

Cristina Arnal Forcada

Estudio de la reactividad en
diversas atmósferas y
caracterización de diferentes tipos
de hollines representativos de
motor diésel

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Bilbao Duñabeitia, Rafael
Millera Peralta, Ángela

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN DIVERSAS
ATMÓSFERAS Y CARACTERIZACIÓN DE
DIFERENTES TIPOS DE HOLLINES
REPRESENTATIVOS DE MOTOR DIÉSEL**

Autor

Cristina Arnal Forcada

Director/es

Bilbao Duñabeitia, Rafael
Millera Peralta, Ángela

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2014

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA)

GPT
Thermo-Chemical
Processes Group



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel

Memoria

*que para optar al grado de Doctor
Ingeniero Químico presenta*

Cristina Arnal Forcada

Diciembre, 2013

D. Rafael Bilbao Duñabeitia, Catedrático de Universidad, y **Dña. Ángela Millera Peralta**, Profesora Titular de Universidad, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada:

“Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel”

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Grupo de Procesos Termoquímicos perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) y en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza por **Dña. Cristina Arnal Forcada**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 2 de diciembre de 2013.

Fdo.: Prof. Dr. D. Rafael Bilbao Duñabeitia

Fdo.: Prof. Dra. Dña. Ángela Millera Peralta

El presente trabajo se ha realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos perteneciente al Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón de la Universidad de Zaragoza (Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente) bajo la dirección de los profesores Dr. D. Rafael Bilbao Duñabeitia y Dra. Dña. Ángela Millera Peralta. A ellos, Rafa y Ángela, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su dedicación, apoyo y consejos, así como por todo lo que me han enseñado y por su confianza en mí durante todo este tiempo. Muchas gracias por estar siempre ahí cuando lo he necesitado.

También quiero agradecer a la profesora Dra. Dña. M^a Ujué Alzueta Anía, por darme la oportunidad de conocer el mundo de la investigación que, desde tan pequeña, siempre quise explorar. Gracias por pensar en mí incluso desde antes de finalizar la carrera y por animarme a realizar la Tesis Doctoral y participar en ella.

A la Diputación General de Aragón por la beca predoctoral (B100/2009) hasta que fue concedida la beca predoctoral del Ministerio de Educación (AP2008/03449). Este trabajo ha estado financiado por el Gobierno de Aragón, el Fondo Social Europeo, MICINN y MINECO (Proyectos CTQ2006-09963, CTQ2009-12205 y CTQ2012-34423) y la Fundación La Caixa (Proyecto DGA-LE031/2009).

Parte de este trabajo se ha llevado a cabo en el *Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R.*, en Nápoles, bajo la supervisión de las Dras. Anna Ciajolo, Michela Alfè y Valentina Gargiulo. A ellas les quiero expresar un agradecimiento muy especial, ya que desde el primer momento me acogieron y me brindaron todo su tiempo, apoyo y amistad y no hay palabras para describir el cariño mostrado. *Grazie mille!!!* Esta estancia de investigación fue financiada por la Unión Europea a través del programa COST (Acción CM0901) y el Programa Europa de la CAI.

A las personas que integran los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza y de la Universidad de Alicante, por su excelente trabajo y por su paciencia mostrada a través del teléfono y correos electrónicos tras mis múltiples “asedios” con dudas y preguntas.

A Marta y Nazly, porque habéis sido un gran apoyo durante todo este tiempo, tanto, que no sé si algún día sabréis lo que habéis supuesto para mí. Por todos los muy buenos momentos, y los malos también, que hemos pasado juntas y siempre habéis estado ahí para animarme. Por vuestros debates y consejos aportados, por todo eso y mucho más, GRACIAS.

A mis compañeros de grupo y departamento, gracias por los zumos, los batidos de chocolate y los cafés que hemos tomado. Me habéis hecho crecer como persona y darme cuenta de muchas cosas en esta vida.

A mis amigos, que han padecido mis quejas y mis desvaríos, aunque yo también los haya tenido que aguantar llamándome “funcionaria”, y a lo que yo respondía “ojalá”.

A Pili, Natalia, Marta y Kakin, que jamás me habéis fallado y sé que jamás lo haréis. Gracias por hacerme saber que siempre estaréis ahí.

A mi familia. A mis padres, Rafael y Rosamari, a los que les debo todo, que lo han resistido todo y que han luchado por darme todo lo necesario para mi formación profesional y, por supuesto, personal. Sin ellos, no estaría aquí y no sería la persona en la que me he convertido. A mis hermanos, Ivana y Rafa, y cuñados, Iñigo y Loreto, que también han tenido que aguantar mis locuras. Y a mis sobrinos Iñigo, Enma, Matilde y Sabina, gracias por hacerme reír en los momentos más inesperados, GRACIAS.

Por último, me gustaría agradecer a la persona más importante que hay en mi vida y que apareció de repente e inesperadamente, Alberto. Sin ti, nada de esto hubiera sido posible. Gracias por tranquilizarme y por animarme, gracias por hacerme reír, por estar siempre a mi lado y no alejarte jamás. Porque nada puede expresar lo que siento, gracias por ser así.

A todos, muchas gracias.

*A mis padres y a Alberto,
porque con su incondicional apoyo y cariño,
he llegado hasta aquí*

*“Desde el amanecer de los tiempos, los humanos hemos anhelado comprender el orden del mundo.
Por qué es como es y por qué existe.*

Incluso si encontramos una teoría del todo, será sólo un conjunto de reglas y ecuaciones.

¿Qué es lo que insufla fuego en las ecuaciones y crea un universo para que lo describan?

Mira hacia las estrellas.

No mires hacia tus pies.

Sé curioso.”

Stephen Hawking

Índice

CAPÍTULO 1. Introducción y objetivos	1
CAPÍTULO 2. Antecedentes	7
2.1. Problemática de los vehículos de motor diésel	9
2.2. Caracterización de materiales sólidos	14
2.3. Interacción de sólidos carbonosos con O₂	25
2.3.1. Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con O ₂	26
2.3.2. Cinética de reacción	32
2.4. Interacción de sólidos carbonosos con NO	34
2.4.1. Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con NO	35
2.4.2. Cinética de reacción	40
2.4.3. Influencia de la presencia de oxígeno en la interacción de materiales carbonosos con NO	41
2.5. Interacción de sólidos carbonosos con H₂O	43
2.5.1. Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con H ₂ O	43
2.5.2. Cinética de reacción	45
2.5.3. Influencia de la presencia de oxígeno en la interacción de materiales carbonosos con H ₂ O	46
CAPÍTULO 3. Metodología experimental	49
3.1. Materiales empleados	51

3.2. Instalaciones, procedimiento experimental y experimentación realizada ...	54
3.2.1. Equipos e instalaciones de caracterización	55
3.2.2. Instalación de los estudios de reactividad	69

CAPÍTULO 4. Resultados de caracterización de diferentes hollines. . 91

4.1. Análisis elemental	96
4.2. Determinación de superficie específica con N₂ (método BET)	98
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión	105
4.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	105
4.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	109
4.4. Difracción de Rayos X (XRD)	115
4.5. Espectroscopia Raman	122
4.6. Espectroscopia Infrarroja (IR)	129
4.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)	137
4.8. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	145
4.9. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GS-MS)	148
4.10. Espectroscopia UV-Visible	155
4.11. Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC)	165
4.12. Espectroscopia de fluorescencia	169
Resumen del capítulo	175

CAPÍTULO 5. Interacción de Printex-U y *Standard Reference* *Material 1650b* con O₂ 177

5.1. Influencia de la concentración de oxígeno	181
5.2. Influencia de la temperatura de oxidación	186
5.3. Ecuaciones cinéticas	189

5.3.1. Determinación de los parámetros cinéticos	200
5.3.1.1. Cálculo del orden de reacción	200
5.3.1.2. Cálculo de la energía de activación	206
CAPÍTULO 6. Interacción de Printex-U y <i>Standard Reference</i>	
<i>Material 1650b con NO</i>	217
6.1. Influencia de la concentración de NO	220
6.2. Influencia de la temperatura de reacción	229
6.3. Ecuaciones cinéticas	235
6.3.1. Determinación de los parámetros cinéticos	239
6.3.1.1. Cálculo del orden de reacción	239
6.3.1.2. Cálculo de la energía de activación	248
CAPÍTULO 7. Interacción de Printex-U con diferentes gases	261
7.1. Interacción de Printex-U con H₂O	264
7.1.1. Influencia de la concentración de vapor de agua	264
7.1.2. Influencia de la temperatura	267
7.1.3. Determinación de los parámetros cinéticos	270
7.1.3.1. Cálculo del orden de reacción	273
7.1.3.2. Cálculo de la energía de activación	277
7.2. Interacción de Printex-U con H₂O+O₂	283
7.2.1. Influencia de la concentración de vapor de agua	283
7.2.2. Influencia de la temperatura	288
7.3. Interacción de Printex-U con NO+O₂	291
CAPÍTULO 8. Reactividades de diferentes hollines en las	
interacciones hollín-O₂ y hollín-NO	303
8.1. Interacción hollín-O₂	306
8.2. Interacción hollín-NO	311

CAPÍTULO 9. Resumen y conclusiones	319
9.1. Resumen	321
9.2. Conclusiones	324
9.2.1. Caracterización de los distintos tipos de hollín representativos de motor diésel	324
9.2.2. Reactividad de los hollines en diferentes atmósferas	325
CAPÍTULO 10. Notación	337
CAPÍTULO 11. Bibliografía	347

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel

1. Introducción y objetivos

Actualmente, la mayoría de los vehículos como camiones, autobuses, automóviles, barcos, etc., funcionan con motores diésel que producen una gran cantidad de contaminantes a lo largo de su ciclo de vida. Por lo tanto, la reducción de la contaminación procedente de estos motores se ha convertido en un reto para la sociedad de necesaria solución. Los principales contaminantes presentes en los gases de escape de los motores diésel son la material particulada, como el hollín, y los óxidos de nitrógeno, NO_x . Sin embargo, la presencia de hollín en los procesos de combustión no siempre es indeseada, puesto que la reacción heterogénea *in situ* entre el NO formado y el hollín generado puede contribuir a la reducción de ambos contaminantes al mismo tiempo.

Las regulaciones establecidas sobre la emisión de contaminantes han obligado a mejorar la calidad de los combustibles diésel, lo cual en el caso del hollín, ha dado como resultado la disminución de sus emisiones y también ha producido cambios en las características del hollín producido durante la combustión. Estos cambios han provocado que el hollín que se produce actualmente tenga menos impurezas y sea más parecido al hollín comercial. Por lo tanto, los resultados obtenidos con un hollín comercial pueden utilizarse como referencia para simular el comportamiento del hollín producido por las nuevas generaciones de motores diésel.

Una de las líneas de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), reconocido como Grupo Consolidado por el Gobierno de Aragón, y del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, 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. En este contexto se enmarca el presente trabajo, que se ha desarrollado en las instalaciones del GPT, y que tiene como objetivo general el estudio de la reactividad de distintos tipos de hollín representativos de motor diésel en diferentes atmósferas (propias de los gases de escape de vehículos diésel).

Las reacciones de sólidos carbonosos con diferentes gases (O_2 , NO , etc.) son complejas y dependen de diversos factores como las propiedades del hollín, concentración del gas reactante y la temperatura de operación, principalmente.

Las propiedades estructurales y morfológicas del hollín suelen tener una influencia directa sobre su reactividad. Por lo tanto, se considera de gran importancia realizar la caracterización del sólido utilizando diversas técnicas. Teniendo en cuenta la reconocida experiencia en caracterización de sólidos que posee el grupo de investigación liderado por Anna Ciajolo, perteneciente al *Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R.*, Nápoles (Italia), se realizó una estancia de investigación durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, lo cual ha permitido profundizar en el conocimiento de los métodos y de la información que las técnicas de caracterización pueden proporcionar, para poder intentar establecer una relación entre las propiedades estructurales del hollín y su reactividad.

En este contexto, el presente estudio tiene como **objetivo general** contribuir a obtener un mayor conocimiento de la reactividad en procesos de oxidación de distintos tipos de hollín representativos de motores diésel, así como de su interacción con NO y vapor de agua. Además, es de gran interés analizar y determinar las ecuaciones de velocidad de la reacción del hollín con O₂, NO y H₂O, para poder controlar y minimizar las emisiones de hollín y NO. Asimismo, es conocido que las propiedades estructurales y morfológicas del material carbonoso determinan la reactividad del mismo con los diferentes gases reactantes. Por lo tanto, si se pretende analizar la reactividad de este tipo de materiales, es muy importante llevar a cabo su caracterización utilizando diversas técnicas de análisis.

Los hollines con los que se ha trabajado son los siguientes:

- Printex-U (PU): hollín comercial que, según bibliografía, puede ser utilizado como compuesto modelo representativo del hollín de diésel.
- SRM 1650b (SRM): material de referencia estándar de materia particulada procedente de motores diésel. Fue adquirido en el *National Institute of Standards & Technology* (NIST).
- Hollín de diésel (Diesel Soot, DS): obtenido en un intercambiador de calor EGR (*Exhaust Gas Recirculation*) procedente de varios ensayos llevados a cabo en distintas condiciones y suministrado por la empresa Valeo Térmico, S.A. En total, se han analizado cinco hollines de diésel que se denominan: DS9 y DS6 (banco de motor), y DS14, DS17 y DS19 (de kilometraje).

Para conseguir el objetivo global propuesto, se plantean los siguientes **objetivos concretos**:

- Caracterización de los distintos tipos de hollín utilizados. Se han utilizado diferentes técnicas de análisis y caracterización de sólidos carbonosos:
 - Análisis elemental.

- Determinación de la superficie específica con N_2 , mediante isotermas de adsorción utilizando el método BET.
 - Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
 - Difracción de Rayos X (XRD).
 - Espectroscopia Raman.
 - Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier con el dispositivo de Reflexión Total Atenuada (FTIR-ATR).
 - Análisis Termogravimétrico (TGA).
 - Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)
 - Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS).
 - Espectroscopia UV-visible.
 - Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC).
 - Espectroscopia de fluorescencia.
- Estudio experimental y cinético de los sistemas hollín- O_2 y hollín-NO con PU y SRM. Se han realizado experimentos de oxidación de hollín a una temperatura de operación fija y diferentes concentraciones de gas reactante, y a diferentes temperaturas de operación con una concentración fija de gas reactante. Posteriormente, se ha llevado a cabo el análisis cinético de los procesos de oxidación de hollín y de su interacción con NO. Además, con el material PU se ha realizado una serie de experimentos a distintas temperaturas con una concentración fija de O_2 y NO (PU- O_2 -NO).
- Estudio experimental de los sistemas hollín- H_2O y hollín- O_2 - H_2O con PU. Los experimentos de interacción del hollín con vapor de agua se han realizado a una temperatura fija de operación y diferentes concentraciones de vapor de agua. Asimismo, para una concentración fija de vapor de agua, se ha analizado la influencia de la temperatura. Con el sistema hollín- O_2 - H_2O , se han realizado experimentos a una temperatura y concentración de O_2 fijas y varias concentraciones de vapor de agua, así como para una concentración determinada de vapor de agua y de O_2 se ha variado la temperatura.
- Estudio experimental de los sistemas hollín- O_2 y hollín-NO con los hollines de EGR. Con los hollines de diésel de EGR, dada la poca cantidad de la muestra de la que se disponía, los experimentos a realizar con este material han sido cuidadosamente seleccionados, escogiendo condiciones de experimentación muy concretas.

- Comparación de los resultados obtenidos con los 7 hollines. Se ha llevado a cabo la comparación de los resultados obtenidos en la interacción de los diferentes hollines (PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19) con O₂ y NO a una temperatura fija y concentraciones fijas.

Con lo anteriormente expuesto, la memoria de la presente Tesis Doctoral queda estructurada en los siguientes capítulos:

- En el **Capítulo 2**, se aborda la influencia de las propiedades estructurales y morfológicas de los sólidos carbonosos y se realiza una revisión bibliográfica de los aspectos más relevantes de las reacciones heterogéneas de materiales carbonosos con O₂, NO y H₂O.
- En el **Capítulo 3**, se indican los diferentes tipos de hollín con los que se trabaja, se describen las instalaciones experimentales en las que se han realizado los diferentes estudios, el procedimiento experimental seguido y las condiciones utilizadas en los experimentos realizados.
- En el **Capítulo 4**, se muestran y analizan los resultados obtenidos de la aplicación de diversas técnicas de caracterización a los diferentes tipos de hollines empleados.
- En el **Capítulo 5**, se presentan y discuten los resultados de los experimentos de oxidación de hollín PU y SRM realizados, y se determinan los parámetros cinéticos del proceso de oxidación en las condiciones estudiadas.
- En el **Capítulo 6**, se muestran y analizan los resultados de los experimentos de interacción de hollín PU y SRM con NO realizados, y se determinan los parámetros cinéticos del proceso de interacción con NO en las condiciones estudiadas.
- En el **Capítulo 7**, se presentan y discuten los resultados de los experimentos de interacción de hollín PU con H₂O realizados, y se determinan los parámetros cinéticos del proceso de interacción PU-H₂O en las condiciones estudiadas. Asimismo, se analiza el efecto de la presencia de O₂ en el sistema PU-H₂O y PU-NO (Capítulo 6).
- En el **Capítulo 8**, se muestran, analizan y comparan los resultados de los experimentos de interacción con O₂ y NO, realizados para unas condiciones muy específicas, de todos los tipos de hollines considerados.
- En el **Capítulo 9**, se elabora un resumen del trabajo realizado y se exponen las principales conclusiones extraídas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Problemática de los vehículos de motor diésel

2.2 Caracterización de materiales sólidos carbonosos

2.3 Interacción de sólidos carbonosos con O₂

- 2.3.1 Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con O₂
- 2.3.2 Cinética de reacción

2.4 Interacción de sólidos carbonosos con NO

- 2.4.1 Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con NO
- 2.4.2 Cinética de reacción
- 2.4.3 Influencia de la presencia de oxígeno en la interacción de materiales carbonosos con NO

2.5 Interacción de sólidos carbonosos con H₂O

- 2.5.1 Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con H₂O
- 2.5.2 Cinética de reacción
- 2.5.3 Influencia de la presencia de oxígeno en la interacción de materiales carbonosos con H₂O

2. Antecedentes

En este capítulo se realiza una revisión bibliográfica acerca de los factores más importantes relacionados con la problemática de las emisiones de gases contaminantes de los vehículos diésel. Además, se recogen algunas de las principales técnicas de caracterización de materiales carbonosos, así como los aspectos fundamentales de las interacciones de sólidos carbonosos con O₂, NO y H₂O.

2.1. Problemática de los vehículos de motor diésel

El desarrollo urbano e industrial lleva asociado tasas muy elevadas de emisión de contaminantes al medio ambiente. Es conocido el impacto negativo de la contaminación atmosférica sobre la salud humana y el medio ambiente, como la lluvia ácida o el cambio climático. En las ciudades, las emisiones producidas por el tráfico son una de las principales fuentes de contaminantes atmosféricos, que afectan a la población urbana. Esto se debe a que la emisión se produce próxima a la población y de forma muy extendida en toda la urbe. Otras posibles emisiones, como las industriales o las de generación eléctrica, son más relevantes a nivel global; sin embargo, los puntos de emisión suelen estar alejados de la población, siendo elevada la dilución y dispersión de las emisiones. De este modo, la exposición de la población se ve menos afectada que con las emisiones debidas al tráfico (Querol y cols., 2012).

Hasta 1973, en España, los motores diésel sólo se habían destinado para vehículos industriales pero, como consecuencia de la crisis del petróleo, comenzó su implantación en turismos. Desde entonces, la venta de turismos diésel ha ido aumentando de manera progresiva hasta las cuotas actuales de mercado, alcanzando valores en torno al 70 % de los turismos españoles matriculados (con cierta estabilización en los últimos años), Figura 2.1 (ANFAC Research - BOSCH, 2012):

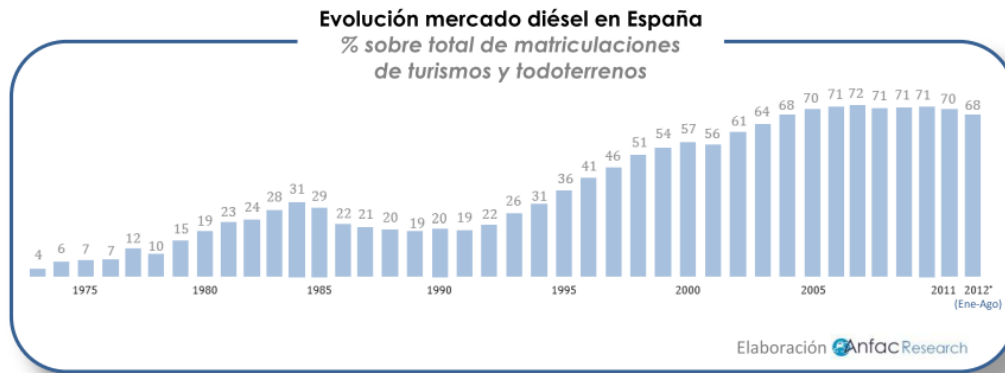


Figura 2.1. Evolución del mercado de turismos con motor diésel (ANFAC Research - BOSCH, 2012).

Según la ANFAC (Asociación española de fabricantes de automóviles y camiones), los turismos diésel suponen más de 2/3 de las matriculaciones y casi el 60 % del parque circulante en España (más de 13 millones de vehículos). El aumento de ventas de este tipo de vehículos ha venido dado por el aumento constante del precio del petróleo y la mayor eficiencia del motor diésel, ya que necesita un 30 % menos de combustible que el de gasolina. Dado que consumen menos combustible, emiten menor cantidad de CO₂ a la atmósfera (uno de los principales gases responsables del calentamiento global), por lo que los vehículos diésel ofrecen ventajas en términos de protección del medio ambiente. Sin embargo, debido al incremento del parque de vehículos, el tráfico rodado aporta una gran parte de contaminantes atmosféricos en zonas urbanas. Los principales contaminantes presentes en los gases de escape de los motores diésel son la material particulada, como el hollín, y los óxidos de nitrógeno (NO_x) compuestos por NO, principalmente, y NO₂, en menor medida (Xi y Zhong, 2006; Armas y cols., 2010; Song y cols., 2011).

Estudios realizados en distintas ciudades españolas y europeas (Querol y cols., 2012), muestran que el tráfico es el responsable de hasta el 50 % de los niveles medios anuales de PM₁₀ y PM_{2,5} (concentración de partículas en el aire con un tamaño inferior a 10 y 2,5 μm, respectivamente). La materia particulada consiste en partículas de hollín o *soot*, de muy pequeño tamaño (≤1 μm), que pueden introducirse en los pulmones muy fácilmente cuando se inhala el aire contaminado y, por lo tanto, son de carácter nocivo para la salud humana. El hollín se forma a partir de partículas primarias, compuestas principalmente de carbono, cuyo tamaño se encuentra en torno a 20 y 60 nm que, al unirse unas con otras, forman aglomerados (Ahlström y Odenbrand, 1989; Xi y Zhong, 2006). Las partículas de hollín pueden contener hidrocarburos adsorbidos, muchos de ellos de carácter dañino para la salud humana como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, de sus siglas en inglés *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) (Sánchez y cols., 2012) y algunos de ellos son conocidos por sus efectos mutagénicos. Son muchos los estudios realizados analizando los posibles efectos perjudiciales del hollín sobre la salud humana (Oberdörster, 2000;

Pope y cols., 2002; Giechaskiel y cols., 2009; Gasana y cols., 2012; Midander y cols., 2012). Las emisiones del hollín están relacionadas con elevadas temperaturas y condiciones de pirólisis. Sin embargo, incluso en los sistemas de combustión donde las condiciones son de exceso de oxígeno, existen zonas en condiciones muy reductoras dentro de la propia cámara de combustión y/o se presentan algunas fases durante el propio ciclo de combustión que pueden originar la formación de hollín, debido al hecho de que parte del combustible no puede encontrar suficiente oxígeno con el que reaccionar. Por lo tanto, las emisiones finales de hollín de la cámara de combustión son el resultado de condiciones de pirólisis, de efectos de mezcla, así como de diferentes condiciones de operación (Frenklach, 1997; Oh y cols., 2011).

Por otro lado, aproximadamente el 50 % de las emisiones de NO_x en zonas urbanas se producen durante la combustión en motores de turismos (EPA, 1998). Los NO_x participan en la formación de *smog* fotoquímico en combinación con compuestos orgánicos volátiles, en la formación de ácido nítrico generando lluvia ácida, en la disminución de la capa de ozono en la estratosfera, en el calentamiento global ya que el NO es un gas de efecto invernadero, etc. (EPA, 1998; Querol y cols., 2012). Por lo tanto, los NO_x pueden perjudicar la salud pública causando incluso muertes prematuras cuando afecta al sistema respiratorio, ya que daña el tejido pulmonar (Mauzerall y cols., 2004).

Como respuesta a la necesidad de mejorar la calidad del aire, la Comisión Europea elaboró un reglamento en el que se regulaban las emisiones de diferentes contaminantes atmosféricos procedentes de los vehículos de todo tipo. La evolución de esta normativa, denominada Euro, en cuanto a emisiones de materia particulada y NO_x de los vehículos diésel de pasajeros y de los comerciales ligeros, se muestra en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Evolución de la norma Euro para vehículos de pasajeros y comerciales ligeros.

Año	Normativa	Emisión máxima (mg/km)	
		Materia particulada	NO _x
1992	Euro 1	180	--
1996	Euro 2	80	--
2000	Euro 3	50	500
2005	Euro 4	25	250
2009	Euro 5	5 / 4,5	180
2014	Euro 6	4,5	80

En el Reglamento (CE) nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de junio de 2007, sobre la homologación de tipo de los vehículos de turismos y vehículos comerciales ligeros diésel (categoría M), se establecieron los límites de las emisiones de dichos vehículos con las normas Euro 5 y Euro 6. Este reglamento ha sido modificado posteriormente en varias ocasiones en lo que respecta a emisiones de materia particulada:

Reglamento (CE) nº 692/2008 de la Comisión de 18 de julio de 2008, Reglamento (CE) nº 595/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio de 2009, y el Reglamento (UE) nº 459/2012 de la Comisión de 29 de mayo de 2012, ya que ha habido otras modificaciones con respecto a otros gases diferentes de la materia particulada y NO_x que no se han mostrado. La norma Euro 6 será aplicable a partir del 1 de septiembre de 2014 en lo que respecta a la homologación, y del 1 de septiembre de 2015 en lo que se refiere a la matriculación y venta de las nuevas clases de vehículos.

La legislación es cada vez más restrictiva, pretendiendo alcanzar emisiones “cero” para el 2030 (Knecht, 2008). Para no sobrepasar los estándares de emisión establecidos, se han tenido que adaptar y desarrollar nuevas tecnologías. Éstas se pueden dividir en dos grupos generales: las tecnologías preventivas y las correctivas. Entre las primeras se encuentran la modificación del combustible (Wang y cols., 2000; Kegl, 2007; Şahin, 2008) y modificación en el diseño del motor (Yun y Reitz, 2007; Lilik y cols., 2009) para la prevención de la formación de contaminantes, así como el sistema de recirculación de gases de escape o EGR (de sus siglas en inglés, *Exhaust Gas Recirculation*) para disminuir principalmente la concentración de NO_x (Al-Qurashi y Boehman, 2008; Agarwal y cols., 2011). Mientras que entre las segundas se encuentran, por ejemplo, los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR, de sus siglas en inglés *Selective Catalytic Reduction*) con amoníaco para la eliminación de NO_x (Twig, 2007; Mehring y cols., 2013), y para la disminución de emisiones de materia particulada estaría, por ejemplo, el filtro de partículas o DPF (de sus siglas en inglés, *Diesel Particulate Filter*) (Schejbal y cols., 2010; Chong y cols., 2011; Herner y cols., 2011; Chong y cols., 2013).

Uno de los dispositivos más desarrollados en la actualidad para la eliminación del hollín es el DPF. Los gases de escape se depuran al atravesar la cerámica porosa de la que están contruidos los DPF, atrapando de esta manera las partículas de hollín. Los filtros están contruidos de forma que sus canales están cerrados alternativamente, uno en la entrada y otro en la salida, obligando a los gases a atravesar la cerámica porosa en su camino hacia el exterior y consiguiendo así el filtrado de partículas. Como cualquier tipo de filtro, éste se satura por acumulación de las impurezas filtradas, por lo que es necesario el proceso conocido como regeneración, que puede conseguirse quemando las partículas a temperaturas por encima de los 600 °C o instalando un catalizador (ANFAC Research-BOSCH, 2012). El uso de este tipo de dispositivo comenzó a extenderse en 2005-2006, coincidiendo con el inicio de la aplicación de la norma Euro 4. Desde entonces, se ha ido generalizando su empleo hasta su implantación casi total en 2011, coincidiendo con el inicio de la norma Euro 5.

Para la reducción de las emisiones de NO_x , un dispositivo cuyo desarrollo está muy avanzado es el sistema EGR (Al-Qurashi y Boehman, 2008; Diwakar y Singh, 2008; Agarwal y cols., 2011; Hussain y cols., 2012). Los NO_x se forman en ambientes con una elevada concentración de oxígeno y a elevadas temperaturas. La función del EGR es la de recircular parte de los gases de escape al colector de admisión donde se mezcla con la carga aire/combustible. Al diluir la mezcla aire/combustible se reducen los picos de temperatura, resultando en la reducción de los NO_x de salida. Sin embargo, este dispositivo no puede estar funcionando constantemente, ya que en determinadas situaciones podría causar complicaciones (como arranques en frío, a ralentí o en máxima aceleración, donde se necesita una elevada mezcla de aire/combustible para obtener la máxima potencia). Además, existe el problema de ensuciamiento por hollín (Bravo y cols., 2005; Bravo y cols., 2007; Hoard y cols., 2008; Lance y cols., 2009). El EGR actúa como un intercambiador de calor, por lo que cuando la corriente de gases de escape pasa por este dispositivo, ésta disminuye su temperatura y el hollín se deposita en las paredes del mismo. Como la conductividad térmica de este tipo de material carbonoso es muy baja, del orden de $0,03\text{-}1\text{ W/mK}$ (Smith y Wilkes, 1944; Perry y cols., 1997), conforme se va depositando más hollín en las paredes del EGR, la capacidad de enfriamiento del mismo va disminuyendo y, por lo tanto, se reduce la efectividad del EGR.

Sin embargo, la acción conjunta del hollín generado y el NO formado en los procesos de combustión pueden tener efectos beneficiosos, ya que si ambos contaminantes reaccionan pueden contribuir a su reducción al mismo tiempo (Chu y Schmidt, 1993; Aarna y Suuberg, 1997a; Li y cols., 1999; Rebola y Costa, 2002; Xie y cols., 2007; Mendiara y cols., 2008; Atribak y cols., 2010). En este contexto, es clave el estudio de la reactividad del hollín en distintas condiciones. Además, es de gran interés analizar y determinar las ecuaciones de velocidad de consumo de hollín al interaccionar con O_2 , NO y H_2O (gases presentes en los gases de escape y, por lo tanto, en la cámara de combustión), 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. Asimismo, es conocido que las propiedades estructurales y morfológicas del material carbonoso suelen tener una influencia directa sobre su reactividad (Senneca y cols., 1998; Lu y cols., 2002; Vander Wal y Tomasek, 2003; Guerrero y cols., 2008a; Knauer y cols., 2009; Seong y Boehman, 2010; Yehliu y cols., 2012; Raj y cols., 2013). Por lo tanto, si se pretende analizar la reactividad de este tipo de materiales, es muy importante llevar a cabo su caracterización utilizando diversas técnicas de análisis.

2.2. Caracterización de materiales sólidos carbonosos

Un factor muy importante en la eliminación del hollín es su comportamiento ante cualquier gas presente en la cámara de combustión, lo que está fuertemente relacionado con la composición elemental, configuración estructural y características morfológicas del material carbonoso. Por lo tanto, la caracterización del hollín formado en los procesos de combustión es de gran interés, ya que cuanto más reactivo sea el hollín, la velocidad de su consumo será mayor y, por lo tanto, se emitirá una menor cantidad de partículas al medio ambiente, haciendo de este modo menos necesario el empleo de DPF (Raj y cols., 2013). Los avances en técnicas analíticas e instrumentación, especialmente en la última década, han permitido alcanzar un mayor y más detallado conocimiento en la comprensión de las propiedades físico-químicas de los hollines y, por lo tanto, en su reactividad con gases (Liati y cols., 2013).

El hollín está compuesto principalmente por carbono (por encima del ~70 % en peso), así como por menores cantidades de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre (Clague y cols., 1999; Chan y cols., 1999; Arenillas y cols., 2004; Atribak y cols., 2010; Liu y cols., 2010; Lapuerta y cols., 2012; Yehliu y cols., 2012). También puede contener cantidades más pequeñas de otros elementos como calcio, hierro, fósforo, etc., que pueden modificar la reactividad del material carbonoso.

La cuantificación de carbono e hidrógeno se suele realizar con un análisis elemental. Esta técnica se suele emplear para determinar la relación H/C, ya que cuanto mayor es esta relación, indica mayor contenido en hidrógeno y, por lo tanto, un mayor número de sitios activos de carbono con enlace C-H (sitios activos C-H) se encontrarán disponibles para la interacción con un gas reactante (Alfè y cols., 2009). Por lo tanto, cuanto mayor es el número de sitios activos, mayor suele ser la reactividad del sólido.

Respecto a la cantidad de oxígeno presente en el material carbonoso, una mayor reactividad del mismo se suele atribuir a una mayor concentración de oxígeno (Atribak y cols., 2010; Raj y cols., 2013). Sin embargo, Skokova y Radovic (1997), al trabajar con un sólido carbonoso de alquitrán y celulosa carbonizado a 1000 °C, observaron que cuanto menor es la cantidad de complejos estables oxigenados presente en el sólido (siendo que una medida adecuada de estos complejos se puede determinar a partir del contenido en oxígeno obtenido de un análisis elemental), la probabilidad de que durante su interacción con O₂ la superficie del sólido se cubra con complejos oxigenados reactivos es mayor, lo que conlleva a una mayor reactividad del material carbonoso con oxígeno.

Otro modo de determinar la presencia de oxígeno, en general no cuantitativa sino cualitativamente, es mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR, de sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared*). Ésta es una técnica muy útil a la hora de analizar la química local de los materiales carbonosos, ya que proporciona información acerca de las funcionalidades químicas en la superficie de la muestra (Arnal y cols., 2013), en este caso, del hollín. Por ejemplo, mediante un espectro IR se puede evaluar de manera cualitativa, y semicuantitativa en algunos casos, el contenido en hidrógeno procedente de compuestos aromáticos o alifáticos (Santamaria y cols., 2010), además de poder estudiar las especies adsorbidas en la superficie del hollín. El material carbonoso tiene un gran coeficiente de absorción de radiación infrarroja, por lo que si se utiliza el modo de transmitancia para adquirir los espectros, es necesaria la dilución de las muestras con KBr antes de la obtención del espectro. Dentro de la espectroscopia IR, el dispositivo de reflexión total atenuada o ATR (de sus siglas en inglés, *Attenuated Total Reflectance*), FTIR-ATR, permite el análisis de las muestras sin necesidad de preparación previa. Como ejemplo, en la Figura 2.2 se presenta el espectro adquirido de un hollín de llama de hexano, obtenido en la zona de formación (Velásquez y cols., 2013). En un espectro con material carbonoso se pueden observar diferentes bandas típicas correspondientes a diferentes enlaces entre átomos (C, H, O, N, etc.) con diferentes modos de vibración: de tensión y de flexión, en el plano o fuera del plano (más adelante, en el Capítulo 4, se explicarán con más detalle estos tipos de vibración).

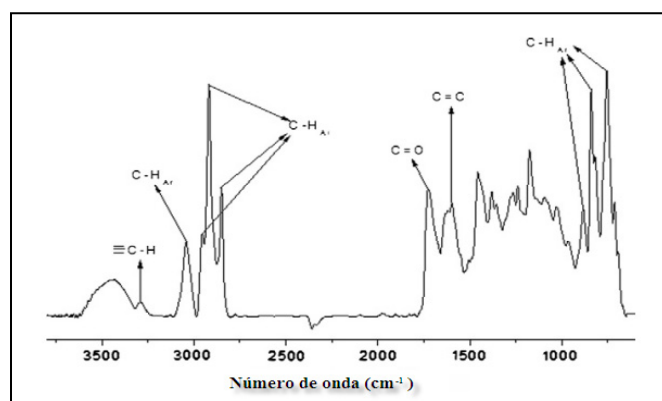


Figura 2.2. Espectro de FTIR de un hollín de llama de hexano tomado en la zona de formación (Velásquez y cols., 2013).

Con la técnica FTIR se puede determinar la naturaleza de los compuestos adsorbidos sobre la muestra sólida carbonosa, ya que si presenta bandas aproximadamente entre 2700-3100 cm^{-1} se puede determinar que esa muestra contiene cadenas alifáticas correspondientes a combustible quemado y/o aceite lubricante.

Uno de los métodos, entre otros, que se emplea para evaluar la cantidad de especies volátiles adsorbidas en la superficie de la muestra es el análisis termogravimétrico (TG) o TGA (de sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*). A modo de ejemplo, la Figura 2.3 muestra el diagrama TG en atmósfera inerte (en N₂) de varias muestras de hollines (Atribak y cols., 2010). Este análisis se ha realizado en modo dinámico-estático, ya que se ha programado una rampa de temperatura hasta llegar a la temperatura de operación deseada y ésta se ha mantenido durante un tiempo. Se pueden observar diferentes pérdidas de masa en función del tiempo y la temperatura. Hasta 100-200 °C, la pérdida se suele atribuir a la humedad de la muestra. Hasta 400 °C, las pérdidas de masa suelen estar relacionadas con la descomposición de compuestos oxigenados inestables, así como la desorción de hidrocarburos adsorbidos en la muestra, también llamados fracción orgánica soluble o SOF (de sus siglas en inglés, *Soluble Organic Fraction*). De 400 hasta 1000 °C, la pérdida de masa se debe a compuestos oxigenados más estables (Paredes y cols., 2009).

El análisis termogravimétrico también puede realizarse en atmósfera oxidativa (con aire, vapor de agua, etc.) (Lizzio y cols., 1988; Stratakis y Stamatelos, 2003; Rodríguez-Fernández y cols., 2011; Pahalagedara y cols., 2012; Fan y cols., 2013). La única diferencia que se puede observar con el de atmósfera inerte, es que utilizando una atmósfera oxidativa, a partir de aproximadamente 350 °C, se observaría una pérdida de masa atribuible a la oxidación del núcleo carbonoso.

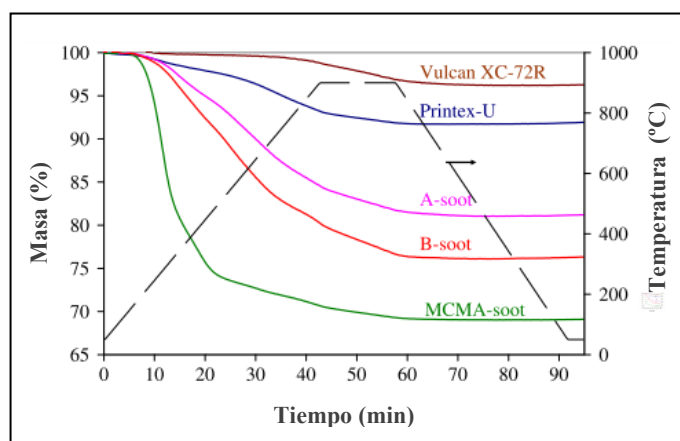


Figura 2.3. Diagrama TG con diferentes muestras de hollines en atmósfera inerte en función del tiempo y de la temperatura (Atribak y cols., 2010).

Para poder distinguir si el pico entre 150-400 °C corresponde a cadenas alifáticas y/o compuestos aromáticos, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), existen varios métodos como la cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas o GC-MS (de sus siglas en inglés, *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*), y las espectroscopias UV-visible y de fluorescencia. Para poder aplicar estos métodos es

necesario extraer los compuestos solubles adsorbidos en la muestra, ya que ésta debe estar en fase líquida.

La técnica GC-MS es capaz de separar e identificar especies moleculares en una mezcla y, si se calibra adecuadamente, permite la cuantificación de las especies. Para emplear esta técnica es imprescindible la extracción de la fracción orgánica adsorbida en el sólido, SOF, por lo que se necesita un buen disolvente para la misma y que éste sea adecuado para el equipo. La cromatografía de gases permite separar de manera óptima las especies moleculares, mientras que la espectrometría de masas es capaz de identificar dichas especies con un alto grado de certeza. Se trata de una técnica muy potente ya que distingue entre moléculas individuales (como naftaleno, fenantreno, etc.) y estas mismas moléculas con radicales (como 1,2-dimetilnaftaleno, 2,9-dimetilfenantreno, etc.). Sin embargo, existen estructuras de masas moleculares muy elevadas, >400 u (Apicella y cols., 2003), como PAH muy pesados e incluso la propia matriz aromática del material carbonoso, que son indetectables por GC (Tregrossi y cols., 1997; Apicella y cols., 2004), pero detectables para otras técnicas como la espectroscopia UV-visible.

La espectroscopia UV-visible mide la absorción de radiación en la región del ultravioleta y visible, y es capaz de dar información acerca de las fracciones aromáticas presentes en los materiales carbonosos. Dependiendo de la intensidad de absorción, del ancho de banda, de la posición (longitud de onda) en la que absorbe la muestra, el sólido dispondrá de unos compuestos adsorbidos u otros. Por ejemplo, si un material carbonoso exhibe un espectro UV-visible con muchos picos en el intervalo de longitudes de onda de 250-350 nm, significa que dispone de PAH ligeros, con estructuras formadas por menos de 24 carbonos (Clar, 1974; Silverstein y cols., 1981). Sin embargo, si la muestra presenta PAH más pesados, con más de 24 carbonos en su estructura, el espectro UV-visible se verá desplazado hacia la zona del visible como consecuencia de una mayor conjugación de electrones π en el sistema (Silverstein y cols., 1981; Fetzer, 2000). Por ejemplo, en la Figura 2.4 (Alfè y cols., 2008), la especie “a” se corresponde con el espectro UV-visible de una muestra con estructura típica de PAH ligeros ($C < 24$) como el fluoranteno y pireno (Clar, 1974), mientras que la especie “A” se ha desplazado hacia el visible con un pico ancho alrededor de 400 nm típico de PAH pesados ($C > 24$) (Fetzer, 2000). Los espectros UV-visible de las especies “b” y “B” son muy similares entre ellos, exhibiendo una forma ancha típica de materiales grafiticos/poliméricos (Apicella y cols., 2004).

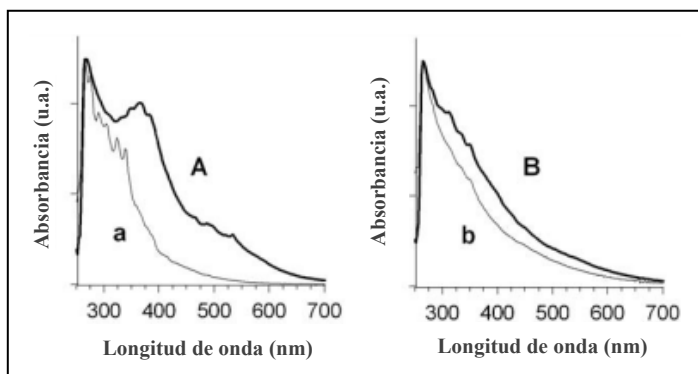


Figura 2.4. Espectros UV-visible de hollines de llama de etileno (Alfè y cols., 2008).

La espectroscopia de fluorescencia es más específica y más selectiva que la espectroscopia de absorción, aunque es algo más compleja. Se basa en la liberación, en forma de un fotón, de la energía absorbida (Berlman, 1971). En un espectro de fluorescencia se representa la intensidad de la radiación de fluorescencia emitida en función de la longitud de onda de excitación o emisión (los más usuales son los espectros de emisión). En la Figura 2.5 se muestra el espectro de fluorescencia de las especies mostradas en la Figura 2.4. De acuerdo con lo observado en espectroscopia UV-visible, las especies “a” y “A” muestran la estructura típica de PAH ligeros y pesados, respectivamente. Por otro lado, la ausencia de este tipo de estructura es un hecho indicativo de especies aromáticas poliméricas (Alfè y cols., 2008).

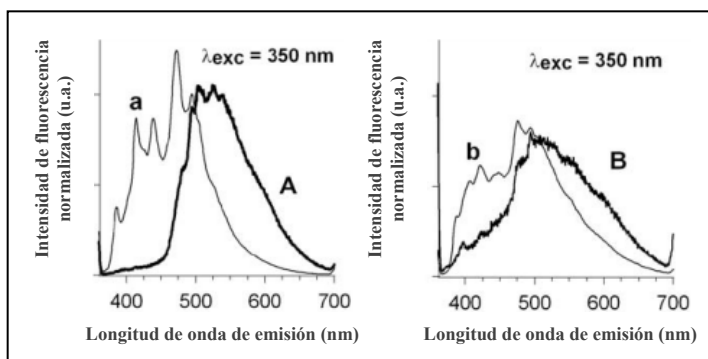


Figura 2.5. Espectros de fluorescencia de hollines de llama de etileno (Alfè y cols., 2008).

La fluorescencia simultánea (un tipo de espectroscopia de fluorescencia) posee la ventaja de proporcionar espectros con picos más afilados que los espectros convencionales de emisión. Además, cada pico se puede asociar a un componente o a una clase de componentes en la mezcla (Vo-Dinh, 1978). A modo de ejemplo, en la Figura 2.6 se muestra el espectro de fluorescencia de emisión (arriba) y el simultáneo (abajo). Comparando estos espectros, se puede comprobar que mientras con la fluorescencia convencional el análisis no es ni simple ni directo, con la fluorescencia simultánea los picos están muy bien resueltos y pueden correlacionarse directamente con cada componente de la mezcla. Sin embargo, la fluorescencia únicamente se observa si el

mecanismo de emisión es más eficiente que el mecanismo de relajación o que la combinación de conversión interna y relajación vibracional (Berlman, 1971), por lo que esta técnica no siempre se va a poder utilizar.

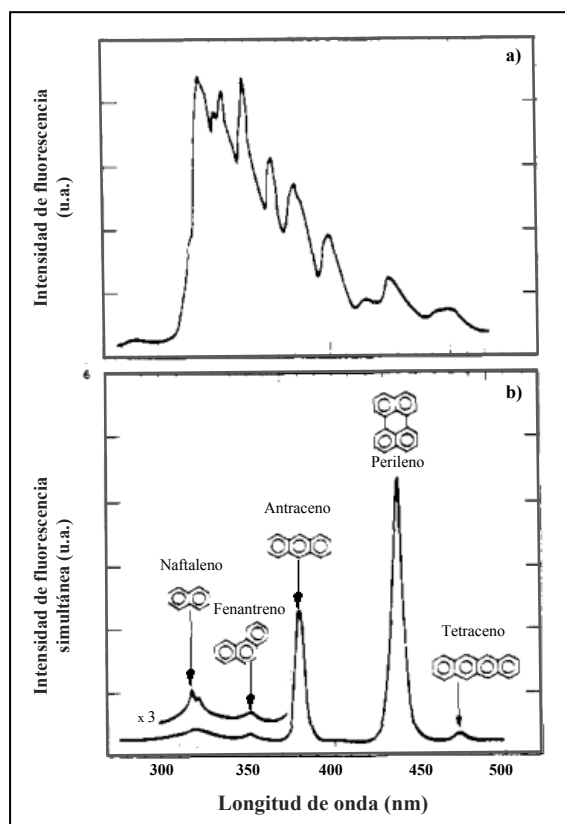


Figura 2.6. a) Espectro de fluorescencia convencional de una mezcla de naftaleno, fenantreno, antraceno, perileno y tetraceno. b) Espectro de fluorescencia simultánea de la misma mezcla (Vo-Dinh, 1978).

Para el estudio de la distribución de masas moleculares, la Cromatografía de Exclusión por Tamaños o SEC (de sus siglas en inglés, *Size Exclusion Chromatography*) es una técnica muy útil para la determinación de masas moleculares en un intervalo muy amplio (Apicella y cols., 2003; Alfè y cols., 2007). Esta técnica permite evaluar la distribución de masas moleculares de hollín y del extracto del hollín (la SOF), ya que es capaz de separar masas en el intervalo de $200\text{-}10^5$ u (fuera del intervalo del GC-MS). Esto es posible gracias a la calibración de la columna, elaborada mediante el análisis de estándares con masas conocidas, Figura 2.7. Dependiendo del tiempo de retención al que salgan las especies moleculares de la columna cromatográfica SEC, les corresponderá una masa molecular u otra.

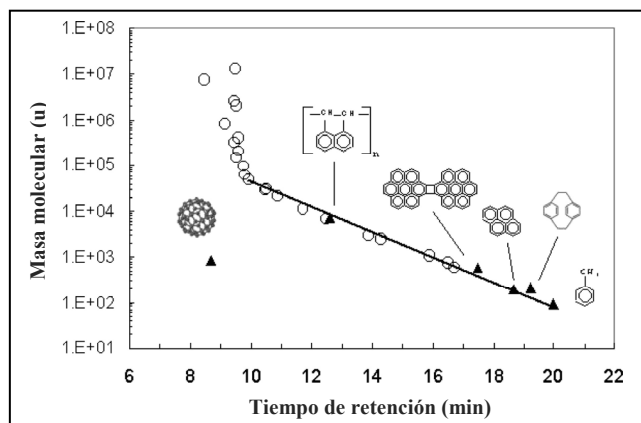


Figura 2.7. Curva de calibración SEC con varios estándares (Alfè y cols., 2007).

A modo de ejemplo, en la Figura 2.8a se puede observar el cromatograma obtenido después de haber aplicado la curva de calibración (Alfè y cols., 2007). Se aprecian dos picos, el primero de 100-400 u, que pueden ser PAH detectables por GC-MS, y el segundo de 400-3000 u (con un máximo en torno a los 600 u), indetectables para el GC-MS, pero detectables para las técnicas SEC y espectroscopia UV-visible (Apicella y cols., 2003). Por ello, se suele acoplar un espectrómetro UV-visible después del SEC (adquiriendo los espectros *on-line*), lo que permite analizar la naturaleza de las especies moleculares según van saliendo de la columna SEC. La separación entre ambos picos (Figura 2.8a) puede deberse a la diferencia en la estructura de las especies presentes en el extracto del hollín (plana a curva), lo que causaría que estas especies se comportaran como si fueran ligeramente mayores que sus masas moleculares reales (Apicella y cols., 2007). En la Figura 2.8b se aprecian los espectros obtenidos de los Picos 1 y 2. El primer pico se caracteriza por un espectro con la forma típica correspondiente a PAH ligeros. Mientras que el segundo, debido a que no presenta la forma típica de PAH ligeros, así como su mayor absorción en el visible, corresponde a estructuras con una mayor masa molecular relacionadas con estructuras aromáticas más grandes.

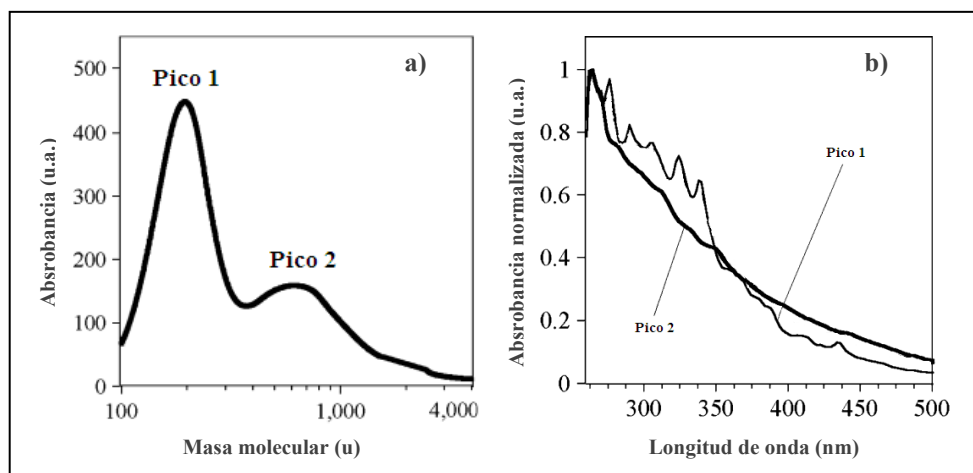


Figura 2.8. a) Cromatograma SEC de un extracto de hollín; b) Espectros de absorción UV-visible (Apicella y cols., 2007).

Como se ha mencionado anteriormente, además de los elementos principales, pueden existir otros capaces de alterar la reactividad de los materiales carbonosos como hierro, fósforo, potasio, sodio, etc. Por ejemplo, el sodio y potasio tienen efecto catalítico en la descomposición térmica de estos materiales hasta 900 °C (Saddawi y cols., 2012), y según Wang y cols. (2011) el potasio es el mejor catalizador para la oxidación de hollín porque aumenta el número de sitios activos y disminuye la energía de activación del proceso. El Fe_2O_3 favorece la oxidación del hollín, además de mejorar la reducción de NO en el sistema hollín- O_2 -NO y reducir la energía de activación del sistema (Reichert y cols., 2008). Asimismo, la presencia de magnesio, cobre, cromo, potasio y níquel en un hollín de biodiésel hace que sea más reactivo que el hollín de diésel convencional, ya que estos elementos actúan como catalizadores de oxidación (López-Suárez y cols., 2011). Por lo tanto, es muy interesante conocer la posible presencia de estos elementos en los sólidos carbonosos. La Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS, de sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) distingue elementos traza y los cuantifica, por lo que se trata de una herramienta potente y sensible (Garbarino y Taylor, 1996; Liang y cols., 2000).

Además de la composición elemental del material carbonoso, su morfología y estructura interna pueden ser determinantes a la hora de interactuar con gases presentes en la cámara de combustión. Con la Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (de sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) es posible extraer información acerca de la morfología y topografía de la superficie de un sólido carbonoso (Goodhew y cols., 2001; Yin y cols., 2013). Más recientemente, se ha desarrollado un tipo de SEM con mejor resolución espacial, el SEM de Emisión de Campo o FESEM (de sus siglas en inglés, *Field Emission SEM*), Figura 2.9 (Huggett y Shaw, 1997; Yin y cols., 2013). Ambas técnicas son herramientas muy útiles para evaluar los cambios producidos en la estructura y textura, por ejemplo, cuando un material ha sido sometido a diferentes tratamientos térmicos los cuales pueden afectar su reactividad (Lu y cols., 2002; Cetin y cols., 2004; Shim y cols., 2004; Biagini y cols., 2005; Guerrero y cols., 2008a).

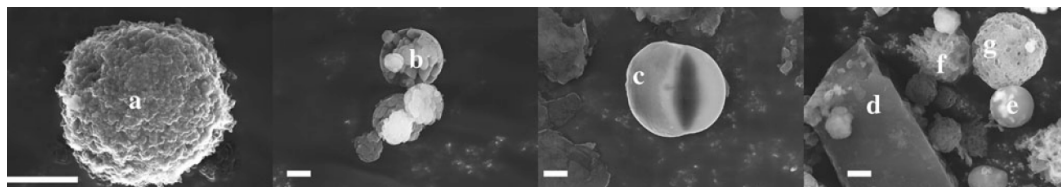


Figura 2.9. Imágenes de FESEM. Morfología de diferentes partículas. a) Clústers compactos de agregados de hollín que consisten en partículas esféricas ultra finas. b) Carbono orgánico de diferentes formas con muchos canales y huecos en sus superficies. c) Bola de alquitrán. d) Carbono de forma irregular. e) Partículas de Ti. f) Clúster de cristales de $\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3$. g) Carbono orgánico. Escala de 0,5 μm (Yin y cols., 2013).

La Microscopía Electrónica de Transmisión o TEM (de sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*) es otro tipo de microscopía que ha contribuido de manera muy eficaz a la hora de analizar la nanoestructura de una muestra carbonosa, y permite visualizar la organización espacial de las diferentes capas poliaromáticas de las que está compuesta la partícula de hollín. Dependiendo de la disposición espacial de estas capas, las propiedades características del sólido, como la superficie específica, parámetros ópticos, tortuosidad, reactividad, etc., serán diferentes (Oberlin y Thrower, 1989; Ishiguro y cols., 1997; Rouzaud y Clinard, 2002; Vander Wal y Tomasek, 2003). Uno de los principales conceptos que han surgido a partir de la caracterización estructural de los materiales carbonosos con esta técnica ha sido la de Unidad Básica Estructural o BSU (de sus siglas en inglés, *Basic Structural Unit*). En un principio, la BSU fue definida como una apilación de 2-3 capas poliaromáticas (similar al coroneno) y considerada como los elementos fundamentales constituyentes de los materiales carbonosos (Oberlin y Thrower, 1989). Posteriormente, Rouzaud y Clinard (2002) mediante un TEM de Alta Resolución o HRTEM (de sus siglas en inglés, *High Resolution TEM*), redefinieron el modelo clásico estructural de las BSU ya que pudieron observar que se trataban de estructuras mucho más complejas que las estructuras apiladas tipo coroneno. Estas nuevas BSU o cristalitas (Lu y cols., 2001), pueden estar orientadas aleatoriamente o de manera ordenada, por lo que la estructura de los materiales carbonosos puede variar, respectivamente, desde amorfa hasta cristalina (esta última en forma de grafito o diamante). A partir de la imagen que se obtiene se puede procesar de manera informática (*skeletonize*) para determinar algunos parámetros característicos como la altura de la cristalita (L_c), su diámetro/anchura (L_a), así como el espacio existente entre dos láminas (d), Figura 2.10a. Además, con esta técnica se puede determinar el tamaño de partícula primaria del sólido, Figuras 2.10b y 2.10c.

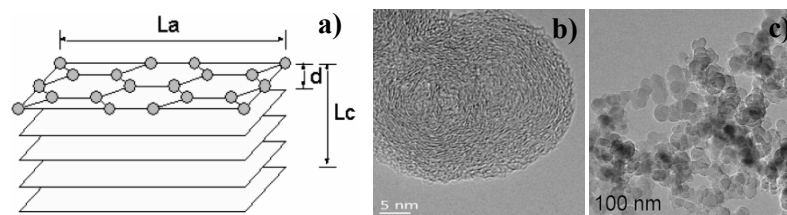


Figura 2.10. a) Estructura de una cristalita de un material carbonoso (Park y Seo, 2007). b) Imagen HRTEM y c) TEM de un hollín obtenido en un DPF de banco de motor (Vander Wal y cols., 2007).

Las muestras más ordenadas se pueden analizar mediante Difracción de Rayos X o XRD (de sus siglas en inglés, *X-Ray Diffraction*). Esta técnica proporciona información acerca de la estructura cristalina de la muestra. También se pueden calcular los parámetros L_c , L_a y/o d a partir de los picos (002) para L_c y d , y (10) para L_a , Figura 2.11 (Cuesta y cols., 1998; Hussain y cols., 2000; Darmstadt y Roy, 2003; Iwashita y cols.,

2004; Park y Seo, 2007; Seong y Boehman, 2010). Cuanto más cristalina sea la estructura de la muestra (como el grafito), más estrechos serán los picos que conforman el difractograma y menor será el desplazamiento de la línea base, Figura 2.12.

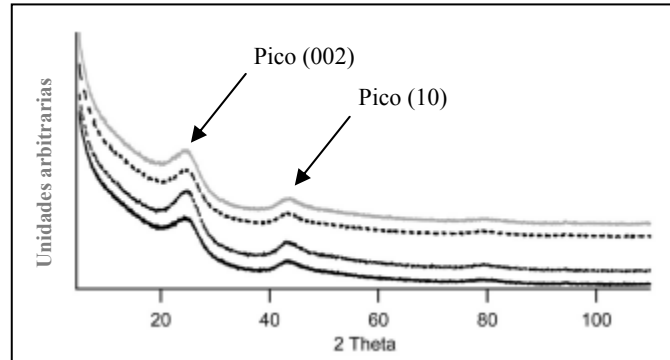


Figura 2.11. Difractograma de diferentes hollines de diésel (Seong y Boehman, 2010).

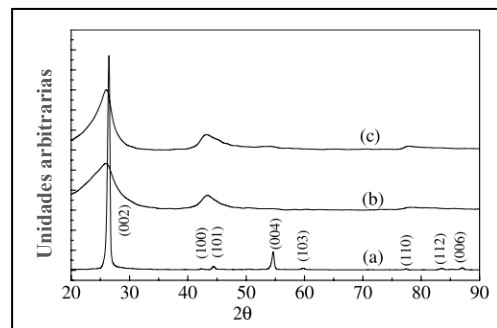


Figura 2.12. Difractogramas de polvo de grafito (Li y cols., 2007). a) Original. b) Molido durante 20 horas. c) Molido durante 20 horas y tratado térmicamente en atmósfera inerte a 1700 °C durante 9 horas.

En el caso de que la muestra no sea muy cristalina, se pueden analizar los defectos estructurales con la espectroscopia Raman, dando una idea del orden/desorden estructural del material carbonoso (Lapuerta y cols., 2005). Esta técnica proporciona información acerca de todos los tipos de estructuras presentes en la muestra, desde cristalina hasta amorfa. En el espectro Raman se representa la intensidad (u.a.) en función del desplazamiento del número de onda (cm^{-1}). Los datos más interesantes para materiales carbonosos se obtienen al intervalo de $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, denominado de primer orden (Jawhari y cols., 1995; Beyssac y cols., 2003), mientras que la región de segundo orden corresponde al intervalo de $2200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (Knight y White, 1989; Beyssac y cols., 2003), Figura 2.13a. El espectro Raman típico de un material carbonoso con algo de desorden presenta dos bandas prominentes a *ca.* 1350 cm^{-1} (pico D: enlaces de carbono sp^2 aromáticos, si presentan algún desorden, así como enlaces sp^3) y a *ca.* 1580 cm^{-1} (pico G: enlaces de carbono sp^2 alifáticos y aromáticos) (Ferrari y Robertson, 2000; Robertson, 2002), Figura 2.13b. Cuanto más desordenado es el material carbonoso, la separación entre ambos picos va disminuyendo y estos se van solapando.

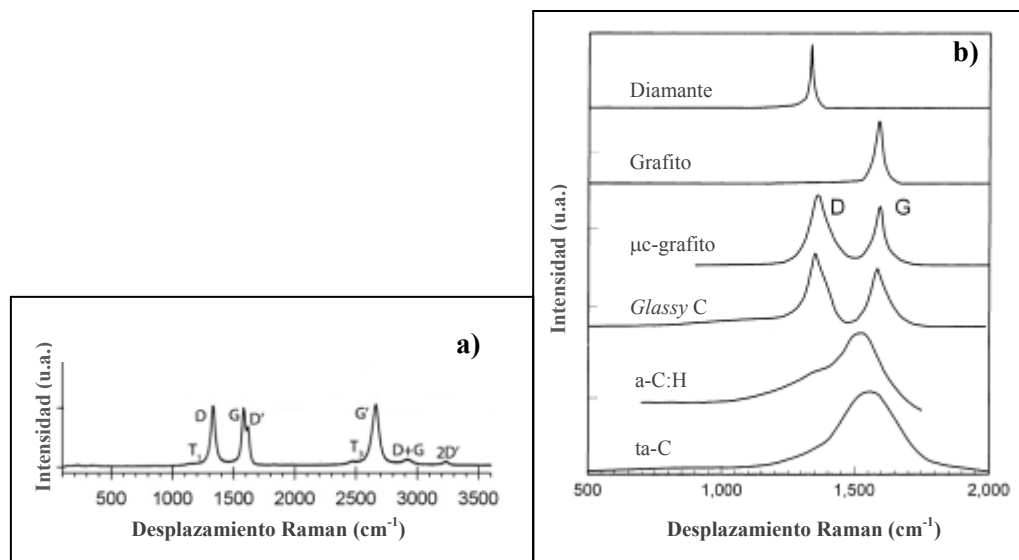


Figura 2.13. a) Espectro Raman de un nanotubo de carbono multipared (regiones de primer y segundo orden) (Vollebregt y cols., 2012). b) Espectros Raman de diferentes tipos de materiales carbonosos. *μC-grafito*: grafito microcristalino; *Glassy C*: carbono vítreo; *a-C:H*: materiales carbonosos amorfos hidrogenados; *ta-C*: materiales carbonosos amorfos tetraédricos (Robertson, 2002).

A partir del espectro Raman y mediante operaciones matemáticas (proceso denominado “deconvolución”), se pueden obtener unos parámetros espectroscópicos o estructurales que son muy útiles a la hora de determinar el grado de orden o desorden de la muestra y comparar los resultados obtenidos entre diferentes muestras. Estos parámetros son los siguientes: posición del pico, anchura de banda o FWHM (de sus siglas en inglés, *Full Width at Half Maximum*), área e intensidad de los diferentes picos (Jawhari y cols., 1995; Haghseresht y cols., 1999; Shimodaira y cols., 2001; Beyssac y cols., 2003; Kameya y Hanamura, 2011; Lapuerta y cols., 2012; Vollebregt y cols., 2012). El hecho de ser capaz de determinar qué material es más desordenado puede permitir distinguir qué material puede ser más reactivo.

Otra propiedad de un sólido carbonoso, que suele considerarse muy importante porque puede afectar de manera muy significativa la reactividad del sólido y a su comportamiento en la combustión, es la superficie específica (Chan y cols., 1999; Sharma y cols., 2004). Pahalagedara y cols. (2012) estudiaron la influencia de la superficie específica en la oxidación, tanto de negro de humo como de hollines de diésel, proponiendo una correlación entre la actividad a la oxidación y la superficie específica ya que, en su opinión, la quimisorción del oxidante en los sitios superficiales activos, y la consecuente formación de complejos oxigenados, depende en gran medida de la superficie específica. En la interacción de un material carbonoso con NO también se considera este parámetro muy importante (Illán-Gómez y cols., 1993; Guo y Hecker, 1999; Li y cols., 1999; Guerrero y cols., 2011). Sin embargo, aunque dos materiales carbonosos presenten una misma superficie específica, la estructura de los poros puede

ser determinante. Por ejemplo, en la Figura 2.14 se muestran dos *chars* de carbón con porosidades y superficies específicas similares, pero con grandes diferencias en las propiedades de difusión y reacción (He y cols., 2011).

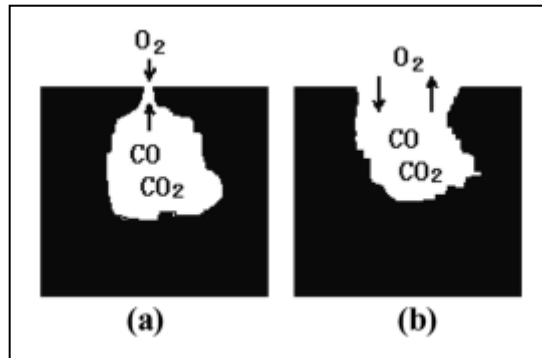


Figura 2.14. Difusión de gases en dos poros con porosidades y áreas específicas similares (He y cols., 2011).

Por esta razón, He y cols. (2011) indicaron que cuando el tamaño de partícula es muy pequeño (alrededor de 43 nm) y, por lo tanto, el tamaño de los poros, el efecto de los mismos puede ser despreciado. Además, Aarna y Suuberg (1999a) observaron que los microporos apenas participaban en la interacción C-O₂.

En este contexto, el conocimiento de las características físico-químicas del material carbonoso con el que se trabaja es muy importante, ya que puede permitir intuir cómo se va comportar e interactuar con los diferentes gases presentes en el proceso.

2.3. Interacción de sólidos carbonosos con O₂

En esta sección se recogen los aspectos fundamentales de las reacciones heterogéneas de diferentes tipos de sólidos carbonosos con oxígeno.

El proceso de oxidación de materiales carbonosos ha sido objeto de muchas investigaciones debido a su gran importancia en el desarrollo, modelado y optimización de los sistemas de combustión y gasificación (Wheeler, 1918; Parr y Milner, 1925; Schmidt y cols., 1936; Fuchs y cols., 1943; Park y Appleton, 1973; Otto y cols., 1981; Yang y Wong, 1981; Cavaliere y cols., 1995; Skokova y Radovic, 1997; Aarna y Suuberg, 1999a; Oi-Uchisawa y cols., 2001; Stanmore y cols., 2001; Yezerets y cols., 2002; Song y cols., 2006; Yang y cols., 2010; Raj y cols., 2012; Fernandes y cols., 2013; Yehliu y cols., 2013). Sin embargo, los estudios de la interacción de hollín de diésel o sustituto de hollín de diésel con oxígeno a elevadas temperaturas son escasos (Raj y cols.,

2012), ya que la mayoría de los estudios realizados son a bajas temperaturas (Ahlström y Odenbrand, 1989; Song y cols., 2006; Yang y cols., 2010; Yehliu y cols., 2012).

2.3.1. Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con O₂

A pesar de existir un gran número de investigaciones sobre la interacción de materiales carbonosos con oxígeno, el mecanismo por el que transcurre el proceso sigue siendo objeto de estudio, ya que para su total conocimiento es necesario considerar múltiples factores, tales como: desarrollo de la estructura porosa (si la hubiera), disponibilidad de superficie activa para la reacción, tamaño de partícula, morfología del sólido, grado de organización de la partícula, composición elemental, formación de complejos oxigenados, actividad catalítica de los posibles componentes minerales, temperatura, presión, etc. (Phillips y cols., 1969; Radovic y cols., 1995; Skokova y Radovic, 1995; Stanmore y cols., 2001; Song y cols., 2006; Xi y Zhong, 2006; Vander Wal y cols., 2007; Song y cols., 2011; Pahalagedara y cols., 2012; Yehliu y cols., 2012). Dada la escasa bibliografía existente sobre el proceso de oxidación de hollín (Carlsson, 2012), en este apartado se van a presentar distintos mecanismos encontrados para la interacción de diferentes materiales carbonosos con oxígeno.

No obstante, los diferentes estudios realizados con diferentes materiales carbonosos sobre el mecanismo de oxidación han permitido establecer algunos aspectos fundamentales para cualquier tipo de oxidación:

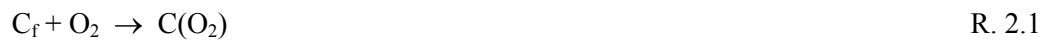
- La formación de un complejo intermedio como etapa previa a la formación de los productos principales gaseosos, CO y CO₂, tras la adsorción de moléculas de oxígeno en sitios activos de carbono.
- Estos sitios de carbono, en los que se adsorbe el oxígeno y se forman los complejos oxigenados, presentan diferentes estabilidades y reactividades.
- Los complejos oxigenados superficiales formados pueden migrar y/o interaccionar entre ellos.
- Los complejos superficiales pueden interaccionar de manera directa con la molécula de oxígeno.

Hoy en día, está aceptado el hecho de que tanto el CO como el CO₂ son productos principales de la interacción de carbono con oxígeno. Rhead y Wheeler (1913) fueron los primeros en sugerirlo y Hart y cols. (1967) en demostrarlo. Sin embargo, en un principio

hubo controversia sobre si tanto el CO como el CO₂ eran productos principales. Phillips y cols. (1969) indicaron que algunos autores afirmaban que el CO₂ era el único producto primario y que el CO provenía de la reducción del CO₂ por la superficie carbonosa. Mientras que otros consideraban que el CO era el producto primario y el CO₂ procedía de la oxidación de CO por el O₂ en la fase gas. Asimismo, en la actualidad, es muy conocida la importancia de los complejos oxigenados superficiales en el proceso de oxidación, siendo Walker Jr y sus colaboradores algunos de los primeros en reconocer su alcance y estudiarlos (Laine y cols., 1963; Hart y cols., 1967; Walker Jr y cols., 1967). Por este motivo, Phillips y cols. (1969) llegaron a indicar que durante el proceso de oxidación de materiales carbonosos existen tres productos: CO, CO₂ y complejos superficiales.

La reacción de oxígeno con carbono puede involucrar la adsorción disociativa de oxígeno en la superficie del material carbonoso en forma de complejos superficiales carbono-oxígeno y la consiguiente desorción de estos complejos en forma de CO o, mediante pasos más complejos, en forma de CO₂. La etapa de la quimisorción del oxígeno es, aparentemente, irreversible, por lo que involucra la rotura de uno o más enlaces carbono-carbono en el sólido y la formación de CO_x (Lee, 1996).

Según Ahmed y Back (1985), el proceso de oxidación de un carbono pirolítico, entre 500-900 °C, tiene lugar mediante una serie de reacciones (Reacciones 2.1-2.6), las cuales describen las características más significativas del proceso de oxidación:



donde C_f se refiere a un átomo/sitio de carbono libre en los extremos de la lámina de grafeno (un sitio libre), C(O₂) indica la adsorción de una molécula de oxígeno antes de que se forme el complejo, y (CO)_c es el complejo estable oxigenado. Ahmed y Back (1985) incluyeron los sitios libres en la superficie de carbono en la estequiometría de la reacción, asumiendo que la formación de CO o de CO₂ no incrementaba ni disminuía el número de sitios libres. Además, indicaron que la formación tanto de CO como de CO₂ era secundaria con respecto a la generación de complejos y que tras la producción de cada molécula producto, CO o CO₂, se regeneraba un sitio libre y, a continuación, se formaba otro complejo oxigenado. Por lo tanto, una pequeña concentración de complejos podría conllevar la formación de una gran cantidad de CO y CO₂.

Cuando la concentración de oxígeno es baja, las Reacciones 2.4-2.6 (formación de CO_2) no son tan importantes como las de desorción (formación de CO). Asimismo, Walker Jr y cols. (1967) expusieron que a elevadas temperaturas la formación de CO era mayoritaria, mientras que a bajas temperaturas, el CO_2 era el principal producto.

Skokova y Radovic (1995) estudiaron en detalle la influencia de la estructura del carbono, así como la química de su superficie sobre la distribución de CO y CO_2 . Para ello trabajaron con celulosa y alquitrán de petróleo y los carbonizaron a 1000 y 2500 °C, analizando su grado de cristalinidad por medio de XRD y midiendo áreas superficiales reactivas. Propusieron un mecanismo en el que tuvieron en cuenta los carbonos situados en los extremos de la lámina gráfica (*edge carbon* o carbonos en los bordes) y los colocados dentro de la propia lámina (*basal carbon* o carbonos basales), Figura 2.15a. Los *edge carbons* pueden ser de dos tipos: *zig-zag* o *armchair*, Figuras 2.15b y 2.15c.

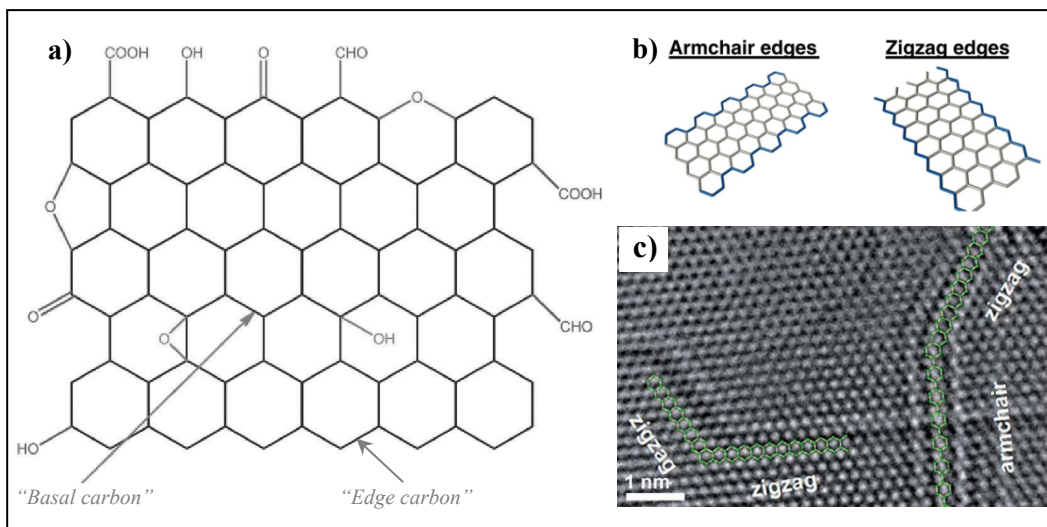


Figura 2.15. a) Diagrama esquemático de una lámina de grafeno (Wang y cols., 2013). b) Tipos de *edge carbons*: *armchair* y *zig-zag* (Dresselhaus, 2012). c) Imagen de HRTEM en la que se observan *edge carbons* en forma de *armchair* y *zig-zag* (Jia y cols., 2011).

El mecanismo propuesto es el siguiente (Reacciones 2.7-2.10):



asumiendo que el O_2 se adsorbe de manera dissociativa en sitios adyacentes de C_e , *edge carbons*, y C_b , *basal carbons*, Reacción 2.7b. $\text{C}_e(\text{O})$ es un complejo superficial oxigenado

situado en el borde del plano, y $C_b(O)$ es un complejo superficial oxigenado móvil situado en el plano basal. Los subíndices 1 y 2 indican diferentes átomos de carbonos dentro del mismo tipo de carbono.

Las Reacciones 2.8a y 2.8b representan la difusión del átomo de oxígeno por la superficie de la lámina gráfica (primero el oxígeno se adsorbe en el borde del plano, C_e , y luego se extiende sobre el plano basal por difusión superficial, C_b), y son las que controlan la generación de CO, Reacción 2.9, y la formación de CO_2 , Reacción 2.10. Walker Jr y cols. (1967) ya establecieron que la reacción más probable para la formación de CO_2 era la interacción entre complejos intermediarios oxigenados adyacentes formados durante la reacción (Reacción 2.11):



La Reacción 2.11 es similar a la Reacción 2.10. La única diferencia se encuentra en que la Reacción 2.11 no se indica el tipo de carbono (*edge carbon* o *basal carbon*).

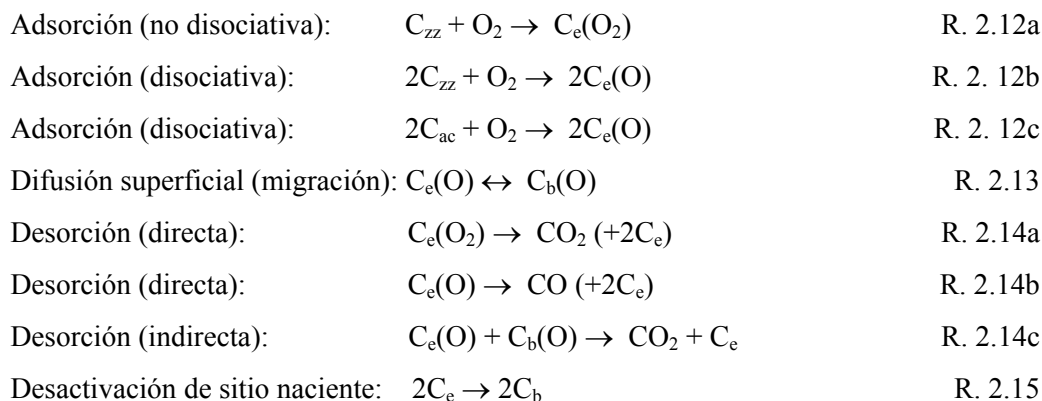
La relación CO/CO_2 (en volumen) queda definida según la Ecuación 2.1, en la que se muestra que esta relación es inversamente proporcional a la superficie cubierta con complejos oxigenados estables en el plano basal (Skokova y Radovic, 1995). Asimismo, muestra que, al incrementar la temperatura, la relación CO/CO_2 aumenta, ya que la concentración de complejos oxigenados disminuye y la relación k_9/k_{10} aumenta, siendo k_9 y k_{10} las constantes cinéticas directas de las Reacciones 2.9 y 2.10, respectivamente.

$$\frac{CO}{CO_2} = \frac{k_9}{k_{10} [C_b O]} \quad Ec. 2.1$$

A pesar de todos los estudios realizados hasta la fecha, no existe ningún mecanismo que proporcione una ecuación que sea fiable para obtener valores de la relación CO/CO_2 y que sea independiente de las condiciones de la reacción, así como del tipo de material carbonoso empleado (es decir, por ejemplo, tamaño y grado de ordenamiento de sus capas de grafeno).

Recientemente, Radovic (2009) ha propuesto un mecanismo que especifica la naturaleza de los átomos responsables para la adsorción y reacción del oxígeno molecular en la superficie de los carbonos con hibridación sp^2 , tanto los de estructura curvada como plana. Indica que este mecanismo es aplicable para todo tipo de materiales carbonosos con hibridación sp^2 : grafito, nanotubos, carbonos pirolíticos, *chars*, hollines, coques, carbonos activados e incluso, quizás, fullerenos. La característica más significativa de este mecanismo es la descripción de los diferentes roles de los distintos tipos de sitios presentes en el grafeno, así como la interconversión entre “espectadores”, $C_b(O)$

(complejos superficiales estables y temporales) e intermediarios reactivos, $C_e(O)$. Los sitios C_{zz} y C_{ac} son *edge carbons* del tipo *zig-zag* y *armchair*, respectivamente, y C_b es un sitio de *basal carbon* dentro de la lámina de grafeno. El mecanismo engloba las Reacciones 2.12-2.15, y es una mejora del anterior propuesto por Skokova y Radovic (1995):



Este mecanismo consta de una primera etapa de adsorción no disociativa (donde la molécula de oxígeno sin disociar queda adsorbida sobre un *edge carbon* $C_e(O_2)$, Reacción 2.12a) y dos etapas disociativas (Reacciones 2.12b y 2.12c) de las moléculas de oxígeno en sitios libres de carbono en la superficie del material. La Reacción 2.13 representa la migración de los complejos oxigenados. Las Reacciones 2.14 definen los procesos de desorción, tanto directos (Reacciones 2.14a y 2.14b) como indirectos (Reacción 2.14c). Por último, se produce la desactivación de los sitios o NSD (de sus siglas en inglés, *Nascent Site Deactivation*), Reacción 2.15.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.16 se presenta el camino de una molécula aromática para la formación directa de CO_2 (Radovic, 2009), Reacciones 2.12a, 2.14a y 2.15.

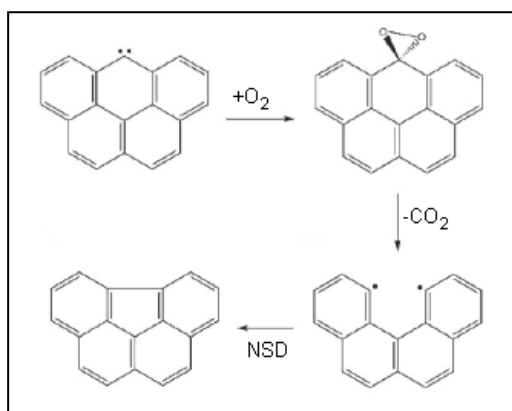


Figura 2.16. Camino para la formación directa de CO_2 en un sitio de carbono tipo *zig-zag* (Radovic, 2009).

La naturaleza y la variedad de sitios en los bordes (en los *edge carbon*) vienen determinadas durante el proceso de formación del material carbonoso. Según Radovic (2009) existen diferentes tipos de sitios. Los sitios “activos” son aquéllos en los que tiene lugar la quimisorción del gas reactante, mientras que, en un momento determinado durante la reacción, los sitios “reactivos” son aquéllos que participan directamente en la formación de productos; por ejemplo, los primeros son tanto “espectadores” como intermediarios, mientras que los segundos son los verdaderos intermediarios de la reacción. De modo general, se ha aceptado que los átomos de carbono en los bordes (*edge carbons*) son más reactivos que los situados dentro de la lámina de grafeno en el plano basal (*basal carbons*) (Vander Wal y Tomasek, 2003). Sin embargo, Radovic (2009) observó que los sitios en el plano basal no eran ni tan inertes ni tan reactivos como afirmaban otros autores. Su actividad se ve limitada a proporcionar un “depósito” de complejos superficiales carbono-oxígeno móviles no capaces de desorberse, pero que son muy importantes en la desorción final de CO₂ de los bordes de la lámina de grafeno.

En 2012, Carlsson modeló la oxidación de un hollín comercial, Printex-U, mediante varios esquemas de reacción detallados, así como modelos *lumped*. En el trabajo de Carlsson (2012) se presentaron 6 modelos diferentes, cada uno con diferentes reacciones, donde comparó los valores de CO y CO₂ obtenidos con cada modelo y los obtenidos experimentalmente (2 % vol. de O₂ en N₂, hasta 750 °C para los experimentos en TPD, *Temperature-Programmed Desorption*, y 580, 605 y 630 °C para los experimentos isotermos). Además, analizó la influencia de los resultados de modelado en función de la forma esférica o de disco de las partículas. Tras comparar los resultados con los datos correspondientes experimentales, Carlsson sugirió que los modelos presentados no podían explicar completamente los experimentos de oxidación a temperatura constante. Asimismo, el modelado del Printex-U resultó ser más adecuado cuando se establecía que su forma era esférica.

Aunque, para llegar a comprender el mecanismo de oxidación de un material carbonoso, es muy importante conocer los diferentes tipos de complejos superficiales oxigenados, así como su comportamiento (Haynes, 2001), generalmente, éste se suele simplificar a la hora de determinar la cinética del proceso. Uno de los mecanismos más empleados es uno de tres pasos, que involucra un único tipo de especies intermediarias, C(O), representando todo tipo de especies superficiales oxigenadas formadas durante la oxidación, y un único tipo de sitio en el átomo de carbono, C_f, para describir la química superficial del átomo de carbono (Skokova y Radovic, 1997; Di Blasi y cols., 1999):





La reacción de formación de CO_2 , Reacción 2.11 (Walker Jr y cols., 1967; Skokova y Radovic, 1997), es la que más controversia presenta, existiendo más opciones como la Reacción 2.18 (Hurt y Calo, 2001) o la Reacción 2.19 (Leistner y cols., 2011):



donde el símbolo * representa los “sitios vacíos” formados cuando un sitio de carbono reactivo se ha consumido.

El mecanismo se puede llegar a reducir hasta dos ecuaciones estequiométricas, Reacciones 2.20 y 2.21, donde no se involucran los complejos oxigenados de ningún tipo (Peterson, 1987; Zeng y Fu, 1996; Hayhurst y Parmar, 1998; He y cols., 2011):



2.3.2. Cinética de reacción

La velocidad de oxidación de las partículas de cualquier material carbonoso depende, principalmente, de la temperatura de operación, de la concentración de oxígeno a la entrada y de las propiedades físico-químicas del sólido con el que se está trabajando. Además, durante el proceso de oxidación, el sólido puede ir cambiando sus características (como, por ejemplo, aumento/disminución del número de sitios reactivos de carbono, defectos de la matriz carbonosa, desarrollo/eliminación de microporosidad, evolución del área superficial, cambios en las láminas de grafeno, etc.), variando así la reactividad del mismo (Hurt y Calo, 2001).

Existe un gran número de modelos para intentar predecir el comportamiento del sólido carbonoso durante el transcurso de su interacción con un gas. Principalmente, los modelos para reacciones heterogéneas se pueden englobar en dos grandes grupos, dependiendo del tipo de sólido del que se pretende describir su evolución: modelos para sólidos porosos y modelos para sólidos no porosos.

Cuando la porosidad del sólido es tan pequeña que el material es prácticamente impermeable al gas reactante, las reacciones se producen primero en la superficie exterior

de la partícula. Conforme va transcurriendo la reacción, la reacción se va desplazando, teniendo lugar en la interfase entre el sólido sin reaccionar y el material completamente convertido e inerte. A este sólido inerte se le denomina ceniza. Si la partícula no presenta una cantidad significativa de cenizas, la partícula irá disminuyendo de tamaño progresivamente, de modo que la densidad de la misma no variará. Éste es el Modelo de Núcleo Decreciente que, según la etapa controlante (difusión a través de la película, difusión a través de la ceniza o reacción química), se aplican unas ecuaciones cinéticas u otras (Wen, 1968; Levenspiel, 1999).

Cuando el sólido presenta suficiente porosidad como para que el fluido reactante pueda difundir en el interior del sólido, sólido poroso, los modelos de reacción que se utilizan se pueden clasificar según sus características, en dos tipos (Guerrero, 2007):

- Modelos microscópicos: Se basan en el desarrollo de un modelo de reacción para un poro, considerando su forma y la manera en que varía en el transcurso de la reacción. Estudian las propiedades físicas y su variación en un volumen microscópico del sólido y, posteriormente, lo extienden a toda la partícula, utilizando como condiciones límites parámetros observables: superficie específica, porosidad, radio inicial de poro, etc. Algunos de los modelos microscópicos de reacción para partículas porosas más representativos son: Modelo general de poro sencillo (modelo de Wheeler), modelo de Petersen, modelo de Hasimoto y Silvestone, y modelo de Simons. La descripción detallada de estos modelos se muestra en los estudios realizados por Szekely y cols. (1976) y Adánez (1982).
- Modelos macroscópicos: Utilizan las propiedades globales de la partícula reaccionante y no consideran, en detalle, la estructura del sólido. Estos modelos de reacción, que tienen en cuenta la conversión progresiva del sólido poroso, se pueden clasificar en diferentes tipos, según consideren o no la existencia de una capa de cenizas (Szekely y cols., 1976; Adánez, 1982): tipo I, tipo II, modelo de grano, modelo general de Wen y modelo homogéneo.

Para seleccionar un modelo de reacción adecuado es necesario considerar las características del sólido poroso. En general, para partículas porosas pequeñas, los modelos de reacción más adecuados son los modelos microscópicos, que consideran la variación de la superficie porosa durante el transcurso de la reacción, así como el modelo macroscópico homogéneo. Cuando se trabaja con partículas porosas de mayor tamaño, se

utilizan los modelos macroscópicos que consideran la existencia de una zona difusa de reacción (tipo I, tipo II, modelo de grano y modelo general de Wen).

Los modelos indicados se emplean para intentar describir la cinética de interacción de los sólidos carbonosos con el gas reactante. Recientemente, Chong y cols. (2013) han recopilado diferentes expresiones empleadas para describir la velocidad de oxidación de hollín de diésel a temperaturas de hasta 800 °C (Otto y cols., 1981; Neeft y cols., 1997; Stratakis y Stamatelos, 2003; Yezerets y cols., 2005; Messerer y cols., 2006; Darcy y cols., 2007; Kalogirou y cols., 2007; Rodríguez-Fernández y cols., 2011). Estos autores, junto con otros (Peterson, 1987; Gilot y cols., 1995; Marcuccilli y cols., 1995; Song y cols., 2007), también han obtenido diferentes valores de orden de reacción y energía de activación.

Los valores de orden de reacción, para la interacción de diferentes hollines de diésel con oxígeno, varían de 0,24 a 1, mientras que los valores de energía de activación varían de 130 a 207 kJ/mol. Las diferencias entre estos valores pueden ser debidas al tipo de reactor utilizado, condiciones de operación, método de análisis de datos experimentales, a las diferentes propiedades estructurales de los sólidos carbonosos (así aunque se trate de hollín de diésel, sus características físico-químicas pueden diferir mucho unas de otras), etc.

2.4. Interacción de sólidos carbonosos con NO

En este apartado se recogen los aspectos más significativos relacionados con las reacciones heterogéneas de reducción de NO por materiales carbonosos.

El estudio de la interacción de NO con un material carbonoso no ha sido tan estudiada como la de oxígeno. Sin embargo, el análisis de esta interacción tiene un interés especial debido, principalmente, a la capacidad del carbono para reducir de forma efectiva los óxidos de nitrógeno (NO_x) a N₂, y minimizar de este modo la emisión a la atmósfera de estos gases contaminantes. Por ello, esta interacción ha sido objetivo de bastantes estudios (Smith y cols., 1959; Furusawa y cols., 1980; Chambrion y cols., 1997; Li y cols., 1998; Molina y cols., 2000; Yang y cols., 2000a; Sørensen y cols., 2001; Commandré y cols., 2002; Nejar y cols., 2007; Xie y cols., 2007; Stanmore y cols., 2008; Chen y Gathitu, 2011; Guerrero y cols., 2011; Leistner y cols., 2012).

2.4.1. Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con NO

El proceso global de interacción de material carbonoso con NO puede describirse según las siguientes reacciones globales, Reacciones 2.22-2.24 (Teng y cols., 1992; Li y cols., 1998; Mendiara y cols., 2008):



El CO, CO₂ y N₂ son los productos principales de la interacción de sólidos carbonosos con NO. El CO, además de ser producto de la Reacción 2.22, puede actuar como agente reductor de las emisiones de NO en presencia de carbono que actuaría como catalizador, Reacción 2.24 (Li y cols., 1998). Sin embargo, la contribución de cada una de las reacciones depende de las condiciones de operación y del tipo de material con el que se esté trabajando. Por ejemplo, Yang y cols. (2000a) al trabajar con hollín, 1500 ppm de NO y hasta una temperatura de 900 °C, observaron que los principales productos eran el CO y N₂. En este caso, la única reacción importante sería la Reacción 2.22. Por otro lado, la Reacción 2.24 sólo es significativa en el caso de que la concentración de CO sea muy elevada, con una relación CO/NO mucho mayor a la unidad, y para temperaturas menores de 680 °C (Furusawa y cols., 1985).

Dada la complejidad del proceso de interacción C-NO, el mecanismo de reacción sigue sin conocerse completamente, aunque existen dos aspectos generalmente aceptados (Li y cols., 1998):

- El primer paso consiste en la quimisorción disociativa de NO sobre la superficie carbonosa.
- Los complejos superficiales oxigenados, C(O), son intermediarios importantes en el proceso de reducción de NO.

Smith y cols. (1959) observaron que el NO podía ser quimisorbido en la superficie carbonosa a muy bajas temperaturas (desde -80 hasta 200 °C), siendo los productos principales el N₂ y los complejos superficiales oxigenados (que pueden ser eliminados de la superficie a mayores temperaturas en forma de CO y CO₂). Sin embargo, Suzuki y cols. (1994) indicaron que la interacción C-NO no comienza hasta que la temperatura sobrepasa los 600 °C.

Li y cols. (1998) representan el proceso mediante la Reacción 2.25. El mecanismo completo, pero simplificado, que presentan Smith y cols. (1959) lo conforman las Reacciones 2.25-2.29:



donde C(O) simboliza un complejo superficial oxigenado. Moulijn y Kapteijn (1995) definieron C como carbonos insaturados en los bordes de la matriz carbonosa.

La representación original de este modelo incluye en la Reacción 2.25 dos átomos de carbonos adyacentes de diferente naturaleza, por lo que la Reacción 2.26 consta de dos reacciones reversibles a partir de los dos tipos de átomos de carbono diferentes generando dos tipos distintos de complejos C(O⋯ON)C que interaccionan según las Reacciones 2.27 y 2.28. La quimisorción de NO probablemente involucra la adsorción de NO en una configuración *N-down*.

La adsorción del NO sobre la superficie carbonosa puede llevarse a cabo mediante las siguientes configuraciones: *N-down*, *O-down* y *side-on*, Figura 2.17. Kyotani y Tomita (1999) concluyeron que para la adsorción de NO, el modo de acercamiento *N-down* de la molécula hacia los *edge carbons* es más favorable, dada la estabilidad térmica de los compuestos que forma, seguido de la liberación de N₂ y de la formación de C(O), según la Reacción 2.25.

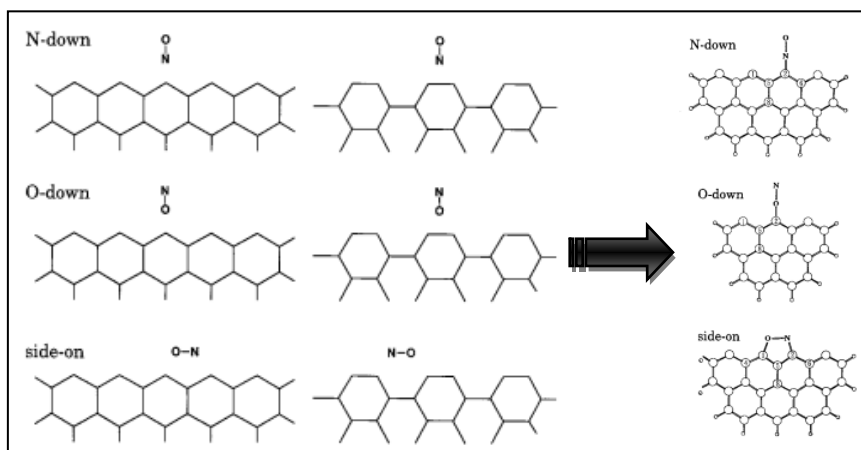
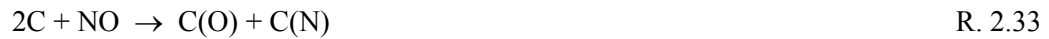


Figura 2.17. Modos de acercamiento *N-down*, *O-down* y *side-on* de la molécula de NO hacia los sitios *zig-zag* y *armchair* y su adsorción (Kyotani y Tomita, 1999).

