

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Centro Politécnico Superior

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)



ESTUDIO EXPERIMENTAL Y CINÉTICO DE LA INTERACCIÓN DEL PRINTEX-U CON NO

PROYECTO FIN DE CARRERA

Autor: Pedro Manuel Silva Oliveira

Director: Cristina Arnal Forcada

Ponente: Ángela Millera Peralta

Septiembre 2010

Para a minha família e para a Mariana que sempre me apoiaram.

Agradecimientos

Quiero agradecer a las personas que trabajaran conmigo en este proyecto, la directora Cristina Arnal Forcada y la ponente Ángela Millera Peralta, que fueran muy importantes durante todo el proyecto. Además, quiero expresar mi gratitud a todo Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza y al Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Una muchas gracias a los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante por su colaboración en realización del presente estudio.

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y CINÉTICO DE LA INTERACCIÓN DEL PRINTEX-U CON NO

RESUMEN

El presente Proyecto Fin De Carrera tiene como objetivo general contribuir a obtener un mayor conocimiento de la interacción de un hollín comercial denominado Printex-U, según la bibliografía un material representativo del hollín de diésel, con NO, como método de reducción *in situ* de ambos contaminantes en motores diésel.

En primer lugar, se ha realizado un estudio bibliográfico acerca de la interacción del hollín y de otros materiales carbonosos con el NO, así como de distintas técnicas, las más utilizadas, para la caracterización de materiales carbonosos.

En el laboratorio se ha llevado a cabo un estudio experimental de la reactividad del hollín con NO, analizando la influencia de la temperatura y concentración de NO. Se ha obtenido que cuanto mayor es la temperatura de reacción y la concentración de NO menor es el tiempo de conversión completa del carbono, lo que indica una mayor reactividad del material carbonoso hacia NO. Por otro lado, se ha observado que el aumento de temperatura conlleva una mayor conversión (reducción) de NO, mientras que cuanto mayor es la concentración de NO menor es la conversión de NO.

En el estudio cinético, se ha utilizado el Modelo de reacción de Núcleo Decreciente para analizar la reacción sólido-gas considerada y ajustar los datos experimentales, determinando la etapa controlante de la reacción en las condiciones de operación utilizadas y, posteriormente, los parámetros cinéticos (orden de reacción respecto al NO y energía de activación). La etapa controlante es la de la reacción química, obteniendo un orden de reacción de 0,42, una energía de activación de 110 kJ/mol y un valor de la constante cinética a 1000 °C de $1,33 \times 10^{-9} \text{ mol}^{0,58} \cdot \text{m}^{-0,74} \cdot \text{s}^{-1}$.

Adicionalmente, varias muestras de hollín han sido sometidas a tratamiento térmico a temperaturas de 1000 y 1100 °C para conocer la variación de sus propiedades estructurales con la temperatura en comparación con el material original. Las técnicas de caracterización aplicadas han sido: análisis elemental, TEM, SEM, XRD, XPS, espectroscopia Raman y análisis de superficie específica BET y DR.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| ÍNDICE | |
| Memoria del Proyecto | 1 |
| 1. Introducción y Objetivos | 3 |
| 2. Antecedentes..... | 9 |
| 2.1. Formación de hollín | 11 |
| 2.2. Interacción carbono-NO | 13 |
| 2.3. Reactividad de materiales carbonosos | 14 |
| 2.4. Parámetros cinéticos | 15 |
| 2.4.1. Energía de activación..... | 16 |
| 2.4.2. Orden de reacción..... | 16 |
| 2.5. Caracterización del hollín | 17 |
| 3. Metodología Experimental | 21 |
| 3.1. Descripción de la instalación | 23 |
| 3.2. Procedimiento experimental seguido..... | 24 |
| 3.3. Experimentos realizados | 26 |
| 4. Caracterización del material | 27 |
| 4.1. Análisis elemental..... | 29 |
| 4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión – TEM | 30 |
| 4.3. Microscopía Electrónica de Barrido – SEM | 30 |
| 4.4. Difracción de rayos X – XRD..... | 31 |
| 4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X – XPS..... | 32 |
| 4.6. Espectroscopía Raman | 33 |
| 4.7. Análisis BET y DR | 34 |
| 5. Resultados experimentales y análisis de datos | 37 |
| 5.1. Influencia de la temperatura | 41 |
| 5.2. Influencia de la concentración de NO..... | 44 |

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| 5.3. Determinación de la etapa controlante, MND. | 46 |
| 5.3.1. La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante | 47 |
| 5.3.2. La reacción química como etapa controlante | 50 |
| 5.4. Cálculo de los parámetros cinéticos, MND. | 52 |
| 5.4.1. Cálculo del orden de reacción. | 54 |
| 5.4.2. Cálculo de la energía de activación..... | 56 |
| 5.4.3. Cálculo de la constante cinética. | 57 |
| 6. Conclusiones..... | 59 |
| 7. Bibliografía | 63 |
| Anexos | 71 |
| ANEXO I – NORMATIVA..... | 73 |
| ANEXO II – INTERACCIÓN CARBONO-NO | 75 |
| ANEXO III – INSTALACIÓN EXPERIMENTAL..... | 79 |
| ANEXO IV – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 91 |
| ANEXO V – CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN | 95 |
| ANEXO VI - MODELO DE NÚCLEO DECRECIENTE | 109 |
| ANEXO VII – INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA..... | 115 |
| ANEXO VIII - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NO | 119 |
| ANEXO IX – OTROS RESULTADOS CINÉTICOS | 123 |

Memoria del Proyecto

1. Introducción y Objetivos

1. Introducción y objetivos

El número de vehículos con motor diésel se ha incrementado en gran medida a lo largo de las últimas décadas. Los gases de escape de los motores diésel contienen materia particulada (u hollín) y óxidos de nitrógeno (NO_x) como principales contaminantes. Las regulaciones de emisiones de estos contaminantes son cada vez más restrictivas y las nuevas tecnologías han de adaptarse a la legislación vigente (Jung y cols., 2008).

El hollín se puede formar cuando se queman combustibles carbonosos en condiciones reductoras, siendo un grave problema ya que causa una reducción en la eficiencia del proceso de combustión. Además, es un peligro para la salud humana debido a su pequeño tamaño ($\leq 1 \mu\text{m}$), ya que pueden introducirse en los pulmones muy fácilmente. Asimismo, son conocidos los efectos nocivos de los NO_x , gases que cuando se emiten a la atmósfera pueden interaccionar con el agua generando la lluvia ácida.

Las emisiones de hollín y de NO_x en motores diésel vienen determinadas fundamentalmente por la competencia entre las reacciones que intervienen en su formación y eliminación (Chu y Schmidt, 1993; Xi y Zhong, 2006). La presencia de hollín en los procesos de combustión no siempre es indeseada, ya que puede resultar beneficiosa puesto que la reacción heterogénea *in situ* entre el NO formado y el hollín generado puede contribuir a la reducción del propio hollín y a la vez del NO (Chu y Schmidt, 1993; Mendiara y cols., 2007). Por tanto, la reacción entre el hollín y el NO formado dentro de la cámara de combustión se puede aprovechar como una manera de minimización de las emisiones de ambos contaminantes.

Por tanto, es clara la necesidad de desarrollar una metodología aplicable a los motores diésel actuales para la reducción de estas emisiones, ya que no existe un mecanismo claro para su eliminación (al contrario que en motores de gasolina, en los que el uso de catalizadores de tres vías, para los gases de escape, ha resultado ser muy eficiente). En este contexto, es muy importante el estudio de reactividad de estos compuestos en distintas condiciones y de la cinética de los procesos involucrados.

Una de las líneas de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), reconocido como Grupo de Excelencia por el Gobierno de Aragón, es la reducción de contaminantes en efluentes gaseosos. El objetivo principal de esta línea es minimizar la emisión de contaminantes, principalmente NO_x y partículas carbonosas, actuando sobre el propio proceso. Para ello, es necesario el conocimiento de los mecanismos que rigen la conversión

1. Introducción y objetivos

(formación y reducción) de las especies contaminantes, incluyendo no sólo las especies finales, sino también la de los precursores intermedios. Dentro de los diferentes estudios realizados, se han analizado los factores más influyentes en la formación y características de las muestras de hollín obtenidas a partir de distintos hidrocarburos gaseosos (acetileno y etileno), así como la reacción de estos tipos de hollín con O₂ y NO en distintas condiciones de operación, considerando además la adición de compuestos oxigenados (véase, por ejemplo: Mendiara, 2006; Mendiara y cols., 2005, 2007, 2008 y 2009; Ruiz, 2007; Ruiz y cols., 2007a, 2007b, 2007c; Abián y cols., 2008; Esarte y cols., 2009).

En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo general contribuir a obtener un mayor conocimiento de los mecanismos involucrados y de las cinéticas de reacción en los procesos de interacción de NO con el hollín. Para este estudio, se ha escogido un negro de humo comercial denominado Printex-U que, según la bibliografía consultada (Neeft y cols., 1997), es un material representativo del hollín de diésel. Es de gran interés analizar y determinar las ecuaciones de consumo de hollín al interaccionar con NO en diferentes condiciones de operación representativas de distintos escenarios de combustión de interés real para poder controlar y minimizar las emisiones de hollín y NO.

Dentro de este objetivo general se proponen los siguientes objetivos parciales:

1. Estudio experimental de la influencia de la concentración de NO (500-2000 ppm) en la interacción de Printex-U con NO a una temperatura determinada de 1000 °C.
2. Estudio de la influencia de la temperatura (900-1100 °C) en la interacción de Printex-U con NO escogiendo una concentración determinada de NO (2000 ppm).
3. Caracterización del Printex-U tras ser sometido a diferentes temperaturas de tratamiento térmico utilizando diferentes técnicas de análisis: análisis elemental, TEM, SEM, XRD, XPS, espectroscopía Raman y determinación del área BET y DR.
4. Estudio de la aplicación del Modelo de Núcleo Decreciente para partículas de tamaño decreciente a la reacción de Printex U-NO, considerando tanto el control de la difusión a través de la película gaseosa como el control de la

1. Introducción y objetivos

reacción química para establecer la etapa controlante del mecanismo de reacción.

5. Cálculo de los parámetros cinéticos aplicando el modelo de reacción considerado y la etapa controlante determinada.

Considerando lo anteriormente expuesto, el presente trabajo queda desglosado en siete grandes bloques:

En primer lugar, el **Capítulo 1** contextualiza la realización del presente Proyecto Fin de Carrera y define los objetivos y el alcance del mismo.

El **Capítulo 2** incluye una revisión bibliográfica de los estudios realizados de interacción hollín-NO, formación de hollín, parámetros cinéticos, reactividad de los materiales carbonosos y caracterización del hollín.

A continuación, en el **Capítulo 3** se muestra la instalación experimental utilizada para llevar a cabo este estudio, así como las condiciones en las que se han realizado los diferentes experimentos.

Los principales resultados obtenidos de la caracterización del material utilizado se muestran en el **Capítulo 4**.

En el **Capítulo 5** se discuten los resultados experimentales más relevantes obtenidos para la interacción hollín-NO, y se determinan los parámetros cinéticos utilizando el Modelo de Núcleo Decreciente previo análisis de la etapa controlante del mecanismo de reacción.

En el **Capítulo 6** se resumen las principales conclusiones derivadas de los resultados obtenidos y se plantea el trabajo futuro a desarrollar.

Por último, en el **Capítulo 7** se muestra la bibliografía utilizada en este trabajo.

Además del documento principal, se incluyen varios anexos:

- **Anexo I:** Normativa.
- **Anexo II:** Interacción carbono-NO.
- **Anexo III:** Instalación experimental.
- **Anexo IV:** Procedimiento experimental.
- **Anexo V:** Caracterización del hollín.

1. Introducción y objetivos

- **Anexo VI:** Modelo de Núcleo Decreciente.
- **Anexo VII:** Influencia de la temperatura.
- **Anexo VIII:** Influencia de la concentración de NO.
- **Anexo IX:** Otros resultados cinéticos.

2. Antecedentes

2. Antecedentes

En este apartado se presenta la información más relevante obtenida del estudio bibliográfico realizado.

2.1. Formación de hollín

Una de las principales causas de contaminación atmosférica está generada por los motores de combustión que consumen hidrocarburos. En el caso de los motores diésel, los principales contaminantes emitidos son materia particulada, u hollín, y los óxidos de nitrógeno, o NO_x , aunque en determinadas condiciones de operación también son importantes el CO y los hidrocarburos.

Estos cuatro compuestos son los que están regulados por las correspondientes normativas de emisiones. Desde hace varios años existe un conjunto de requisitos que regulan los límites admisibles para las emisiones de gases de combustión de los vehículos nuevos vendidos. Aunque las principales legislaciones (europea, estadounidense, japonesa, etc.) establecen pruebas de certificación diferentes, todas han seguido una evolución similar en cuanto a la reducción de los límites máximos (**Anexo I**).

Para cumplir estos límites, el control de emisiones en procesos de combustión es una parte muy importante, además de mejorar, al mismo tiempo, la eficiencia del proceso. Por ello, es necesario conocer el mecanismo de interacción entre las diferentes especies implicadas en el proceso, así como desarrollar sistemas controlados del proceso de formación de hollín (Gardner y cols., 2005).

En los últimos años se ha experimentado un avance en el conocimiento de los aspectos físicos y químicos involucrados en la formación de hollín (Haynes y Wagner, 1981; Frenklach, 2002; Mendiara, 2006; Ruiz, 2007). Aunque el proceso todavía no está bien esclarecido, existe un acuerdo general acerca de las características generales.

La formación de hollín es un proceso químico muy complejo. La primera etapa de la formación de hollín implica un gran número de reacciones en fase gaseosa. El conocimiento de estos mecanismos de interacción homogénea entre distintas especies es fundamental para la comprensión del mecanismo completo de la formación de hollín.

Existen dos teorías de formación de las partículas de hollín que últimamente han ganado mayor relevancia. La teoría iónica de Calcote (Calcote, 1981; Calcote y Keil, 1990; Calcote y Gill, 1994) en la que se sugiere que la formación de hollín se debe a un

2. Antecedentes

crecimiento secuencial de iones mediante la adición de especies neutras. La segunda teoría es la de radicales libres mediante la formación y crecimiento de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) a través de la ruta HACA (*Hydrogen-abstraction-C₂H₂-addition*) (Frenklach y cols., 1985).

En el mecanismo HACA, las reacciones entre los compuestos aromáticos y las moléculas de acetileno son determinantes en la formación de hollín y en su estructura final. Los PAHs son productos intermedios en la formación de hollín, ya que las moléculas grandes de PAHs coagulan dando lugar a las primeras partículas condensadas procedentes de la fase gas.

En la Figura 1 se muestra, de manera general, un esquema de la formación de hollín como el conjunto de una serie de procesos: formación inicial de PAHs, crecimiento bidimensional de PAHs, nucleación de las partículas de hollín y, por último, el crecimiento de las partículas de hollín por coagulación y reacciones de superficie de las estructuras tridimensionales formadas (Frenklach y Wang, 1994; Bockhorn, 1994).

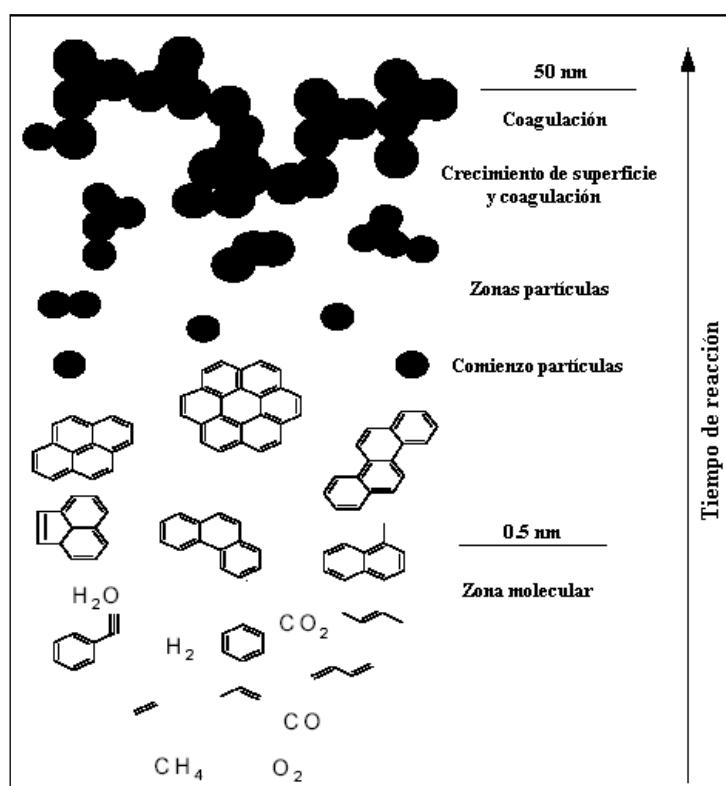


Figura 1. Esquema de la formación de hollín en fase homogénea.

