

Tema 9: Métodos de control de emisiones I

9.1 Cuantificación de las emisiones en reacciones de combustión

9.1.1. Formación de contaminantes en la combustión

9.2. Control de emisión de gases

9.2.1. Eliminación de contaminantes procedentes de la combustión

9.2.2. Control de COV

9.2.2.1 Eliminación de gases por adsorción.

9.2.2.2. Eliminación de gases por absorción sin reacción.

9.2.2.3. Eliminación de gases por oxidación.

CA: Tema 9

1

Listado de trabajos opcionales

Individuales o por grupos de hasta 3 alumnos. Incluir lista de fuentes. Los trabajos que se entreguen a ordenador se acompañarán del documento electrónico. El profesor los cotejará con respecto a posible plagio.

- 1) Incineradoras: consultar la página de visita virtual de una incineradora de Greenpeace. Analizar las afirmaciones en base a sus conocimientos y de datos objetivos que pueda reunir. Cabe la posibilidad de centrarse únicamente en algunos pasos en concreto del proceso de incineración
- 2) Problemática de la captura y almacenamiento de CO₂. Dar una visión global del problema.
- 3) Utilidad de monitorizar los HAP?

CA: Tema 9

2

9.1. Control de emisiones en procesos de combustión

La mayoría de los contaminantes atmosféricos se crean o liberan en procesos que involucran combustión.

PROCESOS DE COMBUSTIÓN ESTACIONARIOS:

- Centrales térmicas: combustión de carbón, petróleo y gas natural
- Plantas incineradoras de desechos urbanos
- Industrias metalúrgicas (fundiciones): calcinación de minerales (menas) para la obtención de metales

PROCESOS DE COMBUSTIÓN MÓVILES:

- Motores de combustión interna: automóviles, aviones, etc...

CA: Tema 9

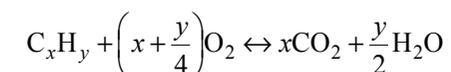
3

9.1.1. Formación de contaminantes en la combustión

La combustión es una oxidación rápida y exotérmica

1.- Combustión de hidrocarburos (motores de combustión, centrales térmicas)

En exceso de oxígeno la combustión suele ser completa (en primera aproximación):



$\Delta H < 0$ (reacción exotérmica)

Productos: CO₂ y agua

Eliminación total de hidrocarburos

CA: Tema 9

4

El carbono desde el punto de vista de sus estados de oxidación

Oxidación creciente
Camino "barato"

reductores oxidado

Mayor poder energético

CA: Tema 9 5

Ejemplo T9.1. El gas natural está formado casi exclusivamente por metano. ¿Cuánto CO₂ se produciría por la combustión completa de un metro cúbico de gas a T=298 K y P=1 atm? Dar el resultado en kilogramos y en metros cúbicos (en las mismas condiciones) de CO₂.

Ejemplo T9.2. La composición elemental del hueso de aceituna es (% en masa):

C	47,5	H	6,3
N	0,2	O	46

Una caldera consume 1000 kg de hueso de aceituna al día. ¿Cuántos Nm³ de CO₂ produce diariamente? ("Nm³": se define como metros cúbicos en las condiciones de T=0°C y P=1 atm)

CA: Tema 9 6

Limites de inflamabilidad en función de la composición combustible/aire

La reacción de combustión ocurre por radicales libres. Dependiendo de la temperatura y las cantidades relativas de combustible y oxígeno la combustión puede tener o no tener lugar, o ocurrir de manera explosiva.

CA: Tema 9 7

FORMACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

El contenido de CO de los gases de salida de un proceso de combustión viene gobernado por el equilibrio:

$$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \quad K_p(T) = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2} P^{\circ 1/2}}$$

P[°]: presión del estado estándar = 1 bar

Se pueden distinguir dos casos:

- 1) Exceso de oxígeno: en este caso, la conc. de CO se obtiene aplicando la constante de equilibrio
- 2) Exceso de hidrocarburos: la conc de CO se obtiene en función de la estequiometría de la reacción.

CA: Tema 9 8

$$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$$

Un exceso de oxígeno redonda en un desplazamiento del equilibrio a la izquierda y la eliminación de CO

Ejemplo T9.3. Suponer que los gases de salida de un tubo de escape tienen una composición molar inicial de 18% de CO_2 , 3.3% de O_2 y 78.7 % de diluyente (preferentemente N_2 y agua). Los gases se emiten a una temperatura de 1600 K. Determinar la concentración de equilibrio de CO en ppmv a una presión ambiente de una atmósfera

Dato:
constante de equilibrio de descomposición de CO_2 a 1600 K, $K_p=1.98 \times 10^{-5}$

CA: Tema 9 9

T9.4 Calcular las concentraciones de CO en la combustión en aire de un motor funcionando en dos condiciones, una rica en aire, otra empobrecida en aire. El combustible es octano (C_8H_{18}). En este primer caso, se considera que la relación de equivalencia $\Phi=0.99$

- 1) Escribir la reacción de la combustión para este valor de Φ , *incluyendo al nitrógeno* que no reacciona.
- 2) Calcular la presión parcial de CO en atmósferas y en ppmv.