De modo alternativo, Chan y cols. (1983) propusieron otro mecanismo más sencillo para el proceso global de interacción C-NO, incluyendo complejos superficiales oxigenados, C(O), y sitios activos de carbono, C_f (Reacciones 2.30-2.32):



Posteriormente, Teng y cols. (1992) indicaron que el mecanismo de Smith y cols. (1959) presentaba varias deficiencias, ya que no incluía la ruta de desorción para la formación de CO como, por ejemplo, la Reacción 2.31, la cual es un paso importante para prácticamente cualquier proceso de gasificación de materiales carbonosos. Asimismo, propusieron que la formación de N₂ no era tan sencilla ni directa como mostraban Smith y cols. (1959). Sugirieron que la quimisorción de NO se produce según las siguientes reacciones:



Teng y cols. (1992) definieron los sitios C* como sitios activos libres con una alta velocidad de desorción (en inglés, *rapid turnover sites*) durante la gasificación en estado pseudo-estacionario, de modo que no es posible la formación de complejos oxigenados estables en estos sitios.

Las Reacciones 2.33 y 2.34 representan los procesos de quimisorción disociativa sobre C, conduciendo a la formación de complejos oxigenados, C(O), y nitrogenados, C(N), así como a una pequeña cantidad de complejos oxigenados inestables en la superficie, C(O₂). La Reacción 2.35 únicamente es importante para temperaturas menores a 200 °C y refleja la adsorción física del NO. La formación de CO y CO₂ se produce a partir de las Reacciones 2.38 y 2.39, respectivamente, y a través de la reacción de NO con los sitios C* de las Reacciones 2.36 y 2.37, generados a partir de la desorción de los complejos superficiales correspondientes a las Reacciones 2.38-2.40. La liberación de N₂ a partir de los complejos nitrogenados, C(N), viene dada por la Reacción 2.40.

Cabe destacar que, a elevadas temperaturas, las Reacciones 2.36 y 2.37 son las reacciones controlantes del proceso (Teng y cols., 1992). Esto es debido a que, conforme aumenta la temperatura, la desorción de CO a través de la Reacción 2.38 es la reacción dominante, por lo que la disponibilidad de sitios activos libres C* también se ve incrementada.

En resumen, según Teng y cols. (1992), la gasificación del carbono con NO involucra la desorción de complejos superficiales, a través por ejemplo de la Reacción 2.31, mediante el proceso:



aunque la liberación de los productos también involucra la participación directa del NO en un paso del proceso *aparentemente* único:



siendo desconocidos los sitios involucrados en el ataque rápido del NO (Teng y cols. 1992). La Reacción 2.41 implica la desorción lenta de especies de la superficie carbonosa, mientras que la Reacción 2.42 conlleva una liberación de productos más directa.

Li y cols. (1998) realizaron una revisión de los mecanismos existentes hasta esa fecha, obteniendo un mecanismo bastante similar al de Teng y cols. (1992), en el que destacaron la importancia de la temperatura. La temperatura es un parámetro capaz de determinar la velocidad de generación de los sitios activos al influir sobre la velocidad de desorción de los complejos superficiales e incrementar la velocidad de reacción, así como influir en la formación de los productos gaseosos. Asimismo, del modelo de reacción de Teng y cols. (1992), resaltaron la idea de la existencia de sitios de carbono con una alta velocidad de desorción (C*), en la que la gasificación de carbono con NO involucra dos procesos paralelos: 1) desorción lenta de los complejos superficiales relativamente estables, y 2) proceso que involucra el ataque del NO en sitios activos libres que resultan en la inmediata desorción de productos gaseosos, representados estequiométricamente por las Reacciones 2.43 y 2.44:



La principal diferencia del mecanismo de Li y cols. (1998) con el obtenido por Teng y cols. (1992) es el mecanismo de formación de CO₂ ya que, según Li y cols. (1998), puede

obtenerse mediante las Reacciones 2.34 y 2.45, pero también a través de la interacción de los complejos superficiales y las especies gaseosas, Reacción 2.46:



Aarna y Suuberg (1999b) mostraron un mecanismo de reducción de NO muy similar al propuesto anteriormente por Teng y cols. (1992). En el mecanismo de Aarna y Suuberg (1999b) no aparece la Reacción 2.35, además de añadir en los productos de las Reacciones 2.36-2.40 la formación de otro tipo de sitio activo libre diferente a los sitios activos libres con una alta velocidad de desorción (en inglés *nonrapid turnover sites*). Se trataría de sitios activos libres con menor velocidad de desorción. Asimismo, indican la importancia de la actuación de los sitios C* a temperaturas mayores de 800 °C.

Para temperaturas elevadas (mayores de 750 °C), Yang y cols. (2000a) establecieron que la formación de CO₂ se producía, principalmente, a través de la Reacción 2.46. Mientras que para temperaturas bajas (menores de 750 °C), la generación de CO₂ se debía a la desorción de complejos oxigenados superficiales inestables (Reacciones 2.34 y 2.45). Asimismo, respecto a la formación de N₂, sugirieron que ésta transcurre a elevadas temperaturas tanto por la Reacción 2.47, como según la descomposición de complejos C(N), Reacción 2.48:



Por lo que el mecanismo de Yang y cols. (2000a) para temperaturas elevadas queda de la siguiente manera:



C_n se refiere a los sitios de carbono emergentes (nacientes) o nuevos centros activos de la superficie del material carbonoso (Yang y cols., 2000a; Mendiara y cols., 2009)

Es importante volver a subrayar la importancia de los complejos superficiales oxigenados como intermediarios determinantes en la gasificación de materiales

carbonosos con NO. La descomposición de estos complejos crea en la superficie carbonosa del sólido nuevos sitios activos libres, que son muy reactivos y susceptibles de volver a quimisorber una molécula gaseosa oxidante. Esto permite que continúe el proceso de gasificación y no se detenga al saturarse la superficie carbonosa con complejos oxigenados (Teng y cols., 1992; Li y cols., 1998). Por otro lado, Yamashita y cols. (1993) observaron que los sólidos carbonosos que poseen una mayor capacidad de reducción de NO son los que presentan una mayor concentración de intermedios reactivos, C(O).

2.4.2. Cinética de reacción

Para la descripción de la cinética global del proceso de reducción de NO por materiales carbonosos, en la mayoría de los estudios los autores emplean ecuaciones de velocidad potenciales (Suuberg y cols., 1991; Aarna y Suuberg, 1999b; Li y cols., 1999; Garijo y cols., 2003; Dong y cols., 2007; Guerrero y cols., 2011), pudiendo emplear los modelos mencionados en el Apartado 2.3.2, relativos a la interacción de materiales carbonosos con O₂, pero adaptados para el reactante NO.

Los órdenes de reacción con respecto a la concentración de NO encontrados en bibliografía varían desde 0 hasta 1 (Aarna y Suuberg, 1997b). En los primeros estudios realizados, se obtenían órdenes de reacción igual a la unidad, si bien algunos de ellos corresponderían a estimaciones (Smith y cols., 1959; Furusawa y cols., 1980; Li y cols., 1998; Commandré y cols., 2002; Schöenbeck y cols., 2004). Posteriormente, se han encontrado trabajos en los que el orden de reacción es fraccional y menor que la unidad (Rodríguez-Mirasol y cols., 1994; Sørensen y cols., 2001; Garijo y cols., 2003; Dong y cols., 2007; Mendiara y cols., 2008; Guerrero y cols., 2011). Yang y cols. (2000a) propusieron incluso un valor de orden de reacción igual a 0.

En condiciones en las que ocurre la gasificación del sólido carbonoso con NO se ha observado, con frecuencia, un cambio en el mecanismo de reacción entre 600-700 °C, puesto de manifiesto por la variación en la energía de activación del proceso, Figura 2.18 (Furusawa y cols., 1980; Suuberg y cols., 1991; Teng y cols., 1992; Illán-Gómez y cols., 1993; Li y cols., 1999; Commandré y cols., 2002; Xie y cols., 2007; Stanmore y cols., 2008). Este comportamiento se conoce con el término de “*ruptura en el gráfico de Arrhenius*”.

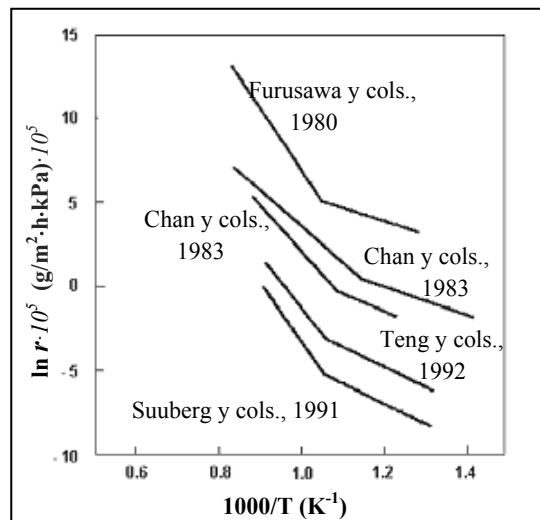


Figura 2.18. Representación de Arrhenius para distintos estudios de la interacción C-NO (Teng y cols., 1992).

Los valores de activación, E_a , hallados en bibliografía son variados y se encuentran en el intervalo entre 50-250 kJ/mol. En la revisión de Aarna y Suuberg (1997b), se muestran varias tablas en las que los valores de E_a varían, aproximadamente, entre 60-250 kJ/mol (en estas tablas se presenta el tipo de material carbonoso empleado, la temperatura de reacción, la concentración/presión de NO y el tipo de reactor utilizado). En la revisión realizada por Stanmore y cols. (2008) se muestran valores de energía de activación de 52-88 kJ/mol para bajas temperaturas (menores de ~ 700 °C) y de 118-180 kJ/mol para el intervalo de temperaturas más elevadas (mayores de ~ 700 °C).

2.4.3. Influencia de la presencia de oxígeno en la interacción de materiales carbonosos con NO

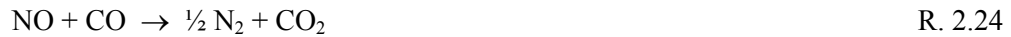
La reacción heterogénea hollín-NO es muy compleja, ya que involucra varios procesos como la quimisorción, desorción de los complejos superficiales y la liberación de productos gaseosos, ya mencionados en el Apartado 2.4.1. En las cámaras de combustión, los gases presentes, tales como el O_2 , también pueden afectar la reducción del NO sobre el hollín formado. La presencia de oxígeno puede incrementar la velocidad de la reacción de sólidos carbonosos, así como mejorar la reducción de NO (Yamashita y cols., 1993; Suzuki y cols., 1994; Dong y cols., 2007). Sin embargo, dependiendo de la cantidad de oxígeno y del régimen de temperatura en el que se realice el proceso, la presencia de oxígeno puede inhibir o catalizar la reacción, por lo que se deben tener claras las condiciones en las que se trabaja (Aarna y Suuberg, 1997a; Leistner y cols., 2012). En este contexto, en este apartado se analizan los aspectos más relevantes hallados en la bibliografía relativos a la influencia del O_2 en la interacción hollín-NO.

En general, prácticamente la totalidad de los trabajos coinciden en lo beneficioso de la presencia de O₂ en la interacción C-NO (Chan y cols., 1983; Yamashita y cols., 1993; Rodríguez-Mirasol y cols., 1994; Yang y cols., 2000b; Dong y cols., 2007). Sin embargo no existen muchas publicaciones en las que se estudie el mecanismo por el que tiene lugar este efecto positivo (Yamashita y cols., 1993; Suzuki y cols., 1994; Dong y cols., 2007), por lo que no está clara la causa de dicho efecto beneficioso.

Rodríguez-Mirasol y cols. (1994) concluyeron que la mejora en la descomposición del NO sobre el sólido carbonoso, a elevadas temperaturas en presencia de oxígeno, probablemente se debía a la elevada concentración de CO formada durante la combustión, el cual interacciona con NO para formar CO₂ y N₂. Por otro lado, Yamashita y cols. (1993) observaron que se formaba NO₂. El NO se oxida primero a NO₂ por el oxígeno que, al ser más reactivo, reacciona más fácilmente con el carbono para formar N₂ y NO. Sin embargo, Suzuki y cols. (1994) indicaron que el principal producto de esta reacción no es el N₂ sino el NO.

Otra razón dada por Yamashita y cols. (1993), para la mejora de la reducción de NO, es la formación de complejos oxigenados superficiales, pudiendo ser complejos reactivos intermediarios y/o complejos estables. El incremento de los primeros conlleva la formación de sitios libres muy activos y, aunque estos nuevos sitios altamente activos pueden ser fácilmente atacados por el O₂, también existe mayor probabilidad que incremente el ataque por NO. Estos resultados son consistentes con lo encontrado por Suzuki y cols. (1994) y Dong y cols. (2007). Dong y cols. (2007), que trabajaron con *char* de cáscara de arroz a 800 °C, con 520 ppm de NO y una concentración hasta el 4 % (vol.) de O₂, observaron que la presencia de oxígeno incrementaba significativamente la reducción de NO. Leistner y cols. (2012) propusieron un mecanismo para la interacción de hollín de diésel con una mezcla de NO y O₂ en una TPO (de sus siglas en inglés, *Temperature Programmed Oxidation*) hasta 1000 °C. Sin embargo, este mecanismo involucra la presencia de NO₂, un compuesto no observado durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, por lo que no se muestra. De acuerdo con los resultados de Yamashita y cols. (1993) y Suzuki y cols. (1994), Dong y cols. (2007) propusieron un mecanismo para la interacción de *char*-NO en presencia de O₂ (Reacciones 2.51-2.55) en las que la oxidación del *char* proporciona de manera continua los intermedios superficiales. Con la formación de más complejos oxigenados superficiales, C(O), y sitios libres, C_f, la reducción de NO es más probable.





La posible causa por la que la presencia de oxígeno es beneficiosa en la interacción de un material carbonoso con NO puede variar con la temperatura y con la concentración de oxígeno. Este parámetro puede conseguir incluso que varíe de efecto de beneficioso a inhibidor (Aarna y Suuberg, 1997a). Por ello, hay que tener en cuenta las condiciones de operación en las que se está trabajando ya que, por ejemplo, el tipo y número de complejos superficiales que se forman durante un proceso son dependientes de la temperatura de reacción (Moulijn y Kapteijn, 1995).

2.5. Interacción de sólidos carbonosos con H₂O

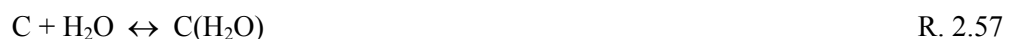
En la combustión de cualquier combustible fósil se genera vapor de agua que, a su vez, puede interaccionar con el hollín generado. La reacción carbono-vapor de agua se lleva estudiando desde hace décadas (Gadsby y cols., 1946; Pilcher y cols., 1955; Schmal y cols., 1982; Yang y Yang, 1985; Hermann y Hüttinger, 1986; Petit, 1991; Hüttinger y Merdes, 1992; Moulijn y Kapteijn, 1995; Jin y cols., 2010), ya que se trata de un proceso muy importante en gasificación de carbón, activación de carbono, regeneración de catalizadores, etc.

2.5.1. Mecanismos para la interacción heterogénea de materiales carbonosos con H₂O

La mayoría de los estudios representan la interacción de material carbonoso con agua de la siguiente manera (Moulijn y Kapteijn, 1995), Reacción 2.56:



Hermann y Hüttinger (1986) describieron la Reacción 2.56 como la suma de las Reacciones 2.57-2.61:





Según los autores, este esquema no explica el paso limitante o la naturaleza real de los complejos intermediarios superficiales oxigenados o la posible formación de CO₂. Gadsby y cols. (1946) mostraron en su trabajo que la formación de CO₂ podía provenir de las Reacciones 2.62 y 2.63:



Petit (1991) también tuvo en cuenta la Reacción 2.62. Sin embargo, en el estudio realizado por Petit, ésta tiene lugar porque, antes de reaccionar con el vapor de agua, el material carbonoso fue sometido a un proceso previo oxidativo. Schmal y cols. (1982) indicaron que los productos de la gasificación que obtuvieron a 900 y 1000 °C (CO, CO₂ y H₂) sugerían que las reacciones más importantes eran las Reacciones 2.56 y 2.63. La Reacción 2.63 es conocida como *Water-Gas Shift* (WGS) y, según Gadsby y cols. (1946), tiene lugar en la superficie del sólido carbonoso.

Lussier y cols. (1998) y Fushimi y cols. (2011) describen el proceso de gasificación de carbono con vapor de agua en dos pasos: intercambio de oxígeno (Reacción 2.64) y gasificación (Reacción 2.65), donde C_f es un sitio activo de carbono libre para la gasificación:



Por otro lado, Gadsby y cols. (1946) mencionaron el hecho de que la presencia de hidrógeno retardaba la velocidad de reacción de gasificación. Lussier y cols. (1998) y Fushimi y cols. (2011) incluyeron tres posibles mecanismos en el que el hidrógeno inhibe el proceso de gasificación descrito por Hüttinger y Merdes (1992). Estos tres mecanismos son la adsorción disociativa de hidrógeno (Reacción 2.66), intercambio opuesto de oxígeno (Reacción 2.67) y adsorción débil o “asociativa” de hidrógeno (Reacción 2.68):



El mecanismo por el que el hidrógeno inhibe la velocidad de gasificación con vapor de agua depende de la presión parcial de hidrógeno y de la conversión del sólido carbonoso (Lussier y cols., 1998). Para conversiones muy bajas (o cuando la cantidad de hidrógeno es limitada), la adsorción disociativa es el proceso de inhibición dominante al bloquear los sitios reactivos. Para conversiones mayores y elevadas presiones de hidrógeno, donde el hidrógeno satura la superficie del sólido, la velocidad de gasificación es inhibida tanto por el intercambio opuesto de oxígeno, el cual es responsable de que la velocidad de gasificación varíe en función de la presión de hidrógeno, como por la adsorción disociativa de hidrógeno, que continúa bloqueando una porción de los sitios reactivos. De este modo, Lussier y cols. (1998) concluyeron que la adsorción “asociativa” de hidrógeno queda descartada como mecanismo de inhibición del proceso de gasificación. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Fushimi y cols. (2011) en los que, al trabajar con *char* de biomasa a 800 °C, el proceso de inhibición se producía por el intercambio opuesto de oxígeno (Reacción 2.67) o por la adsorción disociativa de hidrógeno (Reacción 2.66).

2.5.2. Cinética de reacción

Algunos autores se basaron en la ecuación propuesta por Gadsby y cols. (1946) para la interacción entre un material carbonoso y vapor de agua, y la modificaron, obteniendo la Ecuación 2.2 (Fushimi y cols., 2011):

$$r_{CO} = \frac{c k_{64} p_{H_2O}}{1 + K_1 p_{H_2}^n + \frac{k_{64}}{k_{65}} p_{H_2O}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde c representa la concentración total de sitios de carbono activos, p es la presión parcial, k_{64} y k_{65} las constantes cinéticas de las Reacciones 2.64 y 2.65, respectivamente. $K_1 = k_{66}/k_{-66}$ cuando tiene lugar la Reacción 2.66, siendo k_{66} la constante cinética directa y k_{-66} la constante cinética inversa de la Reacción 2.66; mientras que si tiene lugar la inhibición por intercambio opuesto de oxígeno (Reacción 2.67), $K_1 = k_{67}/k_{65}$, siendo k_{67} la constante cinética directa de la Reacción 2.67.

Por otro lado, Pilcher y cols. (1955) expresaron la ecuación de velocidad de gasificación de forma exponencial, al igual que otros autores (Márquez-Montesinos y cols., 2002; Guizani y cols., 2013). Schmal y cols. (1982) describieron la cinética del proceso mediante las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo de Núcleo Decreciente (Ecuación 2.3) y al Modelo Homogéneo (Ecuación 2.4), descritos por Wen

(1968) y mencionados en el Apartado 2.3.2. Los resultados obtenidos por Schmal y cols. (1982), al gasificar carbón mineral entre 800-1000 °C y a presión atmosférica, resultaron ser adecuadamente representados por las ecuaciones cinéticas de dichos modelos:

$$\frac{t}{\frac{R_0 C_{s_0}}{k_s P_1^n}} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$\frac{dX}{dt} = k P_1^n (1 - X) \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde t es el tiempo de reacción transcurrido, X la conversión del sólido, R_0 el radio inicial medio de las partículas, C_{s_0} la concentración inicial de carbono o la densidad molar, k_s la constante cinética de reacción para la Ecuación 2.3, P_1 la presión parcial de vapor de agua, n el orden de reacción y k la constante cinética de reacción para la Ecuación 2.4.

Los valores de orden de reacción con respecto al vapor de agua encontrados en bibliografía suelen ser fraccionarios (Gadsby y cols., 1946; Pilcher y cols., 1955; Márquez-Montesinos y cols., 2002; Di Blasi, 2009; Guizani y cols., 2013), encontrándose generalmente en el intervalo 0,4-0,75, para diferentes tipos de materiales carbonosos. Respecto a los valores de energía de activación, obtenidos mediante los valores de constantes cinéticas a diferentes temperaturas y aplicando la ecuación de Arrhenius, estos se encuentran en el intervalo de 140-240 kJ/mol (Pilcher y cols., 1955; Duan y Yang, 1984; Márquez-Montesinos y cols., 2002; Di Blasi, 2009; Guizani y cols., 2013).

2.5.3. Influencia de la presencia de oxígeno en la interacción de materiales carbonosos con H₂O

El hollín se forma en los sistemas de combustión en un medio correspondiente a condiciones reductoras. Sin embargo, el oxígeno presente en la cámara de combustión puede interactuar con el hollín reduciendo así su emisión. El vapor de agua es otro gas presente en las cámaras, por lo que el hollín puede interactuar con el oxígeno y vapor de agua. Aunque se ha llevado a cabo un gran trabajo en el campo de la oxidación de materiales carbonosos, el posible efecto promotor del vapor de agua en la interacción de hollín con O₂ a elevadas temperaturas (relativas a las condiciones existentes en los motores diésel) no ha sido estudiado en profundidad.

En bibliografía se han encontrado discrepancias respecto a la influencia de la presencia de oxígeno en la interacción de un sólido carbonoso con vapor de agua o, de otro modo, dependiendo de los autores, la influencia de la presencia de vapor de agua en la interacción de un sólido carbonoso con oxígeno (Ahlström y Odenbrand, 1989; Neeft y cols., 1997; Yezerets y cols., 2002).

Algunos autores afirman que la adición de vapor de agua en el proceso de oxidación de hollín de diésel es beneficioso, ya que actúa como promotor de la reacción y hace que la velocidad de oxidación del hollín de diésel se vea incrementada de manera significativa (Ahlström y Odenbrand, 1989; Yezerets y cols., 2002). Ahlström y Odenbrand (1989) adicionaron aproximadamente un 7 % (vol.) de vapor de agua a una corriente con concentraciones de O₂ de 2-10 % (vol.), a temperaturas de hasta 500 °C. Dieron dos posibles explicaciones para el incremento de la velocidad de reacción: una reacción muy rápida de carbono con vapor de agua y un incremento bastante pronunciado en la superficie específica debido a la gasificación de carbono con vapor de agua. Yezerets y cols. (2002), trabajaron con oxidación de temperatura programada o TPO (del inglés, *Temperature-Programmed Oxidation*) empleando un 10 % (vol.) de O₂, una concentración de vapor de agua en el intervalo entre 0 y 15 % (vol.) y a temperaturas hasta 700 °C. Con la adición de vapor de agua en la oxidación de hollín de diésel, obtuvieron un efecto sinérgico. Es decir, la velocidad de reacción del sistema hollín-H₂O-O₂ resultó ser mayor que la suma de las velocidades de los sistemas individuales hollín-H₂O y hollín-O₂. Sin embargo, con los resultados obtenidos con un negro de humo, denominado Printex-U (PU), no observaron ningún cambio apreciable en la velocidad de oxidación.

Neeft y cols. (1997) no encontraron cambios significativos en la velocidad de oxidación de hollín de diésel (10 % vol. de O₂) al añadir un 10 % (vol.) de vapor de agua a temperaturas entre 455-520 °C, mientras que para el Printex-U la velocidad de oxidación incrementó de manera considerable. Estos autores propusieron que la adición de vapor de agua produce cambios en la superficie del sólido, de tal manera que los valores de la relación CO₂/CO son mayores. El incremento de los valores de esta relación podría deberse a la reacción WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) que tiene lugar en la superficie del sólido carbonoso, como afirmaban Gadsby y cols. (1946), y no en la fase gas. Aparte de la reacción WGS heterogénea, Neeft y cols. (1997) plantearon dos posibles influencias del vapor de agua en aquellas reacciones en las que el CO y CO₂ se ven involucrados. En primer lugar, en el sistema C-H₂O-O₂, las reacciones implicadas pueden diferir de la suma de las reacciones C-H₂O y C-O₂, ya que la superficie carbonosa resulta ser muy diferente en el sistema C-H₂O que en el sistema C-O₂, siendo la velocidad de

reacción con oxígeno de varios órdenes de magnitud más rápida que su gasificación con vapor de agua (Matsui y cols., 1983). La segunda explicación tiene en cuenta la influencia del vapor de agua sobre los complejos oxigenados superficiales, los cuales podrían jugar un papel muy importante en la oxidación.

Matsui y cols. (1986) encontraron que, entre 927-1377 °C, la adición de vapor de agua suprimía activamente la velocidad de combustión, cuando su concentración era baja (de hasta un 9 % vol. de vapor de agua, aproximadamente).

Es importante destacar que, dado que la temperatura es un parámetro muy importante en cualquier proceso, los diferentes resultados obtenidos por diversos autores pueden ser debidos a los distintos intervalos de temperatura empleados.

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1 Materiales empleados

3.2 Instalaciones, procedimiento experimental y experimentación realizada

3.2.1 Equipos e instalaciones de caracterización

3.2.2 Instalación de los estudios de reactividad

Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo de este trabajo es estudiar la reactividad de algunos hollines seleccionados, analizando la influencia de determinadas variables, principalmente concentración de los gases reactantes y temperatura. Para intentar establecer una relación entre las propiedades estructurales del hollín y su reactividad, también se ha llevado a cabo la caracterización de los diferentes hollines a través de distintas técnicas.

En este capítulo se indican los materiales considerados en este trabajo, así como la descripción de las diferentes instalaciones experimentales utilizadas. Del mismo modo, en este capítulo se detalla el procedimiento experimental seguido, los análisis realizados con las diferentes muestras de hollines según la técnica de caracterización empleada y las condiciones de los experimentos de reactividad realizados.

3.1. Materiales empleados

Se han estudiado 3 tipos diferentes de materiales carbonosos representativos de hollín de motor diésel.

El primer material carbonoso con el que se ha trabajado ha sido el Printex-U (o PU), un negro de humo comercial que, según diversos autores (Neeft y cols., 1997; Setiabudi y cols., 2004; Nejar y cols., 2007; Vander Wal y cols., 2007; Jung y cols., 2008), puede considerarse como un material representativo del hollín de diésel. Con este material se ha llevado a cabo la mayor parte de esta investigación. Según Nejar y cols. (2007), el Printex-U y el hollín de diésel tienen prácticamente el mismo tamaño de partícula y cantidades similares de carbono e hidrógeno. Además, en términos de morfología y microestructura no existirían diferencias significativas entre ambos materiales. El Printex-U fue suministrado, de manera gratuita, por la compañía Evonik Industries. El negro de humo Printex-U se produce por un proceso de descomposición térmico-oxidativo de un aceite mineral conocido como “*Degussa Gas Black*” (Evonik Industries, 2009). Al final del proceso, el negro de humo es sometido a un post-tratamiento oxidativo suave.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con el Printex-U, se seleccionó otro material carbonoso de referencia estándar representativo del hollín de diésel, denominado SRM1650b (*Standard Reference Material 1650b*), o SRM, y que fue

adquirido en el *National Institute of Standards and Technology*, EEUU. Este material de referencia está definido como materia particulada de diésel y está siendo utilizado en la evaluación de métodos analíticos en la identificación de ciertos hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAH (de sus siglas en inglés, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) y nitro-PAH en materia particulada de diésel o en matrices similares (Bucheli y Gustafsson, 2000; Ballesteros y cols., 2009; Sánchez y cols., 2013).

El último tipo de material carbonoso representativo del hollín de diésel consiste en una serie de muestras suministradas por Valeo Térmico, S.A., tras haber firmado con ellos un documento de colaboración. Gracias al trabajo de investigación de la doctoranda, ha sido posible realizar un acuerdo de colaboración (firmado el 20 de diciembre de 2011) entre la empresa Valeo Térmico, S.A. y el Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), de la Universidad de Zaragoza. Valeo es un grupo independiente dedicado al diseño, producción y venta de componentes, sistemas y módulos para la industria de automoción. Dentro de los grupos de negocio de Valeo, hay uno especialmente dedicado a sistemas térmicos. En este grupo se sitúa el subgrupo de sistemas térmicos motor, en el cual está incluida la planta de Valeo en Zaragoza. Esta planta produce componentes y sistemas variados, a la vez que tiene competencias de investigación y desarrollo para algunos de estos componentes. En particular, para refrigeradores de aceite y sistemas de recirculación de gases de escape, EGR (de sus siglas en inglés, *Exhaust Gas Recirculation*), que actúan como intercambiadores de calor. En este ámbito, el departamento de I+D de esta planta investiga el fenómeno de ensuciamiento de los intercambiadores EGR utilizados en los sistemas de recirculación de gases para la disminución de las emisiones NO_x en vehículos. El fenómeno de ensuciamiento viene dado por la deposición de una capa de hollín en la superficie del intercambiador de calor, lo que supone una disminución de las prestaciones del mismo. Además de la caracterización del efecto de esta capa de hollín sobre la eficiencia térmica y la permeabilidad del intercambiador que realiza actualmente Valeo, interesa la caracterización química del hollín. Estas muestras se extrajeron de un EGR tras haberse formado previamente en un motor diésel y haberse depositado en el mencionado dispositivo (Figura 3.1). Estas muestras se han denominado de la siguiente manera: DS6 y DS9 (hollines de banco de motor), y DS14, DS17 y DS19 (hollines de kilometraje).

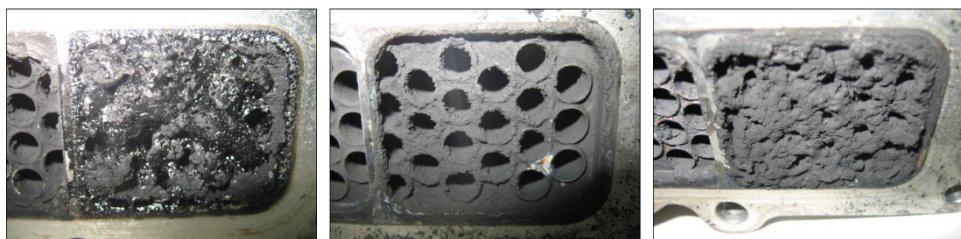


Figura 3.1. Fotografías de los hollines extraídos de los distintos EGR (DS14, DS17 y DS19).

En la Tabla 3.1 se exponen las características de cada muestra procedentes de un EGR diferente:

Tabla 3.1. Tabla resumen de las condiciones generales de formación de los diferentes hollines de diésel.

	HC ¹ (ppm)	T gas ² (°C)	Duración del ensayo (h)	Distancia recorrida (km)	Tiempo (meses)
DS6	200	450	8	--	--
DS9	500	500	8	--	--
DS14	--	--		24663	13
DS17	--	--		46707	12
DS19	--	--		110238	24

¹ Punto de consigna de hidrocarburos a la entrada del EGR.

² Temperatura aproximada de entrada de los gases al EGR.

Como se puede observar en la Tabla 3.1, las condiciones en las que se han formado cada uno de los hollines son diferentes. Esto se debe a que las muestras DS6 y DS9 proceden de un banco de motor de marca Renault M9R 2.0L y 150 CV, en el que se ha realizado un ensayo controlado, haciendo pasar parte de los gases de salida del motor por un EGR. Las condiciones generales y valores medios obtenidos de distintos parámetros tras las 8 horas de ensayo se recogen en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Condiciones de operación y valores obtenidos de distintos parámetros en el banco de motor.

	m_{EGR} (kg/h)	% EGR ¹	A/F ² (masa)	η_{EGR} ³ (%)	$T_{ent EGR}$ ⁴ (°C)	$T_{sal EGR}$ ⁵ (°C)	HC ⁶ (ppm)	CO ⁷ EGR (ppm)	CO ₂ ⁸ EGR (%)	NO _x ⁹ EGR (ppm)
Estándar	45	21	22	86	436	134	60	359	10	60
DS6	49	26	21	86	489	138	194	1323	10	82
DS9	52	28	20	81	504	163	451	2456	10	48

¹ % del caudal másico de los gases de salida del motor que pasa por el EGR (% recirculado).

² Relación aire/combustible (en masa).

³ Eficiencia de intercambio de calor (agua de refrigeración-gases de la salida del motor) en el EGR.

⁴ Temperatura de los gases de salida del motor a la entrada del EGR.

⁵ Temperatura de los gases de salida del motor a la salida del EGR.

⁶ Concentración de hidrocarburos a la entrada del EGR.

⁷ Concentración de CO a la entrada del EGR.

⁸ Concentración de CO₂ en los gases de escape.

⁹ Concentración de NO_x a la entrada del EGR.

Sin embargo, los hollines DS14, DS17 y DS19 se han obtenido de un EGR de un coche tras haber recorrido una distancia determinada en un tiempo limitado. La distancia recorrida por el coche en cada caso viene indicada en la Tabla 3.1, así como el tiempo empleado en recorrer dicho trayecto. De estas tres muestras, no se dispone de más información al tratarse de datos confidenciales.

3.2. Instalaciones, procedimiento experimental y experimentación realizada

Durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, y con financiación de la CAI a través del Programa Europa y del COST a través de la red COST Action CM0901: *Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion*, se realizó una estancia de investigación, de más de tres meses de duración, en el *Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R.*, Nápoles (Italia), dirigida por la Dra. Anna Ciajolo, cuya investigación está centrada en el campo de la caracterización de materiales carbonosos. En dicha estancia se utilizaron diferentes equipos e instalaciones. Teniendo en cuenta la reconocida experiencia en caracterización de sólidos que posee el grupo liderado por la Dra. Ciajolo (Apicella y cols., 2003; Alfè y cols., 2007; Alfè y cols., 2008; Ciajolo y cols., 2009; Alfè y cols., 2010b; Russo y cols., 2012b), la realización de la estancia permitió profundizar en el conocimiento de los métodos y de la información que las técnicas de caracterización pueden proporcionar para intentar posteriormente establecer una relación entre las propiedades estructurales del hollín y su reactividad.

Los experimentos de reactividad de los diferentes hollines con diversos gases reactantes (O_2 , NO , $NO+O_2$, H_2O , H_2O+O_2) han sido llevados a cabo en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza, Figura 3.2.



Figura 3.2. Instalación experimental para el estudio de la reactividad del hollín en diferentes atmósferas.

A continuación se muestran las diferentes instalaciones empleadas a lo largo del periodo de investigación.

3.2.1. Equipos e instalaciones de caracterización

Las técnicas utilizadas durante la estancia de investigación realizada en el *Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R.*, Nápoles (Italia) son: análisis elemental, determinación del área superficial específica BET, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, espectroscopia UV-visible, cromatografía de exclusión por tamaños y espectroscopia de fluorescencia.

Previa a la realización de alguna de estas técnicas, ha sido necesaria la extracción de los compuestos adsorbidos en la superficie de los hollines considerados. El material carbonoso puede contener adsorbidos compuestos orgánicos denominados fracción orgánica soluble o SOF (de sus siglas en inglés, *Soluble Organic Fraction*), como los PAH y otros hidrocarburos quemados (Xi y Zhong, 2006). Para extraer dichos compuestos de las muestras disponibles de hollín, la metodología seguida ha sido la siguiente: se mezclan 20 mg de hollín con 10 mL de diclorometano (DCM) para, posteriormente, introducir la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos (creando una suspensión de hollín en DCM). Seguidamente, esta suspensión se filtra a vacío con un filtro de teflón Millipore de 0,45 μm . Los compuestos solubles, o fracción orgánica soluble (SOF), permanecen en el disolvente (este extracto puede presentar un color entre amarillo y marrón, Figura 3.3, dependiendo de la cantidad de SOF en el DCM), mientras que el material carbonoso insoluble, el hollín “lavado”, queda en el filtro.

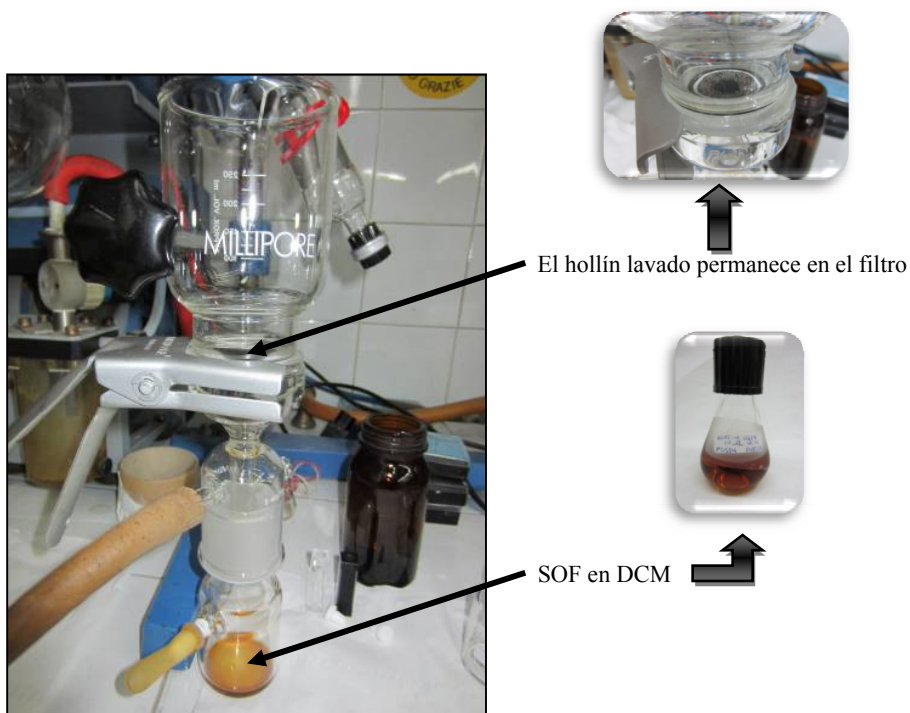


Figura 3.3. Equipo de filtración utilizado para obtener el hollín “lavado” en el filtro y la SOF en DCM.

De aquí en adelante, las muestras a las que se haga referencia como hollín “lavado” (o con la sigla “W”) serán hollines a los que se les haya sometido a esta técnica.

Las muestras a las que se les ha aplicado el procedimiento de extracción de la fracción orgánica soluble (SOF) en diclorometano (DCM) han sido las siguientes: PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19.

Adicionalmente, las muestras PU, SRM y DS9 han sido sometidas al proceso de calentamiento descrito más detalladamente en el Apartado 3.2.2 en el reactor de cuarzo, correspondiente a la instalación de reactividad. Para tener ahora una idea de dicho proceso, a continuación se realiza una pequeña descripción del mismo. Las muestras se calientan a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno hasta 1000 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantiene durante 5 minutos y, transcurrido dicho tiempo, se detiene el calentamiento. Estas muestras se les han denominado PU-1000, SRM-1000 y DS9-1000.

ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental es una técnica que permite determinar de forma rápida el contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno en muestras sólidas, líquidas, volátiles o viscosas.

El contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno (en masa) de las muestras se ha determinado con un analizador elemental Perkin-Elmer 2400 Series II CHNS/O (Figura 3.4).



Figura 3.4. Analizador elemental Perkin–Elmer 2400 CHNSO.

El modo de operación CHN (determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno) del analizador emplea el método de combustión/reducción para convertir los elementos de la muestra en gases simples como CO₂, H₂O y N₂. Este analizador consta de dos columnas.

En la primera, se produce la oxidación en un ambiente de oxígeno puro. En la segunda, los óxidos de nitrógeno (NO_x) producidos en la primera columna se reducen a N_2 . Los gases resultantes son homogeneizados y llevados a condiciones determinadas de presión, temperatura y volumen. Posteriormente, los gases se despresurizan a través de una columna donde son separados y posteriormente detectados en función de sus conductividades térmicas (detector TCD, de sus siglas en inglés *Thermal Conductivity Detector*).

Antes de cada análisis, el analizador se calibra con un estándar de composición conocida. En este trabajo, se ha utilizado como material estándar la acetanilida con una composición en masa de: 71,09 % de C, 6,71 % de H, 10,36 % de N, 11,84 % de O y 31,81 % de COCH_3 (acetilo). La cuantificación se realiza en base porcentual en masa.

La preparación de las muestras para la determinación de la composición elemental es la siguiente: se rellena una cápsula de estaño con 1-2 mg de estándar u hollín (apuntando la cantidad exacta ya que el programa del analizador así lo precisa). Posteriormente, se introducen los parámetros adecuados en el analizador, se cierra y se dobla la cápsula de estaño con mucho cuidado para no modificar la cantidad de material introducido y, finalmente, se introduce la cápsula en el analizador.

Esta técnica se ha aplicado a todas las muestras sólidas: las originales, las lavadas con DCM y las tratadas a 1000 °C, resultando un total de 17 análisis elementales: PU, WPU, PU-1000, SRM, WSRM, SRM-1000, DS6, WDS6, DS9, WDS9, DS9-1000, DS14, WDS14, DS17, WDS17, DS19 y WDS19. Los valores obtenidos fueron la media de, al menos, dos análisis llevados a cabo para cada muestra.

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET

La adsorción física (o fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo, aunque no es la única (Sing y cols., 1985). La determinación del área superficial específica se basa en el fenómeno de fisisorción de gases o vapores. La adsorción física de gases es un proceso ocasionado por fuerzas atractivas y repulsivas responsables de la condensación de un vapor y de la desviación del comportamiento real de los gases con respecto al ideal. La cantidad de gas adsorbido depende de la presión, de la temperatura, de la porosidad y superficie específica del adsorbente y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Mediante esta técnica, se puede obtener una isoterma de adsorción

(Brunauer y cols., 1940; Sing y cols., 1985) si se representa la cantidad adsorbida en función de la presión relativa del adsorbato (para un gas adsorbido en un sólido determinado y a una temperatura constante). El procedimiento estándar más extensamente utilizado para la determinación del área superficial específica de materiales porosos es el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) de adsorción de N_2 a 77 K (Brunauer y cols., 1938).

El área superficial específica BET de las muestras se ha determinado utilizando un equipo Quantachrome Autosorb 1-C (Figura 3.5).



Figura 3.5. Analizador de área superficial específica BET Quantachrome Autosorb 1-C.

El procedimiento experimental seguido para la determinación de la superficie específica BET se detalla a continuación. En primer lugar, se tara una celda de vidrio y se pesan unos 50 mg de muestra dentro de la celda. En una primera etapa, las muestras son sometidas a un proceso de desgasificación a vacío, durante el cual la celda se encuentra a 150 °C. Este proceso permite eliminar cualquier tipo de suciedad que puedan contener los hollines, durante 1 o 2 horas (hasta que la presión en la celda se acerque al vacío). Cuando esta etapa termina, se espera a que la celda alcance presión y temperatura atmosférica, y se saca la celda para volverla a pesar para ver si la muestra ha perdido masa. Es importante destacar que todas las muestras perdieron masa durante este proceso. A continuación, en la segunda etapa, se coloca la celda con la muestra en la estación de medida y se rellenan dos recipientes (*dewar flask*) con N_2 líquido para que la celda de medida con la muestra y la celda vacía de referencia, alcancen la temperatura de -196 °C. A partir de este momento, puede comenzar la medida de la superficie específica. La adquisición de los datos y su procesamiento se ha llevado a cabo con el software AS1Win Autosorb1.

Esta técnica se ha aplicado a todas las muestras originales y a las muestras tratadas a 1000 °C, realizando un total de 10 análisis: PU, PU-1000, SRM, SRM-1000, DS6, DS9, DS9-1000, DS14, DS17 y DS19.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia FTIR (de sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared spectroscopy*) es una herramienta muy importante para determinar la química local de los materiales carbonosos y es también muy útil para determinar qué ocurre con las especies adsorbidas sobre la superficie del hollín después de haber sufrido cualquier tipo de tratamiento químico o físico. La espectroscopia IR es una técnica espectroscópica vibracional en la que la absorción de radiación electromagnética provoca cambios en la vibración de los diferentes átomos o grupos de átomos de la molécula respecto de la posición media de los enlaces (Ventura-Gayete, 2007). Los espectrómetros con transformada de Fourier son capaces de un análisis simultáneo del intervalo completo del espectro y están basados en el uso de la interferometría Michelson. El espectro infrarrojo de transformada de Fourier se ha registrado, en esta investigación, en un espectrómetro Nicolet iS10 (Figura 3.6) usando el dispositivo ATR (de sus siglas en inglés *Attenuated Total Reflectance*).



Figura 3.6. Espectrómetro Nicolet iS10.

El dispositivo ATR da una mejor resolución espacial y una mayor velocidad en la adquisición de datos. Esta toma de datos, al poner en contacto el cristal ATR con la muestra, mejora de manera efectiva la resolución por un factor de cuatro. Una ventaja muy beneficiosa de este dispositivo es que la muestra requiere muy poca o ninguna preparación en la mayoría de los casos (Rouessac y Rouessac, 2007). El espectro de las

muestras se ha registrado en el intervalo de 600-4000 cm^{-1} utilizando un colector de cristal de germanio con 32 barridos y corrigiendo el ruido de fondo. Inicialmente, se utilizó tanto el cristal de germanio como el de seleniuro de zinc para obtener los espectros, pero se comprobó que el cristal que más información proporcionaba con este tipo de muestras era el cristal de germanio.

Para la obtención del espectro FTIR-ATR de los hollines, hay que colocar inicialmente el cristal seleccionado para la medida (el de germanio en este caso) y limpiarlo bien con metanol. Posteriormente, se realiza un blanco sin poner nada sobre el cristal, dejándolo “al aire”. Una vez que se ha obtenido el espectro del blanco, se coloca el material carbonoso sobre el cristal (Figura 3.6), teniendo cuidado de cubrir bien todo el cristal con el hollín. Finalmente, se baja el soporte superior para que haga de tope y presión sobre la muestra.

La adquisición de los datos del espectro y su procesamiento se ha llevado a cabo con el software OMNIC 8.

En la Tabla 3.3 se detalla las muestras a las que se les ha aplicado esta técnica de caracterización.

Tabla 3.3. Análisis llevados a cabo con el espectrómetro de FTIR Nicolet iS10 (con ATR).

	Muestra original	Muestra lavada con DCM	Muestra tratada a 1000 °C
PU	x	x	x
SRM	x	x	x
DS6	x	x	
DS9	x	x	x
DS14	x	x	
DS17	x	x	
DS19	x	x	

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*) es el método térmico más ampliamente utilizado. Se utiliza para determinar la pérdida de masa de un material en función de la temperatura cuando se le somete a una velocidad de calentamiento (TGA dinámico) o cuando se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo determinado (TGA estático). La pérdida de masa del material depende de las condiciones de operación y de sus características físico-químicas

(cantidad de muestra, tamaño de partícula, aglomeración de la muestra, conductividad térmica, capacidad calorífica, presencia de gases ocluidos o especies volátiles adsorbidas, estabilidad térmica, etc.). La TGA se utiliza a menudo cuando se trabaja con materiales carbonosos ya que permite el estudio de su reactividad en diferentes atmósferas: aire, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, etc.

Los análisis termogravimétricos se han llevado a cabo en un analizador termogravimétrico Perkin-Elmer Pyris 1 (Figura 3.7). El software empleado para el manejo de la termobalanza y obtención de los datos ha sido el programa Pyris Manager.



Figura 3.7. Analizador termogravimétrico Perkin-Elmer Pyris 1.

Se han realizado dos tipos de ensayos utilizando análisis termogravimétrico dinámico: en atmósfera oxidante (con aire sintético) y en atmósfera inerte (con N_2). En ambos casos, el procedimiento experimental a seguir es similar. Se comienza limpiando la cesta de platino (Figura 3.7) que va a contener la muestra. Para ello, ésta se quema en un mechero Bunsen durante unos segundos. Seguidamente, la cesta se coloca en la TGA colgando de un gancho/balanza. Se cierra el dispositivo, se calienta hasta $30\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 y se espera unos 15 minutos para estabilizar la temperatura y, transcurrido ese tiempo, se tara la balanza de forma que el peso de la cesta vacía sea cero. Una vez tarada la cesta, se abre el dispositivo, se saca la cesta para llenarla con la muestra de hollín (entre 1-2 mg para los experimentos de oxidación y entre 2-3 mg para los experimentos en atmósfera inerte), se vuelve a colocar la cesta en el gancho/balanza y se cierra el dispositivo. Seguidamente, se calienta hasta $30\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 , se espera durante otros 15 minutos para estabilizar la medida y, una vez transcurrido ese período, se registra la pesada como el 100 % de peso de la muestra. A partir de este momento, la muestra se calienta a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 30 hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera oxidante o inerte.

En los experimentos llevados a cabo en atmósfera oxidante, se introducen 30 mLN/min de aire, y en los experimentos realizados en atmósfera inerte se introducen 40 mLN/min de nitrógeno. También se han realizado experimentos de oxidación con el material residual de los experimentos llevados a cabo en atmósfera inerte de N₂. Por ello, en los experimentos efectuados en atmósfera inerte, se introducen de 2 a 3 mg iniciales de hollín. De esta manera, una vez finalizado el ensayo, queda material suficiente en la cesta (entre 1-2 mg) como para poder realizar seguidamente el experimento de oxidación.

En la Tabla 3.4 se detalla las muestras a las que se les ha aplicado esta técnica de caracterización.

Tabla 3.4. Experimentos llevados a cabo con la técnica de análisis termogravimétrico dinámico.

	Atmósfera		
	Aire	N ₂	Aire después de N ₂
PU	x	x	x
WPU	x		
PU-1000	x		
SRM	x	x	x
WSRM	x		
SRM-1000	x		
DS6	x	x	x
DS9	x	x	x
WDS9	x		
DS9-1000	x		
DS14	x	x	x
DS17	x	x	x
DS19	x	x	x

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO

La Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS, de sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) es ampliamente conocida como una de las principales técnicas de análisis de trazas de metales, entre otros elementos. Esta técnica combina la eficiencia de ionización del plasma con la sensibilidad y selectividad de la separación de la espectrometría de masas (Garbarino y Taylor, 1996). El material muestreado se transfiere, con un flujo de argón, al acoplamiento de plasma inductivo en el que se alcanza una temperatura de unos 7000 K obteniendo la atomización e ionización del material. Posteriormente, los iones son conducidos al espectrómetro de masas, en el que se determina la composición elemental.

Esta técnica se ha aplicado sobre los sólidos PU, SRM y DS9. Estas muestras se trataron para lograr una recuperación cuantitativa de los elementos de interés. Se emplearon 150 mg de los hollines y se suspendieron en 5 mL de agua desionizada y se digirieron con 5 mL de HNO₃ (65 %) y 1 mL de H₂O₂ (30 %) durante 30 minutos por medio de un calentamiento microondas. La utilización de peróxido de hidrógeno en cantidades pequeñas puede ayudar a completar la oxidación de la materia orgánica, mientras que la adición de agua desionizada puede mejorar la solubilidad de los minerales así como prever saltos de temperatura debido a reacciones exotérmicas que pueden ocurrir durante la digestión. La muestra, una vez digerida, fue filtrada para eliminar cualquier partícula o sólido contaminante que pudiera interferir con el análisis. Posteriormente, la solución fue de nuevo diluida con agua desionizada hasta alcanzar un volumen de 50 mL y, finalmente, analizada por un espectrómetro Agilent ICP-MS 7500ce (Figura 3.8), con un límite de detección de 0,0005 % (en masa). Este espectrómetro dispone de tecnología ORS (de sus siglas en inglés, *Octopole Reaction System*) de segunda generación, el cual elimina las interferencias poliatómicas del espectro, permitiendo la operación en Modo Colisión empleando He puro. El helio elimina todas las interferencias de la matriz sin crear nuevas interferencias y sin perder analitos por reacción (ya que el He es inerte), eliminando de esta manera la necesidad de sistemas complejos de filtrado. Al eliminar las interferencias de la matriz, los datos son más precisos, incluso cuando la matriz es desconocida. Por lo tanto, no se necesitan ecuaciones para la corrección de dichas interferencias, lo que conlleva a que el proceso es más simple y rápido, además de que no se malgasta tiempo en realizar comprobaciones diarias y ajustes de las ecuaciones de corrección (Agilent Technologies, Inc., 2006).



Figura 3.8. Espectrómetro Agilent ICP-MS 7500ce.

Para la determinación cuantitativa de los diferentes elementos, se empleó una solución de calibración estándar ácida multielemental para preparar diferentes soluciones con distintas concentraciones y para poder construir, así, la curva de calibración. La estimación del porcentaje de cantidad de cada elemento presente en la muestra se llevó a cabo extrapolando de la curva de calibración.

Los elementos que puede cuantificar este equipo son los siguientes (ordenados por masas moleculares): litio, berilio, sodio, magnesio, aluminio, fósforo, potasio, calcio, titanio, vanadio, cromo, hierro, manganeso, cobalto, níquel, cobre, cinc, arsénico, estroncio, molibdeno, cadmio, estaño, antimonio, bario, neodimio, mercurio, talio, plomo y bismuto.

CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La presencia de PAHs y grupos funcionales en las muestras se puede observar con algunas de las técnicas descritas anteriormente (FTIR y TGA). Sin embargo, con la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, de sus siglas en inglés *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*), estos compuestos pueden determinarse de manera cualitativa y cuantitativa (si la muestra no presenta elevados niveles de contaminación de otros compuestos).

Los extractos de los hollines (la SOF en DCM) obtenidos de cada muestra original se han analizado con un cromatógrafo de gases HP6890 acoplado a un espectrómetro de masas HP5975A (Figura 3.9). El cromatógrafo dispone de una columna capilar HP-5MS (5 % de fenil metil siloxano) de 30 metros de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de grosor de película. El espectrómetro de masas cuenta con fuentes de ionización química y de impacto electrónico.



Figura 3.9. Cromatógrafo de gases HP6890, acoplado a un espectrómetro de masas HP5975.

De los 10 mL de SOF en DCM obtenidos de cada muestra, se han empleado 1,5 mL para la realización de esta técnica. Esta cantidad de muestra se introduce en un vial y se coloca en el automuestreador del propio GC-MS. En algunos casos, ha habido que

concentrar la muestra en un rotavapor para poder observar mejor los picos de los compuestos presentes en la SOF de cada muestra.

Se realizaron un total de 7 análisis con esta técnica. Se realizó sobre la SOF en DCM de: PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19.

ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

La espectroscopia UV-visible es un método de análisis muy potente a la hora de determinar estructuras moleculares de compuestos aromáticos con masas moleculares elevadas, y/o que presentan características de aromaticidad y polaridad, no detectables por el GC-MS. Sin embargo, la espectroscopia UV-visible es muy difícil de aplicar sobre muestras complejas de compuestos aromáticos a causa de la gran cantidad de dificultades ocasionadas por la intensidad de la absorción y la dispersión de la radiación que provocan las muestras (Alfè y cols., 2008). Es muy útil en medidas de cuantificación, ya que la concentración de un analito en una disolución puede ser determinada midiendo la absorbancia a una determinada longitud de onda al aplicar la ley de Lambert-Beer (Rouessac y Rouessac, 2007).

Los espectros UV-visible se han obtenido en un espectrofotómetro HP 8453 *Diode Array* (Figura 3.10) conectado a un ordenador personal, en el intervalo de longitudes de onda entre 200-1000 nm, con una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico.



Figura 3.10. Espectrofotómetro UV-Vis HP 84523 Diode Array.

Para este análisis, se requiere que la muestra esté en suspensión con un disolvente. El disolvente empleado en este trabajo ha sido N-metil-pirrolidona (NMP). Tanto las muestras de hollín original como las de hollín “lavado” han sido disueltas con este

disolvente. En la preparación de estas muestras, se ha utilizado una cantidad determinada de hollín original o “lavado” y se ha mezclado con NMP. Esta mezcla ha sido sometida a agitación en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, obteniendo, finalmente, una suspensión del hollín.

Debido a las interferencias producidas por el NMP sobre la absorción UV, se ha limitado la visualización del espectro a la región entre 260-1000 nm cuando se ha trabajado con dicho disolvente.

Asimismo se ha obtenido el espectro UV-visible de la fracción orgánica soluble, SOF, de las diferentes muestras de hollines en DCM.

Cabe destacar que, para la realización de algunas de las técnicas que se describen a continuación (fluorimetría y SEC), ha sido necesaria la elaboración de la suspensión de las muestras en NMP (es decir, mezclar la muestra sólida con el disolvente escogido y mantenerlo en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos).

En la Tabla 3.5 se detalla las muestras a las que se les ha aplicado esta técnica de caracterización. Se incluyen también aquellas muestras que han sido sometidas a un tratamiento térmico de 1000 °C.

Tabla 3.5. Análisis realizados con el espectrofotómetro UV-visible.

	SOF en DCM	Muestra original en NMP	Muestra lavada (W) en NMP
PU PU-1000	x	x No se disolvió	x
SRM SRM-1000	x	x x	x
DS6	x	x	x
DS9 DS9-1000	x	x x	No se disolvió
DS14	x	x	x
DS17	x	x	x
DS19	x	x	x

CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑOS

La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC, de sus siglas en inglés *Size Exclusion Chromatography*) se utiliza habitualmente para la determinación de masas moleculares de sustancias con estructuras como el hollín. Es un método en el que las moléculas pueden ser separadas, en una columna similar a las de cromatografía líquida

tradicional, de acuerdo a su tamaño, relacionándose indirectamente con su masa molecular. Para alcanzar esto, la fase estacionaria contiene poros a través de los cuales los compuestos pueden difundir (Rouessac y Rouessac, 2007). La separación se logra únicamente como resultado de los diferentes grados de penetración. Las moléculas de pequeña masa son ralentizadas en su progresión dentro de la columna porque pueden entrar dentro de los poros del empaquetado. Sin embargo, las de mayor tamaño son las primeras en salir de la columna debido a que su tamaño es demasiado grande como para penetrar en cualquier poro.

La cromatografía de exclusión por tamaños se ha realizado en un cromatógrafo de líquidos de alta presión Agilent HP1050 (Figura 3.11) provisto de un detector UV-visible de fotodiodos capaz de detectar señales de absorción a 220, 350, 450 y 500 nm. El volumen de inyección es de 250 μL . Los análisis se han llevado a cabo en una columna PL-gel con una matriz de poliestireno/divinil benceno *highly cross-linked* individual pore (30 cm x 7,5 mm de diámetro interno a una temperatura de 80 $^{\circ}\text{C}$ y con un caudal de eluyente de 0,5 mL/min, con un empaquetado de la columna de partículas de 5 μm y con un tamaño de poros de 500 Å). Se ha utilizado NMP como eluyente para las muestras. Se han empleado patrones de poliestireno (Polymer Laboratories) disueltos en NMP para realizar la calibración de masas moleculares en el intervalo de masas moleculares entre 100-100000 u, ya que el límite de esta técnica está en un tamaño de 10^5 u.



Figura 3.11. Cromatógrafo líquido de alta presión HP1050.

Las muestras analizadas han sido filtradas previamente con filtros Whatman de 0,02 μm antes de su inyección, con el objetivo de evitar el taponamiento de los *frits* de la columna.

La aplicación de esta técnica solamente resultó de utilidad para la para la SOF de PU y para la muestra PU disuelta en NMP.

EPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

La espectroscopia de fluorescencia es una técnica más sensible y selectiva que la espectroscopia UV-visible en la determinación de estructuras moleculares de compuestos que presentan características de aromaticidad, ya que los cambios en el tamaño y en la distribución relativa de los sistemas de anillos aromáticos afectan de manera significativa a las formas del espectro de fluorescencia (Ciajolo y cols., 1999). Ciertos compuestos, cuando son excitados por una fuente de luz en la región del visible o cerca de la región del ultravioleta, absorben energía, la cual es casi instantáneamente re-emitida en forma de radiación. Después de la excitación, la intensidad de la luz decae rápidamente de forma exponencial. Esta emisión, con un fuerte descenso de intensidad, se clasifica como fluorescencia (Rouessac y Rouessac, 2007). Un compuesto fluorescente se comporta como una fuente que emite luz en todas direcciones. Esta luz emitida monitoriza en la dirección perpendicular al haz proveniente de la fuente de excitación primaria (Rouessac y Rouessac, 2007).

La emisión de fluorescencia se ha analizado con un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS 50 B (Figura 3.12) utilizando una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico. El espectro de fluorescencia (velocidad de escaneo: 600 nm/min, ancho de rendija espectral: 5 nm) se ha registrado a 266, 300, 355, 400, 488 y 532 nm. Estas longitudes de onda coinciden con las longitudes de onda en las que la fluorescencia de los PAH es máxima.



Figura 3.12. Espectrofluorímetro Perkin Elmer LS 50 B.

Para esta técnica, se utilizan aproximadamente 1 mL de muestra que se introducen en la cubeta de cuarzo. Antes de realizar cada medida, es necesaria la elección de la longitud de onda. Previamente a la medida, hay que realizar un blanco con el disolvente utilizado en cada caso, DCM o NMP. También se ha realizado la espectrofluorimetría simultánea,

en la que previamente hay que determinar las longitudes máximas de emisión y excitación.

En la Tabla 3.6 se detalla las muestras a las que se les ha aplicado esta técnica de caracterización.

Tabla 3.6. Análisis llevados a cabo mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia.

	SOF en DCM
PU	x
SRM	x
DS6	x
DS9	x
DS14	x
DS17	x
DS19	x

3.2.2. Instalación de los estudios de reactividad

La instalación experimental de reactividad de los diferentes materiales carbonosos es de concepción modular y dispone de tres sistemas básicos:

- Sistema de alimentación de gases.
- Sistema de reacción.
- Sistema de acondicionamiento, detección y análisis de gases.

La Figura 3.13 muestra un esquema global de la instalación y de los equipos que integran cada uno de estos sistemas. Dicha instalación opera en discontinuo para el sólido y en continuo para los gases.

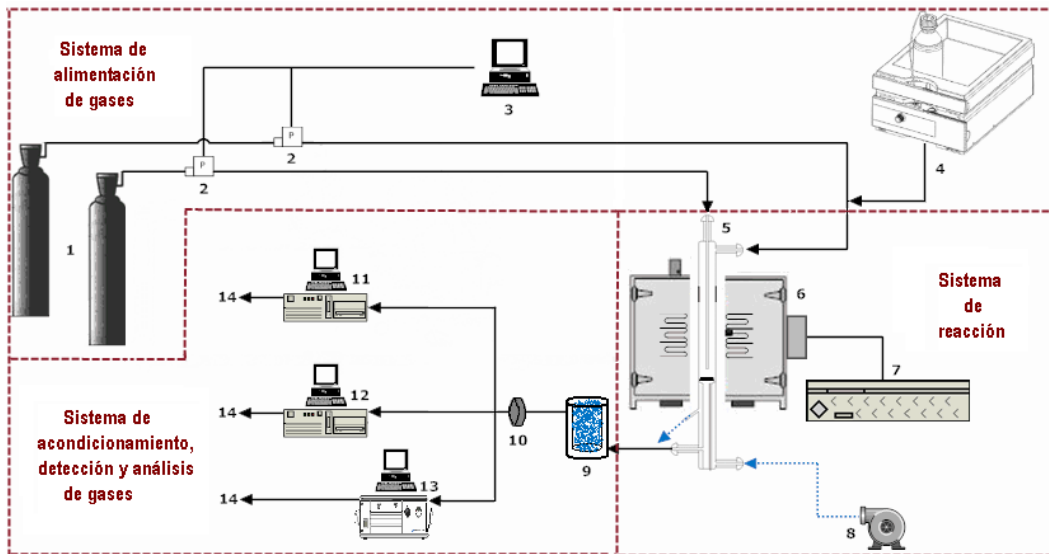


Figura 3.13. Esquema general de la instalación para el estudio de la reactividad de hollín en diferentes atmósferas.

En la Tabla 3.7 aparecen los componentes principales de esta instalación.

Tabla 3.7. Principales componentes de la planta utilizada para el estudio de la reactividad del hollín de diésel en diferentes atmósferas.

Sistema de alimentación de gases	<ol style="list-style-type: none"> 1. Gases (O₂, NO, N₂) 2. Controladores de flujo másico 3. Controlador de flujo 4. Bomba isocrática para la alimentación de agua líquida seguida de una línea calefactada a 120 °C para la alimentación de vapor de agua hasta el reactor
Sistema de reacción	<ol style="list-style-type: none"> 5. Reactor tubular de cuarzo 6. Horno 7. Controlador de temperatura 8. Compresor
Sistema de acondicionamiento, detección y análisis de gases	<ol style="list-style-type: none"> 9. Condensador 10. Filtro de partículas 11. Analizador IR en continuo de CO/CO₂ 12. Analizador IR en continuo de NO 13. Microcromatógrafo de gases para la detección y cuantificación de H₂ 14. Venteo

SISTEMA DE ALIMENTACIÓN DE GASES

El sistema de alimentación incluye los elementos, equipos y accesorios que permiten preparar y controlar el flujo de gases utilizado en cada experimento.

Los componentes básicos del sistema de alimentación son:

- Gases.
- Bomba isocrática.
- Controladores de flujo.
- Conducciones de gases.
- Panel de válvulas.

➤ *Gases*

Los gases utilizados en este trabajo (O_2 , NO y N_2) se encuentran almacenados en botellas a presión (150 bares) ubicadas en casetas exteriores anexas a las instalaciones experimentales. Cada botella está dotada de un manorreductor con dos llaves y sus correspondientes indicadores de presión:

- Manómetro de alta: permite conocer en todo momento la presión del gas en el interior de la botella.
- Manómetro de baja: indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el controlador de flujo másico.

El regulador de presión de alta mantiene la presión del gas a la salida de la botella, mientras que el regulador de baja reduce la presión de la línea a un valor adecuado de trabajo (unos 5 bares).

Las concentraciones de los gases comerciales, a partir de las cuales se preparan las mezclas reactantes utilizadas en los experimentos realizados, se recogen en la Tabla 3.8. Es importante señalar que todos los gases reactantes (O_2 y NO) se encuentran diluidos en nitrógeno.

Tabla 3.8. Concentración de los gases comerciales en las botellas de presión.

Gas	Concentración	Suministrador
O_2	4500	Air Liquide
NO	4000	Praxair
N_2	Puro	Air Liquide

El caudal de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos viene dado por la siguiente ecuación:

$$Q_i = \frac{C_g \cdot Q_t}{C_0} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde,

Q_i = caudal de gas en condiciones normales (mLN/min).

Q_t = caudal total de gases que intervienen en el experimento en condiciones normales (mLN/min).

C_g = concentración inicial de gas en cada experimento (ppm).

C_0 = concentración del gas en la botella a presión (ppm).

El caudal de nitrógeno (gas inerte) se determina como diferencia entre el caudal total de mezcla (1000 mLN/min) y la suma de todos los caudales de gases reactivos en condiciones normales.

➤ *Bomba isocrática*

En algunos de los experimentos realizados se ha requerido la inyección de vapor de agua al sistema. La manera de introducirla ha sido empleando una bomba isocrática Agilent 1200 para la alimentación de un determinado caudal de agua líquida, seguida de una línea calefactada a 120 °C para la evaporación del líquido. La Figura 3.14 muestra el esquema de las piezas principales de la bomba.

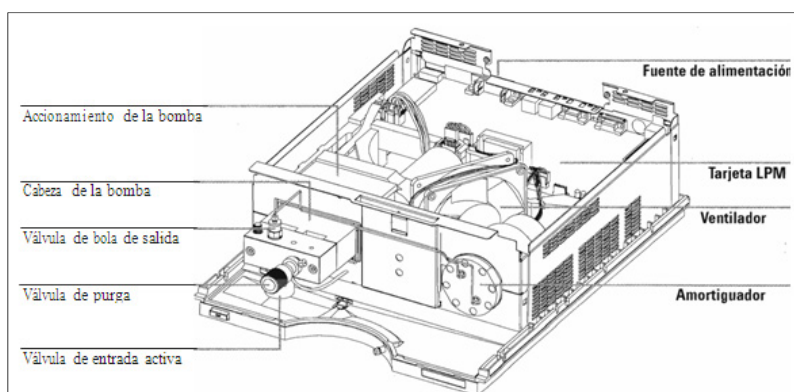


Figura 3.14. Piezas principales de la bomba isocrática.

La bomba dispone de un microprocesador que controla todas las velocidades de flujo en un intervalo de 1 μ L-10 mL/min.

La salida del agua de la bomba, Figura 3.15 (conexión de la derecha, transparente), se conecta a una línea de nitrógeno (conexión de la izquierda, tubo azul) para que facilite el arrastre de agua y, posteriormente, se calorifuga la línea (conexión de salida central) para evaporar el agua.



Figura 3.15. Conexiones: Línea de N₂ (izquierda), salida bomba isocrática (derecha), entrada al reactor (centro).

La línea se calorifuga colocando una resistencia conectada a un controlador de temperatura alrededor de un tubo de teflón (la temperatura máxima de trabajo del teflón es hasta 260 °C). La temperatura de la resistencia se controla con un termopar. El conjunto de tubo, resistencia y termopar se reviste con cinta de vidrio térmica para aislar térmicamente la línea (temperatura máxima de trabajo de la resistencia es hasta 300 °C, pudiendo soportar 550 °C durante cortos periodos de tiempo).

Para que no condense el agua en las paredes del reactor, a la entrada del mismo, antes de comenzar el experimento, durante el calentamiento, se conecta la resistencia a 120 °C y se le hace pasar una corriente de nitrógeno (conexión de la izquierda en la Figura 3.15). De esta manera, las paredes del reactor se calientan y, cuando da comienzo la reacción, el vapor de agua no queda condensado en las paredes del reactor. También se recubre la parte superior del reactor con lana de cuarzo, según se observa en la Figura 3.16, para aislarla térmicamente.

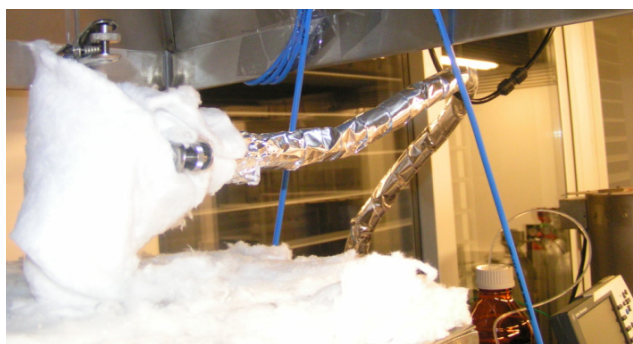


Figura 3.16. Línea calorifugada y recubrimiento de la parte superior del reactor con lana de cuarzo.

➤ *Controladores de flujo másico*

Cada línea de alimentación de gas dispone de un controlador de flujo másico de alta precisión, suministrado por dos casas comerciales: Fisher-Rosemount (modelo 5850TPR) y Bronkhorst (modelo EL-FLOW), Figura 3.17, conectados a una unidad de control que

permite mantener constante el caudal de gas. Este control se realiza mediante la utilización de una unidad CPU, un módulo de control digital de 8 canales y su software de control, todo suministrado y diseñado por el Servicio de Instrumentación Científica Electrónica de la Universidad de Zaragoza.



Figura 3.17. Controlador de flujo másico Bronkhorst.

Para realizar los diferentes experimentos se dispone de controladores de flujo másico de 100, 200, 500, 1000, 2000 y 5000 mLN (N₂)/min. El intervalo adecuado de uso de estas unidades se sitúa entre el 10-90 % del intervalo de medida señalado. Teniendo en cuenta este factor, y el caudal de gas necesario en cada experimento, se asignan los controladores de flujo más adecuados para cada gas.

➤ *Conducción de gases*

Los tubos para la conducción de gases utilizados son de dos materiales distintos, poliamida y poliuretano, y tienen un diámetro externo de 6 mm e interno de 4 mm. Las uniones de los tubos se realizan a través de uniones roscadas (racores de acero inoxidable, lineales y de tipo T) en aquellas conducciones que soportan una presión por encima de 2 atm, o bien a través de conexiones rápidas comerciales para las conducciones que soporten una presión menor.

➤ *Panel de válvulas*

Las líneas de gases provenientes de los controladores de flujo se bifurcan en dos caminos mediante válvulas de bola de tres vías, suministradas por la casa comercial HAM-LET H800 Series (Figura 3.18). Cada una de estas válvulas dispone de una entrada, dos salidas y una llave. Dependiendo de la orientación de la llave, el gas circulará hacia el reactor o hacia el bypass (venteo). De forma análoga, el caudal de salida del reactor puede ser conducido a los analizadores de gases o ser desviado hacia el

exterior. Las válvulas de tres vías están colocadas en un panel, tal y como muestra la Figura 3.19.



Figura 3.18. Válvula de bola de tres vías: HAM-LET H800 Series.

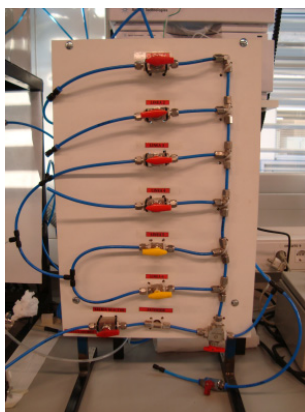


Figura 3.19. Panel de válvulas de bola de tres vías.

SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción está compuesto por los siguientes equipos:

- Reactor.
- Horno eléctrico y sistema de control de temperatura.

➤ *Reactor*

Los experimentos se han realizado en un reactor tubular de cuarzo construido por el Servicio de Soplado de Vidrio de la Universidad de Zaragoza.

El reactor consta de dos partes, cabeza y cuerpo, unidas entre sí por un esmerilado, como se muestra en la Figura 3.20. Los sólidos utilizados (hollines de diésel y arena de

sílice) se depositan sobre un soporte de lana de cuarzo situado en el estrechamiento que existe en el interior del cuerpo del reactor, Figura 3.21:

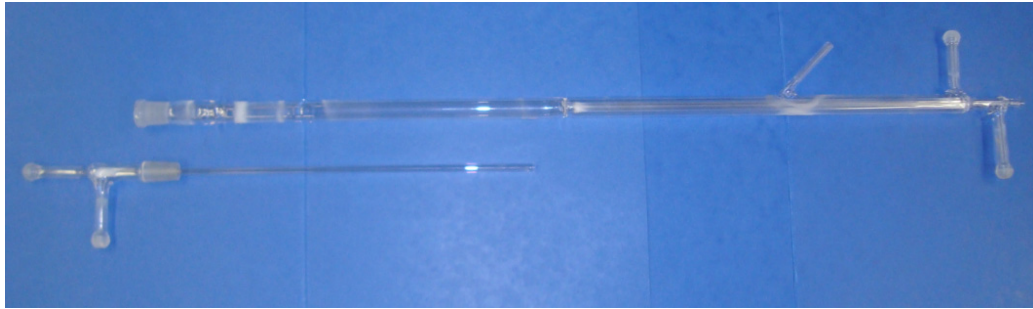
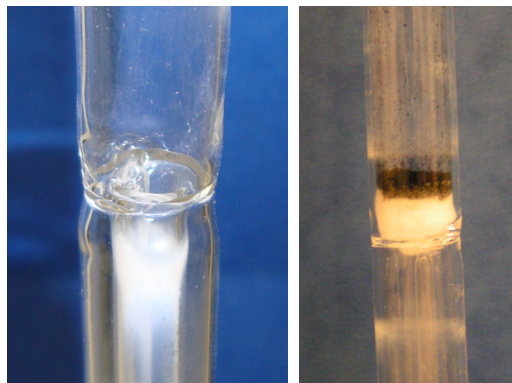


Figura 3.20. Cuerpo y cabeza del reactor.



a)

b)

Figura 3.21. Estrechamiento en el cuerpo del reactor donde el hollín mezclado con la arena se depositan sobre un soporte de lana de cuarzo: a) vacío y b) cargado.

En la Figura 3.22 se muestra el esquema y las dimensiones del reactor utilizado, cuyo diseño es análogo al empleado en otros estudios de reacciones heterogéneas (Mendiara y cols., 2007b; Guerrero y cols., 2011).

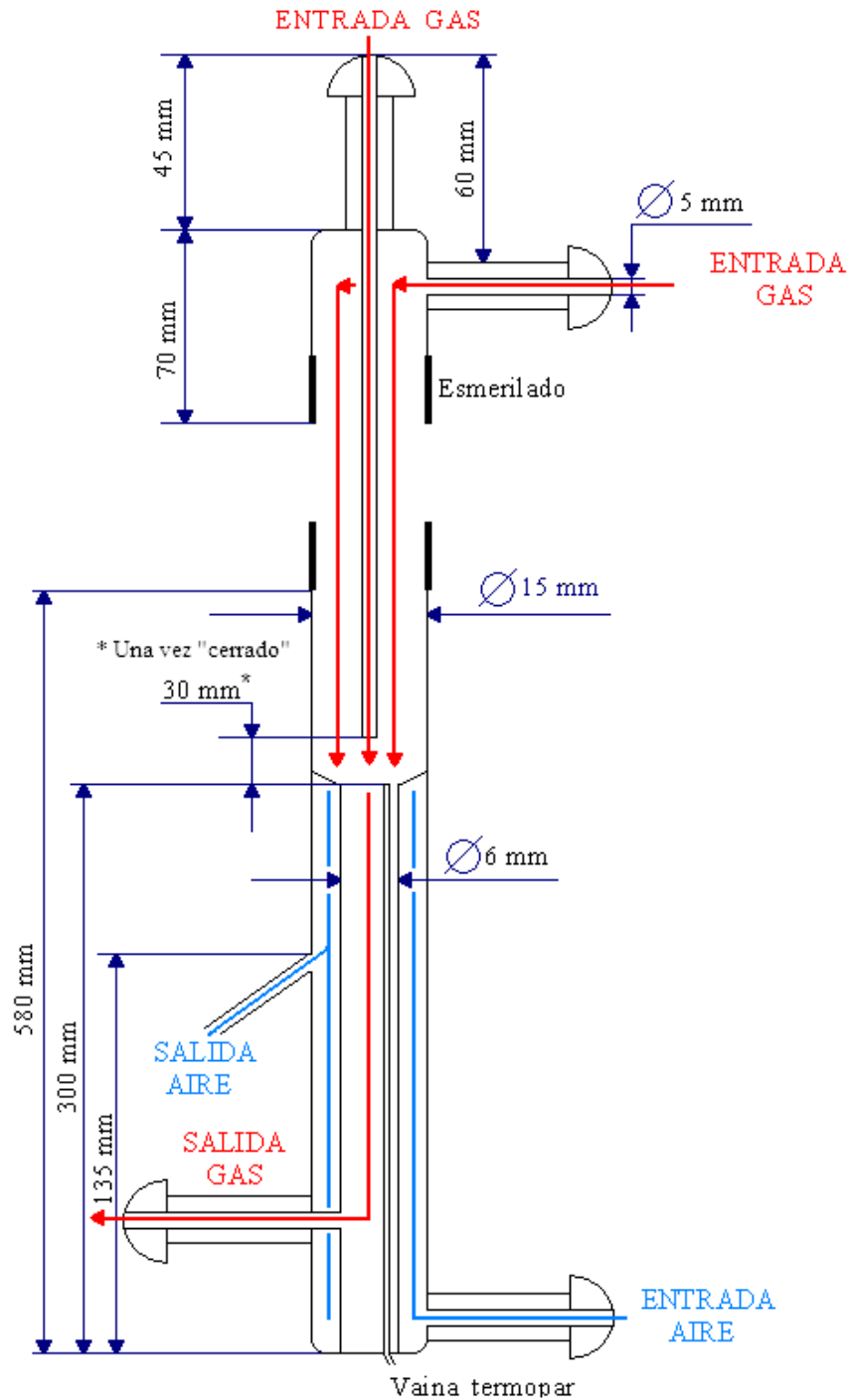


Figura 3.22. Esquema del reactor utilizado para el estudio de la reactividad de diferentes hollines con diferentes gases reactivos.

La cabeza del reactor dispone de dos entradas de gases independientes. De esta forma, se consigue que la mezcla de los gases reactantes se produzca justo a la altura de los sólidos depositados sobre la lana de cuarzo, impidiendo así posibles reacciones homogéneas en fase gas previas al contacto con el sólido. Posteriormente, los productos de reacción atraviesan la zona de refrigeración donde se consigue un rápido enfriamiento de los gases, Figura 3.23a:

El termopar de control (tipo K) se sitúa justo debajo del soporte de lana de cuarzo y se introduce por la parte inferior del cuerpo del reactor, Figura 3.23b.

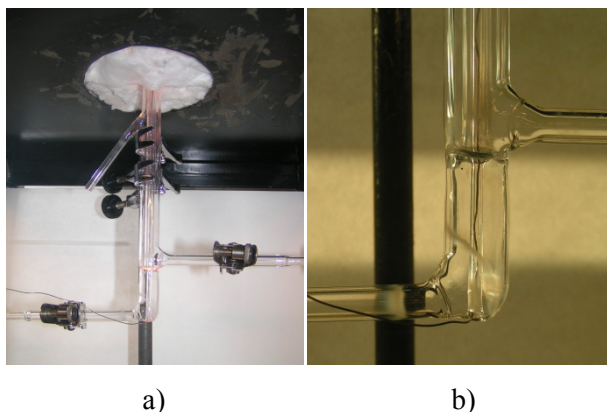


Figura 3.23. Detalle del reactor: a) zona de enfriamiento de los gases, b) termopar de control de temperatura.

Las uniones de las entradas y salida del reactor, con sus respectivas conducciones, se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo (Figura 3.24), que evitan las roturas por tensión debidas a la dilatación. Para evitar fugas en estos elementos de unión, se aplica grasa de alto vacío (grasa de grafito).

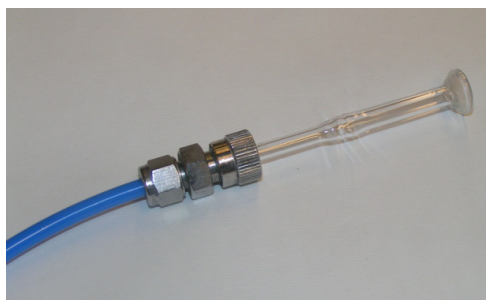


Figura 3.24. Rótulas móviles de cuarzo.

➤ *Horno eléctrico y sistema de control de temperatura*

El reactor de cuarzo se encuentra ubicado en un horno eléctrico de alta temperatura especialmente diseñado para el tipo de reactor y de experimentos llevados a cabo. Se trata de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado modelo ST-16 de 5 kW de potencia fabricado por la casa comercial HOBERSAL. El horno, así como su esquema y dimensiones, se muestran en la Figura 3.25.

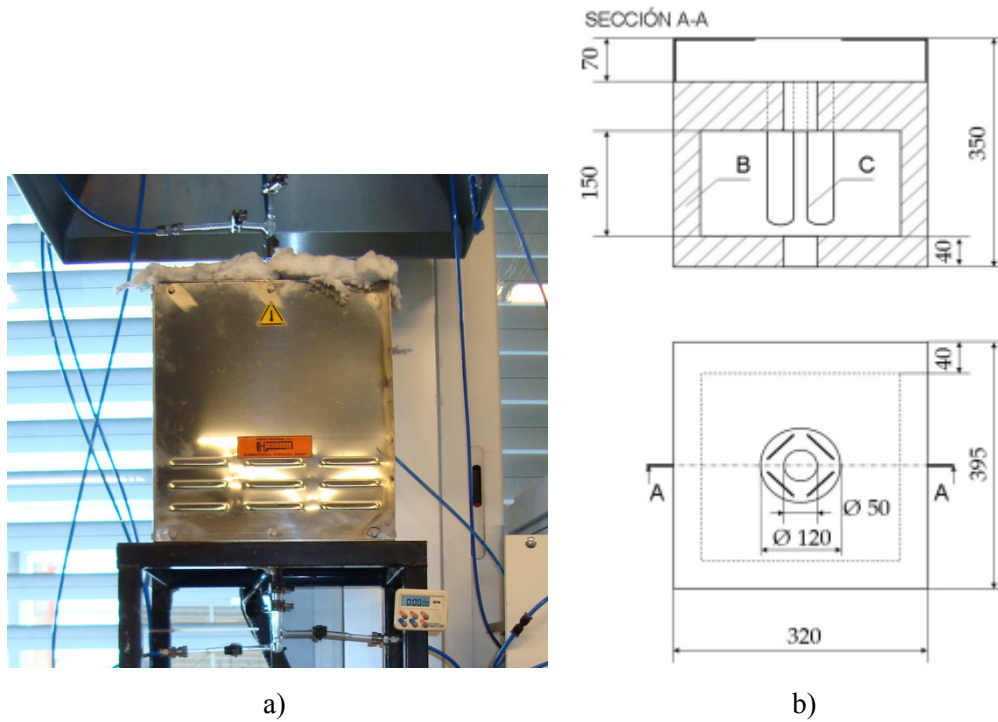


Figura 3.25. a) Horno eléctrico para el estudio de la interacción de hollín en distintas atmósferas.
 b) Dimensiones del horno. En la representación del alzado, los elementos denotados como B y C se corresponden con el aislante y resistencia, respectivamente. Las cotas están expresadas en mm (Mendiara, 2006).

Las resistencias empleadas son de tipo KANTAL. Por ello, el horno puede alcanzar una temperatura máxima de 1600 °C y una temperatura máxima de régimen continuo de 1500 °C. En las proximidades de las resistencias, existe un termopar de alarma que detiene el calentamiento si la temperatura en esa zona alcanza un valor superior al fijado como límite.

Durante la realización de los experimentos se coloca lana de cuarzo, en la parte superior e inferior del horno del reactor que cubre la holgura existente entre el reactor y el horno, para conseguir mayor aislamiento térmico y asegurar el cumplimiento de la rampa de calentamiento programada, así como la estabilización de la temperatura una vez alcanzada la temperatura de reacción deseada.

El sistema de control de temperatura se encuentra en una caja independiente diseñada por los fabricantes del equipo HOBERSAL, Figura 3.26. Incluye un módulo regulador de temperatura y un módulo que controla la potencia de trabajo del horno para alcanzar las temperaturas deseadas. El módulo regulador de temperatura está constituido por tres controladores PID, cuyos parámetros proporcional, integral y derivativo fueron introducidos por la empresa suministradora del controlador, y cuenta con 4 programas de 15 segmentos, microprocesador y alarma.



Figura 3.26. Controlador de temperatura.

SISTEMA DE ACONDICIONAMIENTO, DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE GASES

Los gases de salida del reactor deben ser analizados para determinar cuantitativamente su concentración. Para evitar el deterioro de los equipos de medida, por condensación o depósito de partículas en las celdas de análisis, y eliminar interferencias que puedan distorsionar los resultados, es necesario acondicionar previamente la corriente de los gases de salida. Este acondicionamiento consiste en la eliminación de vapor de agua y partículas.

➤ *Condensador de vapor de agua y filtro de partículas*

El condensador consiste en un vaso de vidrio con encamisado en las paredes, según se observa en la Figura 3.27. Los gases resultantes de la interacción hollín-gas reactante circulan por la parte interior del frasco. El vaso se llena de agua con hielo (0 °C) para que las paredes, con las que el gas está en contacto, estén a 0 °C. De esta manera, se consigue condensar el agua contenida en el gas de salida del reactor hasta su concentración de saturación a la temperatura a la que se encuentra la corriente (a 0 °C, la cantidad de vapor de agua en la corriente se puede considerar despreciable). Así, la concentración medida por los analizadores es en base seca y, posteriormente, se refiere a base húmeda. Durante el experimento, hay que asegurar en todo momento que haya hielo en el frasco (para asegurar que el agua permanezca a 0 °C) introduciendo más hielo conforme éste se vaya derritiendo.

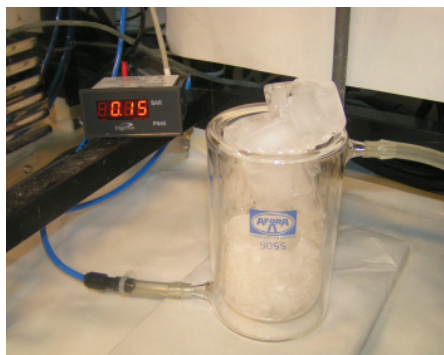


Figura 3.27. Condensador para eliminar vapor de agua.

A continuación, los gases se hacen pasar por un filtro de partículas para impedir el paso de partículas sólidas a los aparatos de medida. Se coloca únicamente para evitar en el caso en el que debido, por ejemplo, a un retroceso del flujo, el soporte de lana de cuarzo volcase y el hollín y la arena cayeran a la parte inferior del reactor y estos fueran arrastrados posteriormente por el flujo de gases hacia los analizadores. Se dispone de un portafiltros de acero inoxidable de 47 mm de anchura (Figura 3.28) dentro del cual se sitúa el filtro. Después de cada experimento, se comprueba que no ha quedado ninguna impureza retenida abriendo el portafiltros.



Figura 3.28. Portafiltros para filtración de gases.

Los papeles de filtro que se utilizan son de microfibras de vidrio de borosilicato con un tamaño de retención de $0,7 \mu\text{m}$ y $0,45 \text{ mm}$ de espesor de la marca Whatman. Para colocarlo hay que desenroscar el portafiltros y colocar el papel de filtro en su interior. Se dispone además de una junta de teflón para evitar fugas entre las dos partes roscadas.

Los equipos que se han utilizado para analizar la corriente de salida gaseosa, que se describen a continuación, son: analizadores de infrarrojo de CO/CO_2 y NO y microcromatógrafo de gases.

➤ *Analizador de CO/CO₂*

El analizador de CO y CO₂ empleado en este trabajo es un fotómetro infrarrojo (IR) de la marca ABB ADVANCE OPTIMA, con módulo analizador Uras 14 y con celdas de análisis con cubetas de calibración, Figura 3.29.



Figura 3.29. Analizador de IR de CO/CO₂ en continuo.

Este equipo permite determinar de forma continua la concentración de CO y de CO₂ del gas de salida del reactor. Los gases introducidos en la celda de análisis son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de su concentración en CO y CO₂. La energía resultante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer la concentración en ppm en la pantalla del equipo.

En la Tabla 3.9 se recogen las características de este analizador.

Tabla 3.9. Características del analizador de IR de CO/CO₂ (ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14).

	ANALIZADOR DE CO/CO ₂
Intervalos de medida	0-2000 ppm 0-20000 ppm
Tiempo de respuesta	2,5 s
Condiciones del gas de entrada:	
Caudal	20-100 LN/h
Temperatura	5 °C por encima de T _{rocío}
Presión	2-500 hPa
Estabilidad:	
Límite de detección	≤ 0,5 % calibrado
Repetitividad	≤ 0,5 % calibrado
Derivada de cero	≤ 3 % calibrado/semana
Desviación de la linealidad	≤ 1 % calibrado

En los experimentos de reactividad, es necesaria la toma de datos de manera continua y automática por lo que, a través de un software proporcionado por ABB, se recogen los datos cada 5-20 segundos, según la duración de los experimentos.

Es importante destacar que este equipo debe calibrarse al comienzo de cada experimento. Para ello, el analizador dispone de gases patrón para su autocalibrado. El cero se calibra pasando un caudal determinado de nitrógeno.

➤ *Analizador de NO*

El analizador de NO empleado es un fotómetro infrarrojo (IR) de la marca ABB ADVANCE OPTIMA, con módulo analizador Uras 14, Figura 3.30. Este analizador permite determinar, en continuo, la concentración de NO del gas de salida del reactor. Su funcionamiento es análogo al de los analizadores de CO/CO₂ descritos anteriormente.



Figura 3.30. Analizador de IR de NO en continuo.

Las características principales de este analizador se indican en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Características del analizador de IR de NO (ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14).

	ANALIZADOR DE NO
Intervalos de medida	0-500 ppm 0-5000 ppm
Tiempo de respuesta	2,5 s
Condiciones del gas de entrada:	
Caudal	20-100 LN/h
Temperatura	5 °C por encima de T _{rocío}
Presión	2-500 hPa
Estabilidad:	
Límite de detección	≤ 0,5 % calibrado
Repetitividad	≤ 0,5 % calibrado
Derivada de cero	≤ 3 % calibrado/semana
Desviación de la linealidad	≤ 1 % calibrado

➤ *Micro-cromatógrafo de gases*

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de análisis en la que la muestra se inyecta en una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Se ha empleado un micro-cromatógrafo de gases (μ GC) Agilent 3000, Figura 3.31, para la cuantificación de hidrógeno en los experimentos en que se ha utilizado como reactante vapor de agua. La principal diferencia entre un GC y un μ GC es que, el primero, tiene una mayor resolución que el segundo. Sin embargo, un μ GC agiliza muy considerablemente el tiempo de análisis (mientras que en un GC un análisis tarda aproximadamente unos 21 minutos, en el μ GC el tiempo de análisis es menor a 2 minutos).

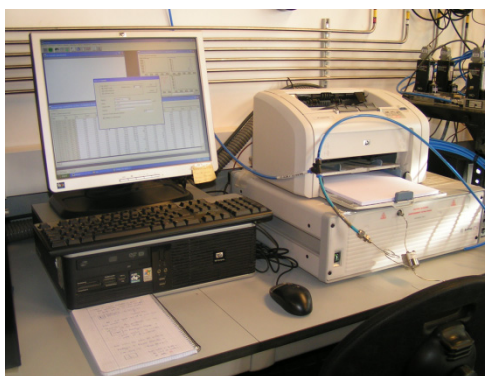


Figura 3.31. Micro-cromatógrafo de gases Agilent 3000.

El software de control empleado, SOPRANE, permite la recogida y el análisis de datos, procesando los resultados experimentales. Debido al diseño de los microcomponentes de los módulos del μ GC, se han de introducir sólo gases o vapores limpios, y evitar aerosoles, vapores condensables, líquidos y partículas sólidas. Para una segura introducción de gases libres de dichos contaminantes, el μ GC cuenta con un filtro Genie G2817A.

Con el paso del tiempo, los picos de los distintos compuestos pueden desplazarse ligeramente, por lo que este equipo requiere de una calibración periódica.

Procedimiento experimental de los ensayos de reactividad

La metodología experimental aplicada es la misma, independientemente del sistema reactante que se pretenda estudiar. Los pasos a seguir para realizar un experimento son los siguientes:

- En primer lugar, se fija el caudal total de gases que atraviesa el lecho de hollín en 1000 mLN/min. En el caso de la introducción de vapor de agua, como lo que se mide es un caudal de agua líquida (con la bomba isocrática), se han de realizar previamente los cálculos pertinentes para obtener el caudal de vapor de agua para que en los 1000 mLN/min se tenga la concentración de vapor de agua requerida.
- Una vez conocido el caudal de cada gas, se escogen los controladores de flujo másico más adecuados, y se realizan las conexiones adecuadas para que las corrientes gaseosas se dirijan hacia el panel de válvulas (Figura 3.2) situado previamente a la entrada del reactor.
- En el estrechamiento existente en el cuerpo del reactor se deposita lana de cuarzo como soporte de los sólidos introducidos, Figura 3.21b. La cantidad de cuarzo utilizada es, aproximadamente, 150 mg. Sobre la lana de cuarzo se deposita el hollín, aproximadamente 10 mg, y arena de sílice. La mezcla hollín/arena, en proporción 1/30 en masa, facilita la introducción del hollín en el cuerpo del reactor, evitando tanto posibles aglomeraciones como pérdidas de hollín por deposición en las paredes del embudo y/o reactor, aunque éstas son generalmente inevitables.
- El reactor cargado se introduce en el horno y se conectan las entradas y salidas de los gases, y del aire de refrigeración, mediante rótulas de cuarzo. Se sellan todas las uniones con grasa de grafito para evitar posibles fugas.
- Durante el calentamiento (a una velocidad de 10 °C/min) hasta la temperatura de consigna, se introduce un flujo de gas inerte (N₂) de 1000 mLN/min. Una vez alcanzada dicha temperatura, la muestra se mantiene 5 minutos en estas condiciones. Transcurrido este tiempo, se introduce el flujo de gas reactante (O₂, NO, NO+O₂, H₂O, H₂O+O₂).
- Una vez que los gases han atravesado la mezcla de hollín con arena, y se ha producido la reacción, son conducidos a la salida del reactor donde son enfriados (Figura 3.23a) y de allí a los analizadores en continuo de CO/CO₂ y NO, y al μ GC, según corresponda.

Es importante señalar que, para cada sistema estudiado, se ha llevado a cabo un ensayo en blanco con el fin de comprobar que tanto el soporte de lana de cuarzo como la arena de sílice son inertes en las condiciones utilizadas.