2. Antecedentes

2.2. Interacción carbono-NO

La interacción carbono-NO con distintos sólidos carbonosos ha sido objeto de estudio de muchos investigadores (Smith y cols., 1959; Teng y cols., 1992; Aarna y Suuberg, 1997; Li y cols., 1998). Los principales productos de esta interacción son el CO, CO₂ y N₂. Este proceso se puede representar de manera global según las siguientes reacciones, R.1-3:



El NO se reduce a N₂ y se forman CO y CO₂ como productos gaseosos. La reacción R.3 es una reacción entre CO y NO catalizada por la superficie de carbono.

Las principales variables que afectan a la reacción carbono-NO son las propiedades de los materiales carbonosos, la concentración de NO y la temperatura (Li y cols., 1998). Comúnmente, para el análisis de la reacción carbono-NO se han utilizado ecuaciones cinéticas basadas en ecuaciones cinéticas potenciales. De acuerdo con esto, varios estudios proponen una reacción de orden uno respecto al NO para distintos materiales carbonosos como el *char* y el grafito. Aarna y Suuberg (1997) y Teng y cols. (1992). Li y cols. (1999) también obtuvieron un orden de reacción cercano a la unidad con *char* de carbón. Dependiendo del material carbonoso, Schuler y cols. (1987), Johnsson (1990), Rodríguez-Mirasol y cols. (1994) e Illán-Gómez y cols. (1993) encontraron órdenes de reacción fraccionarios entre 0,2 y 0,8.

A temperaturas bajas (inferiores a 200 °C), la formación de N₂ según Smith y cols. (1959), sigue la reacción R.4:

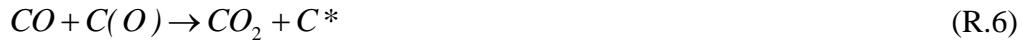


donde C* representa un sitio activo en la superficie de carbono.

Para temperaturas mayores de 500 °C, Rodríguez-Mirasol y cols. (1994) atribuyen el incremento de NO reducido sobre el material carbonoso como una consecuencia del aumento de la concentración de CO debido a la combustión del carbono. El CO podría eliminar los átomos superficiales de oxígeno (en forma de complejos C(O) formados por la reacción R.5, provenientes de la quimisorción del NO

2. Antecedentes

en la superficie del carbono) para producir CO₂ y más sitios activos libres, C*, a través de la reacción R.6.



Además, en el caso de materiales como *char* de carbón o grafito, el CO formado también podría contribuir al consumo de NO a través de la reacción R.3 (Mendiara y cols., 2008).

En el **Anexo II** se presenta un estudio bibliográfico más extenso acerca de la interacción carbono-NO.

2.3. Reactividad de materiales carbonosos

Las reacciones involucradas en la combustión de materiales carbonosos están influenciadas por la reactividad del material utilizado en cada proceso.

Según García (2001), la reactividad puede ser definida como la velocidad de conversión de un material carbonoso en productos gaseosos. Nejar y cols. (2007) y Wang y cols. (1996) utilizaron en su estudio como medida de reactividad la temperatura requerida para alcanzar el 50% de conversión de carbono (T_{50%}) para comparar las reactividades de carbón vegetal (*charcoal*), hollín de diésel y Printex-U. Nejar y cols. (2007) obtuvieron como resultado que la reactividad del *charcoal* era la mayor de todas y la de Printex-U la menor. Li y cols. (1999) en su estudio con un carbón vegetal, identificaron que su reactividad aumentaba con la conversión de carbono.

Aarna y Suuberg (1997) observaron el efecto significativo del área superficial específica en la reactividad concluyendo que la reactividad debe ser medida en relación al área superficial realmente activa. Sin embargo, hoy en día dichas áreas activas todavía no pueden ser caracterizadas de manera viable. En este trabajo se estudió grafito, carbonos activos y carbones vegetales, mostrando estos últimos una reactividad muy superior.

En otros trabajos, el estudio de la reactividad del material carbonoso con NO se realizó comparando el tiempo necesario para la conversión completa del carbono (Ruiz y cols., 2007a).

2.4. Parámetros cinéticos

La cinética de la interacción hollín-NO puede verse afectada por distintos factores, como por ejemplo las características del material carbonoso aunque, de manera más significativa, se ve influenciada por la temperatura y la presión parcial de NO (Li y cols., 1998).

Según bibliografía (Suuberg y cols., 1991; Illán-Gómez y cols., 1993; Yang y cols., 2000a), existen dos regímenes de temperatura para la interacción carbono-NO, para distintos materiales carbonosos. De acuerdo con Li y cols. (1998), la temperatura de transición es de 700 °C, que prácticamente concuerda con otros estudios (Furasawa y cols., 1980; Chan y cols., 1983; Schuler y cols., 1987; Suuberg y cols., 1991; Illán-Gómez y cols., 1993; Rodríguez-Mirasol y cols., 1994) que indican un cambio en el mecanismo de reacción a temperaturas cercanas a los 700 °C en el intervalo 600-680 °C, existiendo una ruptura en la energía de activación aparente del proceso (Teng y cols., 1992). Esta temperatura de transición cambia según el material carbonoso utilizado. En bibliografía se encuentran valores de 650 °C para resinas de *char* (Teng y cols., 1992; Suuberg y cols., 1991) o 680 °C para carbonos activos (Furusawa y cols., 1980). Sin embargo, en otros estudios (Chan y cols., 1983; Suuberg y cols., 1990) la temperatura de transición no queda identificada de manera clara.

El régimen de bajas temperaturas está asociado a la desorción lenta de complejos superficiales relativamente estables, formando CO. Para altas temperaturas, el NO ataca los sitios activos libres liberando productos gaseosos, como óxidos de carbono (Teng y cols., 1992).

En la Tabla 1 se recogen, a modo de resumen, los valores obtenidos por diversos autores de energía de activación y orden de reacción, indicando el tipo de reactor empleado, el intervalo de presión y temperaturas utilizadas y el tipo de material carbonoso que ha intervenido en la reacción.

2. Antecedentes

Tabla 1. Energía de activación y orden de reacción con respecto a NO para la reacción carbono-NO.

| Tipo de carbono | Reactor | Intervalo de temperaturas (°C) | Presión de NO (kPa) | Energía de activación (kJ · mol ⁻¹) | | Orden de reacción | Referencias |
|--|------------|--------------------------------|---------------------|---|--------------------|-------------------|---|
| | | | | Bajas temperaturas | Altas temperaturas | | |
| Char de resina de fenol-formaldehído | T.G.A. | 500-800 | 1,0-10,1 | 63-88 | 180 | 1 | Suuberg y cols., 1991; Teng y cols., 1992 |
| Grafito | Lecho fijo | 600-900 | 0,04-0,9 | | 239 | 1 | Chan y cols., 1983 |
| Carbono activado | Lecho fijo | 500-845 | 0,03-0,2 | 63,5 | 181 | 1 | Furusawa y cols., 1980 |
| Char de resina de fenol-formaldehído 2 | T.G.A. | 450-900 | 1,0-8,1 | 40 | 135 | 1 | Aarna y Suuberg, 1997 |
| Char de resina de fenol-formaldehído 2 | Lecho fijo | 550-800 | 0,001-0,03 | 27 | 168 | 0,77 | Aarna y Suuberg, 1997 |
| Grafito | T.G.A. | 600-950 | 1,0-8,1 | 65 | 200 | 1 | Aarna y Suuberg, 1997 |
| Grafito | Lecho fijo | 600-900 | 0,001-0,03 | 19 | 245 | 0,95 | Aarna y Suuberg, 1997 |
| Carbón vegetal | Lecho fijo | 800-900 | 0,03-0,1 | 184,6 | | 0,52 | Johnsson, 1991,1994 |
| Coque de petróleo | Lecho fijo | 800-900 | 0,03-0,1 | 196,2 | | 0,49 | Johnsson, 1991,1994 |
| Carbón vegetal subbituminoso Gardanne | Lecho fijo | 400-950 | 0,06-0,32 | 111 | | 0,22 | Rodríguez-Mirasol y cols., 1994 |
| hollín (50 000 ppmv acetileno) | Lecho fijo | 1100 | - | - | | 0,5 | Mendiara y cols., 2008 |
| hollín (5000 ppmv acetileno) | Lecho fijo | 1100 | - | - | | 0,7 | Mendiara y cols., 2008 |
| Carbono activado | Lecho fijo | 400-750 | - | 111,9 | | 0,6 | Schuler y cols., 1987 |

2.4.1. Energía de activación

La energía de activación para el proceso de interacción carbono-NO (véase Tabla 1) es baja para temperaturas inferiores a la temperatura de transición, por debajo de aproximadamente 650 °C. En este intervalo de temperaturas la energía de activación aumenta gradualmente desde 63 hasta 88 kJ/mol, debido a la distribución de energías de activación para la desorción de complejos superficiales (Suuberg, 1991; Teng y cols., 1990). Para temperaturas más elevadas (mayores de 650 °C), se observan altas energías de activación (180 kJ/mol) (Suuberg, 1991).

2.4.2. Orden de reacción

Estudios relativos a la interacción C-NO con diferentes materiales carbonosos (Teng y cols., 1992; Aarna y Suuberg, 1997) sugirieron un orden de reacción con respecto a la presión parcial de NO igual a la unidad. Aunque, también, existen evidencias de órdenes fraccionarios (Schuler y cols., 1987; Johnsson, 1990; Illán-Gómez y cols., 1993; Rodríguez.-Mirasol y cols., 1994). Los órdenes de reacción de los

2. Antecedentes

estudios anteriores varían entre 0,2 y 0,8 dependiendo del tipo de material carbonoso utilizado en cada investigación. Estos órdenes de reacción fraccionarios se obtuvieron en experimentos llevados a cabo a temperaturas intermedias (de 400 a 700 °C) y con bajas concentraciones de NO (de 20 a 400 ppm).

Johnsson (1994) propuso en su estudio que el orden de reacción puede depender de la concentración de NO, disminuyendo con el aumento de la concentración del gas reactante. Yang y cols. (2000a y 2000b) también observaron una variación del orden de reacción con el aumento de la presión parcial de NO. Mostraron que, en el intervalo de temperaturas entre 500 y 800 °C, con concentraciones de NO desde 1000 hasta 2000 ppm, el orden de reacción es de cero con respecto al NO.

Según Aarna y Suuberg (1998), el orden de reacción aumenta con la temperatura, ya que para temperaturas bajas el orden de reacción aparente es cero y para temperaturas alrededor de 727 °C el orden de reacción alcanza la unidad.

2.5. Caracterización del hollín

La caracterización de un material carbonoso se puede realizar mediante diferentes técnicas. Entre las técnicas de caracterización más usadas se pueden citar: el análisis elemental, la Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM), Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), Espectroscopia Raman y análisis de área específica BET (Brunauer, Emmet y Teller) con N₂ y Dubinin Radushkevich (DR) con CO₂ (Sadezky y cols., 2005; Nejar y cols., 2007; Mendiara y cols., 2008; etc.).

La determinación del análisis elemental sirve para identificar los principales elementos (especies) presentes en el material (carbono, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, etc.) (Sadezky y cols., 2005).

El método de SEM ha sido utilizado por diversos autores (Ahlström y Odenbrand, 1989; Mendiara y cols., 2007; Mendiara y cols., 2008b), ya que aporta información morfológica y topográfica de la superficie del sólido. Según Ahlström y Odenbrand (1989), las imágenes de las partículas de hollín de diésel obtenidas por esta técnica muestran partículas esféricas con un diámetro aproximado de 60 nm y que estas

2. Antecedentes

pequeñas partículas primarias se agregan en otras partículas secundarias. Mendiara y cols. (2007), utiliza en sus estudios la técnica SEM para observar las diferencias estructurales entre dos hollines formados en distintas atmósferas, observando diferencias en la distribución del diámetro de partícula.

La técnica TEM es un método muy utilizado por distintos investigadores para analizar la nanoestructura, tamaño y forma del sólido. Por ejemplo, Mendiara y cols. (2007, 2008a y 2008b) utilizaron la técnica TEM para estimar, mediante las imágenes obtenidas, el diámetro de partícula de hollín. En su trabajo de oxidación de hollín, Mendiara y cols. (2007) observaron capas de grafito en las muestras estudiadas. Nejar y cols. (2007) midieron las diferencias morfológicas y microestructurales de diferentes materiales carbonosos (Printex-U, carbón vegetal y hollín de diésel) observando también la forma esférica de las partículas del hollín de diésel y del Printex-U, siendo las del último las de mayor diámetro de partícula.

El XRD es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales. La aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina (Sadezky y cols., 2005). El XRD permite estimar el grado de orden de la estructura del sólido (Mendiara y cols., 2007, 2008a y 2008b).

La técnica XPS es capaz de obtener la composición química de varias superficies materiales hasta 1-2 nm de profundidad. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno. La técnica de XPS, fue utilizada por Mößner y cols. (1998) para identificar dos enlaces distintos en dos tipos de materiales basados en carbono. Suzuki y cols. (1994) utilizaron también esta técnica para la identificación de complejos de nitrógeno en la superficie del carbono.

La espectroscopia Raman permite la caracterización estructural de materiales sólidos. Para materiales bastante desordenados, como el hollín, este método se considera adecuado, debido a la sensibilidad de la técnica para estructuras cristalinas y también moleculares (Sadezky y cols., 2005).

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo, aunque no es la única. La técnica de análisis BET (Brunauer y cols., 1938) es utilizada como método de obtención del área superficial en distintos trabajos, tales como el de Li y cols. (1999),

2. Antecedentes

Nejar y cols. (2007) y Mendiara y cols. (2007, 2008a y 2008b). En el de Mendiara y cols. (2007) se sugirió que las diferencias de reactividad entre dos hollines formados en distintas atmósferas podían ser explicadas por las diferencias en el área superficial. En el estudio de Lozano-Castelló y cols. (2004) se realizó una comparación entre este método BET con N_2 y DR con CO_2 como manera de caracterización de sólidos carbonosos. Si el área superficial aparente obtenida con N_2 era menor que el área superficial aparente obtenida con CO_2 , se debía a las restricciones de difusión de N_2 a 77 K. Cuando el área BET y DR eran similares, la porosidad era igualmente accesible por ambas especies adsorbentes. Mientras que si el área BET era mayor que el área de DR la explicación era que la microporosidad era mayor y muy heterogénea.

3. Metodología Experimental

3. Metodología Experimental

Como se ha mencionado anteriormente, el presente Proyecto Fin de Carrera se engloba dentro de una línea de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

El estudio experimental de la interacción hollín-NO se ha llevado a cabo en los laboratorios de dicho grupo, situados en el Edificio Torres Quevedo del Centro Politécnico Superior, en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

En los experimentos realizados en este estudio se utiliza un negro de humo comercial que, según bibliografía (Neeft y cols., 1997), puede ser representativo del hollín de diésel. Este material comercial es el Printex-U, producido por Evonik Industries.

3.1. Descripción de la instalación

En este apartado se describe brevemente la instalación experimental, su puesta en marcha, así como las condiciones en que se han realizado los experimentos.