En las preguntas 3 y 4 se considera el funcionamiento con una relación $\Phi=1.1$.

- 3) Escribir la reacción de la combustión para este valor de Φ , *incluyendo al nitrógeno* que no reacciona.
- 4) Calcular la presión parcial de CO en atmósferas
- 5) ¿Cuál sería el efecto de un convertidor catalítico en ambos casos?

Datos:

$$\Phi = \frac{(n_{\text{combustible}}/n_{\text{aire}})_{\text{real}}}{(n_{\text{combustible}}/n_{\text{aire}})_{\text{estequiom.}}}$$

La composición del aire es: 80% N_2 y 20% O_2 .
Se supone que las presiones de salida de los gases son de 1 atmósfera.
Se despreciarán los hidrocarburos no quemados
Constante de formación de monóxido de carbono en las condiciones del motor: $K_p=1.98 \cdot 10^{-5}$

CA: Tema 9 10

$$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$$

La constante de equilibrio de esta reacción es muy sensible a la temperatura. Pasar de 1600 a 1800 K supone un incremento en la concentración de CO de un orden de magnitud.

T (K)	$\ln K_p$
1000	6.05×10^{-11}
1200	17.3×10^{-9}
1400	0.97×10^{-6}
1600	19.8×10^{-6}
1800	204×10^{-6}
2000	1.31×10^{-3}

La variación de la constante de equilibrio con la temperatura se obtiene consultando los valores de ΔH y ΔS de las tablas termodinámicas:

Fórmulas de la termodinámica:

$$K_p = \exp(-\Delta G/RT)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

CA: Tema 9 11

2.- Combustión de azufre y compuestos de azufre

Conduce a la formación de SO_2 y tiene dos fuentes humanas principales:

- a) Combustión de azufre en combustibles fósiles (carbón, petróleo)

$$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \quad \Rightarrow \quad \text{Emisión de } \text{SO}_2$$

Contenido de azufre en combustibles:

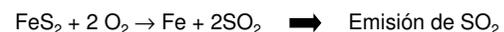
combustible	contenido (%)
Madera	< 0.1
Petróleo	0.1-1
carbón	0.5-3

CA: Tema 9 12

2.- Combustión de azufre y compuestos de azufre (II)

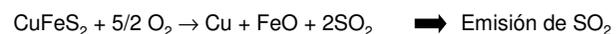
b) Combustión de menas para la obtención de metales (industria metalúrgica)

Ejemplo: obtención de hierro a partir de pirita (sulfuro de hierro)



También las principales menas de otros metales (plomo, cinc, níquel, cobre) son sulfuros

Ejemplo: obtención de cobre a partir de calcopirita



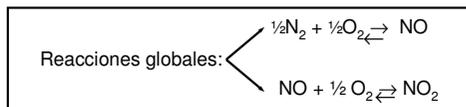
➔ La industria metalúrgica requiere de dispositivos de control de SO₂

3.- Combustión de nitrógeno y compuestos de nitrógeno

Conduce a la formación de NO_x y su formación en procesos de combustión tiene tres orígenes principales:

1. NO_x térmico (85% del total): oxidación de N₂ en los gases a alta temperatura de la combustión. Prevalece a altas temperaturas.
2. NO_x cinético: reacciones de N₂ con radicales libres procedentes de los hidrocarburos. Prevalece a bajas temperaturas.
3. NO_x intrínseco: procedente de la combustión de compuestos nitrogenados presentes en el combustible

Formación de NO_x térmico:

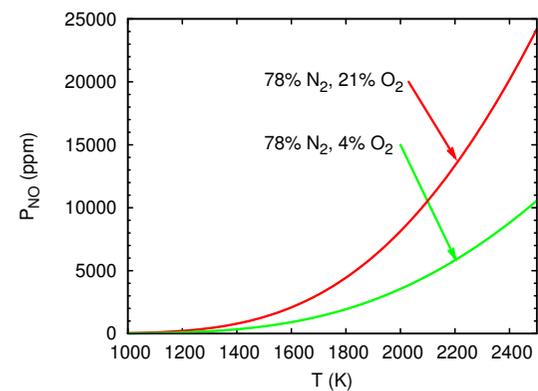


Constantes de equilibrio:

$$(K_{P,\text{NO}})^2 = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{O}_2} P_{\text{N}_2}} \quad K_{P,\text{NO}} = 4.71 \exp(-10900/T)$$

$$K_{P,\text{NO}_2} = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad K_{P,\text{NO}_2} (\text{atm}^{-1/2}) = 2.5 \times 10^{-4} \exp(-6923/T)$$

