N_i de todos los componentes.

Balance de energía mecánica: El balance de momento propuesto consta de dos contribuciones. La primera contribución obedece a la pérdida de carga debida a la disipación de energía mecánica por el rozamiento con el lecho de partículas de catalizador, la cual puede representarse mediante la ecuación de Ergun (Fogler, 2001):

$$\left(\frac{dP^r}{dZ}\right)_{lecho} = -\frac{\alpha G^r\left(1-\phi\right)}{\rho^r g_c D_p \phi^3}\left[\frac{150\left(1-\phi\right)\mu}{D_p} + 1.75G^r\right] \tag{B5}$$

La segunda contribución a la perdida de presión obedece al cambio en la densidad de flujo másico de las corrientes de retentato y permeato debido al flujo de material a través de la

membrana, y la correspondiente variación de composición de las corrientes. Para representarla se ha adaptado el modelo de pérdida de carga en sistemas reactivos no isotérmicos con cambios importantes en el número de moles (Froment, 1981):

$$\left(\frac{dP^r}{dZ}\right)_{flujo} = \frac{\frac{1}{G^r A_{st}{}^r}\sum\frac{dF_i^r}{dZ} + \left(\frac{1}{MM_m{}^r}\right)\frac{1}{T^r}\frac{dT^r}{dZ}}{\frac{1}{MM_m{}^r P^r} - \frac{P^r}{\alpha G^{r^2} RT^r}} \tag{B6}$$

$$\frac{d}{dZ}\left(\frac{1}{MM_m{}^r}\right) = \frac{1}{G^r A_{st}{}^r}\sum\frac{dF_i^r}{dZ} \tag{B7}$$

Se asume que la perdida de carga total puede representarse como una combinación lineal de las dos contribuciones:

$$\frac{dP^r}{dZ} = \left(\frac{dP^r}{dZ}\right)_{lecho} + \left(\frac{dP^r}{dZ}\right)_{flujo} \tag{B8}$$

Para determinar la caída de presión en el permeato puede emplearse una ecuación análoga a la (B6). Se ha despreciado el efecto de disipación de energía debido a la resistencia ocasionada por el rozamiento con las paredes rugosas de los canales.

Modelo de transporte para la membrana: En el caso particular de las membranas de paladio, el flux de hidrógeno viene dado por la ley de Sievert según la Ecuación (B9) (Morreale *et al.*, 2003):

$$N_{H_2} = \frac{Q_o \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)}{\delta}\left(\sqrt{P_{H_2}{}^r} - \sqrt{P_{H_2}{}^p}\right) \tag{B9}$$

Para este trabajo se han adoptado los parámetros Q_o, E_p presentados por Fernandes y Soares (2006) (Q_o = 2.135e-4 kmol / m*s*bar$^{0.5}$ y E_p = 12540 J / mol). La dependencia con la temperatura del flux puede evaluarse tomado la temperatura de la membrana como la media entre la temperatura del retentato y la del permeato.

Para membranas de otros materiales, con selectividad a varios componentes, se ha empleado un modelo de transporte lineal dado por la Ecuación (B10), en donde p_{ei} es la permeabilidad del componente i, la cual se asume constante, y la fuerza quía para la transferencia viene dada por la diferencia de presiones parciales entre el retentato y el permeato. Este modelo es apropiado para membranas tipo cerámicas y poliméricas, aunque debe tenerse en cuenta que es de carácter empírico (Yoshioka, 2001).

$$N_i = p_{e_i}\left(P_i^r - P_i^p\right) \tag{B10}$$

ALGORITMO DE CÁLCULO

La simulación consiste en la solución del modelo propuesto para unas determinadas condiciones de operación y parámetros estructurales del sistema, la cual se realiza por integración numérica simultánea del conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas dadas por los balances de materia, energía y momento, junto con la expresión algebraica para el flujo de permeación a través de la membrana. Será necesario pues especificar un conjunto de condiciones iniciales para las variables involucradas (flujos molares, temperaturas y presiones) y realizar la integración desde la entrada del reactor hasta la salida.