La instalación experimental utilizada (Figura 2) es una planta de concepción modular que dispone de tres sistemas básicos:

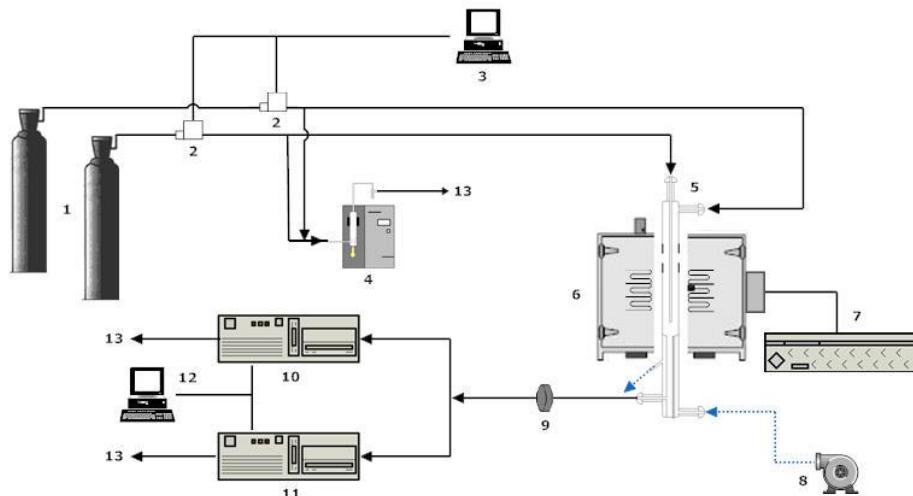


Figura 2. Esquema de la instalación para el estudio de la interacción hollín-NO.

1. Gases (N₂, NO en N₂); 2. Medidores de flujo másico; 3. Controlador de flujo; 4. Burbujímetro; 5. Reactor de cuarzo de lecho fijo; 6. Horno eléctrico; 7. Controlador de temperatura; 8. Compresor; 9. Filtro de partículas; 10. Analizador de CO/CO₂; 11. Analizador de NO; 12. Toma de datos en continuo; 13. Venteo.

3. Metodología Experimental

- Sistema de alimentación de gases: consta de las distintas botellas de gases (1), medidores de flujo másico (2) con el controlador informático de dichos medidores (3) y, por último, un burbujímetro digital (4) para comprobar el caudal de entrada al reactor.
- Sistema de reacción: está formado por un horno (6) con su controlador de temperatura (7) y un reactor de cuarzo (5) refrigerado con aire comprimido (8) (Figura 3).
- Sistema de acondicionamiento y detección y análisis de gases: a la salida del reactor se sitúa un filtro de partículas (9), posteriormente, los gases de salida pasan a dos analizadores de infrarrojo en continuo de CO/CO₂ y NO (10 y 11) cuya toma de datos queda registrada en un ordenador (12).

Una vez medidos los gases, tanto con el burbujímetro digital como con los analizadores en continuo, se expulsan al exterior (13).



Figura 3. Instalación experimental utilizada en el estudio de interacción hollín-NO.

En el **Anexo III** se realiza una descripción más detallada de cada uno de los sistemas. La instalación opera en discontinuo para el sólido y en continuo para los gases. Esta instalación permite la adquisición en continuo de datos de concentración de los gases producto de la reacción.

3.2. Procedimiento experimental seguido

A continuación, se va a proceder a explicar brevemente el procedimiento experimental empleado.

3. Metodología Experimental

En primer lugar, se fija el caudal total de gases en 1000 mlN/min. Conociendo la concentración de NO en las botellas de alimentación y la que se quiere fijar a la entrada del reactor, se realizan los cálculos pertinentes para conocer el caudal real a introducir de NO, siendo el nitrógeno el gas utilizado para completar el caudal de 1000 mlN/min. Estos valores se comprueban con el burbujímetro digital anteriormente mencionado. Una vez ajustados los caudales, la corriente gaseosa se dirige hacia un panel de válvulas situado previamente a la entrada del reactor. El reactor se coloca en el interior del horno.

El lecho del sólido está constituido por una mezcla de arena y hollín. En todos los experimentos, la cantidad de arena en el lecho es aproximadamente 300 mg mientras que la cantidad de hollín es de unos 10 mg. La mezcla con arena facilita la introducción del hollín en el reactor, evitando su aglomeración y adhesión a las paredes del reactor. La mezcla anterior se deposita sobre un soporte de lana de cuarzo.

En el experimento se distinguen dos fases: el calentamiento y el experimento propiamente dicho. Durante el calentamiento se introduce nitrógeno por la entrada del reactor con un caudal igual a 1000 mlN/min y se calienta a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada.

Cuando el termopar de control de la temperatura del lecho indica la temperatura de reacción deseada, comienza el experimento. Mediante las válvulas correspondientes del panel, se conducen los reactantes hasta la entrada del reactor y desde ese mismo instante comienzan a registrarse automáticamente los valores de CO/CO₂ y NO que indican los analizadores.

Una vez los gases han atravesado el lecho y se ha producido la reacción, son conducidos a la salida del reactor y de allí a los analizadores en continuo de CO/CO₂ y NO. Los analizadores se calibran a diario mediante cubetas de calibración llenas con gases patrón.

El experimento se detiene cuando las concentraciones de CO/CO₂ llegan a cero y la concentración de NO alcanza su concentración inicial.

El procedimiento experimental se comenta con más detalle en el **Anexo IV**.

3.3. Experimentos realizados

Los experimentos de interacción hollín-NO realizados para determinar la influencia de la concentración de NO se muestran en la Tabla 2. Los experimentos llevados a cabo para conocer la influencia de la temperatura en dicha interacción se muestran en Tabla 3.

Tabla 2. Experimentos de interacción hollín-NO realizados diferentes concentraciones de NO.

| Influencia de [NO] | [NO] (ppm) |
|--------------------|------------|
| T = 1000 °C | 500 |
| | 1000 |
| | 1500 |
| | 2000 |
| | |

Tabla 3. Experimentos de interacción hollín-NO realizados para diferentes temperaturas.

| Influencia de la temperatura | Temperatura (°C) |
|------------------------------|------------------|
| [NO] = 2000 ppm | 900 |
| | 950 |
| | 1000 |
| | 1050 |
| | 1100 |

En este estudio también se han realizado experimentos para la caracterización del material Printex-U, tras ser sometido a diferentes temperaturas de tratamiento térmico en atmósfera de N₂. Una vez finalizado el calentamiento se congela la “reacción”, enfriando hasta temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se muestran y analizan en el **Capítulo 4**.

4. Caracterización del material

4. Caracterización del material

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos en el estudio de caracterización del Printex-U utilizado en el presente trabajo. El objetivo de dicho capítulo es la caracterización del material empleado, sometiéndolo a distintas temperaturas de reacción, para comprobar si durante la fase de calentamiento la muestra sufre cambios estructurales y morfológicos importantes.

Los experimentos consistieron en calentar unos 50 mg de la muestra Printex-U hasta dos temperaturas de reacción, 1000 y 1100 °C, a la misma velocidad de calentamiento utilizada en los experimentos de interacción con NO (10 °C por minuto), en una corriente inerte de nitrógeno. Seguidamente, se mantuvo esa temperatura durante 5 minutos, los mismos que durante la experimentación con NO y, por último, en lugar de introducir el gas reactante se congeló la reacción, enfriando el reactor en atmósfera de nitrógeno hasta llegar a la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se extraía la muestra y se almacenaba hasta tener la cantidad suficiente para su caracterización.

Las muestras caracterizadas son las siguientes:

- PU, no se le realizó ningún tratamiento térmico. Esta muestra se analizó para conocer las características del material original.
- PU-1000, esta muestra alcanzó una temperatura de 1000 °C.
- PU-1100, esta muestra alcanzó una temperatura de 1100 °C.

Las técnicas de caracterización aplicadas han sido: análisis elemental, TEM, SEM, XRD, XPS, espectroscopia Raman y análisis de superficie específica BET y DR. Una descripción más detallada de estas técnicas se encuentra en el **Anexo V**. Los análisis se realizaron en el laboratorio de los Servicios Técnicos de Universidad de Alicante.

4.1. Análisis elemental

El análisis elemental estándar es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en la muestra. Se identificó que el componente mayoritario del hollín original es carbono, conteniendo un 95,56% en peso. Otros elementos presentes en la composición del material son hidrógeno, 0,92%, nitrógeno, 0,32% y azufre, 0,27%. Además, del análisis elemental estándar, se realizó

4. Caracterización del material

un análisis elemental específico de oxígeno, en forma de complejos oxigenados, obteniendo una cantidad de 3,71 % en peso. Este análisis consistió en llevar a cabo la pirolisis del hollín en atmósfera de helio a 1070 °C, una reducción de los óxidos de carbono formados a CO, y detección y cuantificación por conductividad térmica.

4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión – TEM

La técnica TEM emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. A continuación, en la Figura 4, se muestra, como ejemplo, una imagen de la muestra PU-1000. En el **Anexo V** se presentan las microfotografías más importantes obtenidas con esta técnica.

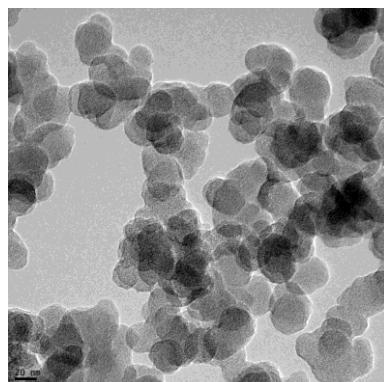


Figura 4. Imagen TEM de la muestra tratada a 1000 °C.

En la Figura 4 se puede observar la forma esférica de las partículas. Esta característica también se observó en el estudio de Nejar y cols. (2007) con el Printex-U. También, es posible estimar el diámetro de partícula, siendo del orden de 30-45 nm (radio medio de 20 nm).

4.3. Microscopia Electrónica de Barrido – SEM

La técnica SEM consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. Principalmente, se emplea para obtener información sobre la naturaleza de la morfología de la muestra.

4. Caracterización del material

En la Figura 5, se muestra como ejemplo, una microfotografía característica de la muestra PU-1000. En esta figura se puede observar una vez más la característica esférica de las partículas de Printex-U y la formación de aglomerados.

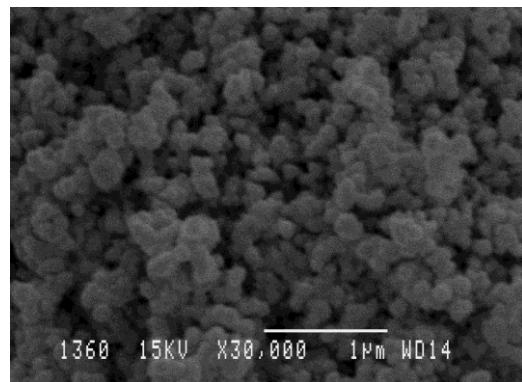


Figura 5. Imagen SEM de la muestra tratada a 1000 °C.

4.4. Difracción de rayos X – XRD

La utilización de esta técnica para caracterizar el material empleado en este estudio proporcionó el difractograma mostrado en la Figura 6. Como se observa en la gráfica, en las muestras PU, PU-1000 y PU-1100 el único compuesto cristalino que se puede identificar es el grafito.

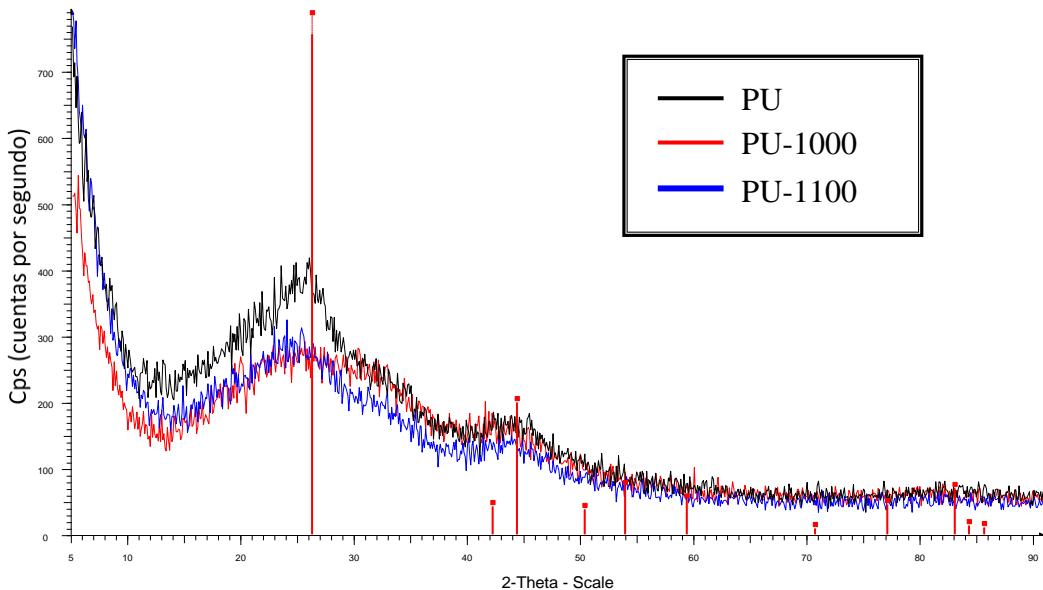


Figura 6. Resultados obtenidos con la técnica XRD de las muestras PU, PU-1000, PU-1100.

4. Caracterización del material

Se puede observar que el pico de la muestra PU es el de mayor intensidad (Cps). Esto puede ser debido a que dicha muestra sea más cristalina y/o tenga mayor cantidad de grafito.

4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X – XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permite obtener la composición química de varias superficies materiales hasta 1-2 nm de profundidad. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno.

Los resultados obtenidos de la caracterización del Printex-U con XPS se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos para las muestras PU, PU-1000, PU-1100 con la técnica de XPS.

| | PU | | PU-1000 | | PU-1100 | |
|----|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | % Molar | % Másico | % Molar | % Másico | % Molar | % Másico |
| C | 90,49 | 87,72 | 95,71 | 94,37 | 91,02 | 87,08 |
| O | 9,51 | 12,28 | 4,29 | 5,63 | 7,45 | 9,49 |
| N | - | - | - | - | - | - |
| Si | - | - | - | - | 1,53 | 3,43 |
| S | - | - | - | - | - | - |

Se puede comprobar que los únicos elementos presentes en la superficie son carbono y oxígeno en forma de complejos superficiales oxigenados. Por un lado, en las muestras que han sido tratadas térmicamente a elevadas temperaturas (PU-1000 y PU-1100) disminuye la cantidad de oxígeno debido a la desorción de complejos C(O) en la superficie del material (Teng y cols., 1992), aunque en la muestra PU-1100, este porcentaje es algo mayor que en el caso de la muestra PU-1000.

Por otra parte, en las muestras analizadas no hay presencia ni de nitrógeno, ni de azufre, ni de silicio (muestras PU y PU-1000) en la superficie del material. Sin embargo, en la muestra PU-1100 se ha obtenido algo de silicio, aunque la cantidad obtenida es pequeña. Su presencia puede ser debida a una mala separación en el proceso de recogida de la muestra, ya que el Printex-U se deposita en una capa de lana de cuarzo y éste está compuesto de dióxido de silicio, lo que explicaría la presencia de silicio y de mayor cantidad de oxígeno en la muestra PU-1100.

4. Caracterización del material

4.6. Espectroscopia Raman

Para materiales desordenados como el hollín, la espectroscopia Raman es un método adecuado para la caracterización estructural debido a la sensibilidad de la técnica a estructuras cristalinas y moleculares (Sadezky y cols., 2005).

Los resultados obtenidos con esta técnica se muestran en el **Anexo V**. Para intentar averiguar si los datos obtenidos siguen alguna tendencia con el efecto de la temperatura, se han escogido varias relaciones utilizadas por distintos autores: la relación de área R2 (Ec.1) de Beyssac y cols. (2003), la relación de intensidad I_{G2}/I_{G1} de Shimodaira y cols. (2001) y la relación I_G/I_D utilizada por Ruiz y cols. (2007a):

$$R2 = \frac{D1}{G + D1 + D2} \quad (\text{Ec.1})$$

donde $D1$, G y $D2$ son valores obtenidos de la deconvolución de los picos obtenidos con las diferentes muestras (más información en el **Anexo V**).

Los valores de las relaciones obtenidas se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Tabla de resultados obtenidos con la espectroscopia Raman.

| | R2 | I_{G2}/I_{G1} | I_G/I_D |
|----------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------|
| PU | 0,880 | 0,363 | 0,821 |
| PU-1000 | 0,890 | 0,374 | 0,804 |
| PU-1100 | 0,643 | 0,604 | 0,821 |

Según Beyssac y cols. (2003), para una materia carbonosa poco ordenada, el valor de la relación R2 es mayor de 0,5, lo que se cumple para todas las muestras consideradas.

