

# COMBUSTIÓN TOTAL DEL METANO CON AYUDA DE UNA MEMBRANA IMPREGNADA DE $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

## TOTAL COMBUSTION OF METHANE WITH THE HELP OF A MEMBRANE CONTAINING $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Gino I. Picasso E.

### RESUMEN

*Se ha preparado una membrana catalítica de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir de la impregnación de un tubo poroso de acero inoxidable (dimensiones: largo = 8 cm, diámetro interno = 6 mm, área porosa = 1,13 cm<sup>2</sup>) con una solución saturada de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , descompuesta por 6 h a 170 °C y luego calcinada por 6 h a 600 °C. El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado se ha obtenido en fase de  $\alpha$ -hematita según el análisis de DRX. Se ha caracterizado la membrana con la medición de la permeación de  $\text{N}_2$ , del coeficiente de difusión Knudsen y de la medición del radio promedio de poro de la membrana. Se aplicó la membrana en la combustión total del metano. Se analizaron las curvas de ignición de la membrana fresca, después de 1 día, después de 2 y 3 días para verificar la estabilidad de la membrana. Se ha relacionado los estudios de permeación con la actividad de la membrana. Este trabajo constituye un avance de la parte inicial de mi proyecto de doctorado en la Universidad de Zaragoza relacionado con la investigación de membranas inorgánicas para la combustión total del metano y de COVs (compuestos orgánicos volátiles).*

*Palabras Claves:* Combustión, metano, membrana catalítica, fase de  $\alpha$ -hematita, coeficiente de difusión Knudsen.

### ABSTRACT

*A catalytic membrane of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  prepared from impregnation of a inoxidizable steel tube (dimensions: large = 8 cm, internal diameter = 6 mm, porous surface = 1,13 cm<sup>2</sup>) with saturated solution of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , decomposed at 170 °C for 6 h and then calcined at 600 °C for 6 h. The synthesized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was obtained in  $\alpha$ -hematite phase following the XRD analysis. The hematite membrane was characterized by mesure of  $\text{N}_2$  permeation, Knudsen diffusion coefficient and porous average radius of the membrane. The synthesized membrane has been applied in the total combustion of methane. The obtained lighth-off curves have been analyzed in a fresh membrane, after 1 day, 2 and 3 days of activity in order to check the stability of the membrane. The permeation observations were correlated with the activity of the membrane. This work is an advance of the initial part of my Ph.D. proyect in the University of Zaragoza which concerns the research of inorganic membranes in the total combustion of methane and VOCs (volatil organic compounds).*

*Key Words:* Combustion, methane, catalytic membrane,  $\alpha$ -hematite phase, Knudsen diffusion coefficient.

## INTRODUCCIÓN

La combustión y su control es esencial para la existencia del planeta. En el año 89, aproximadamente el 89 % de la energía consumida en EEUU provenía de fuentes de combustión tal como se muestra en la tabla [1].

*Tabla 1 Principales fuentes de energía.*

Fuente de energía	% de uso
Carbón	23,3
Gas natural	23,8
Petróleo	42,1
Electricidad de origen nuclear	7,0
Electricidad hidrotérmica	3,5
Otros	0,3

Los procesos industriales dependen en gran porcentaje de procesos de combustión, como, por ejemplo, de la industria de refinación de metales como hierro, acero, aluminio y otros metales. Industrias que emplean hornos para producir materia prima, industrias de refinería de petróleo, de productos orgánicos en general. En particular, la industria de cemento es un fuerte usuario de la energía proveniente de la combustión.

A pesar de los beneficios de la combustión como fuente de energía y de reciclado, la combustión genera también contaminación ambiental. Entre las principales fuentes contaminantes se encuentran los compuestos orgánicos volátiles denominados comúnmente COVs (compuestos orgánicos volátiles) que son compuestos que producen oxidantes fotoquímicos en presencia de energía solar por reacción con derivados oxigenados del nitrógeno (tipo  $\text{NO}_x$ ).

El ciclo fotoquímico de los COVs es complejo siguiendo un mecanismo de reacciones en cadena que genera ozono y oxidantes en general [2,3] La concentración de ozono atmosférico genera el denominado smog atmosférico que se produce por la interacción de  $\text{NO}_x$  con hidrocarburos. Además de generar problemas neurológicos en los seres humanos, la exposición prolongada a los COVs puede causar cáncer [3], por lo que muchos países han establecido las normas pertinentes de legislación para

controlar sus emisiones y mejorar la calidad del medio ambiente. En particular, los EEUU a través del EPA (Agencia de Control Medio Ambiental) ha establecido las normas restrictivas de los agentes contaminantes a corto y mediano plazo. Los países de la comunidad europea han hecho lo propio aunque las regulaciones específicas varían de un país a otro.

La pregunta que surge es como eliminar los COVs o bajar su concentración hasta los límites permisibles. Existen técnicas destructivas (incineración térmica, oxidación catalítica), y no destructivas (condensación, adsorción, uso de filtros biológicos, separación por medio de membranas catalíticas). Ambas tecnologías encuentran aplicación, y no existe un método universal estándar de erradicación de los COVs.

Un método interesante y prometedor es el uso de combustores catalíticos. En estos dispositivos se puede producir en determinadas condiciones de presión y temperatura la combustión completa de los COVs.

La combustión total de los COVs genera diferentes compuestos sobre la base de su composición química, por ejemplo, para alcoholes, compuestos aromáticos, alcanos, aldehidos, cetonas, ésteres, los productos de combustión total son el  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , para las aminas los productos finales son  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , en el caso de los compuestos clorados y mercaptanos los productos son  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , respectivamente. La idea de la combustión catalítica es la realización de la combustión en presencia de un catalizador heterogéneo.

La introducción de un catalizador heterogéneo permite la disminución de la energía de activación con relación al proceso en condiciones homogéneas, y, por lo tanto, obtener altas velocidades a temperaturas moderadas.