- Todas las propiedades fisicoquímicas de las sustancias se han extraído del banco de datos de Poling y colaboradores (2001) y la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- Las ecuaciones diferenciales se han resulto empleando un método de Runge-Kutta de orden superior, paso variable apropiado para problemas tipo "Stiff".
- El algoritmo se ha codificado en un programa de computadora usando el software *MatLab 7®*.
- En el caso especial de flujo en contracorriente será necesario suponer las condiciones de salida de una de las corrientes e integrar las ecuaciones correspondientes a retentato y permeato en la misma dirección, hasta lograr convergencia a las condiciones de entrada establecidas para la corriente seleccionada, lo cual puede implementarse fácilmente mediante un método como el Newton-Raphson multivariable.

Nomenclatura

A_{st}	Área de la sección transversal	m^2
Cp	Capacidad calorífica	J / kmol * K
D_p	Diámetro medio de partícula	m
E_p	Energía de activacion de la ley de Sievert	J / mol
F	Flujo molar	kmol / s
G	Densidad de flujo másico	kg / m^2 * s
H	Entalpía molar parcial	J / kmol
L	Longitud del reactor	m
N	Flux de permeación	kmol / s * m^2
MM_m	Masa molecular media de la mezcla	kg / kmol
P	Presión	bar
p_e	Permeabilidad	kmol /m^2 * s * bar
Per	Perímetro de la sección transversal	m
Q_o	Factor pre-exponencial de la ley de Sievert	kmol / m * s * $bar^{0.5}$
r_j	Velocidad de la reacción j	kmol / kg * s
R	Constante universal de los gases	bar * m^3 / kmol * K
R_i	Velocidad neta de formación del compuesto i	kmol / kg * s
T	Temperatura	K
U_1	Coeficiente global de transferencia de calor (retentato-permeato)	J / m^2 * s * K
U_2	Coeficiente global de transferencia de calor (horno-canal externo)	J / m^2 * s * K
Z	Posición axial en el canal	m

Símbolos Griegos

ρ	Densidad de la mezcla	kg / m^3
ρ_c	Densidad bulk del catalizador	kg / m^3 lecho
g_c	Factor g de conversión	1 kg * m / N * s^2
Φ	Porosidad del lecho	m^3 / m^3
μ	Viscosidad de la mezcla	kg / m * s
α	Factor de conversión	10^{-5} bar / Pa
ΔH_j	Entalpía de la reacción j	J / kmol

Subíndices y Superíndices

i	Componente
j	Reacción química
in	Interno
ex	Externo
st	Sección Transversal
m	valor promedio
r	Retentato
p	Permeato
h	Horno

Referencias

- Fernandes, F.A.N.; Soares, Jr .A.B. Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor. *Fuel*, 2006, 85, 4, 569-573.
- Fogler, H.S. *Elements of chemical reactor engineering*. Fourth Edition. Prentice Hall PTR. 2006.
- Froment, G.F. Thermal cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems. *Chemical Engineering Science*, 1981, 36, 1271-1282.
- Morreale, B.D.; Ciocco, M.V.; Enick, R.M.; Morsi, B.I.; Howard, B.H.; Cugini, A.V.; Rothenberger, K.S. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212, 87-97.
- Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Conell, J.P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Fifth Edition. 2001.
- Yoshioka, T.; Nakanishi, E.; Tsuru, T.; Asaeda, M. Experimental studies of gas permeation through microporous silica membranes. *AIChE Journal*, 2001, 47, 9, 2052-2063.

B.2 MODELO DEL REACTOR DE MEMBRANA CON PARED CATALÍTICA

La geometría del sistema se representa en la Figura B2 junto con un detalle de la frontera necesario para el modelamiento. La mezcla reactiva es alimentada por el canal interno (retentato). Por el canal externo (permeato) se alimenta vapor de agua como gas de arrastre (sweep). Las suposiciones adoptadas para el desarrollo del modelo son:

1) Operación en estado estacionario
2) Sistema isotérmico (temperatura igual y constante en el retentato y el permeato)
3) Sistema isobárico (presión constante pero diferente en el retentato y el permeato)
4) No existe ningún proceso de desactivación del catalizador
5) Flujo pistón en la dirección axial
6) Dispersión axial y radial despreciable en los canales
7) Capa catalítica perfectamente rectangular
8) Flujo convectivo despreciable en la pared catalítica