Los cálculos de constantes de equilibrio demuestran que la cantidad de NO_x se incrementa con la temperatura. Pero ojo con la composición:



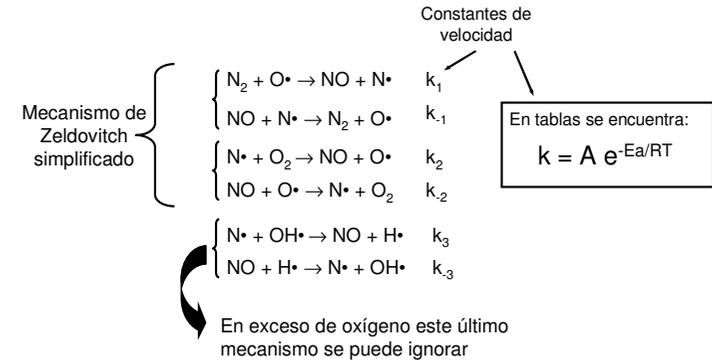
En la práctica....

- A diferencia de la formación de CO, el control de emisiones de NO_x no se realiza utilizando únicamente formalismos termodinámicos (constantes de equilibrio)
- Valores experimentales de concentraciones de NO_x en gases de escape de motores de explosión no alcanzan los valores predichos por la constante de equilibrio.
- Se deduce que el gas no alcanza el equilibrio. La expansión rápida que se produce durante el funcionamiento de los motores de explosión hace que las altas temperaturas requeridas para la formación de los NO_x no duren el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio

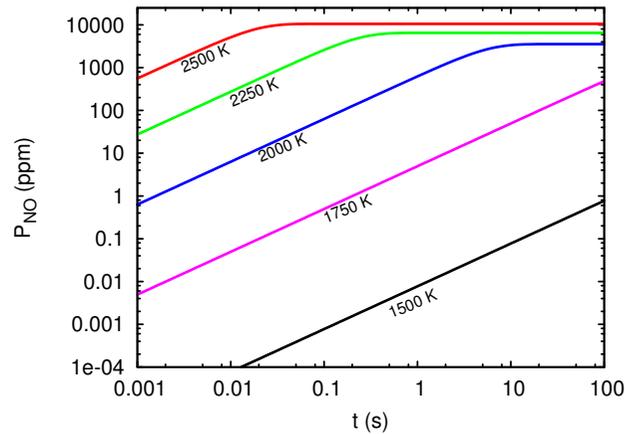


Utilizar la Cinética además de la Termodinámica

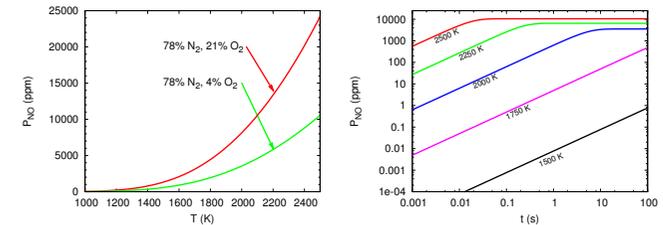
Mecanismo de la reacción de formación de NO térmico (mecanismo de Zeldovitch, 1975):



Gráficas tipo de formación de NO_x térmico (78% N₂, 4% O₂):



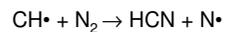
Correspondencia entre curvas cinéticas y termodinámicas



Formación de NO_x cinético:

Se produce por reacción de radicales nitrógeno con radicales producto de la combustión del hidrocarburo:

Por ejemplo:



Continúa con reacción 2 del mecanismo de Zeldovich

Como los radicales de los hidrocarburos se producen siempre que hay combustión (a cualquier temperatura), siempre existe formación de NO_x cinético.

Tienen preferencia a formarse en regiones ricas en combustible.

Formación de NO_x intrínseco:

Se forma a partir de productos nitrogenados presentes en los combustibles

Por ejemplo:



piridina



pirrol

4.- Hidrocarburos residuales

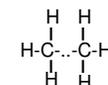
➤ Corresponden a aquella fracción del combustible que ha quedado sin quemar. También se incluyen las pérdidas debidas a evaporación

➤ Junto con los NO_x son los responsables del smog fotoquímico (Tema 6)

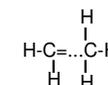
Reactividad relativa de hidrocarburos en relación a la producción de NO₂:

clase	reactividad relativa
Alcanos C ₁ -C ₄ , acetileno, benceno	0
Alcanos >C ₄ , mono y dialquilbencenos, cicloalcanos	2
Etileno, aldehídos	5
Alquenos con dobles enlaces internos	30

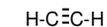
Componentes típicos en gases de escape (motores de gasolina):



Alcanos (33%)



Alquenos (27%)



Acetileno (alquinos) (8%)



Aromáticos y poliaromáticos (32%)

En motores diesel:

Además de los anteriores un 10% de "oxigenados"

- Aldehídos
- Cetonas
- alcoholes

Pérdidas de hidrocarburos por evaporación

Muchos hidrocarburos (y otros COV) pasan directamente a la atmósfera debido a fugas, transvases, etc...