La integración de las membranas catalíticas a la combustión de COVs es un tema reciente, y, por eso, existen aun pocos trabajos relacionados con el tema. Es conocido el trabajo de Saracco [4] relacionado con el uso de filtros catalíticos para el aplacamiento de la concentración de naftaleno, propileno, propano y metano apuntando su estudio a condiciones y regímenes industriales de aplicación. El trabajo de Pina [5] se concentró en la investigación de membranas que operan en régimen Knudsen

permitiendo un excelente contacto entre las moléculas del COV con las paredes de los poros de la membrana y asegurando una buena eficiencia de la membrana. El concepto de membrana de flujo radial por difusión Knudsen fue también aplicado Binkered para el acoplamiento oxidativo del metano [6].

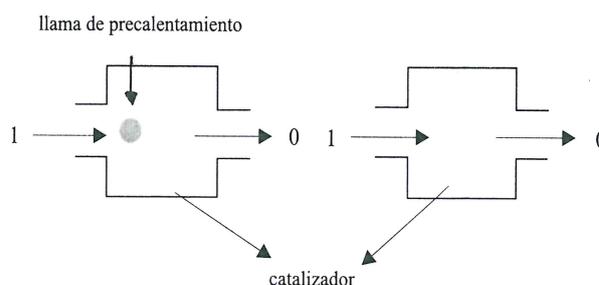
Este trabajo muestra algunos resultados en lo concerniente a la parte inicial de mi actual tema de investigación para el doctorado relacionado con la preparación de membranas de acero poroso impregnados con depósitos de óxido de hierro (en fase  $\alpha$ -hematita) para la combustión total del metano y de COVs.

### Combustores catalíticos heterogéneos convencionales y con membrana

La combustión de COVs se realiza normalmente en concentraciones de COV inferiores a 5000 ppmV (partes por millón en volumen) y en una cantidad de oxígeno por encima del estequiométrico. En vista de la poca concentración de COVs, la combustión ocurre con un mayor consumo de energía, por lo que se requiere de un catalizador activo y no selectivo para reducir al máximo las temperaturas de la reacción y asegurar la combustión completa. Como se mencionó anteriormente, en el caso de los compuestos clorados y mercaptanos, los productos de su combustión producen HCl y  $\text{SO}_x$ , respectivamente, por lo que el catalizador no sólo tiene que ser activo sino también, resistente a los venenos catalíticos ( $\text{H}_2\text{S}$ , HCN, etc.).

Hay 2 tipos de combustores catalíticos: los que usan precalentamiento a la entrada de la alimentación y los que no requieren de un precalentamiento (fig. 1). En el primer caso, el precalentamiento se aplica para elevar la temperatura de la entrada de los gases hasta obtener radicales libres y garantizar la reacción en fase gas. Los procesos que acompañan a estos reactores son complicados, considerando el mecanismo de reacción en cadena que incluye la formación de radicales y los posibles productos de reacción haciendo difícil el control del proceso de combustión.

En el segundo caso la reacción se realiza típicamente en fase heterogénea y requiere de catalizadores muy activos.



**Fig.1.** Tipos de combustores catalíticos. a) Con precalentamiento (en fase homogénea), b) Sin precalentar (en fase heterogénea).

Los catalizadores en los combustores catalíticos deben poseer determinadas condiciones.

Así, por ejemplo, para aplicaciones a altas temperaturas, según Prasad [7] estas condiciones son: la combustión de la mezcla: COV y aire, debe realizarse a la menor temperatura posible (asegurando ahorro energético en caso de aplicaciones industriales), el catalizador debe ser tan activo como para sostener la combustión completa, el soporte catalítico empleado debe mantener las características texturales por efecto de las altas temperaturas, y, por último, el sistema catalítico debe conservar la actividad catalítica por periodos largos de tiempo en las condiciones de la reacción.

En los combustores catalíticos convencionales se usan una gama amplia de catalizadores. Estos pueden ser metales nobles puros, óxidos metálicos de elementos de transición y perovskitas. Los metales nobles manifiestan propiedades catalíticas por su capacidad de activar los enlaces  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , C-H y O-H [8]. En reacciones de combustión se emplean Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Por ejemplo, en el trabajo de Baldwin [9], la combustión del metano se realizó con catalizadores de Pd soportados en  $\alpha$ -alúmina bajo condiciones de flujo continuo en atmósfera rica en oxígeno. Para reacciones de combustión total, los catalizadores de Pd y Pt han encontrado mayor aplicación por su alta actividad y estabilidad durante el proceso químico [10].

Los óxidos metálicos de elementos de transición son también activos frente a la combustión de COVs, debido a la estructura electrónica "d" del metal y aunque son menos activos que los metales nobles

soportados, son más resistentes frente al ataque de halógenos.

Últimamente se aplican óxidos mixtos tipo perovskita debido a la multiplicidad de niveles de energía de los iones oxígeno y metálicos. La ventaja de las perovskitas frente a los óxidos individuales es que pueden soportar mayores temperaturas de reacción sin pérdida de la actividad catalítica [7].

Además, la actividad de las perovskitas pueden promoverse con ayuda de algunos óxidos como MgO, que fue aplicado por Cerri I. [11], con  $\text{LaMnO}_3$  depositados sobre un material de fibra de aleación FeCrAl y el MgO, este hecho, no sólo mejoró texturalmente el catalizador sino también aumentó la resistencia al ataque de azufre presente durante la combustión del THT (tetrahidrotiofeno).

El empleo de membranas en el proceso catalítico abre nuevas posibilidades. La membrana en una reacción puede acoplar dos operaciones: separación y reacción, y esta característica fundamental ha abierto un amplio campo de investigación en estos últimos años.