De acuerdo con Shimodaira y cols. (2001), al aumentar la temperatura, cuanto menor es la relación I_{G2}/I_{G1} menor es el desorden (está más ordenado). Es decir, que la muestra tratada a mayor temperatura debería tener la menor relación I_{G2}/I_{G1} , lo que significaría que es la menos desordenada. Pero, como se puede observar, la tendencia obtenida en este trabajo en los valores de la relación I_{G2}/I_{G1} de las distintas muestras es contraria a lo dicho por Shimodaira y cols. (2001).

Según la relación I_G/I_D (utilizada por Ruiz y cols., 2007a), que relaciona el pico G correspondiente al grafito y el pico D correspondiente al carbono desordenado, se obtendría una relación directa con el orden grafítico del material. De este modo, un

4. Caracterización del material

menor valor de esta relación significa una muestra más desordenada, por lo que la muestra PU-1000 sería la más desordenada.

A la vista de los resultados obtenidos con espectroscopia Raman se desprende que no son concluyentes en relación a la influencia de la temperatura en el orden del material.

4.7. Análisis BET y DR

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo, aunque no es la única. En el estudio de Lozano-Castelló y cols. (2004) se realiza una comparación entre el método BET con N₂ y DR con CO₂ como manera de caracterización de los sólidos carbonosos. Por ello, se mandaron a analizar las tres muestras consideradas obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de área superficial obtenidos con las técnicas BET y DR.

| | DR (CO₂) (m²/g) | BET (N₂) (m²/g) |
|----------------|--|--|
| PU | 230,0 | 92,46 |
| PU-1000 | 185,92 | 91,44 |
| PU-1100 | 164,76 | 124,7 |

Mediante la isoterma de N₂ se obtiene información acerca de poros desde 3,5 nm hasta 400 nm (mesoporos y macroporos), mientras que con la isoterma de CO₂ se obtiene información de los microporos (diámetros menores a 2 nm).

Se puede observar que el área DR disminuye con el aumento de la temperatura. Esto puede ser debido a que al incrementar la temperatura, los microporos se van haciendo más grandes (uniéndose unos con otros) convirtiéndose en mesoporos, haciendo que la superficie de los microporos disminuya y que la de los mesoporos aumente. Esto se puede comprobar con los resultados obtenidos de la superficie BET (la muestra PU-1100 presenta una superficie BET mayor que la muestra PU-1000).

Los valores de área superficial son mayores que los obtenidos en estudios anteriores realizados en el Grupo de Procesos Termoquímicos con hollín procedente de la pirólisis de hidrocarburos (Mendiara y cols., 2007; Ruiz y cols., 2007c). No obstante,

4. Caracterización del material

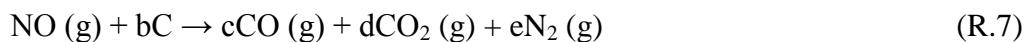
se pueden considerar los valores suficientemente bajos para considerar que el Printex-U es un sólido poco poroso.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

5. Resultados experimentales y análisis de datos

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de los experimentos de interacción del material carbonoso Printex-U con NO. En general, en el análisis de datos se han considerado las ecuaciones utilizadas en otros trabajos sobre la interacción de materiales carbonosos con NO (por ejemplo, Mendiara y cols., 2008). Dicho análisis se ha dividido en cuatro apartados en los que se realiza: el análisis de la influencia de la temperatura, el análisis de la influencia de la concentración de NO, la determinación de la etapa controlante según el Modelo de Núcleo Decreciente y el cálculo de los parámetros cinéticos de la interacción Printex-U con NO.

En los experimentos de interacción de Printex-U-NO, el carbono se convierte, principalmente, en CO y CO₂. La reacción global puede esquematizarse como (Mendiara y cols., 2008):



donde *b*, *c*, *d* y *e* son coeficientes estequiométricos, siendo *b* el coeficiente estequiométrico del carbono calculado a partir de las concentraciones experimentales de CO y CO₂ (en ppm) según la ecuación Ec.2:

$$b = \frac{\frac{CO}{CO_2} + 1}{\frac{CO}{CO_2} + 2} \quad (\text{Ec.2})$$

Los moles iniciales de carbono colocados en el reactor (*N_{CO}*) se calculan, según la ecuación Ec.3, en función de la concentración en los gases de salida de CO y CO₂ en ppm, *C_{CO}* y *C_{CO₂}* respectivamente, y del flujo de salida, *F_t*, expresado en moles por unidad de tiempo, dado por la ecuación Ec.4:

$$N_{CO_0} = F_t \cdot 10^{-6} \int_0^{\infty} (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad (\text{Ec.3})$$

$$F_t = \frac{Q \cdot P}{R_g \cdot T} \quad (\text{Ec.4})$$

donde *Q* es el flujo total en moles por unidad de tiempo, *P* representa la presión en atmósferas, *R_g* es la constante universal de los gases, en $\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}$, y *T* es la temperatura en K. Por lo que los moles de carbono que quedan en el reactor para cualquier tiempo, *N_C*, se pueden calcular según la ecuación Ec.5:

$$N_C = N_{CO_0} - F_t \cdot 10^{-6} \int_0^t (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad (\text{Ec.5})$$

5. Resultados experimentales y análisis de datos

Así, el peso de carbono remanente en el reactor para cualquier tiempo, W_C , se puede obtener con el peso atómico de carbono, M_C :

$$W_C = N_C \cdot M_C \quad (\text{Ec.6})$$

De esta manera, la conversión de carbono a cualquier tiempo, X_C , se determina según la ecuación Ec.7 en función del peso inicial de carbono al comienzo del experimento, W_{C_0} , y el peso de carbono remanente para cualquier tiempo:

$$X_C = \frac{W_{C_0} - W_C}{W_{C_0}} \quad (\text{Ec.7})$$

La conversión de NO (X_{NO}) se calcula con la ecuación Ec.8:

$$X_{NO} = \frac{F_{NO_0} - F_{NO}}{F_{NO_0}} \quad (\text{Ec.8})$$

donde F_{NO_0} es el flujo molar de NO inicial y F_{NO} es el flujo molar salida de NO para distintos tiempos de reacción.

En este estudio se va a utilizar con el Modelo de Núcleo Decreciente (MND). Se ha escogido este modelo de reacción porque las propiedades estructurales y morfológicas del Printex-U (**Capítulo 4**) permiten considerar este material lo suficientemente poco poroso como para poder utilizar dicho modelo.

El MND está explicado en el **Anexo VI**, tanto el modelo de reacción en sí como sus ecuaciones generales y particulares. Aún así, las ecuaciones más importantes de este modelo se presentan a continuación (Ec.9-14). Este modelo considera varias etapas en la reacción sólido-gas, por lo que las ecuaciones cinéticas asociadas son unas u otras dependiendo de la etapa controlante durante la reacción de la partícula sólida. Las ecuaciones Ec.9-11 pertenecen al MND con control de la difusión a través de la película gaseosa:

$$-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt} = G b k_g C_{NO} \quad (\text{Ec.9})$$

$$\tau = \frac{\rho_C R_0^2}{2 b C_{NO} D} \quad (\text{Ec.10})$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{2/3} \quad (\text{Ec.11})$$

donde G es una constante, k_g es el coeficiente de transferencia de masa para la película gaseosa (m/s), C_{NO} es la concentración de NO (mol/m³), τ es el tiempo necesario para la

5. Resultados experimentales y análisis de datos

conversión completa de carbono (s), ρ_c es la densidad molar del carbono en el sólido (mol/m³) considerada constante, R_0 el radio inicial de las partículas de hollín (m) y D es la difusividad del gas (NO-N₂) (m²/s).

Mientras que las ecuaciones Ec.12-14 pertenecen al MND con control de la reacción química:

$$-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt} = C b k_s C_{NO}^n \quad (\text{Ec.12})$$

$$\tau = \frac{\rho_c R_0}{b k_s C_{NO}^n} \quad (\text{Ec.13})$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{1/3} \quad (\text{Ec.14})$$

donde C es una constante, k_s la constante cinética (mol¹⁻ⁿ·m³ⁿ⁻²·s⁻¹), y n el orden de reacción respecto al NO.

5.1. Influencia de la temperatura

Para analizar la influencia de la temperatura en la interacción del hollín comercial Printex-U con NO, se llevaron a cabo varios experimentos en el intervalo de temperaturas de 900 °C a 1100 °C, manteniendo constante la concentración a la entrada de NO de 2000 ppm. La reactividad del Printex-U con NO se ha cuantificado considerando la velocidad de consumo de carbono. La velocidad de consumo de carbono, expresada como (-dW_c/dt), se define como el carbono consumido por unidad de tiempo (en mg/s).

En otros trabajos, se ha estudiado la influencia de las propiedades de los sólidos carbonosos en la formación de los principales productos en la reacción entre diferentes materiales carbonosos y el NO. Por ejemplo, Yang y cols. (2000c), encontraron que en experimentos realizados en las mismas condiciones, la formación de CO estaba más favorecida en el caso de negro de humo y grafito que con carbonos activos. En este estudio se trabaja con negro de humo y la formación de CO se encuentra más favorecida que la de CO₂, por lo que los datos obtenidos de concentración de CO₂ no se van a mostrar ya que las concentraciones máximas obtenidas se pueden considerar despreciables (alrededor de 20-30 ppm).

5. Resultados experimentales y análisis de datos

En la Figura 7 se observa que la interacción hollín-NO es más rápida conforme aumenta la temperatura de trabajo. Para un mismo peso de carbono, por ejemplo 4 mg, la velocidad de consumo de carbono es mayor cuanto mayor es la temperatura.

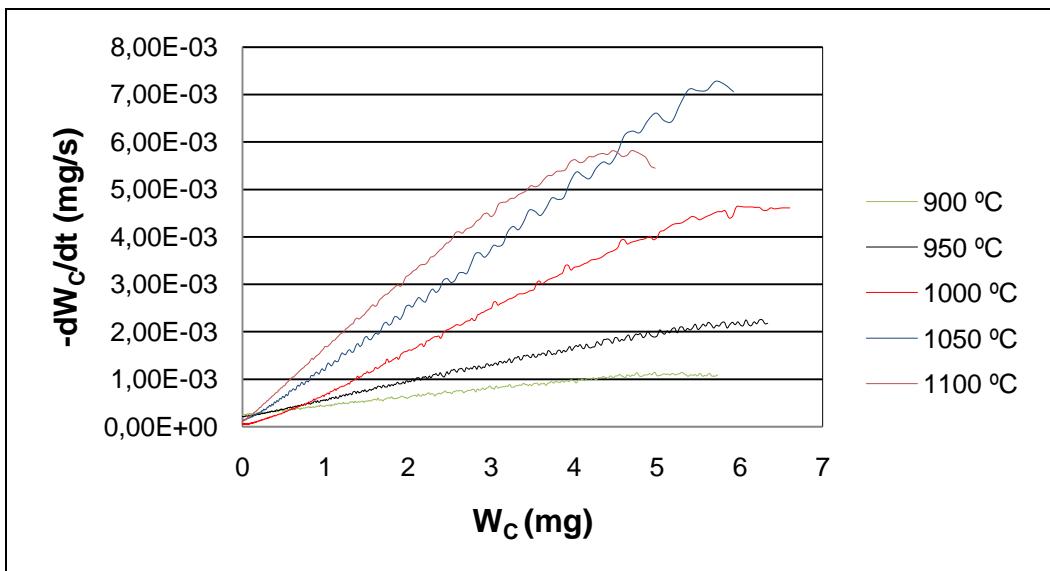


Figura 7. Evolución de la velocidad de consumo de carbono en función del peso de carbono remanente en el lecho a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

En las Figuras 8 y 9 se puede observar que un incremento en la temperatura de reacción provoca un aumento en las concentraciones de CO y NO reducido (calculado como la diferencia de la concentración de NO inicial, C_{NO_0} , y la concentración de NO para cada tiempo de reacción) para un mismo peso de carbono.

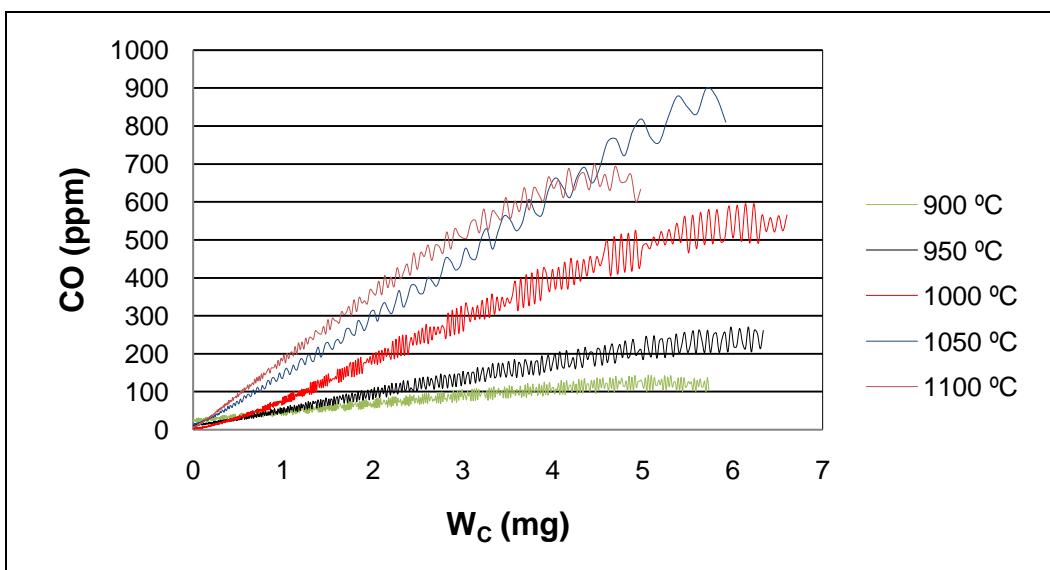


Figura 8. Evolución de la concentración de CO en función del peso de carbono remanente en el lecho a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

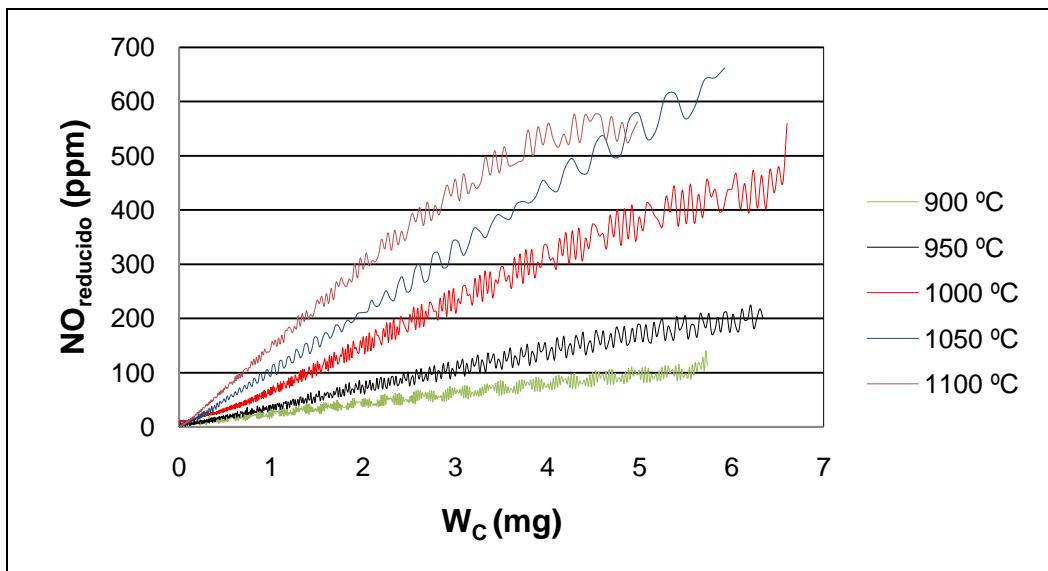


Figura 9. Evolución de la concentración de NO reducido en función del peso de carbono remanente en el lecho a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

Como se puede observar en la Figura 10, la temperatura ejerce una influencia importante en la capacidad de reducción de NO del sólido carbonoso estudiado. Así, para una misma cantidad de sólido, por ejemplo 4 mg, la conversión de NO pasa del 4 % a 900 °C al 27 % a 1100 °C.