El estudio principal de reactividad se llevó a cabo con el hollín comercial PU, utilizando diferentes gases reactantes (O_2 , NO, $NO+O_2$, H_2O , H_2O+O_2). Con el objetivo de comparar los principales resultados obtenidos con el Printex-U con otro material, se escogió el SRM, un material estándar, pero definido como materia particulada de diésel. Con este material se realizaron experimentos de reactividad con el O_2 y el NO. Para finalizar, se consiguieron 5 tipos de hollines diésel (DS) extraídos de un EGR y se les hizo reaccionar con O_2 y NO en unas condiciones dadas de concentración y temperatura para que, de esta manera, pudieran compararse los resultados obtenidos con el PU y SRM.

EXPERIMENTOS CON EL HOLLÍN PRINTEX-U

Los experimentos realizados con este material se detallan a continuación:

- Experimentos de interacción hollín- O_2 . Se ha analizado la influencia de la concentración de O_2 en el intervalo de 200 a 1500 ppm, para una temperatura de oxidación de 1000 °C. Asimismo, para una concentración de O_2 de 500 ppm, se ha estudiado el efecto de la temperatura de oxidación, en el intervalo de temperaturas de 900-1100 °C (Tabla 3.11).

Tabla 3.11. Experimentos de interacción PU- O_2 realizados.

Hollín: Printex-U	
Influencia de $[O_2]$ para T = 1000 °C	$[O_2]$ (ppm)
	200
	350
	500
	750
	1000
Influencia de T para $[O_2]$ = 500 ppm	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

- Experimentos de interacción hollín-NO. Para una temperatura de oxidación de 1000 °C, se ha analizado la influencia de la concentración de NO en el intervalo de 200 a 2000 ppm. De forma análoga, para una concentración fija de NO de 2000 ppm, se ha estudiado el efecto de la temperatura en la reducción de NO, en el intervalo de temperaturas de 900-1100 °C (Tabla 3.12).

Tabla 3.12. Experimentos de interacción PU-NO realizados.

Hollín: Printex-U	
Influencia de [NO] para T = 1000 °C	[NO] (ppm)
	200
	500
	1000
	1500
	2000
Influencia de T para [NO] = 2000 ppm	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

- Experimentos de interacción hollín-O₂-NO. Para una concentración fija de 500 ppm de O₂ y de 2000 ppm de NO, se ha analizado el efecto de la temperatura de reacción en el intervalo de 900-1100 °C (Tabla 3.13).

Tabla 3.13. Experimentos de interacción PU-O₂-NO realizados.

Hollín: Printex-U	
Influencia de T para [O₂] = 500 ppm y [NO] = 2000 ppm	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

- Experimentos de interacción hollín-H₂O. Se ha analizado el efecto de la concentración de vapor de agua en el intervalo del 3 al 10 % (volumen), para una temperatura de 1000 °C. Asimismo, para una concentración de H₂O del 10 % (volumen), se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción, en el intervalo de temperaturas de 900-1100 °C (Tabla 3.14).

Tabla 3.14. Experimentos de interacción PU-H₂O realizados

Hollín: Printex-U	
Influencia de [H ₂ O] para T = 1000 °C	[H ₂ O] (% vol.)
	3
	4
	5
	7
	10
Influencia de T para [H ₂ O] = 10 % vol.	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

- Experimentos de interacción hollín-O₂-H₂O. Para una concentración fija de 500 ppm de O₂, se ha analizado el efecto de la concentración de vapor de agua en el intervalo del 3 al 10 % (volumen) para una temperatura de 1000 °C. Además, para una concentración de 500 ppm de O₂ y una concentración del 10 % (volumen) de H₂O, se ha analizado el efecto de la temperatura de reacción en el intervalo de 900-1100 °C (Tabla 3.15).

Tabla 3.15. Experimentos de interacción PU-O₂-H₂O realizados

Hollín: Printex-U	
Influencia de [H ₂ O] para T = 1000 °C y [O ₂] = 500 ppm	[H ₂ O] (% vol.)
	3
	4
	5
	7
	10
Influencia de T para [H ₂ O] = 10 % vol. y [O ₂] = 500 ppm	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

EXPERIMENTOS CON EL HOLLÍN SRM1650b

A continuación se muestran los experimentos realizados con el hollín estándar SRM:

- Experimentos de interacción hollín-O₂. Se ha analizado la influencia de la concentración de O₂ en el intervalo de 200 a 1500 ppm, para una temperatura de oxidación de 1000 °C. Asimismo, para una concentración de O₂ de 500 ppm, se

ha estudiado el efecto de la temperatura de oxidación, en el intervalo de temperaturas de 900-1100 °C (Tabla 3.16).

Tabla 3.16. Experimentos de interacción SRM-O₂ realizados.

Hollín: SRM1650b	
Influencia de [O₂] para T = 1000 °C	[O₂] (ppm)
	200
	350
	500
	750
	1000
Influencia de T para [O₂] = 500 ppm	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

- Experimentos de interacción hollín-NO. Para una temperatura de oxidación de 1000 °C, se ha analizado la influencia de la concentración de NO en el intervalo de 200 a 2000 ppm. De forma análoga, para una concentración fija de NO de 2000 ppm, se ha estudiado el efecto de la temperatura en la reducción de NO, en el intervalo de temperaturas de 900-1100 °C (Tabla 3.17).

Tabla 3.17. Experimentos de interacción SRM-NO realizados.

Hollín: SRM1650b	
Influencia de [NO] para T = 1000 °C	[NO] (ppm)
	200
	500
	1000
	1500
	2000
Influencia de T para [NO] = 2000 ppm	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

EXPERIMENTOS CON LOS HOLLINES PROCEDENTES DE UN EGR

Al disponer de poca cantidad de estos hollines, únicamente se analizó la reactividad de cada uno de los 5 hollines disponibles cuyas condiciones de formación se detallan en la Tabla 3.1 (DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19), en unas condiciones muy concretas que se detallan a continuación en la Tabla 3.18:

Tabla 3.18. Experimentos de interacción realizados con los diferentes hollines de EGR.

Hollines: DS6, DS9, DS14, DS17, DS19	
T = 1000 °C	[O ₂] (ppm)
	500
	[NO] (ppm)
	2000

Capítulo 4

Resultados de Caracterización de Diferentes Hollines

- 4.1 Análisis elemental**
- 4.2 Determinación de superficie específica con N₂ (método BET)**
- 4.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión**
 - 4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido
 - 4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión
- 4.4 Difracción de Rayos X**
- 4.5 Espectroscopia Raman**
- 4.6 Espectroscopia Infrarroja**
- 4.7 Análisis Termogravimétrico**
- 4.8 Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo**
- 4.9 Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas**
- 4.10 Espectroscopia UV-visible**
- 4.11 Cromatografía de Exclusión por Tamaños**
- 4.12 Espectroscopia de Fluorescencia**

Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel

4. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS DIFERENTES HOLLINES

Es conocido que las propiedades estructurales y morfológicas de un material carbonoso suelen tener una influencia directa sobre su reactividad (Senneca y cols., 1998; Lu y cols., 2002; Vander Wal y Tomasek, 2003; Guerrero y cols., 2008a; Knauer y cols., 2009; Seong y Boehman, 2010; Yehliu y cols., 2012). Por lo tanto, se ha considerado de gran importancia realizar la caracterización de los diferentes hollines utilizando diversas técnicas.

En este capítulo se presentan los principales resultados de caracterización de los diversos hollines obtenidos con diferentes técnicas realizadas en: el *Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R.* (Nápoles), por los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante y por la unidad de Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo de esta sección es analizar las características los diferentes sólidos carbonosos con los que se ha trabajado, presentando los resultados según la técnica de caracterización utilizada para, posteriormente, intentar relacionar sus propiedades estructurales y superficiales con la reactividad que presente cada una de las muestras carbonosas (los resultados de reactividad se presentan en los siguientes capítulos). Para ello, se han utilizado las siguientes técnicas de análisis y caracterización de los sólidos carbonosos:

- Análisis elemental.
- Determinación de la superficie específica con N₂, mediante isothermas de adsorción con el método BET.
- Microscopía Electrónica de Barrido y de Campo de Emisión (SEM y FESEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Difracción de Rayos X (XRD).
- Espectroscopia Raman.
- Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier con el dispositivo de Reflexión Total Atenuada (FTIR-ATR).
- Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

- Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS).
- Espectroscopia UV-visible.
- Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC).
- Espectroscopia de fluorescencia.

Las técnicas de SEM, TEM, XRD y espectroscopia Raman se desarrollaron en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante. La técnica FESEM fue llevada a cabo por la unidad de Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El resto de técnicas se realizaron en el *Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R.* durante una estancia de investigación de la doctoranda.

Para obtener una mayor claridad de la información que puede dar cada técnica de caracterización, se ha realizado una clasificación de estas técnicas de análisis de caracterización de materiales carbonosos considerando la información que permiten obtener y que es de interés en este trabajo. En esta clasificación se han utilizado algunas palabras que implican un significado concreto y que se indica en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Palabras empleadas en la Figura 4.1 que implican un significado concreto, según ASM Handbook (1998).

PALABRA	SIGNIFICADO
Mayoritario	Componente mayoritario (>10 % en masa)
Minoritario	Componente minoritario (de 0,1 a 10 % en masa)
Traza	Componente traza (de 1 a 1000 ppm o de 0,0001 a 0,1 % en masa)
Ultratraza	Componente ultratraza (< 1 ppm o < de 0,0001 % en masa)

La Figura 4.1 se ha basado en la clasificación realizada por ASM Handbook (1998), e incluye las técnicas de análisis utilizadas en este trabajo.

En los análisis de caracterización se ha trabajado con los hollines “sólidos” y los hollines formando una suspensión con diferentes líquidos. Los hollines “sólidos” se dividen en tres variedades: los hollines originales (tal cual fueron suministrados), los hollines lavados (indicados con la letra “W” seguido del nombre del hollín), y los hollines sometidos a un tratamiento térmico (se indican con el nombre del hollín seguido de “-1000”).

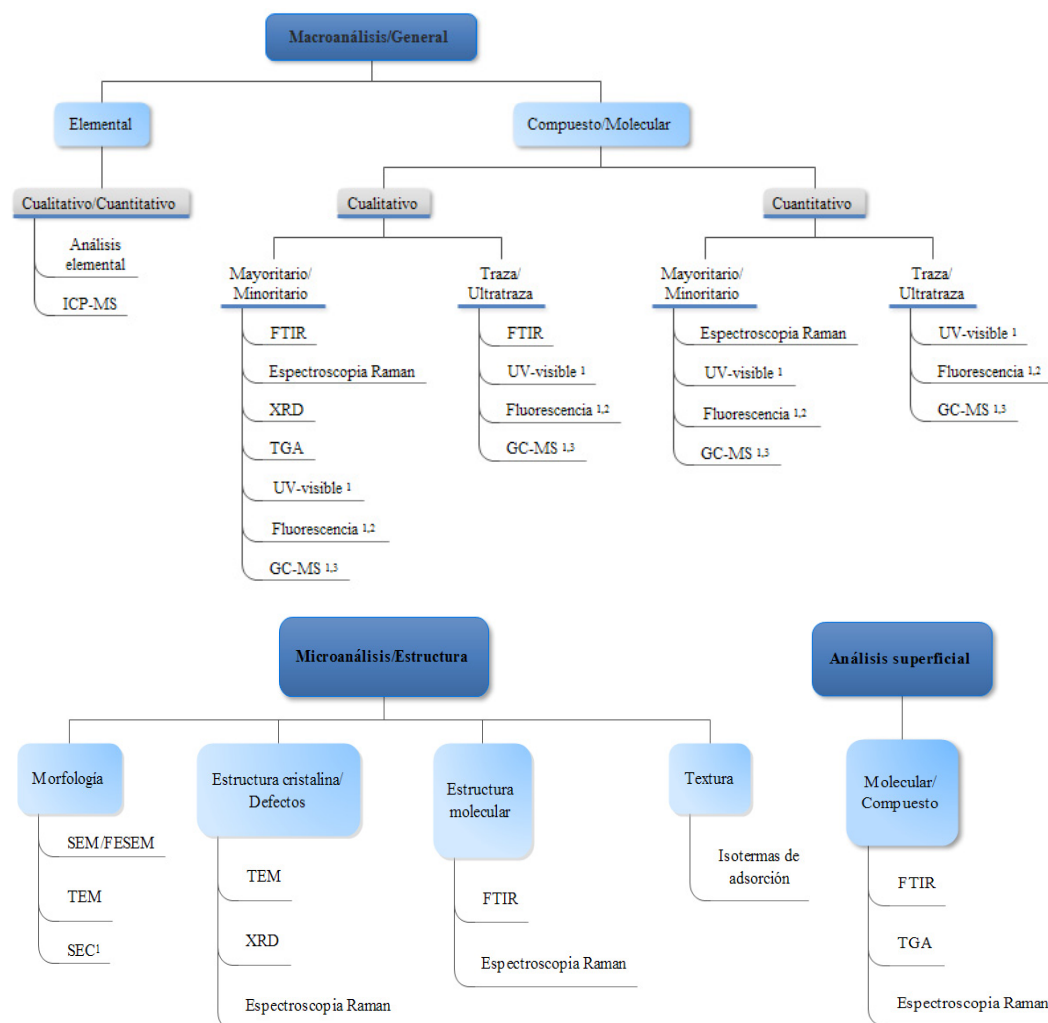


Figura 4.1. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Clasificación en función de la información que puede obtenerse. Notas: 1) Muestras en disolución, 2) Para un número limitado de elementos o grupos y, 3) Para muestras volátiles, según ASM Handbook (1998).

En el caso de los hollines en suspensión, la cantidad estándar que se ha utilizado de hollín/líquido para conseguir obtener una suspensión de los materiales carbonosos ha sido 0,5 mg de hollín y 5 mL de líquido, aunque en la mayoría de los casos ha sido necesaria la dilución para la obtención de una medida adecuada. En algunas ocasiones, la suspensión en N-metil-pirrolidona, NMP, del hollín lavado se ha filtrado utilizando un filtro Whatman de jeringuilla de 0,02 μm .

Para la obtención de los hollines tratados a 1000 °C se siguió el procedimiento habitual en el desarrollo de un experimento de reactividad (según se explica en el Apartado 3.2.1): se procede al calentamiento de la muestra con una rampa de 10 °C/min en atmósfera inerte de nitrógeno. Una vez alcanzada la temperatura deseada (1000 °C en este caso), se mantiene dicha temperatura durante 5 minutos y, finalmente, se enfría hasta temperatura ambiente.

4.1. Análisis elemental

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados del análisis elemental de los hollines PU, SRM y de los diferentes DS. El análisis elemental es una técnica que ha permitido determinar de forma rápida el contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras. Los valores de oxígeno se han calculado por diferencia. En el caso del PU, material del que se disponía gran cantidad, se pudo realizar un análisis directo en el que se ha determinado la cantidad de azufre y oxígeno de manera directa, obteniendo una cantidad del 0,38 y del 4,98 %, respectivamente. Los resultados de la Tabla 4.2 muestran diferencias significativas en la composición elemental de los hollines originales. El PU es la muestra que presenta un mayor contenido en carbono (con un 93,28 %), seguido por el DS6 y el DS9 (con un 83,08 y un 81,75 %, respectivamente) y, por último, las muestras SRM (76,70 %), DS14 (74,44 %), DS19 (72,52 %) y DS17 (69,43 %) con un menor contenido en carbono.

Tabla 4.2. Resultados del análisis elemental de los diferentes hollines.

	Análisis elemental (% en masa)			Relación H/C (molar)	O (% en masa)
	C	H	N		
PU	93,88	0,78	0,66	0,099	4,98*
WPU	94,53	0,69	0,75	0,088	4,03
PU-1000	98,38	0,02	0,19	0,002	1,41
SRM	76,70	1,22	1,23	0,191	20,85
WSRM	77,09	0,49	1,42	0,075	21,00
SRM-1000	96,56	0,09	0,27	0,011	3,08
DS6	83,08	1,26	0,85	0,181	14,81
WDS16	86,81	0,70	1,22	0,097	11,27
DS9	80,75	0,40	0,43	0,059	18,42
WDS9	79,24	0,32	1,08	0,048	19,36
DS9-1000	96,07	0,14	0,28	0,017	3,51
DS14	74,44	5,48	2,09	0,883	17,99
WDS14	--	4,35	2,78	0,530	--
DS17	69,43	3,51	1,55	0,606	25,51
WDS17	72,03	1,93	1,78	0,322	24,26
DS19	71,52	3,78	0,64	0,633	24,06
WDS19	72,62	2,32	2,16	0,383	22,90

* Medida directa

Esta técnica se suele utilizar con los materiales carbonosos para determinar la relación H/C, que es importante para definir el número de sitios activos C-H disponibles para su ataque ante una oxidación (Guerrero y cols., 2008a; Alfè y cols., 2009) o ante cualquier otra interacción de un gas reactante sobre el material carbonoso. En general, una relación H/C baja, como la que se tienen en las muestras PU o DS9 ($H/C < 0,1$), puede indicar una naturaleza grafitica y una mayor resistencia a la oxidación (Alfè y cols., 2009) con respecto a otros materiales como, por ejemplo, algunas muestras de hollín de diésel (H/C

= 0,1-0,8). Este elevado valor de la relación H/C de los hollines indica la presencia de una elevada cantidad de grupos funcionales o grupos moleculares, ya que es incluso un valor alto en comparación con otros valores encontrados para *chars* de biomasa que suelen estar entre 0,07-0,33 (Guerrero y cols., 2008a; Apaydın-Varol y Pütün, 2012; Fu y cols., 2012), aunque no extraños, ya que en otros trabajos se han encontrado valores entre 0,11-0,55 para hollines formados a partir de pirólisis de diésel (Oh y cols., 2011).

En la Tabla 4.2 también se presenta el análisis elemental de cada una de las muestras lavadas con DCM. Se puede observar que la composición elemental de estas muestras respecto de las originales varía ligeramente en unas (PU, SRM, DS9 y DS19), y más marcadamente en otras (DS6 y DS17). Si se compara la relación H/C se puede distinguir mejor este cambio, ya que se trata de una relación molar. Para los hollines lavados, se puede observar que la relación H/C es menor, ya que ha disminuido la cantidad de hidrógeno en estas muestras, algo lógico ya que tras el lavado del hollín, el hidrógeno procedente de los grupos funcionales y compuestos adsorbidos sobre la superficie del hollín ha sido eliminado. En el caso de las muestras PU, SRM, DS6 y DS9 la relación H/C ha disminuido hasta ser menor de 0,1. Sin embargo, las muestras DS14, DS17 y DS19 continúan teniendo un valor de la relación H/C elevado, superior a 0,1, (0,530, 0,322 y 0,383 respectivamente). Esto podría indicar que las muestras PU, SRM, DS6 y DS9 tienen un carácter más grafitico que los hollines de kilometraje DS14, DS17 y DS19.

Las muestras PU, SRM y DS9 se han tratado térmicamente a 1000 °C. Se han utilizado estas tres muestras porque de ellas se disponía de mayor cantidad. Al realizar su análisis elemental después del tratamiento térmico, se ha observado un drástico cambio en sus composiciones, al igual que en su relación H/C. El PU pasa de un valor H/C de 0,054 a 0,002, el SRM cambia de un valor H/C de 0,191 a 0,011, mientras que el DS9 varía de un valor H/C de 0,059 a 0,017. En todos los casos, la relación H/C disminuye con el tratamiento térmico, lo que indica que el hollín pierde compuestos adsorbidos y se vuelve progresivamente más aromático (Chan y cols., 1999; Lu y cols., 2002; Aso y cols., 2004; Sharma y cols., 2004; Maiti y cols., 2006; Guerrero y cols., 2008a; Oh y cols., 2011). Este descenso en la relación H/C implica un cambio en la estructura electrónica interna debido a una disminución en los orbitales híbridos sp^3 y aumento de su aromaticidad, que supone un incremento en la estructura plana grafitica (Jäger y cols., 1999; Alfè y cols., 2009) al haber eliminado los grupos adsorbidos y los posibles defectos estructurales presentes en los hollines tras el tratamiento térmico.

Respecto a la cantidad de oxígeno presentada en la Tabla 4.2 (calculadas por diferencia), se puede observar una gran diferencia entre el PU y el resto de hollines, como

ya han observado otros investigadores (Atribak y cols., 2010; Liu y cols., 2010). El impacto de la abundancia del contenido de oxígeno en la reactividad del hollín puede llegar a ser muy importante (Song y cols., 2007). Las especies oxigenadas existentes en la superficie del material carbonoso pueden actuar como sitios activos para la quimisorción del gas reactante, lo que implica la formación de complejos inestables y su posterior desorción en forma de CO y/o CO₂, así como nuevos sitios activos de carbono (Guerrero y cols., 2011). Cabe destacar que, los hollines que han sido sometidos al calentamiento de hasta 1000 °C, han sufrido una disminución en la cantidad de oxígeno muy significativa. Este descenso podría implicar una reducción en el número de sitios de adsorción disponibles en el sólido y, por lo tanto, influenciar su reactividad (Arenillas y cols., 2004).

4.2. Determinación de superficie específica con N₂ (método BET)

En el proceso de adsorción a temperatura constante (T) se puede medir la disminución en la presión del gas o el incremento en la masa (y/o volumen) de adsorbente. Además de la temperatura y la presión, la cantidad de gas adsorbido depende de la naturaleza del gas y del sólido a analizar. Para un gas adsorbido en un sólido dado, a una temperatura fija, la cantidad adsorbida (x) es función de la presión relativa del adsorbato, P/P_0 , según la Ecuación 4.1:

$$x = \left(\frac{P}{P_0} \right)_T \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde P es la presión parcial del adsorbato y P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción (en torr). Representando x frente a P/P_0 , se puede obtener la isoterma de adsorción. La clasificación más aceptada de las diferentes isotermas es la presentada por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) la cual distingue 5 tipos de isotermas (Brunauer y cols., 1940). Más tarde, un nuevo tipo de isoterma (tipo VI) fue identificada por la IUPAC (de sus siglas en inglés, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) (Sing y cols., 1985).

Dependiendo del tipo de isoterma de adsorción obtenida, se puede llegar a determinar la distribución de tamaño de poros a partir de un adecuado análisis de la misma. Los poros se clasifican en función de sus dimensiones en: microporos (diámetro de poro inferior a 2 nm), mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro mayor de 50 nm) (Sing y cols., 1985).

La adsorción de un gas es uno de los diversos métodos disponibles para la caracterización de materiales porosos según tamaño de poros y superficie, aunque es de los más populares debido a que permite la cuantificación de un amplio intervalo de tamaño de poros (Lowell y Shields, 1984). El procedimiento estándar más ampliamente aceptado y usado para la determinación de la superficie específica (o área superficial) es el método de adsorción de gas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con N₂ a -196 °C. El método BET realiza la derivada de la ecuación de la isoterma para la adsorción multimolecular (múltiples capas) por un método que es la generalización del tratamiento de Langmuir para una única capa unimolecular adsorbida (Brunauer y cols., 1938).

A partir de las isotermas de adsorción de N₂, y de forma análoga a otros estudios (Ahlström y Odenbrand, 1989; Wang y cols., 1996; Sørensen y cols., 2001; Mendiara y cols., 2005; Atribak y cols., 2010; López Suárez y cols., 2011; Leistner y cols., 2012; Pahalagedara y cols., 2012), se ha utilizado la ecuación BET (Ecuación 4.2) para calcular el superficie específica (S_{BET}) de las muestras estudiadas:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde,

- v = volumen total de gas adsorbido en condiciones estándar (cm³).
- v_m = volumen de gas adsorbido cuando toda la superficie de adsorbente está cubierta con una capa unimolecular (o monocapa) en condiciones estándar (cm³).
- c = constante BET que es función de la temperatura y del sistema gas-sólido.

Representando $\frac{P}{v(P_0 - P)}$ o, lo que es lo mismo, $\frac{P/P_0}{v(1 - P/P_0)}$ frente a P/P_0 se debe

obtener una línea recta, cuya ordenada en el origen es $\frac{1}{v_m \cdot c}$ y $\frac{c-1}{v_m \cdot c}$ la pendiente de la

recta. Por lo tanto, de la pendiente y de la ordenada en el origen se pueden obtener las dos constantes v_m y c . Para obtener un valor óptimo de v_m es necesario que la constante c no sea menor de 100. Si c toma un valor menor de 20, el valor obtenido de v_m del análisis BET no sería tan bueno (Rouquerol y cols., 1994) aunque sería más que aceptable.

La Ecuación 4.2 sólo es aplicable (validez de la linealidad) para valores de P/P_0 entre 0,05-0,30 (Lowell y Shields, 1984; Chen y Tang, 2001), por lo que únicamente se han tomado medidas en ese intervalo de valores. En general, las isothermas tipo II y IV son adecuadas para su análisis con la ecuación BET (Sing y cols., 1985; Sing, 2001), al igual que las de tipo I (Lowell y cols., 2006).

El área superficial (A_s , en m^2) del adsorbente (Ecuación 4.3) se puede calcular a partir de los moles adsorbidos en la monocapa: $n_m = v_m (\text{cm}^3)/22400 (\text{cm}^3/\text{mol})$, siendo conocida el área cubierta por una molécula de N_2 adsorbida $a_m (1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molécula})$ (Sing y cols., 1985; Rouquerol y cols., 1994).

$$A_s = n_m L a_m \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde L es el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol). La superficie específica (S_{BET} , en m^2/g) está referida por unidad de masa de adsorbente (m , en gramos) (Sing y cols., 1985; Rouquerol y cols., 1994) según se observa en la Ecuación 4.4:

$$S_{BET} = \frac{A_s}{m} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Si la Ecuación 4.2, en vez de mostrarla en función del volumen de gas adsorbido, se define en función de la masa del adsorbato (Lowell y cols., 2006), como es el caso de los datos obtenidos en esta investigación, queda de la siguiente manera:

$$\frac{P}{w(P_0 - P)} = \frac{1}{w_m \cdot c} + \frac{c-1}{w_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde,

- w = masa total de gas adsorbido (g).
- w_m = masa de gas adsorbido en una monocapa completa (g).

De esta manera, y del mismo modo que las Ecuaciones 4.3 y 4.4, el área superficial viene dada en función de la masa de gas adsorbido en una monocapa, del número de Avogadro, del área cubierta por una molécula de N_2 adsorbida, de la masa molecular del adsorbato (M , en g/mol) y de la unidad de masa del adsorbente, Ecuación 4.6:

$$S_{BET} = \frac{w_m L a_m}{M m} \quad \text{Ec. 4.6}$$

En la Tabla 4.3 se muestran los valores de superficie específica determinados a partir de las isothermas de adsorción de N_2 y de la aplicación de la ecuación BET (Ecuación 4.5),

para cada una de las diferentes muestras de hollín. Se puede observar una gran variedad de valores de superficie específica. Por una parte, entre los hollines originales, se encuentran PU, SRM, DS6 y DS9, cuya área superficial se encuentra entre 67 y 119 m²/g. Es importante destacar que el valor de la constante BET, c , de estas muestras es superior a 20, por lo que la fiabilidad de los datos obtenidos con esta ecuación es admisible (Rouquerol y cols., 1994). De hecho, para las muestras PU y DS9, se han obtenido valores de c superiores a 100. Respecto a los hollines DS14, DS17 y DS19, según se observa en la Tabla 4.3, la superficie específica en estas muestras es muy baja (inferior a 17 m²/g). Para los hollines DS17 y DS19 se obtuvo un valor de c superior a 20, por lo que, de nuevo, los datos de área superficial se pueden tomar como razonablemente válidas. Además, según Lowell y cols. (2006), si el valor de c es mayor de 20, lo más probable es que la forma de la isoterma de adsorción resultante sea la de tipo IV, correspondiente principalmente a sólidos meso y macroporosos, en un intervalo de tamaño de poros entre 1,5 y 100 nm (Lowell y Shields, 1984). Sin embargo, para el hollín DS14 se obtuvo un valor de c inferior a 20, pero mayor de 2. Según Lowell y cols. (2006), cuando este valor se encuentra entre 2 y 20, lo más probable es que no se trate de una isoterma tipo IV, sino de una de tipo II. Las isotermas de tipo II se caracterizan porque son el resultado de la adsorción de N₂ en sólidos no porosos, que sería el caso de la muestra DS14, o macroporosos (Martín-Martínez, 1990).

Tabla 4.3. Valores de superficie específica de las diversas muestras determinadas con N₂ y según la ecuación BET (Ecuación 4.5).

	S_{BET} (m ² /g)
PU	87,18
PU-1000	170,52
SRM	66,91
SRM-1000	273,71
DS6	119,19
DS9	93,11
DS9-1000	451,33
DS14	< 1
DS17	16,66
DS19	3,71

Por otro lado, las muestras tratadas térmicamente en atmósfera inerte a 1000 °C, es decir, los hollines PU-1000, SRM-1000 y DS9-1000, presentan unas áreas superficiales muy superiores a las originales. Esta situación no es algo especial, ya que en bibliografía son muchos los casos en los que al someter la muestra a un tratamiento térmico, la superficie específica aumenta (Ahlström y Odenbrand, 1989; Boateng y cols., 1991; Chan

y cols., 1999; Chen y Tang, 2001; Sharma y cols., 2001; Lu y cols., 2002; Shim y cols., 2004; Xi y Zhong, 2006; Guerrero y cols., 2008a). En el caso del PU, esta muestra ha pasado de un valor de 87,18 a 170,52 m²/g, el SRM ha variado de 66,91 a 273,71 m²/g, mientras que el DS9 (el que mayor cambio ha experimentado) ha aumentado la superficie específica de 93,11 a 451,33 m²/g. Esto podría deberse a varias razones. La primera, es que estos hollines presenten un cierto grado de microporosidad muy estrecha, que no haya podido medirse con la adsorción de N₂, ya que la difusión del N₂ a 77 K está limitada debido al estrechamiento en la entrada de los microporos (Carrasco-Marín y cols., 1993). Sin embargo, puede ocurrir que, al aumentar la temperatura, llega un momento en el que los microporos adyacentes (cerrados o no) colapsan y se generan cavidades mayores, disminuyendo el volumen de microporos y aumentando la meso y macroporosidad del material (Boateng y cols., 1991). Otra posibilidad es que la entrada a los poros esté taponada por la presencia de compuestos adsorbidos en la superficie del hollín, también denominada fracción orgánica soluble, SOF (Atribak y cols., 2010) y que, durante el proceso de calentamiento, estos grupos se desorban dejando libre el acceso a la molécula de N₂ (Chen y Tang, 2001). Una última opción es que, al someter las muestras a un tratamiento térmico, se haya ido desarrollando progresivamente la formación de microporos. Comportamientos similares, que atribuyen el incremento de la superficie específica con la temperatura a la formación continua de microporos, han sido observados por otros autores (Boateng y cols., 1991; Chan y cols., 1999; Chen y Tang, 2001; Sharma y cols., 2001). Podría ocurrir que, si se aumentase lo suficiente la temperatura, hasta 1300 °C según Chen y Tang (2001) para matrices de carbono, la superficie específica comenzara a disminuir debido al ordenamiento de la estructura del material por efecto del aumento de la temperatura (Chen y Tang, 2001; Lu y cols., 2002; Shim y cols., 2004).

Una manera de comprobar si ciertos compuestos adsorbidos, como los PAH y/o hidrocarburos inquemados, están taponando parte de los poros, impidiendo a la molécula de N₂ difundir dentro de los poros, es lavar una cantidad de hollín con DCM para eliminar los compuestos adsorbidos y después determinar su superficie específica. Esta comprobación se realizó con la muestra DS6 (denominada WDS6 tras el lavado con DCM). El valor de área superficial de la muestra WDS6 ha resultado ser de 155,3 m²/g. Siendo que la muestra original DS6 tiene un valor de 119,19 m²/g, queda confirmado que, por lo menos, un importante porcentaje del aumento de la superficie específica, al someter las muestras a un tratamiento térmico a 1000 °C (un tratamiento más severo que el lavado con DCM), proviene de la eliminación de los compuestos adsorbidos presentes en los hollines (Ahlström y Odenbrand, 1989; Ishiguro y cols., 1997).

Para comprobar si las muestras originales ya disponían de cierta microporosidad o si la han desarrollado durante el tratamiento térmico, existe un método denominado *t-plot* mediante el cual se puede comprobar qué parte de la superficie específica BET corresponde a microporos (Lippens y de Boer, 1965). Este método-t emplea una recta-t estándar (de referencia), obtenida de datos de un número de adsorbentes no porosos con la constante BET, c , similar a la de la muestra microporosa que está siendo analizada. La isoterma es redibujada como una *t-plot*, es decir, una gráfica del volumen de gas adsorbido en función de t , definido como el espesor estadístico de la multicapa estándar, según el material de referencia no poroso indicado en el *ASTM standard D-6556-01*, a su correspondiente P/P_0 . Estos valores de t , en la práctica, se calculan con la ayuda de una ecuación de espesor que describe la particular curva estándar (de referencia) (Lowell y cols., 2006). Para el caso particular de adsorbentes con matriz de carbono, principalmente negros de humo, existe una ecuación especial para determinar el espesor denominada ecuación STSA (Lowell y cols., 2006) y que fue sugerida en el *ASTM standard D-6556-01: Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption*, Ecuación 4.7:

$$t (\text{Å}) = 0,88 \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 + 6,45 \left(\frac{P}{P_0} \right) + 2.98 \quad \text{Ec. 4.7}$$

En esta ecuación, el valor de t viene dado en Å. Una vez calculados los valores de espesor estadístico, los valores del volumen de N₂ adsorbido (eje de ordenadas) son representados en función de los valores de t (en el eje de abcisas). De esta representación, *t-plot*, se obtiene una recta con una pendiente s y una ordenada en el origen i . De la pendiente s y aplicando la Ecuación 4.8 se obtiene el área superficial externa (S_{ext}) del material (Lippens y de Boer, 1965; Lowell y cols., 2006), la cual no incluye la superficie correspondiente a los microporos.

$$S_{ext} (m^2/g) = 15,47 \cdot s \quad \text{Ec. 4.8}$$

Si esta área es similar a la superficie específica BET, supondría la ausencia de microporos en la muestra. Sin embargo, la presencia significativa de microporos haría que la superficie específica BET fuera mayor que la externa (Lowell y Shields, 1984). De esta manera, el área superficial de microporos, S_{micro} , se puede calcular restando la superficie específica BET menos el área superficial externa: $S_{micro} = S_{BET} - S_{ext}$ (Lowell y cols., 2006).

Para calcular el volumen de microporos (V_{MP}), se utiliza el valor de la ordenada en el origen, i , de la recta obtenida de la *t-plot* según la Ecuación 4.9 de Lowell y cols. (2006):

$$V_{MP}(cm^3) = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot i \quad \text{Ec. 4.9}$$

Por lo tanto, para comprobar la posible existencia de cierta microporosidad en las muestras, se ha calculado, según el método-t descrito, la superficie correspondiente a microporos. Se ha obtenido que, para las muestras originales, la superficie externa es similar a la superficie específica BET, por lo que se puede concluir que, o bien la microporosidad de estos hollines no es significativa, o bien que los compuestos adsorbidos en estas muestras taponan la entrada de la molécula de nitrógeno a estos microporos. Sin embargo, las muestras que han sido sometidas a un tratamiento térmico (PU-1000, SRM-1000 y DS9-1000) han adquirido una superficie microporosa significativa según se muestra en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Valores de S_{BET} , S_{ext} y S_{micro} , en m^2/g , y V_{micro} , en cm^3/g .

	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{ext}(m^2/g)$	$S_{micro}(m^2/g)$	$V_{micro}(cm^3/g)$
PU-1000	170,52	120,33	50,19	0,02882
SRM-1000	273,71	151,76	121,95	0,05827
DS9-1000	451,33	204,85	246,48	0,12169

De la Tabla 4.4 se pueden obtener varias conclusiones. La primera y más inmediata es que analizando los valores de S_{micro} , se puede observar que durante el tratamiento térmico los sólidos carbonosos han desarrollado una estructura microporosa de la que antes no disponían y/o que los grupos adsorbidos que impedían su medición, al desorberse, han posibilitado su medida. Por lo tanto, o no tenía microporos o los que tenía estaban taponados por los grupos funcionales. Esta última opción, el taponamiento de los microporos por los grupos adsorbidos, podría quedar descartada, si los resultados obtenidos con las muestras DS6 y WDS6 se extrapolasen a las demás muestras, ya que los valores de S_{BET} y S_{ext} de las muestras mencionadas son similares.

Además, al comparar la superficie externa de las muestras originales (que, como se ha comentado anteriormente, no presentaban un grado de microporosidad significativo, ya que la $S_{BET} \approx S_{ext}$) con la superficie externa de las muestras tratadas a 1000 °C, se puede observar que esta última también ha incrementado su valor. Esto puede ser indicativo de que los microporos adyacentes que se han ido formando durante el tratamiento térmico hayan colapsado generando poros de mayor tamaño.

La Tabla 4.4 también muestra el volumen específico de microporos (V_{micro}) obtenido en las muestras tratadas térmicamente. El volumen de microporos obtenido en estos hollines es significativo, llegando a ser en la muestra DS9-1000 casi comparable con los

volúmenes encontrados en *chars* de biomasa (Guerrero y cols., 2008a), característicos por su microporosidad.

4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión

La Microscopía Electrónica permite obtener información acerca de la micro y nanoestructura de las muestras estudiadas. La técnica de microscopía puede ser utilizada para analizar la estructura y morfología de las muestras de materiales carbonosos: forma, tamaño, distribución de partículas y orientación de las capas de grafeno (Guerrero y cols., 2008a; Pahalagedara y cols., 2012). Los dos tipos de microscopía (SEM, de sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*, y TEM, de sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) considerados en este estudio utilizan un haz de electrones para iluminar la muestra, aunque la manera en la que se producen y amplían las imágenes es completamente diferente. Desde un punto de vista general, el SEM proporciona imágenes de morfología externa, mientras que el TEM se adentra en la estructura interna de los sólidos y analiza los detalles microestructurales (Goodhew y cols., 2001).

Estas técnicas se han aplicado sobre las muestras PU, SRM, DS9 y DS17. Entre los hollines de diésel se ha escogido una de las muestras formadas en banco de motor (DS9) y otra muestra de kilometraje (DS17) como representativas.

4.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido

En Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), el haz de electrones empleado para iluminar la muestra se desplaza sobre ésta realizando un barrido, de tal manera que el brillo resultante del haz incidente sobre la muestra, posicionado en un punto determinado, emite una señal proporcional en un punto concreto de la pantalla. Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie del sólido, tienen lugar varios fenómenos: emisión de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, electrones retrodispersados, etc. (Goodhew y cols., 2001; Xu, 2002; Williams y Carter, 2009). Las imágenes obtenidas con un SEM son las correspondientes a los electrones secundarios emitidos al incidir sobre la muestra un haz de energía entre 1 y 30 keV, que es considerablemente más baja que las energías típicas del TEM (100-300 keV) (Goodhew y cols., 2001). Los electrones secundarios son aquellos electrones que logran escapar del espécimen con energías menores de 50 eV y se originan cuando un electrón incidente excita un electrón en la

muestra perdiendo la mayoría de su energía, debido a colisiones inelásticas, en el proceso de “escape”.

La producción de electrones secundarios está muy relacionada con la topografía de la muestra ya que, debido a su baja energía, únicamente los electrones que están más cerca de la superficie (< 10 nm) pueden salir de la muestra y ser detectados (Goodhew y cols., 2001). Por ello, se considera que el SEM es una técnica que aporta información morfológica y topográfica de la superficie de un sólido.

Hoy en día existen nuevos microscopios que trabajan con un cañón de emisión de campo como fuente de electrones de alta y baja energía más focalizados. A este tipo de microscopía se la denomina SEM de Emisión de Campo (FESEM, de sus siglas en inglés *Field Emission SEM*). El nuevo cañón mejora la resolución espacial además de causar menos daños en la muestra al minimizar la carga sobre el espécimen (Huggett y Shaw, 1997).

Para poder visualizar la muestra, ésta debe ser conductora electrónica. Si la muestra no lo es, la solución más extendida es el recubrimiento de la muestra con un material conductor, como puede ser el oro (para las microfotografías de SEM), o el carbono (para las microfotografías de FESEM), aunque dependerá del estudio que se vaya a realizar (Goodhew y cols., 2001).

Es importante aclarar que, en un principio, se realizó el análisis SEM de las muestras PU, SRM y DS17. Posteriormente, debido a unas singularidades encontradas en los tamaños de partícula obtenidos con esta técnica, y que se explican más adelante, se llevó a cabo el análisis FESEM de todos los hollines originales.

Las Figuras 4.2 a 4.5 muestran las microfotografías SEM y FESEM de las muestras PU, SRM, DS9 y DS17.

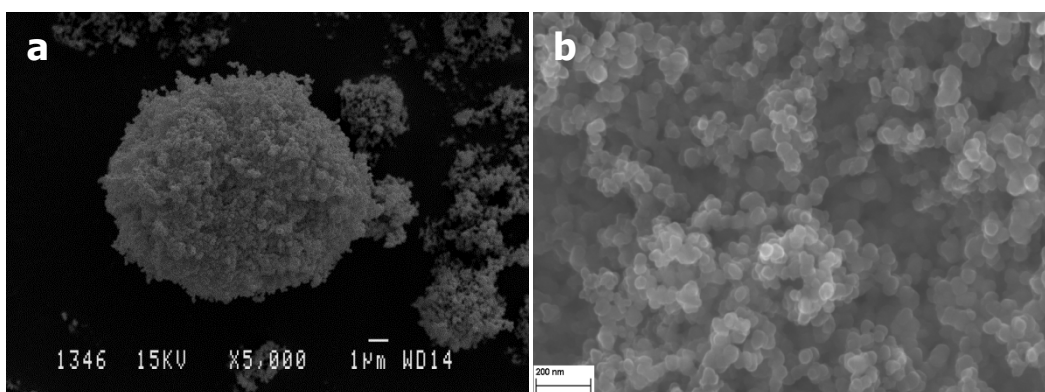


Figura 4.2. Imágenes de a) SEM y b) FESEM del hollín comercial Printex-U.

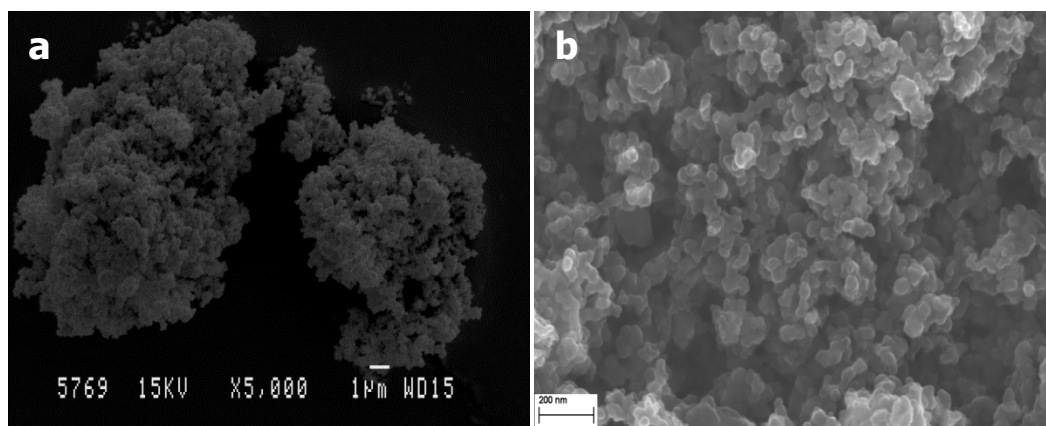


Figura 4.3. Imágenes a) SEM y b) FESEM del hollín estándar de diésel SRM.

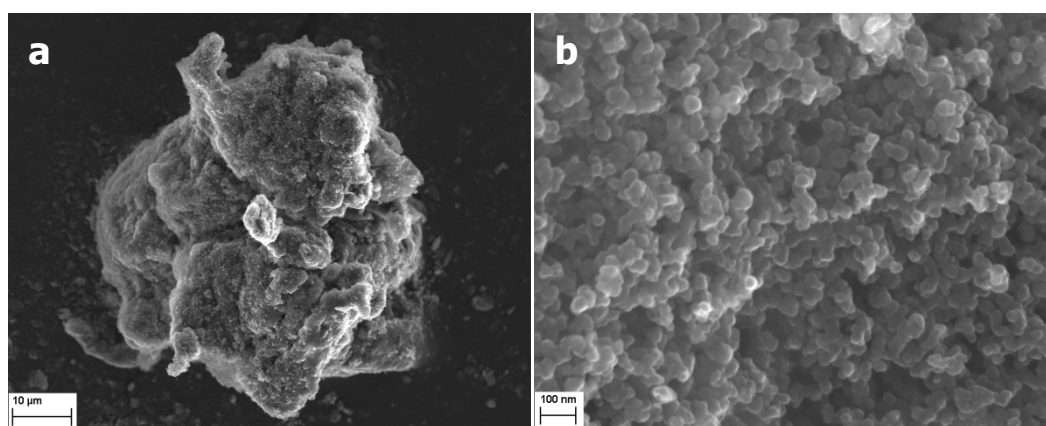


Figura 4.4. Imágenes FESEM del hollín de diésel de banco de motor DS9.

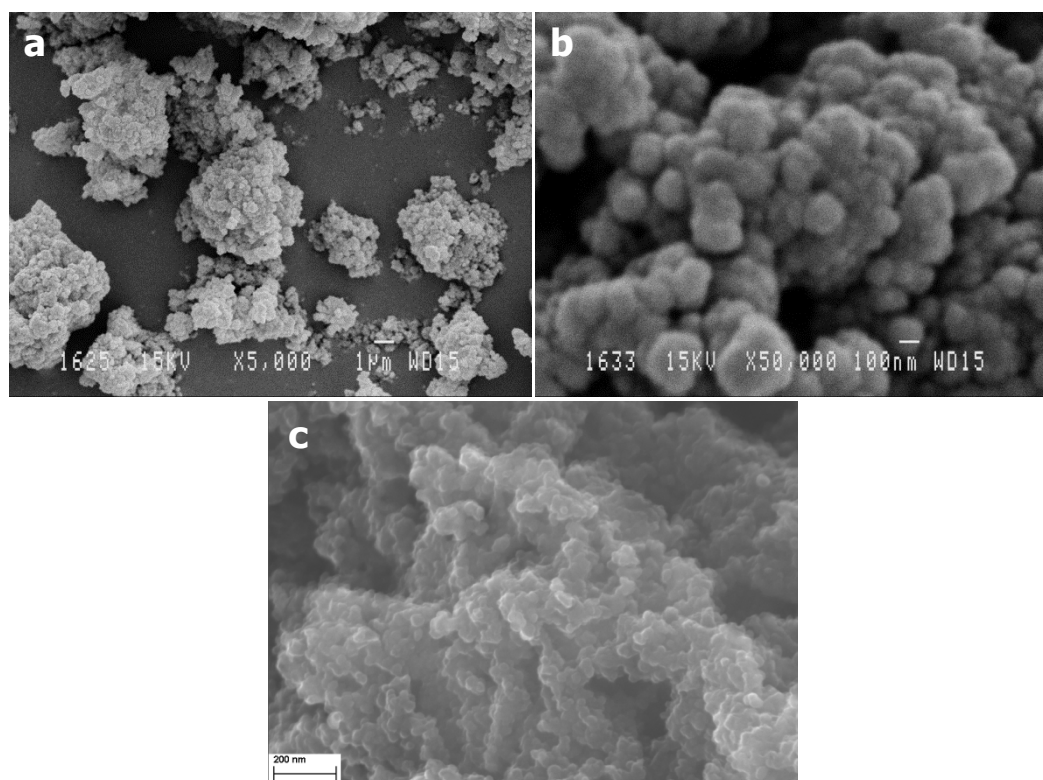


Figura 4.5. Imágenes a) SEM, b) SEM y c) FESEM del hollín de diésel de kilometraje DS17.

En las Figuras 4.2 a 4.5 se puede observar que el hollín se encuentra en forma de aglomerados (Figuras 4.2a, 4.3a, 4.4a y 4.5a). Los términos de aglomerado (hasta 100 μm), partícula secundaria (0,1-1 μm) (Figura 4.5b) y esférula o partícula primaria (10-50 nm) (Figuras 4.2b, 4.3b, 4.4b y 4.5c) son los que se suelen utilizar para estas tres escalas de material particulado (Stanmore y cols., 2001; Xi y Zhong, 2006; Pahalagedara y cols., 2012). Las partículas secundarias pueden estar formadas por decenas o centenares de esférulas. Estas últimas contienen entre 10^5 - 10^6 átomos de carbono (Xi y Zhong, 2006). Como el mismo nombre indica, la mayoría de estas partículas son prácticamente esféricas, aunque se pueden encontrar un pequeño número de formas menos regulares. Los aglomerados pueden ser fácilmente desagregados en partículas con un simple tratamiento de baño de ultrasonidos. Esto se debe a que el mecanismo de cohesión procede de fuerzas superficiales en las que toman partido los materiales adsorbidos, por lo que el método de muestreo influencia la morfología, debido a las diferentes condiciones que se producen durante el proceso de coagulación (Stanmore y cols., 2001).

La morfología de los diferentes tipos de hollín analizados es muy similar. En todos los casos pueden apreciarse partículas, que constituyen aglomerados, de distintos tamaños. Sin embargo, a la hora de medir el tamaño de la partícula, los valores obtenidos con la técnica SEM son mayores que los valores encontrados en bibliografía para partículas primarias. Cabe destacar que la morfología del hollín DS17 es algo diferente al resto de muestras, ya que las partículas no son tan claramente esféricas. Con la ayuda del software *ImageJ* (<http://rsb.info.nih.gov/nih-image>) se han medido los tamaños de partícula, cuyos valores promedio están recogidos en la Tabla 4.5. Este promedio se ha realizado como la media de, al menos, 50 partículas, excluyendo la de mayor y menor tamaño.

Tabla 4.5. Tamaño de partícula primaria de las muestras PU, SRM, DS9 y DS17 obtenido con SEM y FESEM.

	SEM		FESEM	
	Intervalo de tamaño de partículas (nm)	Diámetro medio (nm)	Intervalo de tamaño de partículas (nm)	Diámetro medio (nm)
PU	86-168	113	18-54	37
SRM	26-226	136	16-45	32
DS9	--	--	16-39	27
DS17	106-265	178	15-33	24

Los tamaños de partícula obtenidos con el SEM (Tabla 4.5) se acercan más a los tamaños de partículas secundarias (100-1000 nm). Por lo tanto, se sospechó que lo que realmente se estaba midiendo con las microfotografías de SEM, eran las partículas secundarias y no las primarias. Con la técnica FESEM, la resolución es mucho mayor. A modo de ejemplo, se muestran las imágenes de SEM (Figura 4.5b) y FESEM (Figura

4.5c) del hollín DS17 para ver la diferencia de resolución entre ambas técnicas. En la Figura 4.5b se observan partículas mucho mayores que en la Figura 4.5c. De hecho, en la Tabla 4.5 se muestran los diferentes intervalos y diámetros medios obtenidos de los diferentes hollines, y puede comprobarse que son valores muy distintos, siendo los valores obtenidos con la técnica SEM valores típicos de partículas secundarias (Stanmore y cols., 2001), y con la técnica FESEM valores típicos de partículas primarias (Clague y cols., 1999; Stanmore y cols., 2001; Zhu y cols., 2004; Hays y Vander Wal, 2007; Pahalagedara y cols., 2012).

4.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

En Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de intensidad de corriente uniforme sobre el área iluminada y con una energía comprendida entre 100 y 300 keV (Goodhew y cols., 2001; Williams y Carter, 2009). El término “delgado” es relativo, pero en este contexto, significa transparente a los electrones. En TEM se considera como axioma que, cuanto más delgado mejor y que, mientras sea posible, los especímenes a estudiar sean tan delgados como < 100 nm (Goodhew y cols., 2001; Williams y Carter, 2009), ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra, mejor será la calidad de las imágenes obtenidas.

Los electrones que atraviesan la muestra delgada se separan en dos tipos: los que no han sufrido ninguna desviación angular y los que han sido desviados. William y Carter (2009) llaman a los electrones no desviados (respecto de la dirección del rayo incidente) “haz directo”, aunque en la mayoría de los textos lo denominan como “haz transmitido” (a pesar del hecho de que todos los electrones que han atravesado la muestra han sido “transmitidos”). Y son estos electrones, los que no se desvían significativamente de la dirección del haz incidente una vez atravesada la muestra, los que son detectados. Por esta razón, la muestra ha de ser, en la medida de lo posible, transparente a los electrones. Estos electrones, al atravesar la muestra, inciden sobre el detector CCD (de sus siglas en inglés *Charge-Coupled Device* o, en español, dispositivo de carga acoplado) de la cámara. El proceso es como el de cualquier método fotográfico digital, pero en lugar de incidir luz visible sobre el CCD de la cámara, inciden electrones, y la cámara muestra la imagen en función de la intensidad (número de electrones) que haya recogido en cada celda.

De esta manera, la técnica TEM, puede aportar información acerca de la estructura interna del espécimen, como la dimensión y orientación de las capas gráficas (Shim y cols., 2000; Rouzaud y Clinard, 2002; Alfè y cols., 2009; Williams y Carter, 2009).

El proceso de preparación de las muestras de hollines ha sido, en todos los casos, el mismo. Se toma una pequeña cantidad del hollín y se pone en suspensión en etanol. Esa suspensión se introduce en un baño de ultrasonidos durante un minuto, aproximadamente, para que se disperse bien y, de ahí, se toma una gota que se deposita sobre la rejilla. Por último, se deja que el etanol se evapore al aire. Las rejillas utilizadas son de cobre con una cuadrícula de 300 *mesh* y están recubiertas con una película de carbono agujereado, denominado *lacey carbon*. Las rejillas tienen 3 mm de diámetro y, el hueco de la cuadrícula, es de 61 micras. Todas las imágenes que se han tomado de los 4 tipos de hollín (PU, SRM, DS9 y DS17) corresponden a un contraste de amplitud debido al grosor de la muestra (dispersión elástica incoherente).

Varios autores (Oberlin y Thrower, 1989; Ishiguro y cols., 1997; Song y cols., 2004; Xi y Zhong, 2006; Alfè y cols., 2009; Atribak y cols., 2010; Pahalagedara y cols., 2012), proponen y recurren a un modelo de partícula primaria en las que se distinguen, de manera general, un núcleo interno y una capa externa, según se puede observar en las Figuras 4.6 y 4.7.

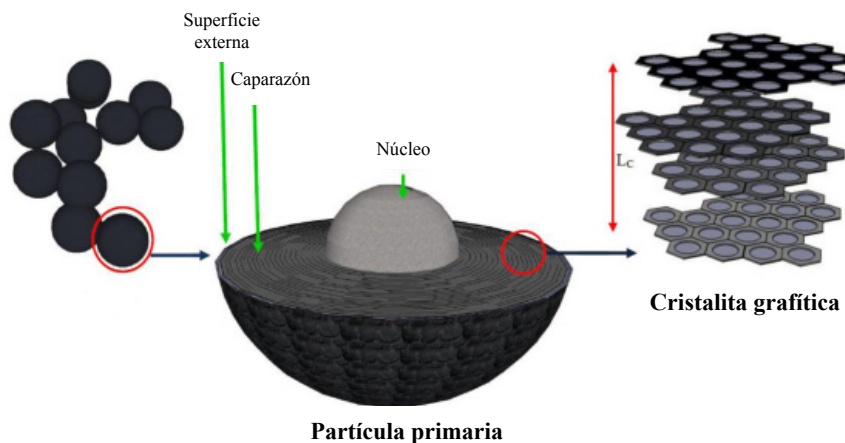


Figura 4.6. Estructura propuesta por Pahalagedara y cols. (2012) para la partícula primaria de un negro de humo.

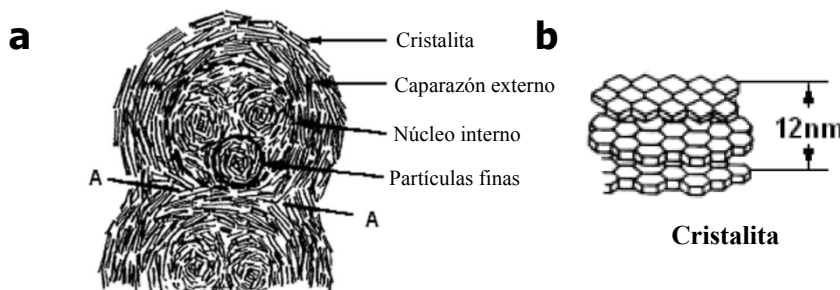


Figura 4.7. a) Estructura propuesta por Ishiguro y cols. (1997) y Xi y Zhong (2006) para partículas primarias de hollín de diésel. b) Subestructura de una partícula de hollín (Xi y Zhong, 2006).

Según estos autores (Ishiguro y cols., 1997; Song y cols., 2004; Xi y Zhong, 2006; Alfè y cols., 2009; Atribak y cols., 2010; Pahalagedara y cols., 2012), la partícula primaria está compuesta por dos partes mayoritarias (Figuras 4.6 y 4.7a): 1) un núcleo interno formado por varias partículas finas/pequeñas y de varias capas de grafeno orientadas aleatoriamente (según Liati y cols. (2013) una partícula multinúcleo indica que se ha formado en la fase temprana por coalescencia de los núcleos y, luego, ha continuado su evolución como una única partícula), y 2) una estructura externa con forma de caparazón, constituida por micro-cristalitas, en las que las capas de grafeno están orientadas aproximadamente de manera paralela a la superficie externa de la partícula (Alfè y cols., 2009; Pahalagedara y cols., 2012). Las cristalitas (Figuras 4.6 derecha y 4.7b) están constituidas por varias capas de grafeno dispuestas más o menos paralelamente. Por cada partícula primaria, habría alrededor de 10^3 cristalitas con sus planos aproximadamente paralelos a la superficie de la partícula (Xi y Zhong, 2006). Otros autores (Salver-Disma y cols., 1999; Aso y cols., 2004; Alfè y cols., 2009) denominan a la estructura formada por el apilamiento de capas de grafeno como dominios coherentes. Oberlin y Thrower (1989) denominaron unidades estructurales básicas (BSU, según sus siglas en inglés *Basic Structural Units*) a la apilación de dos o tres moléculas tipo coroneno. Es importante destacar que Rouzaud y Clinard (2002), actualizaron la definición de BSU, indicando que su organización es más compleja que la dada inicialmente por Oberlin y Thrower (1989), por lo que cristalita y BSU serían términos similares (Lu y cols., 2001), y serían las unidades básicas en la estructura de la partícula de hollín. Sin embargo, Zhu y cols. (2004), para el caso de los negros de humo muy desordenados, sugirieron que las capas de grafeno individuales, y no las cristalitas, son las unidades reales básicas de las partículas.

Las imágenes TEM de los hollines estudiados en este trabajo presentan diferentes estructuras. En las Figuras 4.8 a 4.10 puede observarse una estructura moderadamente grafitica a lo largo del perímetro de la partícula, con una distribución de las capas de grafeno más caótica en el núcleo, algo similar a lo encontrado por Hays y Vander Wal (2007) en su hollín de diésel. En el caso particular del PU (Figura 4.8), existen agrupaciones de capas grafiticas alargadas orientadas de manera más o menos paralela unas a otras y aproximadamente paralelas al perímetro de la partícula (Figura 4.8a), por lo que la estructura de partícula primaria propuesta por Pahalagedara y cols. (2012), Ishiguro y cols. (1997) y Xi y Zhong (2006) se adecuaría a la microestructura del PU. Además, en la Figura 4.8b se puede ver la típica estructura de cadena de este tipo de materiales carbonosos (Xi y Zhong, 2006; Mendiara y cols., 2007a; Ciajolo y cols., 2009; Atribak y cols., 2010).

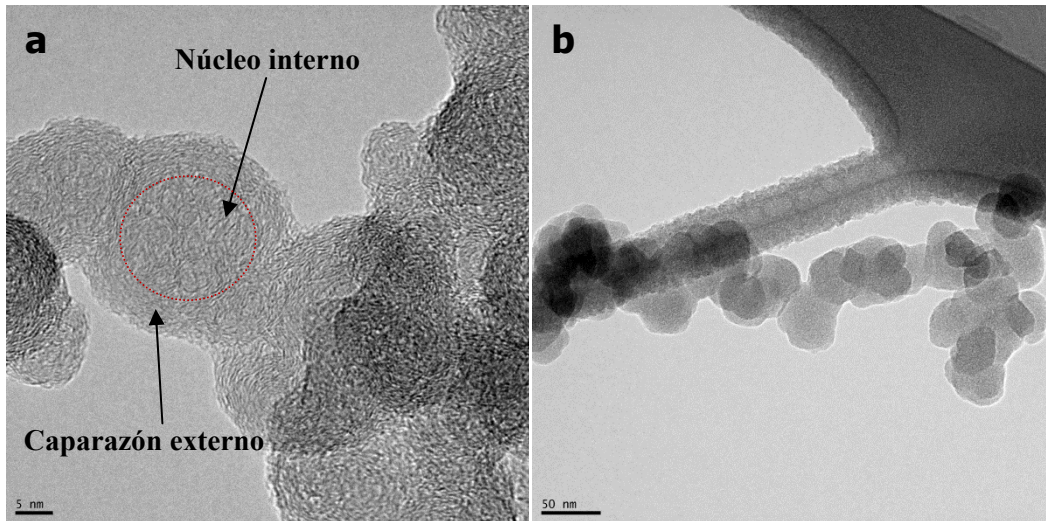


Figura 4.8. Imágenes TEM del negro de humo comercial PU.

En el caso de los hollines SRM y DS9 (Figuras 4.9 y 4.10), se observa la misma estructura que en el caso del PU, aunque con una configuración algo más desordenada. Se puede distinguir la capa externa y el núcleo interno de la esférula o partícula primaria. Además, en estos hollines, también se puede observar la estructura en cadena de las partículas primarias.

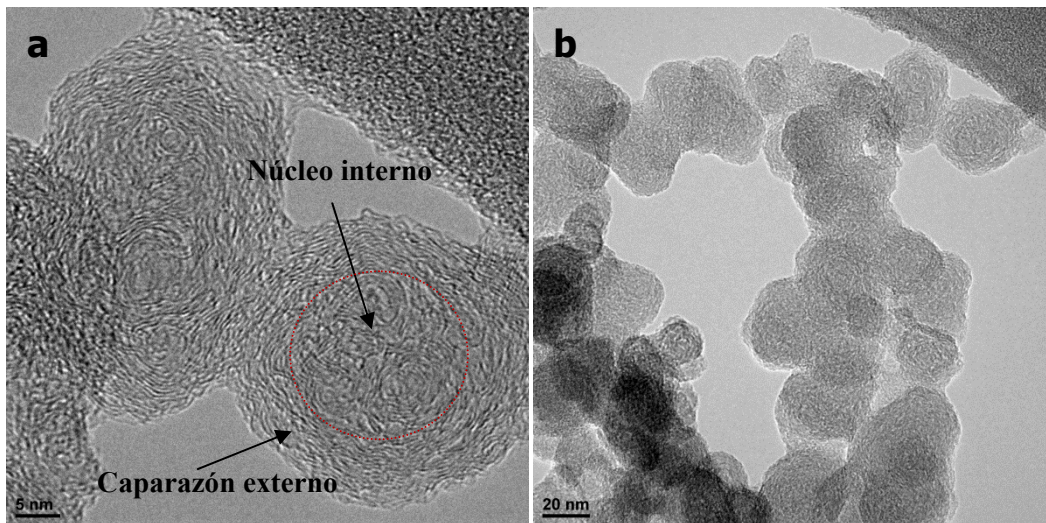


Figura 4.9. Imágenes TEM del estándar de materia particulada de diésel SRM.

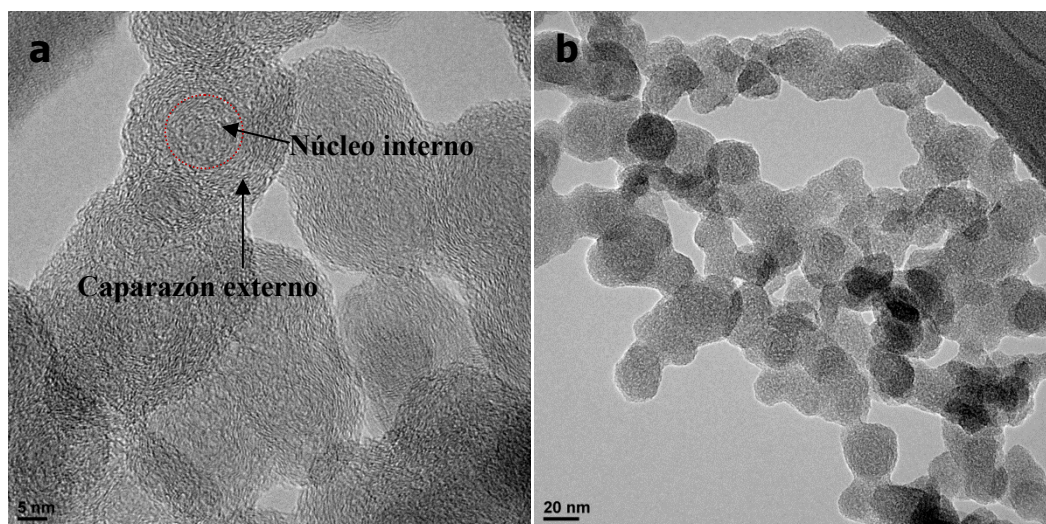


Figura 4.10. Imágenes TEM del hollín de diésel DS9 producido en un banco de motor y extraído de un EGR.

En el caso del hollín DS17 de kilometraje (Figura 4.11), se observan láminas de grafeno individuales más cortas que parecen no tener una orientación determinada una respecto a otra, presentando una estructura completamente amorfa. Este tipo de estructuras es más usual en otros materiales carbonosos como los *chars* de biomasa (Guerrero y cols., 2008a), en los que las láminas de grafeno se encuentran orientadas al azar y son más cortas, creando áreas borrosas en las imágenes. Los *chars* de biomasa son materiales isotrópicos con un alto grado de entrecruzamiento, en los que puede existir un ordenamiento cristalino de corto alcance (Sharma y cols., 1999; Shim y cols., 2000; Aso y cols., 2004; Guerrero y cols., 2008a), como se puede observar en la Figura 4.11a para el hollín de diésel DS17.

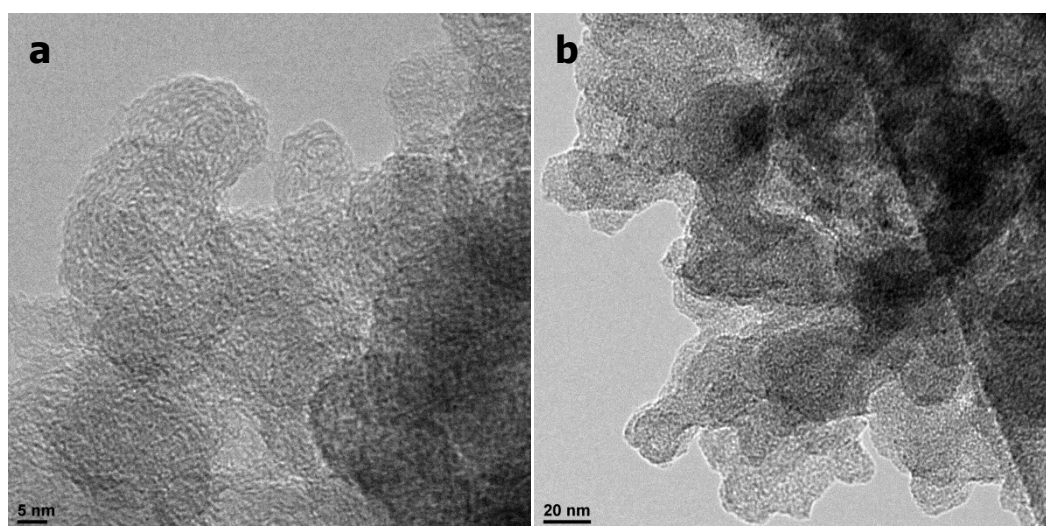


Figura 4.11. Imágenes TEM del hollín de diésel DS17 producido en un coche “real” y extraído de un EGR.

Otro caso de una estructura tan amorfa es la encontrada por Hays y Vander Wal (2007). Estos autores hallaron en su hollín simulado de incendio forestal que las láminas de grafeno poseían una longitud inferior a 1 nm, lo que implica una nanoestructura

altamente caótica, al igual que aumenta la existencia de un mayor número de átomos de carbonos situados en los bordes de los planos. Estos autores también sugirieron que, dentro de la nanoestructura amorfa del hollín, los hidrocarburos, compuestos oxigenados y átomos de hidrógeno son grupos frecuentes situados en los bordes de las láminas, que rellenan total o parcialmente los espacios vacíos dentro de la partícula. De esta manera, es probable que la asimilación de estas especies moleculares intersticiales o grupos funcionales químicos en la estructura del hollín contribuya a la desorganización.

En general, cuanto más largas sean las cristalitas y más paralelas a la superficie de la partícula estén, es una indicación de una alta densidad en el caparazón externo y una superficie con menos defectos y, por lo tanto, debería presentar una menor superficie específica (Pahalagedara y cols., 2012). Por el contrario, si la cantidad de las cristalitas aumenta (al disminuir de tamaño), aumentaría el número de extremos de cristalitas, lo que resultaría en una mayor densidad de sitios activos superficiales (Pahalagedara y cols., 2012), lo que conllevaría a una mayor reactividad del material. Sin embargo, la escasa superficie específica que presenta el hollín DS17 (Sección 4.2), se puede deber a la presencia de estos grupos funcionales o grupos moleculares rellenando huecos que, a su vez, hacen que la relación H/C encontrada en este hollín sea elevada (Sección 4.1) y su estructura sea más amorfa, lo que conllevaría al aumento de la reactividad de dicho material.

Para analizar de forma cuantitativa la estructura de los hollines, se ha realizado el tratamiento digital de las imágenes TEM suministradas por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante. Para ello, se ha utilizado el software *ImageJ*. Este método de tratamiento de las imágenes TEM ha sido ampliamente utilizado por otros autores (Sharma y cols., 1999; Shim y cols., 2000; Song y cols., 2011). A partir de las imágenes “*skeletonized*” es posible determinar el grado de tortuosidad de los hollines. Por definición, la tortuosidad refleja la ondulación/curvatura de la lámina (Hays y Vander Wal, 2007; Yehliu y cols., 2012). Cuanto mayor sea el grado de curvatura, mayor grado de desorden se podrá encontrar dentro de la muestra. Además, cuantas más capas de grafeno curvadas (principalmente, en la parte interna de la partícula), mayor será la reactividad en estas áreas de la partícula, ya que puede contener una mayor cantidad de grupos funcionales (Liati y cols., 2013). Del mismo modo, Vander Wal y Tomasec (2003) demostraron que, si las longitudes de las capas gráficas son iguales entre diferentes muestras, la reactividad hacia la oxidación era mayor en aquella muestra que presentaba un mayor grado de curvatura. El valor de tortuosidad de los diferentes hollines se muestra en la Tabla 4.6. Estos valores se encuentran dentro de los valores hallados en bibliografía para hollines de diésel, entre 1,08-1,25 (Hays y Vander Wal, 2007; Yehliu y cols., 2013).

El hollín comercial PU es el hollín con una menor tortuosidad, mientras que el hollín de kilometraje DS17 es el que presenta una mayor tortuosidad.

Tabla 4.6. Resultados del análisis de tortuosidad de los diferentes hollines.

	PU	SRM	DS9	DS17
Tortuosidad	1,11	1,13	1,12	1,14

Además, con la ayuda del software *ImageJ*, se determinó el tamaño de partícula primaria de los hollines PU, SRM, DS9 y DS17. Los resultados de estas medidas se encuentran en la Tabla 4.7. Cabe destacar que, aunque las partículas primarias observadas de la muestra DS17 no estaban tan claramente definidas como las de las otras muestras, se ha estimado el intervalo de tamaños de dichas partículas así como el diámetro medio.

Tabla 4.7. Tamaño de partícula primaria de las muestras PU, SRM, DS9 y DS17 obtenido con TEM.

	Intervalo de tamaño de partículas (nm)	Diámetro medio (nm)
PU	30 - 45	40
SRM	14 - 54	31
DS9	16 - 38	24
DS17	16 - 36	25

Los tamaños de partículas primarias están en el intervalo encontrado por otros autores (Clague y cols., 1999; Stanmore y cols., 2001; Apicella y cols., 2004; Zhu y cols., 2004; Sadezky y cols., 2005; Van Poppel y cols., 2005; Xi y Zhong, 2006; Hays y Vander Wal, 2007; Pahalagedara y cols., 2012). Además, concuerdan con los tamaños de partícula obtenidos mediante la técnica FESEM (Tabla 4.5).

4.4. Difracción de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica analítica no destructiva, versátil y muy útil que puede proporcionar información acerca de la composición química y el tipo de enlace molecular de la fase cristalina. Más concretamente en el caso de materiales carbonosos, la técnica de XRD es una técnica de caracterización muy importante, ya que permite no sólo poder llegar a diferenciar las estructuras cristalinas del carbono entre sí, sino también determinar el grado en que una determinada forma del carbono se aproxima a la estructura gráfica (Tascón, 2007).

Las técnicas de análisis TEM y XRD suelen ser técnicas complementarias. Mientras que con TEM, es visible el material amorfo, con XRD, únicamente se pueden determinar

los compuestos cristalinos presentes en la muestra, ya que la fracción amorfa únicamente contribuye al aumento de la intensidad de fondo de los difractogramas. La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra (Cps, en cuentas por segundo) en función del ángulo de incidencia, se denomina difractograma y es característico de cada sólido cristalino. La técnica XRD, además de ser no destructiva (en TEM, el rayo de electrones puede dañar la muestra, además de que el proceso de preparación puede alterar la muestra), proporciona resultados que representan una media de toda la muestra, mientras que las imágenes obtenidas por TEM son la representación de una pequeña porción de la misma (Lu y cols., 2001).

El fundamento de esta técnica está basado en la dispersión de una parte de la radiación incidente. Parte de esta radiación incidente es desviada de su dirección original con igual energía por la interacción con el material irradiado (Figura 4.12). Cuando un haz de rayos X golpea un átomo, los electrones alrededor del átomo comienzan a oscilar con la misma frecuencia que la del haz incidente y se dispersa la radiación en todas las direcciones del espacio. En casi todas las direcciones habrá interferencias destructivas, es decir, que las combinaciones de ondas están fuera de fase y no hay energía resultante saliendo de la muestra sólida. Sin embargo, si el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos que se disponen periódicamente ordenados en el espacio, se tendrán, en unas pocas direcciones, interferencias constructivas debidas precisamente a esta ordenación periódica de los átomos. Las ondas estarán en fase y se reforzarán mutuamente, por lo que habrá haces de rayos X bien definidos saliendo de la muestra. Por lo tanto, la difracción de un rayo se puede definir como un haz compuesto por un gran número de rayos dispersos que se refuerzan mutuamente (Scintag-Inc., 1999). En la Figura 4.12 se muestra el esquema que corresponde a una interferencia constructiva, en función de las distancias interplanares de la red (d), de la longitud de onda de la radiación empleada (λ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido (θ) (Birkholz, 2006).

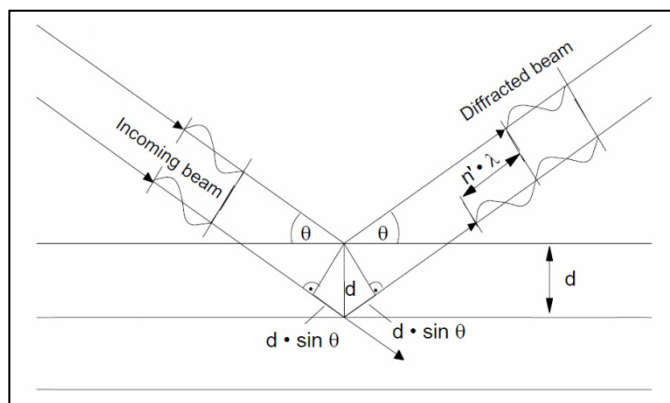


Figura 4.12. Difracción de rayos X en planos paralelos sucesivos (interferencia constructiva) (Scintag-Inc., 1999).

En un cristal hay distintas familias de planos (Figura 4.13), con distintos espaciados (d en la Figura 4.12), por lo que existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se puede decir que no existirán dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico (Birkholz, 2006).

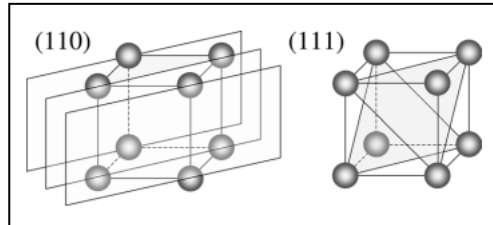


Figura 4.13. Diferentes planos de la red iónica (Birkholz, 2006).

Para que una interferencia sea constructiva se tiene que cumplir la Ecuación 4.10, denominada ecuación de Bragg (Iwashita y cols., 2004; Birkholz, 2006; Al-Qurashi y Boehman, 2008; Lapuerta y cols., 2012), siendo el orden de difracción, n' , igual a la unidad:

$$n' \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ec. 4.10}$$

siempre que el espacio entre capas de átomos (d) sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación (λ) y que los centros de dispersión (átomos o iones) estén distribuidos en el espacio de forma regular.

Los parámetros estructurales que se pueden determinar con esta técnica, si el difractograma lo permite, son: L_a , correspondiente al diámetro de las múltiples láminas de grafeno; L_c , representa la altura de las múltiples láminas de grafeno; κ , es el número de capas de grafeno que conforman las cristalitas; y d_{002} corresponde al inter-espaciado entre láminas (Yoshizawa y cols., 2000; Alfè y cols., 2009), según se puede observar en la Figura 4.14. L , corresponde a la longitud media de las capas de grafeno.

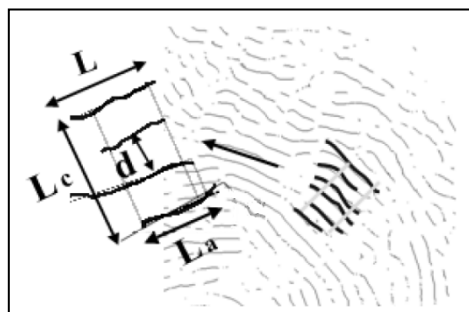


Figura 4.14. Parámetros estructurales de un material carbonoso (Ciajolo y cols., 2009).

El hollín está formado por aglomerados de esférulas compuestas de dominios cristalinos y amorfos. Los dominios cristalinos de tipo grafito que presentan una

dimensión de L_a de hasta unos 3 nm pueden considerarse láminas gráficas altamente desordenadas (Sadezky y cols., 2005). En un grafito ideal, la distancia de las capas paralelas de grafeno (estructuras hexagonales planas de átomos de carbono sp^2 con longitudes de enlaces covalentes de 0,142 nm) es de 0,335 nm (Sadezky y cols., 2005).

En los difractogramas de XRD obtenidos tras analizar las muestras PU, SRM, DS9 y DS17, Figura 4.15, el pico alrededor de $2\theta \approx 25^\circ$ corresponde a la banda (002) del carbono debido al apilamiento en paralelo de las capas aromáticas de las cristalitas (Senneca y cols., 1997). Un ensanchamiento del pico (002) puede ser interpretado en términos de pequeñas dimensiones de cristalitas perpendiculares a las capas aromáticas (Yoshizawa y cols., 2000), por lo que cuanto más estrecho sea el pico (002), la cristalita será más grande y el orden estructural del material aumentará (Senneca y cols., 1997; Lu y cols., 2002). Teóricamente, el pico (002) es simétrico y, sin embargo, presenta una aparente asimetría en los cuatro hollines. Esto se puede atribuir a la existencia de una banda γ en la parte izquierda del pico (002) (Lu y cols., 2001; Guerrero y cols., 2008a; Sonibare y cols., 2010). Esta banda se ha asociado con el apilamiento de estructuras saturadas como las cadenas alifáticas (Lu y cols., 2002), las cuales están situadas en los extremos de las cristalitas. Por lo tanto, el pico (002) indica el espaciado de las capas de los anillos aromáticos, mientras que la banda γ refleja la distancia de empaquetamiento de las estructuras saturadas (Sonibare y cols., 2010). Según se puede observar en la Figura 4.15, el hollín PU posee un pico (002) mejor definido, alrededor de $2\theta \approx 26^\circ$ y, además, una banda γ menos notoria, es decir, una mayor simetría del pico (002). Los hollines SRM y DS9 presentan un difractograma muy similar, en el que se puede observar un pico (002) no muy bien definido con una asimetría (banda γ) de dicho pico bastante acusada, indicando la existencia de estructuras saturadas, tales como cadenas alifáticas. El hollín DS17 presenta una banda en torno a $2\theta \approx 26^\circ$ con forma de campana de Gauss. La forma de este difractograma es característica de algunos materiales carbonosos muy desordenados, prácticamente amorfos. Además, en este hollín se ha podido determinar la presencia de oxalato de níquel hidratado gracias al pico $2\theta \approx 18,8^\circ$ (siendo éste el principal entre otros menos visibles).

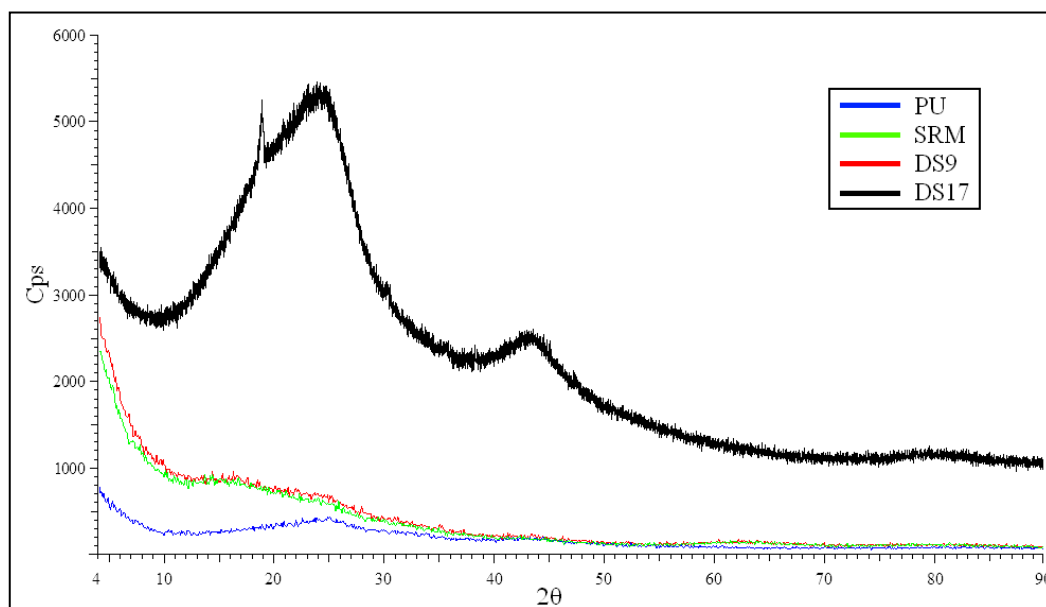


Figura 4.15. Comparación de los resultados del análisis XRD de los hollines PU, SRM, DS9 y DS17.

El pico de difracción (100) (Cetin y cols., 2004; Dimovski y cols., 2004; Sadezky y cols., 2005; Atribak y cols., 2010; Lapuerta y cols., 2012; Saenko, 2012), en $2\theta \approx 42,3^\circ$ (Sadezky y cols., 2005), es característico del plano de simetría 2D a lo largo de la capa de grafeno (Cetin y cols., 2004; Dimovski y cols., 2004), y suele aparecer en materiales altamente cristalinos. Para el resto de materiales, se suele utilizar la banda (10). Por ejemplo, en materiales muy cristalinos pueden aparecer los picos (100) y (101); sin embargo, en materiales más desordenados, en vez de aparecer estos dos picos separados, aparece una banda ancha (10) (Cuesta y cols., 1998; Sonibare y cols., 2010). Esta banda (10) se sitúa en un intervalo de $2\theta \approx 42-46^\circ$ (Lu y cols., 2002; Aso y cols., 2004; Park y Seo, 2007; Guerrero y cols., 2008a; Sonibare y cols., 2010; Yehliu y cols., 2012). En la Figura 4.15 se puede observar que todos los hollines presentan un pico, más o menos marcado, perteneciente a la banda (10), lo que apunta a la presencia de una estructura de anillos hexagonales en el plano 2D en las cristalitas (Lu y cols., 2001).

La presencia de bandas anchas entre $2\theta \approx 13-24^\circ$ son indicativas de la naturaleza amorfa del material teniendo cierto grado de cristalinidad en las cadenas moleculares (Hussain y cols., 2000). La estructura desordenada de los sólidos carbonosos incluye la presencia de carbono amorfo (átomos de carbono en estado de hibridación sp^2 , pero sin orden de largo alcance, es decir, sin estructuras cristalinas) y de cadenas alifáticas. Además, el desplazamiento de la línea base del difractograma es debida a la presencia de carbono amorfo (Lu y cols., 2002). El difractograma obtenido del hollín PU, Figura 4.15, muestra que es el material con un menor desplazamiento de la línea base y no se distinguen bandas apreciables entre $2\theta \approx 13-24^\circ$. Sin embargo, los difractogramas de los hollines SRM y DS9 muestran claramente la presencia de este tipo de bandas, además de

que el desplazamiento de la línea base es muy marcado. El difractograma del hollín DS17 muestra un evidente incremento de la intensidad de fondo.

Cabe destacar que no se ha podido identificar ninguna fase inorgánica cristalina en ninguno de los difractogramas de la Figura 4.15, a excepción del oxalato de níquel hidratado.

De esta técnica XRD, como se ha comentado anteriormente, se pueden obtener los siguientes parámetros estructurales: el espaciado interlaminar de las capas aromáticas, el diámetro y la altura de las múltiples láminas de grafeno (d_{002} , L_a y L_c , respectivamente). L_c es función de la cristalinidad, por lo que si ésta aumenta, también lo hará L_c (Hussain y cols., 2000). Aplicando la ley de Bragg (Ecuación 4.10) se puede obtener el parámetro d_{002} , Ecuación 4.11:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad \text{Ec. 4.11}$$

donde λ para una radiación de $\text{CuK}\alpha$ es 0,154 nm. Esta distancia se obtiene del pico (002), ya que es el correspondiente al apilamiento de las capas de grafeno. L_a y L_c se calculan a partir de los picos (10) y (002) empleando la ecuación de Scherrer:

$$L_a = \frac{K_a \lambda}{B_a \cos\theta} \quad \text{Ec. 4.12}$$

$$L_c = \frac{K_c \lambda}{B_c \cos\theta} \quad \text{Ec. 4.13}$$

donde K_a y K_b son, respectivamente, 1,84 para L_a y 0,89 para L_c , y B es la intensidad correspondiente a su FWHM (de sus siglas en inglés, *Full Width at Half-Maximum*), es decir, a su anchura completa a la mitad de altura en radianes (Cuesta y cols., 1998; Lu y cols., 2002; Dimovski y cols., 2004; Borah y cols., 2008; Saenko, 2012). Además, se puede calcular el número capas de grafeno por cristalita, κ , mediante la Ecuación 4.14:

$$\kappa = \frac{L_c}{d_{002}} \quad \text{Ec. 4.14}$$

Se han podido determinar todos los datos estructurales únicamente para el caso del PU, ya que los valores necesarios de B , sólo se han podido obtener de manera fiable del difractograma de este hollín. Adicionalmente, se ha podido calcular el parámetro L_a para el hollín DS17 de manera adecuada.

De esta manera, el valor del espaciado medio inter-laminar d_{002} calculado con la Ecuación 4.11 para el PU es de 0,3423 nm. Como era de esperar, este valor es mayor que el correspondiente a grafito puro (0,3354 nm), lo que indica cierto grado de desorden en la muestra, por lo que los planos de grafeno son menos estables y más vulnerables a un posible ataque con oxígeno que el propio grafito (Al-Qurashi y Boehman, 2008). El diámetro de la lámina de grafeno, L_a , determinado con la ecuación Ecuación 4.12 a partir de la banda (10), para el PU es de 3,51 nm, mientras que la altura de las múltiples láminas de grafeno, L_c , calculado a partir de la Ecuación 4.13 utilizando el pico (002), es de 0,95 nm. Aplicando la Ecuación 4.14, se ha obtenido que el número medio de láminas por cristalita, κ , se encuentra entre 2 y 3. En el caso del hollín DS17, el diámetro de la lámina de grafeno (L_a) es igual a 2,23 nm. Estos valores de diámetro de las láminas de grafeno no corresponden a materiales completamente amorfos, pero tampoco son típicos de materiales cristalinos. Son más característicos de materiales con bastante grado de desorden, como se había indicado anteriormente.

Es importante destacar que Aso y cols. (2004) compararon los valores de L_a obtenidos con TEM y XRD para dos diferentes materiales carbonosos. En la mayoría de los casos, los valores obtenidos con TEM eran mayores que los obtenidos con XRD. Únicamente en los casos en los que las láminas eran perfectamente planas (es decir, que no presentaban una curvatura significativa), sus valores eran semejantes. Esto se debe a que cuando hay un cambio en la dirección del vector espacio, la condición de difracción no está satisfecha debido a la no-planicidad de la lámina. La Figura 4.16 muestra de manera esquemática las diferencias entre las dos medidas.

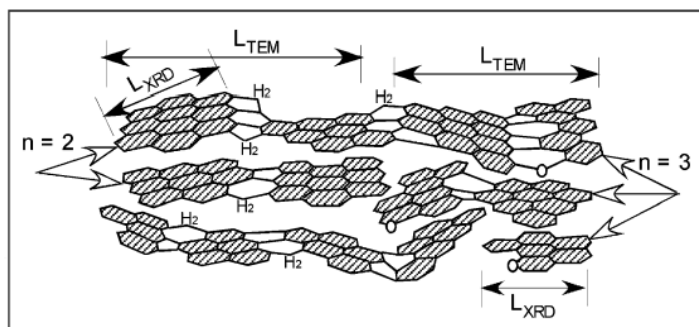


Figura 4.16. Imagen esquemática del tamaño de lámina determinada por TEM y XRD (Aso y cols., 2004).

En conclusión, el hollín que presenta un mayor grado de cristalinidad (sin ser cristalino), es el PU, seguido de los hollines SRM y DS9 (ya que estos dos últimos presentan una estructura más desordenada y con mayor número de cadenas alifáticas) y, finalmente, el DS17, al obtener un difractograma típico de materiales carbonosos prácticamente amorfos. Estos resultados son coherentes con los del análisis por TEM, en los que se aprecia que los hollines PU, SRM y DS9 poseen una estructura

caparazón/núcleo, mientras que el hollín DS17 no dispone de ninguna estructura, mostrando las capas de grafeno orientadas al azar. De manera más general, al no haber podido apreciar ningún pico bien definido en ninguno de los difractogramas, es decir, que no se ha podido detectar claramente ningún compuesto cristalino, se puede confirmar que la estructura de estos materiales es bastante desordenada.

4.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se comenzó a emplear a principio de los años 70 en el estudio de las variaciones estructurales de los materiales carbonosos (Beysac y cols., 2003) y, desde entonces, se trata de una técnica ampliamente utilizada en la caracterización estructural en materiales carbonosos como el hollín. Con esta técnica se pueden obtener los defectos estructurales en los planos basales de las capas individuales de grafeno (Lapuerta y cols., 2012), dando una idea acerca del orden/desorden estructural de las muestras carbonosas. En general, para las muestras altamente ordenadas, las técnicas de difracción (como el XRD) son los métodos preferidos. Sin embargo, es importante distinguir que la espectroscopia Raman analiza todo tipo de estructuras carbonosas presentes en la muestra (desde cristalinas hasta amorfas), mientras que en XRD únicamente se muestran las fases cristalinas (Sadezky y cols., 2005; Atribak y cols., 2010). Además, la espectroscopia Raman presenta varias ventajas respecto a otras técnicas ya que, normalmente, no requiere ninguna preparación de la muestra y es una técnica no destructiva (aunque, si el láser se focaliza sobre un pequeño punto o la potencia del láser es muy elevada, la muestra podría quemarse).

Se trata de una técnica espectroscópica basada en la dispersión inelástica de luz monocromática, normalmente procedente de una fuente de luz láser. La dispersión inelástica significa que la frecuencia de los fotones en la luz monocromática cambia al interaccionar con la muestra. Los fotones de la luz láser son absorbidos por la muestra y luego re-emitidos. La frecuencia de los fotones re-emitidos cambia hacia una mayor o menor frecuencia en comparación con la frecuencia monocromática original, y a este cambio es lo que se denomina como efecto Raman. Este cambio proporciona información acerca de transiciones vibracionales, rotacionales y otras transiciones de baja frecuencia en moléculas.

El efecto Raman se basa en deformaciones moleculares en un campo eléctrico determinado por la polarizabilidad molecular. El rayo láser puede ser considerado como una onda electromagnética oscilante que, al interaccionar con la muestra, induce un

momento dipolar eléctrico el cual deforma la molécula. Debido a esta deformación periódica, las moléculas comienzan a vibrar con una frecuencia característica ν_m . Es decir, el láser de luz monocromático con frecuencia ν_0 excita a las moléculas y las transforma en dipolos oscilantes, los cuales emiten luz con tres tipos de frecuencia: *Rayleigh*, *Stokes* y *anti-Stokes* (estos dos últimos situados simétricamente a ambos lados de la banda *Rayleigh*), como puede observarse en la Figura 4.17.

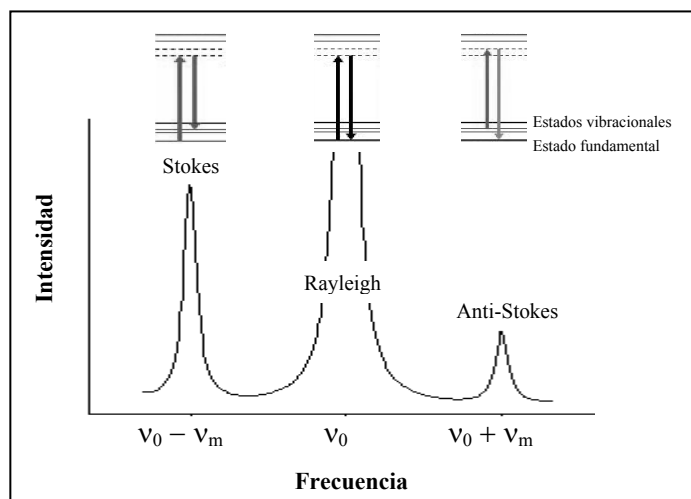


Figura 4.17. Intensidades relativas de la dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.

La denominada dispersión elástica *Rayleigh* se produce cuando la molécula excitada vuelve al mismo estado vibracional y emite luz con la misma frecuencia ν_0 que la fuente de excitación. Este tipo de señal representa el 99,999 % de todos los fotones incidentes y, sin embargo, no es de utilidad para la caracterización molecular. Tan solo, aproximadamente el 0,001 % de la luz incidente produce señal Raman inelástica con frecuencias distintas de la luz dispersada $\nu_0 \pm \nu_m$, las llamadas *Stokes* ($\nu_0 - \nu_m$) y *anti-Stokes* ($\nu_0 + \nu_m$). La intensidad de la dispersión Raman *Stokes* es cien veces superior a la de la dispersión Raman *anti-Stokes*. Esta diferencia hace que habitualmente se trabaje midiendo sólo el efecto *Stokes* que, por comodidad, se sitúa en la parte positiva del eje (Atalla y cols., 1992; Ferraro y cols., 2003). De esta manera, en el espectro Raman se representa la intensidad de la luz dispersada en función del desplazamiento del número de onda, que se define como la diferencia en números de onda (cm^{-1}) entre la radiación observada y la de la fuente.

Para materiales carbonosos, los datos más interesantes en el espectro Raman se encuentran en la región de primer orden, situada en el intervalo entre 1000 y 1800 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión de carbonos de las capas aromáticas, que es lo que normalmente se estudia (Jawhari y cols., 1995; Beyssac y cols., 2003). La región de segundo orden está relacionada con el desorden en el apilamiento de las capas

aromáticas, y se encuentra en el intervalo entre 2200 y 3400 cm^{-1} (Knight y White, 1989; Beyssac y cols., 2003).

Antes de comenzar a describir los picos de interés que se pueden encontrar a lo largo del espectro Raman, hay que mencionar que el láser empleado para este estudio ha sido el láser HeNe de 633 nm, por lo que la situación de los picos descritos será la correspondiente a este tipo de láser. En muchos de los trabajos encontrados en bibliografía se ha trabajado con el láser verde Ar^+ de 514 nm. Sin embargo, se ha escogido el láser rojo HeNe porque las diferencias entre las bandas principales (D y G, que se describirán a continuación) se hacen más importantes. Es decir, que si las diferencias estructurales entre dos muestras carbonosas son pequeñas, con este láser van a ser más fáciles de apreciar. Tradicionalmente, se ha utilizado el láser Ar^+ porque era de los primeros láseres lo suficientemente potentes y estables para la espectroscopia Raman.