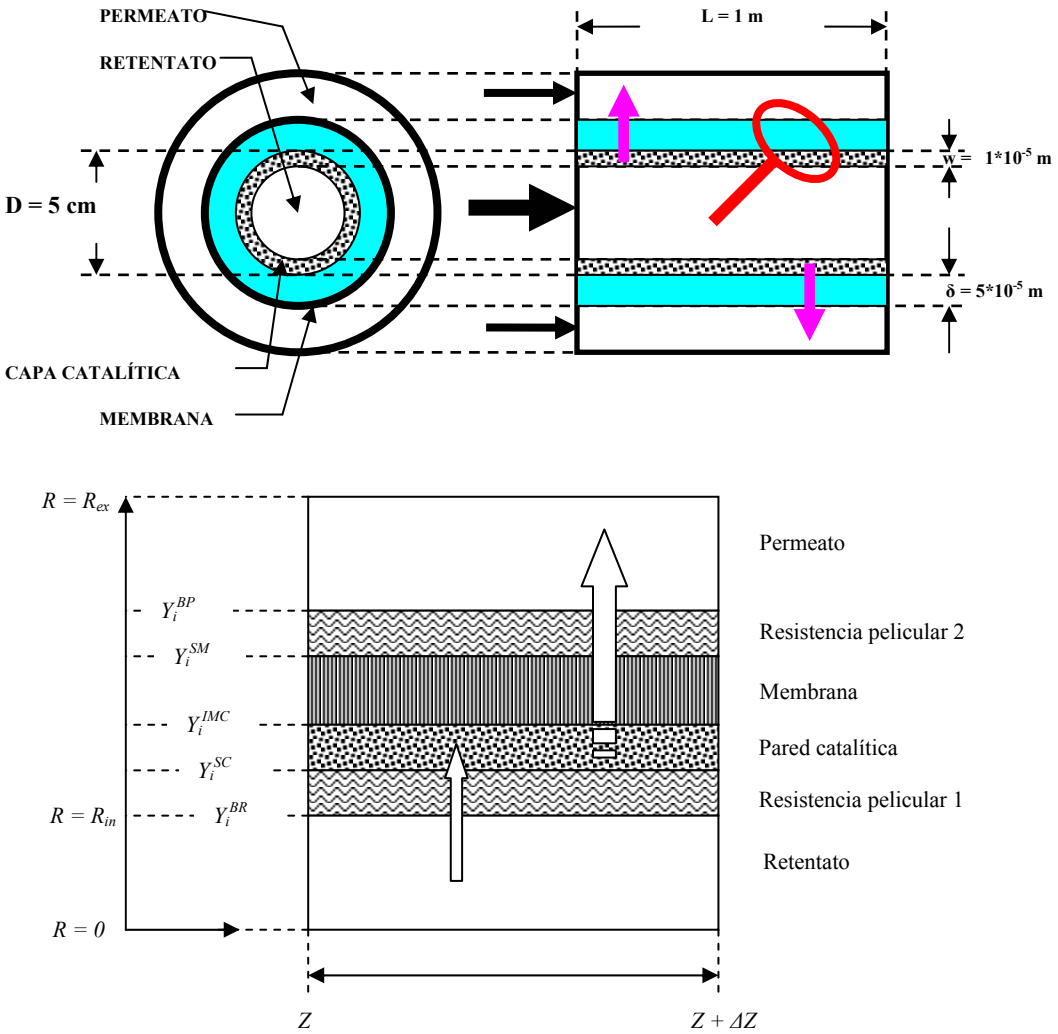


Figura B2. Diagrama esquemático del reactor de membrana con pared catalítica. Se presenta la ampliación de la pared que separa retentato y permeato. Las proporciones se han exagerado para mayor claridad.

Balances de materia en la dirección axial: La variación del flujo molar en el los canales se presentan en las Ecuaciones (B11) y (B12) para el retentato y permeato respectivamente.

$$\frac{dF_i^r}{dZ} = -Per_{in} N_i^r \tag{B11}$$

$$\frac{dF_i^p}{dZ} = \pm Per_{in} N_i^p \tag{B12}$$

donde se ha supuesto que el espesor de la pared compuesta es mucho menor que el radio del tubo interno. En el permeato se empleará el signo (+) para el flujo en paralelo y el signo (-) para flujo en contracorriente.