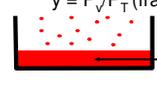


Recipiente cerrado a temperatura T \Rightarrow Equilibrio

En el equilibrio P = presión de vapor a esa temperatura, P_v

\uparrow volatilidad de un compuesto $\Leftrightarrow \uparrow P_v$

Recipiente abierto



$y = P_v/P_T$ (fracción molar)

Líquido puro

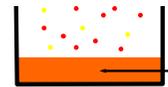
$P_v \ll P_{atm} \rightarrow \Rightarrow$ Evaporación

$P_v > P_{atm} \rightarrow \Rightarrow$ Ebullición

CA: Tema 9
25

Pérdidas de hidrocarburos por evaporación (II)

Ley de Raoult: "La presión parcial de un componente en una mezcla es igual a su fracción molar en el líquido por su presión de vapor cuando está puro"



Mezcla de líquidos

$y_i = x_i P_i^0/P_T$

P_i^0 : presión de vapor de "i" puro

x_i : fracción molar de "i" en el líquido

y_i : fracción molar de "i" en el vapor

Las disoluciones que cumplen la ley de Raoult se llaman disoluciones ideales. La mayoría de las mezclas de hidrocarburos se pueden considerar ideales y se puede aplicar la Ley de Raoult

CA: Tema 9
26

Pérdidas de hidrocarburos por evaporación (III)

La presión de vapor depende de la temperatura:

$\ln P_2/P_1 = - \Delta H_v/R (1/T_2 - 1/T_1)$

Entalpía de vaporización \downarrow ecuación de Clausius-Clapeyron

$\ln P = A' - B'/T$

Existe una ecuación empírica más precisa, la ecuación de Antoine

$\log_{10} P = A - B/(T+C)$

A, B y C están tabulados para una gran variedad de compuestos orgánicos volátiles

CA: Tema 9
27

Ejemplo T9.5. La gasolina contiene un 1% en volumen de benceno. Se supone que la mezcla de los volúmenes es ideal y que la disolución es ideal. ¿Cuál sería la concentración de benceno en miligramos por metro cúbico en una cavidad cerrada en contacto con la gasolina, supuesta formada de octano, a temperatura ambiente (20°C) y presión atmosférica?

La temperatura ambiente asciende a 40°C. ¿Cuál sería la nueva concentración de benceno?

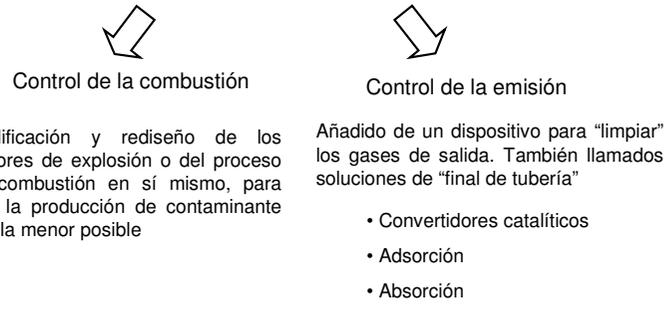
DATOS: constantes de Antoine para el benceno (para presión en milímetros de mercurio y temperaturas en grados celsius)

- A=6.90565
- B=1211.033 K
- C=220.790 K
- Densidad benceno: 0.88 g/cm³
- Densidad octano: 0.7 g/cm³

CA: Tema 9
28

9.2.1. Eliminación de contaminantes procedentes de la combustión

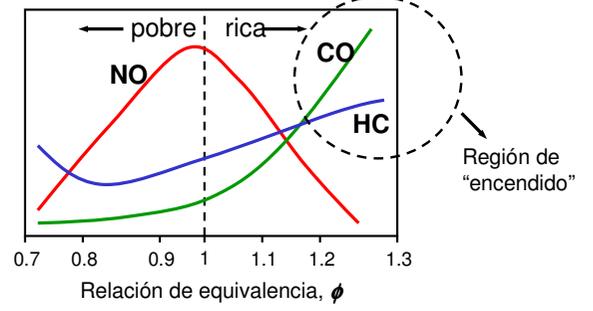
Los métodos utilizados se dividen en dos grandes grupos:



Control de la combustión: relación combustible/aire

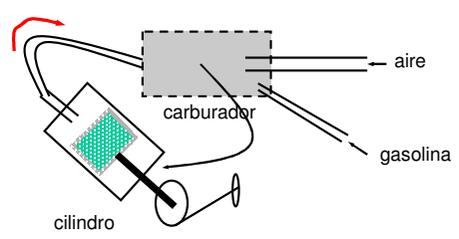
$$\text{Relación de equivalencia } \phi = \frac{(n_{\text{combustible}}/n_{\text{aire}})_{\text{real}}}{(n_{\text{combustible}}/n_{\text{aire}})_{\text{estequiométrico}}}$$

Producción típica de contaminantes en motores de gasolina:



Control de la combustión: recirculación de gases de escape

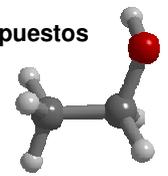
Mediante la recirculación se consigue recuperar parte de los hidrocarburos no quemados en el anterior ciclo de combustión



La recirculación también contribuye a una reducción en la producción de NO, debido a un descenso en la temperatura de encendido y, en menor medida, a una disminución del % de O₂ disponible durante la combustión.