En la región de primer orden, el espectro Raman típico de materiales carbonosos desordenados presenta dos bandas prominentes. Una situada a $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ (1350 para el láser Ar^+) y otra a $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ (en este caso, al no existir comportamiento dispersivo, la frecuencia con el láser Ar^+ es la misma) (Sadezky y cols., 2005; Vollebregt y cols., 2012). Para poder determinar los parámetros espectroscópicos mediante los cuales se pueden caracterizar las diferentes propiedades de los materiales carbonosos (Kameya y Hanamura, 2011), y de los que se discutirá más adelante, se suele emplear un ajuste matemático (denominado deconvolución) del espectro Raman consistente en líneas Gaussianas y/o Lorentzianas (dependiendo de los autores). Las dos bandas prominentes, que se acaban de mencionar, se denominan D a $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ y G a $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ (Jawhari y cols., 1995; Vollebregt y cols., 2012). La banda G representa las vibraciones de tensión en el plano (Figura 4.18a) de cualquier enlace sp^2 (C=C tanto en cadenas como en estructuras aromáticas) y es el único pico visible cuando se trata de un cristal de grafito (Figura 4.19c). Mientras que la banda D aparece en sólidos carbonosos con menor grado de cristalinidad (Figura 4.19a y 4.19b) y representa los enlaces sp^2 debidos a los anillos aromáticos, y no de las cadenas, con una vibración de los átomos de carbono en dirección radial (Robertson, 2002; Ferrari y Robertson, 2004), Figura 4.18b. Este pico D no se encuentra en grafitos perfectos, por lo que únicamente se vuelve activo en presencia de des (Ferrari y Robertson, 2000), es decir, cuando existen defectos en el plano y heteroátomos (Beyssac y cols., 2003; Guerrero y cols., 2008a).

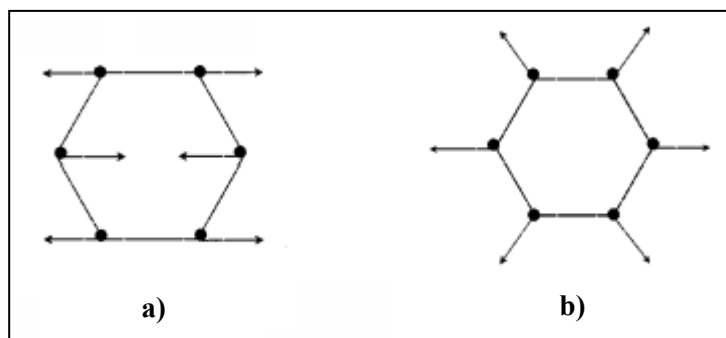


Figura 4.18. Movimientos del átomo de carbono para las bandas a) G (se debe al movimiento relativo de átomos de carbono sp^2 y también puede encontrarse en cadenas) y b) D.

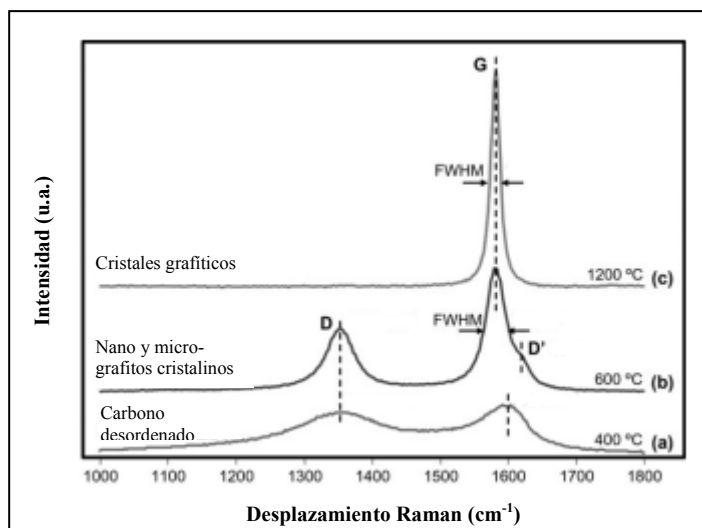


Figura 4.19. Espectros Raman de: a) un material carbonoso desordenado, b) un material carbonoso con baja cristalinidad, y c) un cristal de grafito, obtenidos con un láser de Ar^+ (Dimovski y cols., 2004).

El pico D a $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ puede exhibir un “hombro” en torno a $\sim 1190\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Dippel y cols. (1999) lo atribuyeron, con cierta reserva, a los enlaces mezclados $sp^2\text{-}sp^3$ o a las vibraciones de tensión C-C y C=C de estructuras similares a los polienos, y Sadezky y cols. (2005) lo corroboraron. A este pico se le denomina D4 (Sadezky y cols., 2005; Atribak y cols., 2010; Kameya y Hanamura, 2011). Cabe destacar que esta banda no está presente en grafitos y se ha encontrado en hollines en un intervalo entre $1127\text{ y }1208\text{ cm}^{-1}$ (Sadezky y cols., 2005).

Si se introduce desorden en una estructura grafitica, las bandas se ensanchan (Figura 4.19a) y se pueden encontrar líneas adicionales como la denominada banda D' (Jawhari y cols., 1995; Vollebregt y cols., 2012) o D2 (Sadezky y cols., 2005; Kameya y Hanamura, 2011), dependiendo el nombre según autores. Si el espectro se obtiene con el láser HeNe, este pico se puede hacer visible a $\sim 1617\text{ cm}^{-1}$ (cuando se utiliza el láser Ar^+ , se encuentra como un “hombro” del pico G, según se observa en la Figura 4.19b) (Jawhari y cols., 1995; Dimovski y cols., 2004; Vollebregt y cols., 2012) y su intensidad decrece con el aumento del grado de organización (Beysac y cols., 2003). Otra banda ancha que se

puede encontrar se sitúa alrededor de $\sim 1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ (Jawhari y cols., 1995; Haghseresht y cols., 1999), presente únicamente en materiales carbonosos muy poco organizados debido a defectos fuera del plano de las capas aromáticas, como carbonos tetraédricos (Beyssac y cols., 2003), por lo que no se encuentra en grafitos (Sadezky y cols., 2005). Esta banda está asociada con formas de carbono amorfo de enlace sp^2 (Jawhari y cols., 1995) y, dependiendo del autor, lo denominan o pico A (Jawhari y cols., 1995; Kameya y Hanamura, 2011), o pico G2 (Shimodaira y cols., 2001; Guerrero y cols., 2008a), o pico D3 (Beyssac y cols., 2003; Atribak y cols., 2010; Sonibare y cols., 2010; Lapuerta y cols., 2012).

Debido a la amplia diversidad de nombres que se pueden encontrar en bibliografía, en este trabajo se han designado los siguientes nombres para cada número de onda, siguiendo el criterio de Sadezky y cols. (2005) y Atribak y cols. (2010): G (pico no deconvolucionado) o G1 para el pico a $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$, D (pico no deconvolucionado) o D1 para el pico $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$, D2 para el pico a $\sim 1617\text{ cm}^{-1}$, D3 para la banda a $\sim 1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ y D4 para la banda a $\sim 1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

Los parámetros espectroscópicos o estructurales que se pueden obtener de la deconvolución del espectro Raman son de gran ayuda a la hora de evaluar el grado de organización de los materiales carbonosos, aunque no todos ellos son de utilidad. La deconvolución se ha realizado con el software espectroscópico Opus v.5.0 de Bruker utilizando 2 picos Lorentzianos (Bandas G1 y D1) y dos picos Gaussianos (bandas D3 y D4) y realizando el ajuste mediante el método de Levenberg-Marquadt. Los parámetros estructurales principales que se pueden obtener de la deconvolución son los siguientes: la ya nombrada posición del pico, las anchuras de banda o FWHM (de sus siglas en inglés, *Full Width at Half Maximum*), el área y las intensidades de los diferentes picos (de los que se pueden obtener diferentes relaciones).

En la Figura 4.20 se muestran los espectros Raman de la región de primer orden de los hollines PU, SRM, DS9 y DS17 obtenidos en este trabajo. En ellos, se representan los valores de la intensidad normalizados (el máximo de la banda G está normalizada a un valor de 2).

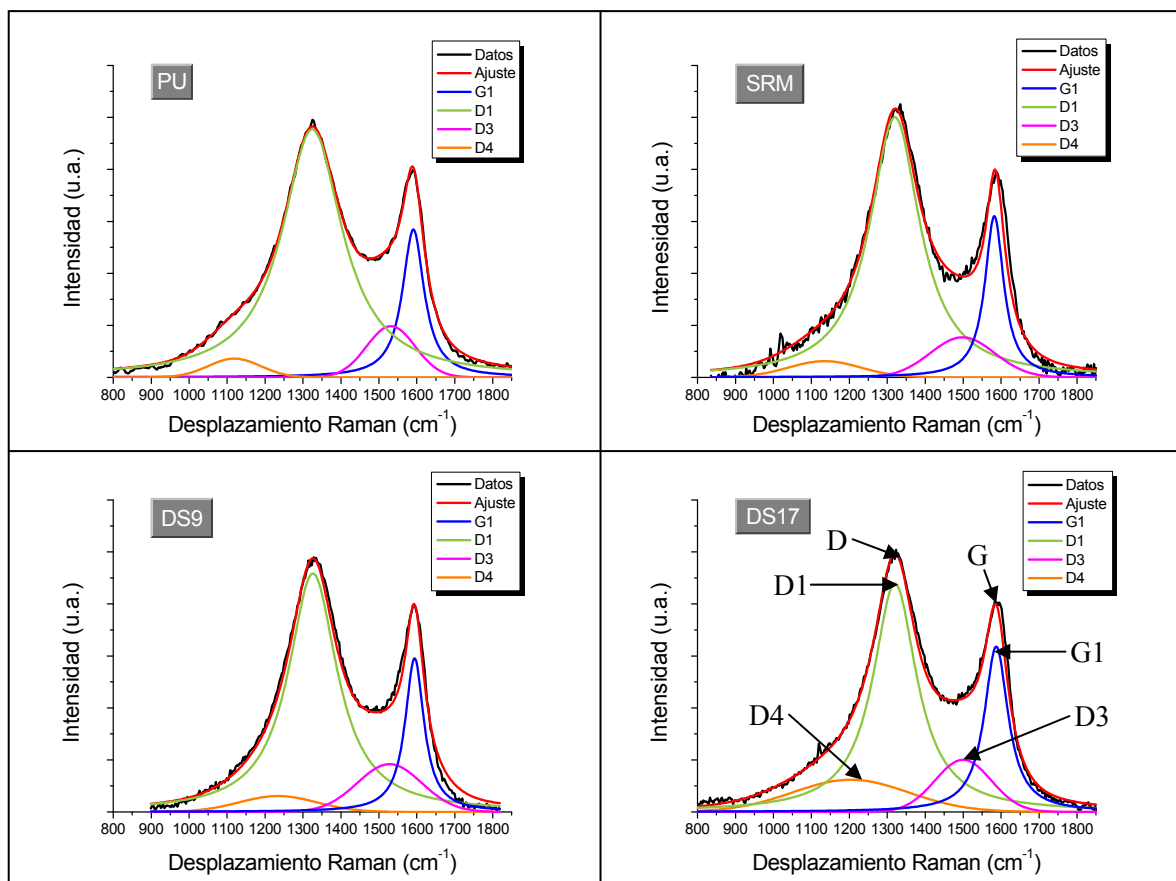


Figura 4.20. Espectros Raman de los hollines y sus respectivas deconvoluciones.

Los resultados reflejan la estructura desordenada y el carácter desordenado de este tipo de sólidos carbonosos, ya que las bandas D y G se solapan (similar al material carbonoso desordenado que se observa en la Figura 4.19a). Además, en los espectros Raman obtenidos de las muestras PU, SRM, DS9 y DS17 (Figura 4.20) se pueden observar las bandas D y G bastante anchas (al contrario que los materiales gráficos, como el de la Figura 4.19c, o con un bajo grado de cristalinidad, como el de la Figura 4.19b), lo que de nuevo es indicación de un alto grado de desorden en las muestras.

El pico G1 de los hollines se sitúa en torno a $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ (PU: 1591 cm^{-1} , SRM: 1585 cm^{-1} , DS9: 1594 cm^{-1} , DS17: 1587 cm^{-1}) y, sin embargo, normalmente este pico se encuentra en torno a 1582 cm^{-1} . Este desplazamiento se debe a la fuerte influencia del pico D2, indicador de desorden que, aunque no se llega a distinguir en ninguno de los espectros, sí que puede hacer que la posición del pico G1 se desplace a valores más elevados (Sadezky y cols., 2005; Vollebregt y cols., 2012).

Vollebregt y cols. (2012) analizaron el cambio estructural que sufrían dos tipos de muestras carbonosas tras someterlas a diferentes tratamientos térmicos (desde 500 hasta $750 \text{ }^\circ\text{C}$), estudiando distintas relaciones de intensidades y FWHM. Basándose en bibliografía, aceptaron el hecho de que al aumentar la temperatura, la cristalinidad de las

muestras incrementa ya que los defectos se eliminan. Con ello, llegaron a determinar qué relaciones y parámetros estructurales pueden ser óptimos para analizar y comparar el orden/desorden estructural de unas muestras carbonosas con otras. Respecto a intensidades, estudiaron al menos 7 tipos de relaciones, pero sólo alguna de ellas, como la relación I_{D4}/I_G , resultó ser adecuada con los dos materiales. En la relación I_{D4}/I_G , el pico D4 es el que introduce el desorden (vibraciones de tensión C-C y C=C de estructuras similares a los polienos), por lo que cuanto mayor sea esta relación, mayor es el grado de desorden de la muestra. Los resultados de esta relación para este trabajo se encuentran recogidos en la Tabla 4.8. Se puede observar que el valor más alto es el obtenido por el hollín DS17, llegando a doblar a otros materiales carbonosos, como el SRM y DS9.

Tabla 4.8. Relación I_{D4}/I_{G1} , FWHM del pico G1 y FWHM de los picos G1+D1+D3+D4.

	I_{D4}/I_G	FWHM _{G1} (cm^{-1})	FWHM _{G1+D1+D3+D4} (cm^{-1})	I_D/I_G	I_{D1}/I_G	I_{D3}/I_G
PU	0,090	65,98	574,83	1,13	1,193	0,246
SRM	0,078	60,13	640,36	1,28	1,251	0,193
DS9	0,076	59,64	651,18	1,22	1,146	0,229
DS17	0,154	75,53	749,88	1,24	1,098	0,250

Como se ha mencionado anteriormente, Vollebregt y cols. (2012) también investigaron la evolución de los valores de FWHM con la temperatura. Según Zickler y cols. (2006) y Vollebregt y cols. (2012), una disminución en la anchura a media altura del pico G1 implicaría un aumento de la cristalinidad en muestras con una longitud de capa de grafeno pequeña. Los valores obtenidos con este parámetro se exponen en la Tabla 4.8 y muestran el valor más elevado para la muestra DS17, indicando un mayor grado de desorden respecto a los otros tres hollines. Además, estas anchuras se encuentran en el intervalo entre 60 y 75 cm^{-1} , las cuales están en el margen encontrado por Sadezky y cols. (2005) y Atribak y cols. (2010) para diferentes tipos de hollines (46-101 cm^{-1} y 63-79 cm^{-1} , respectivamente), siendo a la vez mucho mayores que las obtenidas para barras de grafito (20-22 cm^{-1}) y grafitos altamente ordenados (15-26 cm^{-1}) (Sadezky y cols., 2005). Siguiendo en la línea de que cuanto mayor sea la anchura mayor es el desorden, se ha sumado el FWHM de todos los picos (G1+D1+D3+D4), obteniéndose de nuevo un mayor valor en el caso del hollín DS17, según se puede observar en la Tabla 4.8.

Estos resultados, tanto los obtenidos de la relación I_{D4}/I_G como los valores de FWHM, están de acuerdo con los obtenidos en los análisis por XRD y TEM, concluyendo que el hollín DS17 de kilometraje, procedente de un EGR, es la muestra carbonosa más desordenada de las estudiadas.

Cabe destacar que, normalmente, en bibliografía se suele encontrar que la relación I_D/I_G es adecuada para establecer una relación de orden estructural. Sin embargo, tanto Beyssac y cols. (2003) como Vollebregt y cols. (2012), entre otros, observaron que no se obtenía ninguna tendencia clara para explicar el cambio estructural para todos sus tipos de materiales carbonosos, por lo que no se ha empleado en este trabajo. A pesar de ello, en la Tabla 4.8 se muestra la relación I_D/I_G obtenida para estos cuatro hollines. En ella, el hollín SRM es el que presenta un mayor desorden, seguido del DS17 y DS9 y, finalmente, el PU. También se muestran las relaciones I_{D1}/I_G (desorden perteneciente a enlaces sp^2 de los anillos aromáticos, volviéndose activo cuando existe un desorden marcado por los defectos en el plano y heteroátomos) y I_{D3}/I_G (correspondiente a los defectos fuera del plano de las capas aromáticas) porque también son utilizados por otros autores. Estas relaciones indican, respectivamente, que el SRM es el más desordenado según el defecto marcado por la banda D1, mientras que según el defecto correspondiente al defecto D3, el más desordenado es el DS17. Aunque el SRM no ha sido el material que más desorden ha mostrado en otras técnicas como en TEM y XRD, sí que ha presentado un alto grado de desorden.

4.6. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier con el dispositivo de Reflectancia Total Atenuada

La espectroscopia Infrarroja (IR) es una de las técnicas espectroscópicas más utilizadas para determinar los grupos funcionales químicos en una muestra basada en su enlace químico (Kane y cols., 2009).

El principio de funcionamiento de la espectroscopia infrarroja se basa en la vibración molecular de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. La molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja y la convierte en energía de vibración molecular. Para absorber radiación infrarroja se debe producir un cambio neto en el momento dipolar del enlace. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar (Silverstein y cols., 2005).

La radiación IR hace referencia a la parte del espectro electromagnético entre las regiones del visible y microondas ($13000-10\text{ cm}^{-1}$) y se suele dividir en tres regiones más pequeñas: IR cercano ($13000-4000\text{ cm}^{-1}$), IR medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) e IR lejano ($400-10\text{ cm}^{-1}$), encontrándose la zona de mayor interés entre 4000 y 400 cm^{-1} . El espectro infrarrojo consiste en la representación gráfica del porcentaje de transmitancia o la intensidad de absorción en función del número de onda, siendo que los números de onda

de las bandas de absorción observadas en un espectro IR son características de cada grupo funcional. La transmitancia, T' , es la relación de la intensidad de la radiación transmitida por la muestra (I) y la intensidad de la radiación incidente sobre la muestra (I_0). Mientras que la absorbancia (A), Ecuación 4.15, es el logaritmo (en base 10) de la inversa de la transmitancia (Hsu, 1997).

$$A = \log(1/T') = -\log T = -\log(I/I_0) \quad \text{Ec. 4.15}$$

Existen dos tipos principales de vibraciones moleculares: de tensión y de flexión (ejemplo: Figura 4.21). Una vibración de tensión es un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace, de tal manera, que la distancia interatómica crece o decrece. Una vibración de flexión puede consistir en un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo en común o en un cambio en el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de moléculas sin movimiento de los átomos en el grupo uno respecto del otro (Silverstein y cols., 2005).

La espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se extendió ampliamente a lo largo de los años 90 ya que proporciona un gran número de ventajas, entre las que se encuentran, por ejemplo, su mayor sensibilidad y rapidez a la hora de obtener los espectros. Además, con la espectroscopia FTIR, se pueden examinar todas las frecuencias simultáneamente (en vez de ver la frecuencia de cada componente secuencialmente) (Hsu, 1997).

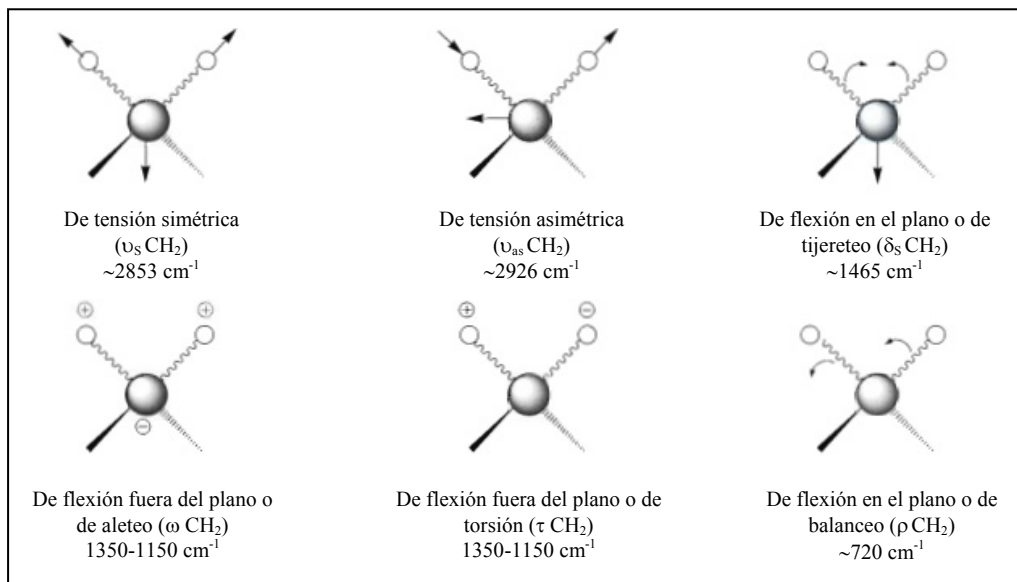


Figura 4.21. Modos vibracionales del grupo CH_2 (+ y - indican movimiento perpendicular al plano de la página) (Silverstein y cols., 2005).

El método de análisis de la espectrometría infrarroja tradicional, para muestras en polvo, ha sido la preparación de pastillas de las muestras mezcladas con KBr en

proporción 1:1000, aplicando presión. El KBr toma la humedad del ambiente muy rápidamente por lo que el análisis debe ser inmediato, si no, el espectro acabaría teniendo una banda -OH del agua que podría enmascarar a la banda del -OH procedente de grupos funcionales como, por ejemplo, los carboxilos. Existe un dispositivo, denominado ATR (de sus siglas en inglés, *Attenuated Total Reflectance*), que proporciona la ventaja de que las muestras no necesitan preparación para la obtención de su espectro IR, por lo que minimiza el error que pueda introducir cada usuario diferente. Asimismo, el muestreo es más rápido y se mejora la repetitividad de las muestras. El principio del dispositivo ATR es imponer, en el rayo óptico, una o múltiples reflexiones en la interfase (o punto de contacto) entre la muestra y el material sobre el que la muestra ha sido depositada. Este material debe ser transparente en la región de la longitud de onda elegida y poseer un índice de refracción alto (pero menor que el de la muestra), como el germanio ($n' = 4$), diamante ($n' = 2,4$) o seleniuro de zinc ($n' = 2,3$). Si el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico, la luz penetra en la muestra una profundidad que corresponde a la mitad de la longitud de onda en cada reflexión. Por lo tanto, la penetración es dependiente de la longitud de onda, el índice refractivo tanto del cristal como de la muestra y del ángulo de incidencia. La sucesión de muchas reflexiones totales atenuadas (Figura 4.22) conlleva, de esta manera, a un camino óptico efectivo comparable con el que habría sido obtenido con transmisión convencional. Sin embargo, el espectro tiene de ser corregido para tener en cuenta la profundidad de penetración, la cual incrementa con la longitud de onda (Rouessac y Rouessac, 2007).

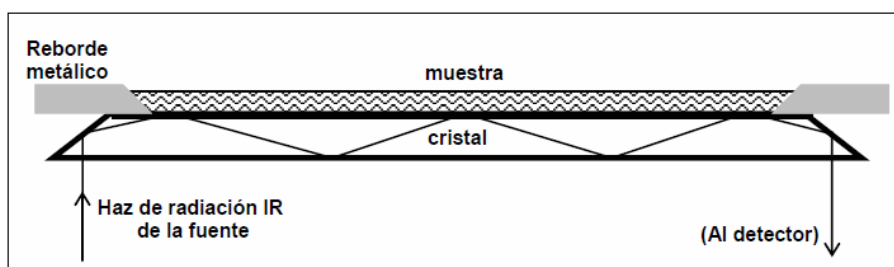


Figura 4.22. Esquema de un accesorio ATR (Ventura-Gayete, 2007).

En la Tabla 4.9 se resumen las frecuencias características de los principales grupos funcionales observados en los espectros de absorción obtenidos de las muestras PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19 (Figura 4.23).

Tabla 4.9. Bandas de absorción características de los principales grupos funcionales observados en los espectros FTIR de los diferentes hollines (Silverstein y cols., 2005; Saikia y cols., 2007a; Acic y cols., 2010; Atribak y cols., 2010; Santamaria y cols., 2010; Sonibare y cols., 2010).

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Muestras originales
3700-3000	Vibraciones de tensión O-H debido a grupos carboxílicos, fenólicos y/o presencia de humedad	DS17 y DS19 (muy débil)
3350-3060	Vibraciones de tensión N-H en aminas	SRM (muy débil) y DS17
3000-2850	Vibraciones de tensión C-H debido a cadenas alifáticas	SRM, DS6 (muy débil), DS9 (muy débil), DS14, DS17 y DS19
~ 2955	Vibraciones de tensión asimétrica C-H en grupos metilo	SRM, DS6, DS14, DS17 y DS19
~ 2926	Vibración de tensión asimétrica C-H en grupos metileno	SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
~ 2872	Vibraciones de tensión simétrica C-H en grupos metilo	SRM, DS14, DS17 y DS19
~ 2855	Vibración de tensión simétrica C-H en grupos metileno	SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1750-1650	Vibraciones de tensión C=O en grupos carbonilos y/o carboxílicos	SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1655-1620	Vibración de flexión N-H en amidas (la intensidad de esta banda es de 1/2 a 1/3 de la banda C=O por lo que se ve como un hombro de dicha banda)	SRM, DS14 y DS17
1610-1500	Vibraciones de tensión C=C en el plano en anillos aromáticos	PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1556, 1447 y 1200	Vibración de tensión del anión carboxilato (C=O a 1556 y C-O a 1447)	SRM, DS14, DS17 y DS19
~ 1460	Vibración de flexión asimétrica C-H en grupos metilo	PU (muy débil), SRM, DS6 (muy débil), DS9 (muy débil), DS14, DS17, DS19
1380-1375*	Vibración de flexión simétrica C-H en grupos metilos o vibración de flexión O-H en el plano	SRM, DS14, DS17 y DS19
1310-1250*	Vibraciones de tensión C-O [consistentes en dos vibraciones acopladas asimétricas C-C(=O)-O y O-C-C] en ésteres de ácidos aromáticos	SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1340-1250*	Posible solapamiento de vibración de tensión C-N en amina aromática	SRM (débil), DS14 (muy débil) y DS17
1300-1000*	Banda ancha debido al solapamiento de deformaciones C-C y C-H en el plano	PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1300-1100*	Banda ancha debido al solapamiento de vibraciones de tensión C-O y C-OH	SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1275-1200*	Vibración de tensión asimétrica C-O-C en éteres	PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1200	Vibraciones de tensión C=O y C-O en grupos carboxílicos	PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19
1082 (teórico 1085-1050)	Vibraciones de tensión C-O en alcoholes y fenoles: secundarios insaturados, secundarios de hidrocarburos cíclicos de 5 o 6 carbonos o primarios saturados	DS17 y DS19 (muy débil)
1042 (teórico <1050)	Vibraciones de tensión C-O en alcoholes y fenoles: terciarios altamente insaturados, secundarios di-insaturados, secundarios insaturados y ramificados, secundarios en hidrocarburos cíclicos de 7 u 8 carbonos, y primarios insaturados y/o ramificados	DS17 y DS19 (muy débil)
1046 (teórico: 1075-1020)	Vibración de tensión simétrica C-O-C en éteres o vibración de tensión C-O de cadenas lineales no conjugadas en anhídridos o vibraciones de tensión C-N	SRM
900-675	Vibración de flexión C-H fuera del plano en estructuras aromáticas	PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19 (en general, débiles)
~ 870	Vibración de tensión N=O en compuestos nitroaromáticos	SRM (débil), DS14 (muy débil) y DS17

*Solapamiento entre las diferentes bandas de absorción.

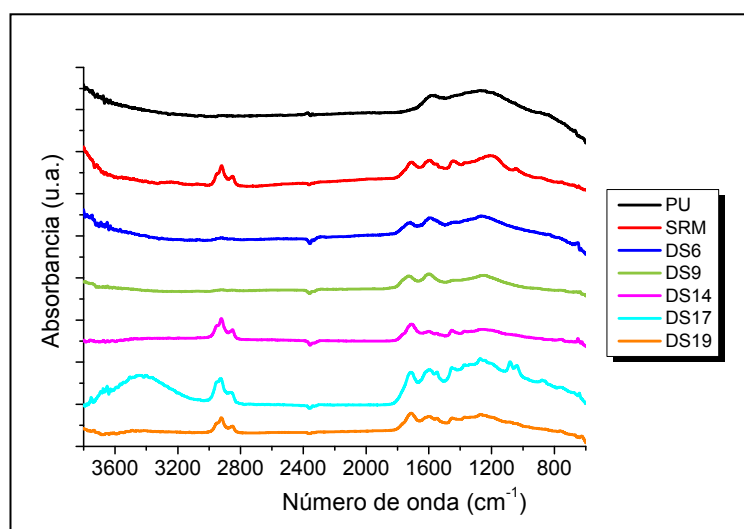


Figura 4.23. Espectros IR de los hollines originales.

A modo de revisión general, se puede observar que todas las muestras de hollines presentan una banda de absorción ancha, típica de materiales con una red carbonosa compleja. Entre las características comunes se encuentra la banda en la región 1500-1610 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de tensión C=C de los dominios grafiticos sp^2 (Silverstein y cols., 2005). La amplia región desde 1300 a 1000 cm^{-1} se debe, principalmente, al solapamiento de deformaciones en el plano C-C y C-H, que es consistente con una red aromática carbonosa compleja (Santamaria y cols., 2010). También se pueden observar bandas de absorción por debajo de 900 cm^{-1} , características de las vibraciones de flexión C-H aromáticas fuera del plano (Centrone y cols., 2005). Las bandas correspondientes a enlaces C-H son más débiles en los hollines PU, DS6 y DS9. Probablemente, esto es debido al bajo porcentaje de C-H en los extremos de los planos grafiticos, lo que concuerda con el bajo contenido en hidrógeno detectado en el análisis elemental (Tabla 4.2).

Todos los hollines presentan funcionalidades oxigenadas detectables, en mayor o menor grado, como: vibraciones de tensión O-H en la región 3000-3700 cm^{-1} , vibraciones de tensión C=O en la región 1650-1750 cm^{-1} , banda ancha debida al solapamiento de vibraciones de tensión de C-OH y C-O en la región de 1300-1100 cm^{-1} (Acik y cols., 2010) y otro máximo a 1200 cm^{-1} debido a los grupos carboxílicos (Atribak y cols., 2010). La cantidad y la tipología de grupos funcionales oxigenados han sido diferentes para los diversos tipos de hollín estudiados, ya que dependen de las condiciones en las que han sido generados. El hollín DS17 y el DS19 (en menor medida) presentan todas estas bandas, el SRM y DS14 presentan todas las bandas menos la equivalente a las vibraciones O-H, mientras que los hollines DS6 y DS9 son los que menos bandas oxigenadas presentan. Es importante destacar que aunque en el espectro IR del PU no se

hayamos detectado tantas funcionalidades oxigenadas de modo directo (sobre todo la vibración típica de tensión C=O en la región 1650-1750 cm^{-1} , al igual que Liu y cols. (2010)), en la Sección 4.1 se ha mencionado que se ha realizado un análisis elemental específico para la determinación de oxígeno, con el que se cuantificó una cantidad de oxígeno de 4,98 % (en masa), una cantidad nada despreciable. Como consecuencia, se puede confirmar que la cantidad de oxígeno presente en las muestras, en las que sí son evidentes las bandas de funcionalidades oxigenadas, ha de ser bastante elevada. Por lo tanto, dada la elevada concentración de oxígeno en estas muestras, es razonable encontrar unas cantidades menores de carbono, según se observa en el análisis elemental realizado (Tabla 4.2).

En los espectros IR (Figura 4.23) también se han detectado funcionalidades alifáticas atribuidas a moléculas adsorbidas al hollín en la región 3000-2850 cm^{-1} procedentes, principalmente, del aceite lubricante y/o del combustible quemado de los hollines de diésel (SRM, DS6 muy débil, DS9 muy débil, DS14, DS17 y DS19). La intensidad del pico a $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ es más intensa que la del pico a $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ en todos los hollines que presentan estas bandas, lo que indica la presencia de largas cadenas alifáticas (Saikia y cols., 2007b). Las bandas en la región 3000-2850 cm^{-1} también corresponden a los enlaces de tensión C-H en grupos metilos y metilenos enlazados a anillos aromáticos (en PAH tipo fluoreno, Figura 4.24), manteniendo la interconexión en los PAH dentro de la red carbonosa (Santamaria y cols., 2010; Velásquez y cols., 2013).

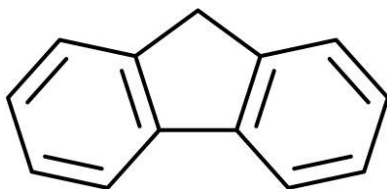


Figura 4.24. Estructura química del fluoreno.

Se puede decir que estas funcionalidades alifáticas están adsorbidas en la superficie del hollín ya que éstas prácticamente desaparecen cuando se lavan con DCM, según se puede observar en la Figura 4.25. Estos resultados concuerdan con el análisis elemental realizado a las muestras lavadas, ya que estas últimas presentan una menor cantidad de hidrógeno en comparación con las originales (Tabla 4.2).

Del mismo modo, otras bandas de absorción que han desaparecido con el lavado han sido las correspondientes a la vibración O-H y C-O de alcoholes y/o fenoles de los hollines WDS17 y WDS19. También han disminuido apreciablemente las bandas correspondientes al anión carboxilato en los hollines WSRM, WDS14, WDS17 y WDS19. Estas son las principales bandas de absorción que han desaparecido o

disminuido de los espectros de IR de los hollines lavados. Sin embargo, la persistencia del resto de bandas atribuidas a funcionalidades oxigenadas, indica que dichas funcionalidades están directamente unidas (es decir, que forman parte de la estructura interna del hollín) y que no son grupos funcionales pertenecientes a las moléculas adsorbidas en la superficie del hollín.

Es destacable el espectro IR encontrado en el WPU (Figura 4.25) ya que exhibe los mismos rasgos vibracionales que el espectro de la muestra PU, lo que confirma la baja presencia de especies extraíbles con DCM adsorbidas sobre la superficie del hollín.

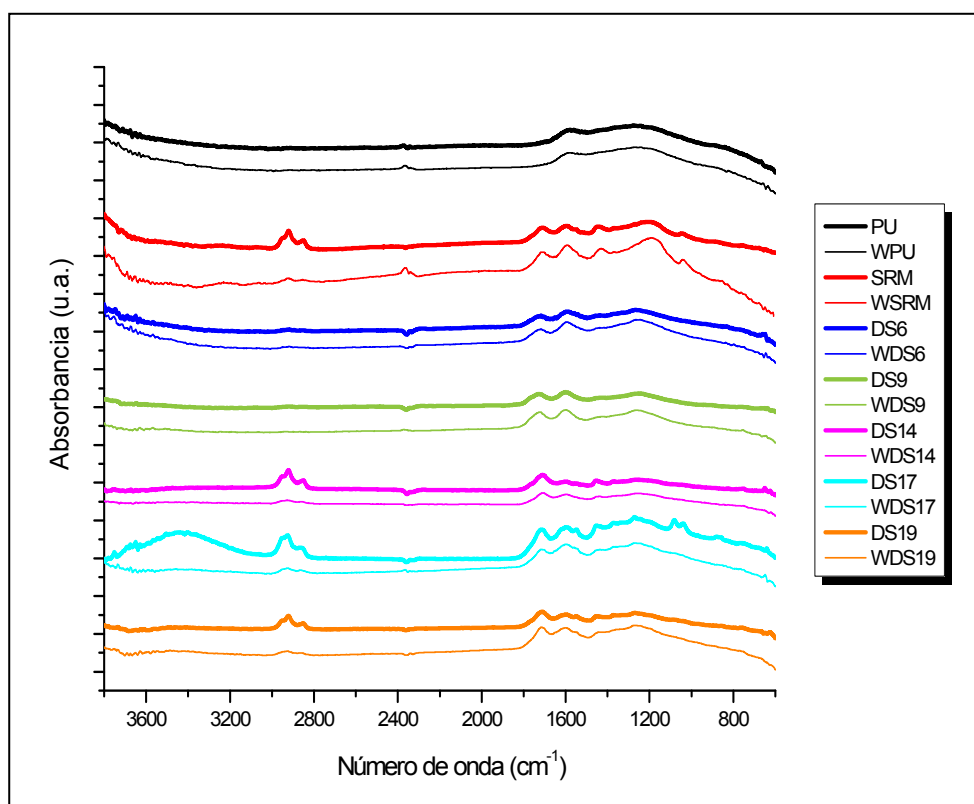


Figura 4.25. Espectros IR de los espectros originales y lavados con DCM.

En la Figura 4.26 se muestran los espectros de absorción IR de los hollines PU, SRM y DS9, así como de los mismos materiales tratados a 1000 °C (PU-1000, SRM-1000 y DS9-1000). Se puede observar que el tratamiento térmico ha cambiado la red carbonosa, es decir, ha eliminado prácticamente en su totalidad los grupos funcionales, tanto los adsorbidos en la superficie como los pertenecientes a la propia red del material, haciéndose muy similar al espectro IR del PU. Durante el tratamiento térmico de los tres hollines, se desorbió CO y CO₂, confirmando la eliminación de compuestos oxigenados de los materiales carbonosos, en mayor o menor grado. Como se acaba de comentar, estos tres hollines tras su tratamiento térmico muestran una matriz prácticamente carbonosa (Figura 4.26), corroborando los resultados del análisis elemental realizado a estas tres

muestras (Tabla 4.2). Es decir, la cantidad de carbono se incrementa notablemente en estos casos, llegando a alcanzar entre el 96 y el 98 % (en masa), mientras que la concentración de hidrógeno disminuye considerablemente.

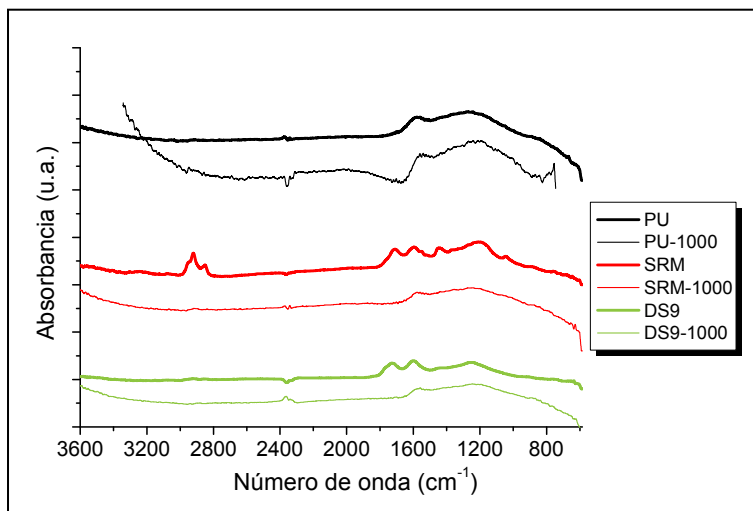


Figura 4.26. Espectros IR de los espectros originales y tratados a 1000 °C.

Aunque la cantidad de grupos oxigenados de los hollines tras el calentamiento ha disminuido significativamente, es importante destacar que esta eliminación ha podido provocar tanto la generación de nuevos sitios activos dispuestos para ser “atacados” por distintos gases reactivos, como un aumento de la superficie específica. Según De la Puente y cols. (2000), la eliminación de especies oxigenadas durante el calentamiento de las muestras en atmósfera inerte hasta el comienzo de la oxidación deja sitios activos disponibles para la posterior adsorción de oxígeno, por lo que esta desorción puede determinar la reactividad del material con el gas reactante, siendo diferente para cada material. Además, en la Sección 4.2 (que trata de la determinación de la superficie específica), se ha obtenido que el tratamiento térmico aumenta de manera significativa dicha superficie, incluso genera cierta microporosidad. Por lo tanto, aunque según la bibliografía un tratamiento térmico a elevada temperatura sobre un material carbonoso puede hacer que éste se ordene estructuralmente (Vollebregt y cols., 2012), disminuyendo la reactividad del material, puede ocurrir que genere un material más poroso y con más sitios activos que el original, resultando finalmente más reactivo.

En conclusión, las muestras de hollín analizadas muestran las vibraciones típicas para este tipo de material carbonoso (Alfè y cols., 2010b; Atribak y cols., 2010; Velásquez y cols., 2013). Adicionalmente, se ha comprobado que el hollín comercial PU presenta una menor cantidad de funcionalidades oxigenadas, aunque no despreciables, en comparación con los hollines de diésel. Estos resultados son similares a los encontrados por Atribak y

cols. (2010), quienes observaron que los hollines de diésel presentaban bandas en la región de 1750-1650 cm^{-1} más intensas que las obtenidas por sus hollines comerciales.

4.7. Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés *Thermogravimetry Analysis*) se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura y/o del tiempo (Skoog y cols., 2000). De esta manera, se puede determinar la pureza y estabilidad térmica de la muestra, así como permite el estudio de reacciones heterogéneas, de descomposición de compuestos orgánicos, la determinación de la humedad, volátiles y contenido en cenizas (Brown, 2004; Arnal y cols., 2013). En termogravimetría, la representación de la masa o el porcentaje de la masa en función del tiempo o temperatura se denomina curva termogravimétrica o curva TG.

El instrumento empleado en termogravimetría es la denominada termobalanza. Los componentes básicos de una termobalanza tradicional son los siguientes: balanza analítica, horno, sistema de control de gases para proporcionar la atmósfera deseada, unidad para el control y medida de temperatura, y unidad de grabación automática para los cambios de masa y temperatura. Estos componentes están representados de forma esquemática en la Figura 4.27:

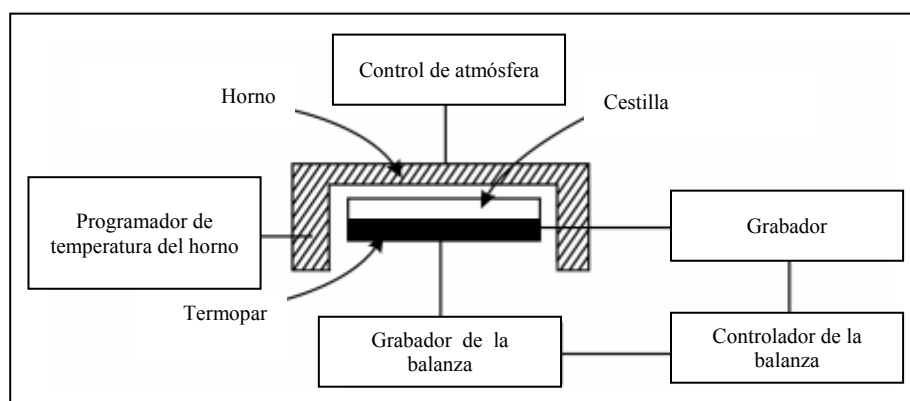


Figura 4.27. Diagrama de una termobalanza (www.perkinelmer.com).

La termobalanza se puede utilizar con diversos gases. Los análisis de TG realizados en atmósfera inerte se utilizan para determinar la cantidad de especies volátiles (combustible inquemado, PAH, etc.) adsorbidas sobre el material, así como la presencia de grupos funcionales oxigenados. El comportamiento de los materiales carbonosos depende de su composición química y estructura. Los grupos oxigenados presentes en materiales carbonosos se descomponen liberando CO y CO₂ a diferentes temperaturas. En bibliografía existe confusión con respecto a la asignación de los picos obtenidos a cada

temperatura con cada grupo funcional, ya que estos se ven principalmente afectados por la naturaleza y la textura porosa del material y la velocidad de calentamiento. Por ello, Figueiredo y cols. (1999), a modo de resumen, muestran en su trabajo las tendencias generales encontradas por diversos autores (Figura 4.28). El CO₂ se libera a bajas temperaturas debido a los grupos carboxilo o, a temperaturas algo más altas, a las lactonas. Los anhídridos originan tanto CO como CO₂, mientras que los fenoles, éteres, carbonilos y quinonas liberan CO.

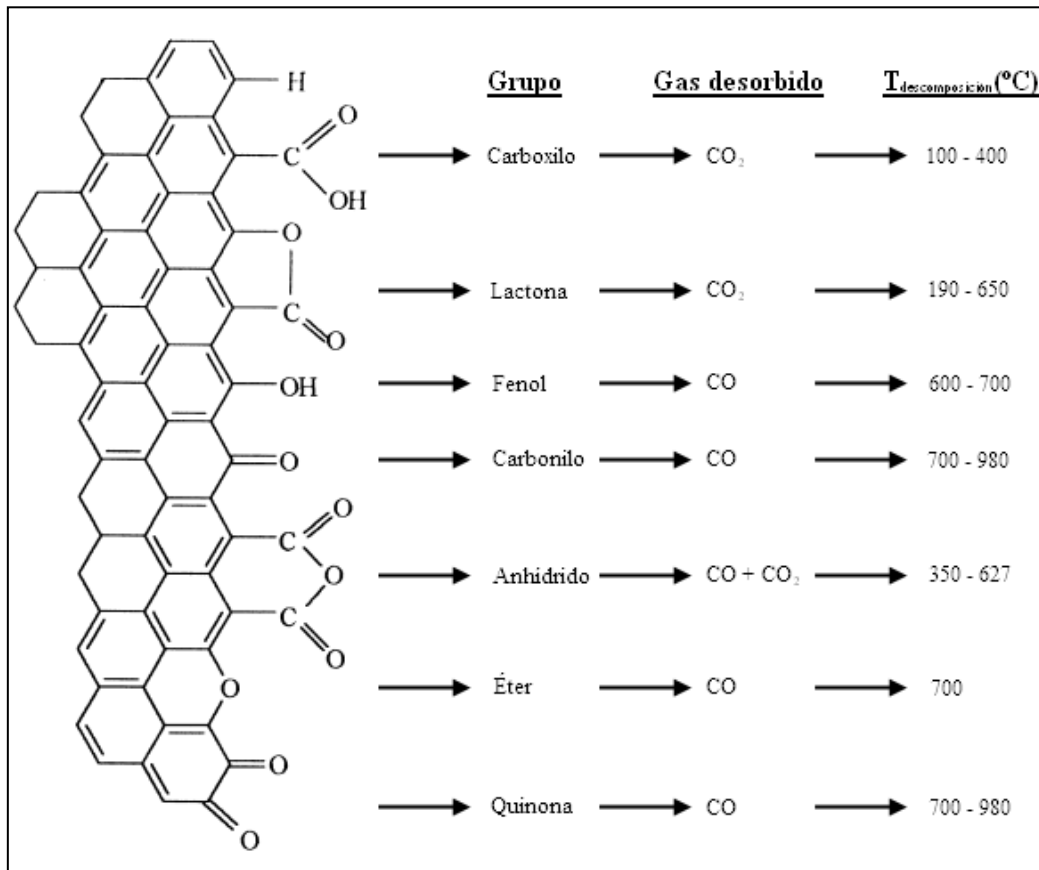


Figura 4.28. Desorción de grupos funcionales oxigenados frecuentemente presentes en sólidos carbonosos en función de la temperatura. Figura adaptada de Figueiredo y cols. (1999).

En la Figura 4.29 se muestra las curvas TG de todas las muestras originales obtenidas en atmósfera de nitrógeno y calentando a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C (la muestra DS6 se ha calentado hasta 800 °C, por lo que los resultados obtenidos con esta muestra no pueden compararse directamente con los de los demás hollines aunque se representen en la misma figura). Se puede observar la considerable pérdida de masa que se produce en las muestras a lo largo de todo el intervalo de temperatura estudiado, evidenciando la presencia de una gran cantidad de moléculas adsorbidas, mientras que el núcleo del hollín (el carbono fijo) no llega a consumirse. Además, se puede apreciar que en el caso del hollín comercial PU la pérdida de masa llega al 7,5 %, mientras que el hollín estándar de diésel SRM alcanza un 31,3 %. Los hollines de motor

DS6 y DS9 han perdido más del 25 %, aunque resulta ser una pérdida menor que el SRM. Sin embargo, los hollines de diésel de kilometraje muestran una pérdida de masa entre el 45,4 y el 55,5 %, un porcentaje muy superior al resto de hollines.

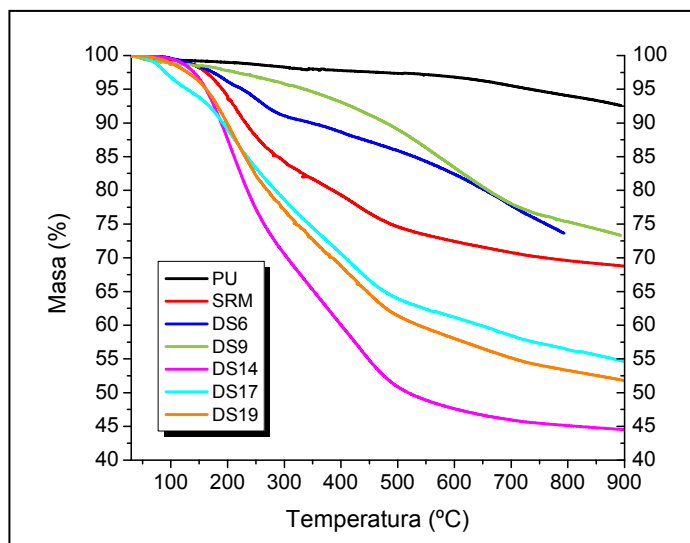


Figura 4.29. Comparación de la pérdida de masa de las diferentes muestras de hollines en atmósfera de nitrógeno hasta 900 °C (excepto el DS6 hasta 800 °C).

A partir de la correspondiente curva TG, es posible obtener información acerca de la estabilidad térmica de la muestra original. En la Figura 4.30 se muestra el comportamiento térmico de los diferentes hollines. Para cada material, junto a la curva de variación de masa en función de la temperatura, se ha representado la curva DTG, que es aquella que se obtiene derivando la curva de variación de masa en función del tiempo o de la temperatura. Las curvas DTG presentan una serie de picos, cuyos máximos corresponden a los puntos de inflexión de las curvas TG, aportando información adicional. Las curvas DTG permiten la rápida determinación de la temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima ($T_{vel. desc. max.}$). Por otra parte, a una determinada temperatura, proporciona la velocidad de la pérdida de masa a esa temperatura.

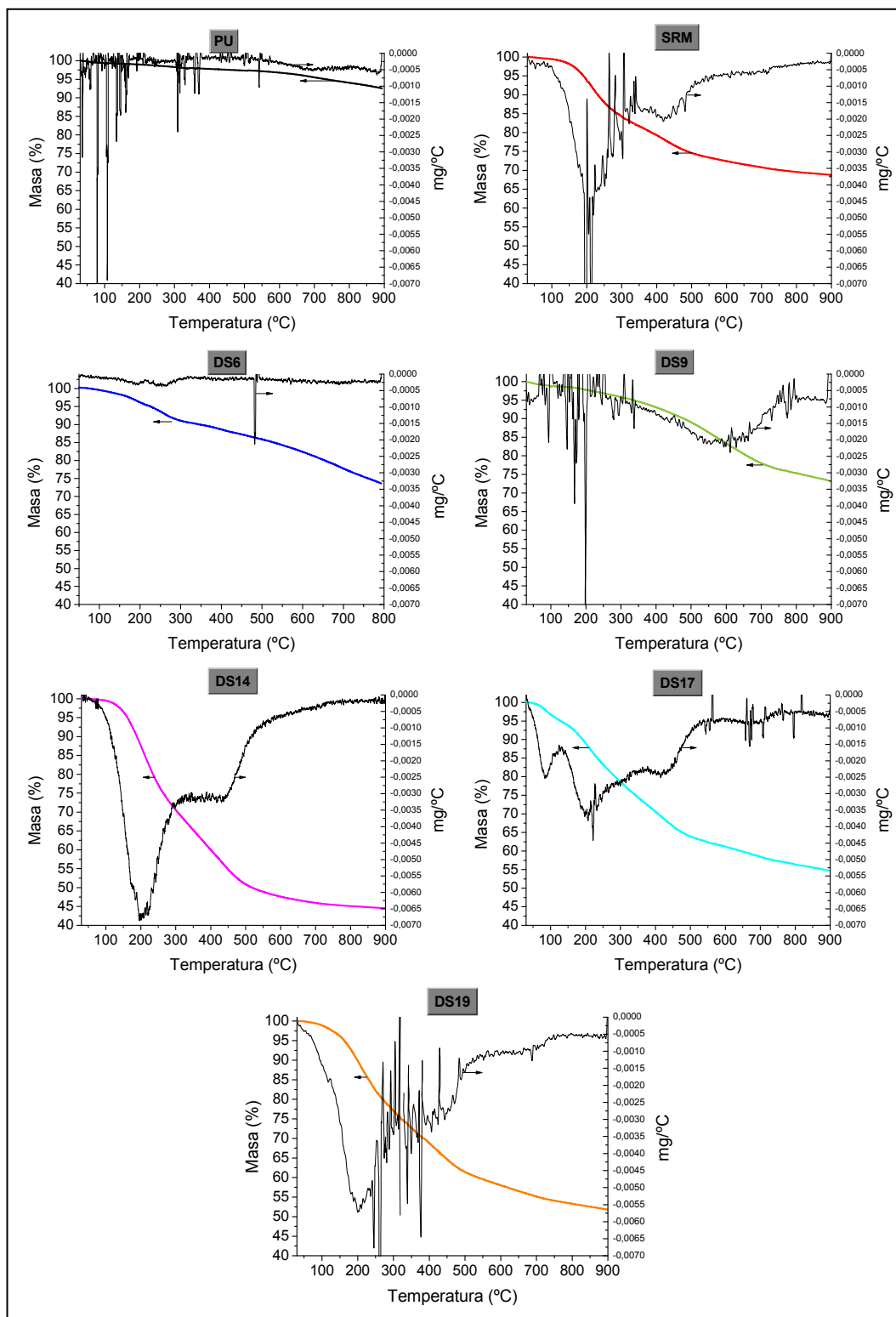


Figura 4.30. Curvas TG y DTG de las muestras de hollines en atmósfera de N₂.

En el primer tramo de la curva TG (Figura 4.29) y DTG (Figura 4.30), hasta unos 150 °C, la pérdida de masa se suele deber a la evaporación del agua contenida en el material. Este pico se puede observar más claramente en la muestra DS17, Figura 4.30, por la correspondiente pérdida del agua del oxalato de níquel hidratado detectado por XRD. La pérdida que se produce entre 150 y 400 °C corresponde a la desorción de

hidrocarburos obteniéndose un pico a 200 °C (Stanmore y cols., 2001) o a la descomposición de grupos funcionales oxigenados volátiles (lactonas, carboxilos, etc.), aunque esta descomposición puede continuar hasta temperaturas mayores. En todos los hollines, excepto en el PU, se puede encontrar el pico a 200 °C, aunque es más notorio en las muestras SRM, DS14, DS17 y DS19, en cuyos espectros de IR (Figura 4.23) es evidente la presencia de hidrocarburos lineales adsorbidos en los hollines. Por lo tanto, la mayor pérdida de carbono en este tramo de temperatura se debe a la pérdida de hidrocarburos. En el resto del intervalo de temperaturas, hasta 900 °C, la pérdida es muy variada para los diferentes hollines.

Además de realizar los experimentos dinámicos en atmósfera inerte, también se han llevado a cabo otros experimentos dinámicos en atmósfera oxidante, concretamente en aire. Los resultados de estos experimentos, en los que se ha hecho interaccionar los 7 hollines originales con aire, se muestran en la Figura 4.31. En ésta, hasta 300-350 °C, se pueden observar prácticamente los mismos “escalones” que en los experimentos realizados en atmósfera inerte (Figura 4.29). El SRM y el DS9 amplían esta similitud hasta los 430-460 °C, mientras que en el caso del PU, esta similitud aumenta hasta los 530 °C. Esto se debe a que, aproximadamente, a partir de los 400 °C (Arnal y cols., 2013) comienza la oxidación del carbono fijo (el “núcleo” del hollín). La temperatura en la que la velocidad de oxidación es máxima ($T_{vel.ox.max.}$ obtenida del mismo modo que la $T_{vel.desc.max.}$ pero en este caso de la DTG de la Figura 4.31 -no mostrada-) observada para los diferentes hollines ha sido, por orden creciente, de 500 °C para el DS17, 510 °C para el DS19, 610 °C para el DS14, 650 °C para el DS9, 670 °C para el DS6, 680 °C para el PU, y 710 °C para el SRM (Tabla 4.10).

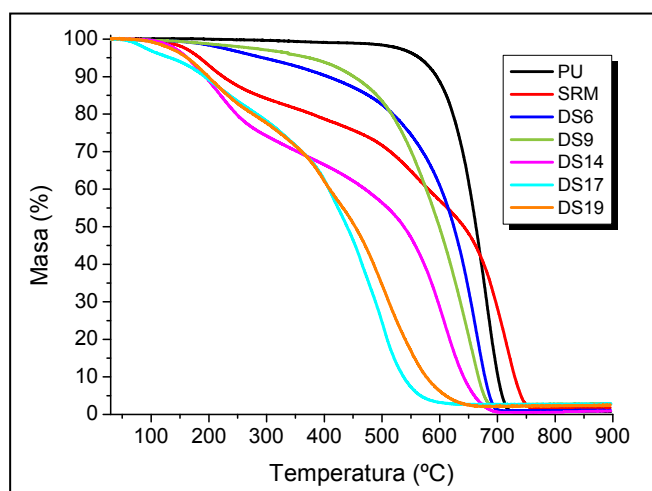


Figura 4.31. Comparación de la pérdida de masa de las diferentes muestras de hollines en atmósfera oxidante hasta 900 °C.

Adicionalmente, se realizó otra serie de experimentos en atmósfera oxidante con el hollín de todas las muestras, una vez realizada la descomposición térmica en atmósfera inerte (oxidación post-N₂). Los resultados se muestran en la Figura 4.32. Únicamente se puede observar la oxidación del carbono fijo, ya que tras el tratamiento térmico al que han sido sometidas las muestras (hasta 900 °C en N₂), la mayoría de los grupos funcionales oxigenados ya han sido eliminados.

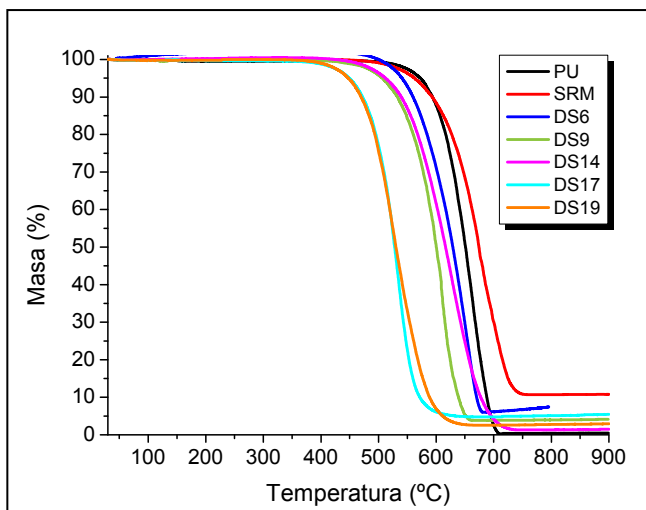


Figura 4.32. Comparación de la pérdida de masa de las diferentes muestras de hollines en atmósfera oxidante hasta 900 °C después del tratamiento térmico en atmósfera inerte.

De la curva DTG de la oxidación post-N₂ se ha logrado obtener la temperatura a la que la velocidad de oxidación es máxima, $T_{vel.ox.max.}$, siendo: 535 y 540 °C para el DS17 y DS19, 615 °C para DS9, 625 °C para el DS14, 660 °C para el DS6, 665 °C para el PU y 685 °C para el SRM. Estas temperaturas, junto con las obtenidas en los experimentos realizados con los hollines originales en aire, se presentan en la Tabla 4.10:

Tabla 4.10. Temperaturas en la que la velocidad de oxidación de las muestras es máxima.

	Temperaturas (°C)	
	Aire	Aire post-N ₂
PU	680	665
SRM	710	685
DS6	670	660*
DS9	650	610
DS14	610	625
DS17	500	535
DS19	510	540

* El tratamiento en N₂ y su post-oxidación en aire se ha realizado hasta 800 °C.

En un principio, se esperaría que la $T_{vel.ox.max}$ aumentara, ya que se eliminan la mayoría de los grupos funcionales oxigenados que suelen aumentar la reactividad del material carbonoso. Además, con el aumento de temperatura, podría ordenarse la estructura interna del propio hollín, disminuyendo la reactividad del mismo. Este aumento en la $T_{vel.ox.max}$ únicamente ocurre con los hollines DS14, DS17 y DS19, mientras que sucede lo contrario con los hollines PU, SRM, DS6 y DS9. Esta situación puede deberse a que, como se ha comentado con anterioridad, al someter a las muestras a una temperatura elevada, puede hacer que aumente la porosidad de la muestra (tanto por eliminación de las moléculas adsorbidas como por creación de nueva microporosidad, como se ha señalado en la Sección 4.2), al mismo tiempo que la eliminación de grupos oxigenados liberando CO y CO₂ haya podido generar sitios activos ahora disponibles. Con el fin de intentar entender más este suceso, se han realizado tres termogramas dinámicos en atmósfera oxidante con los hollines lavados WPU, WSRM y WDS9, para analizar si la eliminación de los compuestos adsorbidos es la única razón, o no, para disminuir la $T_{vel.ox.max}$. Estas curvas presentaron una velocidad máxima de oxidación a una temperatura intermedia entre la muestra original y la tratada en nitrógeno hasta 900 °C (DS9 post-N₂). A modo de ejemplo, en la Figura 4.33 y 4.34 se muestran las curvas TG y DTG, respectivamente, de las muestras DS9, WDS9 y DS9 post-N₂.

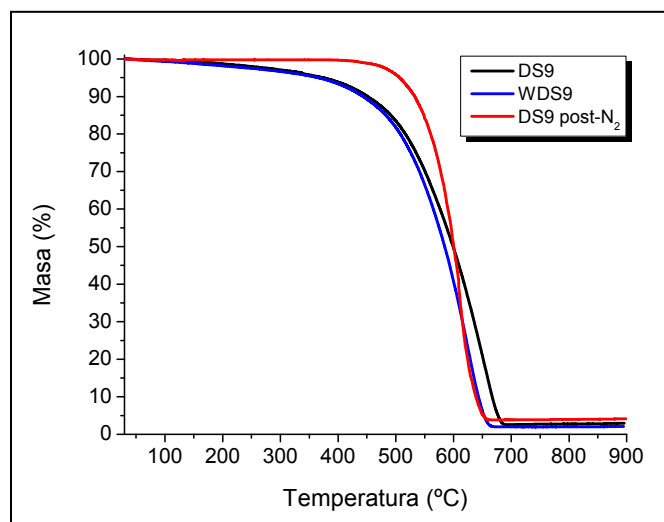


Figura 4.33. Curvas TG de los experimentos realizados en atmósfera oxidante hasta 900 °C con las muestras DS9, WDS9 y DS9 post-N₂.

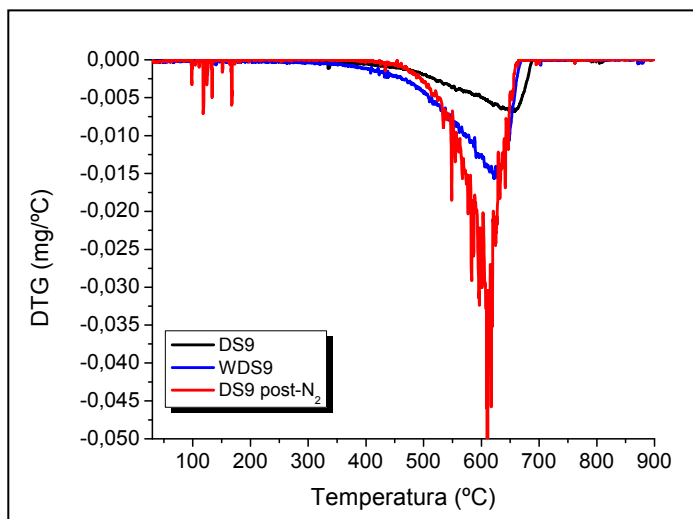


Figura 4.34. Curvas DTG de los experimentos realizados en atmósfera oxidante hasta 900 °C con las muestras SRM, WSRM y con el hollín sobrante del experimento llevado a cabo en atmósfera inerte hasta 900 °C.

En la Figura 4.34 se puede observar que la temperatura en la que la velocidad de oxidación es máxima va disminuyendo de la siguiente manera: DS9 (650 °C) > WDS9 (625 °C) > DS9 post N₂ (610 °C), correspondiente a un orden de menor a mayor reactividad. Esto significa que, al eliminar las moléculas adsorbidas con el lavado, los huecos ocupados por éstas quedan libres, haciendo que la superficie específica del hollín aumente, por lo que la temperatura de velocidad máxima disminuye. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la Sección 4.2, en la que se ha obtenido que el hollín DS6 pasaba de tener una superficie específica BET de 119,19 m²/g a una superior igual a 155,3 m²/g tras haber sido lavado con DCM (muestra WDS6). Si además de aumentar la superficie específica al eliminar las moléculas adsorbidas, se liberan más sitios activos a la vez que se va generando cierta microporosidad con el tratamiento térmico (por lo que, al mismo tiempo, se crea una mayor disponibilidad de nuevos sitios activos), lo que ocurre es que la $T_{vel.ox.max.}$ disminuye algo más, dando lugar a que la muestra DS9 post N₂ haya obtenido la $T_{vel.ox.max.}$ más baja.

En conclusión, los hollines PU, DS6 y DS9 presentan unos termogramas similares entre ellos, mientras que los hollines SRM, DS14, DS17 y DS19 muestran unos termogramas más variados con más moléculas desorbidas. Es importante señalar que el hollín comercial, PU, así como los hollines de banco de motor, DS6 y DS9, muestran unos termogramas similares a los encontrados en bibliografía (Atribak y cols., 2010; Lapuerta y cols., 2012), diferentes a los hollines diésel de kilometraje. También se ha comprobado que en algunos de los materiales, el tratamiento térmico ha hecho que

disminuya su $T_{vel.ox.max}$, es decir, que incremente su reactividad. Este hecho puede ser debido a la generación de nueva microporosidad, a la posible producción de nuevos sitios activos, y/o al aumento de su superficie específica al eliminar las moléculas adsorbidas.

4.8. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo

La Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS, de sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) ha sido empleada de manera satisfactoria para la determinación directa de elementos traza en diversos tipos de materiales, ya que se trata de una herramienta potente y sensible (Garbarino y Taylor, 1996; Liang y cols., 2000). Combina la fácil introducción de la muestra y el rápido análisis de la tecnología ICP con la precisión y bajos límites de detección del MS.

Esta técnica se puede separar en cuatro procesos principales que se producen en el interior del espectrofotómetro (Figura 4.35): 1) introducción de la muestra y generación del aerosol, 2) ionización mediante una fuente de plasma de argón, 3) discriminación de masa, y 4) sistema de detección. En el primero, la muestra se introduce por medio de un nebulizador concéntrico de vidrio *MicroMist*, el cual aspira la muestra con argón a elevada velocidad, formando una fina neblina. Ésta pasa a una cámara de aerosol donde se eliminan las gotas más grandes. Este proceso, necesariamente, ha de producir gotas lo suficientemente pequeñas para ser vaporizadas en la antorcha de plasma. En el segundo, el aerosol se mueve hacia el cuerpo de la antorcha donde se mezcla con más argón. Se transmite una radio frecuencia de 27 MHz al gas caliente de argón para producir en la antorcha llama de plasma de argón. Entonces, el plasma caliente elimina el disolvente remanente y causa la atomización de la muestra y su ionización. Dado que la atomización y la ionización ocurren a presión atmosférica y la detección de MS necesita un vacío significativo, son necesarios diferentes componentes para alcanzar el vacío (se suelen utilizar varias bombas de vacío para ir disminuyendo de manera progresiva la presión). Durante el tercer paso, los iones atraviesan un sistema de lentes de extracción de iones y un sistema de reacción de octopolo (ORS, de sus siglas en inglés *Octopole Reaction System*) ideado para eliminar las interferencias poliatómicas. Posteriormente, estos iones son dirigidos hacia un cuadrupolo de 3 MHz en el que, a determinados voltajes, únicamente un tipo particular de ión es capaz de continuar su camino entre las cuatro barras, mientras que el resto de iones son forzados a salir de este camino. Finalmente, en el último paso, los iones que atraviesan el cuadrupolo son atraídos al interior de un multiplicador/amplificador donde los iones salientes golpean un primer dínodo (electrodo

de un tubo fotomultiplicador). Los electrones liberados por el impacto son acelerados hacia el siguiente dínodo por una diferencia de potencial entre dínodos. Estos electrones impactan en el siguiente dínodo y así, de esta manera, se liberan cada vez más electrones. El proceso se repite hasta que llegan al detector, habiendo generado un pulso de electrones. En éste se detectan los pulsos durante un periodo de integración, lo que conlleva a una “velocidad de cuentas” para el isótopo que se está midiendo (Agilent Technologies, Inc., 2004; Agilent Technologies, Inc., 2006).

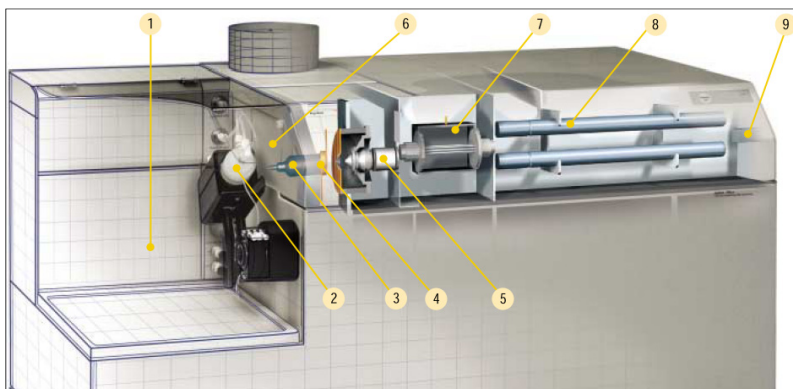


Figura 4.35. Espectrómetro Agilent ICP-MS 7500ce: 1) área de introducción de la muestra, 2) cámara de aerosol con control de temperatura, 3) generador de radio frecuencia-productor de plasma, 4) antorcha, 5) sistema de lentes de iones colocados antes del sistema ORS, 6) controladores de flujo másico, 7) sistema de reacción de octopolo (ORS), 8) sistema de vacío y cuadrupolo y 9) sistema de detección avanzada con amplificador de señal (Agilent Technologies, Inc., 2004).

Los hollines analizados con esta técnica han sido el PU, SRM y DS9. No se han podido analizar el resto de hollines porque la cantidad necesaria para la aplicación de esta técnica es elevada (50 mg). Los resultados obtenidos con ICP-MS se presentan en la Tabla 4.11. Las casillas que aparecen vacías se deben, o bien a que esos elementos no se encuentran presentes en los sólidos, o bien a que la concentración de los mismos es inferior al límite de detección (0,0005 % en masa).

Tabla 4.11. Resultados del análisis de ICP-MS

Elementos	Concentración (% en masa)		
	PU	SRM	DS9
Aluminio	0,0099	0,0222	0,0280
Antimonio	--	--	--
Arsénico	--	--	--
Bario	0,0018	--	--
Berilio	--	--	--
Bismuto	0,0007	--	--
Cadmio	--	--	--
Calcio	0,3076	0,5167	0,3557
Cromo	0,0052	0,0073	--
Cobalto	--	--	--
Cobre	0,0138	0,0058	0,0007
Hierro	0,1584	0,0970	0,0301
Plomo	0,0019	0,0030	--
Lítio	--	--	--
Magnesio	0,0079	0,0291	0,0488
Manganeso	0,0024	0,0024	0,0006
Mercurio	--	--	--
Molibdeno	0,0012	0,0011	--
Neodimio	--	--	--
Níquel	0,0126	0,0064	--
Fósforo	0,0785	0,0849	0,0051
Potasio	0,0206	0,0122	0,0161
Sodio	0,0140	0,0155	0,0097
Estroncio	--	0,0007	--
Talio	--	--	--
Estaño	0,0007	0,0005	--
Titanio	0,0063	0,0024	0,0017
Vanadio	--	--	--
Zinc	0,1041	0,0964	0,0017

Es conocido que la presencia de ciertos elementos puede catalizar la interacción de los materiales carbonosos con ciertos gases (como el O₂ y/o el NO). Según López-Suárez y cols. (2011), la presencia de Mg, Cu, Cr, K y Ni en sus hollines de biodiésel, hace que sean más reactivos que sus hollines de diésel, debido a que actúan como catalizadores de la oxidación. En general, el potasio está considerado como uno de los mejores catalizadores en oxidación (Illán-Gómez y cols., 1995a; Wang y cols., 2011) y en la reacción C-NO, ya que disminuye la temperatura necesaria para la reducción de NO (Illán-Gómez y cols., 1995a). Sin embargo, si bien la baja temperatura de evaporación del

K metálico, 760 °C (Green, 1997), limita dicho efecto, Saddawi y cols. (2012) observaron que el K y el Na, hasta 900 °C, presentan un efecto catalítico en la descomposición térmica.

En el caso de los hollines analizados en el presente estudio (PU, SRM y DS9), destaca la presencia de hierro y calcio. Reichert y cols. (2008) encontraron que el Fe_2O_3 mejora la oxidación del hollín. Además, observaron que en el sistema hollín- O_2 -NO la reducción del NO mejoraba, pero no porque el Fe_2O_3 afectara directamente al NO, sino porque la oxidación del hollín produce más sitios activos disponibles donde el NO se puede adsorber y descomponer. El calcio también ha demostrado ser un buen catalizador en la reducción de NO (Wang y cols., 2011), al igual que el cobre que, en el catalizador CuMgAl preparado por Wang y cols. (2012a), al aumentar la cantidad de cobre en dicho catalizador, aumentaba la actividad catalítica en la combustión del hollín en la reducción conjunta de NO_x y hollín.

Si bien cualquiera de las concentraciones encontradas de cualquier elemento en los tres sólidos analizados no es elevada, sí que puede ser determinante en su interacción con gases, catalizando determinados pasos en dicha interacción a temperaturas entre 300 y 1100 °C (Illán-Gómez y cols., 1995a; Chen y Tang, 2001; Reichert y cols., 2008; López-Suárez y cols., 2011; Wang y cols., 2012a). Este efecto catalítico puede llegar a ser tan significativo hasta el punto de que dicho efecto sea, por ejemplo, casi independiente del valor del área superficial del material carbonoso (Wang y cols., 2012a), es decir, que el valor de superficie específica de cada material apenas influya en su interacción con los gases reactantes. Por lo tanto, es difícil realizar una comparación entre los distintos sólidos aquí estudiados, y prever cuál de ellos va a ser el más reactivo, ya que al presentar diferentes cantidades de cada uno de los elementos, no se puede establecer una clara conclusión, aunque sí puede ayudar a explicar ciertos comportamientos encontrados en los experimentos de reactividad.

4.9. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

La cromatografía engloba a todo un conjunto de técnicas de separación dinámicas que tienen en común la distribución de los analitos entre dos fases con una amplia superficie de contacto, una de las cuales es móvil y la otra permanece inmóvil (estacionaria). La característica principal de la cromatografía es que la fase móvil se mueve, de forma que va arrastrando a los compuestos de la mezcla hacia el interior de la columna del cromatógrafo. Lo más importante es que la velocidad a la que cada uno de los

compuestos es arrastrado dependerá, entre otras cosas, de la intensidad de la interacción de dicho compuesto con la fase estacionaria. Esto significa que si hay una diferencia en la velocidad de migración, y la columna es lo suficientemente larga, los compuestos podrán separarse completamente (Ferreira, 2007). El éxito de la cromatografía de gases radica, además de en su capacidad de separación de mezclas, en que permite separar, identificar y cuantificar los componentes de la mezcla de forma simultánea.

Un cromatógrafo de gases (GC, de sus siglas en inglés *Gas Chromatograph*) se compone de diversos componentes, en los que se incluye, principalmente: un inyector, la columna y el detector, asociado a un horno controlado termostáticamente que permite a la columna conseguir mayores temperaturas (Figura 4.36).

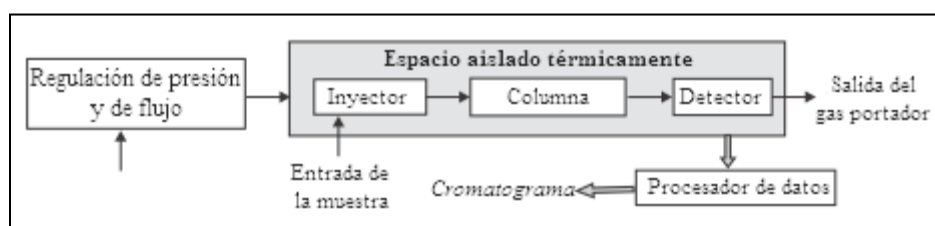


Figura 4.36. Esquema de los componentes principales de un cromatógrafo de gases (Rouessac y Rouessac, 2007).

En un GC existen cuatro parámetros operacionales para una fase estacionaria dada (Rouessac y Rouessac, 2007): la longitud de la columna, la velocidad de la fase móvil (la cual afecta a la eficiencia teórica), la temperatura de la columna y la ratio fase (que afecta al factor de retención). Las condiciones de operación del cromatógrafo permiten modificaciones en términos de temperatura y velocidad de la fase móvil y, por lo tanto, afecta tanto a la eficiencia de la columna como a los factores de retención.

Una técnica que puede acoplarse a un GC para permitir el estudio de mezclas de especies moleculares es la espectrometría de masas (MS, de sus siglas en inglés *Mass Spectrometry*). Este acoplamiento GC-MS está entre uno de los mejores métodos de análisis para mezclas y muestras con contenidos en cantidades traza de analito (Rouessac y Rouessac, 2007).

La espectrometría de masas es un método analítico de caracterización de compuestos, basado en la determinación de masas atómicas o moleculares de especies individuales presentes en una muestra. Una cantidad muy pequeña de muestra se ioniza y las especies cargadas resultantes son sometidas a la acción de un campo eléctrico y/o magnético. El estudio de las fuerzas de los iones formados determina su relación masa/carga (m/z) y, finalmente, su naturaleza. Este método es destructivo con la muestra pero, debido a la gran sensibilidad de la técnica, simplemente se requiere una diminuta cantidad de la

misma. Como los espectrómetros de masas crean y manipulan iones en fase gas, operan en sistemas en alto vacío. Constan de tres partes fundamentales: fuente de ionización, analizador selectivo de masas y un detector de iones (Rouessac y Rouessac, 2007).

Los resultados se muestran a modo de gráfica denominada espectro de masas y se presenta, habitualmente, como un gráfico de barras, en la que cada una de ellas corresponde a un ión y están clasificadas en orden creciente según sea su relación masa/carga. La información proporcionada incluye la relación m/z y la intensidad relativa de cada señal.

En la Figura 4.37 se muestran los cromatogramas obtenidos de SOF (el líquido obtenido tras lavar los hollines con DCM, según se explica en el Apartado 3.2.1) de los 7 hollines. Los picos observados a ~11,3 minutos corresponde a una contaminación por NMP (N-metil-pirrolidona) y los picos a ~45,7 minutos pertenecen a una contaminación por ftalato.

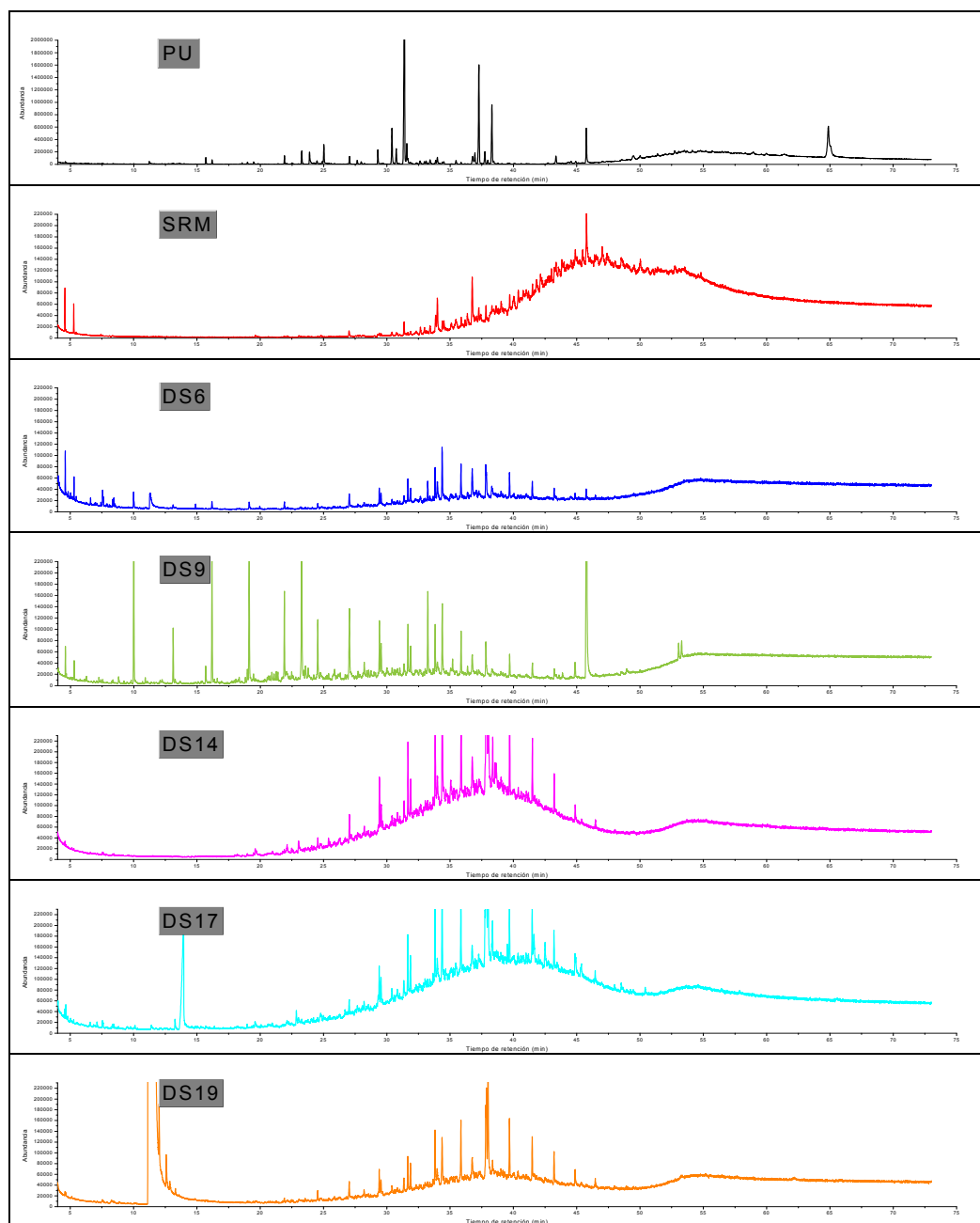







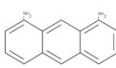
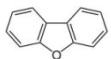

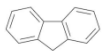
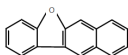
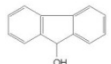

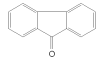

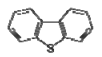
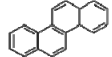
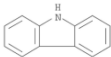
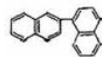

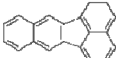

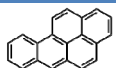
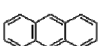



Figura 4.37. Cromatogramas de los hollines obtenidos con la técnica GC-MS.

















En el PU se ha podido encontrar una gran variedad de PAH: oxigenados, nitrogenados y sulfurados. En la Tabla 4.12 se muestran los principales compuestos encontrados en el extracto del PU. Los dos PAH con una concentración más elevada son el acenaftileno y, en menor medida, el acenafteno. Otros PAH que se han encontrado, pero no se han mostrado en la Tabla 4.12, son compuestos como el naftaleno, fenantreno, etc., con radicales metilo, como por ejemplo: 1,2-dimetilnaftaleno, 2,9-dimetilfenantreno, etc. Además, se han encontrado otros hidrocarburos lineales como el dodecano, tetradecano o dodecil acrilato.

Tabla 4.12. Tabla de compuestos aromáticos encontrados en el extracto de la muestra PU.

Compuesto	Estructura	Compuesto	Estructura
Naftaleno		1-fenilnaftaleno	
Acenaftileno		Ciclopenta (def) fenantrenona	
Acenafteno		Fluoranteno	
1-carbonitril-naftaleno		1,8-antracenediamina	
Dibenzofurano		Pireno	
Fluoreno		Benzo [b] nafto [2,3-d] furano	
9H-fluoren-9-ol		Ciclopenta (cd) pireno	
9H-fluoren-9-ona		Benzo [a] antraceno	
Dibenzotiofeno		Criseno	
Carbazol		1,2-binaftaleno	
1,2-acenaftilen-diona		Benzo [k] fluoranteno	
Fenantreno		Benzo [a] pireno	
Antraceno		Indeno (1,2,3-cd) pireno	

En el extracto del SRM también se ha encontrado una gran variedad de PAH, oxigenados (la mayoría), así como nitrogenados y sulfurados (Tabla 4.13). Únicamente se muestran los más reseñables ya que, del mismo modo que el caso del PU, en la Tabla 4.13 no se indican los compuestos principales cuando tienen algún radical, como por ejemplo: 4-metil-dibenzotiofeno, 2-metil-fenantreno, 9,10-dimetil-antraceno, etc. Además, se han detectado hidrocarburos cíclicos unidos a cadenas lineales (principalmente, el ciclohexil). En esta muestra, la cantidad de compuestos lineales es mucho mayor que en el caso del PU, pudiéndose encontrar cadenas lineales (procedentes del aceite lubricante y/o combustible inquemado, tal y como se había hallado mediante la técnica FTIR-ATR) de todo tipo y tamaño: desde el 2-ol-3penteno o 2-ona-3-penteno, pasando por el hexadecano, hasta el eicosano. La presencia de estos compuestos lineales, contamina la muestra por lo que ha dificultado el análisis de los cromatogramas. Algunos de los compuestos más destacables son el fenantreno, 1H-fenaleno-1-ona, benzo[c]cinolina y 1,8-anhídrido naftálico.

Tabla 4.13. Tabla de compuestos aromáticos encontrados en el extracto de la muestra SRM.

Compuesto	Estructura	Compuesto	Estructura
Benzofurano		1H-fenalen-1-ona-hidrazona	
Orto- fenilfenol		Tioxanteno	
1-formil-4-metil-naftaleno		1H-fenalen-1-ona	
9H-fluoren-9-ona		Benzo [c] cinolina	
Dibenzotiofeno		9,10-antracen-diona	
Fenantreno		Fluoranteno	
Nafto [1,2-c] furan-1,3-diona		Pireno	
1,8-anhídrido naftálico		Criseno	

Además, en el extracto del SRM, se pueden encontrar otros muchos componentes aromáticos que no se han incluido en la Tabla 4.13 ya que no se han podido identificar con exactitud, pero se ha podido establecer el número de anillos, si tienen ramificaciones y/o contienen heteroátomos. Por ejemplo, se han detectado aromáticos de un anillo oxigenado, de dos anillos oxigenados y nitrogenados, de tres anillos con un radical formil, etc.

Según se puede apreciar en la Figura 4.37, los hollines DS6 y DS9, respecto a los componentes que presentan, son muy similares. Por ello, se van a estudiar conjuntamente. Los compuestos aromáticos encontrados en los extractos de estos dos materiales se muestran en la Tabla 4.14. Al igual que en los dos casos anteriores, no se muestran los compuestos principales con radicales, como el 2,7-dimetil-naftaleno, etc. En estas dos muestras, los compuestos alifáticos procedentes del aceite lubricante y/o combustible inquemado son algo más evidentes que en el caso del SRM. Las cadenas de alcanos se encuentran en el intervalo C_{10} - C_{23} en ambos casos. En el hollín DS6, además de las cadenas alifáticas saturadas, destaca la presencia de: 3-metil-2-penteno, 3,4-dihidro-2H-pirano (Figura 4.38a) y del hexadecanoato de metilo (Figura 4.38b). Del DS9, destacan los compuestos como el acenaftileno, el naftaleno y del ácido graso hexadecanoato de metilo (Figura 4.38b).

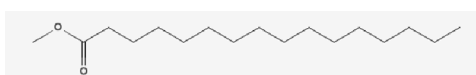




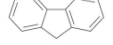

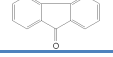
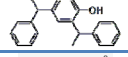

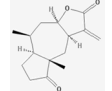



a)

b)
Figura 4.38. Estructura química del: a) 3,4-dihidro-2H-pirano y, b) hexadecanoato de metilo.

Tabla 4.14. Tabla de compuestos encontrados en el extracto de las muestras DS6 y DS9.

Compuesto	Estructura	Compuesto	Estructura
Naftaleno		Fluoranteno	
Acenaftileno		Dibenzofurano	
Fluoreno		Pireno	
9H-fluoren-9-ona		2,4-bis (1 fenil-etil) fenol	
Fenantreno		Decahidro-4-8-dimetil-3-metileno-azuleno [6,5-b] furan-2,5-diona	
1H-fenalen-1-ona		4-(bencil-amino)-1,3-difenil-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-2-ona	

Los cromatogramas de los extractos de los hollines DS14, DS17 y DS19 son muy similares por lo que, al igual que las muestras DS6 y DS9, se tratarán de manera conjunta. En la Tabla 4.15 se muestran los principales compuestos aromáticos presentes en los extractos de los hollines. De nuevo, no se muestran los compuestos principales con radicales, como el 1,3-dimetil-naftaleno, 1-metil-fenantreno, etc. Las cadenas alifáticas saturadas se encuentran en un intervalo similar a los hollines DS6 y DS9, es decir, C₁₄-C₂₆ en los tres hollines y son, incluso, más significativas que en las muestras DS6 y DS9. En estos tres hollines cabe destacar la presencia tres ácidos grasos: hexadecanoato de metilo (Figura 4.38b), octadec-10-enoato de metilo (Figura 4.39a) y octadec-6-enoato de metilo (Figura 4.39b).

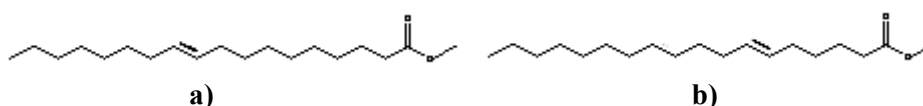






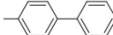
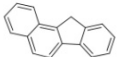
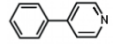





Figura 4.39. Estructura química del: a) octadec-10-enoato de metilo y, b) octadec-6-enoato de metilo.

Tabla 4.15. Tabla de compuestos aromáticos encontrados en los extractos de las muestras DS14, DS17 y DS19.

Compuesto	Estructura	Compuesto	Estructura
Naftaleno		Fluoreno	
Benzofurano		o-fenilfenol	
1,2-dihidro-4,6-dimetil-2-oxo-3-carbonitrilopiridina		Fenantreno	
4-metil-1,1'-bifenilo		Benzo [a] fluoreno	
4-fenil-piridina		Fluoranteno	
2-carbaldehídonaftaleno		Pireno	

En resumen, se ha podido comprobar que la cantidad de PAH que contienen los extractos de todos los hollines es muy variada, aunque los compuestos aromáticos con 2-3 anillos son los predominantes. Por otra parte, todos los hollines de diésel presentan una gran cantidad de cadenas alifáticas, especialmente, las muestras DS14, DS17 y DS19, procedentes posiblemente del aceite lubricante y/o combustible inquemado. Estos hidrocarburos lineales ya habían sido detectados en los espectros de IR, en la Sección 4.6. Estos tres materiales carbonosos muestran, además, una elevada cantidad de ácidos grasos. Estos compuestos suelen estar presentes cuando se ha utilizado biocombustibles en los motores, por lo que se sospecha que el combustible utilizado en la generación de estos hollines ha sido un biodiésel.

La cantidad de PAH y, principalmente, cadenas alifáticas presente en las muestras podría afectar en los experimentos de reactividad y llevar a no cerrar completamente el balance de carbono, ya que durante el calentamiento, únicamente se muestrea la corriente de salida con el analizador de CO/CO₂, por lo que la desorción de estos compuestos adsorbidos no se tiene en cuenta.

4.10. Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia UV-visible mide la absorción de radiación por una molécula en la región del ultravioleta y visible debida a transiciones electrónicas, como por ejemplo, la promoción de un electrón de un orbital de menor energía a otro de mayor energía (Silverstein y cols., 1981; Apicella y cols., 2004). Se trata de una técnica muy adecuada para obtener información acerca de las fracciones aromáticas presentes en los materiales carbonosos, incluso cuando la interpretación de los espectros es generalmente complicada dado al solapamiento de bandas procedentes de distintos cromóforos (definido como cualquier grupo insaturado covalentemente responsable de la absorción electrónica) (Silverstein y cols., 1981). Se trata de una técnica muy potente para investigar estructuras moleculares de materiales aromáticos “difíciles”, es decir, no adecuados para ser caracterizados por técnicas analíticas como la cromatografía de gases, espectroscopia de masas, etc., debido a sus elevadas masas moleculares y/o aromaticidad y polaridad (Apicella y cols., 2004). Es muy útil en medidas de cuantificación, ya que la concentración de un analito en una disolución se puede determinar midiendo la absorbancia a una determinada longitud de onda al aplicar la ley de Lambert-Beer (Rouessac y Rouessac, 2007). Según esta ley (Ecuación 4.16), la concentración de una

sustancia en disolución es directamente proporcional a la absorbancia (A , definida en la Ecuación 4.15) de la disolución:

$$A = L_r \cdot c \cdot \varepsilon \quad \text{Ec. 4.16}$$

donde L_r es la longitud del camino de la radiación a través de la muestra, c es la concentración de las moléculas absorbentes y ε es el coeficiente de absorción (o absorptividad molar), una constante dependiente únicamente de la naturaleza de la molécula y de la longitud de onda de la radiación (Rouessac y Rouessac, 2007).

Las fuentes de luz empleadas son dos, una para cada región. Para la región del visible (350-1000 nm), se utiliza una lámpara incandescente con un filamento de tungsteno. Mientras que para la región del UV (160-350 nm) se emplea una lámpara de arco de deuterio. El detector de este instrumento es un detector multicanal de fotodiodos en serie, con un solo haz de luz (Figura 4.40). Este dispositivo permite el grabado simultáneo de todas las longitudes de onda del espectro en unos segundos. Sin embargo, debido a que el detector es de haz simple, se requiere la realización de un blanco (con el disolvente utilizado en cada caso).

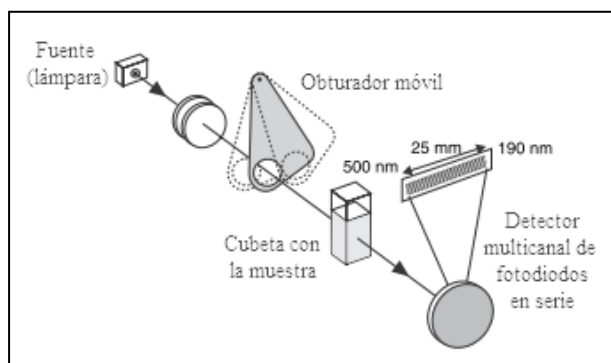


Figura 4.40. Esquema de un espectrofotómetro de haz simple (Rouessac y Rouessac, 2007).

Los espectrómetros recopilan los datos en el intervalo de longitud de onda requerido y generan el espectro del compuesto a analizar como un único gráfico, representando la transmitancia (o absorbancia) como función de la longitud de onda.