Balances de materia en la película interna: Se presenta en la Ecuación (B13), la cual establece que el flux (N_i) de cualquier componente debe permanecer constante a través de la película, dado que allí no ocurre reacción química. La correspondiente condición inicial se presenta en la Ecuación (B14). Téngase presente que la película es un modelo para representar la resistencia a la transferencia de masa entre el cuerpo (bulk) del gas en el canal y la superficie de la pared.

$$\frac{dN_i}{d\eta_{pi}} = 0 \tag{B13}$$

$$N_i = N_i^{BR} \text{ en } \eta_{\text{pi}} = 0 \tag{B14}$$

donde se ha supuesto área de transferencia constante. Estas ecuaciones se han expresado en términos de una longitud adimensional de la película (η_{pi}) definida mediante el espesor de la película (δ_{pi}) como:

$$\eta_{pi} = \frac{X}{\delta_{pi}} \tag{B15}$$

La distribución de las concentraciones en la película puede representarse mediante el modelo de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa multicomponente (Krishna y Wesselingh, 1997), en forma vectorial:

$$\frac{d(Y)}{d\eta_{pi}} = -\frac{1}{C_t}\delta_{pi}[B](J) \tag{B16}$$

$$\delta_{pi}[B] = [R] \tag{B17}$$

$$\frac{d(Y)}{d\eta_{pi}} = -\frac{1}{C_t}[R](J) \tag{B18}$$

$$Y_i = Y_i^{BR} \text{ en } \eta_{pi} = 0 \tag{B19}$$

$$R_{ii} = \frac{Y_i}{K_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n} \frac{Y_k}{K_{ik}} \tag{B20}$$

$$R_{ij} = -Y_i \left(\frac{1}{K_{ij}} - \frac{1}{K_{in}} \right) \tag{B21}$$

$$(N) = (J) + (Y) \sum_{i=1}^{n} N_i \tag{B22}$$

Balance de materia en la capa catalítica: El balance molar diferencial en la pared (capa) catalítica puede escribirse como:

$$\frac{dN_i}{d\eta_{cc}} = \delta_{cc} \rho_c R_i \tag{B23}$$

$$N_i = N_i^{\text{pi}} \text{ en } \eta_{\text{cc}} = 0 \tag{B24}$$

La distribución de concentraciones se predice mediante una expresión análoga a la Ecuación (B16), teniendo en cuenta las particularidades del modelo del gas polvoriento (Dusty Gas Model) en el cálculo de la matriz [*B*] de difusividades (para mayores detalles remitirse a Elnashaie y Elshishini, 1993 ó Krishna y Wesselingh, 1997):

$$\frac{d(Y)}{d\eta_{cc}} = -\frac{\delta_{cc}}{C_t} [B](J) \tag{B25}$$

$$Y_i = Y_i^{SC} \text{ en } \eta_{cc} = 0 \tag{B26}$$

donde se ha empleado la longitud adimensional de la capa catalítica (η_{cc}), definida de forma semejante a (B15). Los elementos de la matriz *B* (cuadrada de tamaño n x n, siendo n el número total de componentes considerados), se determinan según las Ecuaciones (B27) y (B28), usando las difusividades de Maxwell-Stefan (Taylor y Krishna, 1993):

$$B_{ii} = \frac{Y_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n} \frac{Y_k}{D_{ik}} \tag{B27}$$

$$B_{ij} = -Y_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right) \tag{B28}$$

Las densidades de flujo molar (flux) por componente vendrán dadas por la Ecuación (B22).

Modelo de transporte para la membrana: En el caso particular de las membranas de paladio, el flux de hidrógeno a través de ella viene dado por la ley de Sievert según la Ecuación (B29) (Morreale *et al.*, 2003):

$$N_{H_2} = \frac{Q_o \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)}{\delta}\left(\sqrt{P_{H_2}{}^r} - \sqrt{P_{H_2}{}^p}\right) \tag{B29}$$

Para este trabajo se han adoptado los parámetros Q_o, E_p presentados por Fernandes y Soares (2006) (Q_o = 2.135e-4 kmol / m*s*bar$^{0.5}$ y E_p = 12540 J / mol). Para membranas de otros materiales, con selectividad a varios componentes, se ha empleado un modelo de transporte lineal dado por la Ecuación (B30), en donde p_{ei} es la permeabilidad del componente i, la cual se asume constante, y la fuerza quía para la transferencia viene dada por la diferencia de presiones parciales entre el retentato y el permeato. Este modelo es apropiado para membranas tipo cerámicas y poliméricas, aunque debe tenerse en cuenta que es de carácter empírico (Yoshioka, 2001).

$$N_i = p_{e_i}\left(P_i^r - P_i^p\right) \tag{B30}$$

Debido a que no ocurre reacción química al interior del material de la membrana, el flux de los componentes que pernean permanece constante.