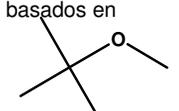
Control de la combustión: adición de compuestos oxigenados a las gasolinas

La adición de compuestos oxigenados (metanol, etanol y derivados) contribuye a una reducción de las emisiones de CO y COV.



- La adición de compuestos oxigenados aumenta el punto de ebullición de la mezcla. Ello disminuye las pérdidas por evaporación
- La combustión directa a CO₂ es más rápida (compuestos parcialmente oxigenados) y se incrementa el índice de octano
- Producción más ecológica (p. ej., combustibles basados en etanol)

ind. petrolera: MTBE= éter terc-butilmetílico



Inconveniente: producen un incremento de la emisión de aldehídos y cetonas, con la consiguiente producción de contaminantes como el PAN.

Biodiesel

Obtenido por "transesterificación" de aceites

$$R'OH + R-C(=O)OR'' \rightleftharpoons R'OH + R-C(=O)OR'$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\
 | \\
 \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\
 | \\
 \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}
 \end{array}
 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}_2\text{C}-\text{OH}
 \end{array}
 + 3 \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$$

aceite o grasa etanol (metanol) glicerol biodiesel

$R = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$; n del orden de 14 a 18
CA: Tema 9

Control de la combustión: adición de compuestos oxigenados a las gasolinas – la siguiente generación

Se está investigando el dimetilfurano:

Cc1cc(C)oc1

- Biocombustible menos oxigenado
- Punto de ebullición alto (92°C frente a 78°C del etanol)
- Entalpía de vaporización menor que la del etanol (no hay que romper puentes de hidrógeno!)
- Pocos datos toxicológicos

Competidor potencial de otras fuentes que jugarán un papel en el futuro próximo:

Biodiesel actual
hidrógeno

CA: Tema 9

Control de la emisión: convertidores catalíticos

Es la solución de "final de tubería" más típica para fuentes móviles:

$$\text{NO} + \text{CO} + \text{HC} \xrightarrow{\text{Catalizador de Platino-paladio-rodio}} \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

➔ Convierte tres contaminantes en tres no contaminantes = completa la combustión y descompone los NO_x

CA: Tema 9

Como todo catalizador...

Un buen catalizador ha de producir el mayor grado de conversión en productos a la temperatura más baja posible \Rightarrow baja energía de activación

Otro requerimiento: no deterioro rápido con el tiempo ("envenenamiento")

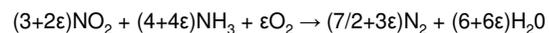
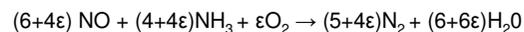
CA: Tema 9

Eliminación de NO_x en fuentes estacionarias

A nivel de final de tubería, se realiza por tratamiento químico (reducción). Muy efectivo, pero (industrialmente) caro.

Pueden usarse reductores como CO, CH₄, otros hidrocarburos, NH₃ o derivados de NH₃.

El más usado: NH₃, pero tóxico (en caso de escape)



Aunque no deseado, siempre está presente cierta cantidad de oxígeno.

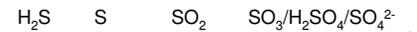
CA: Tema 9

37

El azufre y su Control (únicamente fuentes estacionarias)

Puede existir en varios estados de oxidación

Oxidación creciente



tóxico inerte /ácido/inerte

Se presentan tres casos:

En petróleo y gas natural: conc bajas **Eliminación a la fuente**



Menas: conc muy altas (2-40% de SO₂) **Final tubería**



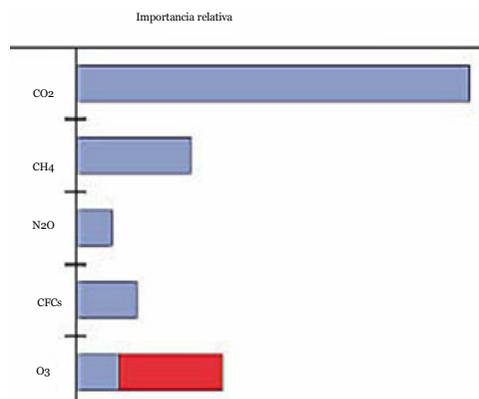
Carbón (centrales térmicas) conc bajas **Final tubería**