Como se ha mencionado anteriormente, la espectroscopia UV-visible es muy adecuada para obtener información acerca de las fracciones aromáticas presentes en materiales carbonosos. Las características de la estructura molecular de las sustancias como la localización de los anillos, las sustituciones químicas o la presencia de heteroátomos pueden afectar de manera significativa a las transiciones energéticas (Apicella y cols., 2004; Tregrossi y cols., 2007). La conjugación entre grupos alifáticos insaturados (compuestos con al menos un doble enlace, como por ejemplo, desde uno simple como el etileno, hasta los aromáticos como el benceno y compuestos aromáticos

policíclicos), típica de materiales carbonosos, causa una intensificación notable de las bandas de absorción conforme aumenta el número de dobles enlaces y/o el grado de conjugación de estos enlaces. Es decir, cuanto más grande sea la molécula aromática, mayor será la deslocalización y menor será la energía de las transiciones electrónicas (Apicella y cols., 2004). Esto, además, conlleva un desplazamiento progresivo del máximo de absorción hacia longitudes de onda más altas (Apicella y cols., 2004). Dicho incremento en el grado de conjugación y/o aromatización causa un aumento en los coeficientes de absorción que pueden variar en un factor de dos, tres o cuatro órdenes de magnitud yendo desde el benceno hasta los PAH. Los PAH ligeros (L-PAH, $C < 24$) exhiben un espectro UV-visible con una estructura con muchos picos en el intervalo entre 250 y 350 nm, mientras que el espectro UV-visible de los PAH pesados (H-PAH, $C > 24$) se desplaza hacia el visible como consecuencia de la elevada conjugación del sistema de electrones π (Arnal y cols., 2013).

Los materiales complejos basados en carbono presentan una variedad de respuestas espectrales, es decir, en valores de coeficientes de absorción (ϵ), como consecuencia de los diferentes tamaños de dominios aromáticos. Un espectro ancho que se extiende hasta la región del visible se suele atribuir a un alto grado de condensación de las fracciones aromáticas (Apicella y cols., 2004), correspondiendo las especies condensadas, principalmente, a los PAH.

Para el análisis por espectroscopia UV-visible de los diferentes hollines, se ha utilizado el extracto de DCM obtenido tras el lavado de los sólidos con este disolvente. Además, con el sólido lavado se ha realizado una suspensión en NMP (N-metil-pirrolidona) mediante agitación por ultrasonidos obteniendo una suspensión estable. Hay que recordar que, debido a su fuerte absorción en la región del UV del NMP, los límites de visualización del espectro con este disolvente comienzan a partir de 260 nm.

En la Figura 4.41, se han representado los espectros del extracto en DCM de todos los hollines.

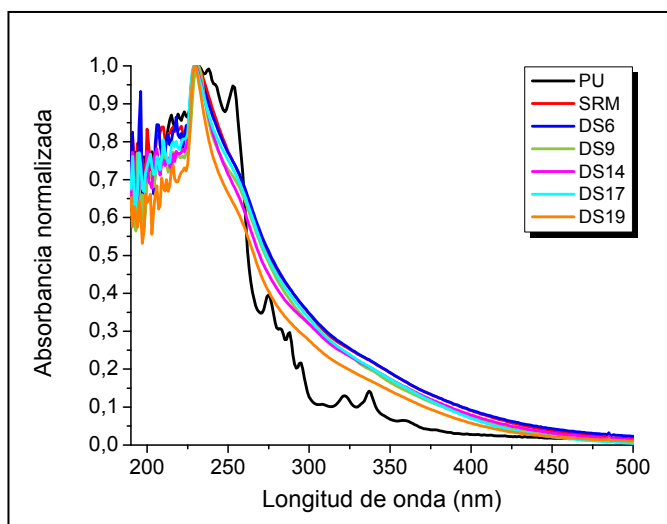


Figura 4.41. Espectros de absorción UV-visible normalizados de los extractos en DCM de los hollines.

En general, los espectros de la Figura 4.41 presentan una gran absorción en la zona UV y un acusado descenso de la absorción hacia la zona visible hasta los ~450 nm. Estos espectros presentan la forma típica correspondiente a los PAH contenidos en el extracto del hollín (Tregrossi y cols., 2007). El espectro del PU de la Figura 4.41 exhibe la típica estructura de PAH ligeros con picos muy definidos distribuidos en la región del UV, lo que es indicativo de PAH entre 2-4 anillos (Arnal y cols., 2013). Estos picos se extienden a lo largo de la región del UV (hasta 350 nm), lo que indica la presencia de PAH ligeros de hasta 24 carbonos, aunque en mucha menor cantidad. El resto de espectros presentan una forma similar y desestructurada entre ellos, además de exhibir una mayor absorción en el visible. Por todo esto, junto con la falta de la típica estructura típica de PAH ligeros, la forma de dichos espectros indica probablemente la presencia de especies con masas moleculares elevadas fuertemente conjugadas (Ciajolo y cols., 1994; Apicella y cols., 2004; Alfè y cols., 2008) no detectadas (ni detectables) por el GC-MS. Esta desestructuración también puede deberse al predominio de residuos de combustible. Es decir, que los principales contribuyentes a la absorción en el UV son los PAH, mientras que la absorción en el visible se debe a la presencia de combustible inquemado y a la contribución de especies aromáticas más pesadas, incrementando la absorción en esta región (y desplazándola hacia longitudes de onda más elevadas) cuanto mayor sea el número de anillos aromáticos (Ciajolo y cols., 1994).

En la Figura 4.42 se muestran los espectros de los hollines originales suspendidos en NMP. En estos espectros se observa una forma desestructurada con una gran absorción en el UV que decrece hacia el visible. Tregrossi y cols. (2007) analizaron mediante espectroscopia UV-visible diferentes materiales carbonosos formados en llamas a partir de diferentes hidrocarburos, a distintas alturas de llama. Observaron que cuanto mayor

era el tamaño del sistema aromático (al incrementar la altura en la llama), la absorción en el visible se incrementaba. Esta relación también ha sido observada en otros trabajos (Clar, 1974; Ciajolo y cols., 1994). De esta manera, el PU sería el material carbonoso con compuestos aromáticos de mayor tamaño, mientras que el DS14 sería el caso opuesto. Sin embargo, esto no se puede asegurar ya que los hollines que menos absorben (como el DS14) son los hollines con una mayor concentración de cadenas saturadas que no absorben (este efecto se explica más adelante con mayor detalle). Por lo tanto, no se puede confirmar que una mayor absorción se deba únicamente a un mayor tamaño de la estructura plana gráfica

Además, en el caso del PU, se puede observar un ancho de banda mucho más amplio que el resto de hollines. Según Tregrossi y cols. (2007), este ensanchamiento puede deberse a una gran variedad estructural, es decir, a la presencia de sistemas aromáticos de diferentes tamaños. Esta gran diversidad encontrada en el PU está de acuerdo con los resultados obtenidos en la Sección 4.8 (GC-MS), en la que la variedad de compuestos aromáticos encontrados en el PU (Tabla 4.12) es mayor que los encontrados en el resto de hollines (Tablas 4.13, 4.14 y 4.15).

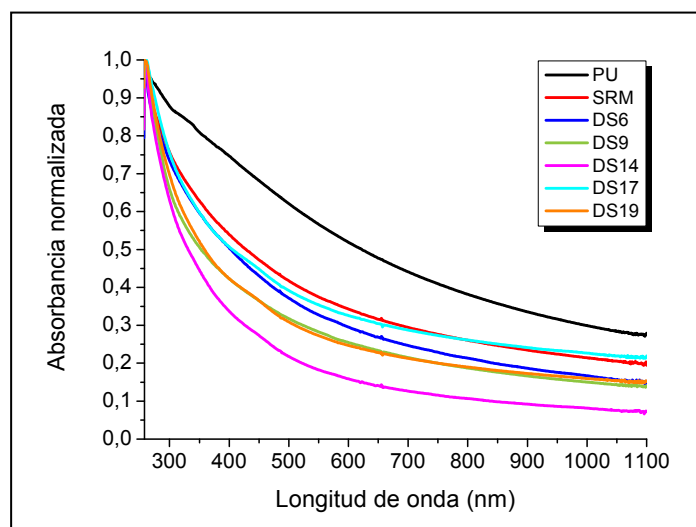


Figura 4.42. Espectros de absorción UV-visible normalizados de la suspensión en NMP de los 7 hollines.

Los sólidos lavados con DCM también han sido sometidos a esta técnica, preparando una suspensión en NMP con ellos, Figura 4.43, a excepción del WDS9 ya que no logró constituir una suspensión estable en este disolvente.

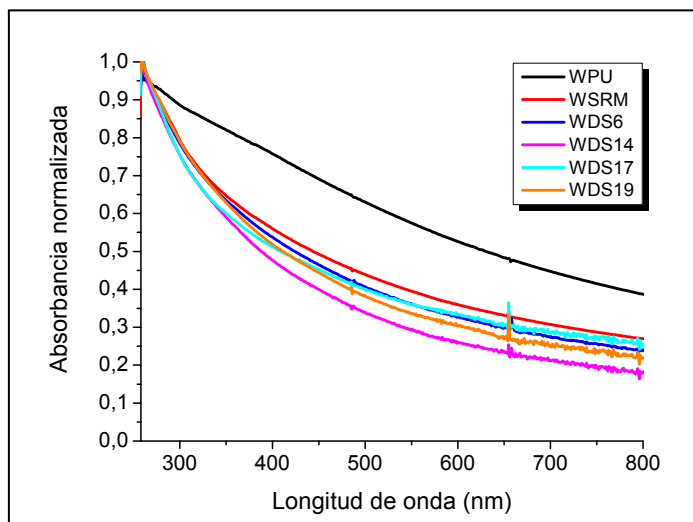


Figura 4.43. Espectros de absorción UV-visible normalizados de la suspensión en NMP de los hollines lavados con DCM.

Tras comparar los espectros de los hollines originales (Figura 4.42) con los lavados (Figura 4.43), se ha podido comprobar que en general dichos espectros son muy similares, indicando una presencia de PAH bastante reducida. A modo de ejemplo, se muestra la Figura 4.44, en la que se contrasta la cantidad de compuestos aromáticos presente en las muestras PU y WPU.

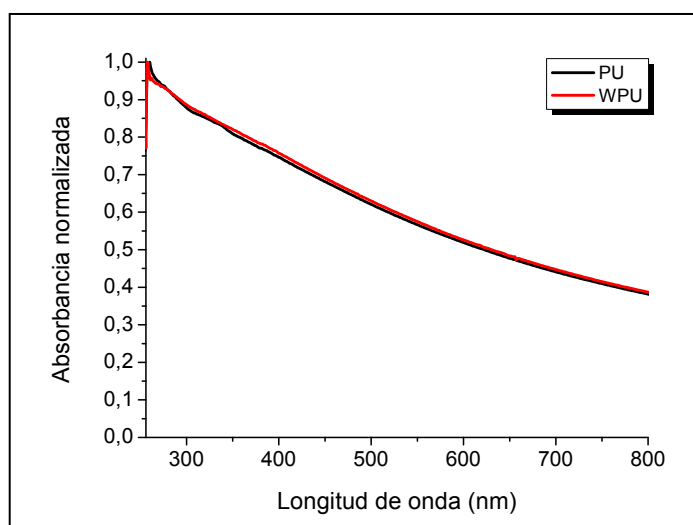


Figura 4.44. Espectros de absorción UV-visible normalizados de la suspensión en NMP de los hollines PU y WPU.

Sin embargo, en los sólidos DS6-WDS6 (Figura 4.45a) y SRM-WSRM la diferencia es apreciable y en los hollines DS14-WDS14 (Figura 4.45b) esta diferencia es más que significativa. Esto es debido a que la muestra original está constituida por una mezcla de compuestos adsorbidos extraíbles (tanto combustible inquemado como PAH) y hollín (principalmente carbono, la parte insoluble), mientras que el hollín lavado ya no dispone de los compuestos adsorbidos. Los valores de los coeficientes específicos de absorción de

cada uno (parte soluble y parte insoluble) son diferentes (en base molar), siendo el del hollín insoluble mayor que el de los compuestos extraíbles, especialmente en la región del visible. Por ello, la muestra lavada (sólido insoluble) presenta una mayor absorción que el hollín original (mezcla de sólido insoluble y especies adsorbidas). Debido a que la cantidad de PAH en los hollines de diésel no es muy elevada (comprobado por la técnica GC-MS, en la Sección 4.9), este cambio en la absorción se puede deber principalmente al combustible inquemado (también mostrado por la GC-MS, en la Sección 4.9).

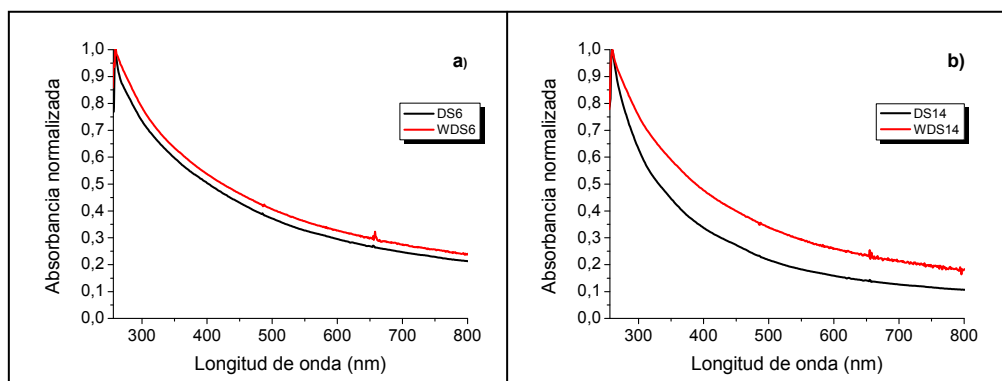


Figura 4.45. Espectros de absorción UV-visible normalizados de la suspensión en NMP de los hollines: a) DS16 y WDS16, y b) DS14 y WDS14.

La espectroscopia UV-visible también se ha realizado sobre los hollines tratados a 1000 °C. A modo de ejemplo, en la Figura 4.46 se muestran los espectros de las muestras SRM y SRM-1000. Es importante señalar que los hollines DS9 y DS9-1000 exhibieron la misma tendencia que la mostrada en la Figura 4.46 por los hollines SRM y SRM-1000, mientras que el hollín PU-1000 no logró formar una suspensión estable en NMP, por lo que no fue sometido a esta técnica.

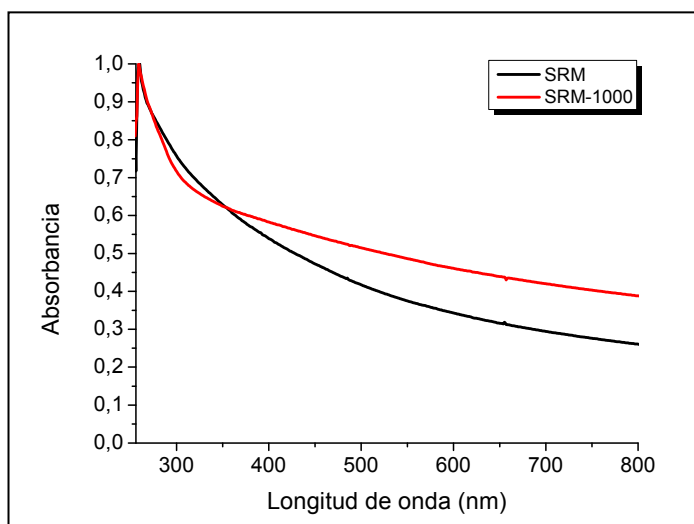


Figura 4.46. Espectros de absorción UV-visible normalizados de la suspensión en NMP de los hollines SRM y SRM-1000.

En la Figura 4.46 se puede observar una menor anchura de banda en el sólido tratado a 1000 °C, al igual que puede apreciarse una mayor absorción en el visible de dicha muestra. Esto es indicativo, respectivamente, de una menor variedad de compuestos aromáticos, así como de una menor cantidad de combustible inquemado y, quizás, de un mayor tamaño de los compuestos aromáticos presentes en la muestra SRM-1000. Este incremento en la estructura plana gráfica y la eliminación de compuestos adsorbidos implicaría un aumento en la relación de hibridación sp^2/sp^3 , es decir, un descenso en la relación H/C (Jäger y cols., 1999; Alfè y cols., 2009). En la Sección 4.1, y más concretamente en la Tabla 4.2, se muestran los resultados de análisis elemental y se verifica que la relación H/C de las muestras tratadas térmicamente disminuye fuertemente. Además, mediante la técnica de espectroscopia de IR (Sección 4.6, FTIR-ATR) se ha podido comprobar que los espectros de estas muestras, en los que el enlace predominante era el sp^2 (C=C), son muy similares al del sólido PU.

El análisis de la forma de los diferentes espectros de UV-visible puede dar una idea de la estructura interna de los sólidos. Sin embargo, hay que ser cautelosos ya que una similitud entre espectros no implica una similitud en las masas moleculares (Apicella y cols., 2004). Por lo tanto, además de este tipo de análisis, se puede llevar a cabo un análisis óptico empleando los coeficientes de absorción, ε , los cuales pueden dar información acerca de la estructura interna de los hollines y su posible evolución en el proceso de aromatización, utilizando ε como un indicador de aromatización del hollín (Apicella y cols., 2004; Tregrossi y cols., 2007; Alfè y cols., 2010a). Normalmente, los coeficientes de absorción suelen expresarse como coeficientes de absorción molar de compuestos puros. Sin embargo, para mezclas complejas de masas moleculares

desconocidas, como la suspensión de los hollines en NMP estudiada en este trabajo, tienen que ser evaluados en base másica, m^2/g . En la Tabla 4.16 se muestran los coeficientes de absorción a 300 y 500 nm (calculados a partir de la Ecuación 4.16 y correspondientes a las regiones del UV y visible, respectivamente), mientras que en la Figura 4.47 se exponen los mismos datos de manera gráfica.

Tabla 4.16. Coeficientes de absorción específicos (m^2/g) de los hollines.

	ϵ_{300} (m^2/g)	ϵ_{500} (m^2/g)	$\epsilon_{300} / \epsilon_{500}$
PU	7,1	5,0	1,41
SRM	4,2	2,3	1,81
SRM-1000	6,4	4,6	1,39
DS6	2,9	1,5	1,98
DS9	2,7	1,3	2,08
DS9-1000	5,2	3,7	1,43
DS14	2,5	0,9	2,90
DS17	2,6	1,3	1,93
DS19	2,6	1,2	2,26

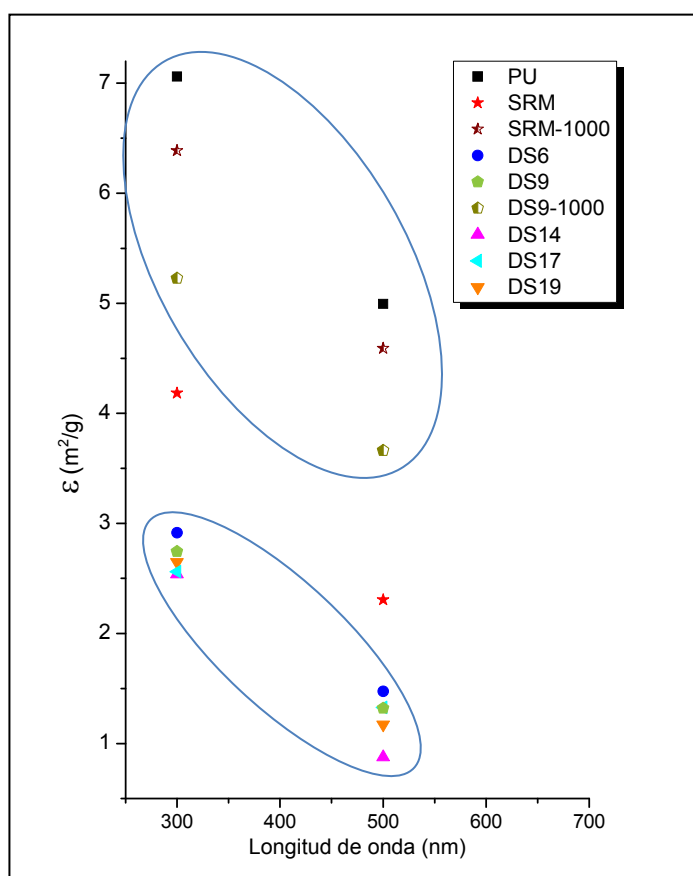


Figura 4.47. Coeficientes de absorción específica (m^2/g) de los diferentes materiales carbonosos.

Los datos de los coeficientes de absorción obtenidos a 300 y 500 nm se pueden diferenciar en dos grupos claros, según se distingue en la Figura 4.47, quedando los valores del SRM en el medio de ambos. El primero de ellos estaría formado por el PU, SRM-1000 y DS9-1000 y el segundo por el DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19. En el primer grupo, los valores de los coeficientes de absorción específica son mayores que los del segundo grupo, indicando un mayor grado de grafitización, con una mayor relación de hibridación sp^2/sp^3 correspondiente a una menor relación H/C. La absorción específica de estos sólidos (primer grupo) es comparable, tanto en el UV como en el visible, a la absorción específica de negros de humo de hornos (Arnal y cols., 2013). Además, el elevado valor de la absorción específica obtenida en la región del visible también es comparable con el hollín obtenido en llama de benceno en la zona llamada “fin de la llama”, donde las fracciones aromáticas están bien desarrolladas y el hollín alcanza un alto grado de estructuración (Alfè y cols., 2009; Russo y cols., 2012). Asimismo, según Alfè y cols. (2009) una mayor absorción corresponde a un mayor valor del parámetro estructural L_c (altura de las múltiples láminas de grafeno), lo que implica un mayor número de capas apiladas, lo que conlleva a una mayor organización estructural de la muestra.

Este análisis óptico se completa con la relación $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$ (Tabla 4.16) que, según Apicella y cols. (2004), puede ser un parámetro muy útil para comparar los espectros obtenidos con la espectroscopia UV-visible, sugiriendo que cuanto menor es la relación $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$, mayor es el tamaño aromático de los cromóforos. Puede ocurrir que el valor individual de ϵ_{300} y ϵ_{500} no muestre el grado de aromatización “real”, mientras que la relación $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$ se aproximaría más a este valor “real” (Apicella y cols., 2004). En la Figura 4.48 se muestran de manera gráfica los datos de dicha relación (indicados en la Tabla 4.16). Se puede observar que los hollines PU, SRM-1000 y DS9-1000 son los sólidos con una relación $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$ menor. Estos valores se asemejan a los encontrados por Apicella y cols. (2004) en negros de humo y a un hollín de llama de etileno obtenido en una zona llamada “fin de la llama”, con estructuras más grafitizadas. El resto de hollines, con una relación $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$ mayor, tienen unos valores similares a los obtenidos por Apicella y cols. (2004) para alquitrán de naftaleno, hollín obtenido tras un calentamiento intenso de grafito (con un rendimiento a fullereno entre el 5-10 %), nanotubos de carbono y a hollines de llama de etileno durante la fase de crecimiento (denominado “hollín joven”).

En el presente estudio, los valores individuales de ϵ_{300} y ϵ_{500} muestran la misma tendencia que la relación $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$.

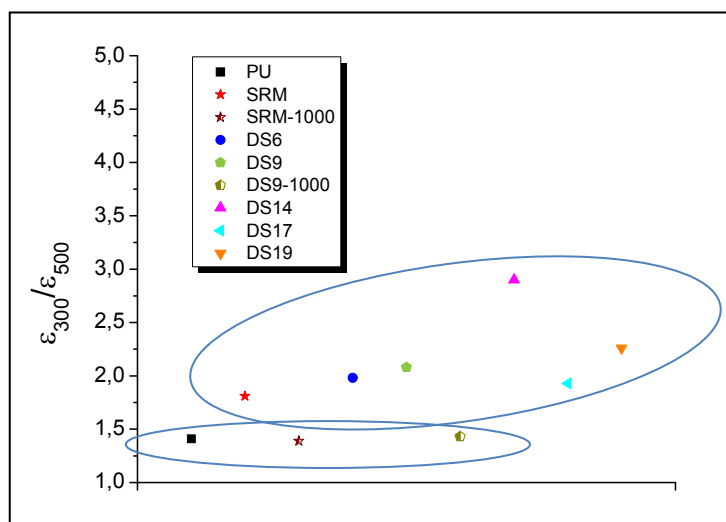


Figura 4.48. Relación $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$ de los diferentes hollines.

Resumiendo, en general, todos los hollines exhiben un espectro en el que los compuestos aromáticos corresponden con PAH ligeros con $C < 24$. El PU es el hollín que presenta una mayor variedad de PAH, aunque su cantidad es muy baja, al igual que el resto de los hollines. Además, el PU parece disponer de una mayor estructura plana grafitica y presentar una menor cantidad de cadenas alifáticas, quedando evidenciado por su elevada absorción en el visible. Es decir, un mayor grado de grafitización con valores de ϵ_{300} y ϵ_{500} elevados. El resto de hollines originales presenta un grado de aromatización mucho menor (valores más bajos de ϵ_{300} y ϵ_{500} , y más elevados de $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$). Además, se ha comprobado que al someter las muestras a un tratamiento térmico severo (1000 °C), las muestras han sufrido un proceso de aromatización muy significativo, obteniendo valores bajos de $\epsilon_{300}/\epsilon_{500}$. Todo esto ha quedado contrastado por los valores de H/C y los espectros IR.

4.11. Cromatografía de Exclusión por Tamaños

La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC, de sus siglas en inglés *Size Exclusion Chromatography*) es una técnica de separación basada en los diferentes grados de penetración de las moléculas de la muestra en poros de una fase estacionaria (Figura 4.49). Cada fase estacionaria dispone de un intervalo de separación expresado en términos de mayor y menor masa, por debajo y encima de los cuales es posible alcanzar la separación. Las moléculas o especies con diámetros mayores que los poros fluyen a través de la columna sin ser retenidos y aparecen como un único pico (el primero) en el

cromatograma en la posición correspondiente al volumen intersticial (volumen vacío de la columna). Las moléculas intermedias entran en los poros y aparecen a diferentes tiempos de retención, dependiendo de su grado de penetración en los poros (Arnal y cols., 2013), mientras que las más pequeñas les cuesta más tiempo salir de la columna debido a que, durante su trayecto, son ralentizadas al penetrar en los poros del empaquetado. En la Figura 4.49 se puede observar de manera más gráfica todo este proceso.

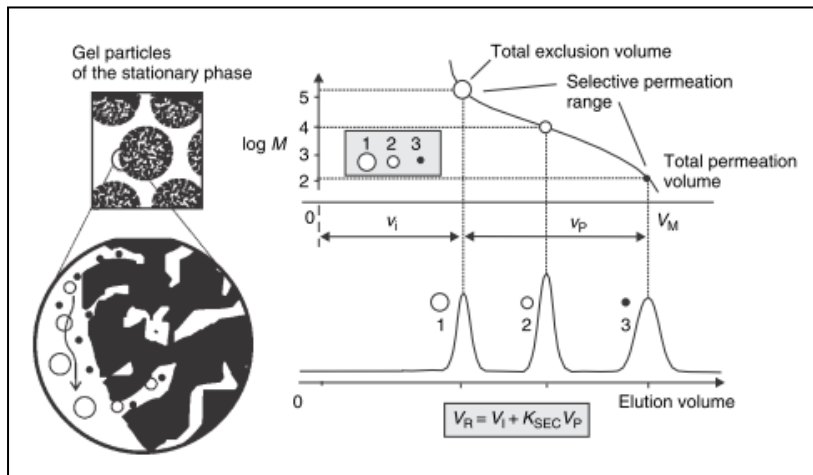


Figura 4.49. Migración a través de la fase estacionaria empacada. Las moléculas más grandes son las primeras en salir, seguidas de las medianas y, finalmente, las más pequeñas (Rouessac y Rouessac, 2007).

La instrumentación empleada en SEC es similar a la empleada en HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*), Figura 4.50, con la excepción que las columnas de HPLC son más pequeñas (Rouessac y Rouessac, 2007). Un HPLC suele estar compuesto por varias unidades (independientes o integradas): 1) un dispositivo para el almacenamiento de la fase móvil, 2) un desgasificador de vacío, 3) una bomba analítica, 4) un inyector, 5) una columna calefactada y 6) un detector.

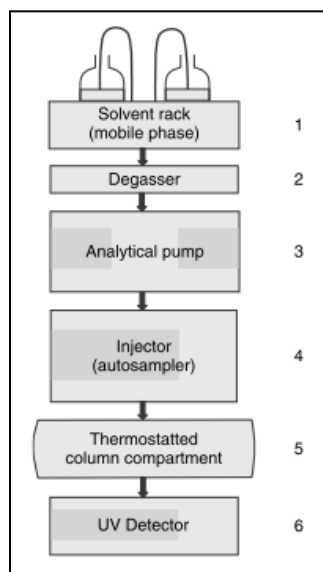


Figura 4.50. Esquema de un HPLC modular (Rouessac y Rouessac, 2007).

A continuación, se describe brevemente la finalidad de cada unidad, comenzando por el desgasificador:

2) El desgasificador es necesario ya que la muestra líquida no debe contener ningún tipo de gas ambiente porque puede afectar a la separación en la columna.

3) Esta técnica necesita de, al menos, una bomba para ejercer una elevada presión sobre la fase móvil y, de esta manera, poder obtener un flujo continuo evitando pulsaciones. La presión puede alcanzar los 200 bar en el inyector dependiendo del tipo de flujo impuesto a la fase móvil, su viscosidad y el tamaño de las partículas de la fase estacionaria.

4) La inyección de un volumen de muestra determinado debe realizarse tan rápido como sea posible, para intentar minimizar la perturbación de la fase móvil, cuyo flujo debe ser estable desde la columna hasta el detector.

5) En la actualidad, las columnas suelen estar calefactadas. Esto principalmente mejora la repetitividad de los análisis, además de mejorar el parámetro de separación (Rouessac y Rouessac, 2007). La fase estacionaria de la técnica SEC está constituida por polímeros orgánicos reticulados que son usados como lechos rígidos o semi-rígidos (3-20 μm). El diámetro de los poros se encuentra en el intervalo entre 4-200 nm. Estos lechos empaquetados, normalmente denominados geles, deben resistir la presión a la entrada de la columna y una temperatura de hasta unos 100 °C (para poder utilizarlo en distintos ámbitos). Las columnas estándares tienen una longitud de 30 cm con un diámetro interno de 7,5 mm. El material empaquetado empleado es un copolímero que utiliza como fase móvil un compuesto orgánico (NMP). A este tipo de SEC, se le denomina cromatografía de permeación gel (GPC, de sus siglas en inglés *Gel Permeation Chromatography*), que correspondería a una sub-técnica dentro del SEC (Rouessac y Rouessac, 2007).

6) La técnica SEC, en las condiciones de este estudio, permite la separación de masas en el intervalo entre 200 y 10^5 u, por lo que ofrece un amplio campo de aplicación en la separación de moléculas. Cada columna de SEC se caracteriza por la curva de calibración construida a través del análisis de moléculas estándar, con masas lo más similares posibles a las de la muestra a analizar. En este trabajo, la curva de calibración se ha realizado con estándares de poliestireno (PS) porque se ha observado que los tiempos de retención son cercanos a los de los materiales carbonosos (Alfè y cols., 2007). De este modo, cada pico que se observa en el cromatograma, con un tiempo de retención determinado (Figura 4.51), corresponde a una masa molecular específica (Figura 4.52). En un cromatograma SEC, los picos o áreas relativas normalmente no tienen nada que ver

con la composición molar o másica de la mezcla analizada, por lo que es necesario un detector que pueda proporcionar una respuesta proporcional al flujo másico, así como ser sensible, ser capaz de filtrar el ruido de fondo y ser estable con el tiempo. Uno de los métodos de detección más empleados es el basado en absorción. El detector espectrométrico se basa en la ley de Lambert-Beer (Sección 4.10), donde la absorbancia de la fase móvil se mide a la salida de la columna a una o varias longitudes de onda en el espectro UV-visible. De este modo, cada pico con un tiempo de retención dado, además de corresponder a una masa molecular determinada, corresponde a un espectro UV-visible específico (interior de la Figura 4.52).

Esta técnica únicamente se ha utilizado con las muestras PU y el extracto en DCM del PU, ya que las columnas disponibles no eran adecuadas para el tamaño de las partículas del resto de las muestras, ni para la elevada presencia de compuestos oxigenados en las mismas. Como eluyente se ha empleado NMP.

En la Figura 4.51 se muestra el cromatograma SEC de la muestra del extracto en DCM del PU en función del tiempo de retención, junto con los picos *a*, *b*, *c*, *d* del mismo, correspondientes a una masa molecular determinada de cada espécimen.

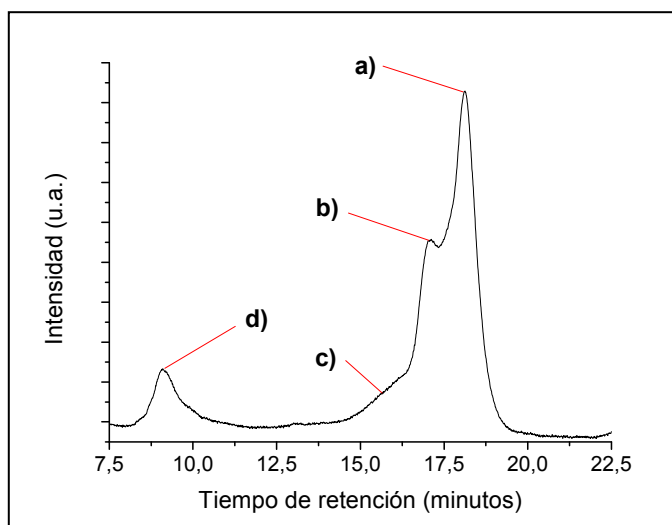


Figura 4.51. Cromatograma SEC del extracto en DCM del PU. Los picos *a*, *b*, *c*, *d* corresponden a un conjunto de especímenes con una masa molecular determinada.

Transformando el tiempo de retención en masa molecular mediante la curva de calibración de masas moleculares de PS comentada anteriormente, se obtiene el cromatograma SEC en función de la masa molecular (Figura 4.52). La distribución de masas moleculares del extracto en DCM del PU es compleja y se muestra en la Figura 4.52 junto con los espectros de UV-visible adquiridos en línea, para cada pico. El cromatograma obtenido para el sólido PU (no se muestra) presenta un único pico

predominante localizado más allá del límite de exclusión de la columna de SEC (situado a 10^5 u).

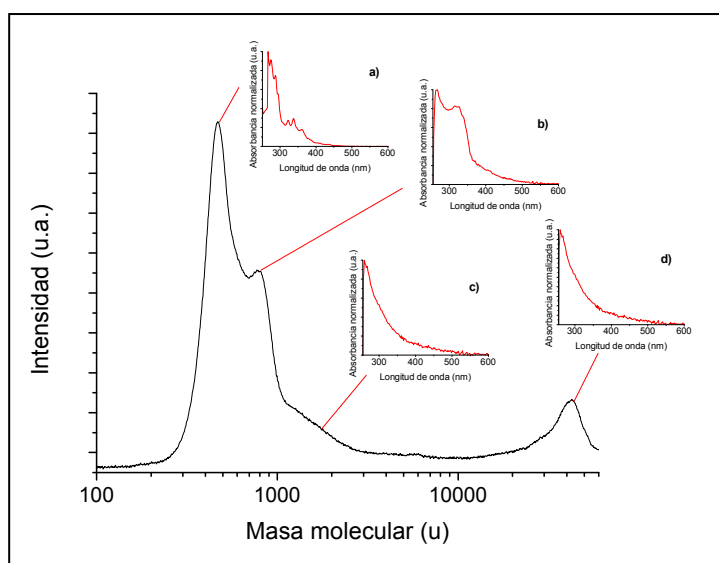


Figura 4.52. Cromatograma SEC del extracto en DCM del PU. En el interior (a, b, c, d) representan los espectros UV-visible normalizados adquiridos en línea para cada pico cromatográfico.

El extracto en DCM del PU se caracteriza principalmente por el pico intenso y afilado en el intervalo de 300-600 u (pico *a* de la Figura 4.52), y por un pico más pequeño en el intervalo 600-900 u (pico *b*). En el intervalo de 1000-2000 u es visible una distribución ancha de masas moleculares (pico *c*). También, a más de 10^5 u se puede observar un pico más pequeño (pico *d*). El espectro de UV-visible asociado al pico *a* presentan la típica estructura típica de PAH ligeros, el cual domina el espectro UV-visible total de la muestra (es el de mayor intensidad). El pico *b* presenta una amplia absorción en la región entre 300-350 nm, lo que sugiere la presencia de compuestos oxigenados (Silverstein y cols., 1981). Los picos *c* y *d* presentan una estructura sin características destacables, típica de especies aromáticas con elevadas masas moleculares.

4.12. Espectroscopia de Fluorescencia

Muchos compuestos, cuando son excitados por una fuente de luz en las regiones del visible o UV cercano, absorben energía que es re-emitida instantáneamente en forma de radiación. Esta emisión se denomina fluorescencia si la disminución de la intensidad de dicha emisión es muy rápida y fosforescencia si dicha disminución es mucho más lenta (Rouessac y Rouessac, 2007).

La fluorescencia es un proceso de emisión en el que, por absorción de radiación electromagnética, las moléculas se excitan al promocionar un electrón desde su estado

fundamental a uno excitado para, seguidamente, relajarse al volver a su estado fundamental liberando espontáneamente su exceso de energía en forma de fotones. La relajación puede ser no radiante (entre las que se encuentran: relajación vibracional y/o conversión interna) y/o relajación fluorescente. Por lo tanto, la fluorescencia únicamente se podrá observar si la emisión del fotón es más eficiente en el mecanismo de relajación fluorescente que la combinación de la conversión interna y la relajación vibracional (Rouessac y Rouessac, 2007). Esta emisión se produce en todas las direcciones y se suele monitorizar en dirección perpendicular al haz incidente sobre la muestra (Figura 4.53), al contrario que los instrumentos de absorción. La fuente de excitación que se suele utilizar es una lámpara de arco de xenón a elevada presión (cerca de 1 MPa), la cual proporciona un espectro de emisión continuo con líneas de emisión intensas distribuidas a lo largo de las regiones de UV y visible (Arnal y cols., 2013).

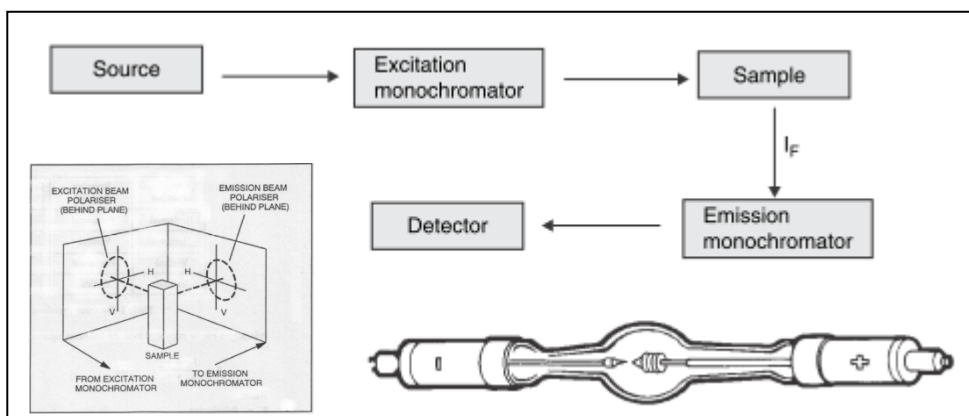


Figura 4.53. Diagrama de bloques de un espectrofluorímetro, con una lámpara de arco de xenón (Rouessac y Rouessac, 2007).

Según se puede observar en la Figura 4.53, la luz emitida por la fuente primaria pasa inicialmente por un monocromador de excitación que permite seleccionar una banda muy estrecha de longitudes de onda, para inducir la fluorescencia en las moléculas de interés en la disolución de la muestra. Como se ha comentado anteriormente, se capta la fluorescencia emitida por el compuesto en dirección perpendicular a la dirección del haz incidente. Entonces, antes de que la luz alcance el detector, pasa por un monocromador de emisión permitiendo la selección de una estrecha banda de longitudes de onda para la medida (Rouessac y Rouessac, 2007).

Una característica atrayente es que la espectroscopia de fluorescencia es más específica y más selectiva que la espectroscopia de absorción (UV-visible) a los cambios en el tamaño y distribución relativa de sistemas aromáticos, afectando a las formas de los espectros de fluorescencia (Ciajolo y cols., 1999). De hecho, en fluorimetría, el límite de detección de un compuesto fluorescente suele ser 1000 veces menor que el límite de detección que la espectroscopia UV-visible, ya que es una técnica mucho más sensible

(Rouessac y Rouessac, 2007). A pesar de esto, la técnica de fluorimetría es menos aplicada que los métodos de absorción debido al limitado número de sistemas fluorescentes, además de los posibles procesos de “auto-apagado”, “auto-absorción” y transferencia de energía que pueden disminuir y modificar fuertemente la señal de fluorescencia (Ciajolo y cols., 2009).

La fracción de moléculas excitadas que vuelven a su estado fundamental por fluorescencia es el llamado rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f), oscilando entre 1 (todas las moléculas excitadas desarrollan fluorescencia) y 0 (no hay fluorescencia) (Rouessac y Rouessac, 2007). La fluorescencia es elevada para sistemas aromáticos y para moléculas aromáticas con estructuras planas rígidas. La intensidad de fluorescencia incrementa con el aumento del rendimiento cuántico, de la intensidad de la luz incidente, de la absorptividad molar y la concentración de las especies fluorescentes. Además, se ve afectada por la temperatura, el disolvente empleado y el pH, principalmente. La concentración del analito es un parámetro clave que es capaz de influenciar la forma y la intensidad del espectro de fluorescencia. En disoluciones concentradas, el efecto de “apagado” puede tener lugar causando una disminución de la emisión de fluorescencia, de ahí la necesidad de trabajar con disoluciones diluidas.

Los espectros de fluorescencia se graban midiendo la intensidad de radiación emitida en función de la longitud de onda de excitación o de emisión. En el espectro de emisión, se fija una longitud de onda para excitar a las moléculas, y la intensidad de la radiación emitida se monitoriza en función de la longitud de onda. El espectro de excitación proporciona recursos adecuados para seleccionar la mejor longitud de onda de excitación para un análisis cualitativo o cuantitativo. Otra técnica muy utilizada para obtener un espectro de fluorescencia es la denominada técnica de fluorescencia simultánea, la cual provee de información muy útil acerca de moléculas fluorescentes. El espectro simultáneo se adquiere escaneando, simultáneamente, las longitudes de onda de excitación y emisión, manteniendo constante la diferencia entre longitudes de onda ($\Delta\lambda$). La técnica de fluorescencia simultánea proporciona espectros con picos más afilados que los espectros de emisión convencionales. Además, es particularmente útil cuando se aplica a mezclas fluorescentes complejas (Arnal y cols., 2013).

El espectro de emisión de PAH ligeros ($C < 24$) suelen exhibir una forma con picos muy intensos. La emisión en la región UV se relaciona con PAH de 2 y 3 anillos, mientras que la emisión se desplaza hacia 350-500 nm para PAH entre 4 y 5 anillos (Arnal y cols., 2013) o incluso más de 5 anillos (Wang y cols., 2012b). Las especies aromáticas poliméricas con elevadas masas moleculares (como alquitranes o asfaltenos)

generan espectros de fluorescencia anchos y desplazados hacia la región del visible (350-700 nm) y sin estructuras típicas de PAH ligeros. Estos materiales aromáticos se caracterizan por rendimientos cuánticos de fluorescencia más bajos debido a sus estructuras no-rígidas y no-planas (Alfè y cols., 2008).

En general, los espectros de fluorescencia suelen ser más estructurados que los espectros de absorción de UV-visible, mostrando picos característicos de diferentes anillos aromáticos, como los que se observan en la Figura 4.54, donde se muestran los espectros de fluorescencia de los extractos en DCM de los diferentes hollines. Se muestran las intensidades de fluorescencia normalizadas para poder apreciar bien los picos encontrados en dichos espectros. Cabe destacar que la intensidad de fluorescencia del extracto del PU ha resultado ser mucho mayor que el resto de muestras (la misma representación, pero con los datos sin normalizar, se presenta en el interior de la Figura 4.54). La intensidad de fluorescencia en el resto de extractos es muy baja, lo que indica que la concentración o cantidad de PAH es muy reducida, lo cual concuerda con los resultados obtenidos con la espectroscopia UV-visible, Sección 4.10. Además, la cantidad de cadenas alifáticas saturadas (no fluorescentes y presentes en las muestras, según el análisis de GC-MS, Sección 4.9) puede hacer que dicha intensidad disminuya.

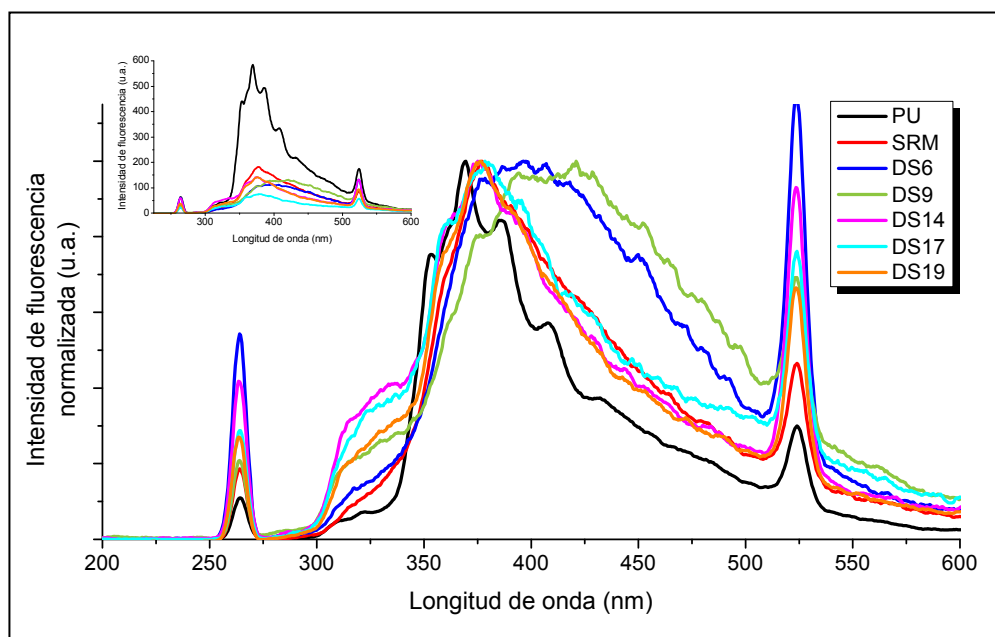


Figura 4.54. Espectros de fluorescencia a una longitud de onda de excitación de $\lambda = 266$ nm de los extractos en DCM de los diferentes hollines con la intensidad de fluorescencia normalizada. En el interior, la misma representación con la intensidad de fluorescencia sin normalizar.

El espectro del extracto en DCM del PU (Figura 4.54) es el más estructurado, presentando una forma característica, con una intensidad mayor en el intervalo 300-430 nm, lo que indica la presencia de PAH ligeros entre 2 y 4 anillos (Wang y cols., 2012b). Además, Ciajolo y cols. (1994) observaron que su espectro de fluorescencia de

compuestos aromáticos ligeros presentaba varios picos entre 320-405 nm (entre otros), que fueron asignados a compuestos de dos, tres y cuatro anillos aromáticos. Estos picos se pueden observar en el espectro del PU, confirmando que el extracto del PU está integrado, principalmente, por compuestos aromáticos de entre 2-4 anillos. El resto de espectros presentan, en general, un espectro de forma más ancha y con unos picos no tan bien resueltos (como en el caso del PU) y desplazados hacia el visible, interfiriendo con el armónico de segundo orden a 532 nm (Ciajolo y cols., 1994).

Como se ha comentado anteriormente, se puede obtener una mejora en la selectividad de la fluorescencia aplicando la técnica de fluorescencia simultánea (Ciajolo y cols., 1999; Wang y cols., 2012b). El espectro simultáneo es, si cabe, más estructurado que el espectro de emisión mostrando muchos más picos, Figura 4.55, al presentar picos afilados entre 300 y 450 nm. El espectro de fluorescencia convencional de una mezcla de PAH, como la que realizó Vo-Dinh (1978) con cinco compuestos aromáticos, de varios tamaños y configuraciones, presenta más de cinco picos, por lo que, queda claro que, el análisis de un espectro de fluorescencia de emisión convencional no resulta tan simple ni directo. Sin embargo, al realizar la fluorescencia simultánea de esa misma mezcla, se pudieron observar 5 picos muy bien resueltos. Además, cada banda correspondía inequívocamente a un componente de la mezcla, pudiendo ser perfectamente correlacionado.

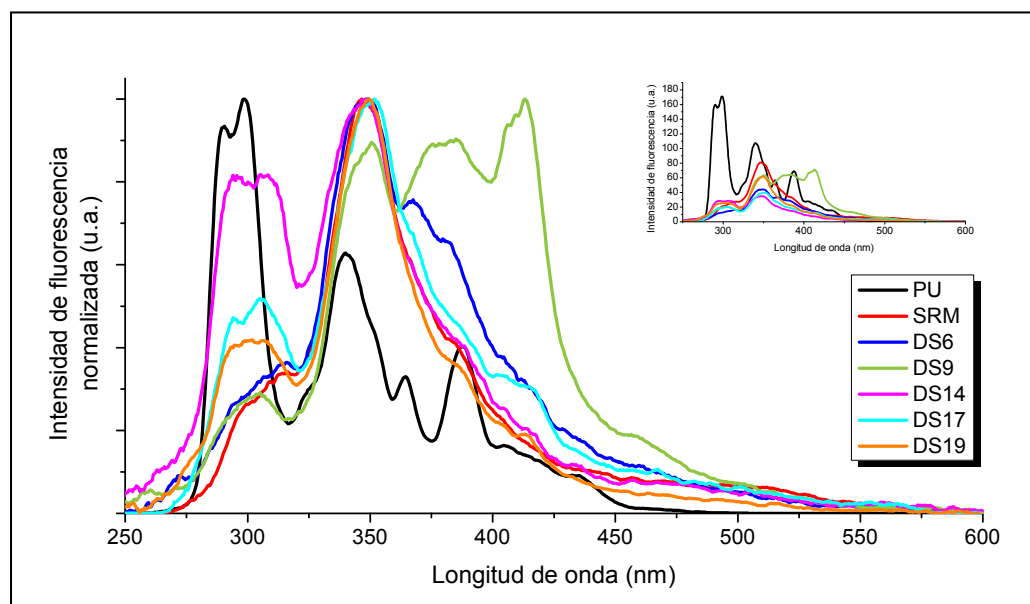


Figura 4.55. Espectros de fluorescencia simultánea ($\Delta\lambda = 20$ nm) de los extractos en DCM de los diferentes hollines con la intensidad de fluorescencia normalizada. En el interior, la misma representación con la intensidad de fluorescencia sin normalizar.

De esta manera, la fluorescencia simultánea simplifica el espectro de emisión convencional de las mezclas de aromáticos, ya que cada pico corresponde aproximadamente a un componente o a una clase de componentes. Por lo tanto, ofrece la

posibilidad de un análisis multicomponente de una mezcla compleja de PAH al poder llegar a correlacionar directamente los picos individuales con sistemas de anillos aromáticos. Asimismo, las señales simultáneas ocurren, generalmente, a mayores longitudes de onda conforme se incrementa el número de anillos (Ciajolo y cols., 1999; Bruno y cols., 2008). De esta manera y analizando los espectros de la Figura 4.55, el PU tendría adsorbido principalmente cuatro o cinco tipos de PAH, el SRM de dos a tres, el DS6 de dos a cinco, el DS9 cuatro o cinco, y el DS14, DS17 y DS19 de dos a tres tipos diferentes de PAH.

Según Ciajolo y cols. (1999) y Wang y cols. (2012b), los picos entre 300-400 nm se deben a PAH entre 2-3 anillos (como el naftaleno, fluoreno y antraceno), mientras que los PAH con 4-5 anillos exhiben picos en el intervalo entre 400-500 nm (como el pireno). Todos los espectros de los extractos en DCM de los diferentes hollines muestran una distribución de PAH muy destacable y clara entre los 2-3 anillos, es decir, especies de baja masa molecular, y en el que apenas aparecen picos en regiones de mayores longitudes de onda (lo que implicaría el incremento de la extensión del dominio aromático y la presencia de PAH de mayores masas moleculares). Estos resultados son semejantes a los encontrados mediante los análisis de GC-MS, Sección 4.9, y UV-visible, Sección 4.10.

Con esta técnica se vuelve a observar de nuevo que los hollines de banco de motor tienen diferentes características a los de kilometraje. Cabe destacar que los espectros de los extractos de los hollines DS14, DS17 y DS19 (hollines de kilometraje) son muy similares en forma entre ellos (Figura 4.55) y, por lo tanto, parecidos en el tipo y cantidad de PAH. Además, la intensidad observada para los hollines DS14 y DS17 es semejante. Sin embargo, la intensidad del DS19 es algo mayor que la de los dos anteriores (interior de la Figura 4.55). Estas diferencias pueden deberse a que la distancia recorrida por el vehículo que ha proporcionado la muestra DS19 es mucho mayor que el de los otros dos hollines, al igual que el tiempo empleado en recorrer dicha distancia ha sido mucho mayor (prácticamente el doble, Tabla 3.1), haciendo que la concentración de uno de los PAH adsorbidos sea mayor (el pico con el máximo situado a ~350 nm). Es importante señalar que el extracto del sólido SRM se asemeja a los espectros de los hollines DS14, DS17 y DS19, aunque su intensidad es ligeramente superior (interior de la Figura 4.55).

También es reseñable la diferencia entre los hollines de banco de motor DS6 y DS9. El DS9 presenta unos picos mejor definidos (Figura 4.55), una mayor intensidad de fluorescencia (interior de la Figura 4.55), además de un cierto desplazamiento hacia el visible. Esto puede deberse a la diferencia en las condiciones de operación para cada

ensayo. La formación de DS9 se realizó utilizando mayor concentración de hidrocarburos respecto al DS6 (Tabla 3.2), por lo que la probabilidad de que se formen hollines de masa molecular más elevada es mayor.

RESUMEN DEL CAPÍTULO

Todos los hollines han presentado un contenido elevado en carbono (entre el 70 y el 94 % en masa), siendo el hollín comercial, PU, el que muestra un mayor contenido en este elemento. El resto de hollines exhiben un contenido en carbono entre el 70 y el 84 % (en masa). El contenido en hidrógeno es muy superior en los hollines de kilometraje, por lo que su relación H/C (molar) ha resultado ser muy elevada (entre 0,61 y 0,88). El elevado valor de la relación H/C de los hollines implica la presencia de una elevada cantidad de grupos funcionales posiblemente adsorbidos en la superficie de los mismos.

Los valores de las superficies específicas BET obtenidas de los hollines varían bastante. Para un mejor análisis, los hollines se han dividido en dos grupos: los de kilometraje y el resto de ellos. Los de kilometraje presentan unas superficies específicas muy bajas (entre <1 y $17 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que el resto abarcan unas superficies específicas entre 67 y $119 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto puede ser debido a que los hollines de kilometraje presentan un alto grado de cadenas alifáticas saturadas, observadas gracias a la espectroscopia FTIR-ATR, que ocupan los poros existentes en las muestras haciendo que la superficie específica sea muy pequeña o, incluso, nula. El SRM también exhibe un alto contenido en cadenas saturadas. Además, con la espectroscopia FTIR-ATR, se ha podido observar, en todos los hollines originales, una gran cantidad de compuestos oxigenados. Tanto el SRM, como el PU y el DS9 han sido sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera inerte hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras ese tratamiento, se les ha realizado de nuevo un análisis elemental, BET y FTIR-ATR, obteniéndose que dichas cadenas se habían desorbido (haciendo que la relación H/C disminuya considerablemente), aumentando la superficie BET al eliminar dichos compuestos. Asimismo, debido a este tratamiento térmico, en los espectros de IR no se observan los picos correspondientes a dichas cadenas.

Utilizando FESEM y TEM se ha analizado la morfología y estructura interna de los hollines PU, SRM, DS9 (como modelo de los hollines de banco de motor) y DS17 (como modelo de los hollines de kilometraje). En todos los casos, con el FESEM se han apreciado partículas, que constituyen aglomerados, de distintos tamaños. Con el TEM, se ha observado que en las partículas primarias de los hollines PU, SRM y DS9 se distinguen, de manera general, un núcleo interno y una capa externa. Sin embargo, el

hollín DS17 presenta una estructura mucho más desordenada, prácticamente amorfa. Este tipo de estructuras es más usual en otros materiales carbonosos como los *chars* de biomasa, en los que las láminas de grafeno se encuentran orientadas al azar y son más cortas, creando áreas borrosas en las imágenes. Además, con la ayuda del software *ImageJ*, se ha determinado el tamaño de partícula primaria de los hollines PU, SRM, DS9 y DS17 (24-40 nm), encontrándose dentro del intervalo encontrado por otros autores.

Con la técnica XRD se ha obtenido que el hollín que presenta un mayor grado de cristalinidad (sin ser cristalino) es el PU, seguido de los hollines SRM y DS9 y, finalmente, el DS17, al obtener un difractograma típico de materiales carbonosos amorfos. De manera más general, al no haber podido apreciar ningún pico bien definido de algún compuesto cristalino en ninguno de los difractogramas, la estructura de estos materiales es bastante desordenada. Esto se ha corroborado con la espectroscopia Raman, obteniendo para todos los hollines una relación I_D/I_G más elevada que para otros materiales carbonosos (como los producidos en nuestro laboratorio mediante la pirólisis de hidrocarburos).

A través de la técnica ICP-MS se han puesto de manifiesto la gran variedad de elementos presentes en las muestras PU, SRM y DS9 que, aunque se encuentren en cantidades muy bajas, puede resultar de vital importancia en el comportamiento que muestran en presencia de gases reactivos como el oxígeno, NO o vapor de agua. Entre estos elementos se encuentran, principalmente, el calcio, el hierro, el potasio, el aluminio, el magnesio, el cobre, el fósforo y el sodio.

Mediante el análisis termogravimétrico se ha comprobado que los hollines PU, DS6 y DS9 presentan unos termogramas similares entre ellos, mientras que los hollines SRM, DS14, DS17 y DS19 muestran unos termogramas más variados, con una mayor desorción de moléculas adsorbidas en la superficie, aunque, en cierta medida, similares entre ellos. Es importante señalar que el hollín comercial, PU, así como los hollines de banco de motor, DS6 y DS9, muestran unos termogramas similares a los encontrados en bibliografía, diferentes a los hollines de kilometraje.

Gracias a la técnica de GC-MS, se ha podido observar la gran variedad de hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAH, presentes en todas las muestras. Sin embargo, debido a la contaminación de dichas muestras por cadenas alifáticas, no se han llegado a cuantificar. Con la espectroscopia UV-visible, se ha comprobado que los PAH presentes en la superficie de los hollines son variados, si bien su cantidad no es muy elevada, así como que la mayor parte de los PAH presentes contienen entre 2 y 4 anillos aromáticos. Estos resultados han sido confirmados con la espectroscopia de fluorescencia.

Capítulo 5

Interacción de Printex-U y *Standard* *Reference Material* *1650b* con O₂

5.1 Influencia de la concentración de oxígeno

5.2 Influencia de la temperatura de oxidación

5.3 Ecuaciones cinéticas

5.3.1 Determinación de los parámetros cinéticos

5.3.1.1 Cálculo del orden de reacción

5.3.1.2 Cálculo de la energía de activación

5. INTERACCIÓN DE PRINTEX-U Y STANDARD REFERENCE MATERIAL CON O₂

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de interacción de Printex-U (PU) y de *Standard Reference Material* 1650b (SRM) con oxígeno a distintas temperaturas. El procedimiento experimental seguido, así como las condiciones en las que se ha realizado este estudio, se recogen en el Apartado 3.2.2 (Tablas 3.11 y 3.16).

El desarrollo de un modelo simple para la reacción heterogénea C-O₂, que describa de forma satisfactoria el proceso, no es sencillo debido a la complejidad de los mecanismos de reacción involucrados (Hurt y Calo, 2001). En la reacción pueden participar diferentes tipos de sitios activos de carbono (tales como átomos de carbono libres, átomos de carbono en los bordes de los planos con diferentes configuraciones y otros átomos distintos al carbono), pudiendo tener reactividades muy variadas en cada uno de los sitios (Leistner y cols., 2011). Así, por ejemplo, los sitios del plano basal se suelen considerar que son menos reactivos (Zhu y cols., 2003). Los sitios activos interactúan con los gases reactantes para producir diferentes tipos de complejos superficiales, los cuales pueden, más tarde, interactuar uno con otro y con las moléculas en fase gas para, finalmente, producir los dos productos mayoritarios, CO y CO₂ (Radovic, 2009). Por lo tanto, durante la interacción de hollín con oxígeno, el carbono aparece en los productos de reacción, principalmente, en forma de CO y CO₂. Las concentraciones de estos dos compuestos dependen, además de las propiedades del sólido carbonoso, de la concentración de gas reactante en la corriente de alimentación y de la temperatura de reacción. Para los hollines considerados, PU y SRM, se va a analizar la influencia de estas variables de operación (Secciones 5.1 y 5.2). Además, se determinarán los parámetros cinéticos del proceso hollín-O₂ en las condiciones estudiadas (Sección 5.3).

La masa inicial de carbono en el reactor podría estimarse a partir de la cantidad de hollín introducida en el reactor (aproximadamente 10 mg), considerando su contenido en carbono (obtenido mediante su análisis elemental). No obstante, hay que tener en cuenta la pérdida de carbono que se produce durante el calentamiento del hollín en atmósfera inerte hasta la temperatura de reacción, como prueban las concentraciones de CO y CO₂ que se obtienen en dicho calentamiento y durante el tiempo de temperatura constante

antes de comenzar la reacción (Figura 5.1), así como las pequeñas pérdidas de material que se producen al depositar la muestra en el interior del reactor. Por ello, dado que cada experimento no comienza exactamente con la misma masa de carbono, se ha considerado más apropiado comparar los resultados obtenidos en función de la masa de carbono remanente en cada momento, W_C , en vez de utilizar el tiempo de reacción. De esta manera, para analizar la influencia de la concentración inicial de O_2 o de la temperatura, se van a mostrar las concentraciones de CO y CO_2 en función de la masa de carbono remanente en el reactor obtenido durante la oxidación de cada uno de los hollines considerados y calculado a partir de las concentraciones experimentales de CO y CO_2 únicamente después de haber introducido los gases reactantes.

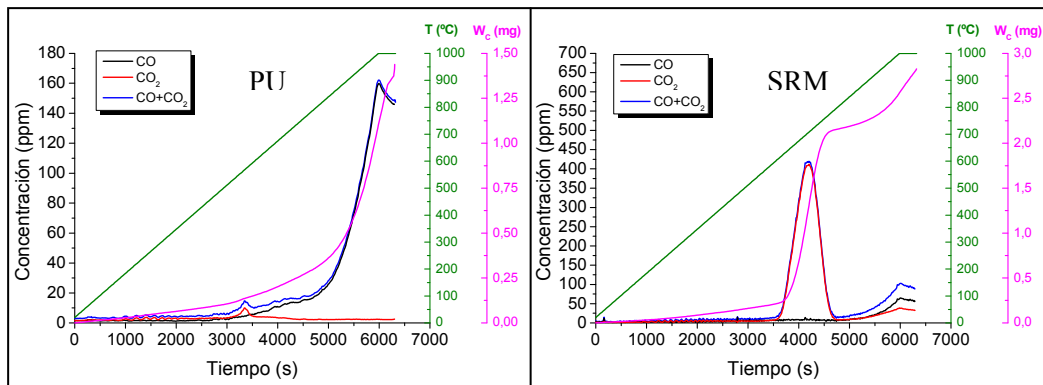


Figura 5.1. Devolatilización de los hollines Printex-U y SRM ocurrida durante el calentamiento en atmósfera inerte hasta la temperatura de reacción de 1000 °C y durante el tiempo que se mantiene a dicha temperatura antes del comienzo de la reacción.

La masa de carbono en el reactor a un tiempo t (W_C) se ha calculado a partir de la variación con el tiempo de las concentraciones de CO y CO_2 (en ppm) de los gases de salida (C_{CO} y C_{CO_2} , respectivamente). De esta forma, la cantidad de carbono presente inicialmente en el reactor (en mg), W_{C_0} , viene dada por la siguiente Ecuación 5.1:

$$W_{C_0} = M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \int_0^{\infty} (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde M_C es la masa atómica del carbono (gramos de carbono por mol de carbono), las unidades de la integral son $ppm \cdot s$, o moles de carbono entre 10^6 moles de gas total por el tiempo en segundos, y F_T es el flujo de gas salida en moles de gas total por segundo, según se expresa en la Ecuación 5.2:

$$F_T = \frac{Q \cdot P}{R_g \cdot T} \quad \text{Ec. 5.2}$$

siendo Q el caudal de gas a la entrada del reactor (m^3/s), P la presión del reactor (Pa), R_g la constante universal de los gases ($Pa \cdot m^3/mol \cdot K$) y T la temperatura del reactor (K). Por

lo tanto, la cantidad de carbono en el reactor (en mg) para un tiempo dado, W_C , se determina a partir de la Ecuación 5.3:

$$W_C = W_{C_0} - M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \int_0^t (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad \text{Ec. 5.3}$$

Los compuestos adsorbidos y grupos funcionales pueden ser eliminados durante el calentamiento de las muestras en forma de CO y CO₂. La eliminación de estos compuestos hace aumentar el área superficial específica del hollín disponible para la interacción del mismo con un gas reactante, tal y como se ha detallado en la Sección 4.2. Además, según De la Puente y cols. (2000), la eliminación de especies oxigenadas, durante el calentamiento de las muestras en atmósfera inerte hasta el comienzo de la oxidación, deja sitios activos disponibles para la posterior adsorción de oxígeno, por lo que esta desorción, que puede ser diferente para cada tipo de hollín, puede determinar la reactividad del material con el gas reactante.

5.1 Influencia de la concentración de oxígeno

Para estudiar la influencia de la concentración inicial de oxígeno, se fija una temperatura de oxidación de 1000 °C, y se realizan diferentes experimentos variando la concentración de O₂ en la corriente gaseosa de entrada al reactor (con un caudal total de 1000 mLN/min), en un intervalo de concentraciones de oxígeno de 200 a 1500 ppm (Tabla 5.1).

Tabla 5.1 Concentraciones de O₂ en la corriente de alimentación de los diferentes experimentos de oxidación de PU y SRM realizados a 1000 °C.

Influencia de la [O ₂] T = 1000 °C para PU y SRM	Concentración de O ₂ (ppm)
	200
	350
	500
	750
	1000
1500	

En la Figura 5.2 se muestra la evolución de las concentraciones de CO, CO₂ y CO+CO₂, así como los valores de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor (W_C) obtenido durante la oxidación del PU y del SRM en el intervalo de concentraciones de oxígeno estudiado. Para ambos materiales, se puede observar un aumento en las concentraciones de CO y CO₂ al incrementar la concentración

de oxígeno en la corriente de entrada al reactor. Asimismo, se observa una tendencia general de disminución en la relación CO/CO₂ al aumentar dicha concentración de oxígeno. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Phillips y cols. (1969) y Skokova y Radovic (1997).

En la Apartado 2.3.1 se ha comentado que la oxidación de los sólidos carbonosos ocurre por la formación de complejos superficiales oxigenados carbono-oxígeno en sitios reactivos de carbono libre (C_f), Reacción 2.16 (Skokova y Radovic, 1997). Algunos de los complejos superficiales, C(O), se descomponen inmediatamente para formar CO y CO₂ (Reacción 2.17 y 2.11):



Al aumentar la concentración de oxígeno en el gas de entrada al reactor, aumenta la superficie cubierta por complejos oxigenados, por lo que se incrementa la formación de CO y CO₂. Según Radovic (2009), la movilidad del oxígeno por el plano basal es de gran importancia en la formación de CO₂, ya que el oxígeno se adsorbe primero en los carbonos de los bordes, luego se propaga por el plano basal por difusión superficial y, finalmente, el CO₂ se desorbe a través de los carbonos de los bordes. Son diversos los autores que afirman que los sitios situados en los bordes de los planos son mucho más activos que los que se encuentran dentro del plano (Zhu y cols., 2003; Song y cols., 2006), estando en ellos favorecida la formación de CO (Skokova y Radovic, 1995). Sin embargo, la adsorción de oxígeno y su desorción como CO₂ está más favorecida cuando los bordes están saturados de oxígeno (Radovic, 2009). Por lo tanto, al aumentar la superficie cubierta con complejos oxigenados, se favorece la reacción entre complejos adyacentes que conduce a la formación de más CO₂. De esta manera, la relación CO/CO₂ disminuye cuando aumenta la cobertura superficial con intermediarios reactivos, C(O) (Skokova y Radovic, 1997).

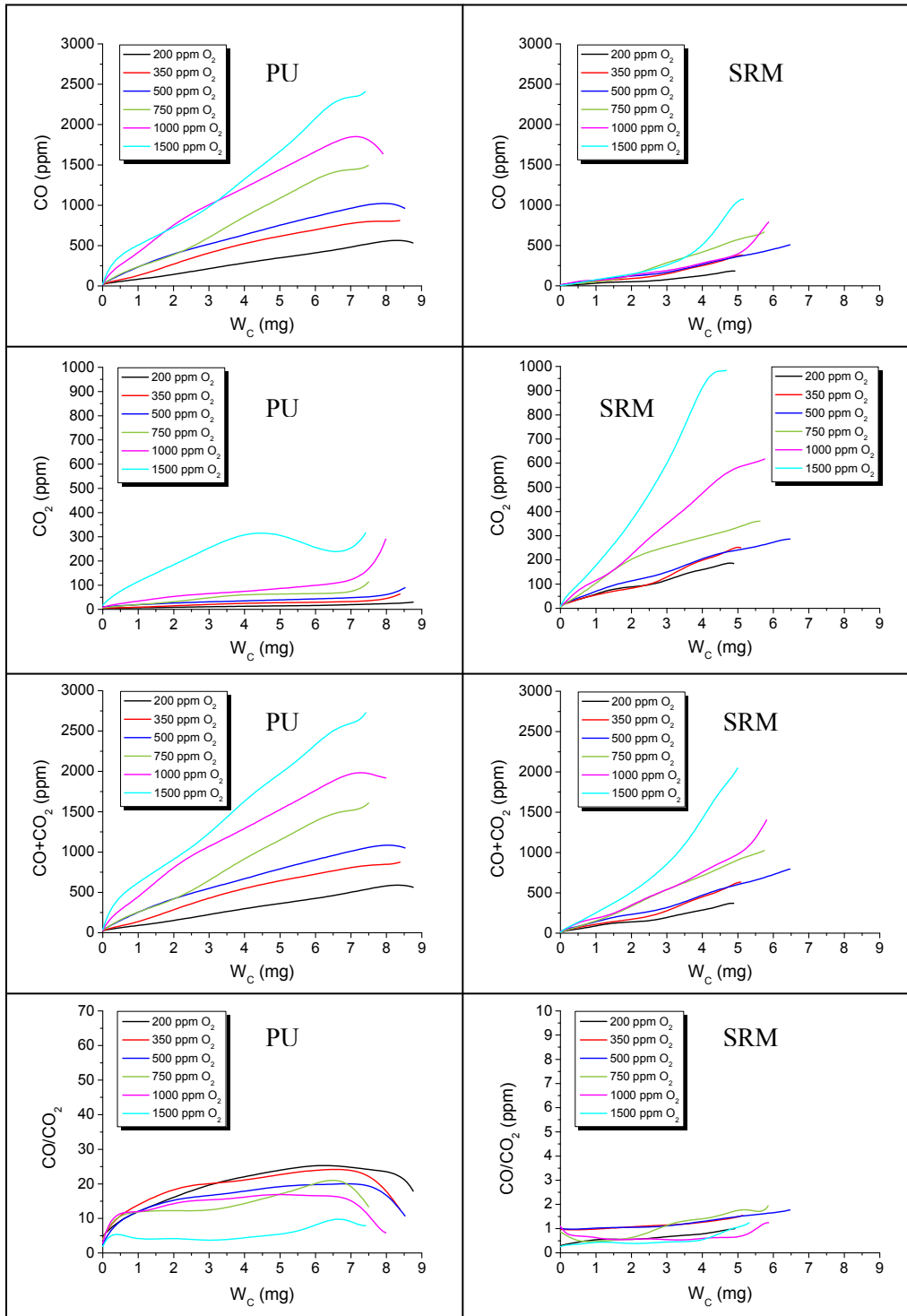


Figura 5.2. Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ y de la relación CO/CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para PU y SRM. Sistema hollín-O₂, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de O₂ (experimentos Tabla 5.1).

Más concretamente, en la oxidación del PU, se puede apreciar en la Figura 5.2 que conforme aumenta la concentración de O₂ a la entrada, la generación de CO está mucho más favorecida que la formación de CO₂ (según refleja la relación CO/CO₂). Sin embargo, para una concentración de 1500 ppm de O₂, la formación de CO₂ está mucho más favorecida. Respecto al hollín SRM, puede observarse en la Figura 5.2 que la

producción de CO y CO₂ está mucho más equilibrada (relación CO/CO₂ próxima a 1 e inferior).

Estos resultados son coherentes con los hallados en bibliografía ya que, como se ha comentado anteriormente, al incrementar la concentración de oxígeno a la entrada del reactor, aumenta la superficie cubierta con complejos oxigenados lo que favorece la formación de CO₂ (Skokova y Radovic, 1995). Además, según He y cols. (2011), al aumentar la concentración de oxígeno la variación en la relación CO/CO₂ comienza a ser apreciable únicamente a elevadas temperaturas (a partir de ~700 °C).

La Figura 5.3 permite comparar el comportamiento de los dos hollines estudiados para una misma concentración de oxígeno. Según se puede observar, para todas las concentraciones de oxígeno de entrada al reactor, la concentración de CO es siempre mayor en el caso del PU en comparación con el SRM, mientras que la generación de CO₂ siempre está más favorecida para el SRM. De esta manera, para el PU, la concentración de CO respecto a la de CO₂ siempre es mayor. Sin embargo, para el SRM, la formación de CO suele ser más elevada para las concentraciones más bajas de O₂, mientras que se genera más CO₂ a concentraciones más elevadas de O₂. Respecto a la suma CO+CO₂, ésta suele ser siempre mayor en el caso del material comercial PU para una misma masa de carbono remanente en el reactor.

Como se ha comentado, el PU genera más CO que CO₂, mientras que la formación de estos dos gases está más igualada en el SRM (véase los valores de la relación CO/CO₂ para ambos materiales en la Figura 5.2). Una parte del oxígeno presente durante la formación de PU y SRM en la cámara de combustión quedó adsorbido en el hollín, formando diferentes complejos oxigenados. La mayoría de estos complejos son los que se desorben durante el proceso de calentamiento en atmósfera inerte en forma de CO y/o CO₂ generando sitios activos disponibles para la quimisorción. De la Puente y cols. (2000) establecieron que las concentraciones de CO y CO₂ obtenidas a la salida del reactor, durante el calentamiento de las muestras en atmósfera inerte hasta el comienzo de la oxidación (Figura 5.1), pueden relacionarse con el tipo de complejos oxigenados formados posteriormente durante la oxidación (hollín-O₂) y desorbidos en forma de CO y/o CO₂. De hecho, De la Puente y cols. (2000), relacionaron sus resultados con los obtenidos en otro estudio (Carrasco-Marín y cols., 1996), en el que se indica que existe un efecto “memoria” en los carbonos activados desgasificados en atmósfera inerte. Según Carrasco-Marín y cols. (1996), estos mismos materiales desgasificados tendieron, por exposición al aire ambiente, a restaurar la situación de los complejos oxigenados originales (los existentes antes de la desgasificación). Esto podría justificar por qué el PU

genera más CO y el SRM tiende a formar más CO₂, ya que durante el calentamiento el PU desprende esencialmente CO, mientras que el SRM genera principalmente CO₂ (Figura 5.1).

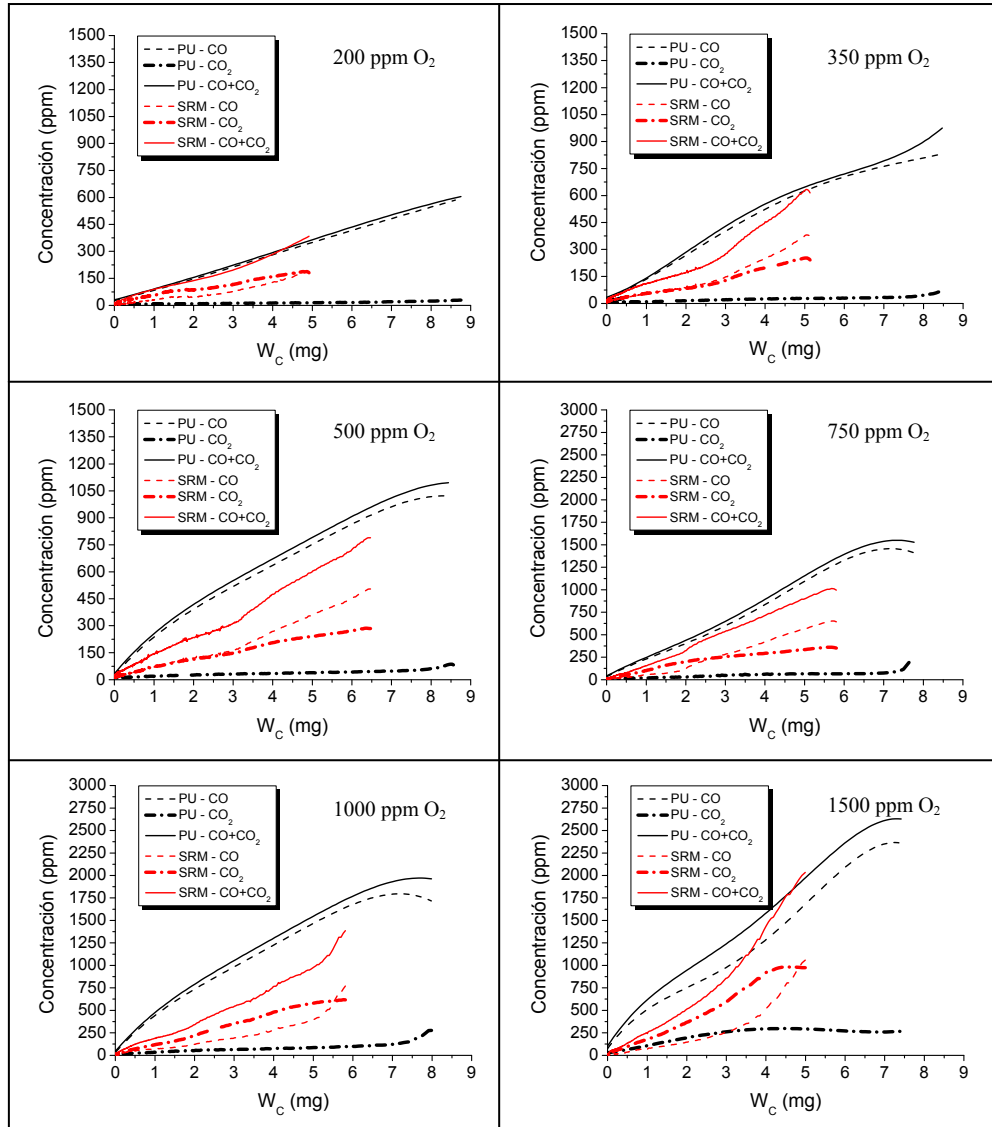


Figura 5.3. Comparación de la evolución de las concentraciones de CO, CO₂ y CO+CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para PU y SRM. Sistema hollín-O₂, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de O₂ (experimentos Tabla 5.1).

La nanoestructura de las partículas de hollín, así como su tamaño, morfología, composición elemental, grupos adsorbidos presentes, etc., condicionan la manera en que interaccionan con el oxígeno (u otro gas reactante), es decir, determinan su reactividad. Son muchos los estudios que relacionan alguno o varios de estos parámetros con la reactividad del hollín (Chu y Schmidt, 1992; Skokova y Radovic, 1995; Clague y cols., 1999; Chen y Tang, 2001; Vander Wal y Tomasek, 2003; Setiabudi y cols., 2004; Song y cols., 2006; Happonen y cols., 2010; Leistner y cols., 2011; Yehliu y cols., 2012; Raj y

cols., 2013), pero en realidad todos los factores actúan conjuntamente, por lo que resulta muy difícil separar su influencia e intentar explicar cuál de ellos es el más significativo.

5.2. Influencia de la temperatura de oxidación

Para analizar la influencia de la temperatura de oxidación, se fija una concentración de oxígeno en la corriente de entrada al reactor de aproximadamente 500 ppm, y se realizan experimentos a diferentes temperaturas, en el intervalo de 900-1100 °C (Tabla. 5.2).

Tabla 5.2. Temperaturas de operación de los diferentes experimentos de oxidación de PU y SRM realizados con 500 ppm de O₂.

	Temperatura (°C)
Influencia de la T [O ₂] = 500 ppm para PU y SRM	900
	950
	1000
	1050
	1100

En la Figura 5.4 se muestra la evolución de las concentraciones de CO, CO₂ y CO+CO₂, así como los valores de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor, obtenido durante la oxidación de los hollines considerados en el intervalo de temperaturas estudiado. Los resultados que se presentan en la Figura 5.4 muestran, principalmente, un incremento en la concentración de CO y CO₂ al aumentar la temperatura para ambos materiales (se puede observar de manera más general en la representación de CO+CO₂).

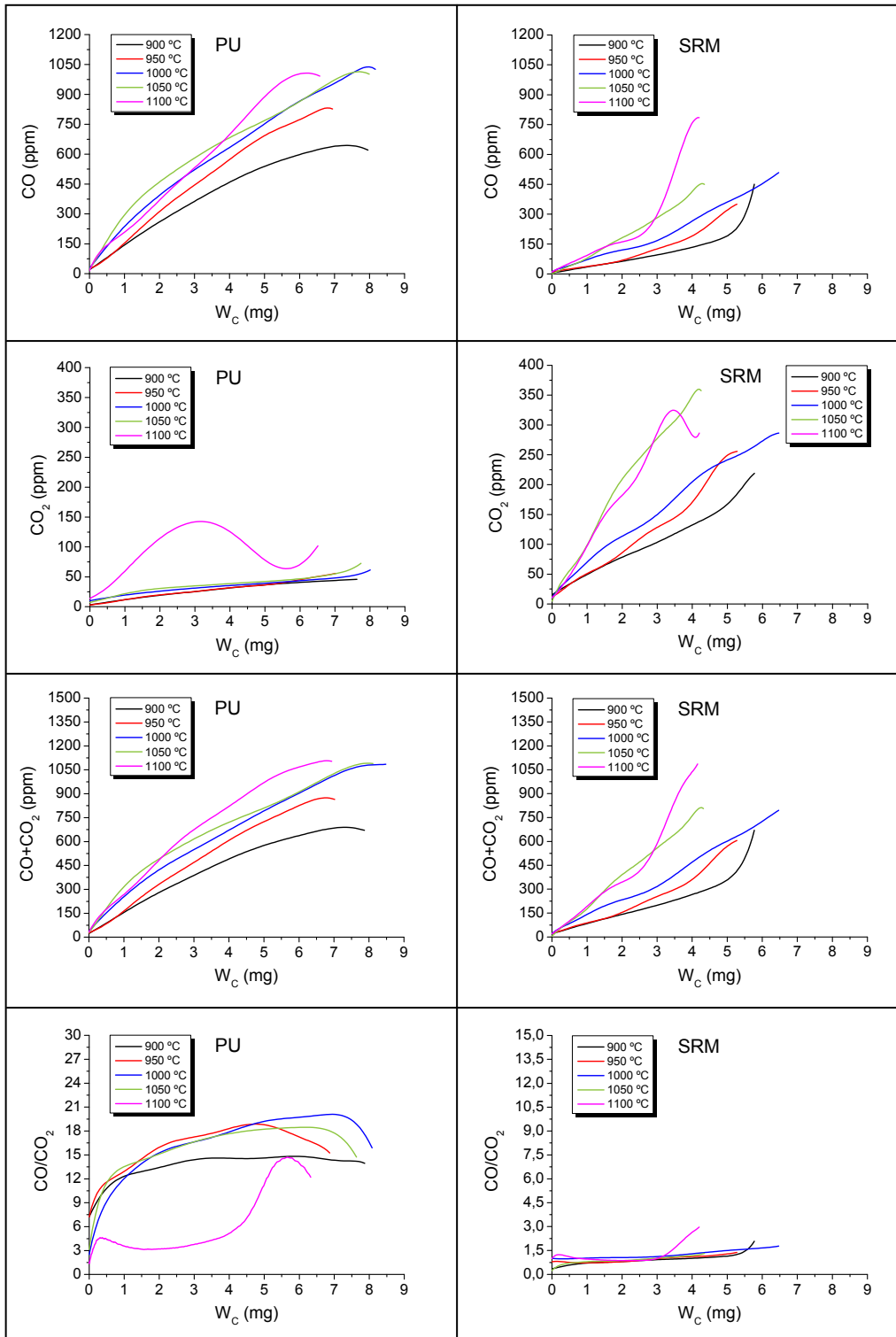


Figura 5.4. Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ y de la relación CO/CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para PU y SRM. Sistema hollín-O₂, [O₂] = 500 ppm y diferentes temperaturas (experimentos Tabla 5.2).

En el caso del PU, el CO es claramente el producto mayoritario y su concentración va aumentando con la temperatura, mientras que la concentración de CO₂ no se ve tan influenciada al modificar este parámetro. Únicamente, a la temperatura de 1100 °C, se observa un acusado aumento en la concentración de CO₂. Por ello, la tendencia de la

relación CO/CO₂ parece aumentar con la temperatura hasta que a 1100 °C esta relación disminuye. He y cols. (2011) observaron en sus experimentos con *char* de carbón que, a elevadas temperaturas, el CO resultaba ser el componente mayoritario y aumentaba con la temperatura. El incremento de la relación CO/CO₂ con la temperatura ha sido observado por diferentes autores. Du y cols. (1991) describieron este comportamiento para la oxidación de hollín de llama de etileno, Ahlström y Odenbrand (1989) y Neeft y cols. (1997) observaron esta tendencia en la oxidación de hollín de diésel, mientras que Phillips y cols. (1970) y Mendiara y cols. (2007a) lo apreciaron para negros de humo.

Para el SRM, se puede apreciar en la Figura 5.4 que la concentración CO+CO₂ aumenta con la temperatura. Además, se observa de nuevo que las concentraciones de CO y CO₂ están muy igualadas. De hecho, los valores de la relación CO/CO₂ se encuentran, principalmente, entre 0,5 y 1,5, por lo que en algunos casos, la producción de CO₂ es mayor que la de CO. Esta relación aumenta hasta 1000 °C, disminuyendo luego con el incremento de temperatura.

A elevadas temperaturas puede ocurrir que el CO se oxide a CO₂, Reacción 5.1 (He y cols., 2011). Esto podría explicar el incremento en la concentración de CO₂ con un máximo observado a 1100 °C para ambos materiales (Figura 5.4).



En el caso del PU, este máximo de CO₂ es más evidente ya que el producto principal de su oxidación es el CO. Esta reacción no influye en la metodología empleada para el cálculo de la masa de carbono remanente en el reactor, ya que se calcula a partir de la suma de CO y CO₂.

La Figura 5.5 permite comparar el comportamiento del hollín comercial PU y del material estándar SRM en el intervalo de temperaturas estudiado. Para una misma temperatura de oxidación se observa que la concentración de CO es mayor para el PU, aunque esta diferencia disminuye conforme aumenta la temperatura de oxidación. Respecto a la formación de CO₂, se observa que es mayor para el SRM en el intervalo de temperaturas estudiado respecto al PU, aumentando esta desigualdad conforme aumenta la temperatura hasta 1050 °C. A 1100 °C, la diferencia de concentración del CO₂ en los gases de salida del reactor disminuye, ya que a esta temperatura la formación de CO₂ con el PU se ve favorecida.

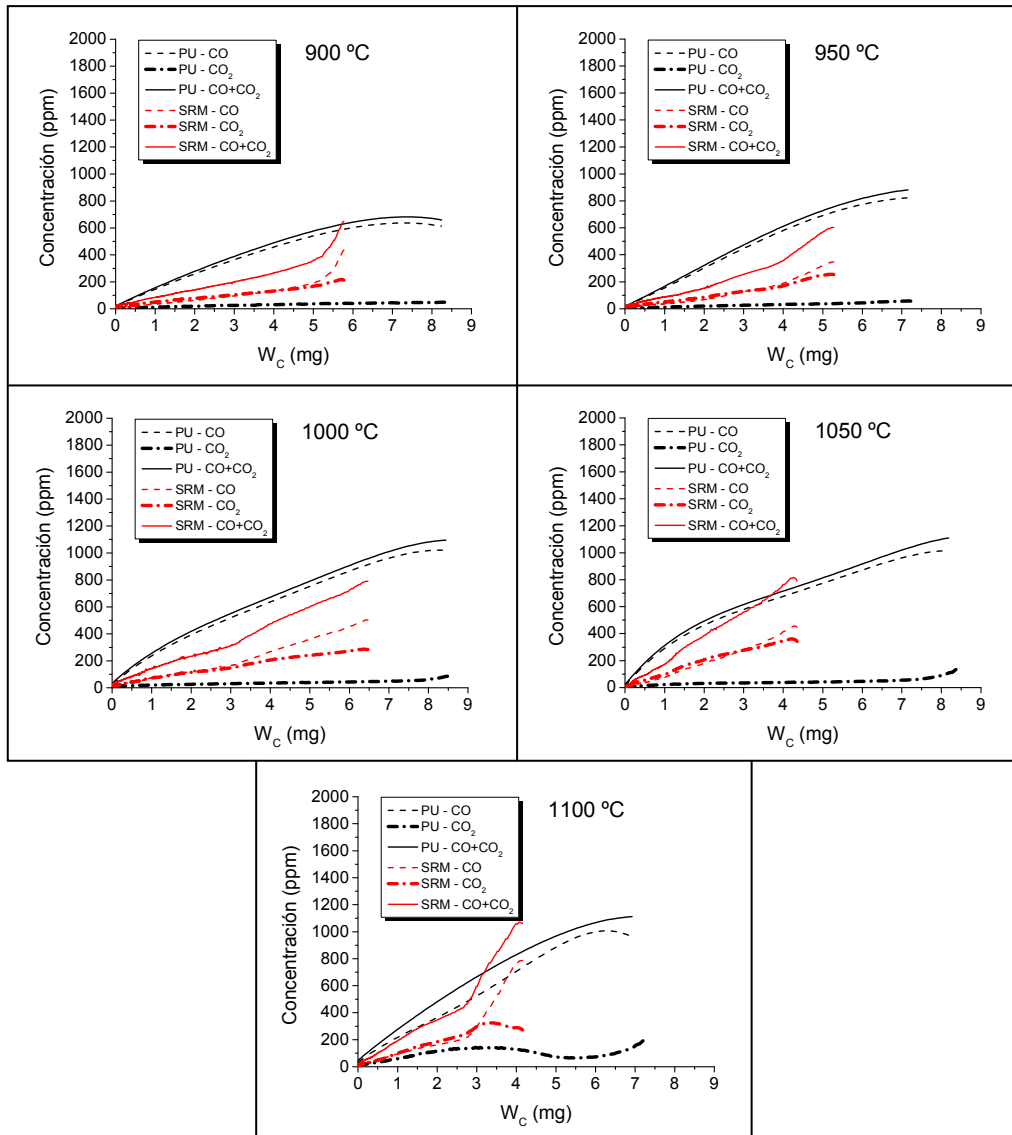


Figura 5.5. Comparación de la evolución de las concentraciones de CO, CO₂ y CO+CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para PU y SRM. Sistema hollín-O₂, [O₂] = 500 ppm y diferentes temperaturas (experimentos Tabla 5.2).

5.3. Ecuaciones cinéticas

En este apartado se van a analizar las ecuaciones cinéticas empleadas en este trabajo para la determinación del orden de reacción y energía de activación de la oxidación del PU y del SRM en el intervalo de condiciones de operación estudiado. Además, se va a explicar el procedimiento seguido para la obtención de los valores de dichos parámetros cinéticos mediante la aplicación de las ecuaciones cinéticas correspondientes a diferentes modelos de reacción.

La primera condición que ha de cumplir un modelo para una reacción sólido-gas es que describa lo más exactamente posible el comportamiento real de la partícula durante la reacción. Además, interesa que sus características sean tales que pueda aplicarse sin excesiva complicación matemática, ya que resulta poco útil un modelo con unas ecuaciones que describan bien la realidad pero que, como sucede con frecuencia, sean tan complicadas que resulten inaplicables. Por lo tanto, se debe elegir una solución de compromiso entre la complejidad matemática y la representación realista del proceso (Levenspiel, 1999).

Las reacciones heterogéneas que involucran a los sólidos porosos y a un gas reactante, generalmente, engloban los siguientes pasos intermedios (Szekely y cols., 1976; Levenspiel, 1999):

- Etapa 1. Difusión del gas reactante a través de la capa límite de la corriente de gas, hasta alcanzar la superficie externa de la partícula.
- Etapa 2. Penetración y difusión del gas reactante a través de los poros de la partícula sólida.
- Etapa 3. Reacción química del gas reactante con el sólido en la superficie del mismo, incluyendo la adsorción del gas y la desorción de los productos.
- Etapa 4. Difusión de los productos gaseosos a través de los poros del sólido hacia la superficie exterior.
- Etapa 5. Difusión del gas producto desde la superficie externa del sólido hasta el cuerpo principal del fluido.

En las reacciones sólido-gas no tienen porqué existir todas las etapas. Por ejemplo, en el caso de que no se formaran productos gaseosos, las etapas 4 y 5 no contribuirían a la resistencia a la reacción. Otra cuestión a tener en cuenta es que las resistencias de las distintas etapas suelen variar en gran medida entre sí, por lo que puede considerarse que la etapa controlante será aquella que presente la mayor resistencia. Además, la reacción podría conllevar cambios estructurales, lo que podría modificar la velocidad de reacción global (Levenspiel, 1999).

La Figura 5.6 muestra los regímenes de reacción establecidos para sólidos porosos (Szekely y cols., 1976).

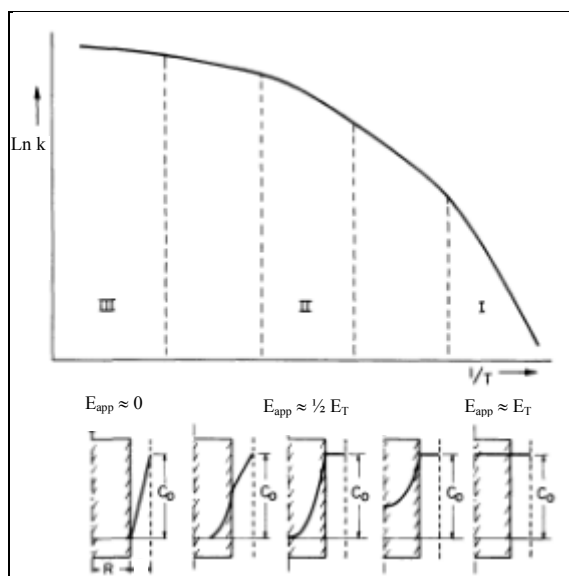


Figura 5.6. Regímenes de reacción para un sólido poroso. E_{app} : energía de activación aparente; E_T : energía de activación intrínseca; R : radio de la partícula (Szekely y cols., 1976).

Cuando una molécula de gas reactante al entrar al poro tiene una elevada probabilidad de difundir profundamente dentro del sólido antes de reaccionar finalmente con la superficie del poro se dice que se encuentra en una región denominada *Régimen I*, donde la concentración de los gases reactantes es esencialmente uniforme a través del sólido poroso e igual a la del cuerpo principal del fluido. La velocidad global está controlada por la reacción química intrínseca. La energía de activación para la reacción global tiene el mismo valor que la intrínseca. Todos los parámetros cinéticos son valores intrínsecos para la reacción. Como la concentración es uniforme en todo el sistema, la reacción tiene lugar uniformemente por todo el sólido.

Al aumentar la temperatura, la probabilidad de que una molécula de gas reactante penetre profundamente en el sólido antes de que reaccione es pequeña. La mayor parte de la reacción ocurre en una zona cercana a la superficie externa del sólido. La difusión dentro de los poros limita la velocidad global de la reacción, pero no la controla, ya que ambas, tanto la reacción química como la difusión, ejercen una influencia sobre el progreso de la reacción, a lo que se le denomina *Régimen II*. Los valores de los parámetros en este régimen, tales como la energía de activación y el orden de reacción, no corresponden con los valores intrínsecos, y se denominan “aparentes”.

Si se incrementa más la temperatura, las moléculas del gas reactante reaccionarán con el sólido tan pronto como hayan cruzado la capa límite que envuelve al sólido. En estas condiciones, la concentración del gas reactante en la superficie externa del sólido es cercana a cero y el progreso de la reacción está controlado por la transferencia de materia externa. Dado que el transporte de materia incrementa ligeramente con la temperatura, la

energía de activación aparente es pequeña. En este régimen, denominado *Régimen III*, la reacción tiene lugar en la superficie externa, mientras que el interior del sólido permanece íntegro hasta que se expone al gas reactante (Szekely y cols., 1976; Levenspiel, 1999).