Balances de materia en la película externa: Pueden escribirse ecuaciones análogas a (B13)-(B22). En este trabajo se supondrá, por simplicidad, que no existe resistencia a la transferencia de masa externa en la interfase entre la membrana y el bulk del permeato. Esto significa que (Figura 2B): la composición sobre la superficie externa de la membrana (Y^{SM}) será exactamente igual al valor de la composición en el bulk del permeato (Y^{BP}).

ALGORITMO DE CÁLCULO

La estrategia de solución implementada en este trabajo puede describirse básicamente mediante los siguientes pasos (supuesto flujo en paralelo):

1. Con los valores de composición del retentato y permeato en la entrada del reactor, suponga un flux para cada uno de los componentes involucrados y prediga las variaciones de composición en la película interna, mediante integración de las Ecuaciones (B18), calculando el vector de flux de difusión (J) integrando las Ecuaciones (B13-B14) y despejándolo de la Ecuación (B22).
2. Empleando como condiciones iniciales las concentraciones obtenidas al final de la película interna (η_{pi} = 1, paso 1), integre las ecuaciones de Maxwell-Stefan (B25-B26) calculando el vector de flux de difusión (J) integrando las Ecuaciones (B23-B24) y despejándolo de la Ecuación (B22). Note que el flux inicial N_i es igual al valor supuesto en el paso 1.
3. Utilice las concentraciones obtenidas al final de la capa catalítica (η_{cc} = 1, paso 2) y las concentraciones conocidas en el permeato para determinar el flux a través de la membrana de cada uno de los componentes involucrados, usando el modelo de transporte para la membrana, Ecuación (B29) ó (B30).
4. Calcule la norma de la diferencia entre el valor de [N] obtenido del paso 2 (interfase catalizador-membrana) y el obtenido como fruto del paso 3. Esta es la función objetivo.

Si el valor obtenido de la función objetivo es menor o igual a una tolerancia, termine el algoritmo. En caso contrario continúe al paso 5.

5. Emplee un método numérico de obtención de raíces tal como el Newton-Raphson multivariable para iterar con los valores de N_i supuestos en el paso 1 hasta que se logre convergencia.
6. Una vez se logren determinar los valores de los flux de convergencia, empléelos para integrar las ecuaciones de balance en los canales (B11-B12) una pequeña distancia (axial) hacia el interior del reactor. Con los flujos obtenidos determine las nuevas composiciones bulk de retentato y permeato y regrese al paso 1. Repita los pasos 1 a 6 hasta que haya cubierto toda la longitud del reactor.

El modelo se ha resuelto numéricamente mediante un método de Runge-Kutta de paso adaptativo e iteración mediante el método de Newton-Raphson multivariable. Los modelos se han codificado y simulado empleando el software *MatLab* ®. Todas las propiedades de transporte empleadas se han considerado variables a excepción de la permeabilidad de la membrana (Poling *et al.*, 2001).

Comentarios sobre el modelo y el algoritmo:

- La inicialización del algoritmo de solución propuesto para el modelo del reactor de pared catalítica ha presentado particulares problemas. Finalmente, se ha empleado la siguiente estrategia de inicialización: justo a la entrada del reactor, se supone que el perfil de concentraciones en la capa catalítica es parabólico, lo que permite una integración de los balances de forma analítica. De esta forma se evita el problema de la integración numérica. Se itera hasta que se encuentran unos valores de convergencia de todas las concentraciones en todas las tres interfases (superficie de la pared catalítica por el lado del retentato, interfase pared catalítica-membrana, superficie de la membrana por el lado del permeato). Con estos valores se inicializa el algoritmo, integrando los balances en la capa numéricamente mediante un Runge-Kutta de paso adaptativo.
- Debido a que es necesario resolver el problema de la capa catalítica en cada posición axial del reactor, se ha adoptado como estrategia para mejorar las características de convergencia, emplear los resultados de convergencia de cada punto como estimados iniciales para iniciar la iteración en el punto inmediatamente siguiente. Esto ha funcionado bastante bien, siempre y cuando se realice una partición lo suficientemente fina de la longitud axial del reactor. Esto asegura que la solución de un punto anterior es lo suficientemente buena como estimado inicial para la posición siguiente, pero trae como consecuencia mayor tiempo de cómputo debido al mayor numero de puntos de solución. Esto resulta preferible, debido a que los perfiles presentan comportamiento altamente no-lineal, en particular los perfiles de concentración y los de los fluxes en la capa catalítica.
- Debido a la gran resistencia a la transferencia de masa que se observa para el sistema reaccionante de reformado de metano con vapor, la reacción ocurre prácticamente en una zona muy cercana a la superficie del catalizador, razón por la cual los perfiles de concentración son muy pronunciados cerca de la superficie. Esto dificulta la integración de las ecuaciones del modelo con los métodos convencionales de Runge-Kutta, lo cual