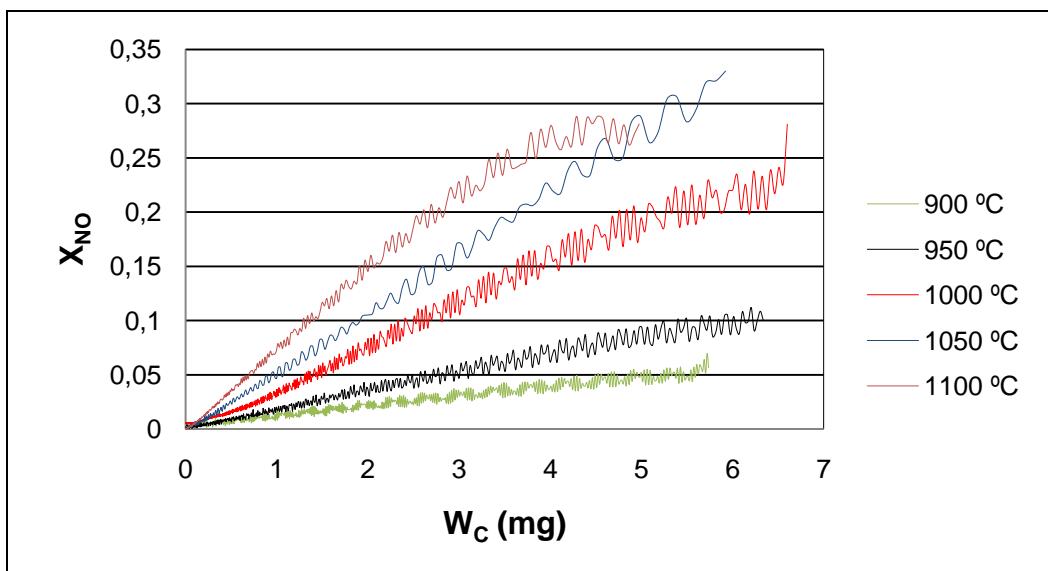


Figura 10. Evolución de la conversión de NO en función del peso de carbono remanente en el lecho a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

Este hecho se puede comprobar también en las gráficas que se muestran en el **Anexo VII**, en las que se muestran los resultados de X_{NO} y X_C en función del tiempo de reacción (Figuras VII.1-VII.8) a distintas temperaturas.

5.2. Influencia de la concentración de NO

Para analizar la influencia de la concentración de NO sobre la capacidad de reducción de NO del Printex-U en la interacción hollín-NO, se realizaron experimentos manteniendo la temperatura constante a 1000 °C, variando la concentración de NO en la alimentación (500-2000 ppm). En estos experimentos, se analizan los resultados de la evolución de la concentración de las principales especies a la salida del reactor, Figuras 11-14.

En la Figura 11, en la que se representa la velocidad de consumo de carbono frente al peso de carbono remanente en el lecho del reactor para cada tiempo de reacción, se puede observar que, para un mismo peso de carbono, por ejemplo 4 mg, un aumento en la concentración de entrada de NO se traduce en una mayor rapidez en el consumo de carbono.

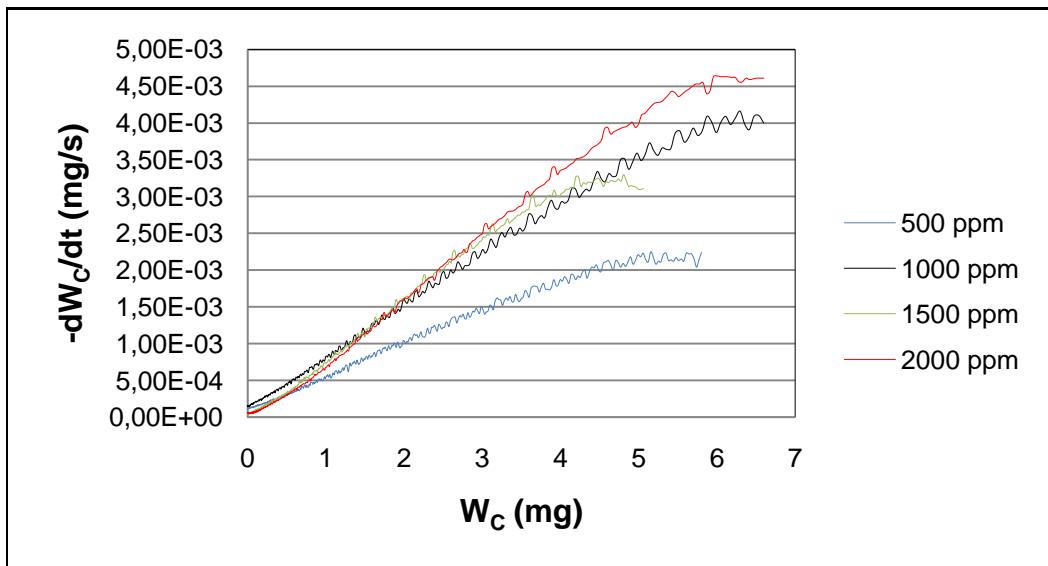


Figura 11. Evolución de la velocidad de consumo de carbono en función del peso de carbono remanente en el lecho para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

Al igual que ocurre con la influencia de la temperatura, sucede lo mismo con la variación de la concentración inicial de NO respecto a las concentraciones de CO y NO reducido. En las Figuras 12 y 13 se puede observar que un incremento en la concentración inicial de NO provoca un aumento en las concentraciones de CO y NO reducido.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

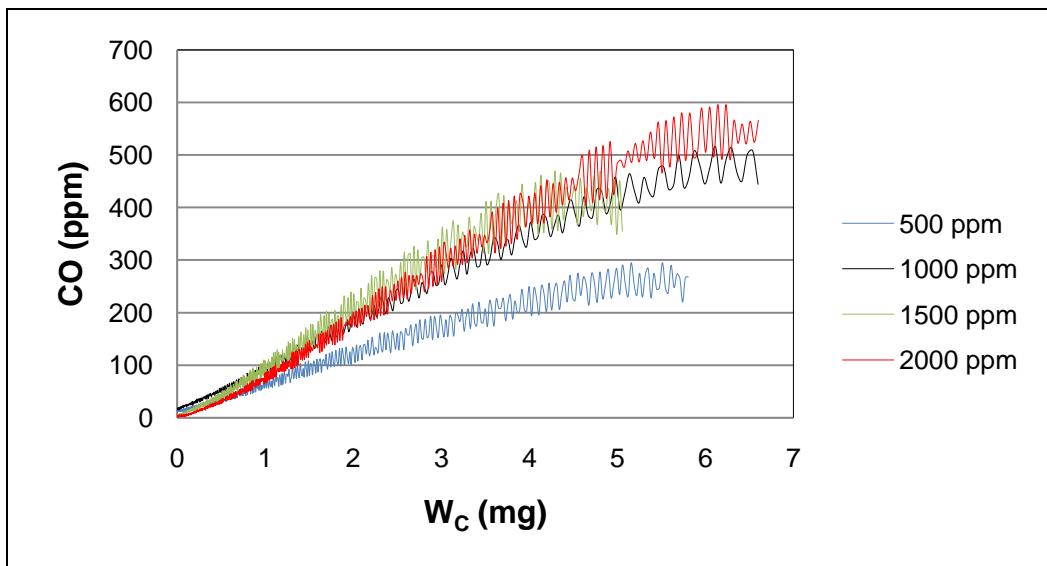


Figura 12. Evolución de la concentración de CO en función del peso de carbono remanente en el lecho para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

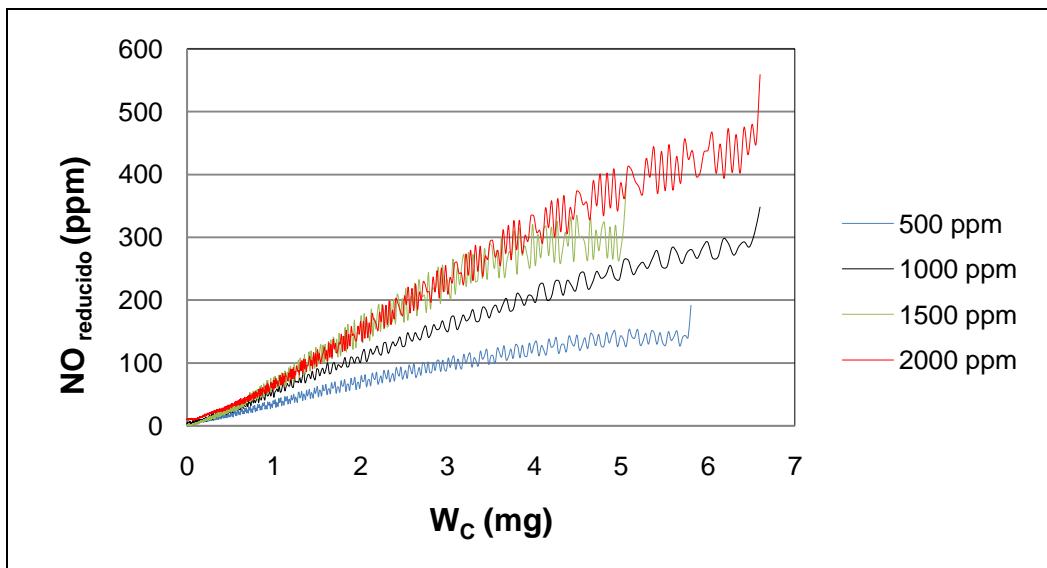


Figura 13. Evolución de la concentración de NO reducido en función del peso de carbono remanente en el lecho para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

Es importante destacar que, porcentualmente, la capacidad de reducción de NO con el hollín comercial Printex-U disminuye con el aumento de la concentración de NO a la entrada. Es decir, se observa que, para un mismo peso de carbono remanente en el lecho, el porcentaje de reducción de NO disminuye al aumentar la concentración de NO (Figura 14). Así, para una misma cantidad de sólido, por ejemplo 4 mg, la conversión de NO pasa del 15 % para una concentración de NO de 2000 ppm a 25 % cuando se introducen 500 ppm de NO.

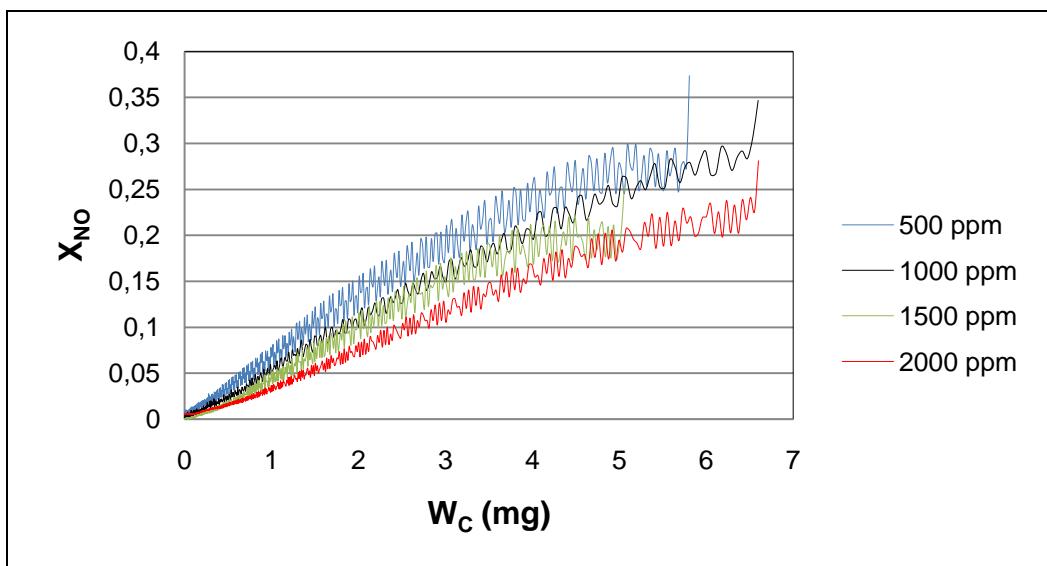


Figura 14. Evolución de la conversión de NO en función del peso de carbono remanente en el lecho para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

En el **Anexo VIII**, se recogen los resultados mostrados en este apartado, pero en función del tiempo (Figuras VIII.1-VIII.8). Se puede observar la misma tendencia en relación a la influencia de la concentración de NO a la entrada, siendo la velocidad de consumo de carbono y la rapidez con que se obtiene una determinada reducción de NO al aumentar la concentración del mismo a la entrada.

5.3. Determinación de la etapa controlante, MND.

Como se ha comentado con anterioridad, el modelo de reacción que se va a aplicar es el Modelo de Núcleo Decreciente. Este modelo considera que la reacción se produce primero en la superficie exterior de la partícula. Cuando no se forma capa de ceniza, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción y finalmente desaparece. Una reacción de este tipo es la que se considera en este trabajo (**Anexo VI**).

Cualquier esquema o modelo conceptual para el desarrollo de una reacción viene acompañado de una representación matemática, su ecuación de velocidad. En el modelo de reacción MND, según sea la etapa controlante, se consideran unas ecuaciones cinéticas u otras, por lo que resulta determinante el establecimiento de dicha etapa.

La determinación de la etapa controlante se realiza analizando los datos obtenidos con una concentración inicial de NO de 2000 ppm a distintas temperaturas, ya que la etapa química suele ser mucho más sensible a la temperatura que las etapas físicas. Por lo tanto, los experimentos a distintas temperaturas permitirán distinguir si la

5. Resultados experimentales y análisis de datos

etapa controlante es la de difusión a través de la película gaseosa o si es la de reacción química (Levenspiel, 2004).

5.3.1. La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante

Las ecuaciones características del MND con control de la difusión a través de la película gaseosa son las siguientes (Ec.9-11):

$$-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt} = Gbk_g C_{NO} \quad (\text{Ec.9})$$

$$\tau = \frac{\rho_C R_0^2}{2bC_{NO}D} \quad (\text{Ec.10})$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{2/3} \quad (\text{Ec.11})$$

El MND debe aplicarse en el intervalo de valores de W_C en el que la expresión $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$, de la ecuación Ec.9, permanece constante (Figura 15). Se puede observar que la dicha expresión es constante en prácticamente todo el intervalo de valores de W_C .

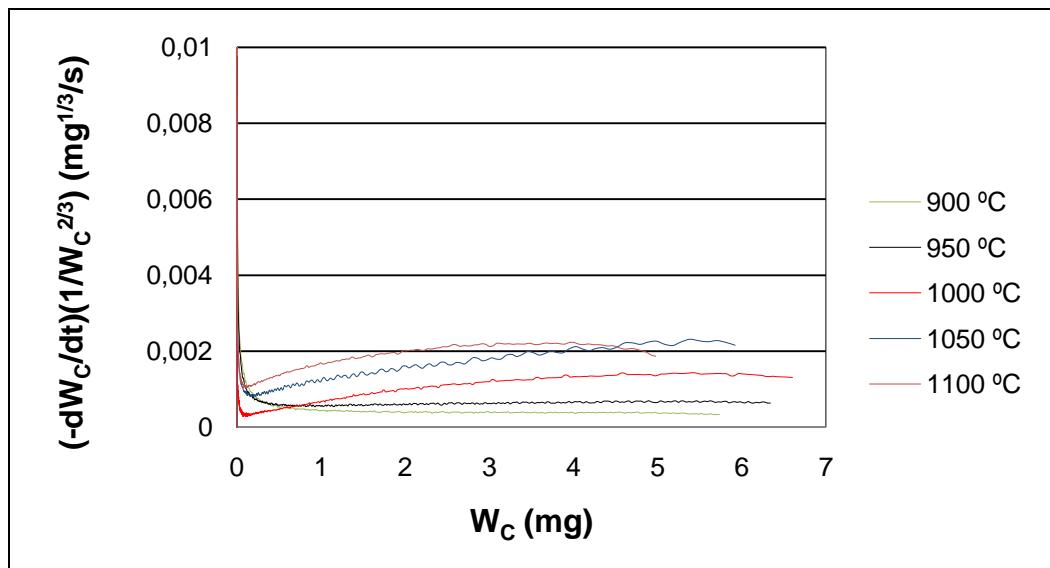


Figura 15. Representación de $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$ frente al peso de carbono remanente en el reactor a distintas temperaturas, $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

El parámetro característico del MND es τ . Para su determinación se representa, según la ecuación Ec.11, $1-(1-X_C)^{2/3}$ frente al tiempo, obteniéndose la Figura 16.