La combinación de la separación molecular con una reacción química en reactores de membranas ofrece nuevas oportunidades para la mejora y eficiencia de la producción en biotecnología y en la industria química [12].

Propiedades básicas de operación como la filtración de polvos y permeación selectiva de gases de una mezcla con membranas catalíticas hacen de estos materiales ideales para la producción industrial pues no requieren de aditivos químicos, no producen cambios de fase, son fáciles de escalar a dimensiones de planta piloto e industrial, además de consumir poca energía con uso racional de materia prima.

En el trabajo de Drioli [12] se hace una revisión de los resultados hasta ahora alcanzados en la ingeniería de membranas presentando las perspectivas y predicciones de futuros desarrollos y el posible impacto de la tecnología de membranas en un crecimiento industrial sostenido.

La aplicación de las primeras membranas porosas de uso industrial se orientó a realizar procesos de separación como la microfiltración y ultrafiltración. A partir de los años 80 las membranas se integraron

a los reactores catalíticos, a partir de entonces, han tenido un rápido desarrollo especialmente las membranas poliméricas que con éxito se aplicaron en el campo de la ingeniería de las reacciones bioquímicas. Sin embargo, las condiciones de operatividad de estas membranas se restringían a bajas temperaturas fuera del rango térmico de importantes procesos industriales.

La investigación en el campo de la ciencia de los materiales y su relación con la ingeniería de reactores ha permitido la introducción de membranas de materiales más resistentes a altas temperaturas como la cerámica. Las membranas cerámicas comerciales usualmente tienen una estructura asimétrica consistente en un soporte con poros grandes (generalmente  $\gamma$ -alúmina) y una baja caída de presión sobre el cual se deposita una capa separadora ( $\gamma$ -alúmina, zirconia, sílica, etc.) que controla el flujo de permeación. Una buena revisión de los alcances de las membranas porosas cerámicas y su relación con la ingeniería de reactores se puede encontrar en el trabajo de Coronas [13].

Actualmente, las membranas que son objeto de mayor estudio científico son las mesoporosas (rango de diámetro del poro entre 2 y 50 nm) y el flujo de permeación es gobernado por la difusión Knudsen cuyo factor de separación entre 2 componentes es proporcional a la raíz cuadrada de la inversa de la relación de sus pesos moleculares y es independiente de la presión media a ambos lados de la membrana.

El mecanismo Knudsen permite una mayor contacto entre las especies reaccionantes y, por lo tanto, altas conversiones, razón por la cual han ganado mayor atención en la literatura. Una de las mayores aplicaciones de las membranas en régimen Knudsen es en el diseño de combustores catalíticos de COVs, que son eficientes en actividad y asegura la total combustión de los COVs a temperaturas moderadas.

Como catalizador en estos COVs se ha empleado tradicionalmente el Pt, pero la tendencia actual es el diseño de catalizadores alternativos no nobles y por lo tanto de menor costo. En particular, es de mención el caso de los óxidos metálicos en la forma de hexaaluminatos y perovskitas [14]. Sin embargo, el uso de óxidos simples tiene aun poca atención debido a la rápida desactivación por sinterización. Una excepción a esta regla es el caso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -hematita) que ha

sido investigado en el Laboratorio de Membranas de la Universidad de Zaragoza, aplicado a la combustión del metano [15] y de la eliminación total de COVs por contadores catalíticos basados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [16]

A pesar de las ventajas que ofrecen los sistemas catalíticos con membrana, aun no existen reactores con membrana catalítica en estado operativo a escala industrial. Sin embargo, hay mucha investigación entorno al tema y la razón fundamental es la determinación de los conceptos básicos de las membranas catalíticas, que engloba estudios de selectividad, permeabilidad y estabilidad catalítica.

En el artículo recopilatorio de Dixon [17] sobre los avances e innovaciones en membranas catalíticas se establece que estos 3 conceptos están ligados por un nivel de compromiso que se resume gráficamente en un cubo denominado por Dixon "caja de materiales" (fig. 2).

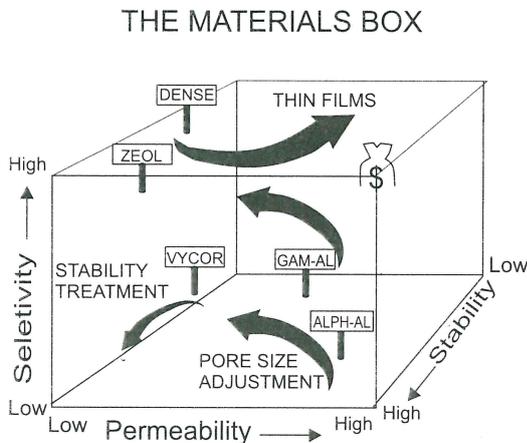


Fig.2 Representación gráfica del compromiso entre la estabilidad de la membrana, permeabilidad y permeoselectividad.

El material ideal para una membrana debe cumplir la condición de rentabilidad económica combinado con la alta estabilidad, alta permeoselectividad y alta permeabilidad. Las membranas inorgánicas intentan aproximarse a este modelo, pero los materiales permeoselectivos son por lo general poco permeables y viceversa. Según se muestra en la figura 2, las membranas de vidrio deben tratarse térmicamente para ajustar la estabilidad y disminuir la permeoselectividad. Las zeolitas pueden depositarse en películas delgadas para obtener mayor permeación, pero puede comprometer la estabilidad del sistema.

Existen varias sugerencias en lo referente al aumento de la eficiencia de la membrana. Saracco [18] sugiere que el reto mayor en el desarrollo de las membranas incluye la activación catalítica, la reproducibilidad en los reactores de membrana catalítica, el ajuste de la cinética con la selectividad evitando la desactivación y la deposición controlada del catalizador sin pérdida de la estructura y permeabilidad del catalizador.