ha su vez dificulta el funcionamiento del algoritmo convencional de shooting. Para vencer estas dificultades, se puede hacer uso de simplificaciones al modelo DGM y emplear el método de colocación ortogonal para la integración de las ecuaciones diferenciales.

Nomenclatura

[B]	Matriz de difusividades	m^2 / s
C	Concentración	mol / m^3
D	Difusividad de Maxwell-Stefan	m^2 / s
E_p	Energía de activacion de la ley de Sievert	J / mol
F	Flujo molar axial	kmol / s
(J)	Vector de flux de difusión	mol / m^2 * s
K	Coeficiente de transferencia de masa	m / s
N	Densidad de flujo molar (flux)	kmol / s * m^2
P	Presión	bar
p_e	Permeabilidad de la membrana	kmol /m^2 * s * bar
Per	Perímetro de la sección transversal	m
Q_o	Factor pre-exponencial de la ley de Sievert	kmol / m * s * $bar^{0.5}$
R	Constante universal de los gases	bar * m^3 / kmol * K
[R]	Matriz de coeficientes de transferencia de masa	m / s
R_i	Velocidad neta de formación del compuesto i	kmol / kg-cat * s
T	Temperatura	K
X	Posición en una zona de la pared del reactor	m
(Y)	Vector de fracciones molares	-
Z	Posición axial en el canal	m

Símbolos Griegos

ρ_c	Densidad bulk de la capa catalítica	kg / m^3 lecho
η	Longitud adimensional	-
δ	Espesor de alguna zona en la pared del reactor	m

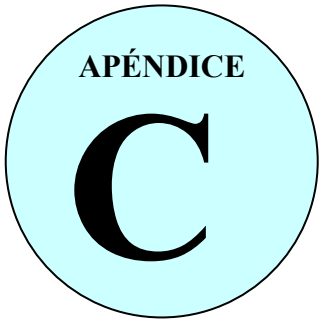
Subíndices y Superíndices

i	Componente
j	Componente
n	Numero total de componentes (componente final arbitrario)
t	total
in	Interno
ex	Externo
r	Retentato
p	Permeato
pi	Película interna
BR	Bulk retentato
BP	Bulk permeato
CC	Capa catalítica

SC Superficie del catalizador
IMC Interfase membrana-catalizador
SM Superficie de la membrana

Referencias

- Elnashaie, S.S.E.H.; Elshishini, S.S. *Modelling, simulation and optimization of fixed bed catalytic reactors*. Gordon and Breach Science Publishers, 1993, Amsterdam.
- Krishna, R.; Wesselingh, J.A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52, 6, 861-911.
- Morreale, B.D.; Ciocco, M.V.; Enick, R.M.; Morsi, B.I.; Howard, B.H.; Cugini, A.V.; Rothenberger, K.S. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212, 87-97.
- Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Conell, J.P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Fifth Edition. 2001.
- Taylor, R.; Krishna, R. *Multicomponent mass transfer*. Jhon Wiley and Sons, Inc. 1993. New York.
- Yoshioka, T.; Nakanishi, E.; Tsuru, T.; Asaeda, M. Experimental studies of gas permeation through microporous silica membranes. *AIChE Journal*, 2001, 47, 9, 2052-2063.



Siglas empleadas

RCS	Reducción Catalítica Selectiva
RMV	Reformado de Metano con Vapor
RMI	Reactor de Membrana Inerte
RMPC	Reactor de Membrana con Pared Catalítica
RET	Reactor Empacado Tradicional
FA	Formación de Amoníaco