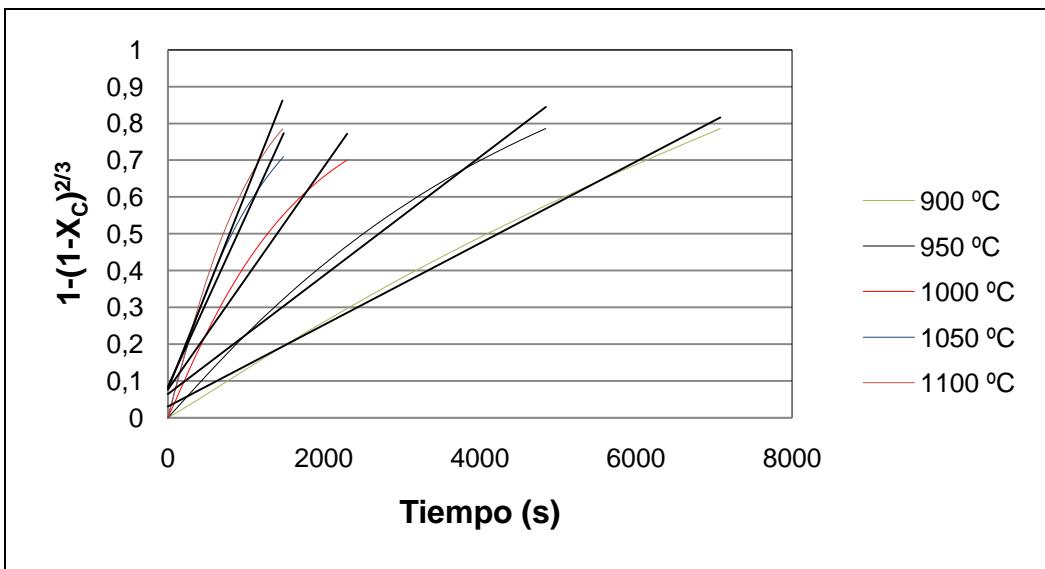


Figura 16. Valores de $1-(1-X_C)^{2/3}$ frente al tiempo cuando el término $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$ permanece constante, $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

La pendiente de la recta correspondiente a cada temperatura permite obtener $1/\tau$. Los valores de τ están recogidos en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores de τ obtenidos con $C_{NO_0} = 2000$ ppm a distintas temperaturas, con control de la difusión de la capa gaseosa.

| Temperatura (°C) | τ (s) |
|------------------|------------|
| 900 | 9018 |
| 950 | 6211 |
| 1000 | 3311 |
| 1050 | 2155 |
| 1100 | 1874 |

Se observa que cuanto mayor es la temperatura, menor es el valor del tiempo de conversión completa, indicando que la reactividad del material carbonoso con NO es mayor conforme se aumenta la temperatura (Ruiz y cols., 2007a).

Para comprobar si la etapa de la difusión a través de la película gaseosa es la controlante, se representa $1-(1-X_C)^{2/3}$ frente al tiempo calculado según la ecuación Ec.11, utilizando los valores de τ recogidos en la Tabla 6 y el tiempo utilizado en cada experimento, Figura 17. Si la difusión a través de la película gaseosa es la etapa controlante, la Figura 17 debería ser coincidente con la Figura 16.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

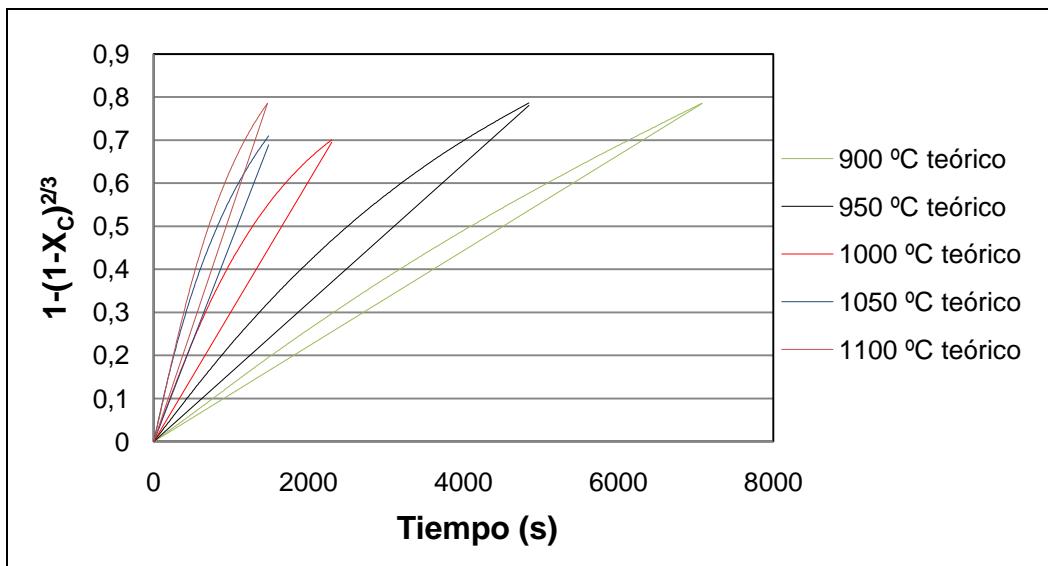


Figura 17. Valores teóricos de $1-(1-X_C)^{2/3}$ frente al tiempo. Se han obtenido utilizando los valores de τ de la Tabla 6, según la ecuación Ec.11.

Esto se puede observar igualmente en la Figura 18, en la que se representa la conversión de carbono experimental y teórica (calculada a partir de los valores de τ de la Tabla 6) frente al tiempo de reacción. En esta figura se han representado, a modo de ejemplo, dos temperaturas (900 y 1100 °C) para que se pueda apreciar claramente las similitudes o diferencias entre los valores teóricos y experimentales.

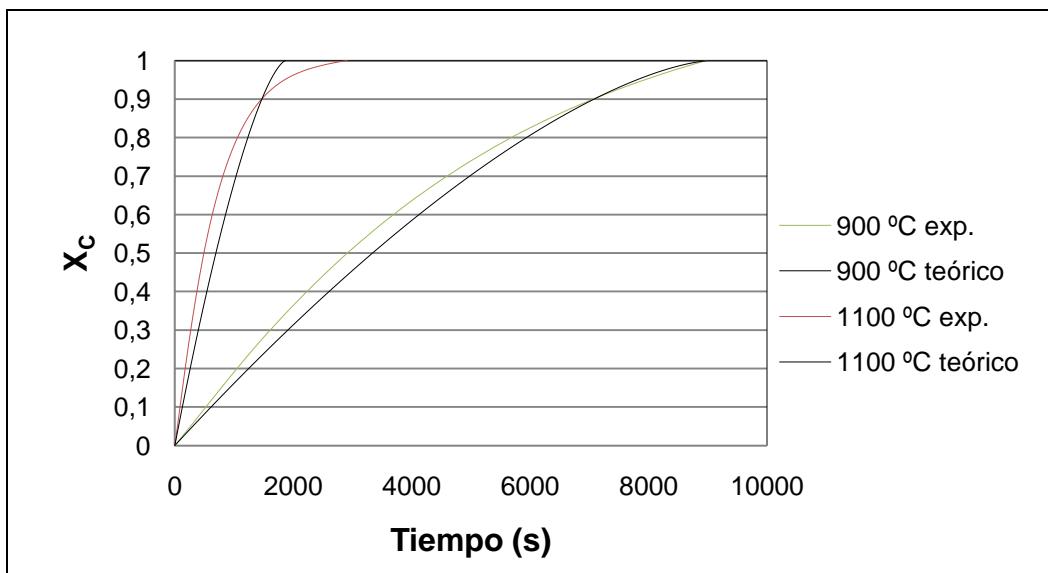


Figura 18. Representación de las conversiones de carbono teórica y experimental a las temperaturas de 900 y 1100 °C, $C_{NO_0} = 2000$ ppm, considerando la difusión en la película gaseosa la etapa controlante del proceso.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

En la Figura 18 se puede apreciar que los datos experimentales no coinciden claramente con los valores obtenidos teóricamente, por lo que la etapa controlante no puede ser la difusión a través de la película gaseosa.

5.3.2. La reacción química como etapa controlante

De manera similar al apartado 5.3.1., se calculan los valores de τ de cada experimento, pero con las ecuaciones características siendo la reacción química la etapa controlante, Ec.12-14:

$$-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt} = C b k_s C_{NO}^n \quad (\text{Ec.12})$$

$$\tau = \frac{\rho_C R_0}{b k_s C_{NO}^n} \quad (\text{Ec.13})$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{1/3} \quad (\text{Ec.14})$$

De la misma manera que en el apartado anterior, el MND debe aplicarse en el intervalo de valores de W_C en el que la expresión $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$, de la ecuación Ec.12, permanece constante (Figura 15). En la Figura 15, se puede observar que dicha expresión es constante en prácticamente todo el intervalo de valores de W_C .

Se calcula, de nuevo, el valor del parámetro τ para cada experimento, a partir de la ecuación Ec.14, por lo que se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo, Figura 19.

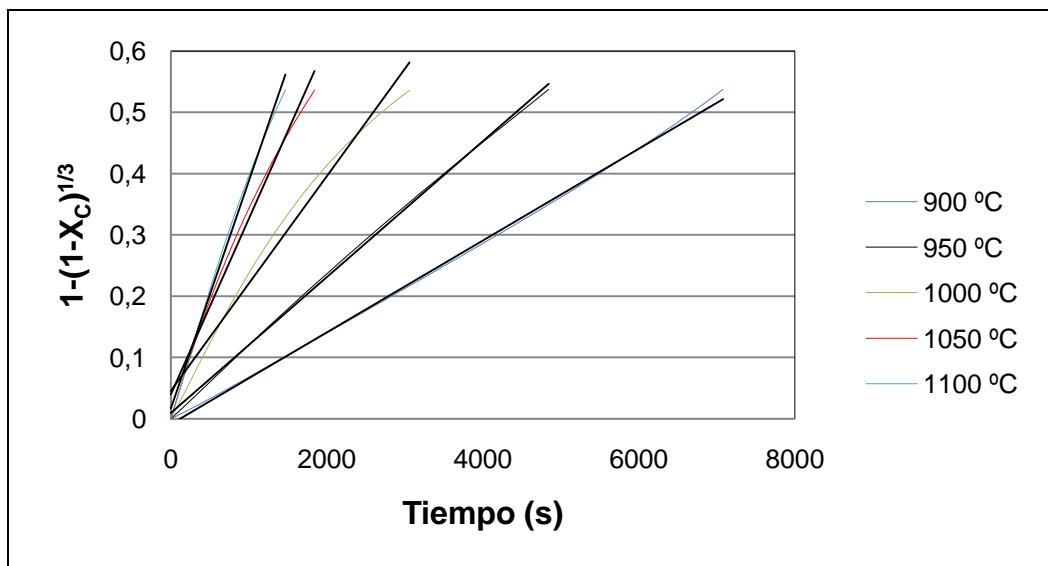


Figura 19. Valores de $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo con $C_{NO_0} = 2000$ ppm cuando el término $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$ permanece constante.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

De estas rectas de ajuste se obtiene como pendiente $1/\tau$. Los valores de τ están recogidos en Tabla 7. Se puede observar que los valores de τ obtenidos con control de la reacción química presentan la tendencia en la que para una mayor temperatura, la reactividad del material carbonoso con NO es mayor, ya que el tiempo empleado para la conversión completa de carbono es menor (Ruiz y cols., 20007a).

Tabla 7. Valores de τ obtenidos a distintas temperaturas con control de la reacción química, con $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

| Temperatura (°C) | τ (s) |
|------------------|------------|
| 900 | 13344 |
| 950 | 9020 |
| 1000 | 5706 |
| 1050 | 3493 |
| 1100 | 2699 |

Para comprobar si la reacción química es la etapa controlante, se representan de nuevo los valores de $1-(1-X_C)^{1/3}$ teóricos frente al tiempo según la ecuación Ec.14. Para ello, se han utilizado los valores de τ recogidos en la Tabla 7 y el tiempo utilizado en cada experimento. De esta manera, se han obtenido los valores de X_C teóricos, pudiendo representar ahora, como se acaba de mencionar, la expresión $1-(1-X_C)^{1/3}$ teórica frente al tiempo, Figura 20.

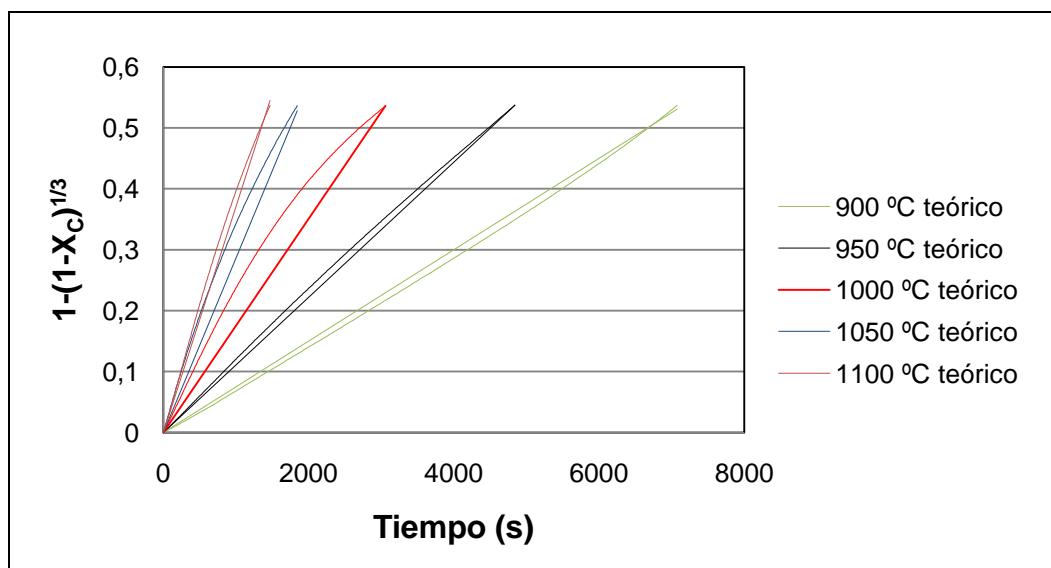


Figura 20. Valores teóricos de $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo. Se han obtenido utilizando los valores de τ de la Tabla 7, según la ecuación Ec.14.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

Comparando las Figuras 19 y 20 se comprueba que se ajustan bastante bien y que ambas son prácticamente iguales. Para realizar la comparación de una manera más clara, se representan frente al tiempo, al igual que en el apartado anterior 5.3.1., los valores de X_C experimentales junto con los valores teóricos calculados, obteniendo la Figura 21. En esta figura, se han representado como ejemplo dos temperaturas (900 y 1100 °C).

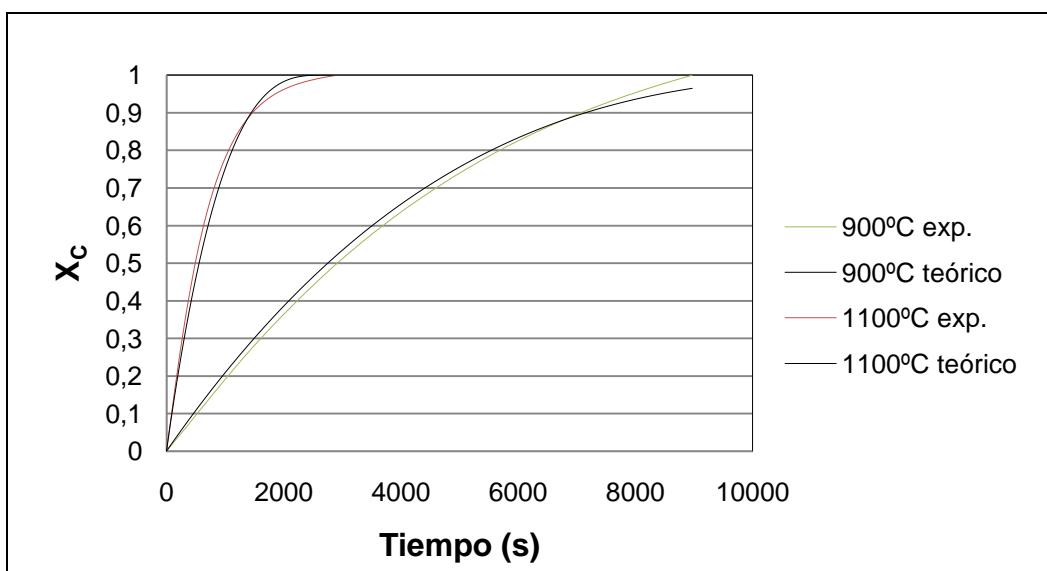


Figura 21. Representación teórica y experimental de las conversiones de carbono a las temperaturas de 900 y 1100 °C, $C_{NO_0} = 2000$ ppm, considerando la reacción la etapa controlante del proceso.