CA: Tema 9

38

Visión de futuro: captura de CO₂ contra el cambio climático



CA: Tema 9

39

Grandes fuentes globales estacionarias de CO₂ que emiten más de 0.1 MtCO₂/año

Proceso	Número de fuentes	Emisiones (MtCO ₂ /año)
Combustibles fósiles		
Energía	4 942	10 539
Producción de cemento	1 175	932
Refinerías	638	798
Industria siderúrgica	269	646
Industria petroquímica	470	379
Refinamiento de petróleo y gas	no disponible	50
Otras fuentes	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7 887	13 468

CA: Tema 9

40

Ejemplos de instalaciones de captura de CO₂ en la actualidad



(Mitsubishi Heavy Industries)

Basado en la compresión de los gases

Distintas opciones de almacenamiento: geológico, ...

CA: Tema 9

41

Captación

Inconvenientes

1) Posterior a la combustión (separación del N₂ y H₂Ov)

CO₂ diluido (10-15%)

2) Previo a la combustión (gasificación/reforma) +H₂O+aire→CO₂+H₂

Más complejo y oneroso

Aplicación: Ciclo Combinado de Gasificación Integrada

3) Combustión con O₂ puro Separación previa de N₂/O₂

Separar contaminantes del CO₂

CA: Tema 9

42

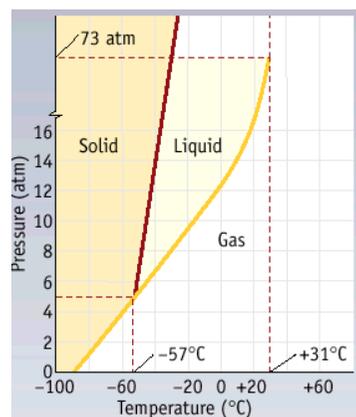
Almacenamiento

→ Diagrama de fases del CO₂

Geológico (antiguas minas)

Fondo marino

Carbonatación mineral (en total, +60-180% Energía)



Densidad en la superficie: 1.03 g/cm³

CA: Tema 9

43

Costes implicados (IPCC, 2001)

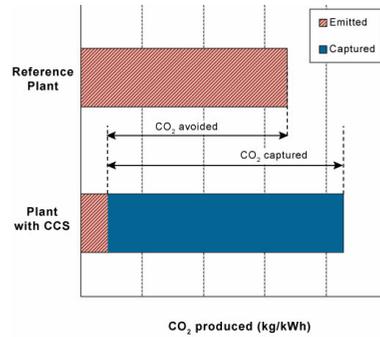
Etapa	Intervalo de costes
Captura de planta térmica	15 - 75 US\$/tCO ₂ net capturada
Captura de procesamiento de gas o producción de amoníaco	5 - 55 US\$/tCO ₂ net capturada
Captura de otras fuentes industriales	25 - 115 US\$/tCO ₂ net capturada
Transporte del CO ₂	1 - 8 US\$/tCO ₂ por tramo de 250km
Almacenamiento geológico	0.5 - 8 US\$/tCO ₂ inyectada
Almacenamiento oceánico	5 - 30 US\$/tCO ₂ inyectada
Carbonatación mineral	50 - 100 US\$/tCO ₂ net mineralizada

CA: Tema 9

44

Coste energético

- Energía necesaria: 10 - 40% más que sin captura
- Reducción neta de CO₂ : 80 - 90%
- Asumiendo un almacenamiento seguro



CA: Tema 9

45

En resumen: contaminantes producidos en procesos de combustión

contaminante	origen	control
CO ₂	Combustión completa	Sustituir combustión /captura
CO	Combustión incompleta	Recirculación, catalizadores
NO _x	Combustión a alta temperatura (NO _x térmico)	Rediseño del motor, catalizadores, reducción
SO ₂	Presencia de azufre en los combustibles, fundiciones	Eliminación del azufre en el combustible, adsorción y absorción del SO ₂
COV	Combustión incompleta, pérdidas por evaporación	Recirculación, adsorción y absorción

CA: Tema 9

46

9.2.2 Control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles

Se agrupan en cinco grandes grupos:

- Prevenición
- Recuperación
- Adsorción
- Absorción
- Oxidación

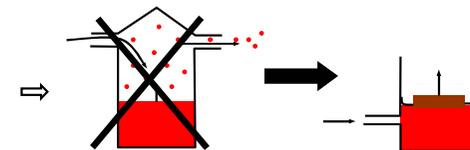
CA: Tema 9

47

- Prevenición
- Recuperación
- Adsorción
- Absorción
- Oxidación

- Sustitución
- Modificación de procesos
- Control de fugas

Ejemplo: cuidado con la forma de llenar los depósitos



CA: Tema 9

48

Prevenición **Recuperación** Adsorción Absorción Oxidación

La recuperación por condensación reduce las emisiones y recupera combustible:

gobernado por la fórmula de Antoine

CA: Tema 9 49

Prevenición Recuperación **Adsorción** Absorción Oxidación

Aire limpio

refrigerante

Adsorbente

Aire+COV Aire a alta temperatura

CA: Tema 9 50

9.2.2.1. Eliminación de gases por adsorción

Adsorción es el proceso mediante el cual las moléculas de contaminante (adsorbato) se separan de un gas y se adhieren a la superficie de un material sólido llamado adsorbente