Además, Saracco propone soluciones en el campo ingenieril desarrollando modelos para un alto coeficiente de transporte en los microporos y para una condensación capilar, además de modelos aplicados a escala industrial que resuelva problemas de transporte de calor y el control de la temperatura.

### PARTE EXPERIMENTAL

La aplicación de membranas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparadas a partir de la impregnación de la membrana de acero poroso con una solución saturada  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ya se ha mencionado en el trabajo de Barboza [15]. Se han realizado estudios de permeación y su relación con la actividad de la membrana así como estudios de las curvas de ignición de la membrana fresca, después de 1 día de actividad y de las curvas de envejecimiento después de 2 y 3 días. Para la preparación de la membrana de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se aplicó el método de descomposición térmica directa con 3 impregnaciones (fig. 3):

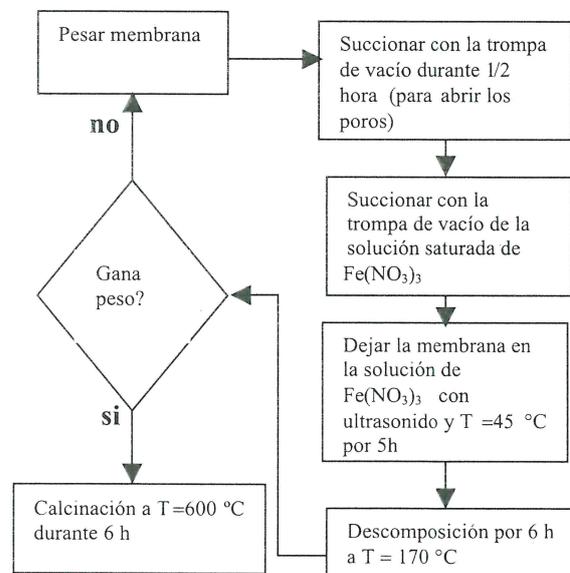


Fig. 3 Diagrama de flujo del esquema experimental de la preparación de la membrana.

Se realizaron 3 deposiciones de  $Fe_2O_3$  y se obtuvieron los siguientes pesos:

Peso de membrana vacía = 30,7197 g

Peso después de la 1ra descomposición = 30,8189 g

Peso después de la 2da descomposición = 0,8989 g

Peso después de la 3ra descomposición = 0,9511 g

Ganancia después de la 3ra descomposición = 0,2314 g

Peso después de la calcinación = 30,9228 g

% ganancia =  $(30,9228 - 30,7197) / 30,7197 = 0,661\%$

### Medida de Permeación de la membrana

Las medidas de permeación se realizaron con ayuda del  $N_2$ .

En la tabla 2, se muestra las medidas de  $P_{media}$ , la presión media a través de la membrana igual a  $P_{media} = (2 \cdot P_{at} + \Delta P) / 2$  (bar),  $\Delta P$  la caída de presión a través de la membrana, en bar. La  $P$  atmosférica del laboratorio fue igual a 1,013 bar.

La permeación  $Per.$  en  $mol/Pa \cdot s \cdot m^2$ , está definida de la siguiente manera [18]:

$$Per. = F \left( \frac{P_{real} \cdot T_{ref}}{P_{ref} \cdot T_{real}} \right) / (\pi \cdot D_m \cdot L_p \cdot \Delta P \cdot 1,344 \cdot 10^7) \quad (1)$$

( $mol/Pa \cdot s \cdot m^2$ )

Donde:

$F$  = flujo volumétrico del gas permeado en estado estacionario medido en condiciones de realización del experimento en ml/min.

$T_{real}, P_{real}$  = Temperatura y presión de trabajo  
 $T_{ref}, P_{ref}$  = Temperatura de referencia 273 K y Presión de referencia, 1 bar.

$\Delta P$  = diferencia de presión entre el interior y exterior de la membrana, en bar.

$D_m$  = diámetro interno medio de la membrana, en este trabajo igual a 0,635 cm.

$L_p$  = longitud permeable de la membrana, cm que en este trabajo es igual a 4cm.

El flujo de permeación normalizado  $F$  para gases no adsorbibles cambia con la presión media de operación de la forma:

$$F = (2/3) \cdot r \cdot (\epsilon/\tau) \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi MRT}} + (1/8) \cdot (r^2/\mu RT) \cdot (\epsilon/\tau) \cdot P_{media} \quad (2)$$

Donde:

$r$  = radio del poro (m)

$\epsilon$  = porosidad del medio (adimensional)

$\tau$  = tortuosidad (adimensional)

$M$  = peso molecular del gas (kg/mol)

$T$  = temperatura (K)

$\mu$  = viscosidad del gas (Pa.s)

$R = 8,314$  (J/mol.K)

Renombrando y tomando valores constantes

$$F = \alpha + \beta \cdot P_{media} \quad (3)$$

Siendo  $\alpha$  es el coeficiente Knudsen y  $\beta$  es el coeficiente laminar o viscoso.

El porcentaje de contribución Knudsen se define como el cociente entre el coeficiente " $\alpha$ " y el flujo total  $F$  de permeación estimado a una presión media de 1 bar:

$$\%Knudsen = \alpha \cdot 100 / (\alpha + \beta) \quad (4)$$

En fase gas el transporte a través de las membranas porosas se puede distinguir los siguientes mecanismos: difusión molecular, difusión Knudsen y difusión viscosa o de Poiseuille. Normalmente, en operaciones con gradiente de presión las contribuciones más importantes son el flujo laminar y difusión Knudsen. En condiciones de mesoporosidad la contribución de difusión molecular es menor del 1%.

La expresión (3) es de gran importancia práctica, pues, se utiliza para describir el transporte en fase gas de un gas puro no adsorbible a través de una membrana porosa.

Si se realiza una gráfica del flujo de permeación definido por (3) en función de la presión media se obtiene una recta mostrada en la fig. 4. El valor de la ordenada en el origen se corresponde con el coeficiente Knudsen y la pendiente de la recta con la contribución laminar o viscosa.