Como se puede apreciar en la Figura 21, los valores experimentales coinciden claramente con los teóricos, por lo que se puede determinar que la etapa controlante en las condiciones en que se han realizado los experimentos es la **reacción química** y los valores de τ válidos son los de la Tabla 7.

El MND con control de la reacción química es el que mejor representa los datos experimentales, así que se considera ésta la etapa controlante y los valores de tiempo de conversión completa utilizados serán los determinados en este caso específico (Tabla 7).

5.4. Cálculo de los parámetros cinéticos, MND.

Como ya se ha determinado que la etapa controlante es la de la reacción química, se va a proceder a calcular los parámetros cinéticos: orden de reacción, energía de activación y constante cinética a 1000 °C, según sus ecuaciones correspondientes, Ec.12-14.

5. Resultados experimentales y análisis de datos

Para ello, es necesario conocer todos los valores de τ de cada experimento. En la Tabla 7 se recogen los valores de τ obtenidos para los experimentos con una concentración de entrada de NO de 2000 ppm en el intervalo de temperaturas entre 900 y 1100 °C. Por ello, se procede a calcular, de manera similar, los valores de τ a partir de los datos experimentales obtenidos a 1000 °C para concentraciones de entrada de NO entre 500 y 2000 ppm.

Los valores de τ se obtienen del ajuste a la Ec.14 de los datos experimentales. Se representan los valores de $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo, en el intervalo de valores de W_C en el que la expresión $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$, de la ecuación Ec.12, permanece constante (Figura 22). De esta manera, se obtiene la Figura 23.

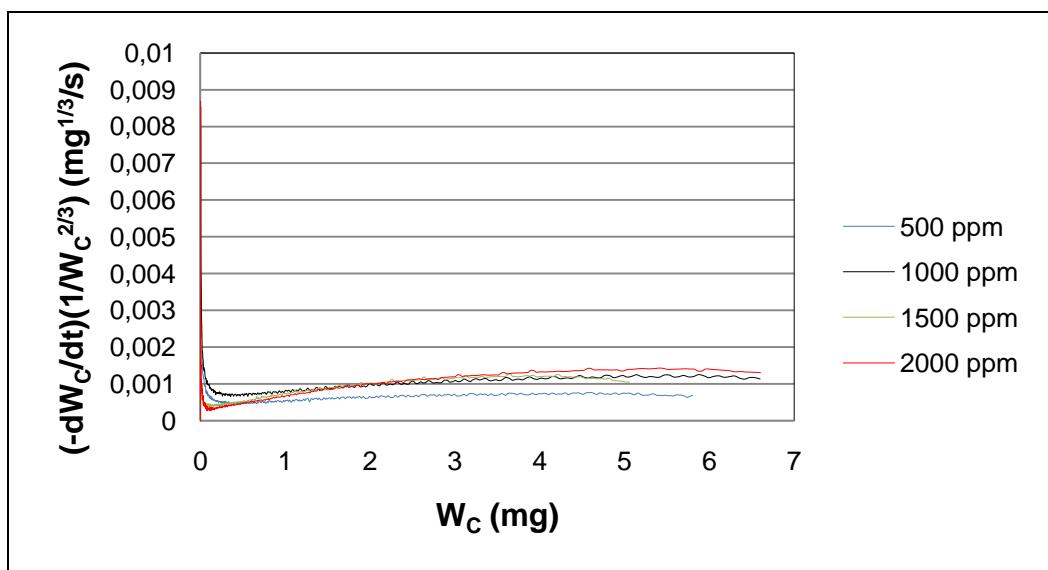


Figura 22. Representación de $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$ frente al peso de carbono remanente en el reactor a una temperatura de 1000 °C.

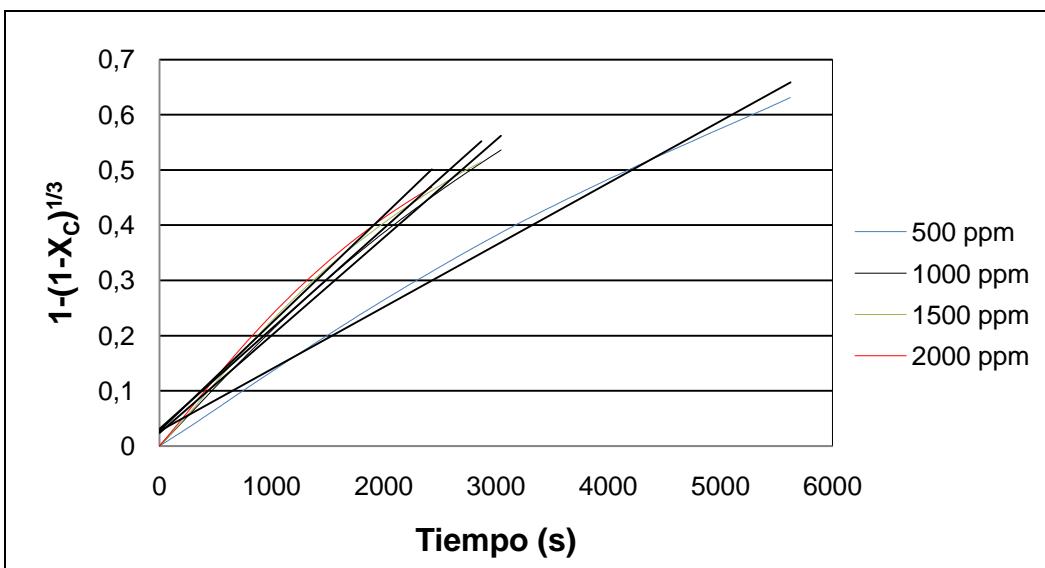


Figura 23. Valores de $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo a una temperatura de 1000 °C cuando el término $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$ permanece constante.

Los valores de τ se obtienen a partir de la pendiente de cada recta, $1/\tau$, correspondiente a cada concentración de NO. Estos se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores de τ obtenidos para cada una de las concentraciones de NO a la temperatura de 1000 °C.

| Concentración de NO (ppm) | τ (s) |
|---------------------------|------------|
| 500 | 8914 |
| 1000 | 5662 |
| 1500 | 5511 |
| 2000 | 5132 |

Se puede observar que los valores de τ recogidos en la Tabla 8 disminuyen conforme aumenta la concentración de NO, lo que significa que la reactividad del Printex-U es mayor conforme se incrementa la concentración de NO en la corriente de entrada (Ruiz y cols., 2007a).

5.4.1. Cálculo del orden de reacción.

Al trabajar con el modelo de reacción MND con las ecuaciones cinéticas correspondientes al control de la reacción química, el cálculo del orden de reacción se realiza linealizando la ecuación Ec.13, obteniendo la siguiente ecuación, Ec.15:

$$\tau = \frac{\rho_C R_0}{b k_s C_{NO}^n} \quad (\text{Ec.13})$$

5. Resultados experimentales y análisis de datos

$$\log\left(\frac{1}{\tau b}\right) = \log\left(\frac{k_s}{\rho_c \cdot R_0}\right) + n \cdot \log[C_{NO}] \quad (\text{Ec.15})$$

Se utilizan los datos experimentales obtenidos a 1000 °C y diferentes concentraciones de NO a la entrada (500-2000 ppm). De esta manera, representando $\log(\tau b)^{-1}$ frente a $\log C_{NO}$, de la pendiente se obtiene el orden de reacción, n , respecto al gas reactante, Figura 24.

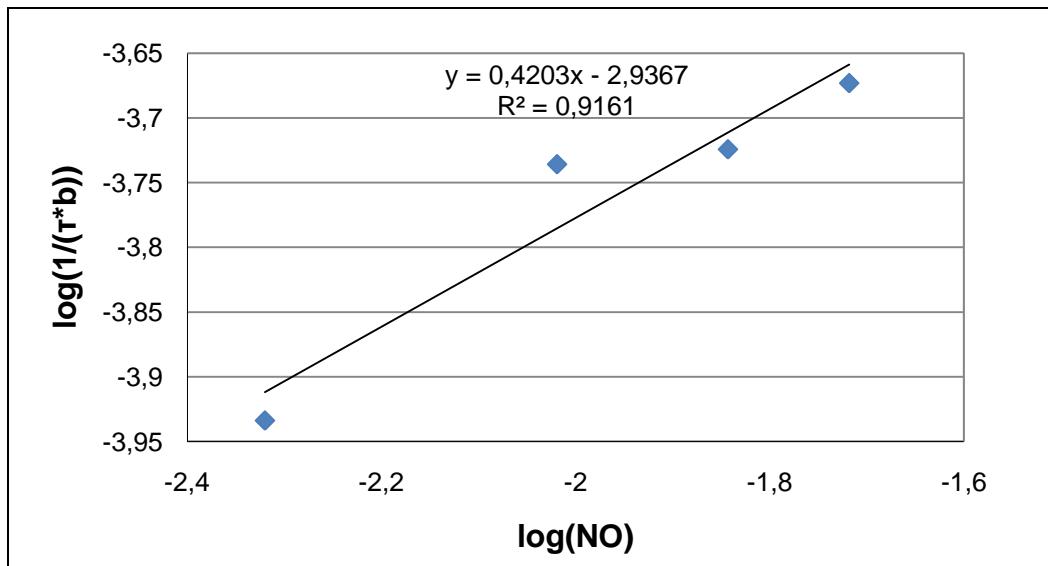


Figura 24. Determinación del orden de reacción con respecto a NO de acuerdo con la ecuación Ec.15.

De la Figura 24, se obtiene que el orden de reacción calculado con respecto al NO es de 0,42. Este orden de reacción fraccionario está en el intervalo de 0,2-0,8 determinado para distintos tipos de materiales carbonosos según bibliografía (Tabla 1).

Según se observa en la Figura 24, hay un punto que se desvía de la tendencia general, el correspondiente a 1000 ppm de NO. La repetición de este experimento produjo resultados similares. Por ello, se ha considerado que los resultados correspondientes a 1000 ppm sean utilizados en el cálculo de los parámetros cinéticos. No obstante, para comprobar cuánto variaría el orden de reacción sin su influencia, se ha realizado una regresión lineal eliminando dicho punto. El orden de reacción obtenido tendría un valor de 0,43 (un valor muy similar al obtenido teniendo en cuenta la concentración de 1000 ppm de NO). Sin embargo, el coeficiente de regresión mejoraría significativamente obteniendo un valor de 0,9999 (Anexo IX, Figura IX.1).

5.4.2. Cálculo de la energía de activación.

La expresión que nos permite conocer la energía de activación (E_a , en J/mol) es la ecuación de Arrhenius, Ec.16, donde R_g es la constante de los gases ideales (J/mol K) y T la temperatura (K):

$$k_s = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right)} \quad (\text{Ec.16})$$

Linealizando, se obtiene la ecuación Ec.17:

$$\ln \frac{k_s}{\rho_c R_0} = \ln \frac{k_0}{\rho_c R_0} - \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \quad (\text{Ec.17})$$

Sabiendo que $\frac{k_s}{\rho_c R_0} = \frac{1}{\tau b C_{NO}^n}$, se representa $\ln \frac{k_s}{\rho_c R_0}$ frente a $\frac{1000}{T}$ (Figura 25), para obtener la energía de activación de la pendiente, según la ecuación Ec.17.

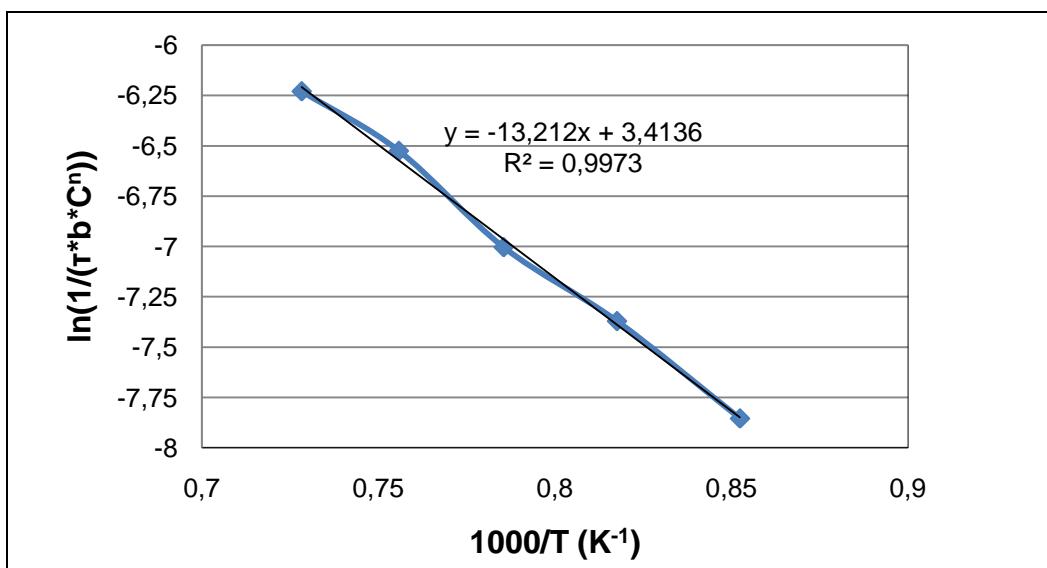


Figura 25. Representación de Arrhenius obtenida para los experimentos realizados en un intervalo de temperaturas de 900-1000 °C, con $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

De la pendiente de esta gráfica se obtiene que $\frac{E_a}{R_g} = 13,212$ K, por lo que para la reacción entre Printex-U y NO se obtiene una energía de activación de 110 kJ/mol. Este valor es comparable a los encontrados en bibliografía (Tabla 1).

5. Resultados experimentales y análisis de datos

5.4.3. Cálculo de la constante cinética.

A partir de la Ec.13 se puede calcular el valor de la constante cinética a 1000 °C. Para ello se representan los valores de $\tau \cdot b$ vs. $1/(C_{NO})^n$ de los experimentos realizados a 1000 °C en un intervalo de concentraciones de 500-2000 ppm de NO, Figura 26.

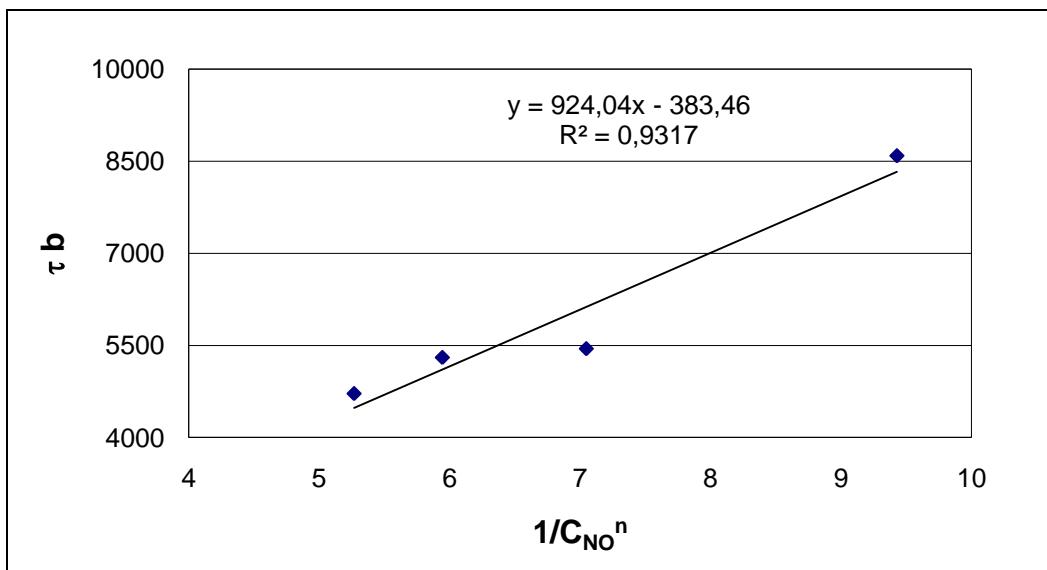


Figura 26. Representación de $\tau \cdot b$ vs. $1/(C_{NO})^n$ para los experimentos realizados a distintas concentraciones de entrada de NO a 1000 °C.