La adsorción es el proceso elegido cuando:

- Se pretende recuperar el adsorbato
- La concentración es pequeña
- El contaminante no puede oxidarse
- El contaminante es un veneno

CA: Tema 9 51

Los adsorbentes son materiales porosos (gran superficie interna) a través de los cuales se hace pasar el aire

Aire limpio

Adsorbente

Aire + contaminante

Adsorbentes más utilizados:	
	Superficie efectiva (m ² /gr)
Alúmina activada	200-400
Sílice	300-900
Zeolitas (aluminosilicatos)	Muy variable
Carbón activado	300-3000

CA: Tema 9 52

Isotermas de Langmuir: el modelo

Se asume que en una superficie existen sitios de adsorción (S) que pueden estar ocupados por un contaminante A.

S+A → SA

$$K = \frac{[SA]}{[S]P_A}$$

Se define θ , la fracción de sitios ocupados:

$$\theta = \frac{[SA]}{[S] + [SA]}$$

$$\Rightarrow \theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A}$$

Presión parcial de adsorbato, P

CA: Tema 9 53

Isotermas de adsorción reales

Representa masa adsorbida frente a presión parcial de adsorbato, a una temperatura dada:

Presión parcial de adsorbato

CA: Tema 9 54

Las isotermas tipo Langmuir muestran la existencia de un valor de saturación, que corresponde al "llenado" de todos los centros activos

Presión parcial de adsorbato

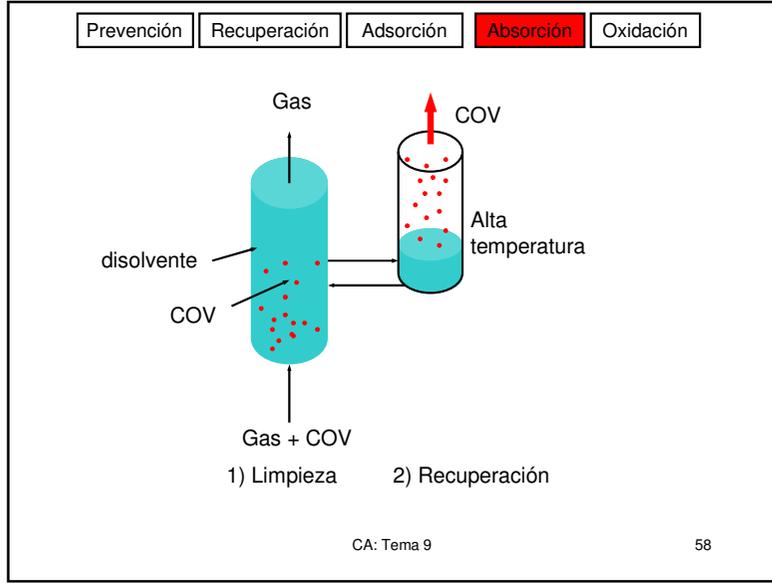
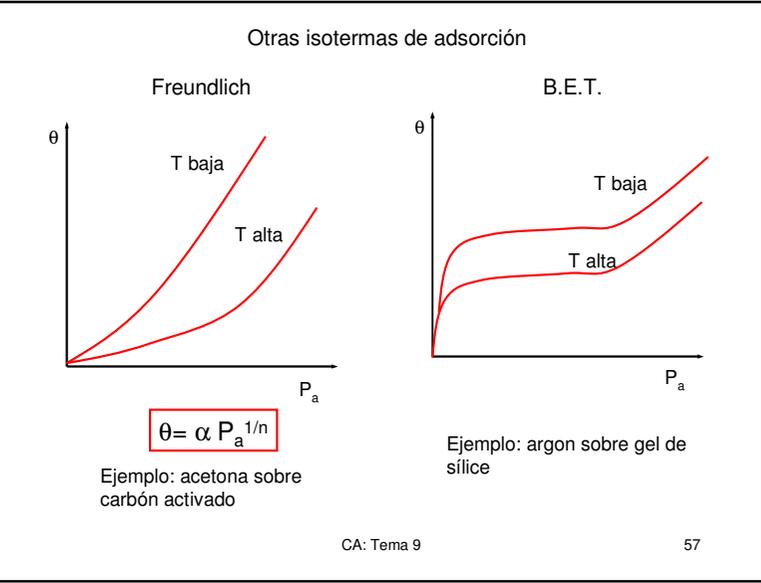
CA: Tema 9 55

Ejemplo T9.7: Un carbón activo tiene una superficie efectiva de 1200 m²/gr. Se ha experimentado con un dispositivo adsorbente de este material para la eliminación de tolueno. Se comprueba que a 20°C se adsorbe un máximo de 18.6 Kg de tolueno por kilogramo de adsorbente.