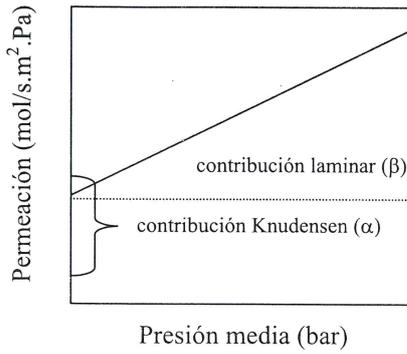


Fig. 4. Esquema de las contribuciones al flujo total de la difusión Knudsen y del flujo viscoso, obtenidas de la gráfica de permeabilidad vs presión media.

A partir de (3) se puede observar que el coeficiente  $\beta$  es dependiente de la presión media mientras que el factor Knudsen  $\alpha$  es independiente de la presión.

La difusión Knudsen ocurre según la teoría cinética de los gases cuando el recorrido medio de las moléculas " $\lambda$ " es mucho mayor que el radio de poro del medio poroso ( $r$ ), es decir,  $Kn > 1$ , donde  $Kn = \lambda/r$ . Por consiguiente, las moléculas colisionan más a menudo con las paredes de los poros que consigo mismas.

De esta forma, si se deposita un catalizador en las paredes de la membrana en donde la contribución Knudsen del flujo de permeación sea alto se mejora el contacto molécula-catalizador, y, por lo tanto, aumenta la eficiencia de la reacción heterogénea superficial.

Aplicado a procesos de combustión a estas membranas se les denominan **combustores de contacto** [16]. Precisamente, en este trabajo se prepararon este tipo de combustores catalíticos.

En la tabla 2 se muestra los datos correspondientes a la permeación del  $\text{N}_2$  a través de la membrana de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  después de 3 impregnaciones sucesivas. En esta tabla,  $\Delta P$  (caída de presión),  $Q$  (caudal del flujo de permeación a través de la membrana), Per. (permeación),  $P_m$  (presión media). Ploteando  $\Delta P$  (caída de presión) en función del caudal  $Q$  se obtiene la fig. 5 y confirma la dependencia lineal de estas magnitudes. Para hallar la contribución Knudsen ( $\alpha$ ) se han graficado la dependencia de Per vs  $P_m$  para las membranas de acero inoxidable sin

impregnar ( $m$ ) y para la membrana impregnada de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $m1$ ).

Las dependencias lineales para la membrana  $m$  y  $m1$  son las siguientes:

$$\text{Per. (m)} = 2,40813\text{E-}5 * P_m + 7,11559\text{E-}6$$

$$\text{Per. (m1)} = 2,6467\text{E-}7 * P_m + 2,03408\text{E-}6$$

Como se observa en la fig. 6, la recta para  $m1$  es más horizontal por el valor alto de  $\alpha_{m1}$ .

Por la exp. (4) se calcula las contribuciones Knudsen para  $m$ :  $\alpha_m = 22,8\%$  y para  $m1$ :  $\alpha_{m1} = 88,5\%$ .

Como se observa en la fig. 6, la recta para  $m1$  es más horizontal por el valor alto de  $\alpha_{m1}$ , y, por lo tanto, la impregnación en  $m1$  permitió aumentar drásticamente la contribución Knudsen.

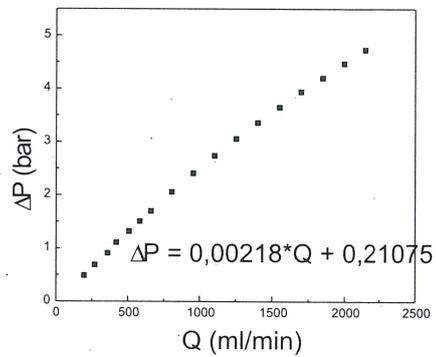


Fig. 5 Dependencia de la caída de Presión  $\Delta P$  a través de la membrana  $m1$  (con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en función del caudal  $Q$ .

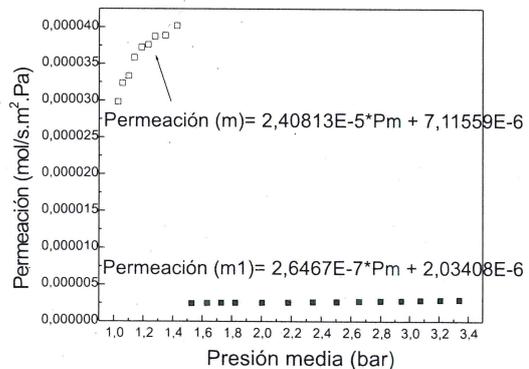


Fig.6. Gráfico para calcular el porcentaje Knudsen en la membranas  $m$  (sin impregnar) y  $m1$  (con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) después de 3 impregnaciones.

**Tabla 2.** Datos de la permeación de  $N_2$  a través de la membrana de  $Fe_2O_3$  después de 3 impregnaciones sucesivas y aplicados para el cálculo de la contribución Knudsen del flujo de permeación según expresión. (4).