La pendiente de esta gráfica es $\rho_c R_0 / k_s = 924,04 \text{ mol}^n \cdot \text{m}^{-3n} \cdot \text{s}$. Tomando un radio medio de partícula de 20 nm (**Capítulo 4**) y una densidad molar de 61,56 mol/m³ (dato proveniente de un análisis de porosimetría realizado por el personal técnico del propio Grupo de Procesos Termoquímicos), se obtiene un valor de la constante cinética, k_s , de $1,33 \times 10^{-9} \text{ mol}^{0,58} \cdot \text{m}^{-0,74} \cdot \text{s}^{-1}$.

Al igual que ocurre en la Figura 24, en la Figura 26 el punto correspondiente a una concentración de entrada de NO de 1000 ppm se desvía de la tendencia general haciendo que el coeficiente de regresión sea bajo. Al realizar una nueva gráfica (mostrada en el **Anexo IX**, en la Figura IX.2) y aplicar una regresión lineal omitiendo dicho punto, se comprueba que la constante cinética apenas varía, obteniendo un valor de $1,31 \times 10^{-9} \text{ mol}^{0,58} \cdot \text{m}^{-0,74} \cdot \text{s}^{-1}$; sin embargo, el coeficiente de regresión aumenta significativamente su valor hasta 0,9999.

6. Conclusiones

6. Conclusiones

Las conclusiones más importantes del estudio de la interacción de un hollín comercial denominado Printex-U con NO son las siguientes:

Caracterización del hollín

Se ha llevado a cabo la caracterización de la muestra original de hollín (Printex-U) y de la muestra tratada a 1000 y 1100 °C. Las técnicas utilizadas han sido: análisis elemental, TEM, SEM, XRD, XPS, espectroscopia Raman y determinación del área BET con N₂ y DR con CO₂:

- El hollín contiene carbono como componente principal (95,56 %) y pequeñas cantidades de oxígeno (3,71 %), hidrógeno (0,92 %), nitrógeno (0,32 %) y azufre (0,27%).
- Las partículas de Printex-U presentan forma esférica y formación de aglomerados, con tamaños medios de partícula del orden de 30-45 nm de diámetro.
- El único compuesto cristalino presente en las muestras es el grafito.
- Los elementos presentes en la superficie del material, a excepción del hidrógeno, son el carbono y el oxígeno.
- Los valores de superficie específica BET con N₂ aumentan al incrementar la temperatura de tratamiento de las muestras (ya que los microporos aumentan de tamaño convirtiéndose en mesoporos), mientras que la superficie específica DR con CO₂ disminuye (disminución del número de microporos).

Influencia de la temperatura

Se han llevado a cabo una serie de experimentos para una concentración inicial de NO de 2000 ppm, en los que se ha estudiado la influencia de la temperatura (900-1000 °C) obteniendo que:

- Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la velocidad de consumo de carbono, mayor es la conversión de NO y menor es el valor de τ , indicando una mayor reactividad del Printex-U con NO.

Influencia de la concentración de NO

Se han realizado experimentos a 1000 °C para diferentes concentraciones de NO a la entrada (500-2000 ppm). Del estudio de la influencia de la concentración inicial de NO se ha obtenido que:

- Cuanto mayor es la concentración inicial de NO, mayor cantidad de NO se reduce, mayor es la velocidad de consumo de carbono y menor es el valor de τ , indicando esto último, de nuevo, una mayor reactividad.
- Sin embargo, conforme se aumenta la concentración inicial de NO, menor es su conversión.

Estudio cinético

Se ha realizado un estudio cinético, utilizando el modelo de reacción “Modelo de Núcleo Decreciente”.

- Se ha determinado la etapa controlante de la reacción sólido-gas considerada en las condiciones del presente trabajo, obteniendo como resultado la reacción química como etapa controlante.
- Con las ecuaciones características del MND con control de la reacción química se ha calculado el orden de reacción, obteniendo un valor de 0,42, y la constante cinética a 1000 °C de $1,33 \times 10^{-9} \text{ mol}^{0,58} \cdot \text{m}^{-0,74} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Aplicando la ecuación de Arrhenius, se ha obtenido una energía de activación para el proceso de 110 kJ/mol.

Trabajo futuro

Se considera interesante la realización de nuevos experimentos en diferentes intervalos de temperatura y concentración de NO, para calcular los parámetros cinéticos ya que, según bibliografía, el orden cinético varía con la concentración de NO y esto podría deberse a un cambio en la etapa controlante en el mecanismo de reacción.

Además, sería interesante la realización de nuevos experimentos para estudiar la influencia de otros gases en la interacción hollín-NO. Como ejemplo, se podrían analizar los sistemas de reacción: hollín-NO-H₂O, hollín-NO-O₂ e incluso hollín-NO-O₂-H₂O.

7. Bibliografía

7. Bibliografía

- Aarna, I.; Suuberg, E.M.; "A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction", *Fuel* 76 (6), 475-491, 1997.
- Aarna, I.; Suuberg, E.M.; "A study of the reaction order of the NO-carbon gasification reaction", *Symposium (International) on Combustion* 27 (2), 3061-3068, 1998.
- Abián, M.; Esarte, C.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U.; "Oxidation of acetylene-ethanol mixtures and their interaction with NO.", *Energy and Fuels*, 22 (6), 3814-3823, 2008.
- Ahlström, A.F.; Odenbrand, C.U.; "Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines", *Carbon* 27 (3), 475-483, 1989.
- Beyssac, O.; Goffe, B.; Petitet, J. P.; Froigneux, E.; Moreau, M.; Rouzaud, J. N.; "On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy.", *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59 (10), 2267-2276, 2003.
- Bockhorn, H.; "A short introduction to the problem. Structure of the following parts." en: *Soot formation in combustion. Mechanisms and models*, SpringerVerlag, Heidelberg, 1994.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319, 1938.
- Calcote, H.F.; "Mechanisms of soot nucleation in flames - A critical review", *Combustion and Flame* 42, 215-242, 1981.
- Calcote, H.F.; Gill, R.J.; "Comparison of the ionic mechanism of soot formation with a free radical mechanism", En: *Soot formation in combustion. Mechanisms and models*, H. Bockhorn Edition, SpringerVerlag, Heidelberg, 471-482, 1994.
- Calcote, H.F.; Keil, D.G.; "The role of ions in soot formation", *Pure and Applied Chemistry* 62 (5), 815-824, 1990
- Chan, L.K.; Sarofim, A.F.; Beer, J.M.; "Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustion conditions.", *Combustion and Flame* 52, 37-45, 1983.
- Chu, X.; Schmidt, L.D.; "Intrinsic rates of NO_x-carbon reactions", *Industry and Engineering Chemistry Research* 32, 1359-1366, 1993.

7. Bibliografía

- Esarte, C.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U.; “Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol blends under flow reactor conditions.”, *Fuel Processing Technology* 90 (4), 496-503, 2009.
- Frenklach, M.; Clary, D.W.; Gardiner Jr., W.C.; Stein, S.E.; “Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene”, *Symposium (International) on Combustion* 20 (1), 887-901, 1985.
- Frenklach, M.; “Reaction mechanism of soot formation in flames”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 2028-2037, 2002.
- Frenklach, M.; Wang, H.; “Transport properties of polycyclic aromatic hydrocarbons for flame modeling”, *Combustion and Flame* 96 (1-2), 163-170, 1994.
- Furusawa, T.; Kunii, D.; Oguma, A.; Yamada, N.; “Rate of reduction of nitric oxide by char”, *International Chemical Engineering* 20, 239-244, 1980.
- García M.E., “Reduction of NO over biomass char”, Proyecto Fin de Carrera, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza y Universidad Técnica de Dinamarca, 2001.
- Gardner, C.; Greaves G.N.; Hargrave, G.K.; Jarvis, S.; Wildman, P., Meneau, F.; Bras, W; Thomas, G.; “In situ measurements of soot formation in simple flames using small angle X-ray scattering.”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 238, 334-339, 2005.
- Haynes, B.S.; Wagner, H.G.; “Soot formation”, *Progress in energy and combustion science* 7, 229-273, 1981.
- Illán-Gómez, M.J.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Calo, J.M.; “NO reduction by activated carbons. 1. The role of carbon porosity and surface area”, *Energy and Fuels* 7 (1), 146-154, 1993.
- Johnsson, J.E.; “Kinetics of heterogeneous NOx reactions at FBC conditions”, *Combustion and Harmful Emissions Control*, Report No. 9003, 1990.
- Johnsson, J.E.; “Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion”, *Chemical Engineering Department* 73 (9), 1398-1415, 1994.
- Jung, J.; Lee, J. H.; Song, S.; Chun, K. M., “Measurement of soot oxidation with NO₂-O₂-H₂O in a flow reactor simulating diesel engine DPF.”, *International Journal of Automotive Technology* 9 (4), 423-428, 2008.

7. Bibliografía

- Levenspiel, O.; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*; John Wiley and Sons; 2004.
- Li, Y.H.; Lu, G.Q.; Rudolph, V.; “The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidized-bed combustion”, *Chemical Engineering Science 53 (1)*, 1-26, 1998.
- Li, Y.H.; Radovic, L.R.; Lu, G.Q.; Rudolph, V.; “A new kinetic model for the NO-carbon reaction”, *Chemical Engineering Science 54 (19)*, 4125-4136, 1999.
- Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; “Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons”, *Carbon*, 42, 1233-1242, 2004.
- Mendiara, T.; Domene, M.P.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U.; “An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74 (1-2)*, 486-493, 2005.
- Mendiara T., “Oxidación de hollín (soot) obtenido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos y su interacción con NO”, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 2006.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, A.; Bilbao, R.; “Oxidation of acetylene soot: Influence of oxygen concentration”, *Energy and Fuels 21 (6)*, 3208-3215, 2007.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, A.; Bilbao, R.; “Influence of the NO concentration and the presence of oxygen in the acetylene soot reaction with NO”, *Energy and Fuels 22 (1)*, 284-290, 2008.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, A.; Bilbao, R.; “Acetylene soot reaction with NO in the presence of CO”, *Journal of Hazardous Materials 166*, 1389-1394, 2009.
- Mößner, C.; Grant, P.; Tran, H.; Clarke, G.; Lockwood, D.J.; Labbé, H.J.; Mason, B.; Sproule, I.; “Characterization of diamond-like carbon by Raman spectroscopy, XPS and optical constants”, *Thin Solid Films 317 (1-2)*, 397-401, 1998.
- Neeft, J. P.; Nijhuis, T.X.; Smakman, E.; Makkee, M.; Moulijn, J.A.; “Kinetics of the oxidation of diesel soot”, *Fuel 76 (12)*, 1129-1136, 1997.

7. Bibliografía

- Nejar, N.; Makkee, M.; Illán-Gómez, M.J.; “Catalytic removal of NO_X and soot from diesel exhaust: Oxidation behavior of carbon materials used as model soot”, *Applied Catalysis B: Environmental* 75(1-2), 11-16, 2007.
- Otto, K.; Sieg, M. H.; Zimbo, M.; Bartosiewicz, L.; “The oxidation of soot deposits from diesel engines”, *SAE Congress and Exposition*, SAE 800336277, 1981.
- Pereira, F.J.; Beer, J.M.; Gibbs, B.; Heddely, A.B.; “NO_X emissions from fluidized-bed coal combustors”, *Symposium (International) on Combustion 15*, 1149-1156, 1975.
- Rodríguez-Mirasol, J.; Ooms, A.C.; Pels, J.R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; “NO and N₂O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions.” *Combustion and Flame* 99 (3-4), 499-507, 1994.
- Ruiz M.P., “Formación y caracterización del soot producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos”, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 2007.
- Ruiz, M.P.; Callejas, A.; Millera, A.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R.; “Reactivity towards O₂ and NO of the soot formed from ethylene pyrolysis at different temperatures.” *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5, A50, 2007a.
- Ruiz, M.P.; Callejas, A.; Millera, A.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R.; “Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (1-2), 244-251, 2007b.
- Ruiz, M.P.; de Villoria, R. G.; Millera, A.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R.; “Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C₂H₂ pyrolysis.” *Chemical Engineering Journal* 127 (1-3), 1-9, 2007c.
- Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U.; “Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information”, *Carbon* 43 (8), 1731-1742, 2005.
- Sander, M.; Raj, A.; Inderwildi, O.; Kraft, M.; Kureti, S.; Bockhorn, H.; “The simultaneous reduction of nitric oxide and soot in emissions from diesel engines”, *Carbon* 47 (3), 866-875, 2009.
- Schuler, J.; Baumann, H.; Klein, J.; “Kinetics of NO reduction by coal char”, *International Conference on Coal Science*, 857-860, Amsterdam, 1987.

7. Bibliografía

- Shimodaira, N.; Masui, A.; Takada, A.; Shimozaki, Y. ; Tomita, N.; “Structural information from the Raman spectra of activated carbon materials” *American Carbon Society, 25rd Biennial Conference on Carbon. Hyatt Regency Lexington, Lexington, Kentucky USA*, 2001.
- Smith, R. N.; Swinehart, J.; Lesnini, D.; “The oxidation of carbon by nitric oxide”, *Journal of Physical Chemistry* 63 (4), 544-547, 1959.
- Sorensen, C.O.; Johnsson, J. E.; Jensen, A.; “Reduction of NO over wheat straw char.” *Energy and Fuels* 15 (6), 1359-1368, 2001.
- Suuberg, E.M.; Teng, H.; Calo, J.M.; “Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon”, *Symposium (International) on Combustion* 23 (1), 1199-1205, 1990.
- Suzuki, T.; Kyotani, T.; Tomita, A.; “Study on the carbon–nitric oxide reaction in the presence of oxygen”, *Industry and Engineering Chemistry Research* 33 (11), 2840-2845, 1994.
- Teng, H.; Suuberg, E.M.; Calo, J.M.; “Reactions of nitric oxide with carbons: the kinetics of NO chemisorption on carbon.” *ACS Division of Fuel Chemistry Preparation.* 35 (3), 592-597, 1990.
- Teng, H.; Suuberg, E.M.; Calo, J.M.; “Studies on the reduction of nitric oxide from carbon: the NO–carbon gasification reaction”, *Energy and Fuels* 6 (4), 398-406, 1992.
- Wang, W.X.; Thomas, K.M.; Cai, H.Y; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R.; “NO release and reactivity of chars during combustion: the effect of devolatilization temperature and heating rate”, *Energy and Fuels* 10 (2), 409-416, 1996.
- Xi, J.; Zhong, B. J.; “Soot in diesel combustion systems”, *Chemical Engineering and Technology* 29 (6), 665-673, 2006.
- Yang, J.; Mestl, G.; Herein, D.; Schlögl, R.; Find, J.; “Reaction of NO with carbonaceous materials. 1. Reaction and adsorption of NO on ashless carbon black”, *Carbon* 38 (5), 715-727, 2000a.
- Yang, J.; Mestl, G.; Herein, D.; Schlögl, R.; Find, J.; “Reaction of NO with carbonaceous materials. 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black”, *Carbon* 38 (5), 729-740, 2000b.

7. Bibliografía

- Yang, J.; Sanchez-Cortezon, E.; Pfänder, N.; Wild, U.; Mestl, G. ; Find, J.; Schlögl, R. ; “Reaction of NO with carbonaceous materials. 3. Influence of structure of the materials”, *Carbon 38 (14)*, 2029-2039, 2000c.
- Zarifyanz, Y.A., Kiselev, V.F.; Lezhnev, N.N.; Nikitina, O.V.; “Interaction of graphite fresh surface with different gases and vapors”, *Carbon 5 (2)*, 127-135, 1967.
- Servicios Técnicos de Investigación de Alicante:
<http://www.ua.es/investigation/sti/index.html>
- http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28186_es.html