Podría ocurrir una transición gradual al incrementar la temperatura del sólido de un régimen al siguiente, aunque la naturaleza de estas transiciones e intervalos de temperatura dependen de parámetros como la difusividad del gas en el poro, el tamaño del sólido y la energía de activación para la reacción (Szekely y cols., 1976). Asimismo, como es conocido, las etapas químicas suelen ser mucho más sensibles a la temperatura que las etapas físicas (Levenspiel, 1999).

Según De la Puente y cols. (2000), si al representar la conversión de carbono, X_C (que se relaciona con la masa de carbono, según la Ecuación 5.4), de los experimentos realizados a distintas temperaturas frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$ (siendo $t_{0,5}$ el tiempo necesario para alcanzar una conversión del 50 %), los datos obtenidos son similares a pesar de la variación de temperatura, quedaría demostrado que la reacción tiene lugar bajo control de la reacción química.

$$X_C = \frac{W_{C_0} - W_C}{W_{C_0}} \quad \text{Ec. 5.4}$$

En la Figura 5.7 se ha representado la evolución de la conversión de carbono de los dos materiales carbonosos frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$ para varias temperaturas.

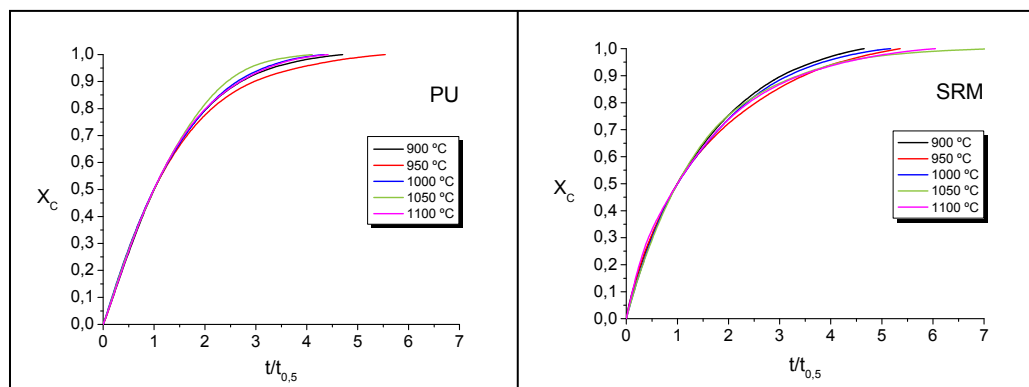


Figura 5.7. Evolución de la conversión de carbono del PU y SRM frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$ para diferentes temperaturas (experimentos Tabla 6.2).

Como puede observarse en la Figura 5.7, los resultados obtenidos para las diferentes temperaturas apenas varían con la temperatura, por lo que la reacción tendría lugar bajo control de la reacción química (*Régimen I*). En estas condiciones, la difusión del gas reactante en el interior de las partículas es rápida en comparación con la reacción química superficial, por lo que la concentración del gas reactante será la misma en todos los

puntos del sólido e igual a la concentración de éste en la corriente de gas. En este caso, los parámetros cinéticos son intrínsecos.

Según los resultados mostrados en la Sección 4.2, el PU y el SRM, tras el calentamiento hasta 1000 °C, disponen de una superficie específica de 170,52 y 273,71 m²/g, respectivamente. De acuerdo con Sing (2008), aquellos materiales con áreas superficiales específicas inferiores a 100 m²/g pueden considerarse sólidos no porosos. Por lo tanto, como estos hollines superan dicho valor, se comenzará utilizando las ecuaciones cinéticas correspondientes a modelos de reacción para sólidos porosos.

Una de las ecuaciones cinéticas más utilizadas para el tratamiento de los datos, en condiciones de control cinético es la correspondiente al **Modelo Homogéneo**, que supone que el sólido se convierte de manera uniforme en toda la partícula (Wen, 1968; Mahajan y cols., 1979). Para reacciones heterogéneas sólido-gas poroso, en *Régimen I*, se suele definir la velocidad de reacción observada, $-r_{c,w}$, en términos de unidades de masa del sólido reactante (Wen, 1968; Mahajan y cols., 1979; Li y cols., 1998), Ecuación 5.5:

$$-r_{c,w} = -\frac{1}{W_c} \frac{dW_c}{dt} \quad \text{Ec. 5.5}$$

donde, t es el tiempo de reacción del carbono y W_c es la masa de carbono remanente en el reactor a un tiempo t . Dado que la conversión de carbono, X_c , se relaciona con la masa de carbono según se muestra en la Ecuación 5.4, la Ecuación 5.5 se puede expresar de la siguiente manera:

$$-r_{c,w} = -\frac{1}{W_c} \frac{dW_c}{dt} = \frac{1}{(1-X_c)} \frac{dX_c}{dt} \quad \text{Ec. 5.6}$$

Si controla la reacción química, la velocidad de reacción también se formula en función del gas reactante que, en este caso, sería el oxígeno. En estado estacionario y sin cambios de volumen (Li y cols., 1998), la velocidad de reacción se expresa según se muestra en la Ecuación 5.7 que, generalmente, supone una dependencia de orden n con respecto al gas reactante (Levenspiel, 1999):

$$-r_{O_2} = kC_{O_2}^n \quad \text{Ec. 5.7}$$

donde C_{O_2} es la concentración de oxígeno y k es la constante cinética. Las velocidades $-r_{O_2}$ y $-r_{c,w}$ se pueden relacionar a través de los coeficientes estequiométricos de la ecuación de reacción general.

La reacción estequiométrica considerada para describir el proceso global de oxidación es la siguiente (Mendiara y cols., 2007b):



siendo b , c y d coeficientes estequiométricos. Los coeficientes c y d se pueden expresar en función de b (Guerrero y cols., 2008b):



El coeficiente b se puede obtener a partir de la Ecuación 5.8 (Van der Lans y cols., 2000; Mendiara y cols., 2007b; Guerrero y cols., 2008b):

$$b = \frac{\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} + 1}{0,5 \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} + 1} \quad \text{Ec. 5.8}$$

donde $[\text{CO}]$ y $[\text{CO}_2]$ son, respectivamente, las concentraciones de CO y CO₂. Por lo tanto, las velocidades $-r_{\text{O}_2}$ y $-r_{\text{C,W}}$ se pueden relacionar del siguiente modo:

$$\frac{-r_{\text{C,W}}}{b} = -r_{\text{O}_2} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Para una temperatura dada, la velocidad de reacción ($-r_{\text{C,W}}$) es función de la concentración del gas reactante (Walker Jr y cols., 1991; Li y cols., 1998; Guerrero y cols., 2008b). Por lo tanto, para el sistema hollín-O₂ en las condiciones estudiadas, empleando la relación de la Ecuación 5.9 y la definición de X_C (Ecuación 5.4), la velocidad de reacción $-r_{\text{C,W}}$ (Ecuación 5.6) puede ser expresada mediante la Ecuación 5.10:

$$-r_{\text{C,W}} = -\frac{1}{W_c} \frac{dW_c}{dt} = \frac{1}{(1-X_c)} \frac{dX_c}{dt} = bkC_{\text{O}_2}^n \quad \text{Ec. 5.10}$$

Puede ocurrir que la velocidad de reacción sea función de los sitios activos disponibles, C_C (Li y cols., 1998; Guerrero y cols., 2011), teniendo en cuenta la fracción de sitios superficiales ocupados. La determinación de la concentración de sitios activos en la superficie del sólido carbonoso es compleja, por lo que es necesario utilizar aproximaciones para su cuantificación. En reacciones heterogéneas carbono-gas, la estructura de la superficie y de los poros puede cambiar con la conversión de carbono (Li

y cols., 1998), por lo que C_C también debiera poder expresarse en función de la conversión de carbono (Li y cols., 1999).

Si se cumple que la concentración de sitios activos disponibles es función de la conversión de carbono, la velocidad de reacción $-r_{C,W}$, para una temperatura y concentración de O₂ determinadas, debe cambiar con la conversión de carbono. Para comprobar si se cumple esta hipótesis en las condiciones de operación estudiadas, se representa, para ambos materiales, la velocidad de reacción en función de la conversión de carbono (Figura 5.8). Los resultados obtenidos muestran que, para una temperatura y concentración de O₂ determinadas, la velocidad de reacción no varía con la conversión de carbono, lo que indica que la concentración de sitios activos, C_C , no cambia con la conversión de carbono. De este modo, no es necesaria la introducción de esta variable en la ecuación de velocidad.

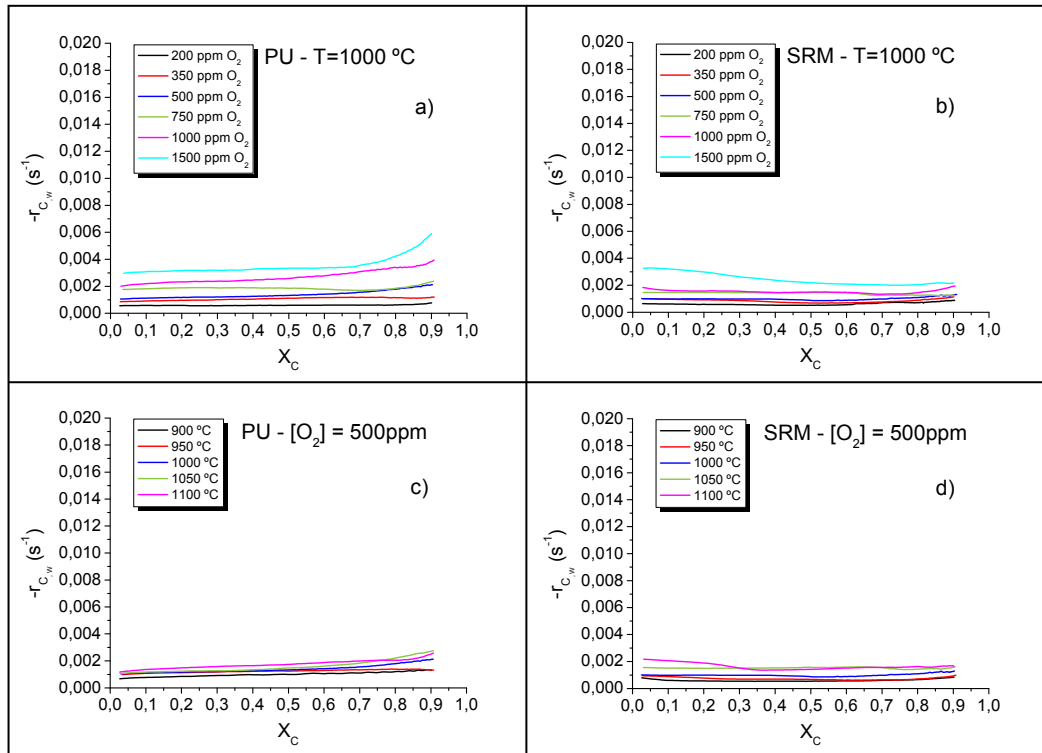


Figura 5.8. Velocidad de reacción ($-r_{C,W}$) en función de la conversión de carbono. Sistema hollín-O₂: a y b) T = 1000 °C y diferentes concentraciones de O₂, c y d) [O₂] = 500 ppm y diferentes temperaturas.

Por lo tanto, se va a proceder al cálculo de los parámetros cinéticos, orden de reacción y energía de activación, del proceso hollín-O₂ con los dos tipos de hollín estudiados a partir de la aplicación de la Ecuación 5.10.

Por otro lado, según Sing (2008), los sólidos con una superficie específica menor que 100 m²/g pueden considerarse como materiales no porosos. Los hollines utilizados en este

trabajo, a pesar de disponer de una superficie específica mayor de 100 m²/g a 1000 °C, no disponen de una porosidad tan elevada como otros sólidos carbonosos encontrados en bibliografía (Illán-Gómez y cols., 1993; Li y cols., 1999; Guerrero y cols., 2008a; Pahalagedara y cols., 2012), en las que las superficies específicas pueden alcanzar valores de hasta 500-1000 m²/g (incluso mayores). Además, el PU y el SRM, sin el tratamiento térmico a 1000 °C, no sobrepasan el valor de 100 m²/g (Tabla 4.3). Esto puede indicar que los hollines con los que se está tratando se encuentren en la frontera entre materiales porosos y no porosos. Por otra parte, He y cols. (2011) indican que para partículas muy pequeñas (~ 43 nm), del tamaño de partícula similar al que se está empleando en este estudio, la resistencia a la difusión del gas en estas partículas tan pequeñas es muy elevada, y el efecto de los poros y las posibles reacciones secundarias (Reacciones 5.1 y 5.4) dentro de los mismos pueden ser despreciadas. Asimismo, dependiendo de la estructura de los poros, la difusión del gas puede verse incluso más desfavorecida, Figura 2.14, según se ha comentado en la Sección 2.2.



Por lo tanto, si el efecto de difusión dentro de los poros puede ser despreciado, los hollines podrían considerarse como materiales carbonosos no porosos. Por este motivo, se ha considerado conveniente determinar los parámetros cinéticos del proceso hollín-O₂ mediante las ecuaciones cinéticas correspondientes a un modelo de reacción para sólidos no porosos.

Dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) se han utilizado de forma satisfactoria en diversos estudios las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo de Reacción de Núcleo Decreciente (Wen, 1968; Szekely y cols., 1976; Levenspiel, 1999) con disminución del tamaño de partícula y control de la reacción química, con los hollines formados a partir de la pirólisis de hidrocarburos en las instalaciones de dicho grupo y otros materiales carbonosos (Mendiara y cols., 2007b; Ruiz y cols., 2007; Esarte y cols., 2012; Fernandes y cols., 2013). El *Modelo de Núcleo Decreciente* considera que la reacción se produce principalmente en la superficie exterior de la partícula (Levenspiel, 1999).

Cuando no se forma ceniza, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción y, finalmente, desaparece. Al considerar a los sólidos poco porosos sin formación de cenizas, el modelo solamente considera las siguientes etapas:

- Etapa 1. Difusión del gas reactante a través de la capa límite de la corriente de gas, hasta alcanzar la superficie externa de la partícula.
- Etapa 2. Reacción química del gas reactante con el sólido en la superficie del mismo, incluyendo la adsorción del gas y la desorción de los productos.
- Etapa 3. Difusión del gas producto desde la superficie externa del sólido hasta el cuerpo principal del fluido.

Este modelo se centra en las partículas sólidas individuales, proponiendo la reacción en la superficie exterior de cada una y un desplazamiento de esta zona de reacción hacia el interior a medida que transcurre la reacción. Por este motivo, la velocidad de consumo del sólido viene definida por unidad de superficie externa disponible en la partícula. La ecuación cinética de la que parte el Modelo de Núcleo Decreciente es la siguiente (Levenspiel, 1999):

$$-r_{C,S} = -\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_C}{dt} \quad \text{Ec. 5.11}$$

siendo $-r_{C,S}$ la velocidad de consumo de carbono en el sólido por unidad de superficie externa, S_{ext} la superficie externa de la partícula en cada momento y N_C el número de moles de carbono en el sólido. Teniendo en cuenta que la reacción global considerada para describir el proceso global de oxidación es la siguiente:



y considerando la Ecuación 5.9, la Ecuación 5.11 se puede escribir como:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_C}{dt} = -\frac{1}{4\pi R_t^2} \cdot \frac{dN_C}{dt} = -\frac{b}{4\pi R_t^2} \cdot \frac{dN_{O_2}}{dt} \quad \text{Ec. 5.12}$$

donde R_t es el radio decreciente de la partícula según va reaccionando con el tiempo t , b el coeficiente estequiométrico de reacción global Reacción 5.3 y N_{O_2} el número de moles del gas reactante (oxígeno en este caso). En esta Ecuación 5.12, se ha considerado que las partículas son esféricas, que es la forma empleada más común en los estudios encontrados. Las partículas reales, si presentan una forma distinta, se les suele tratar como esferas equivalentes, por simplicidad en cuanto a parámetros matemáticos se refiere. En el caso de este estudio, según se ha podido comprobar con las imágenes TEM obtenidas (Capítulo 4), permite determinar que las partículas son, principalmente, esféricas.

En el estudio de los materiales PU y SRM, el progreso de la reacción no se ve afectado por la presencia de ninguna capa de ceniza (ya que para ambos materiales, su contenido en cenizas no es significativo) y considerando el control de la reacción química como etapa controlante, la velocidad de reacción es proporcional a la superficie disponible (Levenspiel, 1999). Por lo tanto, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie para la estequiometría de la Reacción 5.3 es:

$$-r_{c,s} = -\frac{1}{4\pi R_t^2} \cdot \frac{dN_c}{dt} = -\frac{b}{4\pi R_t^2} \cdot \frac{dN_{O_2}}{dt} = bk_s C_{O_2}^n \quad \text{Ec. 5.13}$$

donde k_s es la constante cinética para la reacción superficial, C_{O_2} es la concentración del gas reactante y n es el orden de reacción respecto al oxígeno. Escribiendo N_c en función del radio decreciente del núcleo, dado por la ecuación Ecuación 5.14, se obtiene la ecuación Ecuación 5.15:

$$-dN_c = \rho_c \cdot dV = -\rho_c \cdot d\left(\frac{4}{3} \pi \cdot R_t^3\right) = -\rho_c \cdot 4\pi \cdot R_t^2 \cdot dR_t \quad \text{Ec. 5.14}$$

$$-r_{c,s} = -\frac{1}{4\pi \cdot R_t^2} \rho_c \cdot 4\pi \cdot R_t^2 \frac{dR_t}{dt} = -\rho_c \frac{dR_t}{dt} = bk_s C_{O_2}^n \quad \text{Ec. 5.15}$$

donde ρ_c es la densidad molar de carbono en el sólido. Integrando la Ecuación 5.15 y despejando t , se obtiene la Ecuación 5.16, siendo R_0 el radio inicial de la partícula:

$$t = \frac{\rho_c}{bk_s C_{O_2}^n} (R_0 - R_t) \quad \text{Ec. 5.16}$$

Por lo tanto, el tiempo necesario para la conversión completa de carbono, τ , se obtiene cuando la partícula ha reaccionado por completo, es decir cuando $R_t = 0$:

$$\tau = \frac{\rho_c R_0}{bk_s C_{O_2}^n} \quad \text{Ec. 5.17}$$

La determinación del parámetro τ es muy útil ya que puede emplearse como indicativo de la reactividad de los materiales con los diferentes gases reactantes. Cuanto menor sea su valor, menos tiempo tarda en alcanzar la conversión total, por lo que su reactividad será mayor.

En el caso de que la partícula no fuera esférica, R_0 se sustituiría en la Ecuación 5.17 por $R_0/3$ para partículas planas (en forma de disco), ó $2/3 R_0$ para partículas con forma de cilindro (Szekely y cols., 1976). Dado que la partícula va disminuyendo de tamaño y no presenta una cantidad de cenizas significativa, la densidad molar ρ_c permanece constante.

Por lo tanto, la Ecuación 5.4 se puede expresar en función del volumen de la partícula para un tiempo t (V_t) y del volumen inicial de la misma (V_0), obteniendo:

$$V_t = V_0(1 - X_c) \quad \text{Ec. 5.18}$$

Relacionando las Ecuaciones 5.16 y 5.17, y teniendo en cuenta la Ecuación 5.18 se obtiene que,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{R_t}{R_0} = 1 - (1 - X_c)^{1/3} \quad \text{Ec. 5.19}$$

Asimismo, si se considera,

$$S_{ext} = 4\pi R_t^2 \quad \text{Ec. 5.20}$$

Siendo que V es el volumen de la partícula esférica en función de R_t , se tiene que,

$$R_t^3 = \frac{3V}{4\pi} = \frac{3V N_c}{4\pi N_c} = \frac{3}{4\pi} \frac{N_c}{N_c/V} = \frac{3}{4\pi} \frac{N_c}{\rho_c} = \frac{3}{4\pi} \frac{W_c/M_c}{\rho_c} = \frac{3W_c}{4\pi\rho_c M_c} \quad \text{Ec. 5.21}$$

que, despejando:

$$R_t = \left(\frac{3W_c}{4\pi\rho_c M_c} \right)^{1/3} \quad \text{Ec. 5.22}$$

siendo que M_c es la masa molar del carbono. Por lo tanto, la Ecuación 5.12 puede expresarse en función de la masa de carbono remanente en el reactor durante el experimento según la Ecuación 5.23:

$$-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt} = Dbk_s C_{O_2}^n \quad \text{Ec. 5.23}$$

donde D representa una constante y es igual a $(4\pi M_c)^{1/3} \left(\frac{3}{\rho_c} \right)^{2/3}$.

De este modo, las ecuaciones características son las Ecuaciones 5.17, 5.19 y 5.23. Es necesario mencionar que Ecuación 5.19 debe ser aplicada en el intervalo de masa de carbono en el que la expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ de la Ecuación 5.23 sea constante.

Como se puede observar, la forma de las Ecuaciones 5.17 y 5.19, es matemáticamente similar a la obtenida a partir del modelo macroscópico de tipo I en condiciones de *Régimen II*, aunque involucrando parámetros cinéticos aparentes (Szekely y cols., 1976;

Guerrero y cols., 2008b). Por este motivo, es usual encontrar en la bibliografía la utilización de las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente para el estudio de la oxidación de materiales carbonosos o su interacción con otros gases reactantes, aún tratándose de sólidos porosos (Schmal y cols., 1982; Kwon y cols., 1988; Sørensen y cols., 1996; Lee y cols., 1998; Yu y cols., 2002).

5.3.1. Determinación de los parámetros cinéticos

A continuación, a partir de los resultados de los experimentos de oxidación realizados en diferentes condiciones de operación (Tablas 5.1 y 5.2), se van a determinar los parámetros cinéticos (orden de reacción y energía de activación) de los hollines PU y SRM según las ecuaciones cinéticas que se acaban de mostrar.

5.3.1.1 Cálculo del orden de reacción

A partir de los experimentos realizados para una misma temperatura de oxidación (1000 °C) y diferentes concentraciones iniciales de oxígeno (Tabla 5.1), se va a proceder al cálculo del orden de reacción del sistema hollín-O₂ con las muestras PU y SRM aplicando las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo (Ecuación 5.7) y al Modelo de Núcleo Decreciente con disminución del tamaño de partícula y control de la reacción química, MND de aquí en adelante (Ecuaciones 5.17 y 5.19).

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MODELO HOMOGÉNEO

Partiendo de la Ecuación 5.10:

$$-r_{c,w} = -\frac{1}{W_c} \frac{dW_c}{dt} = bkC_{O_2}^n \quad \text{Ec. 5.10}$$

y tomando logaritmos neperianos, se llega a la Ecuación 5.24:

$$\ln\left(\frac{-r_{c,w}}{b}\right) = \ln(k) + n \cdot \ln(C_{O_2}) \quad \text{Ec. 5.24}$$

En la Figura 5.9 se muestra la representación gráfica de $\ln(-r_{c,w}/b)$ vs. $\ln C_{O_2}$, de cuya pendiente se determina el valor del orden de reacción. Los valores empleados de

($-r_{C,W}$) para cada concentración de O₂ han sido un promedio de los obtenidos para conversiones entre $X_C = 0.15-0.70$ (Figura 5.8). El valor del coeficiente estequiométrico b (Reacción 5.3) se ha calculado mediante la Ecuación 5.8, siendo asimismo un valor promedio para cada experimento. Los valores de b se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores del coeficiente estequiométrico b obtenidos en los experimentos de oxidación de los hollines PU y SRM, realizados a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de O₂ en la corriente de alimentación.

	[O ₂] (ppm)	b
PU	200	1,88
	350	1,89
	500	1,88
	750	1,85
	1000	1,87
	1500	1,69
SRM	200	1,31
	350	1,34
	500	1,35
	750	1,16
	1000	1,25
	1500	1,27

El orden de reacción se obtiene a partir de la pendiente de la representación de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{O_2}$, Figura 5.9. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4.

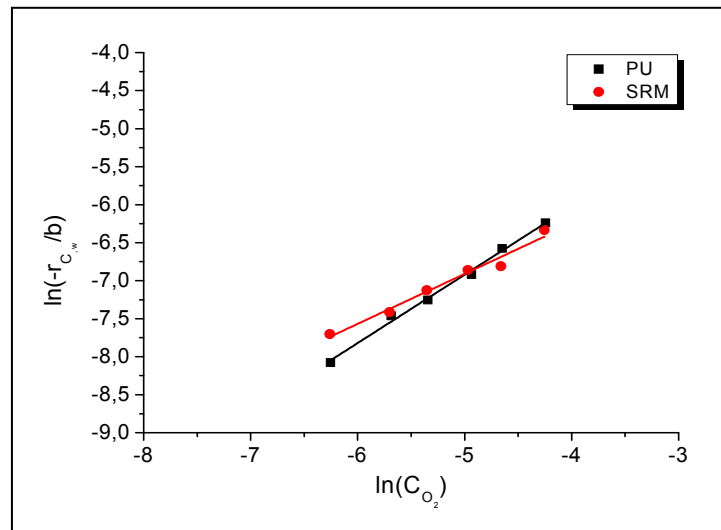


Figura 5.9. Representación gráfica de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{O_2}$. Sistema hollín-O₂, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de O₂. ($-r_{C,W}$) en s⁻¹ y C_{O₂} en mol/m³.

Tabla 5.4. Valores del orden de reacción para el sistema hollín-O₂ obtenidos a partir de la representación gráfica de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{O_2}$, según ecuación del Modelo Homogéneo.

	n	$k_{1000\text{ °C}}$ ($m^3 \cdot mol^{-n} \cdot s^{-1}$)	R ²
PU	0,90	0,0887	0,9947
SRM	0,66	0,0268	0,9775

Adicionalmente, se ha determinado el valor de la constante k a la temperatura de 1000 °C para ambos materiales a partir de la Figura 5.9, y se muestra en la Tabla 5.4. Teniendo $-r_{C,W}$ unidades de s^{-1} y C_{O_2} de mol/m^3 , las unidades de k han de ser $m^3 \cdot mol^{-n} \cdot s^{-1}$, según la Ecuación 5.10.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MND

El primer paso para calcular el orden de reacción respecto al oxígeno es determinar el tiempo de conversión completa (τ), para cada uno de los experimentos realizados con diferentes concentraciones de oxígeno y a una misma temperatura de oxidación (1000 °C). Para ello, se debe comprobar que la expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ se mantiene constante y, posteriormente, aplicar la Ecuación 5.19 en el intervalo que dicha expresión es constante. Este intervalo se muestra para ambos materiales en la Figura 5.10.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_c)^{1/3} \tag{Ec. 5.19}$$

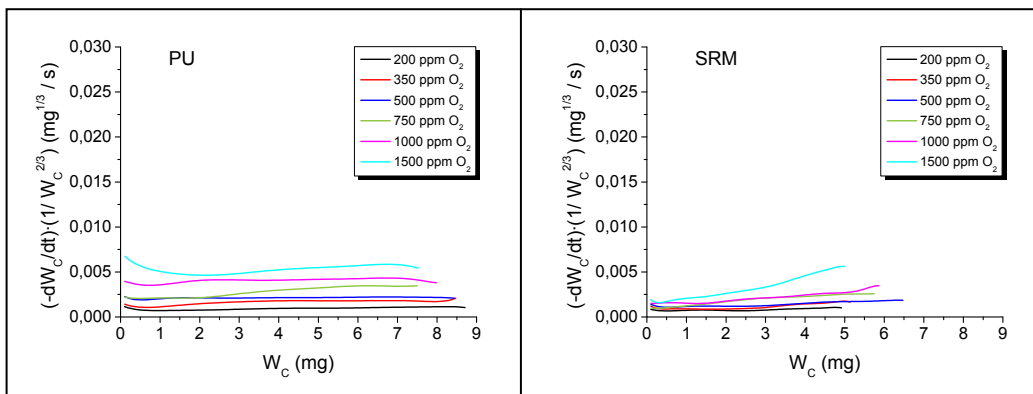


Figura 5.10. Expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-O₂, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de O₂.

El intervalo en el que la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ es constante, corresponde a una

conversión de carbono, X_C , aproximadamente entre 0,02-0,95 para el PU, y entre 0-0,99 para el SRM. Una vez fijado este intervalo, se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo t (Figura 5.11) y se ajustan los datos obtenidos a una recta. A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ .

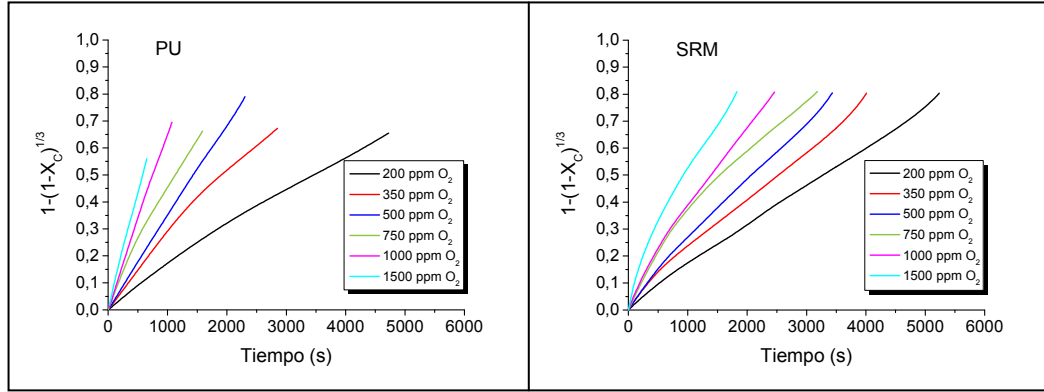


Figura 5.11. Aplicación de la Ecuación 5.19 (MND) para la obtención de τ para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-O₂, T = 1000 °C y distintas concentraciones de O₂.

En la Tabla 5.5 y en la Figura 5.12 se muestran los valores obtenidos de τ para PU y SRM. Se observa, para ambos materiales que, al aumentar la concentración inicial de oxígeno, el valor de τ disminuye.

Tabla 5.5. Valores de τ obtenidos en los experimentos de oxidación de los hollines PU y SRM, realizados a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de O₂ en la corriente de alimentación.

	[O ₂] (ppm)	τ (s)	R ²
PU	200	7407	0,9946
	350	4219	0,9893
	500	2941	0,9996
	750	2433	0,9911
	1000	1529	0,9989
	1500	1183	0,9986
SRM	200	6897	0,9993
	350	5495	0,9975
	500	4545	0,9975
	750	4310	0,9764
	1000	3236	0,9943
	1500	2532	0,9820

Para una misma concentración de gas reactante (Figura 5.12), el valor de τ es menor para la oxidación de PU, a excepción de la concentración más baja de 200 ppm de O₂. Esto indica que, en general, el hollín PU es más reactivo frente al oxígeno que el hollín SRM.

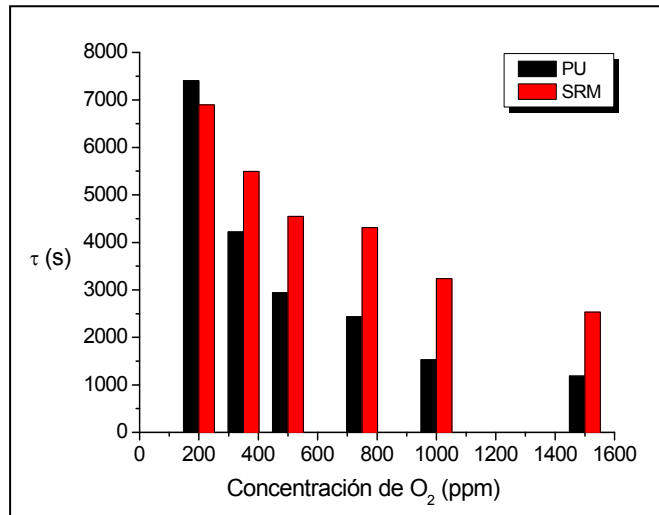


Figura 5.12. Representación gráfica de los valores de τ obtenidos en los experimentos de oxidación de los hollines PU y SRM, realizados a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de O₂ en la corriente de alimentación.

Una vez calculados los valores de τ , el siguiente paso a seguir es calcular los valores del coeficiente estequiométrico b . Estos valores, ya se han determinado y mostrado en la Tabla 5.3.

A partir de los valores de τ (Tabla 5.5), coeficiente estequiométrico b (Tabla 5.3) y de la concentración de O₂ a la entrada (en mol/m³), se determinan los valores del orden de reacción n y la constante $\frac{k_s}{\rho_c R_0}$ (en m³ⁿ·mol⁻ⁿ·s⁻¹ según la Ecuación 5.17), para la oxidación de los dos hollines considerados mediante el ajuste lineal de la Ecuación 5.17 tomando logaritmos neperianos, quedando la Ecuación 5.25:

$$\tau = \frac{\rho_c R_0}{b k_s C_{O_2}^n} \quad \text{Ec. 5.17}$$

$$\ln\left(\frac{1}{\tau b}\right) = \ln\left(\frac{k_s}{\rho_c R_0}\right) + n \cdot \ln C_{O_2} \quad \text{Ec. 5.25}$$

El orden de reacción se obtiene a partir de la pendiente de la representación de $\ln(1/\tau b)$ vs. $\ln C_{O_2}$, Figura 5.13. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6.

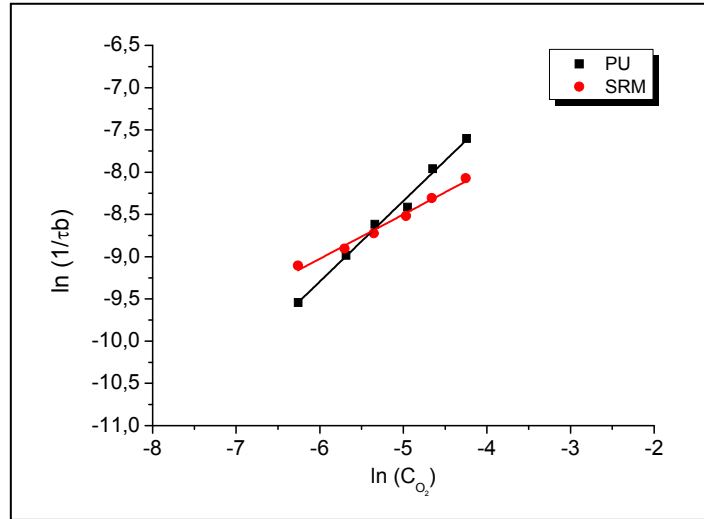


Figura 5.13. Representación gráfica de $\ln(1/\tau b)$ vs. $\ln C_{O_2}$. Sistema hollín-O₂, 1000 °C y diferentes concentraciones de O₂. τ en s y C_{O_2} en mol/m³.

Tabla 5.6. Órdenes de reacción para la reacción con oxígeno de los hollines PU y SRM, según ecuaciones del MND.

	n	$k_s(1000\text{ }^\circ\text{C})/\rho_c R_0$ (m ³ⁿ ·mol ⁻ⁿ ·s ⁻¹)	R ²
PU	0,96	0,0283	0,9919
SRM	0,52	0,0028	0,9882

Al igual que ocurre con los valores obtenidos mediante la aplicación de la ecuación del Modelo Homogéneo (Tabla 5.4), el valor del orden de reacción respecto al oxígeno del hollín comercial PU (muy cercano a la unidad) es superior al del hollín estándar SRM, lo que sugiere una mayor dependencia del primero (PU) a la variación de la concentración de oxígeno. Esto concuerda con los valores calculados de τ , representados en la Figura 5.12. En esta figura puede observarse que al variar la concentración de oxígeno a la entrada de la corriente, los valores de τ del PU (τ_{PU}) varían mucho más que los tiempos de conversión completa de carbono del SRM (τ_{SRM}). Además, el hecho conjunto de que el orden de reacción del PU sea mayor que el del SRM y que la constante $\frac{k_s}{\rho_c R_0}$ del PU sea 10 veces mayor que para el SRM, conlleva a que los valores de τ_{PU} , en general, sean menores que los de τ_{SRM} (Ecuación 5.17).

Asimismo, los valores de orden de reacción respecto al oxígeno obtenidos aplicando las ecuaciones cinéticas correspondientes al MND (Tabla 5.6) son muy similares a los obtenidos con las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo (Tabla 5.4), lo que indica que cualquiera de estas ecuaciones puede describir el comportamiento de estos sólidos durante la oxidación de los dos materiales en las condiciones estudiadas. La ventaja de la utilización de las ecuaciones del MND radica en la posibilidad de calcular el

tiempo de conversión completa de carbono, τ , que como se ha comentado anteriormente es un parámetro indicativo de la reactividad de cada material para cada condición de operación.

5.3.1.2 Cálculo de la energía de activación

Los valores de energía de activación, E_a , para la oxidación de los hollines PU y SRM, se van a determinar a partir de la aplicación de la Ecuación de Arrhenius (Ecuación 5.26), siendo k_0 el factor pre-exponencial (con las mismas unidades que la constante cinética k), R_g la constante universal de los gases (en J/mol·K) y T la temperatura de operación (K):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \quad \text{Ec. 5.26}$$

Para la determinación del parámetro cinético E_a son necesarios los resultados de experimentos realizados a una concentración constante del gas reactante (500 ppm de O_2) y diferentes temperaturas de operación (900-1100 °C), Tabla 5.2.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MODELO HOMOGÉNEO

Si se introduce la Ecuación 5.26 en la Ecuación 5.10 se obtiene:

$$-r_{C_W} = bk_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) C_{O_2}^n \quad \text{Ec. 5.27}$$

Reorganizando y tomando logaritmos neperianos, se llega a la Ecuación 5.28:

$$\ln\left(\frac{-r_{C_W}}{b}\right) = \ln(k_0 C_{O_2}^n) - \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 5.28}$$

El valor del coeficiente estequiométrico b (Reacción 5.3) se ha calculado de nuevo mediante la Ecuación 5.8, siendo un valor promedio para cada temperatura, y se muestra en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Valores del coeficiente estequiométrico *b* obtenidos en los experimentos de oxidación de los hollines PU y SRM, realizados a diferentes temperaturas y con una concentración de 500 ppm de O₂ en la corriente de alimentación.

	T (°C)	b
PU	900	1,87
	950	1,88
	1000	1,87
	1050	1,88
	1100	1,69
SRM	900	1,27
	950	1,29
	1000	1,35
	1050	1,37
	1100	1,35

De la pendiente de la representación de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $1/T$, Figura 5.14, se obtiene el valor E_a/R_g . Siendo que R_g toma un valor de 8,341 J/mol·K, los valores de la energía de activación y el factor pre-exponencial para el sistema hollín-O₂ para los dos materiales considerados se muestran en la Tabla 5.8.

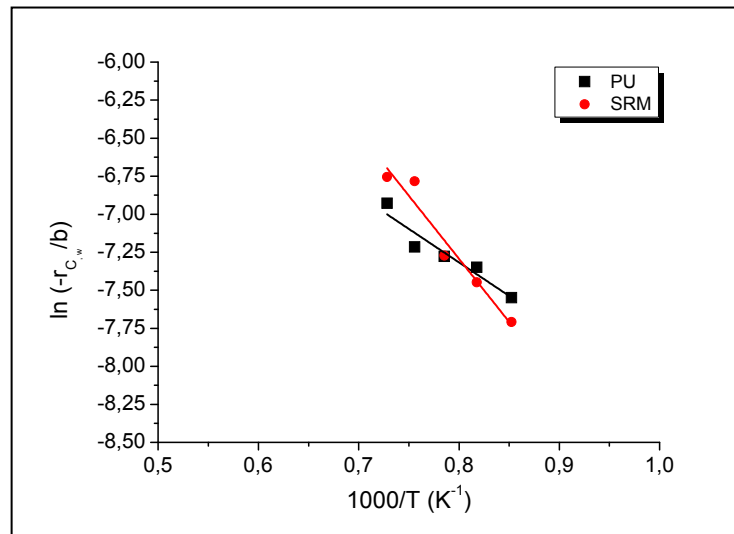


Figura 5.14. Representación de Arrhenius para el sistema hollín-O₂, a diferentes temperaturas de operación y con una concentración de 500 ppm de O₂

Tabla 5.9. Valores de la energía de activación para el sistema hollín-O₂ según ecuación del Modelo Homogéneo.

	E _a (kJ/mol)	k ₀ (m ³ⁿ ·mol ⁿ ·s ⁻¹)	R ²
PU	36,61	2,21	0,9184
SRM	68,97	17,63	0,9511

Los resultados de la Tabla 5.8 muestran que el valor de la energía de activación para la reacción hollín-O₂ es mayor para el SRM, lo que indica una mayor influencia de la temperatura sobre la oxidación de este hollín.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MND

Si se toma la ecuación de Arrhenius (Ecuación 5.26) y se divide cada término de la ecuación por $\rho_c \cdot R_0$, se obtiene la Ecuación 5.29:

$$\frac{k_s}{\rho_c R_0} = \frac{k_{s0}}{\rho_c R_0} \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \quad \text{Ec. 5.29}$$

Al tomar logaritmos neperianos de la Ecuación 5.29, queda la Ecuación 5.30:

$$\ln \frac{k_s}{\rho_c R_0} = \ln \frac{k_{s0}}{\rho_c R_0} - \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 5.30}$$

La energía de activación se puede determinar a partir de la pendiente de la Ecuación 5.30 si se representa $\ln(k_s/\rho_c R_0)$ frente a $1/T$. La expresión $\frac{k_s}{\rho_c R_0}$ se calcula a partir de

$\frac{1}{\tau b C_{O_2}^n}$, procedente de la Ecuación 5.31 (la cual se obtiene tras reordenar la Ecuación 5.17).

$$\frac{k_s}{\rho_c R_0} = \frac{1}{\tau b C_{O_2}^n} \quad \text{Ec. 5.31}$$

Por lo tanto, es necesario calcular los valores del tiempo de conversión completa de carbono, τ , para cada experimento. Al igual que en el caso del cálculo del orden de reacción, los valores de τ se determinan aplicando la Ecuación 5.19 correspondiente al intervalo de masa de carbono en el que la expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ de la Ecuación 5.23

permanece constante. En las Figuras 5.15 y 5.16 se muestra la expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ en

función de la masa de carbono remanente en el reactor y los resultados de la aplicación de la Ecuación 5.19, respectivamente, para obtener los tiempos de conversión completa de los experimentos realizados a diferentes temperaturas, con una concentración de O₂ de 500 ppm (Tabla 5.2).

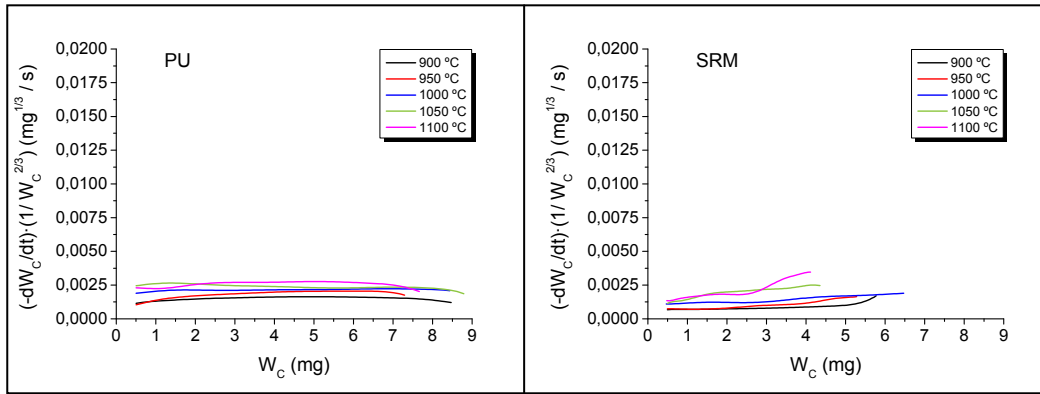


Figura 5.15. Expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-O₂, [O₂] = 500 ppm y diferentes temperaturas.

El intervalo de masa de carbono remanente escogido corresponde a conversiones de carbono, X_C , aproximadamente entre el 0,01-0,97 para el PU, y entre el 0,01-0,98 para el SRM. Una vez fijado este intervalo, se representa la Ecuación 5.19 $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo t (Figura 5.16) y se ajustan los datos obtenidos a una recta. A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ .

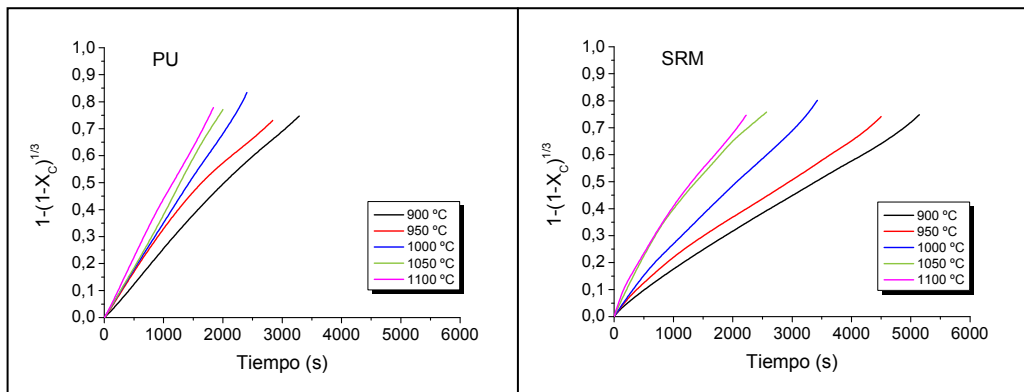


Figura 5.16. Aplicación de la Ecuación 5.19 para la obtención de τ para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-O₂, [O₂] = 500 ppm y distintas temperaturas.

Los valores de τ hallados para PU y SRM según las ecuaciones del MND se detallan en la Tabla 5.9 y se muestran gráficamente en la Figura 5.17.

Tabla 5.9. Valores de τ obtenidos en los experimentos de oxidación de los hollines PU y SRM, realizados a diferentes temperaturas y con una concentración de 500 ppm de O_2 en la corriente de alimentación.

	T (°C)	τ (s)	R ²
PU	900	4237	0,9965
	950	3448	0,9932
	1000	2941	0,9996
	1050	2506	0,9994
	1100	2381	0,9985
SRM	900	7353	0,9984
	950	6626	0,9952
	1000	4545	0,9976
	1050	3436	0,9816
	1100	3195	0,9910

Para ambos materiales se observa que al aumentar la temperatura de operación, disminuye el tiempo de conversión completa de carbono. Además, en todo el intervalo de temperaturas estudiado, los valores de τ son menores para el PU (Figura 5.17), lo que pone de manifiesto la mayor reactividad frente al oxígeno del sólido carbonoso comercial respecto al estándar. Además, se puede observar que conforme va aumentando la temperatura, la diferencia entre τ va disminuyendo.

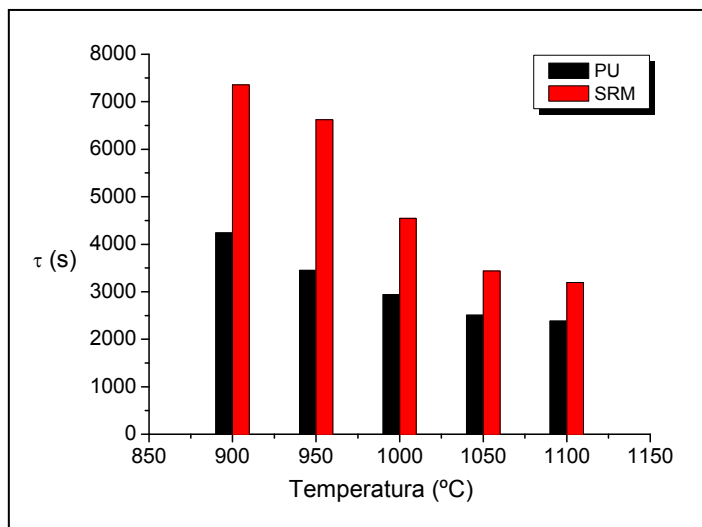


Figura 5.17. Representación gráfica de los valores de τ obtenidos en los experimentos de oxidación de los hollines PU y SRM, realizados a diferentes temperaturas y una concentración de 500 ppm de O_2 en la corriente de alimentación.

Ahora que ya se dispone de los valores de τ (Tabla 5.9), de los valores del coeficiente estequiométrico b (Tabla 5.7) y del orden de reacción (Tabla 5.6), se procede a determinar la energía de activación E_a y la constante $\frac{k_{s0}}{\rho_c R_0}$ (en $m^{3n} \cdot mol^{-n} \cdot s^{-1}$) del proceso de oxidación de los hollines PU y SRM mediante la representación gráfica de la Ecuación 5.30, Figura 5.18.

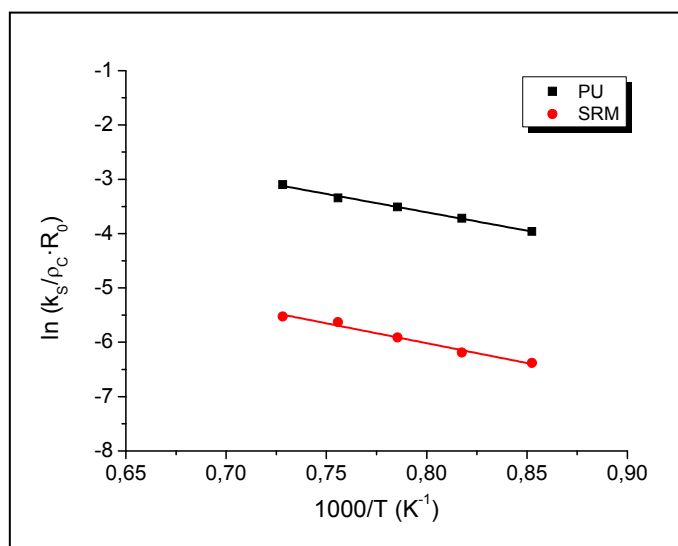


Figura 5.18. Representación de Arrhenius para el sistema hollín-O₂ a diferentes temperaturas de operación y con una concentración de 500 ppm de O₂.

Los valores de la energía de activación obtenidos a partir de las pendientes de la representación de Arrhenius (Figura 5.18) para la oxidación de los dos hollines estudiados, se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10 Valores de la energía de activación para el sistema hollín-O₂ según las ecuaciones del MND.

	E _a (kJ/mol)	$k_0/\rho_c R_0$ (m ³ⁿ ·mol ⁻ⁿ ·s ⁻¹)	R ²
PU	56,15	6,02	0,9956
SRM	60,84	0,85	0,9854

Los resultados de la Tabla 5.10 muestran que el valor de energía de activación del sistema hollín-O₂ para el material SRM es algo mayor que para el PU. Estos valores siguen la esta misma tendencia que los calculados a partir de las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo, Tabla 5.8, y concuerdan con los resultados mostrados en la Figura 5.17, donde se puede observar que los valores de τ_{SRM} varían más con el cambio de temperatura que los valores de τ_{PU} .

A modo de resumen, en la Tabla 5.11 se muestran los parámetros cinéticos determinados de acuerdo a las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo y al MND.

Tabla 5.11. Tabla resumen de los valores de los parámetros cinéticos, n y E_a , determinados para el sistema hollín-O₂ según las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo y al MND.

	n		E_a (kJ/mol)	
	Ecuaciones M. Homogéneo	Ecuaciones MND	Ecuaciones M. Homogéneo	Ecuaciones MND
PU	0,90 (0,9947)	0,96 (0,9919)	36,61 (0,9184)	56,15 (0,9956)
SRM	0,66 (0,9775)	0,52 (0,9882)	68,97 (0,9511)	60,84 (0,9854)

Como puede comprobarse, los valores de orden de reacción y de energía de activación no varían mucho al utilizar unas ecuaciones cinéticas u otras. El único valor que varía algo más es la E_a del PU. El comportamiento de ambos hollines durante su oxidación se ajusta satisfactoriamente a las ecuaciones correspondientes de los dos modelos, teniendo unos coeficientes de regresión bastante elevados, por lo que la utilización de unas ecuaciones u otras podría considerarse indiferente. Sin embargo, la utilización de las ecuaciones correspondiente al MND presenta la ventaja de poder determinar los tiempos de conversión completa de carbono para cada experimento, que puede considerarse como un parámetro indicativo de la reactividad de cada material para cada condición de operación. Además, los factores de regresión son algo más elevados cuando se utilizan las ecuaciones correspondientes al MND.

Para el PU, se han encontrado en bibliografía diferentes valores de órdenes de reacción respecto al oxígeno, la mayoría de ellos con un valor más o menos cercano a la unidad. Neef y cols. (1997) obtuvieron un orden de reacción entre 0,85-0,94 para concentraciones de O₂ entre el 5-15 % a 500 °C. Yezerets y cols. (2005) determinaron para 3-25 % de O₂, entre 400-450 °C, un orden de reacción de 0,72. Kalogirou y Samaras (2010) propusieron un orden de reacción de 1 para concentraciones de oxígeno entre 10-15 % y a una temperatura de 600 °C. Chong y cols. (2013) establecieron un orden de reacción de ~0,94 para diferentes concentraciones de oxígeno de 25-100 % de aire en helio a 550 °C.

Respecto al SRM, hasta la fecha, no se ha encontrado ningún estudio de la reactividad de este material ni de determinación de parámetros cinéticos con oxígeno u otros gases. Sin embargo, sí que hay diversos datos para hollines de diésel. En la Tabla 5.12 se muestran los órdenes de reacción respecto al oxígeno encontrados para los hollines de diésel. Como se puede observar en la Tabla 5.12, el orden de reacción del SRM se encuentra en el intervalo encontrado en bibliografía para hollines de diésel.

Tabla 5.12. Órdenes de reacción respecto al oxígeno (*n*) obtenidos en estudios de oxidación de hollines de diésel.

Referencia	Condiciones de operación		n
	[O ₂]	T (°C)	
(Otto y cols., 1981)	2,5-21 %	350	1 (suposición)
(Peterson, 1987)	2-21 %	417-467	0,5
(Ahlström y Odenbrand, 1989)	2-10 %	380-460	0,24-0,42
(Marcuccilli y cols., 1994)	10 %	600-730	1 (suposición)
(Gilot y cols., 1995)	10 %	600-800	1 (suposición)
(Neeft y cols., 1997)	5-15 %	500	0,76-0,80
(Yezerets y cols., 2005)	3-25 %	~400-550	0,61
(Darcy y cols., 2007)	5-20 %	500-560	0,9
(Kalogirou y cols., 2007)	21 %	300-650	0,7
(Song y cols., 2007)	21 %	500-700	1 (suposición)
(Rodríguez-Fernández y cols., 2011)	21 %	350-450	1 (suposición)
(Chong y cols., 2013)	5,25-21 %	500-600	~0,96

Los valores de energías de activación encontrados en bibliografía para el PU se encuentran entre 130-170 kJ/mol a 400-650 °C para concentraciones de oxígeno entre el 3-25 % (Neeft y cols., 1997; Yezerets y cols., 2005; Kalogirou y Samaras, 2010; Chong y cols., 2013). Para los hollines de diésel, a temperaturas entre 350-700 °C y con concentraciones de 3-25 % de oxígeno, los valores de energía de activación que se han hallado se encuentran entre 136-207 kJ/mol (Otto y cols., 1981; Marcuccilli y cols., 1994; Stratakis y Stamatelos, 2003; Yezerets y cols., 2005; Kalogirou y Samaras, 2010; Chong y cols., 2013). Estos valores de E_a son más elevados si se comparan con los obtenidos en este estudio. Marcuccilli y cols. (1994), que trabajaron con hollín de diésel a temperaturas entre 600 y 800 °C con un 10 % en O₂, observaron que para las temperaturas más altas, superiores a 730 °C, el valor de E_a disminuía. Esto lo atribuyeron a que hasta llegar a la temperatura de operación en atmósfera inerte, el material carbonoso sufría un cambio estructural que podía incluir tanto un aumento de la porosidad como un incremento en el tamaño de las cristalitas, por lo que el orden estructural de la muestra aumentaba. Yu y cols. (2002) emplearon el MND para calcular los parámetros cinéticos de la combustión del *char* hasta temperaturas más elevadas (450-900 °C, con concentraciones de oxígeno de 1-5 %) y también observaron una disminución en el valor de energía de activación al aumentar la temperatura. Los valores que obtuvieron de este parámetro variaron de 24,3 kJ/mol, para temperaturas inferiores a 600 °C, a 10,14 kJ/mol, para temperaturas superiores a 600 °C. Además, aseguraron que el MND describía apropiadamente el mecanismo de combustión del *char*, normalmente un material carbonoso más poroso que los hollines, así como que la etapa controlante del proceso correspondía a la reacción química.

Dado que la energía de activación es un parámetro que proporciona información acerca de la influencia de la temperatura sobre el proceso de oxidación del hollín, puede ocurrir que un cambio de 200 °C de 500 a 700 °C, influyera más que ese mismo cambio de temperatura de 900 a 1100 °C. Por ello, la energía de activación en las condiciones estudiadas en este trabajo podría ser menor.

La principal conclusión que se obtiene del estudio cinético de oxidación de hollín, es que el hollín comercial PU posee una mayor reactividad hacia el oxígeno que el hollín estándar SRM, como ha podido observarse con los tiempos de conversión completa, τ , cuyos valores se detallan en las Tablas 5.5 y 5.9. Además, la influencia de la concentración de oxígeno a la entrada es mayor para el PU, mientras que la influencia de la temperatura es mayor para la oxidación de SRM que de PU.

Las propiedades de cada material influyen en el modo en el que reacciona con el oxígeno, determinando si va a ser más o menos reactivo hacia este gas reactante. Las variables que más pueden influir sobre la reactividad del hollín son su configuración estructural y composición elemental. Como se ha visto en el Capítulo 4, el hollín estándar (SRM) parece ser un material carbonoso algo más desordenado que el comercial (PU), de acuerdo con los resultados obtenidos con las técnicas TEM, XRD y espectroscopia Raman. Sin embargo, la relación de intensidades I_{D3}/I_G (que tiene en cuenta los defectos fuera del plano de las capas aromáticas) de la espectroscopia Raman, mostraba un valor más elevado para el PU y, por lo tanto, un mayor desorden de este tipo para este hollín. De este modo, podría ser posible que este tipo de defectos influyeran más que los otros en la oxidación del hollín.

Asimismo, el SRM a 1000 °C dispone de una superficie específica mayor. No obstante, como se ha comentado con anterioridad, al tratarse de partículas tan pequeñas, la resistencia a la difusión de los gases dentro de los poros es elevada, y su comportamiento puede describirse del mismo modo que los sólidos no porosos.

Con respecto a la composición elemental de los hollines, según el análisis elemental, el SRM dispone de una mayor cantidad de hidrógeno o, lo que es lo mismo, una relación H/C más elevada, por lo que el número de sitios activos C-H disponibles, en principio, es más alto. Además, dispone de una mayor cantidad de oxígeno (de acuerdo con los espectros de IR), así como una mayor concentración de cadenas alifáticas adsorbidas (TGA, GC-MS, espectroscopia UV-vis). Sin embargo, si se eliminan los compuestos adsorbidos de los sólidos (aludiendo a las muestras lavadas WPU y WSRM), puede

observarse en la Tabla 4.2 que la relación H/C es más elevada en el hollín WPU, ya que se eliminan las cadenas alifáticas adsorbidas (que son, posiblemente, principal fuente de hidrógeno en la muestra SRM), lo que indica una mayor disponibilidad de sitios activos C-H susceptibles de ser oxidados en el hollín comercial.

Respecto a la cantidad de oxígeno de las muestras, según Skokova y Radovic (1997), una de las medidas de complejos oxigenados estables en materiales carbonosos es el contenido en oxígeno obtenido del análisis elemental, y el SRM dispone de un mayor contenido de este elemento (Tabla 4.2). De acuerdo a estos autores, un complejo oxigenado estable es aquel que no toma parte muy activa en la formación de productos gaseosos durante la oxidación, ya que la oxidación de los sólidos carbonosos ocurre principalmente por la formación de complejos superficiales oxigenados carbono-oxígeno en sitios reactivos de carbono libre, Reacciones 2.11, 2.16 y 2.17 (Skokova y Radovic, 1997). Por lo tanto, cuanto mayor es la cantidad de estos complejos estables, menor va a ser la reactividad del material.

En cuanto a existencia de metales con posible efecto catalítico, destaca la presencia de hierro en el PU, que según Reichert y cols. (2008) mejora la oxidación del hollín, aunque este hollín también muestra mayor cantidad de otros elementos con efecto catalítico en la oxidación (López-Suárez y cols., 2011) como el potasio, cobre y níquel. Más concretamente, Zolin y cols. (2001) observaron que el potasio mejoraba la oxidación en *chars* de paja hasta 1000 °C, ya que este elemento puede unirse a la matriz del sólido carbonoso como iones asociados con las funcionalidades oxigenadas distribuidas por el *char*. Según estos autores, el potasio se podría intercalar dentro de las capas grafiticas de la estructura aromática del sólido con el aumento de temperatura, lo que podría inducir un incremento de la distancia entre las capas, resultando en un mayor nivel de desorden en la estructura aromática.

Mediante la técnica de análisis termogravimétrico, tanto con los experimentos realizados con aire como los de aire-post N₂, la temperatura obtenida a la que la velocidad de oxidación es máxima, es menor para el PU que para el SRM. Es decir, la combustión total del hollín comercial se produce antes que la del estándar.

Los resultados de caracterización de los hollines concuerdan con los resultados obtenidos en este capítulo, en el que se ha observado que el PU es un material más reactivo que el SRM en la oxidación con O₂ en las condiciones estudiadas.

Capítulo 6

Interacción de Printex-U y *Standard* *Reference Material* *1650b* con NO

6.1 Influencia de la concentración de NO

6.2 Influencia de la temperatura de reacción

6.3 Ecuaciones cinéticas

6.3.1 Determinación de los parámetros cinéticos

6.3.1.1 Cálculo del orden de reacción

6.3.1.2 Cálculo de la energía de activación

6. INTERACCIÓN DE PRINTEX-U Y STANDARD REFERENCE MATERIAL 1650b CON NO

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en los experimentos de interacción de Printex-U (PU) y de *Standard Reference Material 1650b* (SRM) con diferentes concentraciones de NO y a distintas temperaturas. El procedimiento experimental seguido, así como las condiciones en las que se ha realizado este estudio, se recogen en la Sección 3.2.2 (Tablas 3.12 y 3.17).

En bibliografía, existe una gran variedad de estudios sobre la interacción de diferentes materiales carbonosos con NO (Smith y cols., 1959; Chan y cols., 1983; Suuberg y cols., 1991; Chu y Schmidt, 1992; Teng y cols., 1992; Chu y Schmidt, 1993; Rodríguez-Mirasol y cols., 1994; Illán-Gómez y cols., 1995a; Aarna y Suuberg, 1997a; Chambrion y cols., 1997; Li y cols., 1998; Yang y cols., 2000a; Garijo y cols., 2003; Zhou y cols., 2006; Dong y cols., 2007; Mendiara y cols., 2008; Leistner y cols., 2012), aunque la mayoría de ellos han sido realizados con sólidos carbonosos diferentes del hollín. Estos estudios, en general, han estado motivados porque los materiales carbonosos tienen capacidad de reducción de NO (Xie y cols., 2007; Mendiara y cols., 2008; Guerrero y cols., 2011).

La reacción heterogénea C-NO es muy compleja ya que involucra diferentes procesos, tales como quimisorción, desorción de complejos superficiales y liberación de los productos (Dong y cols., 2007). Según Suzuki y cols. (1994), la reacción y posterior desorción de los complejos oxigenados presentes inicialmente en la superficie del sólido durante las primeras etapas de la interacción con NO, principalmente en forma de CO y CO₂, hacen posible la creación de nuevos sitios disponibles para la adsorción del propio NO. Por otra parte, durante la interacción del sólido con NO se forman nuevos complejos oxigenados, generando CO, CO₂ y nuevos sitios activos mucho más reactivos para la reducción del NO (Teng y cols., 1992).

Como se ha comentado en el Apartado 2.4.1, varios autores (Teng y cols., 1992; Li y cols., 1998; Mendiara y cols., 2008) describen el proceso de interacción de material carbonoso y NO según las siguientes reacciones globales (Reacciones 2.22-2.24):





La quimisorción disociativa del NO sobre la superficie carbonosa conduce a la formación de los complejos oxigenados C(O) y a la de complejos nitrogenados C(N), cuya posterior descomposición, en forma de CO_x y N₂, da lugar a la formación de nuevos sitios activos (Yang y cols., 2000a). La Reacción 2.24 es una reacción catalizada por la superficie de carbono (Li y cols., 1998) y únicamente será importante cuando la concentración de CO sea elevada.

La reacción de un material carbonoso con NO se ve afectada por las características de los sólidos carbonosos, así como por las condiciones de operación (concentración de entrada de NO en la corriente de gas y la temperatura de reacción). De este modo, para los hollines considerados, se va a analizar la influencia de estos factores (concentración de NO, Sección 6.1, y temperatura, Sección 6.2), y se determinarán los parámetros cinéticos del proceso de reducción de hollín con NO en las condiciones estudiadas (Sección 6.3).

6.1. Influencia de la concentración de NO

Para estudiar la influencia de la concentración de gas reactante, se fija una temperatura de operación de 1000 °C, y se realizan distintos experimentos variando la concentración de NO en la corriente de entrada al reactor (1000 mLN/min), en un intervalo de concentraciones de 200-2000 ppm (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Concentraciones de entrada de NO en la corriente de alimentación de los diferentes experimentos de interacción de PU y SRM con NO realizados a 1000 °C.

Influencia de la [NO], T = 1000 °C para PU y SRM	Concentración de NO (ppm)
	200
	500
	1000
	1500
	2000

Se ha elegido este intervalo de concentraciones porque las concentraciones de NO_x presentes en los gases de escape de los vehículos diésel se encuentran entre 100 y 600 ppm, principalmente como NO (Atribak y cols., 2010), e incluso pueden ser menores con los dispositivos EGR (según se ha visto en el Capítulo 3, Tabla 3.2). Por esta razón se han

escogido las concentraciones de 200 y 500 ppm de NO. Asimismo, y para que la reacción hollín-NO no fuera demasiado lenta, se han elegido concentraciones más elevadas de 600 ppm (hasta 2000 ppm).

En la Figura 6.1 se muestra la evolución de las concentraciones de CO y CO₂, así como los valores de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor, obtenidos durante la reacción hollín-NO, para los hollines PU y SRM, en el intervalo de concentraciones de entrada de NO estudiado. De manera general, los datos obtenidos indican que al aumentar la concentración de NO en la corriente de alimentación, las concentraciones de CO y CO₂ aumentan (para una misma masa de carbono remanente en el reactor, W_C), ya que el número de complejos oxigenados formados en la superficie de los materiales carbonosos se ve incrementado. Estos complejos oxigenados son los precursores de la formación de CO y CO₂ que se liberan a partir de las reacciones de desorción de dichos complejos, generando nuevos sitios activos (Guerrero y cols., 2011).

Al igual que en el caso de oxidación del PU (Figura 5.4), el CO es el principal producto de la interacción hollín-NO para este material. El CO₂ es un producto muy minoritario en esta interacción ya que, como se puede observar, su concentración no sobrepasa nunca las 20 ppm. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Yang y cols. (2000a), quienes observaron que al trabajar con un negro de humo, con temperaturas de hasta 900 °C y con 1500 ppm de NO, los principales productos gaseosos obtenidos eran el CO y el N₂, mientras que únicamente detectaron cantidades traza de CO₂ a temperaturas mayores de 880 °C. Debido a que la selectividad hacia la producción de CO es mucho mayor que hacia la de CO₂, la representación de CO+CO₂ es muy similar a la de CO. Del mismo modo, los valores de la relación CO/CO₂ son muy elevados y no se observa ninguna tendencia (Figura 6.1). A elevadas temperaturas, el mecanismo de reacción propuesto por Yang y cols. (2000a) para la formación de CO (mostrado en el Apartado 2.4.1) incluye la quimisorción disociativa del NO durante su reacción con el sólido, formando complejos C(O) (Reacciones 2.33, 2.47, 2.48) que finalmente se descomponen y forman CO (Reacción 2.49).



C_n se refiere a los sitios de carbono emergentes (nacientes) o nuevos centros activos de la superficie del material carbonoso (Mendiara y cols., 2009).

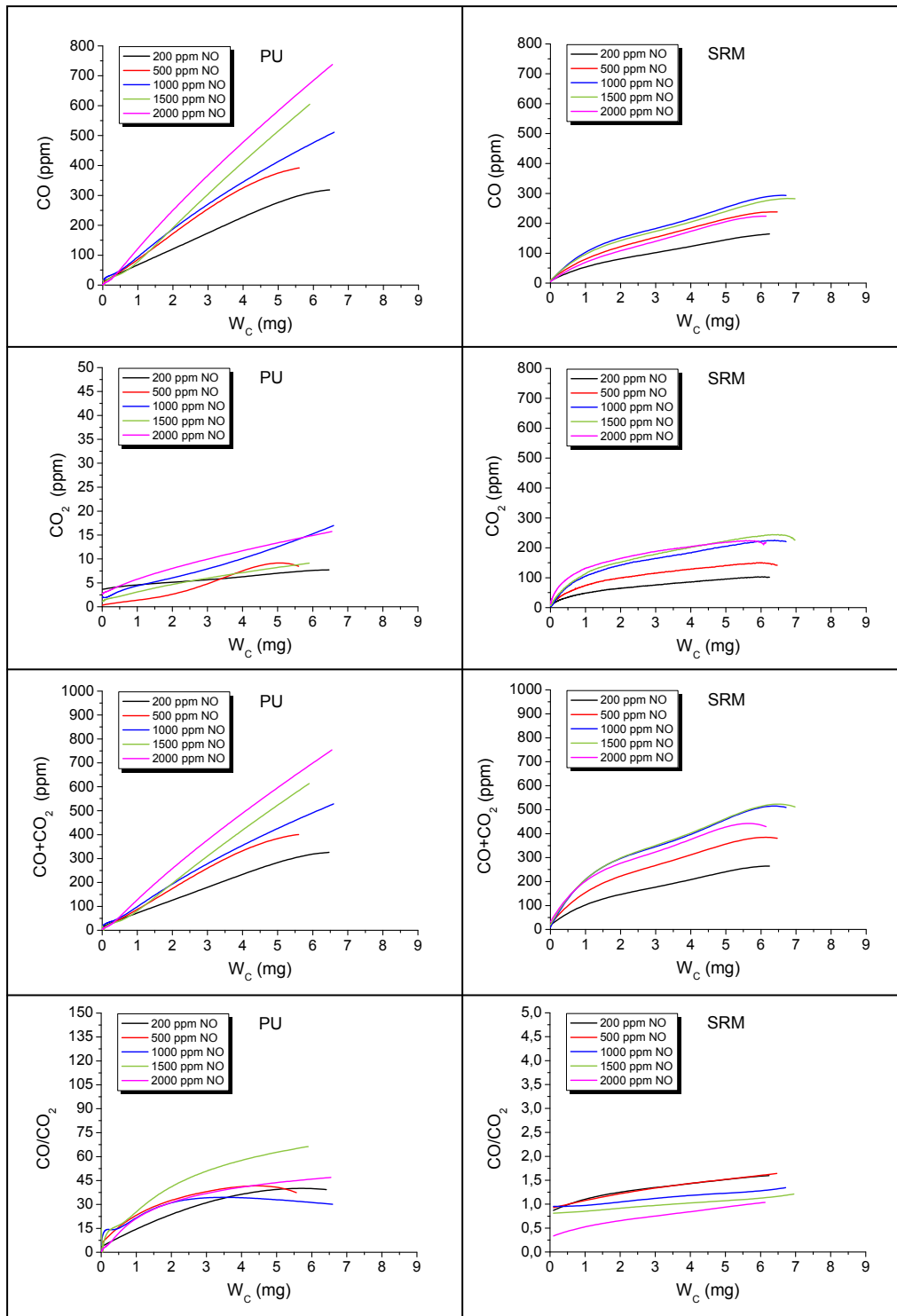


Figura 6.1. Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ y de la relación CO/CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de entrada de NO, Tabla 6.1.

De acuerdo con Yang y cols. (2000c), la reacción sólido-gas de NO con carbono es sensible a la estructura interna y a la presencia de impurezas minerales en el material. Por lo tanto, la producción de CO y CO₂, así como la reactividad del sólido con NO, dependerá de las características de cada sólido carbonoso.

Según puede observarse en la Figura 6.1, la producción de CO y CO₂ en la interacción con NO del hollín estándar SRM-NO es muy diferente a la del hollín comercial PU-NO. Esto indica que la descomposición de complejos superficiales C(O), los cuales acaban formando CO, depende fuertemente de la estructura de los materiales carbonosos empleados (Yang y cols., 2000c). De hecho, la reacción de NO con el hollín estándar produce una cantidad muy similar de CO y CO₂ (la relación CO/CO₂ se encuentra alrededor de la unidad, a excepción del caso de 2000 ppm de NO en la corriente de alimentación cuyo valor es menor).

Respecto a este hollín estándar SRM, en la Figura 6.1 se observa que la concentración de CO va aumentando para concentraciones de NO de hasta 1000 ppm, y comienza a disminuir para 1500 ppm de NO y baja incluso más con 2000 ppm de NO, mientras que la concentración de CO₂ aumenta ligeramente conforme la concentración de NO en la corriente de entrada es mayor. El mecanismo de formación de CO₂ es más complicado. Este producto gaseoso podría generarse a partir de la Reacción 2.24 (Li y cols., 1998), pero dado que la concentración de CO no es muy elevada, se puede considerar que esta reacción no es significativa. De acuerdo con Furusawa y cols. (1985), para poder observar la contribución de dicha reacción, se debería trabajar a más bajas temperaturas que las de este estudio y con la relación CO/NO mucho mayor que la unidad, condiciones que no se tienen en este estudio. Según Yang y cols. (2000a), el incremento de la concentración de CO₂ en la fase gas a temperaturas muy elevadas podría deberse a la Reacción 2.50, resultado de la reacción de CO (formado en la interacción de NO con negro de humo) con los complejos C(O). Li y cols. (1998) indicaron que el CO₂ podría ser generado tanto a partir de los complejos superficiales oxigenados inestables (Reacción 2.50) como de la interacción entre complejos superficiales y las especies reactantes, según las Reacciones 2.34 y 2.45:



En la Figura 6.1 cabe destacar que para el SRM la concentración de CO+CO₂ va aumentando hasta 1000 ppm de NO, mientras que, para concentraciones de NO de 1500 y 2000 ppm, la suma de las concentraciones de estos dos gases producto no varía.

Respecto a la relación CO/CO₂, se puede observar en la Figura 6.1 que, conforme aumenta la concentración de NO en la corriente, dicha relación disminuye su valor. Al incrementar la concentración de NO a la entrada, aumenta el número de complejos oxigenados en la superficie carbonosa, por lo que la formación de CO₂ puede verse

favorecida. Estos resultados concuerdan por los encontrados por otros autores como Sørensen y cols. (2001) y Mendiara y cols. (2007a).

En la Figura 6.2 se muestran los datos obtenidos, para ambos materiales, de cantidad reducida de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor, definiendo cantidad de NO reducida como la diferencia entre la concentración de NO a la entrada menos la concentración de NO a la salida del reactor. Se observa que, para una misma masa de carbono, la cantidad de NO reducida aumenta al aumentar la concentración de NO en la corriente de alimentación.

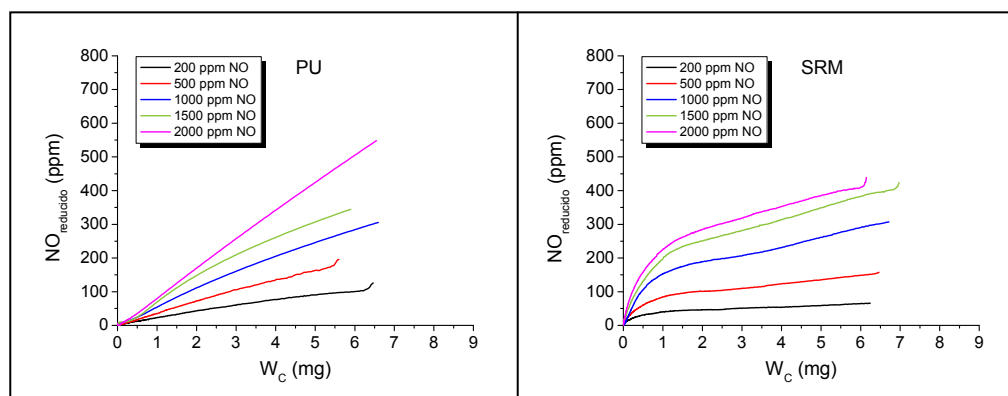


Figura 6.2. Reducción de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de entrada de NO, Tabla 6.1.

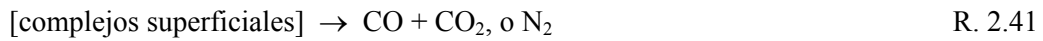
En las Figuras 6.1 y 6.2, se puede apreciar que, en la interacción del sólido comercial PU con NO, se produce una disminución rápida tanto en la producción de CO y CO₂ como en la reducción de NO conforme va transcurriendo la reacción (menor valor de W_C). Lo que puede estar sucediendo con este material es que los procesos que involucran el ataque del NO sobre los sitios activos libres, forman sus respectivos complejos que se desorben de manera inmediata (y, por lo tanto, no se llegan a formar complejos oxigenados estables) en forma de productos gaseosos como el CO y el CO₂ (Teng y cols., 1992; Li y cols., 1998) y, al disminuir la cantidad de carbono remanente en el reactor, las concentraciones de CO y CO₂ disminuyen, así como la cantidad de NO reducido. La gasificación de un material carbonoso con NO puede involucrar la participación directa del NO en un proceso aparentemente de único paso (Teng y cols., 1992; Li y cols., 1998), siendo éste el proceso que puede predominar sobre el sólido PU:



Para el hollín SRM, se observa en la Figura 6.2 que la cantidad de NO reducido no disminuye tan bruscamente al disminuir W_C como lo hace el PU. El comportamiento del SRM se puede explicar considerando que se alcanza una situación de equilibrio entre la adsorción de NO y los procesos de reacción en la superficie y desorción de productos,

denominado estado pseudo-estacionario (Teng y cols., 1992; Garijo y cols., 2003). Al aumentar la concentración de NO, aumenta su velocidad de adsorción y, por lo tanto, el número de complejos oxigenados formados. Al aumentar la superficie cubierta con complejos oxigenados, se acelera el consumo de carbono. Cuando la cantidad de carbono remanente en el reactor es escasa (aproximadamente 1-2 mg), se produce un descenso en el número de sitios activos disponibles en la superficie, lo que provoca que la cantidad de NO reducido disminuya rápidamente. Por el mismo motivo, también disminuyen las concentraciones de CO y CO₂ en la corriente gaseosa de salida.

Según Teng y cols. (1992), la gasificación de un material carbonoso con NO involucra la desorción de complejos superficiales relativamente estables, como por ejemplo mediante las Reacciones 2.48 y 2.49, que de manera general se puede representar:



Este proceso ocurre de manera paralela a la Reacción 2.42 y puede ser el predominante para el hollín SRM.

Según la Figura 6.2, conforme incrementa la concentración de entrada de NO, la cantidad de NO reducido aumenta. Sin embargo, si se analiza la influencia de la concentración de NO sobre la conversión de NO, X_{NO} , definida según la Ecuación 6.1 (Dong y cols., 2007; Xie y cols., 2007), se puede observar en la Figura 6.3 que, para una masa de carbono remanente en el reactor dada, la X_{NO} aumenta al disminuir la concentración de NO a la entrada, C_{NOe} .

$$X_{NO} = \frac{C_{NOe} - C_{NOs}}{C_{NOe}} \quad \text{Ec. 6.1}$$

En la Ecuación 6.1, C_{NOe} representa la concentración de NO en la corriente de entrada y C_{NOs} la concentración de NO en la corriente de salida en cualquier momento, en mol/m^3 .

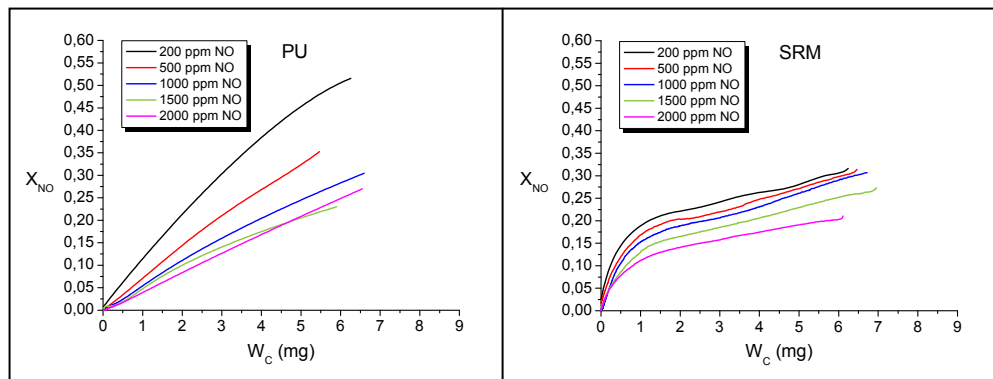


Figura 6.3. Evolución de la conversión de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los materiales considerados. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.1.

Como se acaba de mencionar y, según se puede observar en la Figura 6.3, es evidente que la conversión de NO depende de la concentración de entrada de este gas reactante, aumentando la conversión con la disminución de la concentración de NO (Sørensen y cols., 2001; Dong y cols., 2007; Xie y cols., 2007). De hecho, este suceso es indicativo de un orden de reacción fraccional menor a la unidad, ya que si la conversión de NO fuera independiente de la concentración de entrada, la reacción sería de primer orden (Li y cols., 1998; Sørensen y cols., 2001; Schönenbeck y cols., 2004; Dong y cols., 2007).

En el caso del PU, este tipo de dependencia es más obvia para las concentraciones más bajas de NO, Figura 6.4. En esta figura se muestra la conversión de NO alcanzada (expresada en %) para una masa de carbono remanente en el reactor de 4 mg, en función de la C_{NO} de entrada y para los dos hollines considerados.

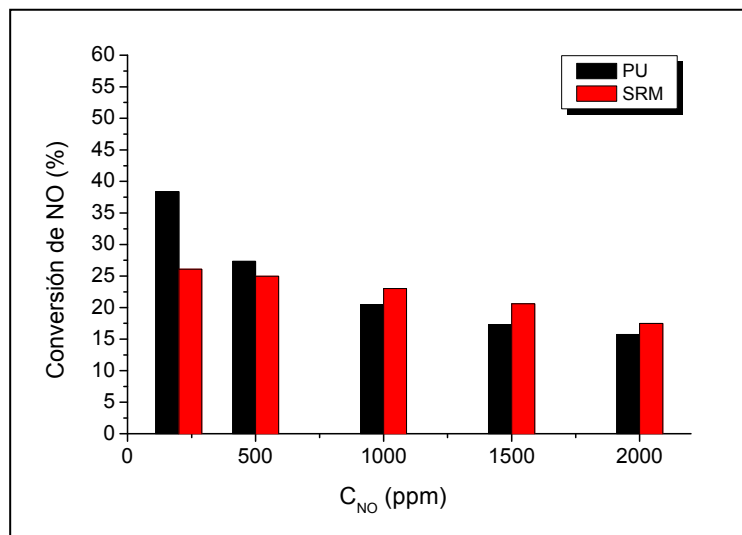


Figura 6.4. Capacidad de reducción de NO de los diferentes hollines, para una masa de carbono de 4 mg, en función de la concentración de NO de entrada en la corriente de alimentación, experimentos Tabla 6.1.

Yang y cols. (2000a) (con un negro de humo a 700 °C, entre 500-2000 ppm de NO), Sørensen y cols. (2001) (que trabajaron con *char* de paja, con unas concentraciones de NO de 50-1000 ppm, entre 600-900 °C) y Dong y cols. (2007) (con *chars* de serrín, cascarilla de arroz, desechos de cereales y carbón bituminoso a temperaturas de 700-900 °C, con concentraciones de NO entre 100-1500 ppm) también observaron que la dependencia de la conversión de NO era más significativa para concentraciones bajas de NO, siendo casi despreciable e incluso nula para las concentraciones de NO más altas.

En la Figura 6.5 se representa, para los dos materiales considerados, la evolución de las concentraciones obtenidas de CO, CO+CO₂ y NO_{reducido} para diferentes concentraciones iniciales de NO, en función de la masa de carbono remanente en el reactor.

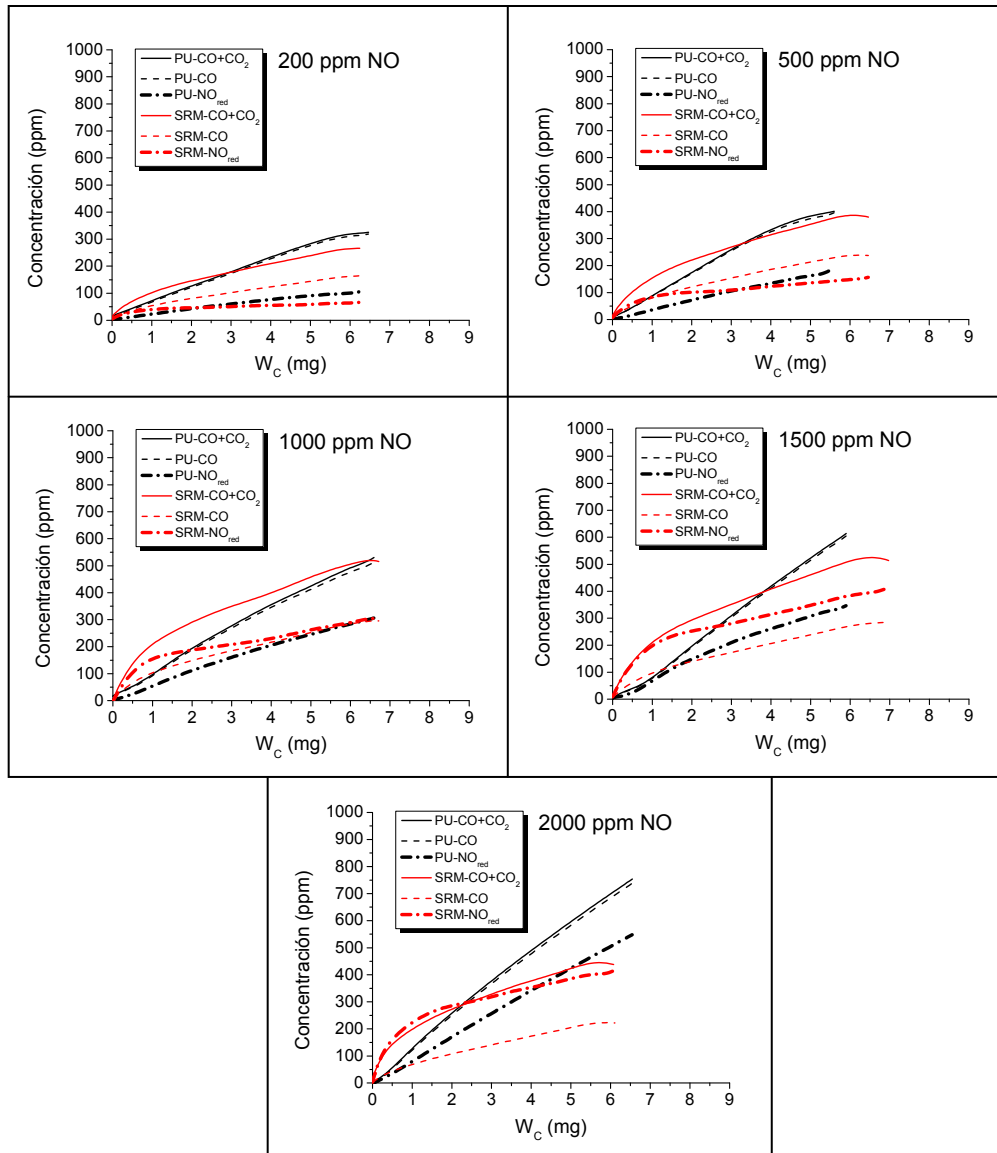
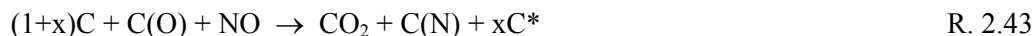


Figura 6.5. Comparación de la evolución de las concentraciones de CO, CO+CO₂, y NO reducido en función de la masa de carbono remanente en el reactor, para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de entrada de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.1.

En la Figura 6.5 no se muestran las concentraciones de CO₂ porque en la interacción PU-NO apenas se genera este producto. Por la misma razón, no se representa la relación CO/CO₂. Respecto al CO, al ser el producto carbonoso más importante en la interacción PU-NO, la concentración medida para este sólido es siempre mayor que la obtenida en la interacción SRM-NO. En cuanto a la suma CO+CO₂, lo que se observa en general es que, al principio de la reacción, cuando más carbono hay en el reactor, la concentración de CO+CO₂ es mayor para el PU que para el SRM, mientras que conforme va transcurriendo la reacción y la masa de carbono remanente disminuye, la suma de la concentración de estos dos gases se invierte, siendo menor la del PU que la del SRM. Esto puede deberse, según Li y cols. (1998), a que si controla la etapa de liberación de complejos oxigenados en el material estándar SRM, al principio de la reacción éste libera menos CO+CO₂ que el hollín comercial PU, mientras que cuando va quedando menos cantidad de carbono en el

reactor, los complejos adsorbidos en el hollín estándar se liberan y generan más CO+CO₂ que el comercial. Lo que puede ocurrir es que al principio la reacción sea más lenta, y conforme va transcurriendo la reacción se van generando sitios activos más reactivos, por lo que la desorción de CO y CO₂ es mayor que para el hollín comercial. Según Li y cols. (1998), la generación de estos sitios de carbono con una alta velocidad de desorción (C*) viene dada por las reacciones:



Respecto a la reducción de NO, para las concentraciones de entrada de NO más bajas (hasta 1000 ppm), en la Figura 6.5 se observa que la tendencia de generación de CO+CO₂ y la reducción de NO siguen la misma tendencia: cuando hay más carbono remanente en el reactor, la formación de CO+CO₂ y la reducción de NO es mayor para el PU, pero cuando la cantidad de carbono remanente se está agotando, estos valores son mayores en el caso del hollín SRM. Además, este cambio se produce más o menos a la vez (para la misma cantidad de masa de carbono remanente). Sin embargo, para las concentraciones de NO más elevadas (de 1500 y 2000 ppm), este cambio no se produce para la misma masa de carbono, sino que produce antes (es decir, cuando hay más masa de carbono remanente) para la reducción de NO que para la generación de CO+CO₂. Esto podría deberse a que la velocidad de adsorción es mayor cuando la concentración de NO en la corriente de gas en la entrada es mayor, mientras que la velocidad de desorción y liberación de los gases productos es más lenta.

En la Figura 6.6 se muestra la comparación de la conversión de NO para diferentes concentraciones de NO y masa de carbono remanente en el reactor para ambos materiales. Se puede observar que con las concentraciones más bajas de NO en la corriente gaseosa de entrada, la diferencia entre las conversiones de NO de PU y SRM, en general, es mayor que para las altas, sobre todo cuando la cantidad de carbono en el reactor es pequeña. Lo que queda evidenciado de nuevo es que los mecanismos de interacción del NO con los dos hollines considerados difieren bastante.

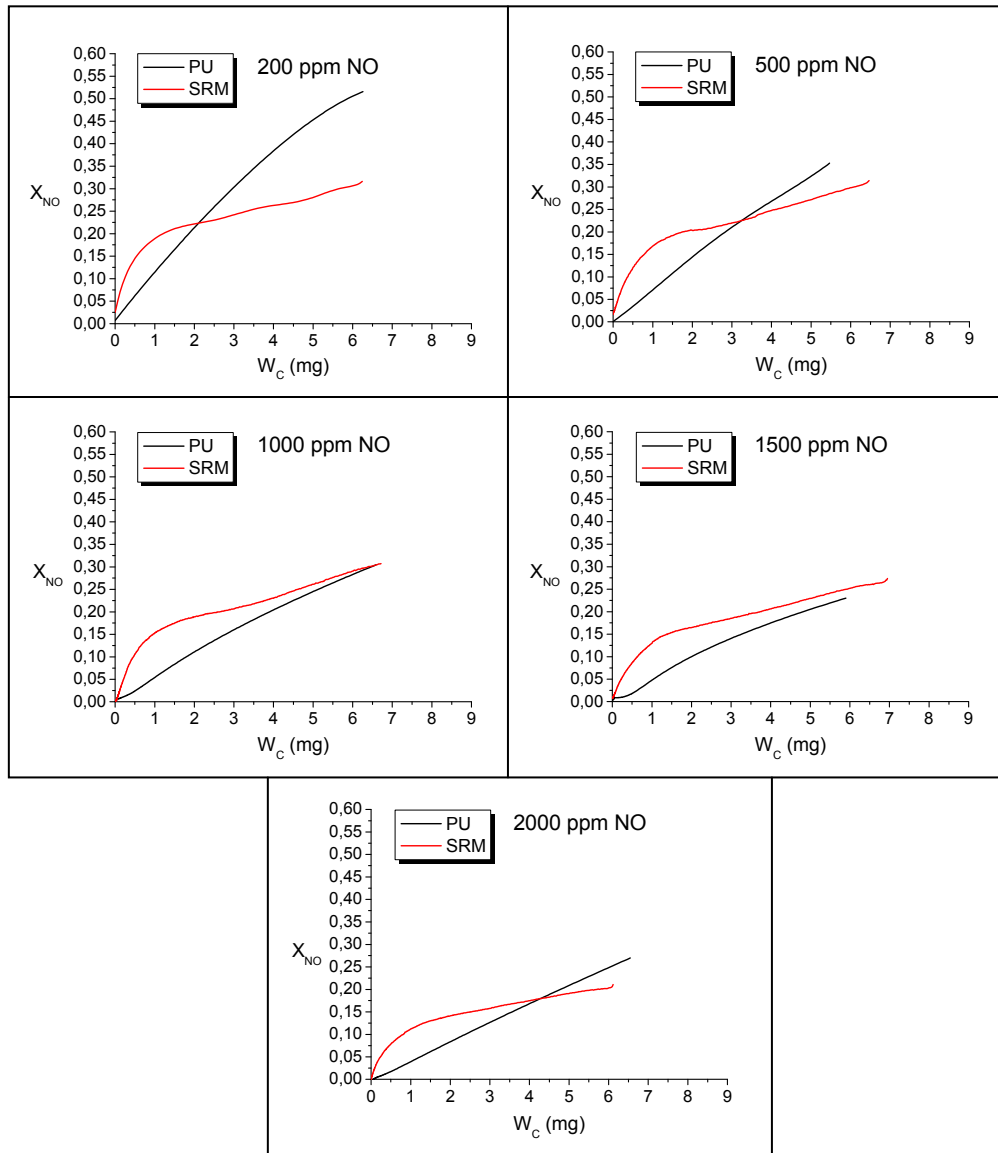


Figura 6.6. Comparación de la evolución de la conversión de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor, para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-NO, $T = 1000\text{ °C}$ y diferentes concentraciones de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.1.

6.2. Influencia de la temperatura de reacción

Para analizar la influencia de la temperatura sobre la capacidad de reducción de NO de los hollines PU y SRM, se fija una concentración de NO en la corriente de entrada al reactor, de aproximadamente 2000 ppm, y se realizan experimentos a diferentes temperaturas en el intervalo de 900 a 1100 °C (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Condiciones de operación de los diferentes experimentos hollín-NO realizados a distintas temperaturas.

	Temperatura (°C)
Influencia de la T, [NO] = 2000 ppm para PU y SRM	900
	950
	1000
	1050
	1100

Se ha escogido este intervalo de temperaturas ya que es representativo de las temperaturas que se pueden llegar a alcanzar en un motor diésel (Kegl, 2011).

En la Figura 6.7 se muestra la evolución de las concentraciones de CO y CO₂, así como de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor, obtenida durante la reacción hollín-NO, para los hollines considerados, en el intervalo de temperaturas estudiado.