%abertura	$\Delta P$ (bar)	Q(ml/min)	Q(ml/s)	Per. (mol/Pa.s.m <sup>2</sup> )	Pmedia (bar)
7	0,49	195,33	1,28E-04	2,60E-06	1,22E+00
7,5	0,69	269,74	1,77E-04	2,55E-06	1,32E+00
8,1	0,91	359,02	2,35E-04	2,57E-06	1,43E+00
8,5	1,11	418,55	2,74E-04	2,46E-06	1,53E+00
9,1	1,32	507,83	3,32E-04	2,51E-06	1,63E+00
9,6	1,51	582,24	3,81E-04	2,51E-06	1,73E+00
10,1	1,7	659,64	4,32E-04	2,53E-06	1,82E+00
11,1	2,06	805,45	5,27E-04	2,55E-06	2,00E+00
12,1	2,41	954,26	6,25E-04	2,58E-06	2,18E+00
13,1	2,74	1103,07	7,22E-04	2,62E-06	2,34E+00
14,1	3,06	1251,88	8,19E-04	2,66E-06	2,50E+00
15,1	3,36	1400,69	9,17E-04	2,71E-06	2,65E+00
16,1	3,65	1549,5	1,01E-03	2,76E-06	2,80E+00
17,1	3,94	1698,31	1,11E-03	2,81E-06	2,94E+00
18,1	4,2	1847,12	1,21E-03	2,86E-06	3,07E+00
19,1	4,47	1995,93	1,31E-03	2,91E-06	3,21E+00
20,1	4,73	2144,74	1,40E-03	2,95E-06	3,34E+00

Las mediciones del porcentaje de conversión se realizaron con el equipo mostrado en la fig. 7. La membrana de acero inoxidable sobre la que se impregnó  $Fe_2O_3$  se muestra en la fig. 8.

El equipo de la fig. 7 consta de 3 secciones fundamentales: sección de alimentación (diseñado para trabajar hasta con 3 compuestos volátiles en serie), sección de reacción (diseñado para trabajar con un reactor de lecho fijo y de membrana en paralelo) y sección de análisis (cromatógrafo y metanador).

Para este trabajo se usó únicamente el metano y el reactor de membrana.

El metanador se utiliza especialmente para cuantificar CO y CO<sub>2</sub> pues el FID no puede detectarlos.

El metanador es otro reactor cuyo mecanismo está explicado en el trabajo de Pina [19].

El metanador consiste en un reactor de lecho fijo de cuarzo de 18 mm de diámetro exterior y 25 cm de altura dentro del cual hay un tapón de lana de

cuarzo que soporta 1 g de catalizador comercial tipo Ni sobre sílice-alúmina al 60 % ya reducido a  $T=500\text{ }^\circ\text{C}$  y estabilizado.

El catalizador garantiza la metanación cuantitativa del  $\text{CO}_2$  alimentado al lecho fijo, que opera a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y bajo flujo de  $40\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{H}_2$ .

El equipo trabaja en 2 regímenes fundamentales de alimentación y de reacción. En el primero se determina la cantidad de alimentación que ingresa al reactor y en el segundo se evalúa la cantidad de metano que reacciona.

Para el ingreso de los reactantes (aire+metano) al reactor en régimen de alimentación, se conecta directamente la fuente de alimentación a la columna del cromatógrafo y luego al FID, pero en régimen de reacción se conecta la fuente (luego de haber pasado

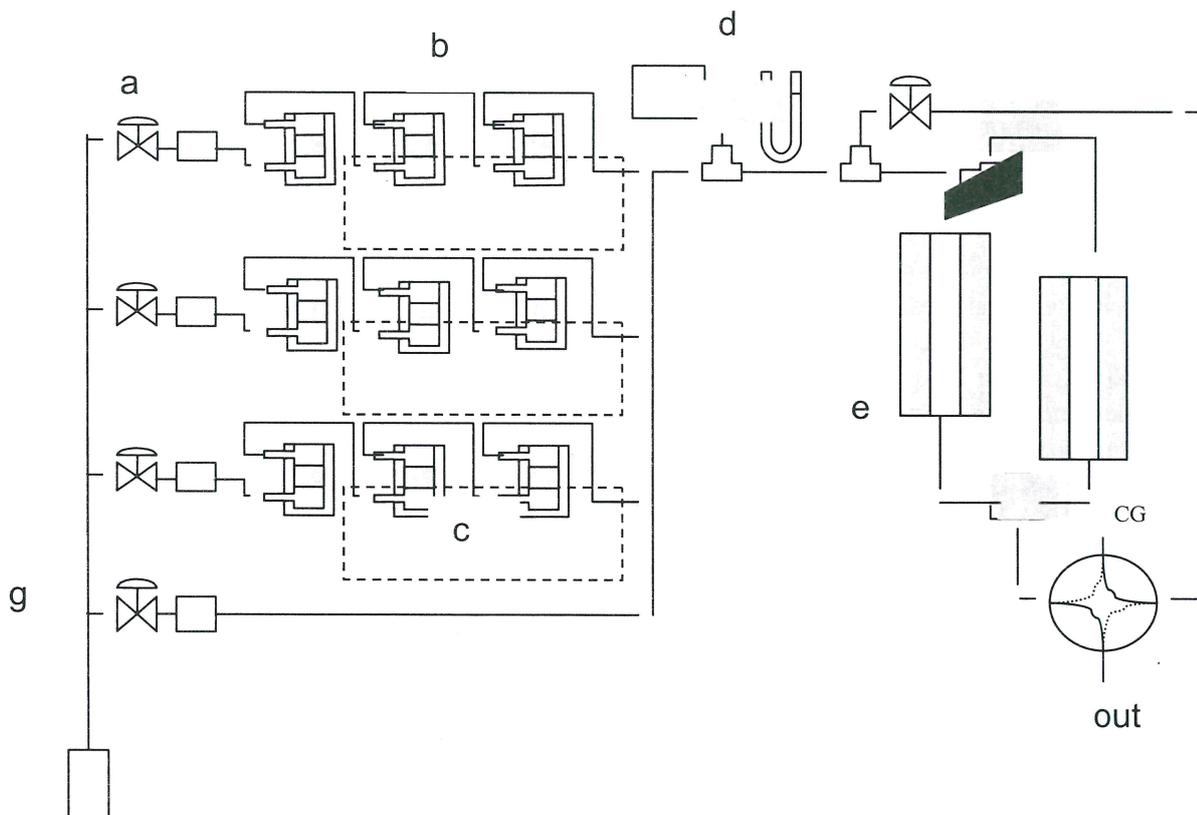
por el reactor) a la columna del cromatógrafo, para luego pasar por el metanador y luego al FID del cromatógrafo.