- ¿Cuál es el tamaño del centro activo del carbón activado con respecto a la adsorción de tolueno?
- Se hace pasar 1 m³ de aire conteniendo 275 ppmv de tolueno a través de un kilogramo de adsorbente a una temperatura de trabajo de 20°C. Suponiendo que se alcanza el equilibrio a esa temperatura entre tolueno gaseoso y adsorbido, ¿cuál sería la composición en ppmv del aire de salida?

DATO: K (Langmuir, tolueno sobre carbon activo) = 0.0657 atm⁻¹)

CA: Tema 9 56



9.2.2.2. Eliminación de gases por absorción sin reacción

La absorción o "scrubbing" es el proceso mediante el cual se hace pasar el gas con contaminante a través de un disolvente en el que éste es soluble

La disolución de un gas en un líquido viene descrita de manera precisa a través de la ley de Henry, válida en el equilibrio

"La concentración es proporcional a la presión parcial": $[A] = K_H P_A$

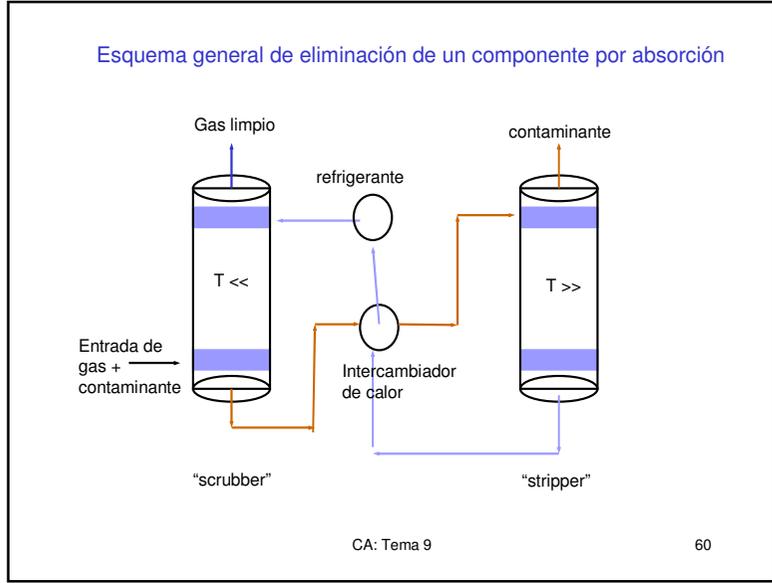
Constante de Henry

En términos de fracciones molares:

$$P_A = K_H X_A$$

Si la mezcla es ideal entonces $K_H = P_A^0$ (Ley de Raoult)

CA: Tema 9 59



Ejemplos de eliminación de contaminantes por absorción

contaminante	disolvente
COV	Disolvente orgánico con punto de ebullición superior al componente a eliminar
SO ₂	Disolución acuosa de hidróxido sódico (en ausencia de CO ₂) Disolución acuosa de carbonatos
NO ₂	agua

CA: Tema 9 61

Prevenición Recuperación Adsorción Absorción **Oxidación**

9.2.2.3. Eliminación de gases por oxidación

COV → Aire (O₂) → CO₂, H₂O, NO, SO₂, ...
Alta T

Velocidad de combustión: $-\frac{dC_{COV}}{dt} = kC_{COV}^n C_{O_2}$

Hipótesis habituales: $-\frac{dC_{COV}}{dt} = kC_{COV} C_{O_2}$

$C_{O_2} \gg C_{COV} \rightarrow -dC_{COV}/dt = k' C_{COV}$

Ley de Arrhenius $k = A e^{-E/RT}$

1. Orden parcial 1 con respecto al COV

2. La concentración de oxígeno no varía durante la oxidación

CA: Tema 9 62

Energías de activación y prefactores para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en exceso de oxígeno

COV	A / s ⁻¹	E / Kcal mol ⁻¹
Acroleina	3.3×10 ¹⁰	35.9
Benceno	7.43×10 ²¹	95.9
1-buteno	3.7×10 ¹⁴	58.2
Clorobenceno	1.34×10 ¹⁷	76.6
1,2-dicloroetano	4.82×10 ¹¹	45.6
Etano	5.6×10 ¹⁴	63.6
Etanol	5.37×10 ¹¹	48.1
Hexano	6.02×10 ⁸	34.2
Metano	1.68×10 ¹¹	52.1
Tolueno	2.28×10 ¹³	56.5

Ejemplo T9.6: Estimar el tiempo requerido para destruir el 99.9% del benceno en un desecho gaseoso a 500 °C, 600 °C y 800 °C asumiendo una cinética de primer orden.

CA: Tema 9 63