Como se ha comentado en la Sección 2.4, la temperatura es una variable de operación importante, ya que es capaz de determinar la velocidad de generación de los sitios activos al influir sobre la velocidad de desorción de los complejos superficiales e incrementar la velocidad de reacción, así como en la formación de los productos gaseosos, Figura 6.7. Según Li y cols. (1998), la formación de CO y CO₂, hasta cierto grado, es similar a la reacción C-O₂ en términos de características de los complejos oxigenados y de la dependencia de la temperatura. El CO proviene, principalmente, de la desorción de los complejos superficiales oxigenados relativamente estables y es el producto gaseoso carbonoso dominante a elevadas temperaturas (Li y cols., 1998; Stanmore y cols., 2008). Con la variación de temperatura en el proceso PU-NO, de modo similar que en la interacción PU-O₂, se sigue observando que el proceso de reacción y desorción de los productos ocurre muy rápidamente, debido a que el tiempo de residencia de las especies adsorbidas no es significativo, generando principalmente CO. La generación de CO₂ sigue siendo muy minoritaria, por lo que la representación de CO+CO₂ es prácticamente igual que la de CO. En cuanto a la relación CO/CO₂ se observa cómo para la temperatura más baja de 900 °C, dicha relación obtiene el valor más bajo y que va aumentando con la temperatura hasta 1000 °C. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por diversos autores (Illán-Gómez y cols., 1993; Aarna y Suuberg, 1997b; Sørensen y cols., 2001; Dong y cols., 2007), en los que se encuentra que al aumentar la temperatura la concentración de CO aumenta. Más específicamente, Aarna y Suuberg (1997b) sugieren que en el intervalo de elevadas temperaturas, la Reacción 2.32 se ve desfavorecida al

aumentar la temperatura, ya que se ve favorecido el proceso de desorción de complejos C(O) en forma de CO (Reacción 2.31):

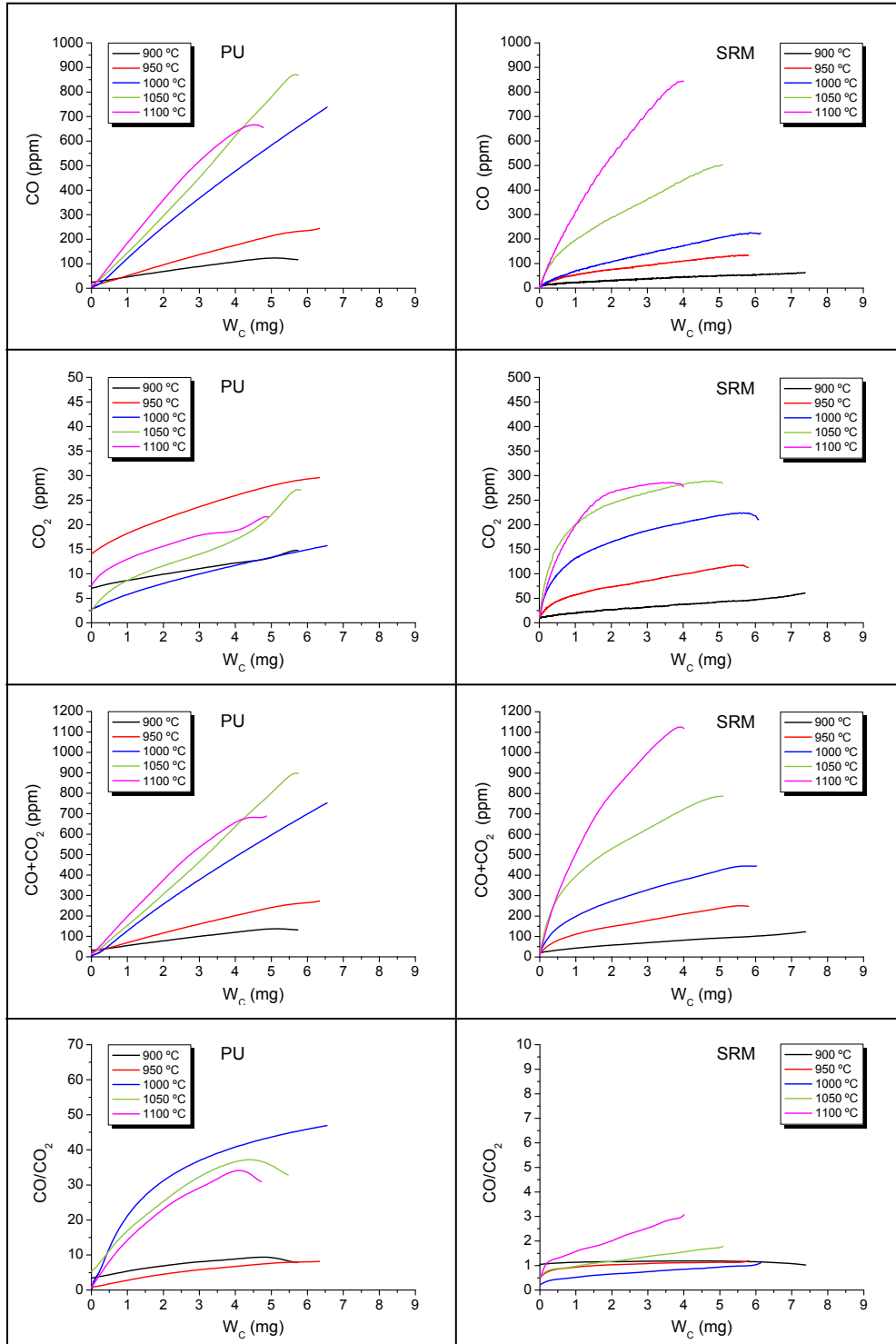
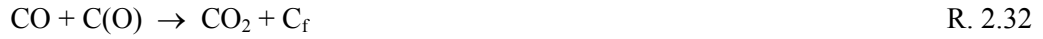


Figura 6.7. Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ y de la relación CO/CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor. Sistema hollín-NO, [NO] = 2000 ppm y diferentes temperaturas, Tabla 6.2.

Para las temperaturas más elevadas de 1000-1100 °C, la relación CO/CO₂ no sigue una tendencia clara. Esto puede deberse a que apenas existe variación, al aumentar la temperatura en este intervalo, tanto en la generación de CO como en la formación de CO₂, lo que puede sugerir una menor dependencia de la temperatura del sólido PU.

Respecto al hollín SRM, Figura 6.7, se puede apreciar con el incremento de la temperatura un aumento claro en las concentraciones de CO y CO₂ y, por lo tanto, en la de CO+CO₂. Según se acaba de mencionar, el CO suele ser el producto mayoritario a elevadas temperaturas (Aarna y Suuberg, 1997b; Sørensen y cols., 2001; Dong y cols., 2007). Además, y de acuerdo con lo comentado, la diferencia de concentraciones de CO₂ entre dos temperaturas consecutivas y cada vez mayores, va disminuyendo, siendo incluso casi despreciable para las temperaturas más elevadas de 1050 y 1100 °C, temperaturas en que más se aprecia que el CO es el producto mayoritario. Esto se puede comprobar mediante los valores de la relación CO/CO₂ en los que se observa que, para las temperaturas de 1000-1100 °C, esta relación aumenta significativamente, y acaba siendo mayor de la unidad. Sin embargo, para las temperaturas más bajas (900-950 °C), el valor de dicha relación apenas varía de manera notable.

Cuando un átomo de carbono se desorbe, aparece un nuevo sitio activo (Sørensen y cols., 2001). Al incrementar la temperatura de operación, en general, aumenta la generación de más CO y CO₂, y esto se debe a que la velocidad de desorción de complejos superficiales es mayor. Por lo tanto, al desorberse más CO y CO₂, se crean más sitios activos para la reducción de NO. En la Figura 6.8, se representa la cantidad de NO reducido en función de la masa de carbono remanente en el reactor para PU y SRM. Se puede observar que conforme aumenta la temperatura, aumenta la concentración de NO reducido.

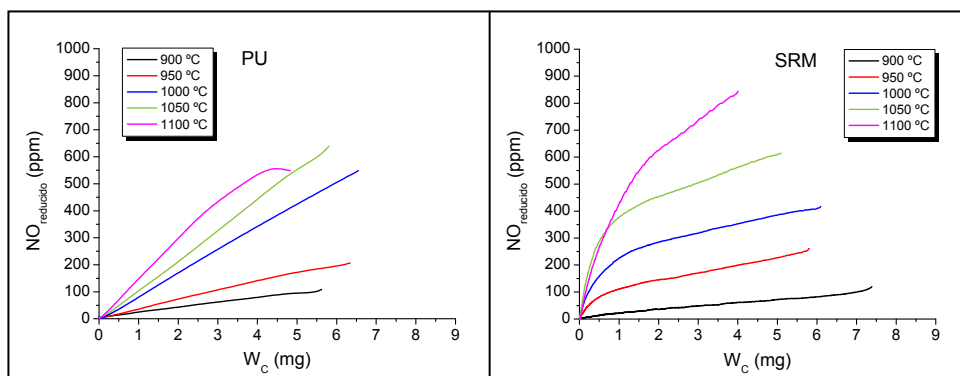


Figura 6.8. Reducción de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor. Sistema hollín-NO, [NO] = 2000 ppm y diferentes temperaturas, Tabla 6.2.

En la Figura 6.9 se observa cómo varía la conversión de NO, X_{NO} , calculada según la Ecuación 6.1, en función de la masa de carbono remanente en el reactor durante la interacción de los diferentes sólidos considerados con NO.

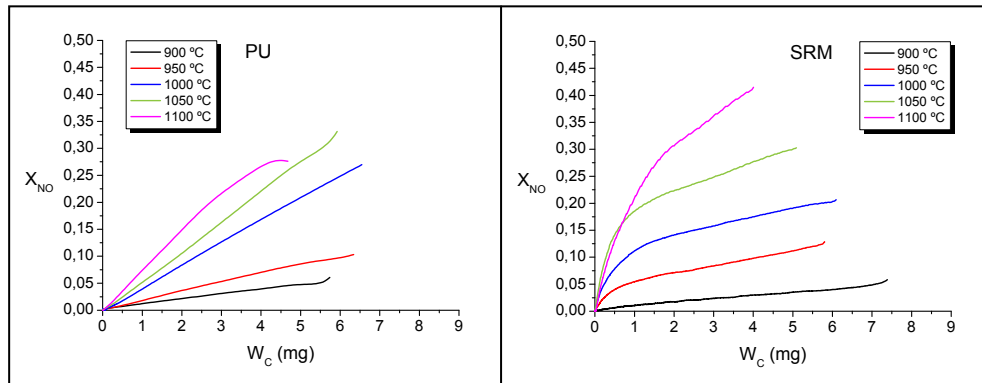


Figura 6.9. Evolución de la conversión de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los materiales considerados. Sistema hollín-NO, $[NO] = 2000$ ppm y diferentes temperaturas de operación, Tabla 6.2.

Lógicamente, como la concentración de NO a la entrada es la misma, los valores de conversión de NO siguen la misma tendencia que los de la Figura 6.8 y pone de manifiesto la importancia de la temperatura en la capacidad de reducción de NO de los sólidos carbonosos. Por ejemplo, para el PU y para una masa de carbono de 4 mg (Figura 6.9), la reducción de NO (X_{NO} expresado en %) aumenta desde un 4 hasta un 28 % al aumentar la temperatura de 900 a 1100 °C. Los valores correspondientes a la reducción de NO para el hollín SRM son del 3 % a 900 °C al 41 % a 1100 °C. La conversión de NO (%), para una masa de 4 mg, desde 900 hasta 1100 °C, puede observarse en la Figura 6.10.

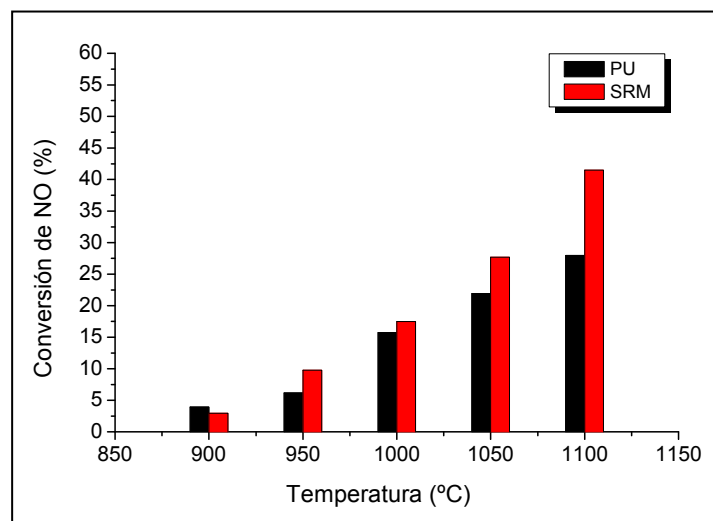


Figura 6.10. Capacidad de reducción de NO de los hollines PU y SRM, para una masa de carbono de 4 mg, en función de la temperatura de operación, experimentos Tabla 6.2.

La reducción de NO es siempre mayor para el SRM (Figura 6.10), excepto para la temperatura más baja de 900 °C, en la que la reducción de NO es mayor con el hollín PU. Se puede observar que el SRM comienza a esta temperatura con una reducción de NO menor que la del PU y termina con un porcentaje de reducción bastante mayor para la temperatura más elevada. Este efecto puede deberse a que la influencia de la variación de temperatura en el proceso SRM-NO es mayor que en el proceso PU-NO.

En la Figura 6.11 se compara el comportamiento de los dos materiales considerados para una misma temperatura de operación, mostrando los resultados obtenidos de CO, CO+CO₂ y NO_{reducido} en función de la masa de carbono remanente en el reactor.

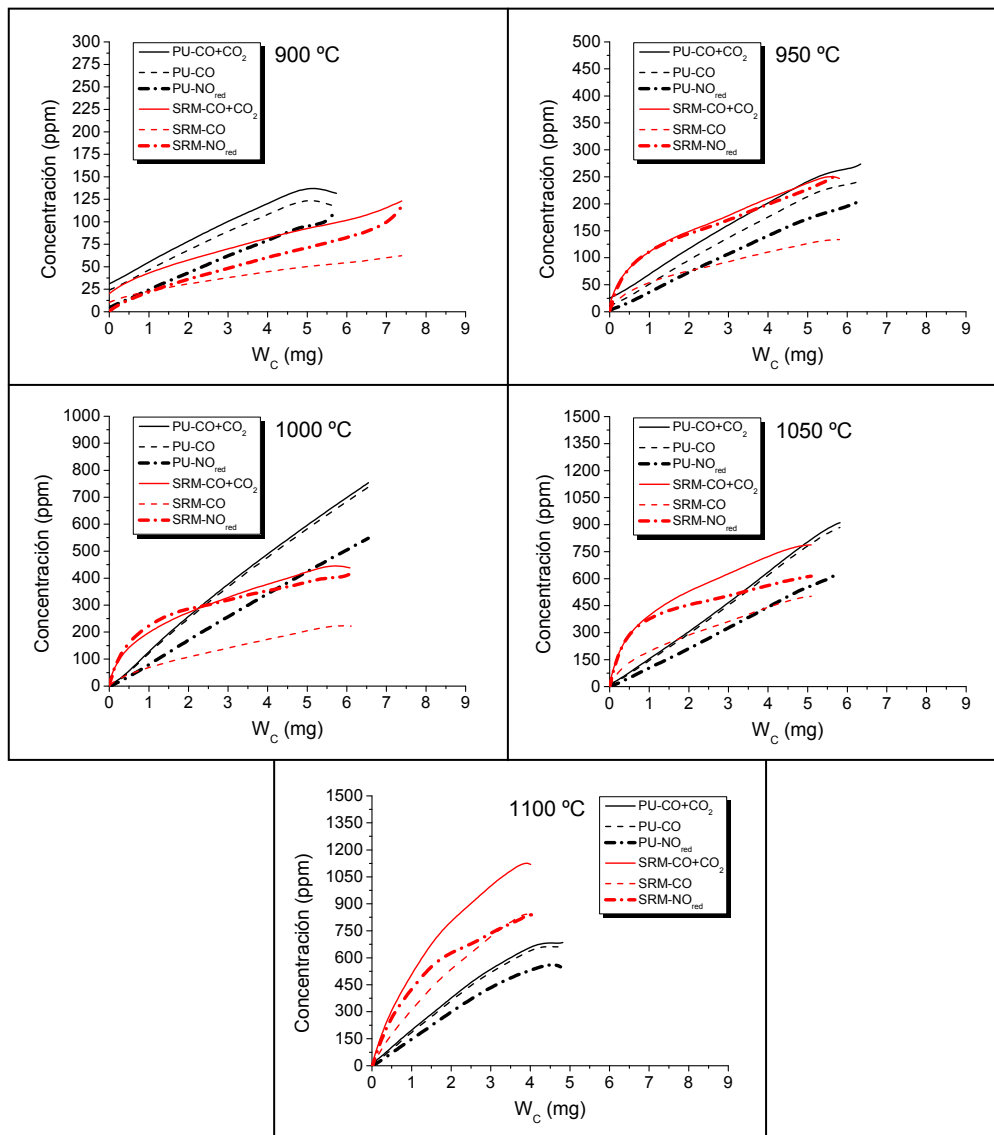


Figura 6.11. Comparación de la evolución de las concentraciones de CO, CO+CO₂, y NO reducido en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-NO, [NO] = 2000 ppm y diferentes temperaturas de operación, Tabla 6.2.

Al igual que en la Figura 6.5, en la Figura 6.11 no se muestran las concentraciones de CO_2 ni la relación CO/CO_2 , ya que en la interacción PU-NO apenas se genera CO_2 . Aunque no se muestre la comparación, para el hollín SRM es interesante destacar que la formación de CO_2 para las temperaturas más bajas, hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, es muy similar a la de CO, mientras que para mayores temperaturas, la concentración de CO va aumentando, ampliando la diferencia entre las concentraciones de ambos gases producto con la temperatura. Estos resultados siguen la tendencia encontrada por otros investigadores como Teng y cols. (1992).

En la Figura 6.11 se aprecia que el modo en que el hollín comercial PU interacciona con el NO es diferente a como lo hace el SRM. El hollín comercial PU parece interaccionar con NO más directamente según la Reacción 2.42, mientras que en la interacción SRM-NO, a partir de $950\text{ }^\circ\text{C}$, parece que los complejos superficiales oxigenados tengan una mayor importancia en la liberación de productos gaseosos (Reacción 2.43). Además, en general, a $900\text{ }^\circ\text{C}$ las concentraciones para el PU de CO, $\text{CO}+\text{CO}_2$ y $\text{NO}_{\text{reducido}}$ son superiores a las obtenidas con el SRM. Para las temperaturas intermedias ($950\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$), la tendencia de los valores obtenidos para estos gases va variando hasta que, a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, las concentraciones para sólido SRM de CO, $\text{CO}+\text{CO}_2$ y $\text{NO}_{\text{reducido}}$ acaban superando a las correspondientes al PU, poniendo de manifiesto la importancia de la temperatura en este proceso, especialmente para el SRM.

6.3. Ecuaciones cinéticas

Al igual que en la Sección 5.3, se va a proceder a la obtención de los parámetros cinéticos del proceso hollín-NO para los sólidos PU y SRM, en las condiciones especificadas en las Tablas 6.1 y 6.2, aplicando las ecuaciones cinéticas correspondientes al *Modelo Homogéneo* y al *Modelo de Núcleo Decreciente* con disminución del tamaño de partícula y control de la reacción química.

Es conocido que la reacción de un material carbonoso con NO suele ser más lenta que con O_2 (Aarna y Suuberg, 1997b; Sørensen y cols., 2001), o similar (Stanmore y cols., 2008; Leistner y cols., 2012), en las mismas condiciones de operación. Así lo comprobaron Choi y cols. (1998) para el PU con 800 ppm de gas reactante hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$. Como ejemplo, en la Figura 6.12 se muestra la comparación de la evolución de la conversión de carbono (calculada según la Ecuación 5.4) en función del tiempo de reacción para los dos materiales considerados en este trabajo. Como puede comprobarse,

con 500 ppm de cada gas reactante (O_2 y NO) y a $1000\text{ }^\circ C$, la reacción con oxígeno es más rápida que con NO , aunque la diferencia de valores de X_C es menor para el SRM.

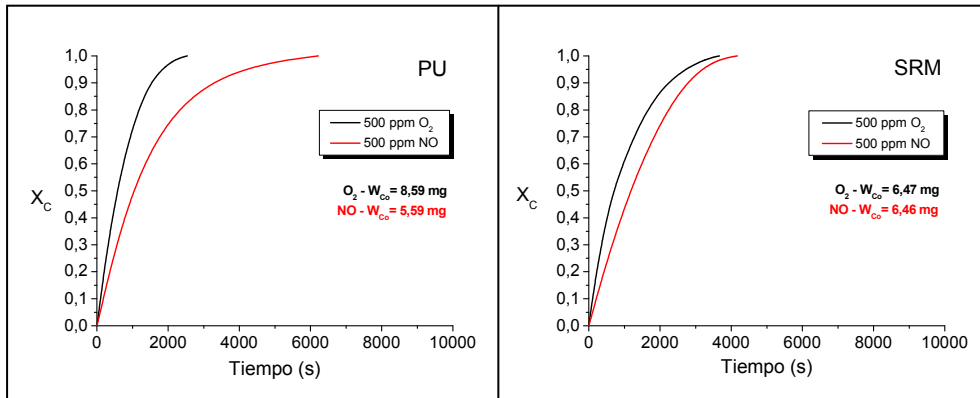


Figura 6.12. Comparación de la evolución de la conversión de carbono en función del tiempo de reacción para los sistemas hollín- O_2 y hollín- NO .

Según De la Puente y cols. (2000), si se representa la conversión de carbono de los experimentos realizados a distintas temperaturas (Tabla 6.2) frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$, y las gráficas obtenidas son similares a pesar de la variación de temperatura, se podría considerar que la reacción tiene lugar bajo control de la reacción química. En la Figura 6.13 se ha representado la evolución de la conversión de carbono de los dos materiales carbonosos frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$ para las diferentes temperaturas. Como puede observarse, los resultados obtenidos apenas varían con la temperatura, por lo que se puede considerar que la reacción tiene lugar bajo control de la reacción química.

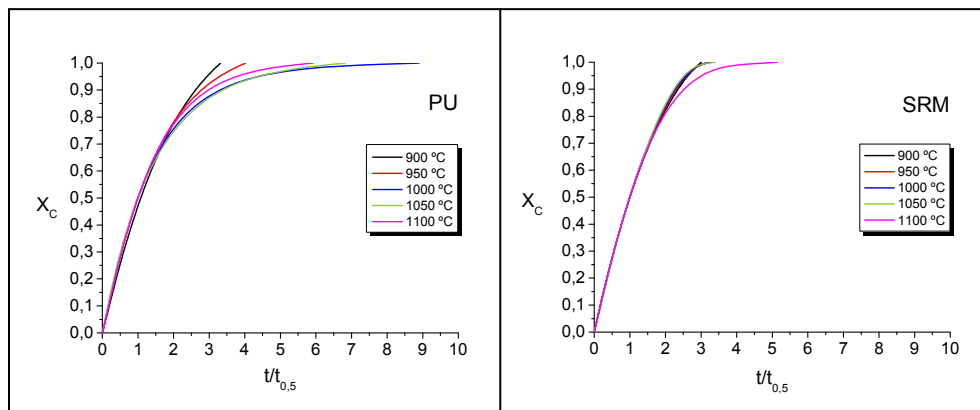


Figura 6.13. Evolución de la conversión de carbono del PU y SRM frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$ para una concentración de entrada de 2000 ppm de NO y diferentes temperaturas, Tabla 6.2.

Para mantener una similitud respecto al tratamiento de los datos experimentales realizado para la oxidación de los diferentes hollines (Sección 5.3) se van a utilizar las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo (correspondiente para

sólidos porosos) y al Modelo de Núcleo Decreciente con disminución de tamaño de partícula y control de la reacción química (MND).

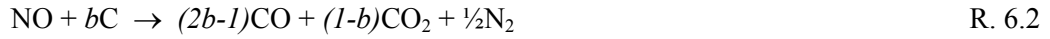
La ecuación cinética que se va a emplear correspondiente al Modelo Homogéneo es similar a la utilizada para la interacción hollín-O₂ del Capítulo 5, Ecuación 5.10, pero aplicada a la interacción con NO, definiendo la velocidad de reacción ($-r_{c,w}$) como:

$$-r_{c,w} = -\frac{1}{W_c} \frac{dW_c}{dt} = \frac{1}{(1-X_c)} \frac{dX_c}{dt} = bkC_{NO}^n \quad \text{Ec. 6.2}$$

donde X_c es la conversión de carbono, b es un coeficiente estequiométrico de la reacción global, Reacción 6.1 (Mendiara y cols., 2008), k la constante de velocidad de reacción y C_{NO} la concentración del reactante.



siendo que b , c y d son coeficientes estequiométricos, donde c y d se pueden expresar en función de b de la manera:



El coeficiente b se calcula a partir de la Ecuación 6.3:

$$b = \frac{\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} + 1}{\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} + 2} \quad \text{Ec. 6.3}$$

siendo $[\text{CO}]$ y $[\text{CO}_2]$ las concentraciones de CO y CO₂ en la corriente de gas de salida del reactor.

Bajo condiciones isotermas, la velocidad de reacción ($-r_{c,w}$) es función de la concentración del reactante, C_{NO} . Partiendo de la ecuación del Modelo Homogéneo y asumiendo orden n con respecto a la concentración de NO, la velocidad de reacción específica ($-r_c'$), así denominada por Li y cols. (1999), se podría expresar como:

$$-r_c' = \frac{1}{(1-X_c)} \frac{dX_c}{dt} = k' C_c C_{NO}^n \quad \text{Ec. 6.4}$$

donde k' es la constante de velocidad de reacción específica y C_c representa la disponibilidad de sitios activos o concentración de sitios activos de carbono, asumiendo una dependencia de primer orden para la concentración de centros activos y teniendo en

cuenta la fracción de sitios superficiales ocupados. Incluso en la actualidad, la determinación de la concentración de los sitios activos en la superficie del sólido carbonoso es compleja ya que necesita aproximaciones, como el uso del área superficial activa (Walker Jr y cols., 1991) para ser cuantificada. Li y cols. (1998) propusieron que C_c podía ser expresada como función de la conversión de carbono, Ecuación 6.5:

$$C_c = f(X_c) \quad \text{Ec. 6.5}$$

donde $f(X_c)$ representa un factor estructural que depende de la estructura del poro de la partícula porosa.

Para comprobar si la velocidad de reacción es función de los sitios activos disponibles o, lo que es lo mismo, de la conversión de carbono (Li y cols., 1999; Guerrero y cols., 2011), se ha representado la velocidad de reacción específica (Ecuación 6.4) para una temperatura y concentración de NO determinada para cada sólido, frente a la conversión de carbono, Figura 6.14.

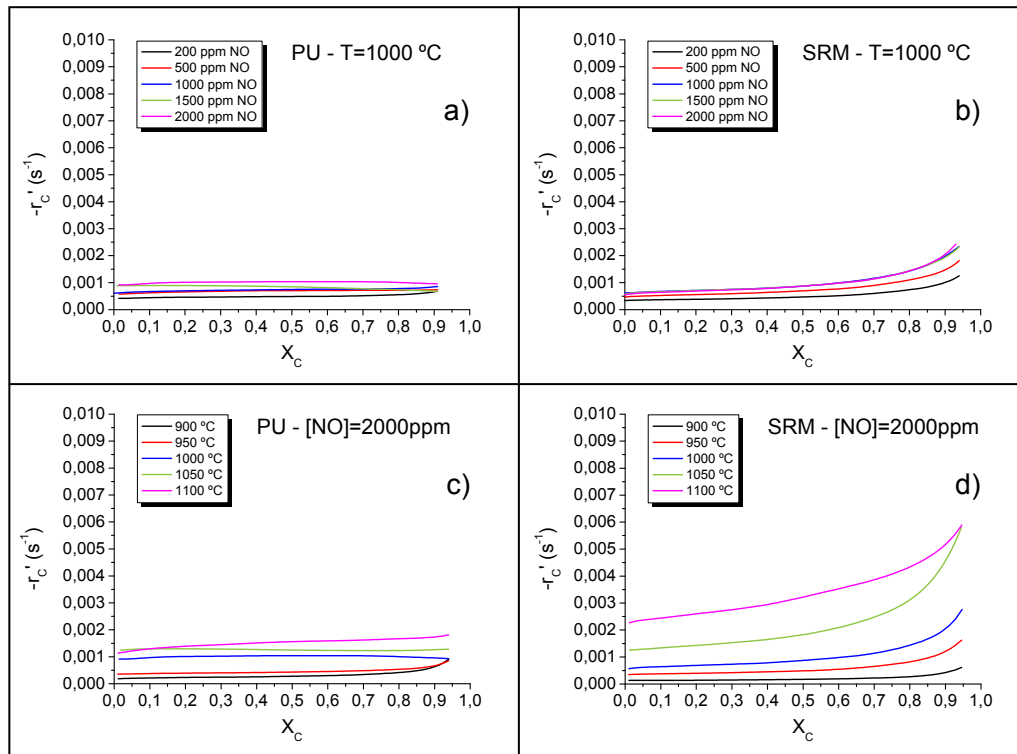


Figura 6.14. Velocidad de reacción específica ($-r'_c$) en función de la conversión de carbono. Sistema hollín-NO: a y b) $T = 1000$ °C y diferentes concentraciones de NO (Tabla 6.1), c y d) $[NO] = 2000$ ppm y diferentes temperaturas de operación (Tabla 6.2).

Los resultados obtenidos en la Figura 6.14 muestran que la velocidad específica de reacción para el PU, en su interacción con NO en las condiciones estudiadas, no varía con la evolución de la conversión de carbono. Por lo tanto, se empleará la ecuación correspondiente al Modelo Homogéneo, Ecuación 6.2.

Sin embargo, según se puede apreciar en la Figura 6.14, la velocidad específica del hollín SRM aumenta con la conversión de carbono, lo que indica que la concentración de sitios activos, C_C , se ve incrementada con la conversión de carbono. Es decir, $C_C = f(X_C)$. Por consiguiente, para la determinación de los parámetros cinéticos de la interacción SRM-NO se van a aplicar las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo (Ecuación 6.2), así como la ecuación propuesta por Li y cols. (1998) (Ecuación 6.4).

Las ecuaciones cinéticas correspondientes al MND son similares a las mostradas en el Capítulo 5 para la interacción hollín-O₂, pero aplicadas a la interacción con NO:

$$-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt} = Dbk_s C_{NO}^n \quad \text{Ec. 6.6}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{1/3} \quad \text{Ec. 5.19}$$

$$\tau = \frac{\rho_C R_0}{bk_s C_{NO}^n} \quad \text{Ec. 6.7}$$

donde D es una constante y es igual a $(4\pi M_C)^{1/3} \left(\frac{3}{\rho_C}\right)^{2/3}$, b es el coeficiente estequiométrico de reacción global Reacción 6.1, k_s es la constante cinética para la reacción superficial, C_{NO} es la concentración del gas reactante y n es el orden de reacción respecto al NO.

6.3.2. Determinación de los parámetros cinéticos

En esta sección se van a determinar los parámetros cinéticos (orden de reacción y energía de activación) de los hollines PU y SRM a partir de los experimentos de interacción con NO (Tablas 6.1 y 6.2).

6.3.1.1 Cálculo del orden de reacción

A partir de los experimentos realizados para una misma temperatura de operación (1000 °C) y diferentes concentraciones iniciales de NO (Tabla 6.1), se va a proceder al cálculo del orden de reacción del sistema hollín-NO aplicando las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo para el PU y SRM (Ecuación 6.2), a la ecuación

cinética propuesta por Li y cols. (1999) para el SRM (Ecuación 6.4), y al MND (Ecuaciones 5.19, 6.6 y 6.7) para las muestras PU y SRM.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MODELO HOMOGÉNEO

Aunque para la interacción del SRM con NO se va a utilizar la ecuación cinética de Li y cols. (1999), Ecuación 6.4, para comprobar si los datos experimentales pueden ajustarse a otras ecuaciones cinéticas, también se procederá al cálculo del orden de reacción de la interacción SRM-NO con la Ecuación 6.2 del Modelo Homogéneo.

Se va a comenzar con el cálculo del orden de reacción del sistema hollín-NO aplicando la ecuación cinética del Modelo Homogéneo. Para ello, se linealiza la Ecuación 6.2, obteniéndose la Ecuación 6.8:

$$\ln\left(\frac{-r_{C,W}}{b}\right) = \ln(k) + n \cdot \ln(C_{NO}) \quad \text{Ec. 6.8}$$

Al igual que el procedimiento seguido en el Apartado 5.3.1.1, los valores empleados de $(-r_{C,W})$ han sido el valor promedio obtenido para $X_C = 0.15-0.70$. Los valores del coeficiente estequiométrico b (Reacción 6.2) se han calculado mediante la Ecuación 6.3, siendo un valor promedio para cada experimento, y se muestran en la Tabla 6.3 tanto para el PU como para el SRM. En la Figura 6.15 se muestra la representación gráfica de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{NO}$, de cuya pendiente se determina el valor del orden de reacción.

Tabla 6.3. Valores del coeficiente estequiométrico b obtenidos en los experimentos de interacción de los hollines PU y SRM con NO, realizados a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.1.

	[NO] (ppm)	b
PU	200	0,97
	500	0,98
	1000	0,94
	1500	0,95
	2000	0,97
SRM	200	0,69
	500	0,69
	1000	0,68
	1500	0,66
	2000	0,62

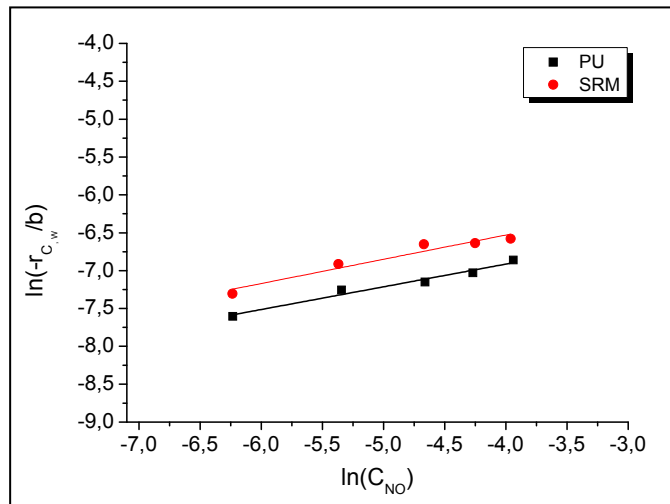


Figura 6.15. Representación gráfica de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{NO}$ según la ecuación del Modelo Homogéneo. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de NO, Tabla 6.1.

$$(-r_{C,W}) \text{ en } s^{-1} \text{ y } C_{NO} \text{ en } mol/m^3.$$

Los valores del orden de reacción obtenido a partir de la pendiente de la representación de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{NO}$, de la Figura 6.15, se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Valores del orden de reacción obtenidos según la ecuación correspondiente al Modelo Homogéneo.

	n	R ²
PU	0,30	0,9733
SRM	0,32	0,9459

Los órdenes de reacción para los dos materiales son muy similares entre ambos materiales. La obtención de un orden de reacción fraccional y menor a la unidad concuerda con los resultados de la Figura 6.3, en la que se observa que la conversión de NO en el proceso hollín-NO aumenta con la disminución de la concentración de NO. De acuerdo con varios autores (Sørensen y cols., 2001; Schönenbeck y cols., 2004; Dong y cols., 2007), esta dependencia es indicativa de un orden fraccional y menor a la unidad.

Estos valores de órdenes de reacción tan bajos indican una escasa dependencia de la concentración del gas reactante sobre el proceso hollín-NO. Esto concuerda con los resultados obtenidos, por ejemplo, en la Figura 6.4, en la que para las concentraciones de NO más elevadas utilizadas, la influencia de la concentración de gas reactante a la entrada sobre la conversión de NO (X_{NO} expresada en %) es casi despreciable.

Al igual que consideraron Yang y cols. (2000a), en el caso en el que únicamente se empleasen las concentraciones más bajas (200-1000 ppm de NO) para la determinación del orden de reacción del sistema hollín-NO, y asumiendo para las concentraciones más

elevadas que esta interacción se comportara como un proceso de orden cero, los valores de los órdenes serían 0,29 para el PU ($R^2 = 0,9480$) y 0,42 para el SRM ($R^2 = 0,9969$). Como puede observarse, el valor del orden de reacción apenas varía para el PU, aunque su coeficiente de regresión ha disminuido de manera notable. Mientras que para el SRM, el valor del orden de reacción ha incrementado de 0,32 a 0,42, y su coeficiente de regresión ha aumentado, mejorando significativamente.

A continuación, se va a proceder al cálculo del orden de reacción de la interacción SRM-NO mediante la aplicación de la ecuación cinética de Li y cols. (1999), Ecuación 6.4:

$$-r_c' = \frac{I}{(1 - X_c)} \frac{dX_c}{dt} = k_s' C_c C_{NO}^n \quad \text{Ec. 6.4}$$

La concentración de sitios activos disponibles, C_c , se considera que es la misma para una conversión de carbono determinada, por lo que si se toman logaritmos neperianos de la Ecuación 6.4 se obtiene:

$$\ln(-r_c') = \ln(k_s' C_c) + n \cdot \ln C_{NO} \quad \text{Ec. 6.9}$$

De este modo, al representar $\ln(-r_c')$ vs. $\ln C_{NO}$ para un valor determinado de X_c , Figura 6.16, de la pendiente se obtiene el orden de reacción. En la Figura 6.16 se muestran los resultados obtenidos para diferentes niveles de conversión de carbono ($X_c = 0,15-0,70$). Los resultados de n obtenidos se muestran en la Tabla 6.5.

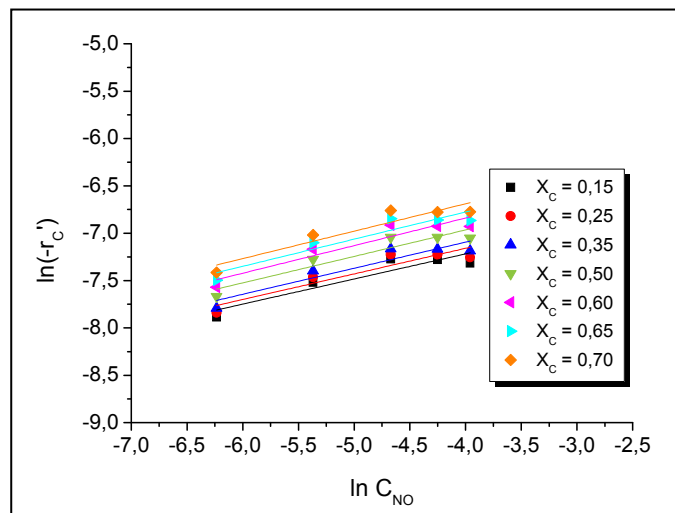


Figura 6.16. Determinación del orden de reacción para la interacción SRM-NO según la Ecuación 6.4 de Li y cols. (1999). Sistema SRM-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de NO, Tabla 6.1. $-r_c'$ en s^{-1} y C_{NO} en mol/m^3 .

Tabla 6.5. Valores de orden de reacción para el sistema SRM-NO mediante la aplicación de la Ecuación 6.4 de Li y cols. (1999).

	n	R ²
X _C = 0,15	0,27	0,8669
X _C = 0,25	0,27	0,8745
X _C = 0,35	0,28	0,8768
X _C = 0,50	0,28	0,8907
X _C = 0,60	0,29	0,8881
X _C = 0,65	0,29	0,8842
X _C = 0,70	0,29	0,8876
Promedio	0,28	0,8813

Para el SRM se ha obtenido un orden de reacción fraccionario de 0,28 (Tabla 6.5), un valor similar al determinado con la ecuación cinética correspondiente al Modelo Homogéneo (Tabla 6.4), aunque el coeficiente de regresión ha disminuido notablemente.

De nuevo, si únicamente se emplean los experimentos realizados con las concentraciones más bajas de NO (200-1000 ppm), y asumiendo que para las concentraciones más elevadas el sistema SRM-NO se comporta como un proceso de orden cero, el orden de reacción promedio para esta interacción es de 0,41, con un coeficiente de regresión de 0,9952, mejor que el presentado en la Tabla 6.5, pero sin superar al obtenido con las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo para las concentraciones de NO más bajas.

Por lo tanto, los datos experimentales empleados para el cálculo del orden de reacción en la interacción SRM-NO, a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de NO en la corriente de entrada al reactor, se ajustan mejor a la Ecuación 6.2 correspondiente al Modelo Homogéneo.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MND

Para el cálculo del orden de reacción para el sistema hollín-NO, en las condiciones descritas en la Tabla 6.1, se sigue el mismo procedimiento descrito en el Capítulo 5 para la oxidación de los dos hollines considerados. De este modo, el primer paso es determinar el tiempo de conversión completa de carbono para el PU y el SRM según la Ecuación 5.19, y teniendo en cuenta que esta ecuación se aplica en el intervalo en el que la

expresión $-\frac{l}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ de la Ecuación 6.6 permanece constante:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{1/3} \tag{Ec. 5.19}$$

$$-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt} = Dbk_s C_{NO}^n \tag{Ec. 6.6}$$

Los valores de la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$, representada en la Figura 6.17, corresponden a una conversión de carbono $X_C = 0,01-0,92$ para el PU y $X_C = 0,01-0,95$ para el SRM. Para este mismo intervalo de conversiones se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo t (Figura 6.18) de la Ecuación 5.19, ajustando los datos a una recta. Del valor de la pendiente se obtiene la inversa del tiempo de conversión completa de carbono, τ .

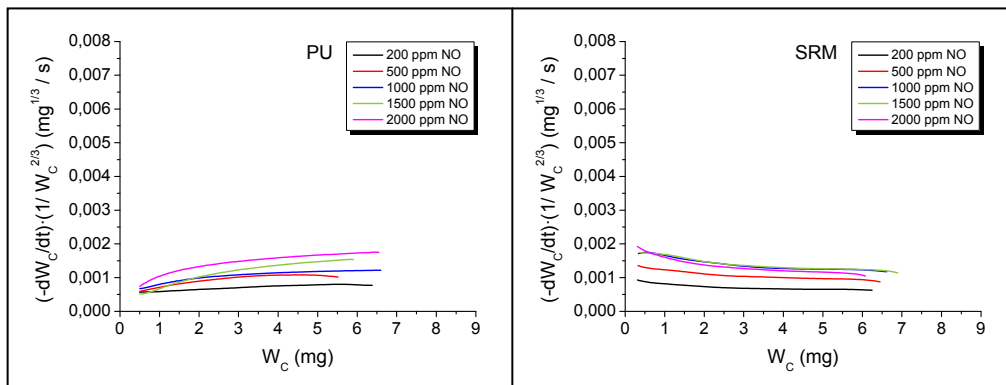


Figura 6.17. Expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de NO, Tabla 6.1.

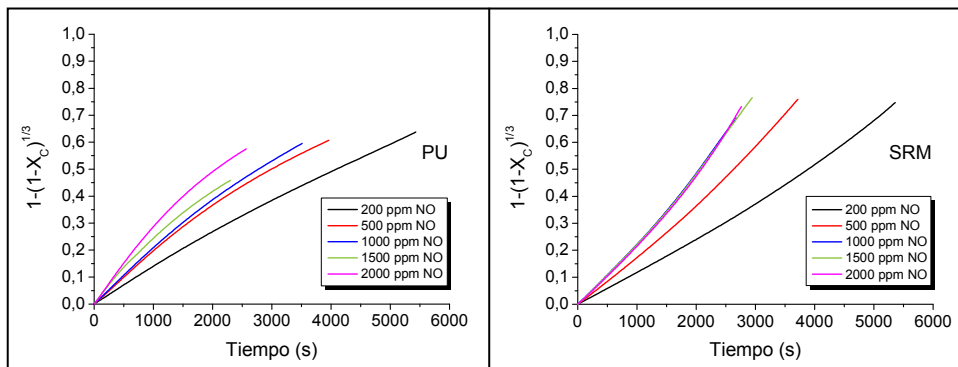


Figura 6.18. Aplicación de la Ecuación 5.19 (MND) para la obtención de τ para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y distintas concentraciones de NO, Tabla 6.1.

En la Tabla 6.6 y Figura 6.19 se muestran los valores obtenidos de τ para PU y SRM. Se observa que, en general, al aumentar la concentración de entrada de NO, el valor de τ disminuye para ambos materiales.

Tabla 6.6. Valores de τ obtenidos en los experimentos de oxidación de los hollines PU y SRM, realizados a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.1.

	[NO] (ppm)	τ (s)	R ²
PU	200	8621	0,9966
	500	6536	0,9886
	1000	5917	0,9922
	1500	5102	0,9900
	2000	4464	0,9852
SRM	200	7299	0,9959
	500	4926	0,9963
	1000	3891	0,9957
	1500	3831	0,9956
	2000	3861	0,9925

Al comparar los tiempos de conversión completa obtenidos para ambos materiales y para una misma concentración de gas reactante, se puede observar en la Figura 6.19 que, en todo el intervalo de concentraciones estudiado, el valor de τ es siempre menor para el SRM. Siendo que el parámetro τ es indicativo de la reactividad del material, estos resultados apuntan a que el hollín SRM es más reactivo frente al NO que el hollín PU en las condiciones de operación estudiadas.

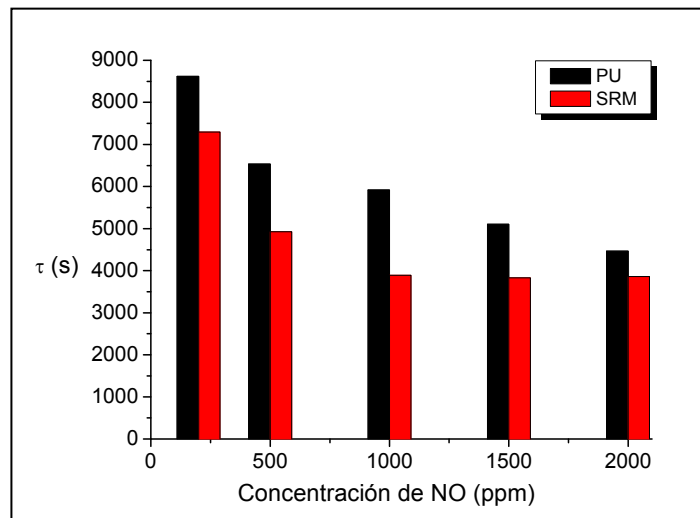


Figura 6.19. Representación gráfica de los valores de τ obtenidos en los experimentos de interacción de los hollines PU y SRM, realizados a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.1.

A partir de los valores de τ (Tabla 6.6), coeficiente estequiométrico b (Tabla 6.3) y de la concentración de NO a la entrada (en mol/m³), se determinan los valores del orden de reacción n , para la interacción de los dos hollines considerados con NO mediante el ajuste lineal de la Ecuación 6.7, quedando la Ecuación 6.10:

$$\tau = \frac{\rho_c R_0}{b k_s C_{NO}^n} \tag{Ec. 6.7}$$

$$\ln\left(\frac{1}{\tau b}\right) = \ln\left(\frac{k_s}{\rho_c R_0}\right) + n \cdot \ln C_{NO} \quad \text{Ec. 6.10}$$

De la representación de $\ln(1/\tau b)$ frente a $\ln C_{NO}$. Ecuación 6.10, se obtiene el orden de reacción, Figura 6.20. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.7.

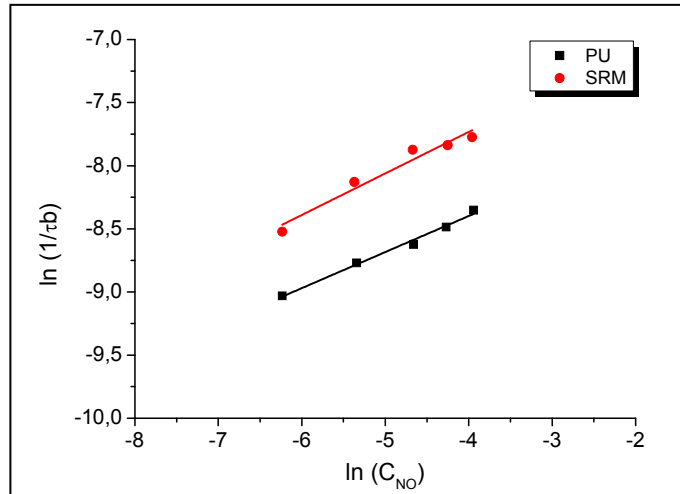


Figura 6.20. Representación gráfica de $\ln(1/\tau b)$ vs. $\ln C_{NO}$ según las ecuaciones correspondientes al MND. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de NO, Tabla 6.1. τ en s y C_{NO} en mol/m^3 .

Tabla 6.7. Órdenes de reacción para la interacción con NO de los hollines PU y SRM, según ecuaciones del MND.

	n	R ²
PU	0,29	0,9910
SRM	0,33	0,9586

Los valores de orden de reacción, n , mostrados en la Tabla 6.7 y obtenidos con las ecuaciones cinéticas correspondientes al MND son muy similares a los obtenidos mediante la aplicación de las ecuaciones del Modelo Homogéneo (Tabla 6.5). El valor del orden del PU es ligeramente inferior al valor del SRM, lo que indica una ligera menor influencia de la concentración de NO en la corriente de entrada al reactor para la interacción PU-NO. En un principio, esto parece contradictorio con los valores calculados de τ representados en la Figura 6.19, ya que en esta figura puede observarse que durante todo el intervalo de concentraciones de NO empleadas, al variar la concentración de entrada de NO, los valores absolutos de τ del PU (τ_{PU}) cambian más que los valores de τ absolutos del SRM (τ_{SRM}). Es decir, al realizar la diferencia de los valores de τ para la concentración más baja (200 ppm NO) y la concentración más elevada (2000 ppm NO), es decir ($\tau_{200} - \tau_{2000}$), se obtienen valores absolutos de $\tau_{PU_{200-2000}} = 4157$ segundos y $\tau_{SRM_{200-2000}} = 3438$ segundos, lo que en un principio indicaría una mayor influencia de la

concentración de NO sobre el PU. Aunque, en valores relativos, esta diferencia no es significativa ya que representa una diferencia del 48 % para el PU y del 47 % para el SRM.

Por otro lado, según puede observarse en la Tabla 6.6, para las concentraciones más altas (1000-2000 ppm NO) empleadas en la interacción SRM-NO, el valor absoluto de τ es muy similar, por lo que si únicamente se tuviera en cuenta las concentraciones más bajas (200-1000 ppm NO) para la interacción SRM-NO, la diferencia de τ (en valores absolutos) sería de $\tau_{SRM_{200-1000}} = 3408$ segundos (47 % en términos relativos). Al comparar este valor con el obtenido para el PU a estas mismas concentraciones, $\tau_{PU_{200-1000}} = 2704$ segundos (31 % en términos relativos), se comprueba que la influencia de la concentración en el proceso PU-NO es menor que para el SRM-NO, que concuerda con los valores de los órdenes de reacción obtenidos.

Como en la interacción SRM-NO a concentraciones elevadas (1000-2000 ppm NO) apenas varían los valores de τ , se va a determinar el orden de reacción para este material haciendo distinción entre los dos intervalos de concentraciones (200-1000 y el orden equivalente al intervalo 1000-2000 ppm NO), aplicando las ecuaciones cinéticas correspondientes al MND, al igual que se ha realizado en el apartado anterior con las ecuaciones del Modelo Homogéneo. Los resultados se muestran en la Figura 6.21 y Tabla 6.8.

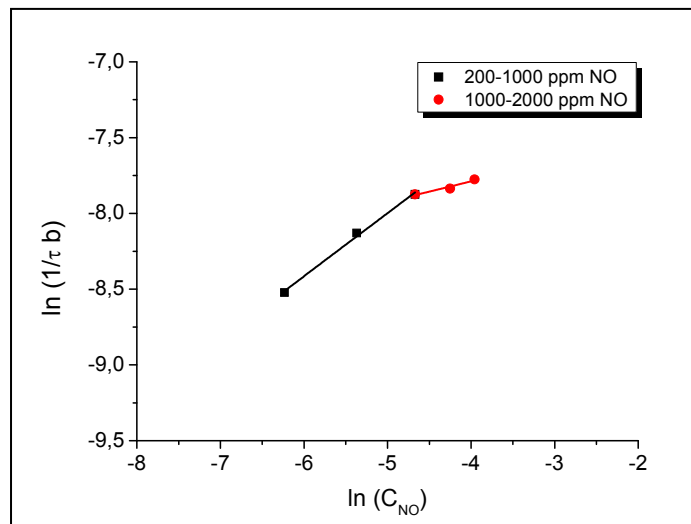


Figura 6.21. Representación gráfica de $\ln(1/\tau b)$ vs. $\ln C_{NO}$ según las ecuaciones correspondientes al MND. Sistema SRM-NO, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de NO: 200-1000 y 1000-2000 ppm de NO, Tabla 6.1. τ en s y C_{NO} en mol/m^3 .

Tabla 6.8. Órdenes de reacción para la interacción con NO del hollín SRM, en los intervalos 200-1000 y 1000-2000 ppm de NO, según ecuaciones del MND.

	n	R ²
200-1000 ppm NO	0,42	0,9964
1000-2000 ppm NO	0,14	0,9646

Los valores de los órdenes de reacción que se pueden observar en la Tabla 6.8 respaldan el hecho de que, a bajas concentraciones de NO en la corriente de entrada al reactor, la influencia de dicha concentración es mayor para el proceso SRM-NO ($\tau_{SRM\ 200-1000} = 3408\text{ s}$ -47 % en términos relativos-, frente a $\tau_{PU\ 200-1000} = 2704\text{ s}$ -31 % en términos relativos-), mientras que a elevadas concentraciones del gas reactante, la dependencia es mayor en el sistema PU-NO ($\tau_{PU\ 1000-2000} = 1453\text{ s}$ -25 % en términos relativos-, frente a $\tau_{SRM\ 1000-2000} = 30\text{ s}$ -0,8 % en términos relativos-). Además, estos valores de órdenes de reacción (Tabla 6.8) son similares a los determinados, en estos mismos intervalos de concentraciones para el SRM, con la ecuación correspondiente al Modelo Homogéneo, siendo de 0,42 para el intervalo de bajas concentraciones de NO, mientras que para el intervalo de elevadas concentraciones de NO esta interacción equivale a un proceso de orden 0.

6.3.1.2 Cálculo de la energía de activación

Mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 5.26) y con los experimentos realizados con una concentración de ~2000 ppm de NO a diferentes temperaturas de operación (900-1100 °C), Tabla 6.2, se va a proceder al cálculo de la energía de activación, E_a , para los hollines PU y SRM.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \quad \text{Ec. 5.26}$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial (con las mismas unidades que la constante cinética k), R_g es la constante universal de los gases (en J/mol·K) y T es la temperatura de operación (K).

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MODELO HOMOGÉNEO

Introduciendo la Ecuación 5.26 en la Ecuación 6.2 se obtiene:

$$-r_{C,W} = bk_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) C_{NO}^n \quad \text{Ec. 6.11}$$

Reorganizando y tomando logaritmos neperianos, se llega a la Ecuación 6.12:

$$\ln\left(\frac{-r_{C,W}}{b}\right) = \ln(k_0 C_{NO}^n) - \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 6.12}$$

Los valores del coeficiente estequiométrico b (Reacción 6.2) se han calculado mediante la Ecuación 6.3, siendo un valor promedio para cada experimento realizado a una temperatura diferente, y se muestran en la Tabla 6.9.

Tabla 6.9. Valores del coeficiente estequiométrico b obtenidos en los experimentos de interacción de los hollines PU y SRM con NO, realizados con 2000 ppm de NO y a diferentes temperaturas, Tabla 6.2.

	T (°C)	b
PU	900	0,88
	950	0,82
	1000	0,98
	1050	0,95
	1100	0,93
SRM	900	0,68
	950	0,68
	1000	0,62
	1050	0,67
	1100	0,68

En la Figura 6.22 se representan, para los dos materiales, los valores de $\ln(-r_{C,W}/b)$ en función del inverso de la temperatura.

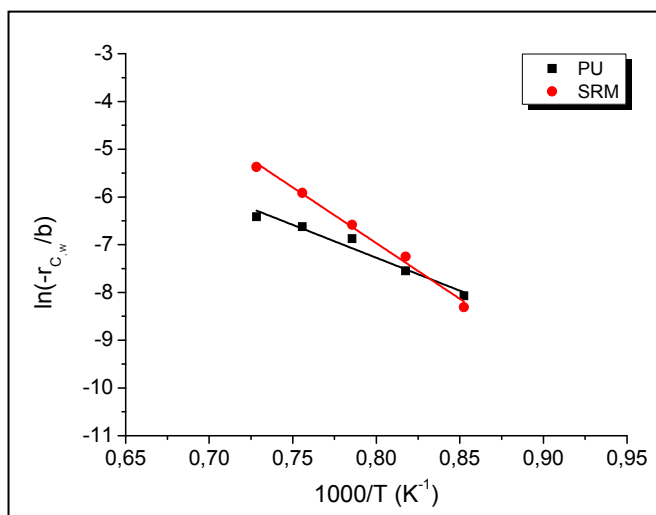


Figura 6.22. Representación de Arrhenius para el sistema hollín-NO, [NO] = 2000 ppm y con diferentes temperaturas de operación (Tabla 6.2), según la ecuación correspondiente al Modelo Homogéneo.

En la bibliografía se suele indicar la existencia de dos regímenes de temperatura en la interacción de materiales carbonosos con NO (Furusawa y cols., 1980; Suuberg y cols., 1991; Teng y cols., 1992; Illán-Gómez y cols., 1993; Aarna y Suuberg, 1997b; Li y cols., 1999; Xie y cols., 2007; Stanmore y cols., 2008). La transición de un régimen de bajas temperaturas a otro de altas se suele dar entre 600-700 °C (Teng y cols., 1992; Illán-Gómez y cols., 1993; Li y cols., 1999; Stanmore y cols., 2008). En la Figura 6.22 no se observa ningún cambio de pendiente, ya que en el presente estudio se está trabajando con temperaturas superiores a 700 °C, por lo que la energía de activación tendrá el mismo valor en todo el intervalo de temperaturas analizado.

A partir del valor de la pendiente de cada recta de la Figura 6.22, se obtienen los valores de E_a/R_g (con R_g igual a 8,341 J/mol·K) y, por lo tanto, de la energía de activación (Tabla 6.10), para el sistema hollín-NO en las condiciones estudiadas.

Tabla 6.10. Valores de energía de activación para el sistema hollín-NO según la ecuación del Modelo Homogéneo.

	E_a (kJ/mol)	R^2
PU	114,62	0,9664
SRM	194,02	0,9926

Los resultados de la Tabla 6.10 muestran que el valor de la energía de activación para la reacción hollín-NO es bastante mayor para el SRM, lo que indica una mayor influencia de la temperatura sobre la interacción de este hollín con NO. La influencia de la temperatura sobre el SRM es tal que, según se puede apreciar en la Figura 6.22, para la temperatura más baja la velocidad de reacción es menor que para el PU, mientras que

según va aumentando la temperatura la velocidad de reacción se va incrementando cada vez más para el SRM, llegando a ser casi tres veces mayor para la máxima temperatura.

Para la determinación de la energía de activación mediante la aplicación de la ecuación cinética de Li y cols. (1999), para el SRM, se representan los valores de $\ln(-r'_o)$ en función del inverso de la temperatura, Figura 6.23, para diferentes valores de conversión de carbono ($X_C = 0,15-0,70$). De la pendiente se obtiene la energía de activación para cada valor de conversión. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.11.

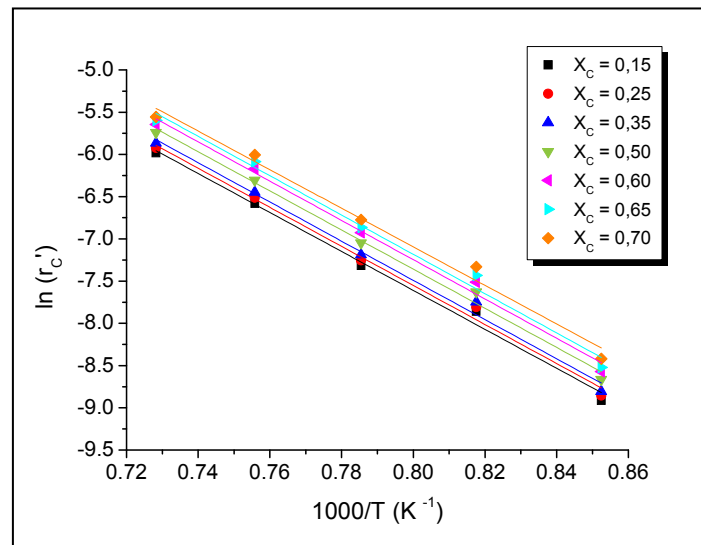


Figura 6.23. Representación de Arrhenius para el sistema SRM-NO, [NO] = 2000 ppm NO y diferentes temperaturas de operación (Tabla 6.2), según la Ecuación 6.4 de Li y cols. (1999).

Tabla 6.11. Valores de energía de activación para el sistema SRM-NO mediante la aplicación de la ecuación cinética de Li y cols. (1999).

	E_a (kJ/mol)	R^2
$X_C = 0,15$	191,74	0,9929
$X_C = 0,25$	192,27	0,9936
$X_C = 0,35$	192,99	0,9931
$X_C = 0,50$	192,66	0,9942
$X_C = 0,60$	193,36	0,9925
$X_C = 0,65$	193,49	0,9902
$X_C = 0,70$	189,87	0,9882
Promedio	192,34	0,9921

Según se puede apreciar en la Tabla 6.11, la energía de activación apenas varía con el aumento de la conversión (la desviación estándar es de $\pm 1,25$ kJ/mol), por lo que confirma la consideración de que la interacción se encuentra bajo control de la reacción química (Lizzio y cols., 1988; Li y cols., 1999).

Además, se puede observar que la energía de activación para el sistema SRM-NO calculada mediante la ecuación de Li y cols. (1999) es muy similar a la calculada con la ecuación del Modelo Homogéneo. En este caso, el coeficiente de regresión es bastante bueno (Tabla 6.11), al igual que el obtenido con la ecuación correspondiente al Modelo Homogéneo (Tabla 6.10), por lo que cualquiera de estas ecuaciones pueden considerarse aptas para la representación de los resultados experimentales de SRM en las condiciones estudiadas.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MND

Siguiendo el mismo procedimiento que en el Capítulo 5, Apartado 5.3.1.2, se divide cada término de la ecuación de Arrhenius, Ecuación 5.26, por $\rho_c \cdot R_0$ y se toman logaritmos neperianos, quedando la Ecuación 5.30:

$$\ln \frac{k_s}{\rho_c R_0} = \ln \frac{k_{s0}}{\rho_c R_0} - \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 5.30}$$

Teniendo en cuenta la Ecuación 6.13 (que se obtiene de reordenar la Ecuación 6.7), la energía de activación se obtiene de la pendiente de la Ecuación 5.30 (E_a/R), al representar $\ln(k_s/\rho_c \cdot R_0)$ en función de la inversa de la temperatura.

$$\frac{k_s}{\rho_c R_0} = \frac{1}{\tau b C_{NO}^n} \quad \text{Ec. 6.13}$$

Para la determinación de la energía de activación del SRM se ha escogido el valor de $n = 0,33$ correspondiente a todo el intervalo de concentraciones de NO empleadas en este estudio (200-2000 ppm), ya que lo que se pretende es obtener un valor de un parámetro cinético correspondiente a las condiciones de operación empleadas en este estudio. En este caso, además de ser necesario el conocimiento del orden de reacción respecto al NO, es preciso calcular para cada experimento los valores del tiempo de conversión completa de carbono (τ), así como los valores del coeficiente estequiométrico (b). El parámetro b ya se ha mostrado en la Tabla 6.9, calculado a partir de la Ecuación 6.3. El valor del orden de reacción respecto al NO se ha hallado en la sección anterior (Tabla 6.7, empleando todos los experimentos realizados a una temperatura de 1000 °C y diferentes concentraciones de NO en la corriente de entrada al reactor), por lo que únicamente faltan por determinar los tiempos de conversión completa de carbono para cada experimento realizado a una temperatura diferente.

Al igual que en el caso del cálculo del orden de reacción, los valores de τ se determinan aplicando la Ecuación 5.19 correspondiente al intervalo de masa de carbono en el que la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ de la Ecuación 6.6 permanece constante. En las

Figuras 6.24 y 6.25 se muestran los valores de la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor y los resultados de la aplicación de la Ecuación 5.19, respectivamente, para obtener los tiempos de conversión completa de los experimentos realizados a diferentes temperaturas, con una concentración de NO de 2000 ppm (Tabla 6.2).

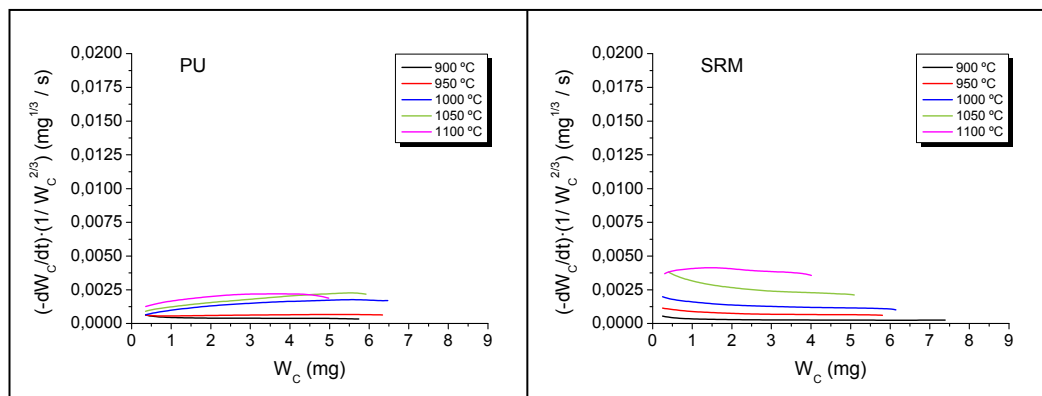


Figura 6.24. Expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-NO, [NO] = 2000 ppm y diferentes temperaturas de operación, Tabla 6.2.

El intervalo de masa de carbono remanente, representado en la Figura 6.24, corresponde a conversiones de carbono, X_C , aproximadamente entre el 0-0,94 para el PU, y entre el 0-0,95 para el SRM. Para este intervalo de masa de carbono, se toma la Ecuación 5.19 y se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ en función del tiempo t (Figura 6.25). Los datos experimentales se ajustan a una recta cuya pendiente es la inversa del tiempo de conversión completa de carbono, τ .

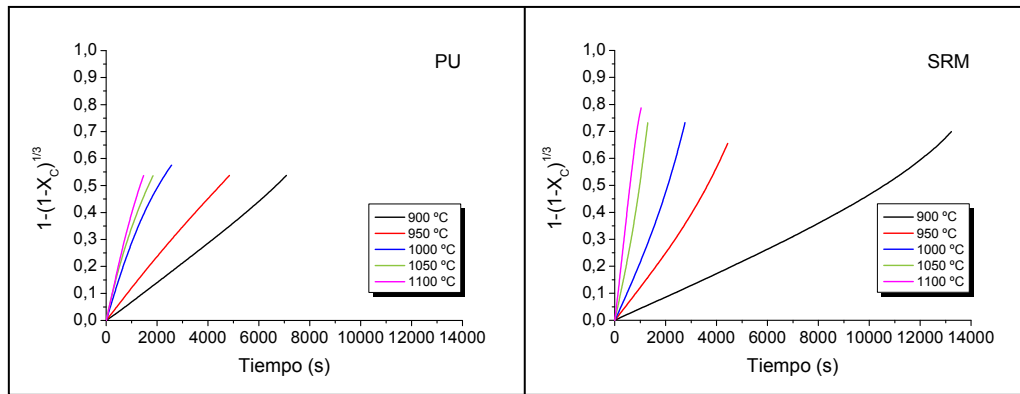


Figura 6.25. Aplicación de la Ecuación 5.19 (MND) para la obtención de τ para los hollines PU y SRM. Sistema hollín-NO, [NO] = 2000 ppm de NO y diferentes temperaturas de operación, Tabla 6.2.

En la Tabla 6.12 y en la Figura 6.26 se muestran los valores obtenidos de τ para el PU y SRM. Para ambos materiales se observa que al aumentar la temperatura de operación, el valor de τ disminuye, lo que es indicativo de un aumento de la reactividad, lo que concuerda con los resultados encontrados por otros autores como, por ejemplo, Yang y cols. (2000a).

Tabla 6.12. Valores de τ obtenidos en los experimentos de interacción de los hollines PU y SRM con NO, realizados a diferentes temperaturas y con una concentración de 2000 ppm de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.2.

	T (°C)	τ (s)	R ²
PU	900	13333	0,9991
	950	9009	0,9990
	1000	4464	0,9852
	1050	3497	0,9889
	1100	2695	0,9953
SRM	900	20000	0,9930
	950	6944	0,9936
	1000	3861	0,9925
	1050	1799	0,9910
	1100	1258	0,9970

En la Figura 6.26 se puede observar que prácticamente en todo el intervalo de temperaturas estudiado, los valores de τ son menores para el SRM (a excepción de la menor temperatura de 900 °C), lo que pone de manifiesto, en general, la mayor reactividad frente al NO del sólido carbonoso estándar (SRM) respecto al comercial (PU).

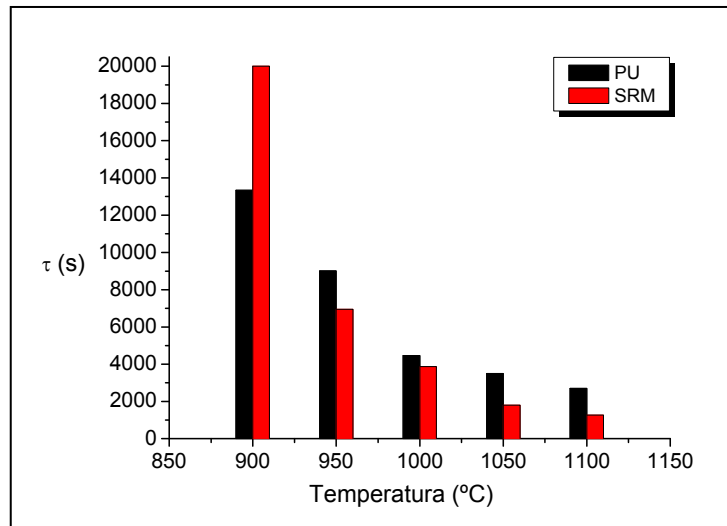


Figura 6.26. Representación gráfica de los valores de τ obtenidos en los experimentos de interacción de los hollines PU y SRM con NO, realizados a diferentes temperaturas y una concentración de 2000 ppm de NO en la corriente de alimentación, Tabla 6.2.

Como ya se dispone de los valores de τ (Tabla 6.12), de los valores de los coeficientes estequiométricos, b (Tabla 6.9), y del orden de reacción para el PU y SRM (Tabla 6.7), se procede a determinar la energía de activación (E_a) del proceso de interacción de los hollines PU y SRM con NO, llevado a cabo con una concentración inicial de NO de 2000 ppm en la corriente de entrada al reactor y a diferentes temperaturas de operación. Para ello, en la Figura 6.27 se representa $\ln \frac{k_s}{\rho_c R_0}$ en función del inverso de la temperatura (de la Ecuación 5.30).

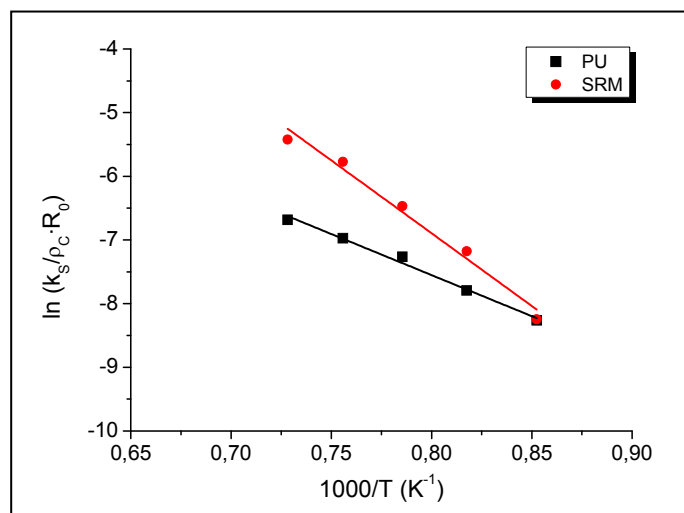


Figura 6.27. Representación de Arrhenius para el sistema hollín-NO, [NO] = 2000 ppm y con diferentes temperaturas de operación (Tabla 6.2), según las ecuaciones correspondientes al MND.

Los valores de la energía de activación obtenidos a partir de las pendientes de la representación de Arrhenius (Figura 6.27) para la interacción de los dos hollines estudiados con NO, se muestran en la Tabla 6.13.

Tabla 6.13 Valores de energía de activación para el sistema hollín-NO según las ecuaciones del MND.

	E_a (kJ/mol)	R^2
PU	107,37	0,9911
SRM	190,18	0,9831

Los resultados de la Tabla 6.13 muestran que el valor de energía de activación del sistema hollín-NO para el material SRM es bastante mayor que para el PU. Estos valores son muy similares a los calculados a partir de las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo, Tabla 6.10. Asimismo, estos valores de E_a concuerdan con los resultados mostrados en la Figura 6.26, donde se puede observar que los valores absolutos de τ_{SRM} varían más con el cambio de temperatura que los valores absolutos de τ_{PU} . La diferencia de los τ de una temperatura a otra ($\tau_{900-1100} = \tau_{900} - \tau_{1100}$) varían en un total de 10.638 segundos en términos absolutos (correspondiente a una diferencia del 80 % en términos relativos) para el PU ($\tau_{PU\ 900-1100}$), mientras que para el SRM ($\tau_{SRM\ 900-1100}$) la variación es de 18.742 segundos en términos absolutos (correspondiente a una diferencia del 94 % en términos relativos). Es remarcable el hecho de que para la temperatura más baja (900 °C), el valor de $\tau_{PU} < \tau_{SRM}$, es decir que a 900 °C, es más reactivo el PU mientras que para el resto del intervalo de temperaturas estudiado, el SRM es el más reactivo ($\tau_{PU} > \tau_{SRM}$). Esta mayor dependencia de la temperatura en el proceso SRM-NO respecto al PU-NO, además de apreciarse en la Figura 6.26, también se observa en la Figura 6.10, ya que la conversión de NO (X_{NO} expresada en %) varía más en el hollín SRM a lo largo del intervalo de temperaturas analizado.

Como dato adicional, para el valor de n obtenido a elevadas concentraciones iniciales de NO (es decir, utilizando el orden de reacción equivalente a $n = 0,14$ en lugar de $n = 0,33$), el valor de E_a sería de 188,06 kJ/mol. Este valor apenas varía respecto a la energía de activación del SRM de la Tabla 6.13 ($E_a = 190,18$ kJ/mol).

En la Tabla 6.14 se presenta, a modo de resumen, los valores de orden de reacción (n) y energía de activación (E_a) obtenidos a partir de las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo, ecuación cinética propuesta por Li y cols. (1999) y MND.

Tabla 6.14. Tabla resumen de los valores de los parámetros cinéticos, n y E_a , determinados para el sistema hollín-NO según las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo, a la ecuación de Li y cols. (1999) y al MND.

		n			E_a (kJ/mol)		
		Ecuaciones Modelo Homogéneo	Ecuación de Li y cols. (1999)	Ecuaciones MND	Ecuaciones Modelo Homogéneo	Ecuación de Li y cols. (1999)	Ecuaciones MND
PU		0,30 (0,9733)	--	0,29 (0,9910)	114,62 (0,9664)	--	107,37 (0,9911)
	200-2000 ppm NO	0,32 (0,9459)	0,28 (0,8813)	0,33 (0,9586)	194,02 (0,9926)	192,34 (0,9921)	190,18 (0,9832)
SRM	200-1000 ppm NO	0,42 (0,9969)	0,41 (0,9952)	0,42 (0,9964)	--	--	--
	1000-2000 ppm NO	0	0	0,14 (0,9646)			

Para el sólido PU, se puede observar que apenas varían los valores de los dos parámetros cinéticos con las ecuaciones aplicadas correspondientes a los diferentes modelos. Sin embargo, los valores obtenidos con las ecuaciones correspondientes al MND han obtenido unos coeficientes de regresión algo mejores (mostrados entre paréntesis en la Tabla 6.14). Con el hollín estándar SRM se han determinado diferentes valores de n . Si se emplean todos los experimentos realizados con diferentes concentraciones de NO en la corriente de entrada al reactor (200-2000 ppm NO), se obtiene unos valores de n muy similares entre 0,28-0,33 según las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo, Li y cols. (1999) y MND. Sin embargo, los coeficientes de regresión no son muy buenos. Si se hace distinción entre concentraciones bajas (200-1000 ppm) y altas (1000-2000 ppm) de NO, se obtienen diferentes valores de n . Para las concentraciones más bajas, los valores de orden de reacción obtenidos se encuentra entre 0,41-0,42 y con unos coeficientes de regresión mucho mejores. Para las concentraciones más elevadas, la influencia de la concentración de NO es prácticamente nula, por lo que esta interacción se comporta como un proceso con unos valores de órdenes de reacción de 0 y 0,14. El hecho de diferenciar estos dos intervalos de concentraciones permite explicar que a bajas concentraciones de NO, la interacción SRM-NO es más dependiente de la concentración inicial de NO que el proceso PU-NO. Estos resultados concuerdan con la Figura 6.19, en la que se puede observar los valores de conversión completa para ambos sólidos en función de la concentración inicial de NO.

En bibliografía no se han encontrado valores de órdenes de reacción para el PU o SRM. Sin embargo, en estudios relativos a la interacción C-NO con diferentes materiales carbonosos se han encontrado órdenes de reacción con respecto a la presión parcial/concentración de NO igual a la unidad (Smith y cols., 1959; Furusawa y cols., 1980; Li y cols., 1998; Commandré y cols., 2002; Schönnenbeck y cols., 2004; Xie y cols., 2007). Más recientemente, también se han determinado órdenes fraccionarios menores de la unidad (Rodríguez-Mirasol y cols., 1994; Sørensen y cols., 2001; Garijo y cols., 2003; Dong y cols., 2007; Mendiara y cols., 2008; Guerrero y cols., 2011) e incluso órdenes de reacción iguales a cero (Yang y cols., 2000a). Yang y cols. (2000a) sugirieron que la disminución del orden de reacción podía deberse tanto al aumento de la presión parcial de NO como a la presencia de impurezas minerales en sus materiales carbonosos empleados en su estudio. Concretamente mostraron que, a 700 °C, con concentraciones de NO desde 1000 hasta 2000 ppm, el orden de reacción era de cero con respecto al NO.

Para el cálculo de la E_a en la interacción SRM-NO, no es necesario el valor de n según las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo y de Li y cols. (1999), mientras que para las ecuaciones correspondientes al MND, se ha empleado el valor de n obtenido teniendo en cuenta todos los experimentos realizados con diferentes concentraciones iniciales de NO. En la Tabla 6.14 se muestra el valor de energía de activación para la interacción SRM-NO que se encuentra entre 190-194 kJ/mol, con unos coeficientes de regresión bastante elevados.

Los valores de energía de activación obtenidos tanto para el PU como para el SRM son comparables a los encontrados en bibliografía. Por ejemplo, Xie y cols. (2007) obtuvieron energías de activación de 104,0 y 191,6 kJ/mol para hollines de gas natural y de butano, respectivamente, con 500 ppm de NO a temperaturas entre ~700-800 °C. Commandré y cols. (2002) recomendaron una ecuación cinética para la interacción C-NO, entre 800-1000 °C y 950 ppm de NO, con cuatro tipos de materiales carbonosos pirolizados, cuya energía de activación media es de 133 kJ/mol. Para temperaturas entre 800-1100 °C y con una concentración de 100 ppm de NO, Tomeczek y Gil (2001) estudiaron la influencia de la presión (de 2-10 atm, aproximadamente) en la velocidad de reducción de NO sobre *char* de carbón, obteniendo una energía de activación de 79 kJ/mol. Para la reacción de dos diferentes negros de humo (uno previamente oxidado y otro sin tratar), con 1500 ppm de NO y de 650 a 800 °C, Yang y cols. (2000a) obtuvieron energías de activación de 78 kJ/mol para el sólido pre-oxidado y de 161 kJ/mol para el negro de humo sin pretratamiento. Li y cols. (1999), para *char* de carbón, determinaron una energía de activación de 118 kJ/mol entre 700-900 °C con 0,92 % (vol.) de NO.

En resumen, los valores tanto de orden de reacción como de energía de activación, no varían de manera significativa si se aplican las ecuaciones de un modelo u otro. No obstante, cabe destacar que la utilización de las ecuaciones correspondiente al MND presenta la ventaja de poder determinar los tiempos de conversión completa de carbono para cada experimento, lo que puede considerarse como un parámetro indicativo de la reactividad de cada material para cada condición de operación. Por otro lado, es importante señalar, que para la interacción de SRM-NO, los coeficientes de regresión correspondientes al Modelo Homogéneo han mejorado de manera significativa respecto al proceso de oxidación (Capítulo 5).

De este modo, la principal conclusión que se obtiene del estudio cinético de la interacción de hollín con NO, es que el hollín estándar SRM dispone, en general, de una mayor reactividad que el hollín comercial PU en las condiciones de operación estudiadas, según se ha podido comprobar con los tiempos de conversión completa de carbono, τ , Figuras 6.19 y 6.26.

La composición y estructura de los sólidos carbonosos afecta de diferente modo a la manera en la que los distintos gases reactantes interaccionan con estos. El PU ha resultado ser el material más reactivo con el oxígeno, mientras que con el NO ha sido el SRM. Además, el hollín comercial PU ha reaccionado de manera similar en su interacción con O₂ y NO. Sin embargo, con el material estándar SRM se han podido apreciar algunos cambios significativos. Es conocido que, en general, la interacción de un sólido carbonoso con NO es más lenta que con O₂ y esto ha ocurrido tanto con el PU y con el SRM, aunque para este último no de manera tan marcada (se pueden comparar los valores de τ para las mismas concentraciones de gas reactante en las Tablas 5.5 y 6.6, así como en la Figura 6.12). Esta situación puede deberse a que la manera en que el SRM interactúa con el O₂ es diferente a como lo hace con el NO. Este hecho ha quedado claro en diversas figuras (como por ejemplo las Figuras 6.1 y 6.7), en las que se ha podido comprobar que el mecanismo de interacción del SRM con el NO es muy diferente al del PU. Según se ha visto en el Capítulo 4, la superficie específica BET del SRM tratado a 1000 °C (SRM-1000) es mayor que la del PU-1000 (274 y 171 m²/g, respectivamente, Tabla 4.3). Esto puede ser indicativo de que en la interacción con NO, la superficie específica de los sólidos ejerza mayor influencia en el mecanismo de reacción con NO que en la interacción con el oxígeno.

Utilizando las técnicas FESEM y TEM ha sido posible el estudio del tamaño de las partículas primarias, obteniendo que el hollín comercial (PU) dispone de un diámetro medio de partículas mayor que el del estándar (SRM). Asimismo, con la técnica TEM, se

ha determinado un factor de tortuosidad de 1,13 para el SRM y de 1,11 para el PU. Recordando, este factor es indicativo de la curvatura de la lámina de grafeno y, cuanto mayor sea este valor, mayor será el grado de desorden que se puede encontrar en esta muestra. Además, el hollín SRM ha resultado ser un material sólido más desordenado que el PU según diferentes técnicas como el TEM, XRD y espectroscopia Raman. Con esta última técnica se han obtenido unas relaciones de intensidad de I_D/I_G igual a 1,28 y 1,13, y de I_{D1}/I_G igual a 1,25 y 1,19 para el SRM y PU, respectivamente. Estas relaciones están asociadas a los defectos en el plano y heteroátomos, por lo que cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor es el desorden de este tipo.

Según la espectroscopia UV-vis, el PU presenta mayor absorción en el visible, lo que sugiere un mayor tamaño de las capas aromáticas que el sólido SRM, además de presentar un coeficiente de absorción mayor. Todo esto implica un aumento en la relación de hibridación sp^2/sp^3 , es decir, un descenso en la relación H/C y, por lo tanto, una menor disposición de sitios activos dispuestos para su interacción con el gas reactante. Al analizar la composición elemental de estas muestras, se observa que el SRM-1000 presenta una cantidad de oxígeno mayor que el PU-1000 (un 1,41 % para el PU y un 3,08 % para el SRM, en masa). Es posible que en el proceso de oxidación, Capítulo 5, esta mayor concentración no haya beneficiado a la interacción hollín- O_2 y, sin embargo, influya mucho más en la interacción con NO. Esta mayor concentración de compuestos oxigenados adsorbidos en el sólido estándar también se ha podido apreciar mediante las técnicas FTIR-ATR y GS-MS. Gracias a la cuantificación de elementos a través de la técnica ICP-MS, se ha logrado determinar una cantidad en calcio bastante elevada (0,31 y 0,52 % en el PU y SRM, respectivamente), entre otros. Según Illán-Gómez y cols. (1995b), por encima de los 300 °C, el calcio tiene un efecto catalítico en la interacción de material carbonoso con NO, ya que ayuda en la disociación del NO y mejora la transferencia de oxígeno entre los sitios activos.

Por lo tanto, los resultados de caracterización concuerdan con el hecho de que el hollín SRM haya resultado ser un material carbonoso más reactivo que el hollín PU en su interacción con NO en las condiciones estudiadas.

Capítulo 7

Interacción de Printex-U con diferentes gases

7.1 Interacción de Printex-U con H₂O

7.1.1 Influencia de la concentración de vapor de agua

7.1.2 Influencia de la temperatura

7.1.3 Determinación de los parámetros cinéticos

7.1.3.1 Cálculo del orden de reacción

7.1.3.2 Cálculo de la energía de activación

7.2 Interacción de Printex-U con H₂O+O₂

7.2.1 Influencia de la concentración de vapor de agua

7.2.2 Influencia de la temperatura

7.3 Interacción de Printex-U con NO+O₂

7. INTERACCIÓN DE PRINTEX-U CON DIFERENTES GASES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de interacción de Printex-U con diferentes gases (H_2O , H_2O+O_2 y $NO+O_2$) a distintas temperaturas (900-1100 °C). El procedimiento experimental seguido, así como las condiciones en las que se ha realizado este estudio, se recogen en la Sección 3.2.2 (Tablas 3.13-3.15).

Entre los diferentes gases que constituyen los gases de escape se encuentra el vapor de agua. Este gas puede interactuar con el hollín presente generando principalmente H_2 y CO (Hermann y Hüttinger, 1986). De este modo, en la Sección 7.1, se va a analizar la interacción del PU con el vapor de agua, estudiando la influencia de la concentración del vapor de agua (Apartado 7.1.1) y de la temperatura (Apartado 7.1.2).

No existen muchos estudios sobre el posible efecto de la interacción conjunta de vapor de agua y oxígeno con hollín de diésel a elevadas temperaturas, relacionadas con las condiciones de operación de los motores diésel. De hecho, se han encontrado discrepancias entre los resultados de diferentes autores. Algunos investigadores afirman que la adición de vapor de agua en el proceso de oxidación de hollín de diésel es beneficiosa ya que actúa como promotor en la reacción y hace que la velocidad de oxidación del hollín se incremente significativamente (Yezerets y cols., 2002). Por otro lado, otros investigadores como Neeft y cols. (1997), no observaron cambios apreciables en el proceso de oxidación del hollín de diésel. Matsui y cols. (1986) indicaron que la adición de vapor de agua inhibía la velocidad de combustión cuando su concentración era baja. No obstante, es importante destacar que la temperatura es un parámetro crítico en la interacción del hollín con cualquier gas reactante y todos estos autores han trabajado en intervalos diferentes de temperatura. Por lo tanto, aunque se han encontrado diferentes resultados con la adición de vapor de agua en la oxidación de hollín, estos podrían depender del intervalo de temperaturas empleado. En este contexto, y dado que tanto el oxígeno como el vapor de agua se encuentran presentes dentro del motor junto con hollín a elevadas temperaturas, es importante el estudio de la reactividad de estos gases (H_2O y O_2) con este material carbonoso en distintas condiciones. En la Sección 7.2 se va a analizar la influencia de la concentración de vapor de agua añadida (Apartado 7.2.1) y de la temperatura (Apartado 7.2.2) sobre la oxidación del PU.

Las emisiones de hollín y de NO en motores diésel vienen determinadas fundamentalmente por la competencia entre las reacciones que intervienen en su formación y eliminación (Chu y Schmidt, 1992; Xi y Zhong, 2006), y la presencia de oxígeno modifica significativamente la velocidad de reacción (Suzuki y cols., 1994). Asimismo, varios autores afirman que la presencia de oxígeno mejora la reducción de NO sobre el hollín (Yamashita y cols., 1993; Suzuki y cols., 1994; Yang y cols., 2000b; Dong y cols., 2007), además de incrementar la velocidad de consumo de carbono. Por consiguiente, en la Sección 7.3 se va a analizar la influencia de la temperatura en el sistema hollín-NO-O₂, en el intervalo de temperaturas de 900 a 1100 °C.

7.1. Interacción de Printex-U con H₂O

El vapor de agua es un gas presente en los gases de escape que puede interactuar con el hollín formado en la cámara de combustión. Por ello, en esta sección se va a estudiar la influencia de la concentración del vapor de agua fijando la temperatura (Apartado 7.2.1), así como la influencia de la temperatura de operación fijando una concentración de vapor de agua en la corriente de entrada al reactor (Apartado 7.2.2). Además, se determinarán los parámetros cinéticos del proceso PU-H₂O en las condiciones estudiadas (Apartado 7.2.3).

7.1.1. Influencia de la concentración de vapor de agua

Para estudiar la influencia de la concentración de vapor de agua en la interacción PU-H₂O, se fija una temperatura de operación de 1000 °C y se realizan distintos experimentos variando las concentraciones de H₂O en la corriente de entrada al reactor (1000 mLN/min) en un intervalo de concentración de 3 a 10 % (vol.), Tabla 7.1. En bibliografía se han encontrado concentraciones de hasta el 10 % vol. empleadas por otros autores (Matsui y cols., 1986; Ahlström y Odenbrand, 1989; Neeft y cols., 1997; Yezerets y cols., 2002; Messerer y cols., 2006; Jung y cols., 2008) y son las que se dan en los gases de escape de motores diésel (Messerer y cols., 2006). Schulz y cols. (1999) afirman que el intervalo de la relación $[\text{aire/combustible}]_{\text{real}}$ entre $[\text{aire/combustible}]_{\text{estequiométrico}}$ (λ_r) utilizado en motores diésel se encuentra entre 1,3 y 11. Además, asumiendo el cetano (C₁₆H₃₄) como la fórmula del combustible de diésel, su combustión con valores de λ_r entre 1 y 10 darían lugar a una concentración de vapor de agua entre *ca.* 13,5 y 1 % vol.,

respectivamente. Y en este intervalo de concentraciones de vapor de agua se ha trabajado en este estudio.

Tabla 7.1. Condiciones de operación utilizadas para el estudio de la interacción de PU con distintas concentraciones de vapor de agua a 1000 °C.

Influencia de la [H ₂ O], T = 1000 °C para PU	[H ₂ O] (% vol.)
	3
	4
	5
	7
10	

Los resultados de las concentraciones de H₂ y CO obtenidas en la interacción PU-H₂O para diferentes concentraciones iniciales de vapor de agua en la corriente de entrada al reactor se muestran en la Figura 7.1. Las concentraciones de CO₂ no se muestran ya que en todos los experimentos han sido siempre inferiores a 15 ppm. Se observa que la concentración de ambos gases aumenta con la concentración de vapor de agua presente en la corriente de entrada al reactor. Estos resultados concuerdan con los encontrados en bibliografía, en los que al aumentar la cantidad de H₂O, aumenta la generación de los gases producto (Hüttinger y Merdes, 1992).

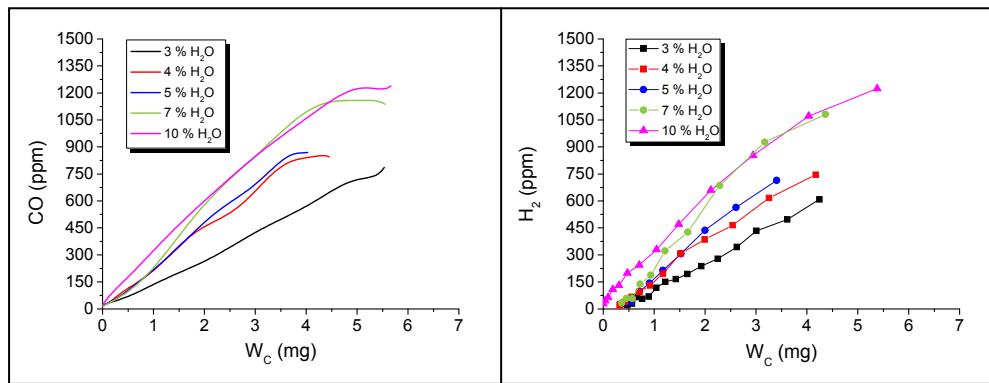
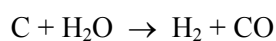


Figura 7.1. Evolución de la concentración de CO y H₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para una temperatura de 1000 °C y diferentes concentraciones de vapor de agua, Tabla 7.1.

La formación de H₂ y CO se debe, principalmente, a la gasificación del sólido carbonoso, PU. Este proceso se puede expresar de manera general por la Reacción 2.56 (Hermann y Hüttinger, 1986; Moulijn y Kapteijn, 1995):



R. 2.56

Otros autores, como Yang y Yang (1985), Kapteijn y Moulijn (1986), Lussier y cols. (1998) y Fushimi y cols. (2011), describen este proceso en dos pasos según las Reacciones 2.64 y 2.65:



donde C_f es un sitio activo libre. Además del proceso de gasificación del sólido carbonoso (Reacción 2.56), otras reacciones como la conocida reacción *Water-Gas Shift* (WGS), Reacción 2.63, puede tener lugar en la fase gaseosa de manera simultánea (Gadsby y cols., 1946; Ahlström y Odenbrand, 1989; Moulijn y Kapteijn, 1995; Dupont y cols., 2007) generando CO_2 y más H_2 :



Sin embargo, como se puede observar en la Figura 7.2, la cantidad de CO y H_2 es prácticamente la misma (lo que concuerda con la reacción general de gasificación Reacción 2.56, siendo ésta una reacción mol a mol). Además, las concentraciones de CO_2 son muy bajas (siempre menores de 15 ppm). La reacción WGS no está favorecida termodinámicamente en las condiciones de operación de este estudio (altas temperaturas) ya que es una reacción exotérmica, $\Delta H_{25^\circ C} = -41$ kJ/mol (Jin y cols., 2010). Por lo tanto, la reacción predominante a considerar será la de la gasificación del sólido (Reacción 2.56).

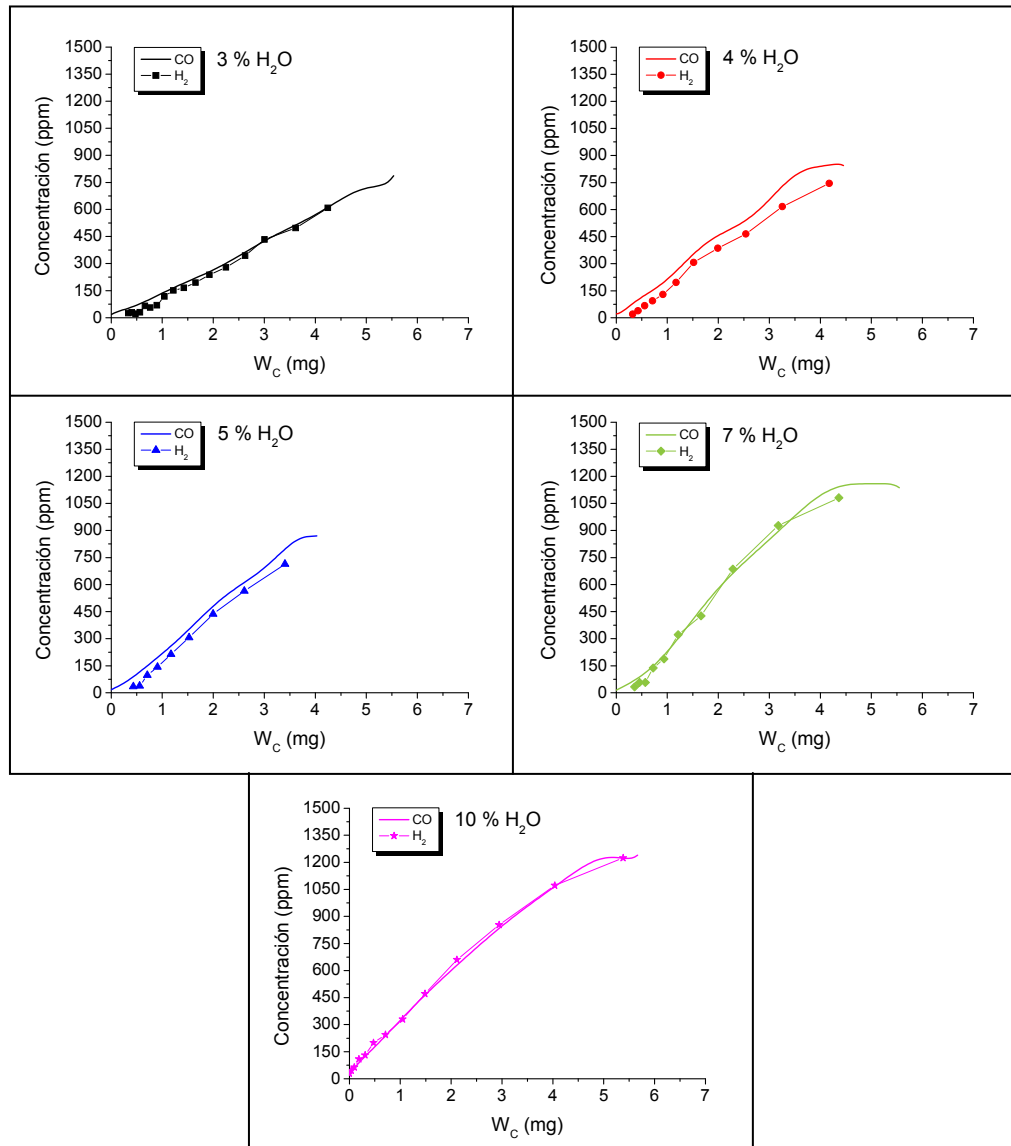


Figura 7.2. Comparación de las concentraciones de CO y de H₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para diferentes concentraciones de vapor de agua, a una temperatura de 1000 °C, Tabla 7.1.