De esta forma la cantidad de los productos de combustión  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  se detectan como metano en el FID.

En este trabajo se obtuvo únicamente como productos de reacción  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los ensayos realizados para la combustión del metano con una membrana de acero inoxidable no impregnada reveló la ausencia completa de actividad hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir del cual se inicia el proceso de combustión del metano en fase homogénea.

La reacción de combustión del metano se realizó en un intervalo de temperaturas de  $160$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig. 7.** Esquema del equipo experimental: a. Sección de controladores de flujo de masa; b. Sección de saturadores de vidrio para los VOCs; c. Baño de hielo a  $0^\circ\text{C}$ ; d. Controladores de presión; e. Reactor de lecho fijo; f. Reactor de membrana; CG. Cromatógrafo de gases.

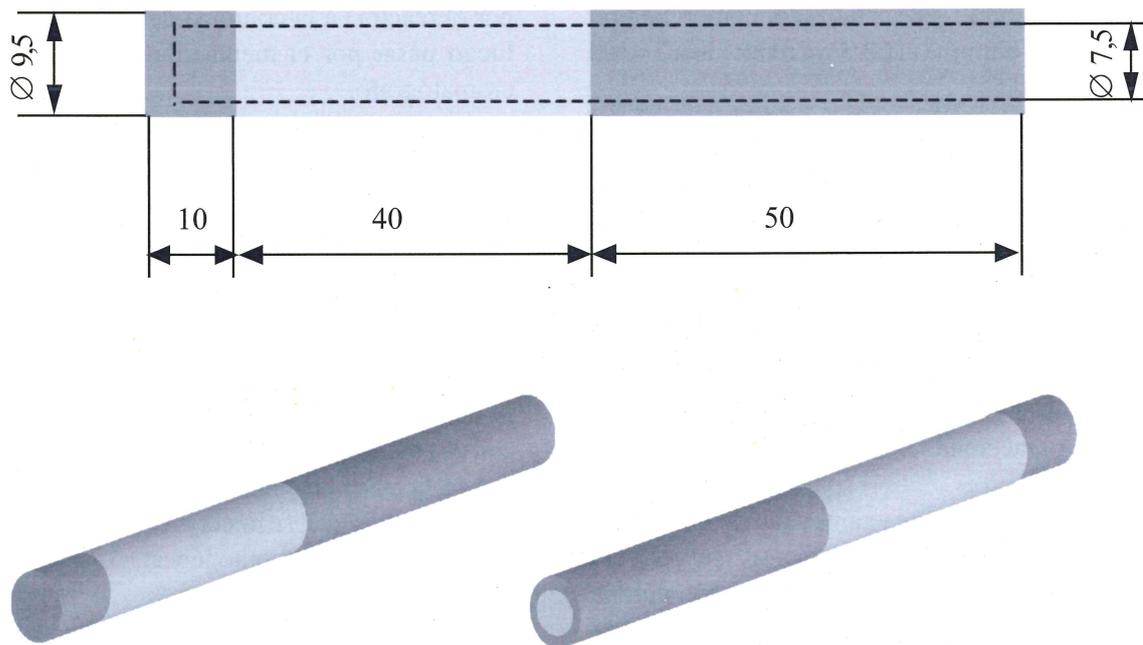


Fig. 8. Membranas de acero inoxidable aplicadas en este trabajo.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Luego de introducir la mezcla de aire y metano en cantidad de alimentación al cromatógrafo de gases se midió el área del respectivo pico.

Se cuantificaron varias inyecciones de la alimentación con el objeto de tener un promedio representativo. Durante la reacción se midió el área del metano y del CO<sub>2</sub> formado a la salida del reactor de membrana. Las curvas de ignición medida en el mismo día y al día siguiente de la primera inyección se muestran en las fig. 9 y 10, respectivamente.

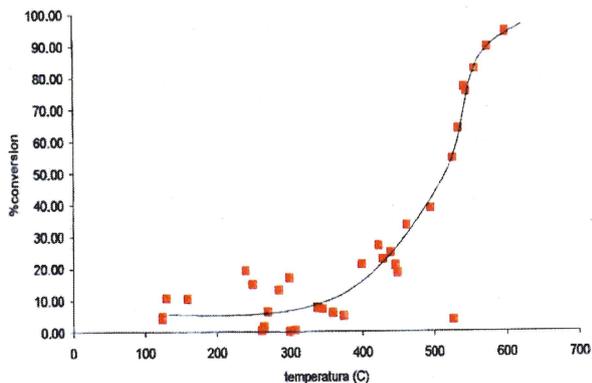


Fig. 9. Curva de ignición del metano sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el primer día.

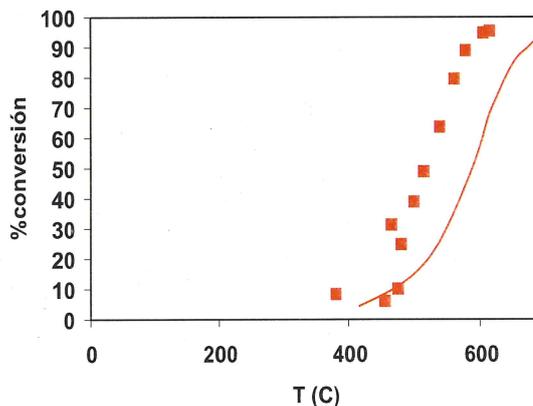


Fig. 10. Curva de ignición del metano sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el segundo día.

La combustión del metano se realiza de manera completa sobre la membrana de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la temperatura de 600 °C. Después de 1 día también ocurre la combustión completa a la misma temperatura. La eficiencia de la membrana puede explicarse por el alto porcentaje Knudsen (88,5%) que asegura un buen contacto de las moléculas de la alimentación con las paredes de los poros impregnados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las curvas de la formas de las figs. 7 y 8, son típicas para el caso de reacciones en membranas catalíticas

[19] y son semejantes al obtenido en el trabajo de Barboza [15] en membranas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mientras que en nuestro reactor de membrana se logra una combustión completa a 600 °C, en un reactor de lecho fijo, la combustión se logra a plenitud sólo a 800 °C según el trabajo de Barboza [15]. Se demuestra la mayor eficiencia en la membrana de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aunque a costa de una gran pérdida de presión.

El uso de membranas con mayor área permitiría trabajar con menos pérdida de presión pero aumentaría los costos de operación. Por lo que se establece un nivel de compromiso entre la eficiencia de la membrana en la combustión del metano (relacionada con % Knudsen) y la pérdida de presión, tal como se enfatizó en el trabajo de Pina [19], que podría optimizarse regulando la cantidad y locación de catalizador depositado sobre la superficie de la membrana.

#### ESTIMACIÓN DEL RADIO MEDIO DE LA MEMBRANA A PARTIR DEL VALOR DEL COEFICIENTE KNUDSEN

A partir de relación  $\alpha/\beta$ , considerando la Pm igual a 1 bar y conociendo la viscosidad media del nitrógeno a T = 298 K se puede estimar el radio medio poroso.

De acuerdo al Manual de Perri [20] la viscosidad del nitrógeno a 300 K es: 0,180.10<sup>-9</sup> bar.s (valor aproximado de la viscosidad a T = 298 K). Por lo tanto, el radio promedio ( $r_m$ ) es igual a 24,54 nm que es un valor dentro del rango de las membranas mesoporosas.

#### CONCLUSIONES

Se ha obtenido una membrana de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 impregnaciones sucesivas) con buena eficiencia en la combustión completa del metano a una temperatura aproximada de 600 °C.

La membrana sintetizada fue estable después de 1 día del análisis de la actividad catalítica conservando en promedio su eficiencia.

Se confirma la alta eficiencia de la membrana de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un alto porcentaje de contribución Knudsen ( $\alpha = 88,5\%$ ) que permite la combustión

completa del metano a 600 °C, mientras que en condiciones semejantes la combustión completa del metano en lecho fijo se alcanza sólo a 800 °C.

Por los valores de permeación y pérdida de presión (altos valores) la membrana posee poros bastantes cerrados. El cálculo estimado del radio medio de poro es 24,54 nm confirma esta información.

Algunas membranas de acero y de  $\gamma$ -alúmina impregnadas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se han empleado en la combustión de COVs, [16] con buena eficiencia y en la actualidad se están estudiando otros materiales tipo composite de Ce-Zr así como perovskitas de La-Sr-Mn que será comentado en el futuro.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración valiosa de Liliana Barboza para la ejecución de la parte experimental de este trabajo. También se agradece a Pilar Pina por la información teórica.

#### REFERENCIAS

1. **U.S. Department of Energy.** "State Energy Data Report, Consumption Estimates 1960-1989" DOE/EIA-0214 (89), may 1991.
2. **Sincero A. P., Sincero G. A.,** "Enviromental Engineering. A Design Approach". Prentice Hall, 1966.
3. **Clyde W., Wermette S. J.** *Environ "Sci. Technol"*, 26,165-173, 1992.
4. **Saracco, G., Specchia, V. Ch.** "Eng. Sci", 55 897 -908 (2000).
5. **Pina, M. P., Menéndez, M., Santamaría, J.,** *App". Catal. B* 11.(1966).
6. **Blinkered, C. R., Ma, Y. H., Moser, W. R., Dixon, A. G.** In: "Inorganic Membranes ICIM4-96", Proceedings of the Fourth International Conference on Inorganic Membranes, Gatlinburg, TN, 14-18 July 1996.
7. **Prasad, R., Kennedy, A., Ruckenstein, E. C..** "Rev. Sci", Eng., 26 (1), 1 -58, 1984.
8. **Trimm, D. L.,** "Appl. Catal". 7,249 -282, 1983.
9. **Baldwin, T.R., Burch, R.,** "Appl. Catal", 66,337-358 (1990).
10. **Anderson, R. B., Stein, K. C., Feenan, J. J., Hofer, L. J. E.,** "Ind. Eng. Chem"., 53,809(1961).
11. **Cerri, I., Saracco, G., Specchia, V., Trimis,**

- D.**, "Chem Eng". J., 82, 73-85 (2001 ).
12. **Drioli, E., Romano, M.**, "Ind. Eng. Chem", Res. 1277-1300,40 (2001).
  13. **Coronas, J., Santamaría, J.** "Catal. T. J", 51,377 -389 (1999).
  14. **Saracco, G., Cerri, I., Specchia, V., Accornero, R.** "Chem. Eng. Sci", 54, 3599 (1999).
  15. **Barboza, A. L., Herguido, J., Santamaría, J.**, 4th International Conference on Catalysis in Membranes Reactors, July 3-5, 2000, Zaragoza, Spain.
  16. **Picasso, G., Quintilla, A., Pina, M. P., Herguido, J.**, "Appl. Catal", Enviromental Section: In Press, (2003).
  17. **Dixon, A., C.**, Vol. 14, The Royal Society of Chemistry, 1999.
  18. **Saracco, G., Versteeg, G. F., Van Swaij, W. P. M.**, "J. Membr. Sci", 95, 105, 1994.
  19. **Pina, P., Irusta, S., Menéndez, M., Santamaría, J., Hughes, R., Boag, N.**, Ind. Eng. Chem. Res. 36,4557 (1997).
  20. **Perry, R.** "Perry's Chemical Engineers' handbook." Sixth edition., 3-247 USA 1985.