7.1.2. Influencia de la temperatura

Para estudiar la influencia de la temperatura de operación, se fija una concentración en la corriente de entrada al reactor de 10 % (vol.) de vapor de agua, y se realizan experimentos a diferentes temperaturas en el intervalo de 900 a 1100 °C (Tabla 7.2).

Tabla 7.2. Condiciones de operación empleadas para el estudio de la interacción de PU con vapor de agua realizados a diferentes temperaturas, con una $[H_2O] = 10\%$ (vol.).

Influencia de la T, [H ₂ O] = 10 % (vol.) para PU	Temperatura (°C)
	900
	950
	1000
	1050
	1100

En la Figura 7.3 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos mostrados en la Tabla 7.2. Se observa que la gasificación del sólido carbonoso sigue transcurriendo según la Reacción 2.56, por lo que los principales gases productos son el CO y el H₂. La concentración de estos gases aumenta con la temperatura debido a que la Reacción 2.56 es endotérmica, $\Delta H_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 132\text{ kJ/mol}$. En la Figura 7.4 se puede apreciar que la concentración de CO y H₂ muestran valores muy similares para cada temperatura. Sin embargo, para la temperatura más elevada, 1100 °C, se puede observar que la concentración obtenida de H₂ es algo mayor que la de CO.

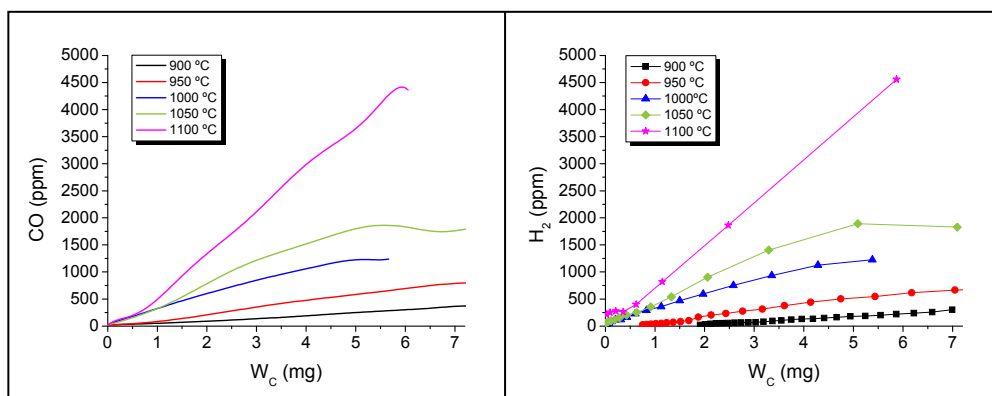


Figura 7.3. Comparación de las concentraciones de CO y de H₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para una concentración de vapor de agua del 10 % (vol.) y diferentes temperaturas, Tabla 7.2.

Aunque los productos gaseosos más importantes son el CO y el H₂, también se ha observado una cantidad de CO₂ significativa para la temperatura de 1100 °C, como se observa en la Figura 7.5.

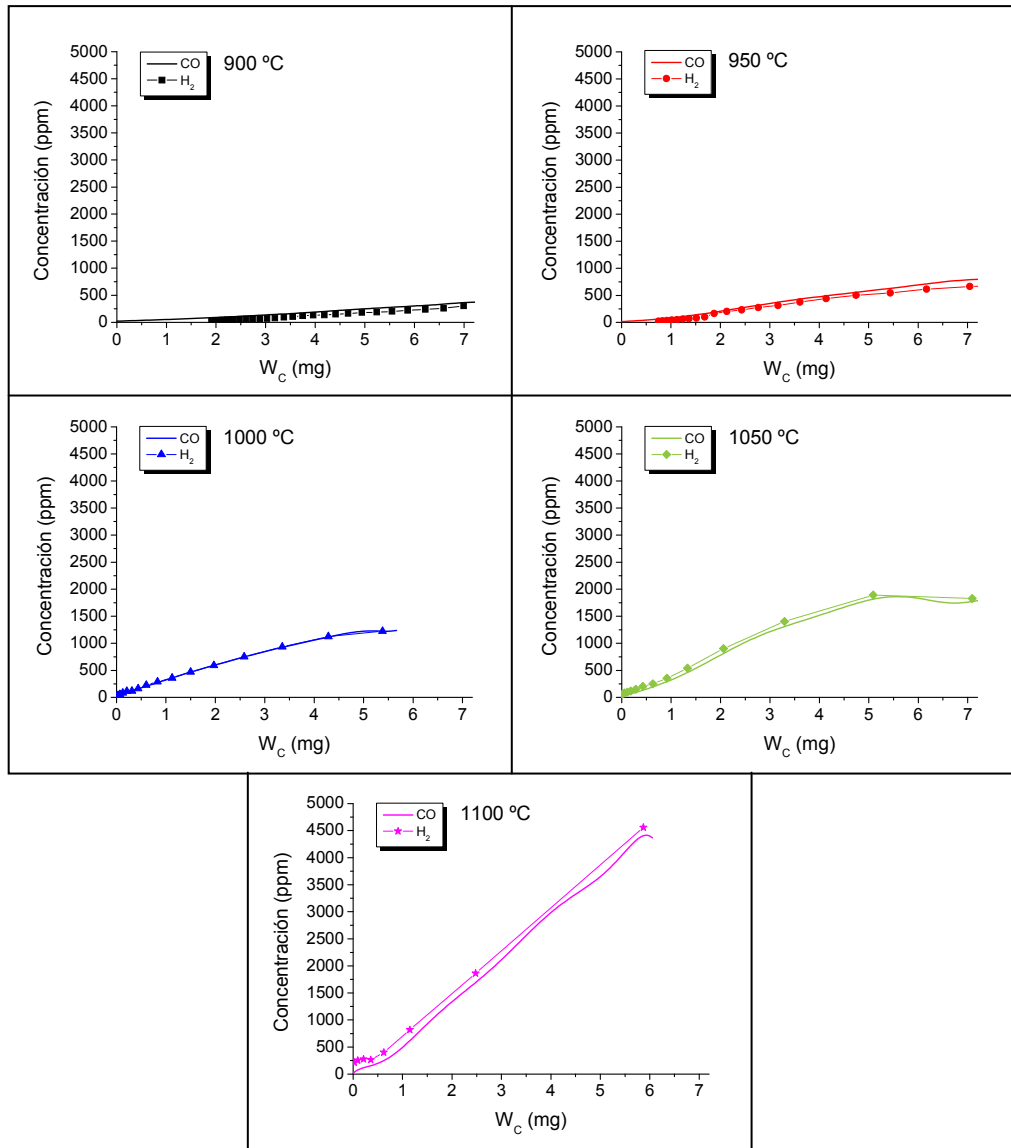


Figura 7.4. Evolución de la concentración de CO y H₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para cada temperatura analizada, para una concentración de vapor de agua del 10 % (vol.), Tabla 7.2.

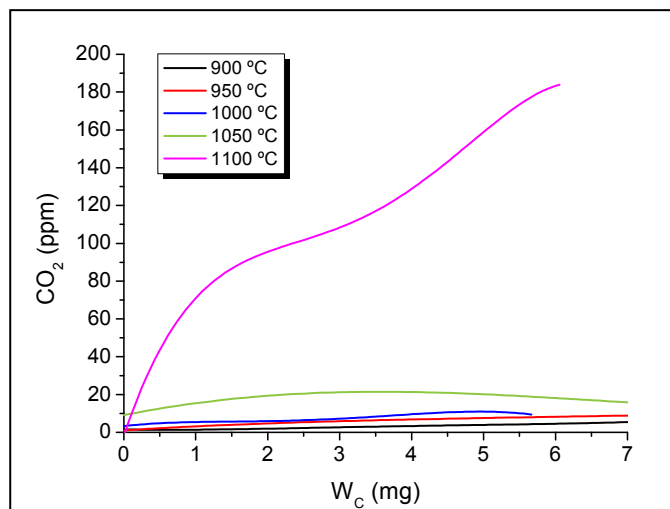


Figura 7.5. Evolución de la concentración de CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para diferentes temperaturas y una concentración de vapor de agua del 10 % (vol.), Tabla 7.2.

El hecho conjunto de una mayor producción de H₂ y la generación de una cantidad significativa de CO₂ para la temperatura más elevada, puede ser indicio de que otras reacciones están teniendo lugar, aumentando la producción de H₂ y CO₂.

En la reacción WGS:



parte del CO generado puede reaccionar con el vapor de agua presente para formar CO₂ y producir más H₂. Como ya se ha mencionado, la reacción WGS es una reacción exotérmica, por lo que a elevadas temperaturas esta reacción no está termodinámicamente favorecida. A pesar de ello, en este caso específico, la concentración de CO es tan elevada que, sólo con que un pequeño porcentaje del CO generado reaccione con el vapor de agua, la cantidad de CO₂ producida puede ser significativa.

7.1.3. Determinación de los parámetros cinéticos

En este apartado se van a determinar los parámetros cinéticos del proceso PU-H₂O en las condiciones especificadas en las Tablas 7.1 y 7.2. Al igual que en las Secciones 5.3 y 6.3, en la Figura 7.6 se ha representado la conversión de carbono de los experimentos realizados a distintas temperaturas frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$. Las curvas obtenidas para cada experimento son muy similares a pesar de la variación de temperatura, por lo que se puede considerar que la reacción tiene lugar bajo control de la reacción química (De la Puente y cols., 2000).

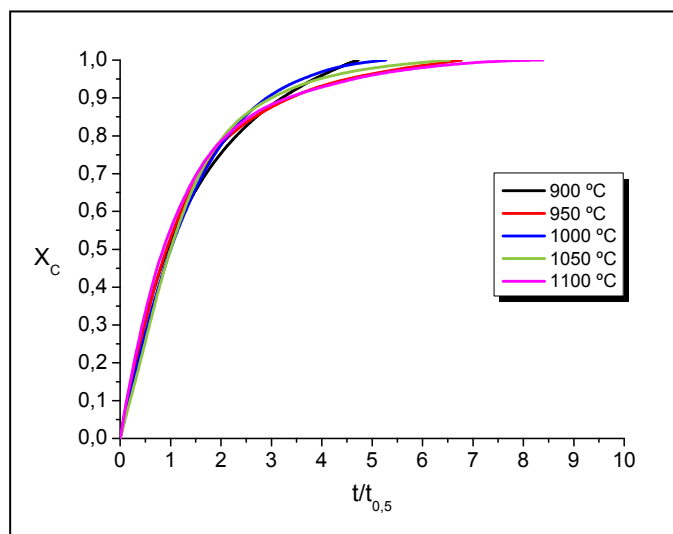


Figura 7.6. Evolución de la conversión de carbono del PU frente a la relación adimensional $t/t_{0,5}$ para diferentes temperaturas, Tabla 7.2.

Para mantener un tratamiento de los datos experimentales similar al visto en los Capítulos 5 y 6, se utilizarán las ecuaciones correspondientes al **Modelo Homogéneo** (MH) y al **Modelo de Núcleo Decreciente** con disminución de tamaño de partículas y control de la reacción química (MND).

Las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo para la interacción PU-H₂O son las siguientes:

$$-r_{c,w} = -\frac{1}{W_c} \frac{dW_c}{dt} = bkC_{H_2O}^n \quad \text{Ec. 7.1}$$

donde $-r_{c,w}$ es la velocidad de reacción, b es un coeficiente estequiométrico de la Reacción 7.1, k es la constante cinética referida al MH, n es el orden de reacción respecto del vapor de agua y C_{H_2O} la concentración del vapor de agua.



siendo c , d y e coeficientes estequiométricos. Los coeficientes c y d se pueden expresar en función de b :



El coeficiente b se puede obtener a partir de la Ecuación 7.2:

$$b = \frac{\frac{[CO]}{[CO_2]} + 1}{\frac{[CO]}{[CO_2]} + 2} \quad \text{Ec. 7.2}$$

donde $[CO]$ y $[CO_2]$ son, respectivamente, las concentraciones de CO y CO₂.

Puede ocurrir que la velocidad de reacción sea función de los sitios activos disponibles, C_c , cuya concentración es función de la conversión de carbono, X_c , (Li y cols., 1998), como ha sucedido en la interacción de SRM con NO (Apartado 6.3.2). Por lo tanto, si se cumple que la concentración de sitios activos disponibles es función de la conversión de carbono, la velocidad de reacción específica $-r'_c$ dada por la Ecuación 7.3, para una temperatura y concentración de H₂O determinadas, debe cambiar con la conversión de carbono.

$$-r'_c = \frac{1}{(1-X_c)} \frac{dX_c}{dt} = k' C_c C_{H_2O}^n \quad \text{Ec. 7.3}$$

En la Figura 7.7 se representa la velocidad de reacción específica para la interacción PU-H₂O en función de la conversión de carbono. Los resultados obtenidos muestran que, en general, para una temperatura y concentración de H₂O determinadas, la velocidad de reacción no varía con la conversión de carbono, lo que indica que la concentración de sitios activos, C_C , no cambia con la conversión de carbono.

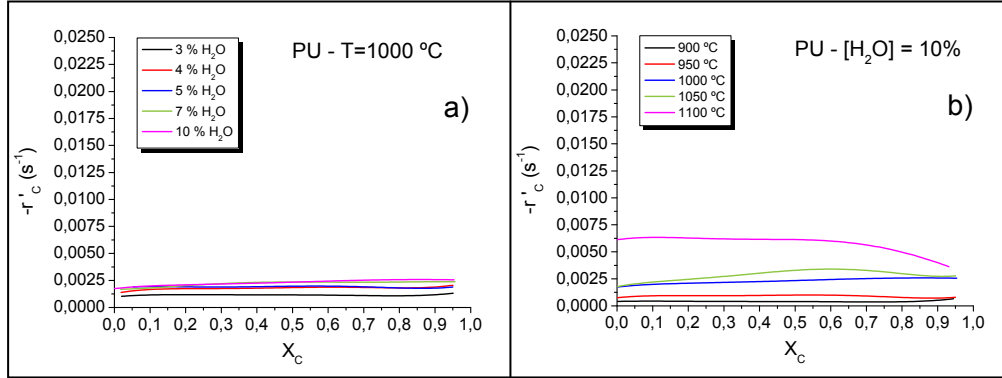


Figura 7.7. Velocidad de reacción específica $-r'_C$ en función de la conversión de carbono. Sistema PU-H₂O: a) T = 1000 °C y diferentes concentraciones de H₂O (Tabla 7.1); b) [H₂O] = 10 % vol. y diferentes temperaturas de operación (Tabla 7.2).

Las ecuaciones cinéticas correspondientes al MND son similares a las empleadas en los Apartados 5.3.1 y 6.3.1:

$$-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt} = Dbk_s C_{H_2O}^n \quad \text{Ec. 7.4}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_c)^{1/3} \quad \text{Ec. 5.19}$$

$$\tau = \frac{\rho_c R_0}{bk_s C_{H_2O}^n} \quad \text{Ec. 7.5}$$

donde D es una constante y es igual a $(4\pi M_c)^{1/3} \left(\frac{3}{\rho_c}\right)^{2/3}$, b es el coeficiente estequiométrico de la reacción global (Reacción 7.2), k_s es la constante cinética para la reacción superficial, C_{H_2O} es la concentración del gas reactante y n es el orden de reacción respecto al H₂O.

7.1.3.1. Cálculo del orden de reacción

A partir de los experimentos realizados para una misma temperatura de operación (1000 °C) y diferentes concentraciones de entrada de vapor de agua (Tabla 7.1), se va a proceder al cálculo del orden de reacción del sistema PU-H₂O aplicando las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Homogéneo (Ecuación 7.1) y al MND (Ecuaciones 5.19, 7.4 y 7.5).

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MODELO HOMOGÉNEO

Partiendo de la Ecuación 7.1 y tomando logaritmos neperianos, se llega a la Ecuación 7.6:

$$\ln\left(\frac{-r_{C,W}}{b}\right) = \ln k + n \cdot \ln C_{H_2O} \quad \text{Ec. 7.6}$$

En la Figura 7.8 se muestra la representación gráfica de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{H_2O}$, de cuya pendiente se determina el valor del orden de reacción. El valor del coeficiente estequiométrico b (Reacción 7.2) se ha calculado mediante la Ecuación 7.2, siendo asimismo un valor promedio para cada experimento. Los valores de b se muestran en la Tabla 7.3. Los valores empleados de $(-r_{C,W})$ para cada concentración de H₂O han sido un promedio de los obtenidos para conversiones entre $X_C = 0.15-0.70$ (Figura 7.7).

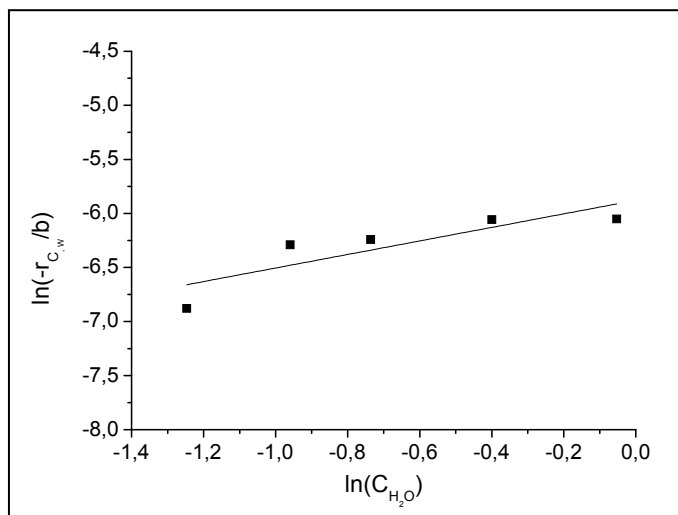


Figura 7.8. Representación gráfica de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{H_2O}$ según la ecuación del Modelo Homogéneo. Sistema PU-H₂O, T = 1000 °C y diferentes concentraciones de vapor de agua, Tabla 7.1.

$(-r_{C,W})$ en s^{-1} y C_{H_2O} en mol/m^3 .

Tabla 7.3. Valores del coeficiente estequiométrico b obtenidos en los experimentos de interacción PU- H_2O , realizados a una temperatura de 1000 °C y con diferentes concentraciones de vapor de agua en la corriente de alimentación, Tabla 7.1.

	[H ₂ O] (% vol.)	b
PU (1000 °C)	3	0,99
	4	0,98
	5	0,98
	7	0,97
	10	0,98

El orden de reacción obtenido a partir de la pendiente de la representación de $\ln(-r_{C,W}/b)$ vs. $\ln C_{H_2O}$, Figura 7.8, se muestra en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Valor de orden de reacción obtenido según la ecuación correspondiente al Modelo Homogéneo.

	n	R ²
PU	0,62	0,7433

El factor de regresión obtenido en la representación de los datos experimentales no es un valor próximo a la unidad. Sin embargo, los valores de órdenes de reacción encontrados en bibliografía son similares a los obtenidos en el presente trabajo, como se muestra a continuación. Cabe destacar que en la mayoría de los estudios de bibliografía se han empleado *chars* de biomasa y/o diferentes tipos de materiales carbonosos, siendo pocos los estudios en los que se ha utilizado hollín.

Ya a finales de la primera mitad del siglo XX, Gadsby y cols. (1946) indicaron que utilizando entre el 13-100 % de vapor de agua y una temperatura entre 700-800 °C para la interacción de dos tipos diferentes de carbones vegetales, el orden de reacción debía ser fraccional. Pilcher y cols. (1955) utilizaron un material carbonoso procedente de un coque de petróleo grafitizado a ~2500 °C para hacerlo interaccionar a 1100 °C con diferentes concentraciones de vapor de agua (4-47 % vol. H₂O), y obtuvieron un orden de reacción igual a 0,66. Márquez-Montesinos y cols. (2002) obtuvieron un orden de reacción representativo de 0,5-0,6 a una temperatura de 800 °C y con una concentración de H₂O entre 1,7-46,8 % (vol.) con un *char* procedente de la piel del pomelo (cuyo contenido en carbono es del ~90 % en peso). En la revisión de Di Blasi (2009) se pueden encontrar diferentes estudios en los que el orden de reacción se encuentra, en general, entre 0,4 y 0,75, empleando diferentes tipos de materiales carbonosos (en su mayoría *char* de biomasa). Más recientemente, Guizani y cols. (2013) trabajaron con un *char* de astillas de madera de haya a 900 °C con un 10-30 % (vol.) de H₂O, determinando un orden de reacción de 0,64.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MND

Siguiendo los mismos pasos que en los Apartados 5.3.1.1 y 6.3.1.1, para determinar el orden de reacción de la interacción PU-H₂O mediante las ecuaciones correspondientes al MND (Ecuaciones 5.9, 7.4 y 7.5), lo primero que hay que hacer es determinar el intervalo de conversión de carbono, X_C , en el que la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ de la Ecuación 7.4 es constante para cada valor de la concentración de vapor de agua.

El intervalo en el que la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ es constante, Figura 7.9, corresponde a una conversión de carbono, X_C , aproximadamente entre 0,04-0,97. Una vez fijado este intervalo, se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo t (Figura 7.10) y se ajustan los datos obtenidos a una recta. A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ .

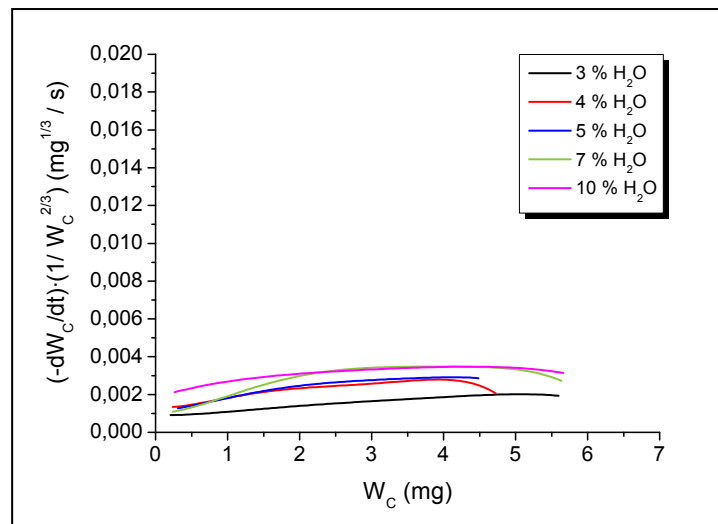


Figura 7.9. Expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para el sistema PU-H₂O a 1000 °C y diferentes concentraciones de vapor de agua, Tabla 7.1.

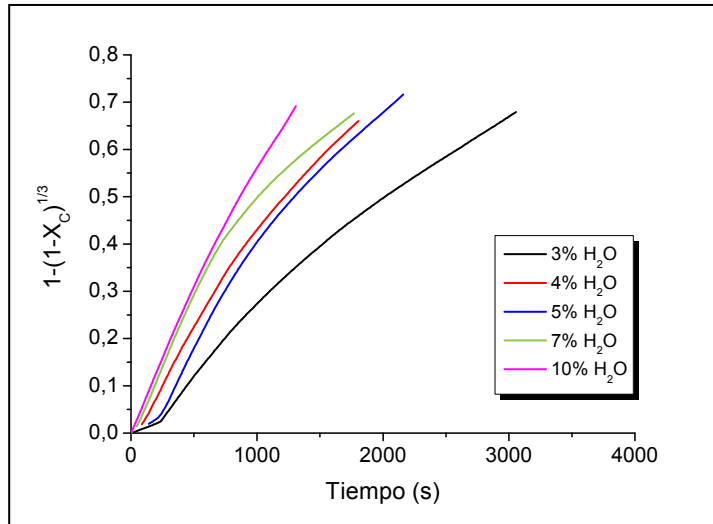


Figura 7.10. Aplicación de la Ecuación 5.19 (MND) para la obtención de los valores de τ del sistema PU-H₂O, a 1000 °C y diferentes concentraciones de vapor de agua, Tabla 7.1.

En la Tabla 7.5 se muestran los valores de τ obtenidos. Se observa en general que, al aumentar la concentración de entrada de vapor de agua, el valor de τ disminuye.

Tabla 7.5. Valores de τ obtenidos de los experimentos realizados a 1000 °C y diferentes concentraciones de vapor de agua, Tabla 7.1.

	[H ₂ O] (% vol.)	τ (s)	R ²
PU (1000 °C)	3	4367	0,9844
	4	2695	0,9850
	5	2660	0,9742
	7	2688	0,9548
	10	1894	0,9937

Una vez calculados los valores de τ , el siguiente paso a seguir es calcular los valores del coeficiente estequiométrico b . Estos valores, ya se han determinado a partir de la Ecuación 7.2 y mostrado en la Tabla 7.3.

A partir de los valores de τ (Tabla 7.5), coeficiente estequiométrico b (Tabla 7.3) y de la concentración de H₂O a la entrada (en mol/m³) de cada experimento, se determinan el valor del orden de reacción n para la interacción de PU con vapor de agua mediante el ajuste lineal de la Ecuación 7.5 tomando logaritmos neperianos, quedando la Ecuación 7.7:

$$\ln\left(\frac{1}{\tau b}\right) = \ln\left(\frac{k_s}{\rho_c R_0}\right) + n \cdot \ln C_{H_2O} \quad \text{Ec. 7.7}$$

El orden de reacción se obtiene a partir de la pendiente de la representación de $\ln(1/\tau b)$ vs. $\ln C_{H_2O}$, Figura 7.11.

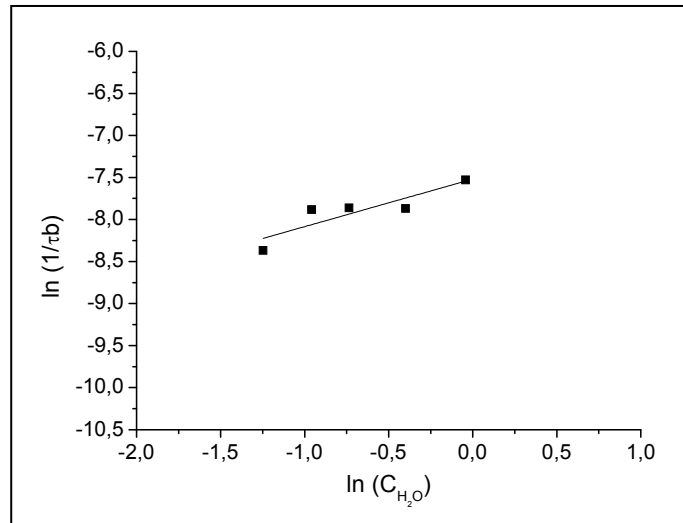


Figura 7.11. Representación gráfica de $\ln(1/\tau b)$ vs. $\ln C_{H_2O}$ para el sistema PU-H₂O, a 1000 °C y diferentes concentraciones de vapor de agua, Tabla 7.1. τ en s y C_{H_2O} en mol/m³.

El valor de n calculado con las ecuaciones cinéticas correspondientes al MND (Tabla 7.6) es similar, aunque ligeramente menor, que el obtenido mediante la aplicación de la ecuación del Modelo Homogéneo (Tabla 7.4) y, por lo tanto, se encuentra dentro del intervalo de órdenes de reacción encontrados en bibliografía para diferentes materiales carbonosos (Pilcher y cols., 1955; Márquez-Montesinos y cols., 2002; Di Blasi, 2009; Guizani y cols., 2013). Además, el coeficiente de regresión ha resultado ser algo mayor que el obtenido con las ecuaciones del Modelo Homogéneo, aunque sigue siendo bajo.

Tabla 7.6. Orden de reacción para la interacción PU con vapor de agua según las ecuaciones correspondientes al MND.

	n	R^2
PU	0,57	0,7943

7.2.3.2. Cálculo de la energía de activación

Para el cálculo de la energía de activación se ha aplicado la ecuación de Arrhenius (Ecuación 5.26) a los resultados de los experimentos realizados con una concentración fija de vapor de agua (10 % vol.) y diferentes temperaturas de operación (900-1100 °C), Tabla 7.2.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \quad \text{Ec. 5.26}$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial (con las mismas unidades que la constante cinética k), R_g es la constante universal de los gases (en J/mol·K) y T es la temperatura de operación (K).

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MODELO HOMOGÉNEO

Introduciendo la Ecuación 5.26 en la Ecuación 7.1 se obtiene:

$$-r_{c,w} = bk_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) C_{H_2O}^n \quad \text{Ec. 7.8}$$

Reorganizando y tomando logaritmos neperianos, se llega a la Ecuación 7.9:

$$\ln\left(\frac{-r_{c,w}}{b}\right) = \ln(k_0 C_{H_2O}^n) - \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 7.9}$$

El valor del coeficiente estequiométrico b (Reacción 7.2) se ha calculado mediante la Ecuación 7.2, siendo un valor promedio para cada temperatura, y se muestra en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Valores del coeficiente estequiométrico b obtenidos en los experimentos de interacción PU-H₂O, realizados con una concentración del 10 % (vol.) de vapor de agua en la corriente de alimentación y diferentes temperaturas de operación, Tabla 7.2.

	T (°C)	b
PU (10 % vol.)	900	0,98
	950	0,97
	1000	0,98
	1050	0,96
	1100	0,89

Ahora que ya se dispone de todos los valores necesarios, se representan los valores de $\ln(-r_{c,w}/b)$ en función del inverso de la temperatura, Figura 7.12. Los valores empleados de $(-r_{c,w})$ para cada temperatura han sido un promedio de los obtenidos para conversiones entre $X_C = 0.15-0.70$.

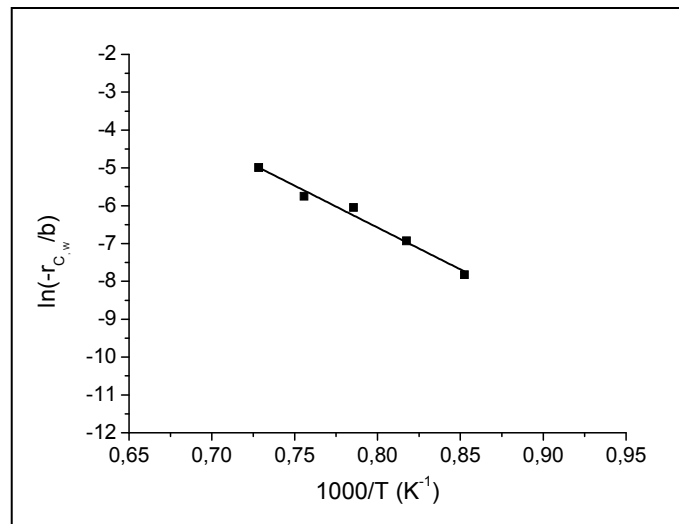


Figura 7.12. Representación de Arrhenius para el sistema PU-H₂O para una concentración de vapor de agua del 10 % (vol.), Tabla 7.2.

De la pendiente de la representación de $\ln(-r_{C,w}/b)$ vs. $1/T$, Figura 7.12, se obtiene el valor E_a/R_g . Siendo que R_g toma un valor de 8,341 J/mol·K, el valor de la energía de activación el sistema PU-H₂O se muestra en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8. Valor de la energía de activación para el sistema PU-H₂O según la ecuación del Modelo Homogéneo.

	E_a (kJ/mol)	R^2
PU	183,85	0,9845

El valor de energía de activación obtenido de los experimentos realizados a diferentes temperaturas se encuentra dentro del intervalo de valores de E_a hallado en bibliografía. Es importante destacar que la mayoría de la bibliografía encontrada ha sido para otros materiales carbonosos diferentes del hollín, como *chars* de biomasa y carbones. Pilcher y cols. (1955) obtuvieron una energía de activación de 170,13 kJ/mol al trabajar con un ~17 % (vol.) de H₂O y en un intervalo de temperaturas de 1000-1100 °C, con un material carbonoso de coque de petróleo grafitizado a ~2500 °C. Un valor de E_a de 217,36 kJ/mol fue el que Duan y Yang (1984) obtuvieron con un grafito al hacerlo interactuar con un 3 % (vol.) de H₂O y a diferentes temperaturas (600-900 °C). Márquez-Montesinos y cols. (2002) trabajaron con un *char* procedente de la piel del pomelo, con un 3,2 % (vol.) de H₂O a diferentes temperaturas entre 725 y 800 °C, obteniendo una energía de activación media de 171 kJ/mol. Los valores de E_a obtenidos por diversos autores al trabajar con diferentes *chars* de biomasa, y recogidos en la revisión de Di Blasi (2009), se encuentran en el intervalo entre 40-240 kJ/mol. Además, Guizani y cols. (2013) obtuvieron un valor de E_a para un *char* de astillas de madera de haya de 139 kJ/mol al trabajar con un 20 % de vapor de agua y en un intervalo de temperaturas de 800-950 °C.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MND

Si se toma la ecuación de Arrhenius (Ecuación 5.26), se divide cada término de la ecuación por $\rho_c \cdot R_0$ y se toman logaritmos neperianos, se obtiene la Ecuación 5.30:

$$\ln \frac{k_s}{\rho_c R_0} = \ln \frac{k_{s0}}{\rho_c R_0} - \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \tag{Ec. 5.30}$$

Teniendo en cuenta la Ecuación 7.10 (que se obtiene tras reordenar la Ecuación 7.5), de la pendiente de la Ecuación 5.30 se puede determinar la energía de activación si se representa $\ln(k_s/\rho_c R_0)$ frente a $1/T$.

$$\frac{k_s}{\rho_c R_0} = \frac{1}{\tau b C_{H_2O}^n} \tag{Ec. 7.10}$$

Por lo tanto, es necesario calcular los valores del tiempo de conversión completa de carbono, τ , para cada experimento. Estos se determinan a partir de la Ecuación 5.19 para el intervalo de masa de carbono en el que la expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ de la Ecuación 7.4 permanece constante. En las Figuras 7.13 y 7.14 se muestran, respectivamente, los valores de la expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor y los resultados de la aplicación de la Ecuación 5.19 para obtener los tiempos de conversión completa de los experimentos realizados a diferentes temperaturas y con una concentración de vapor de agua del 10 % (vol.), Tabla 7.2.

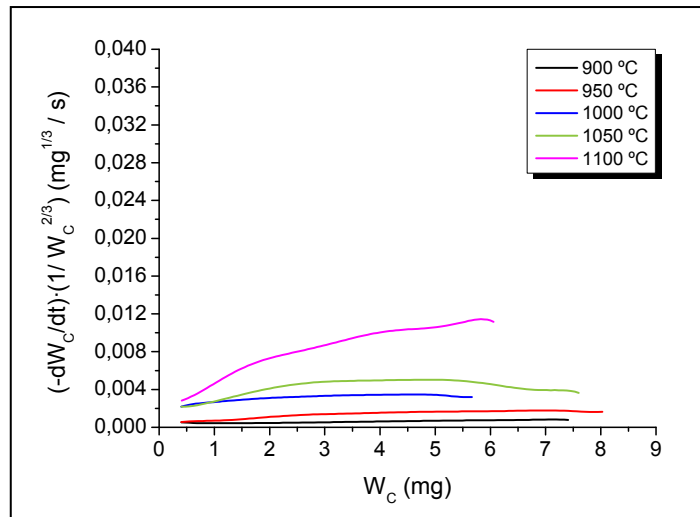


Figura 7.13. Expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para el sistema PU-H₂O, a diferentes temperaturas de operación y una concentración del 10 % (vol.) de vapor de agua, Tabla 7.2.

El intervalo de masa de carbono remanente en el reactor escogido corresponde a conversiones de carbono, X_C , aproximadamente entre el 0-0,96. Una vez fijado este intervalo, se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo t (según la Ecuación 5.19, Figura 7.14) y se ajustan los datos obtenidos a una recta. A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ .

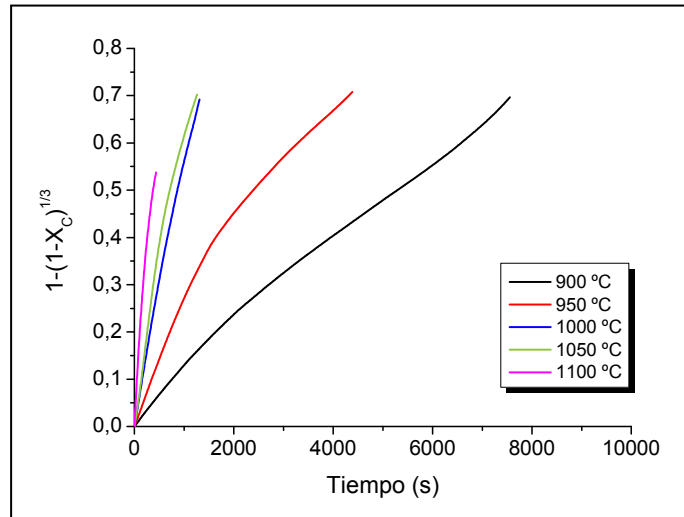


Figura 7.14. Aplicación de la Ecuación 5.19 (MND) para la obtención de τ para el sistema PU-H₂O de los experimentos realizados a diferentes temperaturas y con una concentración del 10 % (vol.) de vapor de agua, Tabla 7.2.

Los valores de τ obtenidos según las ecuaciones del MND se detallan en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9. Valores de τ obtenidos de los experimentos realizados con un 10 % (vol.) de vapor de agua a diferentes temperaturas de operación, Tabla 7.2.

	T (°C)	τ (s)	R ²
PU (10 % vol.)	900	11494	0,9921
	950	6623	0,9585
	1000	1894	0,9937
	1050	1786	0,9693
	1100	822	0,9719

Según puede observarse en la Tabla 7.9, la influencia de la temperatura es clara, ya que cuanto mayor es este parámetro, el tiempo necesario para la conversión completa de carbono es menor.

Como ya se dispone de los valores de τ , Tabla 7.9, de los valores del coeficiente estequiométrico b (Tabla 7.7) y del orden de reacción (Tabla 7.6), se procede a determinar la energía de activación E_a del proceso de interacción de PU con vapor de agua mediante la representación gráfica de la Ecuación 5.30, Figura 7.15.

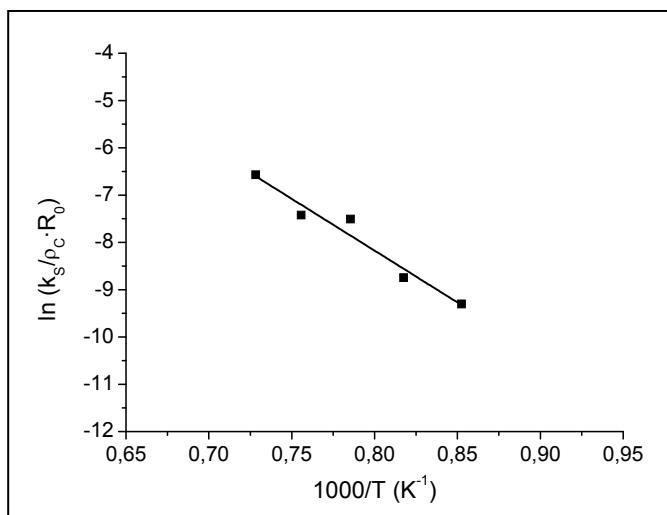


Figura 7.15. Representación de Arrhenius para el sistema PU-H₂O para [H₂O] = 10 % vol. y diferentes temperaturas (Tabla 7.2), según las ecuaciones correspondientes al MND.

El valor de energía de activación que se muestra en la Tabla 7.10, calculado a partir de las ecuaciones cinéticas correspondientes al MND, es prácticamente el mismo que el obtenido a partir de la ecuación cinética correspondiente al Modelo Homogéneo, Tabla 7.8. Por lo tanto, este valor de E_a se encuentra dentro del intervalo de valores de energía de activación encontrado en bibliografía (Pilcher y cols., 1955; Márquez-Montesinos y cols., 2002; Di Blasi, 2009; Guizani y cols., 2013).

Tabla 7.10. Valor de la energía de activación para el sistema PU-H₂O según las ecuaciones del MND.

	E_a (kJ/mol)	R^2
PU	182,11	0,9572

La principal conclusión que se obtiene del estudio cinético de la interacción de PU con vapor de agua, es que se obtienen valores de n y E_a similares tras aplicar las diferentes ecuaciones correspondientes los modelos considerados. Esto es indicativo de que cualquiera de las ecuaciones correspondientes a estos modelos podría describir el comportamiento del sólido durante su interacción con vapor de agua en las condiciones estudiadas. De manera análoga, Schmal y cols. (1982) realizaron un estudio cinético de la gasificación con vapor de agua de un carbón mineral utilizando las ecuaciones cinéticas de estos dos mismos modelos. En el trabajo de estos autores se concluyó que cualquiera de estos dos modelos representaba bien los datos experimentales. Sin embargo, las ecuaciones correspondientes al MND disponen de la ventaja de poder calcular el tiempo de conversión completa de carbono, τ , que como se ha comentado anteriormente es un parámetro indicativo de la reactividad del material.

7.2. Interacción de Printex-U con H₂O+O₂

Además de analizar la interacción de cada gas con distintos materiales carbonosos, es interesante tener en cuenta que los gases se encuentran mezclados en la cámara de combustión. Por ello, en esta sección se va a analizar el efecto de la presencia de oxígeno en la interacción del PU con vapor de agua, que también se puede considerar como la influencia de la concentración de vapor de agua en la oxidación del PU, por lo que se utilizarán indistintamente ambos conceptos. Para ello, se han realizado dos series de experimentos. En la primera serie, se ha fijado la concentración de oxígeno (500 ppm O₂) y la temperatura (1000 °C), y se ha variado la concentración de vapor de agua (desde 3-10 % vol.), Apartado 7.2.1. En la segunda serie, se han fijado las concentraciones de oxígeno (500 ppm O₂) y vapor de agua (10 % vol. H₂O), y se ha ido variando la temperatura de operación (900-1100 °C), Apartado 7.2.2.

Para poder analizar la influencia de la adición de oxígeno en la interacción de PU con vapor de agua, los resultados de experimentos realizados de manera independiente con vapor de agua (PU-H₂O para diferentes concentraciones de vapor de agua y temperaturas, Tablas 7.1 y 7.2) y con oxígeno (PU-O₂ para diferentes temperaturas, Tabla 5.2, ya que la concentración de O₂ es siempre la misma) se van a tomar como valores de referencia para comparar estos resultados con los obtenidos en la interacción PU-H₂O-O₂.

Se ha escogido una concentración de 500 ppm de O₂ para asegurar que la reacción no sea muy rápida y poder tomar un número significativo de datos.

7.2.1. Influencia de la concentración de vapor de agua

Para estudiar la influencia de la concentración de vapor de agua, se fija una temperatura de operación de 1000 °C y la concentración de oxígeno (500 ppm), y se realizan distintos experimentos variando la concentración de H₂O en la corriente de entrada al reactor (1000 mLN/min) en un intervalo de concentración de 3 a 10 % (vol.), Tabla 7.11.

Tabla 7.11. Condiciones de operación utilizadas para el estudio de la interacción de PU con diferentes concentraciones de vapor de agua en presencia de oxígeno a 1000 °C.

Influencia de la [H ₂ O] para la interacción de PU con [O ₂] = 500 ppm y T = 1000 °C	[H ₂ O] (% vol.)
	3
	4
	5
	7
10	

En la Figura 7.16 se muestra la evolución de las concentraciones de CO, CO₂, así como CO+CO₂, y la de H₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor obtenidas durante la interacción PU-H₂O-O₂.

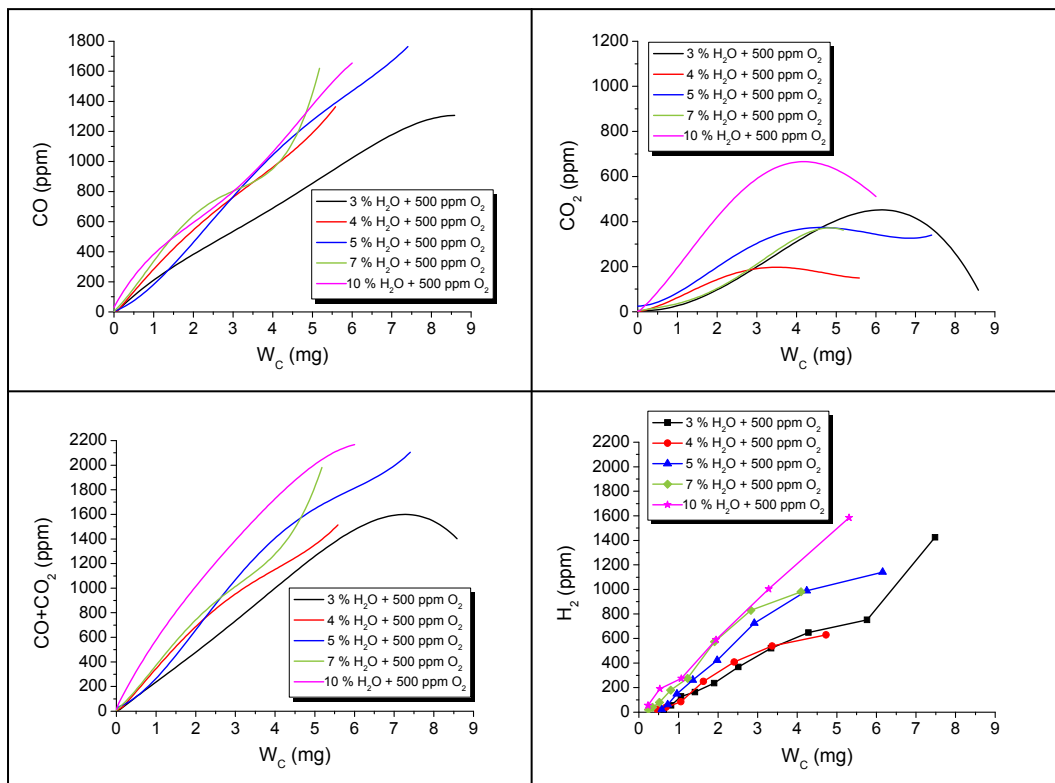


Figura 7.16. Evolución de la concentración de CO, CO₂ y de H₂, así como de CO+CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor para una temperatura de 1000 °C, 500 ppm de O₂ y diferentes concentraciones de H₂O,

Tabla 7.11.

En la Figura 7.16 no se puede apreciar una tendencia clara en las concentraciones de CO y CO₂ con la concentración de vapor de agua. Sin embargo, en la representación de CO+CO₂, al igual que en la de H₂, sí que se puede distinguir que cuanto mayor es la concentración de vapor de agua introducida en el sistema, mayor es la producción de CO+CO₂ y de H₂. Asimismo, se puede apreciar que la generación de CO₂ está muy favorecida en el sistema PU-H₂O-O₂.

Según diversos autores (Yamashita y cols., 1993; Suzuki y cols., 1994; Li y cols., 1998; Dong y cols., 2007), la presencia de oxígeno en la interacción de un material carbonoso con NO hace que los intermediarios superficiales se renueven constantemente. De este modo, cuanto mayor es el número de complejos oxigenados superficiales, C(O), y sitios activos libres formándose, C_f , se facilita la reducción del NO (Reacciones 2.51, 2.53 y 2.54). Del mismo modo, la presencia de oxígeno en la interacción de material carbonoso con H₂O podría generar nuevos sitios más activos para su posterior interacción con vapor de agua, aumentando la probabilidad de generar CO₂ (Reacciones 2.51, 2.53 y 2.64).



De acuerdo con Ahlström y Odenbrand (1989), la oxidación de partículas de diésel se produce de manera más efectiva si en la mezcla de gases reactantes se encuentra el vapor de agua. Yezerets y cols. (2002) afirmaron que se produce una mejora con efecto sinérgico en la velocidad de interacción de hollín diésel con O₂ en presencia de vapor de agua (hasta 700 °C, 10 % de O₂ y 0-10 % de H₂O), enfatizando el hecho de que no se trata de un efecto aditivo; es decir, que la velocidad de reacción del sistema hollín-H₂O-O₂ es mayor que la suma de las velocidades de las interacciones individuales hollín-O₂ y hollín-H₂O. Estos mismos autores observaron que para el hollín comercial PU, en las mismas condiciones de operación, la presencia de vapor de agua no alteraba la velocidad de reacción. Neeft y cols. (1997) también estudiaron la oxidación de hollín de diésel y PU en presencia de vapor de agua, en condiciones de 10 % de O₂, 10 % de H₂O y en el intervalo de temperaturas de 450-520 °C. En este estudio observaron que para el hollín comercial PU aumentaba la velocidad de reacción en presencia de vapor de agua, mientras que para el hollín de diésel esta influencia era menor, apenas apreciable. Según estos últimos autores, la estabilidad de los complejos oxigenados superficiales creados en presencia de vapor de agua puede influenciar la oxidación de hollín y, como consecuencia, la producción de CO₂ se ve favorecida sobre la de CO. También indicaron que los mecanismos involucrados en el sistema C-H₂O-O₂ pueden no tener ninguna relación con los mecanismos que rigen los sistemas individuales C-O₂ y C-H₂O, ya que las características de la superficie de carbono pueden ser diferentes en cada sistema.

Dado que la temperatura es un parámetro muy importante en la interacción de un material carbonoso con cualquier gas reactante, las diferentes influencias halladas tras la

adición de vapor de agua podrían cambiar dependiendo del intervalo de temperaturas empleado. A temperaturas cercanas a las de este estudio, 927-1377 °C, Matsui y cols. (1986) observaron que hasta concentraciones de ~9 % de H₂O, la velocidad de combustión de un grafito artificial disminuía al aumentar la concentración de vapor de agua. Esto lo atribuyeron a dos posibles razones: a que la cantidad de O₂ que llega a la superficie del carbono se reduce o a que el número de sitios activos del carbono disponibles para la reacción C-O₂ disminuyen.

Además del aumento de la concentración de CO₂ en presencia de vapor de agua en el propio proceso general de oxidación con O₂ del material carbonoso, destacado por Neeft y cols. (1997), Matsui y cols. (1986) sugirieron que el CO producido por gasificación o/y oxidación podría ser oxidado en la fase gas, donde el vapor de agua cataliza la Reacción 5.1:



De este modo, la Reacción 5.1 también podría tener lugar en la fase gas haciendo muy significativa la cantidad de CO₂ generado, tal y como se puede observar en la Figura 7.16.

En la Figura 7.17 se muestra la velocidad de consumo de carbono en función de la masa de carbono remanente en el reactor para diferentes sistemas trabajando a 1000 °C: PU-O₂ (500 ppm de O₂), PU-H₂O (diferentes concentraciones de vapor de agua), suma de las velocidades para los sistemas individuales PU-O₂ + PU-H₂O y, finalmente, el sistema experimental PU-H₂O-O₂ (para diferentes concentraciones de vapor de agua y 500 ppm de O₂).

Respecto a los sistemas individuales PU-O₂ y PU-H₂O, se aprecia que, para las concentraciones más bajas de vapor de agua (hasta ~4-5 % vol.), las velocidades de consumo de carbono obtenidas son muy similares entre ambos sistemas, Figura 7.17. Conforme va aumentando la concentración de vapor de agua, la velocidad de consumo de carbono obtenida en el sistema PU-H₂O va siendo mayor.

En la comparación de velocidades de consumo de carbono de la suma de los sistemas individuales PU-O₂ + PU-H₂O y del sistema experimental PU-H₂O-O₂, se puede observar que para todas las concentraciones de vapor de agua, excepto para la más alta de un 10 % (vol.), la suma teórica de las velocidades de consumo de carbono de los sistemas individuales (PU-O₂ + PU-H₂O) es ligeramente mayor que la velocidad para el sistema PU-H₂O-O₂. Estos resultados parecen estar de acuerdo con los encontrados en el estudio realizado por Matsui y cols. (1986), en el que para concentraciones de vapor de agua de

hasta ~9 % de H₂O, se producía un efecto supresor en la velocidad de combustión hasta dicha concentración, es decir, existía competencia entre las reacciones de oxidación y gasificación. Para la concentración del 10 % (vol.) de vapor de agua, el efecto es aditivo (no existe ni efecto sinérgico ni competición entre reacciones).

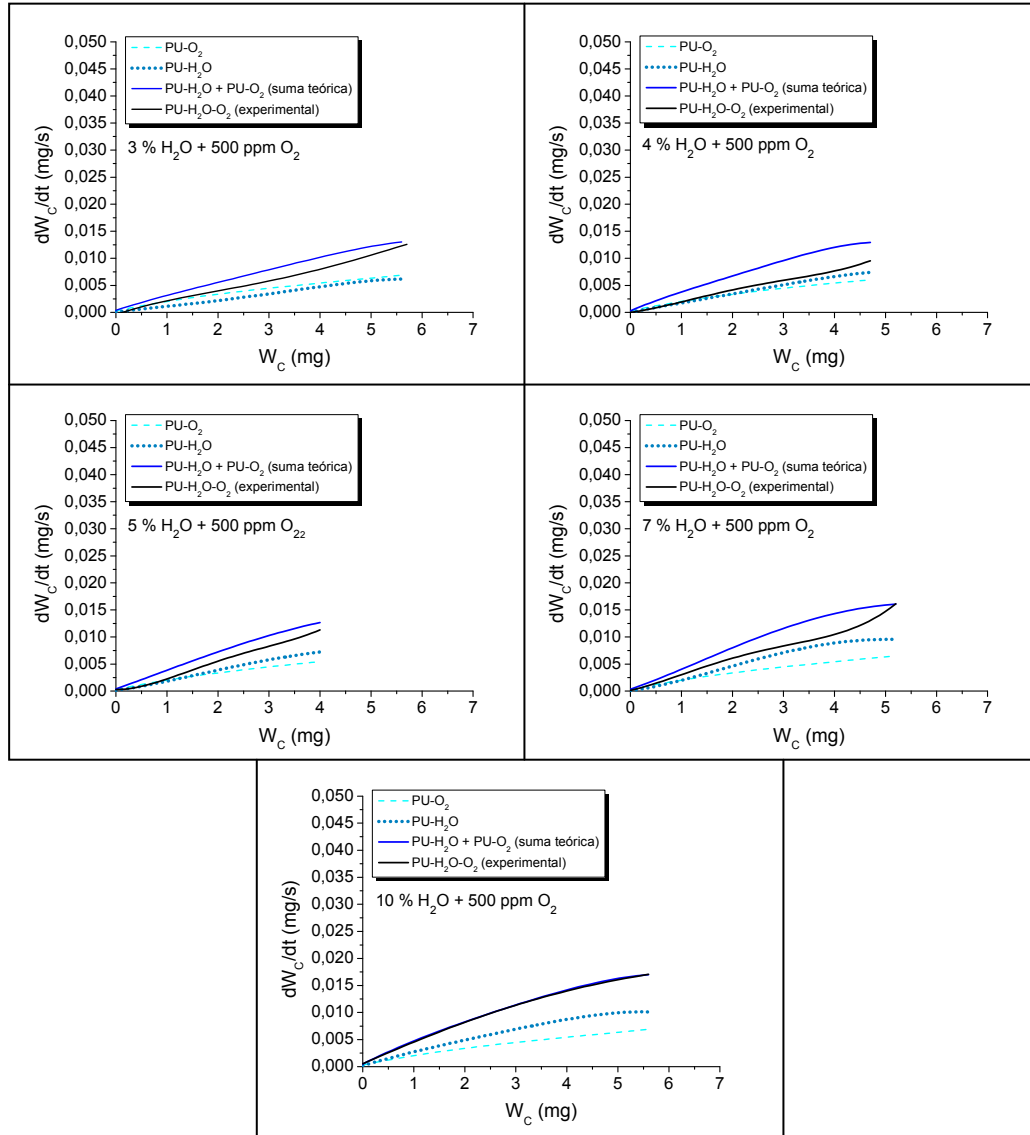


Figura 7.17. Comparación de las velocidades de consumo de carbono en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los sistemas PU-O₂ (Tabla 5.2), PU-H₂O (Tabla 7.1), suma teórica de PU-O₂ y PU-H₂O, y el sistema PU-H₂O-O₂ (Tabla 7.11).

Como análisis adicional, en el artículo de Arnal y cols. (2012) se muestra la comparación de las concentraciones de CO, CO₂, CO+CO₂ y H₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los mismos sistemas PU-O₂ + PU-H₂O y PU-H₂O-O₂ (de aquí en adelante sistema *suma* y sistema *experimental*, respectivamente). Los valores de CO+CO₂ obtenidos para sistema *suma* y el sistema *experimental* resultan en general ser bastante similares. Aunque, en el caso de las concentraciones de vapor de agua inferiores al 7 % (vol.), los valores de CO+CO₂ para el sistema *experimental* son

ligeramente inferiores en comparación a los obtenidos en el sistema *suma*, y levemente superiores para la concentración más elevada de vapor de agua del 10 % (vol.). En cuanto a la concentración de H₂ se observó que los valores obtenidos para el sistema *suma* y sistema *experimental* eran prácticamente iguales en todo el intervalo de concentraciones de vapor de agua. Asimismo, se pudo apreciar que la concentración de CO para el sistema *suma* era mayor que para el *experimental*, también en todo el intervalo de concentraciones de vapor de agua, mientras que para el CO₂ se observó lo contrario (los valores obtenidos de CO₂ son siempre mayores para el sistema *experimental*). La explicación dada para esta variación de las concentraciones de CO y CO₂ es que la adición de vapor de agua influencia la estabilidad de los complejos superficiales oxigenados producidos durante la interacción conjunta de oxígeno y vapor de agua, pudiendo modificar el proceso de oxidación (con O₂) en el sistema PU-H₂O-O₂ y favoreciendo la producción de CO₂.

7.2.2. Influencia de la temperatura

Para una concentración inicial de O₂ de 500 ppm y de un 10 % (vol.) de H₂O, se estudia para el sistema PU-H₂O-O₂ la influencia de la temperatura de operación en un intervalo de 900 a 1100 °C (Tabla 7.12).

Tabla 7.12. Condiciones de operación utilizadas para el estudio de la interacción de PU con una concentración fija de 500 ppm de O₂ y un 10 % (vol.) de H₂O a diferentes temperaturas de operación (900-1100 °C).

	Temperatura (°C)
Influencia de la T para la interacción de PU con [O ₂] = 500 ppm y [H ₂ O] = 10% (vol.)	900
	950
	1000
	1050
	1100

En la Figura 7.18 se muestra la evolución de las concentraciones de CO, CO₂, así como de CO+CO₂, y de H₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor. En general, todos los valores de concentración de CO, CO₂, así como las concentraciones de CO+CO₂ y de H₂ se ven incrementados con el aumento de la temperatura, Figura 7.18.

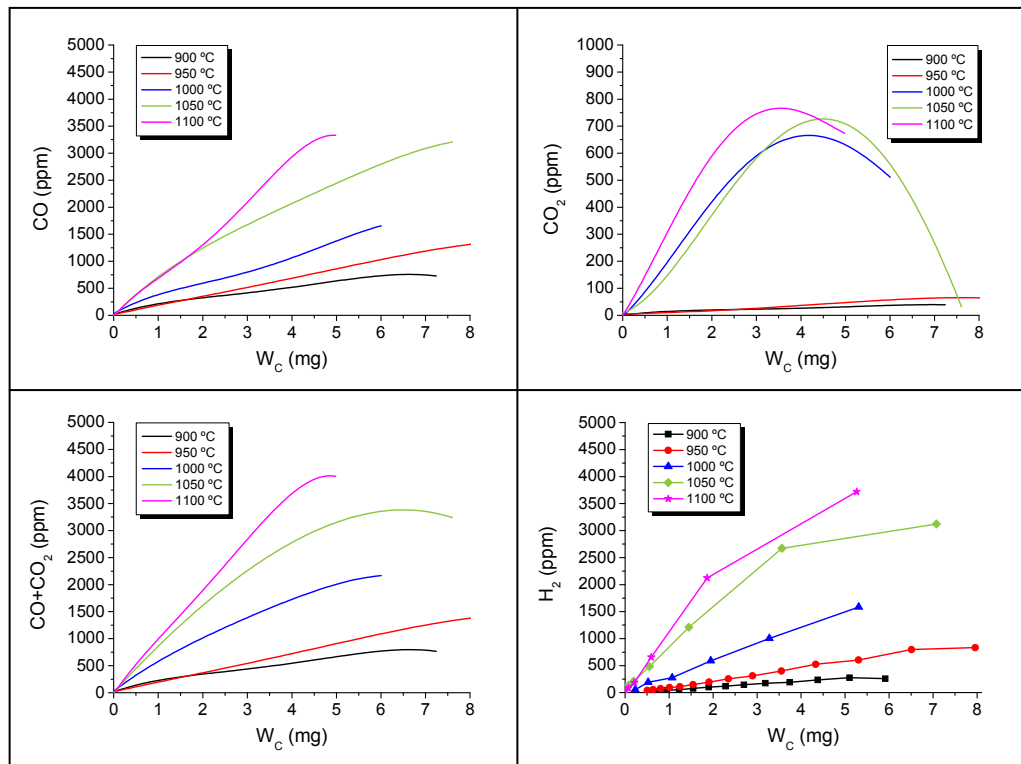


Figura 7.18. Evolución de la concentración de CO, CO₂ y de H₂, así como de CO+CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor para diferentes temperaturas (900-1100 °C) y una concentración fija de 500 ppm de O₂ y un 10 % (vol.) de H₂O, Tabla 7.12.

En el caso de CO₂, además se puede apreciar que a partir de 1000 °C su formación se ve muy favorecida. En la Sección 5.2 se ha mencionado que a elevadas temperaturas (1100 °C en este trabajo) y en presencia de oxígeno, el CO podría oxidarse en la fase gaseosa y generar CO₂ según la Reacción 5.1 ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$). En el Apartado 7.1.2 (sistema PU-H₂O) se ha mostrado que, para la temperatura más elevada considerada de 1100 °C, existían indicios de que tenía lugar la reacción WGS (Reacción 2.63: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ya que la producción de H₂ era mayor que la de CO y porque la generación de CO₂ era muy considerable. De este modo, cabe esperar que en el sistema PU-H₂O-O₂ a la temperatura de 1100 °C también se produzcan la Reacciones 5.1 y 2.63. Sin embargo, en la Figura 7.18 se puede observar que el aumento de la producción de CO₂ y de H₂ se produce ya a partir de 1000 °C.

En la Figura 7.19 se muestran las concentraciones obtenidas de H₂ tanto para el sistema PU-H₂O-O₂ como para el PU-H₂O. Se puede observar que, en general, las concentraciones de hidrógeno del sistema PU-H₂O-O₂ son levemente superiores a las obtenidas con el sistema PU-H₂O, aunque para las temperaturas más altas (1050 y 1100 °C) la generación de H₂ es mucho mayor para el sistema PU-H₂O-O₂. Estos resultados sugieren que a elevadas temperaturas la reacción WGS se ve favorecida por la presencia de O₂ en el proceso debido a la mayor producción de CO en la oxidación del

PU, teniendo lugar a temperaturas algo más bajas que en el sistema PU-H₂O. Además, comparando los valores de CO₂ que se muestran en las Figuras 7.5 (sistema PU-H₂O) y 7.18 (sistema PU-H₂O-O₂), se puede observar que la generación de CO₂ en el sistema PU-H₂O-O₂ se ve también favorecida a temperaturas más bajas, posiblemente por la reacción WGS a partir de 1050 °C y por la oxidación de CO (Reacción 5.1) a partir de 1000 °C.

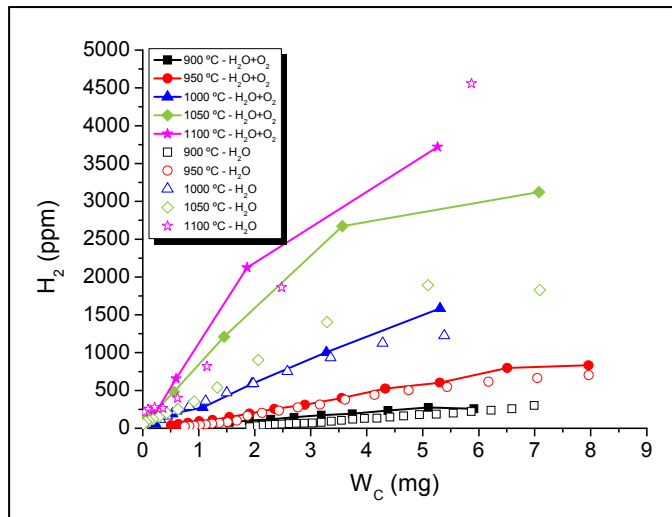


Figura 7.19. Comparación de las concentraciones de H₂ obtenidas en los sistemas PU-H₂O-O₂ (Tabla 7.12) y PU-H₂O (Tabla 7.2) a diferentes temperaturas y representadas en función de la masa de carbono remanente en el reactor.

Para analizar la influencia de la temperatura en la interacción de PU con oxígeno en presencia de vapor de agua, en la Figura 7.20 se ha representado la velocidad de consumo de carbono frente a la masa de carbono. Según se puede observar en la Figura 7.20, a 900 °C la velocidad de consumo de carbono es mayor para la interacción PU-O₂ que para PU-H₂O y a 950°C es similar. A mayores temperaturas de operación, la interacción de PU con vapor de agua es mayor que con oxígeno en las condiciones estudiadas, teniendo en cuenta que la concentración de entrada de cada gas reactante es diferente, incrementándose la diferencia entre velocidades de consumo de carbono de un sistema y otro con el aumento de temperatura.

Respecto a la comparación entre la suma de sistemas individuales PU-H₂O + PU-O₂ (sistema *suma*) y el sistema PU-H₂O-O₂ (sistema *experimental*), se puede apreciar la gran influencia de la temperatura en el proceso, ya que para las temperaturas más bajas (900-950 °C), la velocidad del sistema *experimental* es menor que el sistema *suma*, por lo que parece que se produce una competición entre las interacciones con O₂ y H₂O en el sistema *experimental*. A una temperatura de 1000 °C las velocidades se igualan, produciéndose un efecto más bien aditivo. A 1050 °C la velocidad de consumo de carbono es mayor para el sistema *experimental*, por lo que parece producirse un efecto sinérgico a temperaturas

más elevadas. Finalmente, a 1100 °C parece que el efecto vuelve a ser aditivo. Esta diversidad de efectos con la temperatura indica la complejidad del sistema PU-H₂O-O₂.

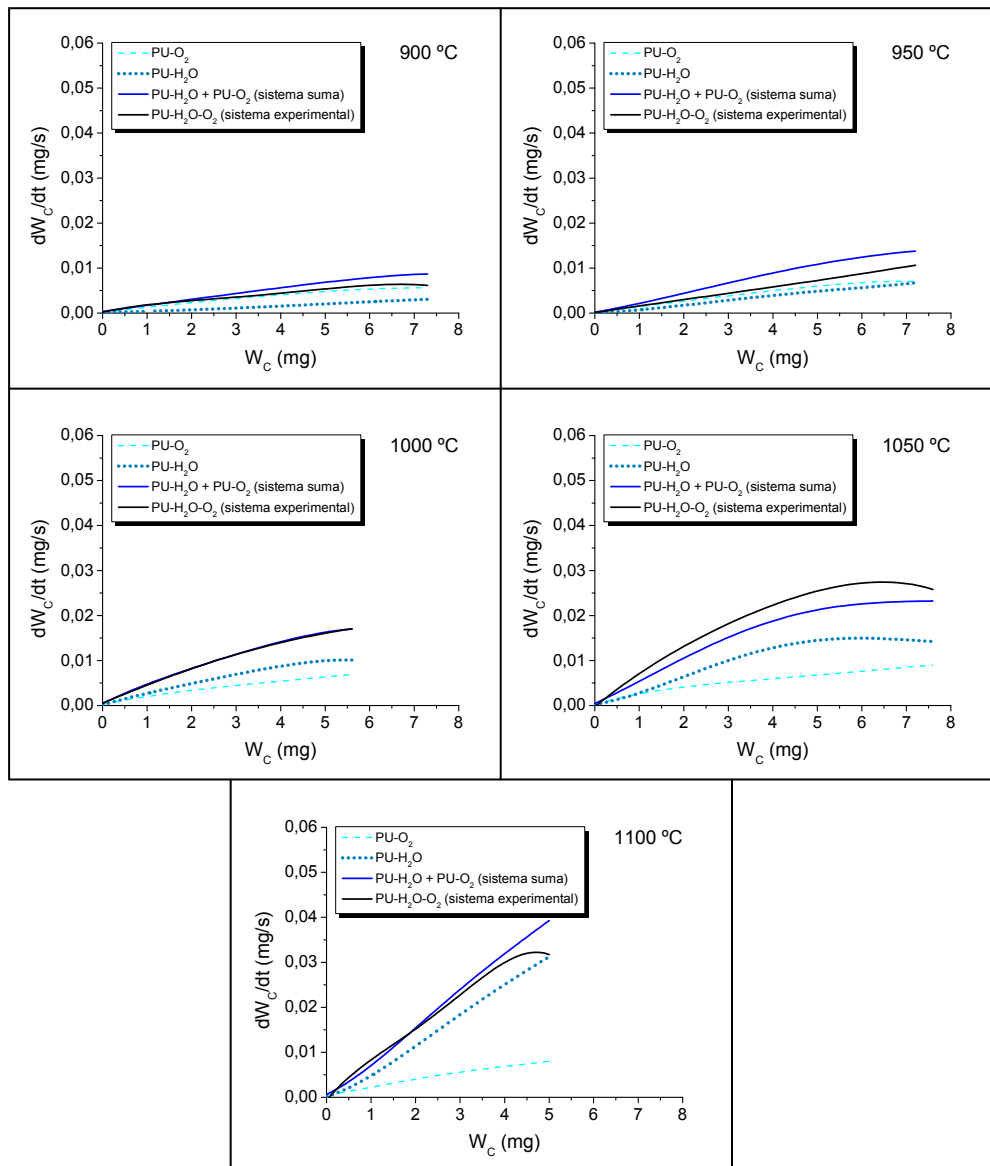


Figura 7.20. Comparación de las velocidades de consumo de carbono en función de la masa de carbono remanente en el reactor a diferentes temperaturas para los sistemas PU-O₂ (Tabla 5.2), PU-H₂O (Tabla 7.2), sistema suma de PU-O₂ + PU-H₂O, y del sistema experimental PU-H₂O-O₂ (Tabla 7.12).

7.3. Interacción de PU con NO+O₂

Para el estudio del efecto de la presencia de O₂ en la interacción de PU con NO a diferentes temperaturas se analizarán los resultados obtenidos en la interacción PU-NO-O₂ y se compararán con los obtenidos en la interacción PU-NO (Sección 6.2). Los experimentos que se van a considerar se muestran en la Tabla 7.13:

Tabla 7.13. Condiciones de operación en los experimentos de PU-NO-O₂ y PU-NO a diferentes temperaturas.

	Temperatura (°C)
Influencia de la T para la interacción de PU, [NO] = 2000 ppm y [O ₂] = 500 ppm	900
	950
	1000
	1050
	1100
Influencia de la T para la interacción de PU, [NO] = 2000 ppm (Capítulo 6, Tabla 6.2)	900
	950
	1000
	1050
	1100

En la Figura 7.21 se muestra la evolución de las concentraciones de CO y CO₂, así como la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor, obtenidas durante la interacción PU-NO-O₂ en el intervalo de temperaturas estudiado.

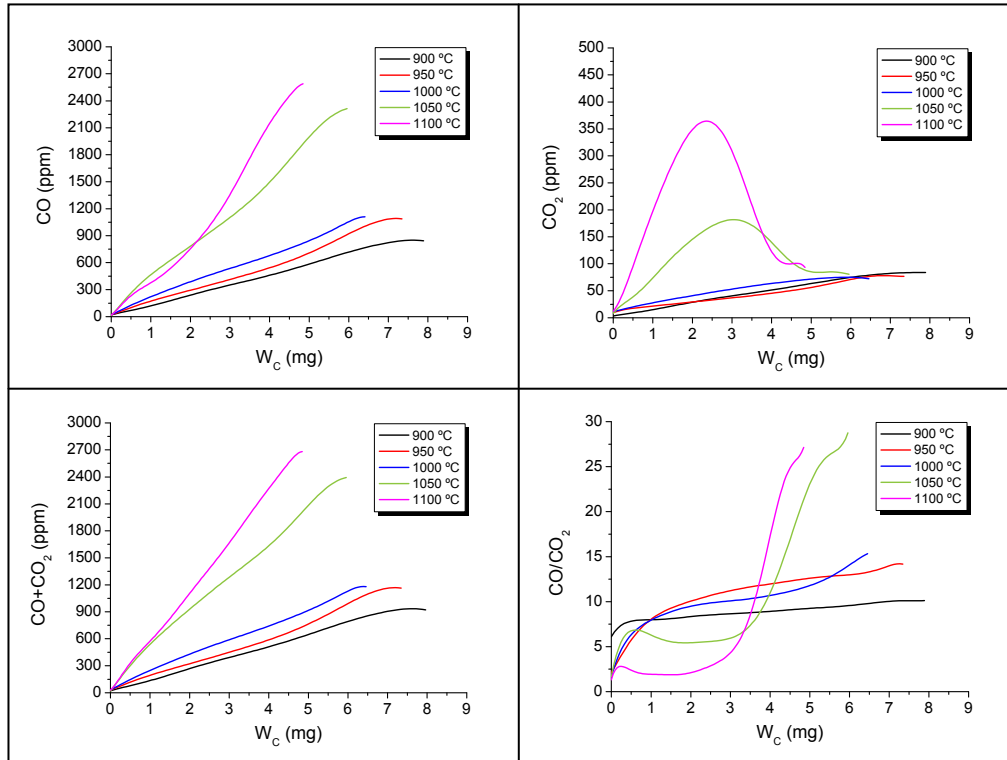
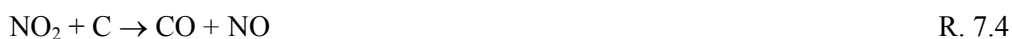


Figura 7.21. Evolución de las concentraciones de CO y CO₂, así como de CO+CO₂ y de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor. Sistema PU-NO-O₂, [NO] = 2000 ppm, [O₂] = 500 ppm y diferentes temperaturas, Tabla 7.13.

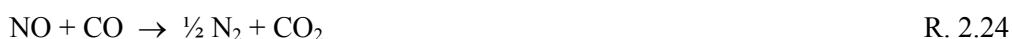
Los resultados obtenidos muestran que cuanto mayor es la temperatura, mayor es la concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ en la corriente de salida del reactor. El CO es el producto mayoritario a las elevadas temperaturas empleadas en este estudio, lo que coincide con los resultados de otros autores sobre la interacción de materiales carbonosos con O₂ y NO (Li y cols., 1998; He y cols., 2011). Asimismo, el CO ha sido el producto

mayoritario para el PU en todas las interacciones estudiadas. Según diversos autores (Chan y cols., 1983; Yamashita y cols., 1993; Suzuki y cols., 1994; Yang y cols., 2000b; Dong y cols., 2007), la presencia de oxígeno en la interacción de material carbonoso con NO aumenta la velocidad de descomposición del NO sobre la superficie del sólido y mejora la reducción de NO. Las tres explicaciones más extendidas y desarrolladas son las siguientes:

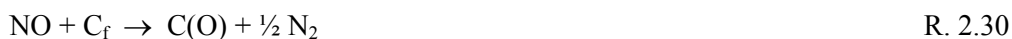
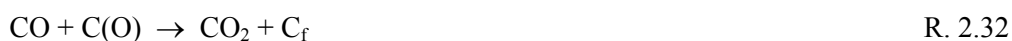
1. La oxidación de NO para dar NO₂ (Reacción 7.3) el cual es más reactivo que el NO a bajas temperaturas, 300-500 °C, en su interacción con un material carbonoso (Yamashita y cols., 1993; Rodríguez-Mirasol y cols., 1994; Suzuki y cols., 1994). Sin embargo, el intervalo de temperaturas de este estudio se encuentra entre 900 y 1100 °C y la Reacción 7.3 únicamente es importante a bajas temperaturas. Además, aunque el NO₂ sea más reactivo que el NO a bajas temperaturas, algunos autores como Suzuki y cols. (1994) afirman que el producto principal de la interacción del NO₂ con carbono es el NO (Reacción 7.4) y no el N₂, por lo que la reducción de NO no se vería afectada.



2. Para temperaturas superiores a 500 °C, Rodríguez-Mirasol y cols. (1994) atribuyen el incremento de la reducción de NO sobre el sólido carbonoso en presencia de O₂ al incremento en la concentración de CO debido a la oxidación del carbono. Chan y cols. (1983) indican que la presencia de CO mejora la reducción de NO y puede ser debido tanto a la reacción de NO con CO (Reacción 2.24) catalizada por la superficie del sólido:



como a la reacción del CO (Reacción 2.32) con el oxígeno quimisorbido, C(O), depositado por el NO en la superficie (Reacción 2.30).



siendo el complejo C(O) el que proporciona el átomo de carbono con un sitio activo, C_f, para su posterior reacción con NO (Chan y cols., 1983).

Sin embargo, el efecto del CO en la mejora de la conversión de NO es mayor a temperaturas bajas (Chan y cols., 1983; Rodríguez-Mirasol y cols., 1994) y este

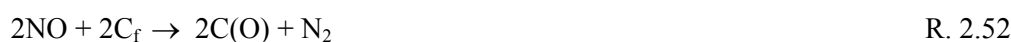
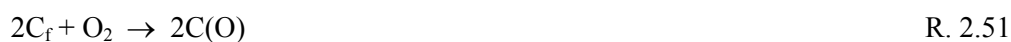
estudio se ha realizado a temperaturas de operación superiores a 900 °C. Además, Yang y cols. (2000b) observaron que, incluso a bajas temperaturas (a 500 °C), con 1500 ppm de NO y tras la adición de una cantidad de CO (0,4 % de CO) mayor a la que se formaría con la interacción de oxígeno, no se producía ningún cambio significativo en la reducción de NO.

3. Yamashita y cols. (1993) y Suzuki y cols. (1994) sugirieron que la principal razón del aumento de la velocidad en la reacción C-NO, así como el incremento en la velocidad de quimisorción del NO sobre el carbono, es el aumento del número de complejos superficiales oxigenados, C(O), producidos con la gasificación con O₂ de carbono, los cuales se descomponen produciendo nuevos sitios activos libres, C_f, según las Reacciones 7.5 y 7.6 (Suzuki y cols., 1994), para la posterior quimisorción disociativa del NO durante su reacción con el sólido (Reacción 7.7) (Li y cols., 1998):



De hecho, Yang y cols. (2000b) sugieren que los complejos oxigenados creados con el O₂ pueden ser diferentes a los creados con NO, siendo los primeros más activos que los segundos, y dan lugar a sitios activos nacientes, los cuales son más activos hacia la adsorción de NO y la disociación de los enlaces N-O. Según estos autores, el número de estos sitios parece depender de la cantidad de los complejos C(O) y de su velocidad de descomposición. Cuanto mayor es la velocidad de descomposición, la cantidad de sitios activos creados es mayor.

De acuerdo con Yamashita y cols. (1993) y con Suzuki y cols. (1994), Dong y cols. (2007) propusieron un mecanismo para la reacción de NO con material carbonoso en presencia de oxígeno, ya que también observaron un incremento significativo en la reducción de NO tras la adición de O₂ en la corriente de entrada. Según estos autores, la presencia de oxígeno hace que los intermediarios superficiales se renueven constantemente. De este modo, cuanto mayor es el número de complejos oxigenados superficiales, C(O), y sitios activos libres formándose, C_f, se facilita la reducción del NO:





Respecto al CO₂, según se observa en la Figura 7.21, su concentración hasta 1000 °C no es muy elevada. Sin embargo, a 1050 °C, el incremento es muy significativo, y aumenta más a la temperatura de 1100 °C. Al igual que se ha comentado en el Capítulo 5 y en el Apartado 7.2.2, a las temperaturas de operación más elevadas lo que puede suceder es la oxidación del CO a CO₂ (Reacción 5.1) conforme va transcurriendo el proceso, incrementando así la cantidad de CO₂ en la corriente de salida:



Para el sistema PU-O₂, el aumento de la concentración de CO₂ se producía a 1100 °C, mientras que para la interacción de PU con NO+O₂ se produce antes, a partir de 1050 °C. Esto puede deberse a la interacción de oxígeno para producir complejos oxigenados que, al desorberse, generan sitios libres más activos para la quimisorción disociativa del NO sobre la superficie del sólido (Reacciones 7.5-7.7), pudiendo de este modo generar más CO₂ a través, por ejemplo, de la Reacción 2.55.

En cuanto a la relación CO/CO₂ de la Figura 7.21, para una masa de carbono inferior a, aproximadamente, 3 mg, los valores de esta relación van disminuyendo con la temperatura (a excepción del experimento realizado a 900 °C). Esto puede ser debido, principalmente, al incremento de la concentración de CO con la temperatura. Estos resultados están de acuerdo con las tendencias encontradas por otros autores para la interacción del sólido tanto con O₂ como con NO (Du y cols., 1991; Dong y cols., 2007).

En la Figura 7.22 se presenta la reducción de NO, tanto la cantidad absoluta (en ppm) como la conversión de NO (Figura 7.22a y Figura 7.22b, respectivamente), frente a la masa de carbono remanente en el reactor durante cada experimento. Se puede observar que, conforme aumenta la temperatura, la capacidad reductora de NO del material carbonoso es mayor. Por ejemplo, para una masa de 4 mg a 900 °C la reducción de NO es de un 8 %, mientras que llega a alcanzar reducciones del 45 % a 1100 °C, lo que pone de manifiesto la importancia de la temperatura en el proceso. La conversión de NO alcanzada con este material carbonoso es muy superior a otros materiales carbonosos similares, como el hollín procedente de la pirólisis de hidrocarburos de Mendiara y cols. (2008). En su trabajo, cuando la masa remanente de carbono en el reactor es de 4 mg, se encuentran reducciones de NO del 5 y el 16 % (a 1100 °C, 2150 ppm de NO y 500 ppm de O₂, para los hollines obtenidos a partir de la pirólisis de 50000 y 5000 ppm de acetileno, respectivamente). Sin embargo, los valores obtenidos de reducción de NO del

presente trabajo se encuentran por debajo de los valores obtenidos por otros materiales carbonosos más reactivos que el hollín como el *char* de eucalipto (Guerrero, 2007). En el estudio de Guerrero (2007) se han encontrado reducciones de NO de un 16 y 27 % cuando la masa remanente de carbono en el reactor es de 4 mg (para los *chars* obtenidos con una velocidad baja y alta de calentamiento durante la pirólisis de eucalipto, respectivamente), en experimentos realizados a 900 °C, con 900 ppm de NO y 500 ppm de O₂. Mientras que el presente trabajo, para una temperatura de 900 °C, la reducción obtenida ha sido del 8 %.

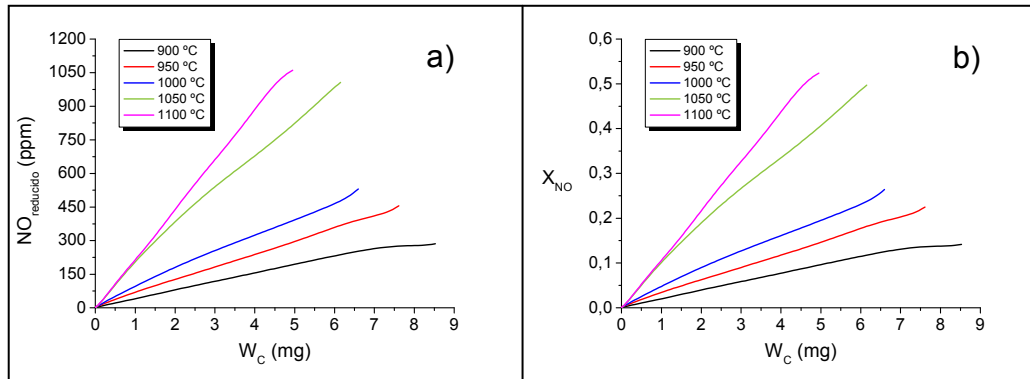


Figura 7.22. a) Evolución de la cantidad de NO reducida y b) Evolución de la conversión de NO, en función de la masa de carbono remanente en el reactor en la interacción PU-NO-O₂, Tabla 7.13.

Hasta ahora, se han mostrado los resultados obtenidos de la interacción de PU con NO+O₂ a diferentes temperaturas. Para poder analizar si la presencia de oxígeno en el sistema PU-NO-O₂ es beneficiosa, a continuación, se van a comparar estos resultados con los obtenidos en el Capítulo 5: interacción de PU con 500 ppm de O₂ entre 900-1100 °C, y en el Capítulo 6: interacción de PU con 2000 ppm de NO entre 900-1100 °C.

En las Figuras 7.23-7.27 se muestran las concentraciones de CO, CO₂, CO+CO₂ de los experimentos de interacción de PU con O₂, NO y NO+O₂ a diferentes temperaturas en función de la masa de carbono remanente en el reactor. Además, en estas mismas figuras también se presenta la evolución de la conversión de NO, X_{NO} , de los experimentos con NO y NO+O₂.

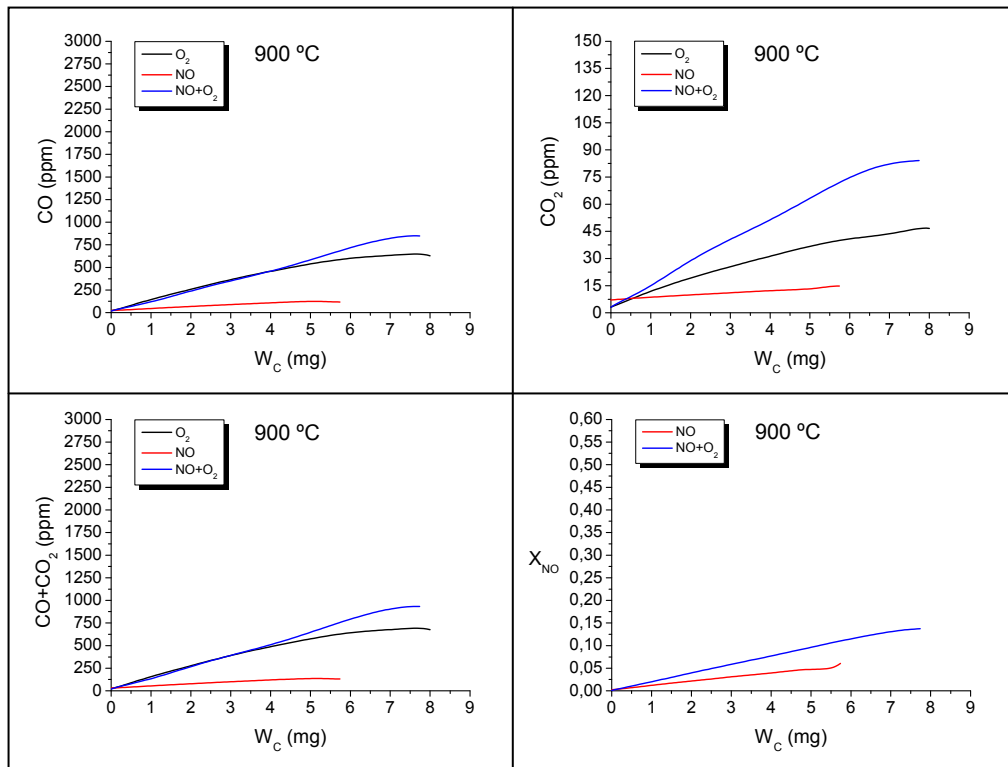


Figura 7.23. Evolución de las concentraciones de CO, CO_2 , $CO+CO_2$ y X_{NO} en función de la masa de carbono remanente en el reactor para la interacción PU- O_2 , PU-NO y PU-NO- O_2 a 900 °C.

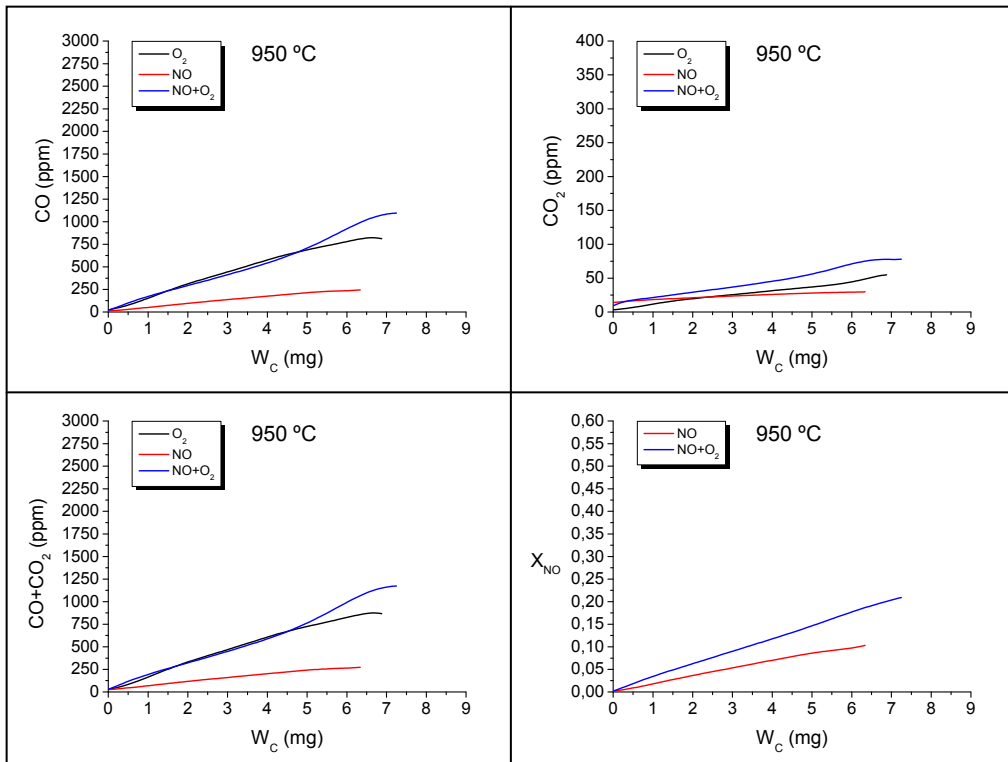


Figura 7.24. Evolución de las concentraciones de CO, CO_2 , $CO+CO_2$ y X_{NO} en función de la masa de carbono remanente en el reactor para la interacción PU- O_2 , PU-NO y PU-NO- O_2 a 950 °C.

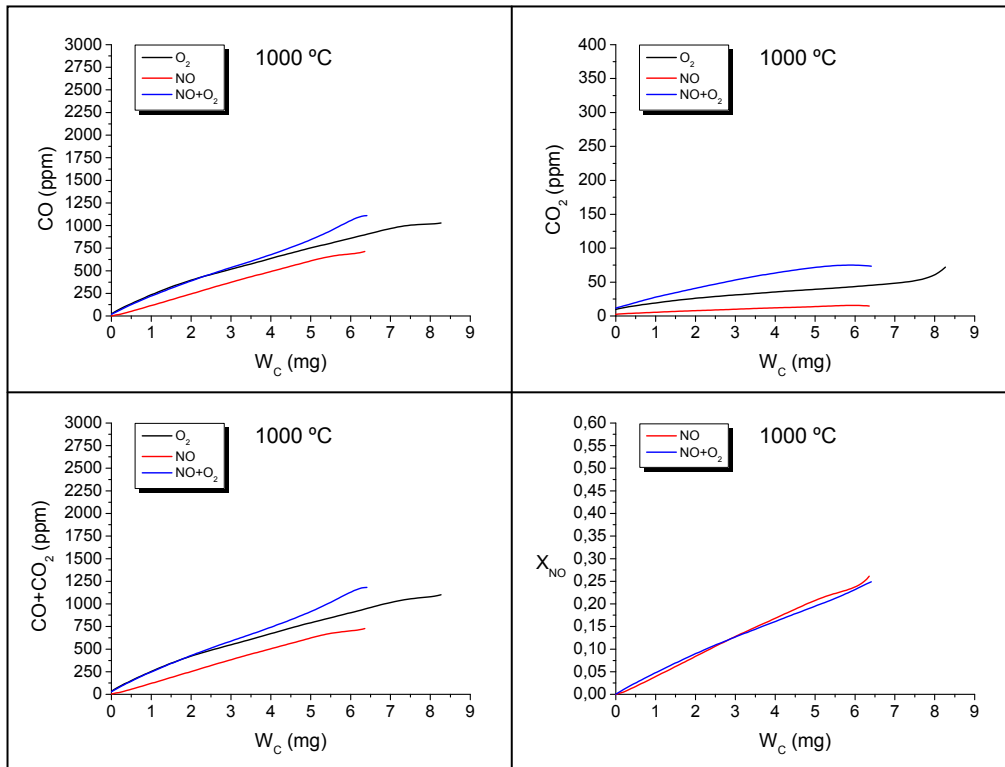


Figura 7.25. Evolución de las concentraciones de CO, CO_2 , $CO+CO_2$ y X_{NO} en función de la masa de carbono remanente en el reactor para la interacción PU- O_2 , PU-NO y PU-NO- O_2 a 1000 °C.

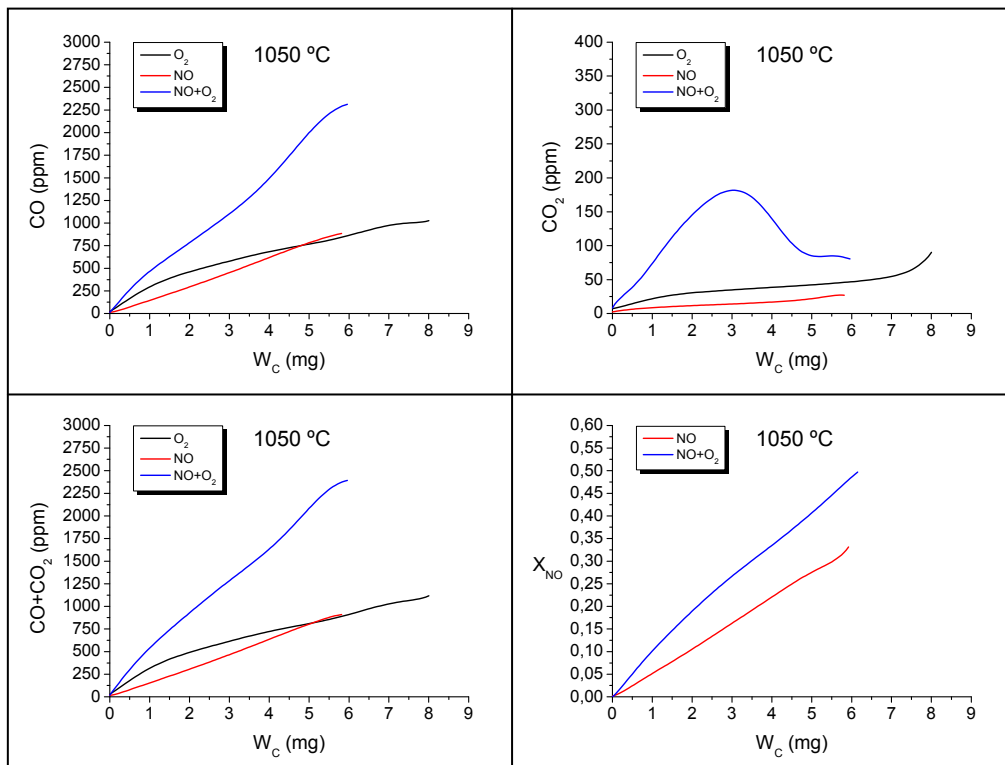


Figura 7.26. Evolución de las concentraciones de CO, CO_2 , $CO+CO_2$ y X_{NO} en función de la masa de carbono remanente en el reactor para la interacción PU- O_2 , PU-NO y PU-NO- O_2 a 1050 °C.

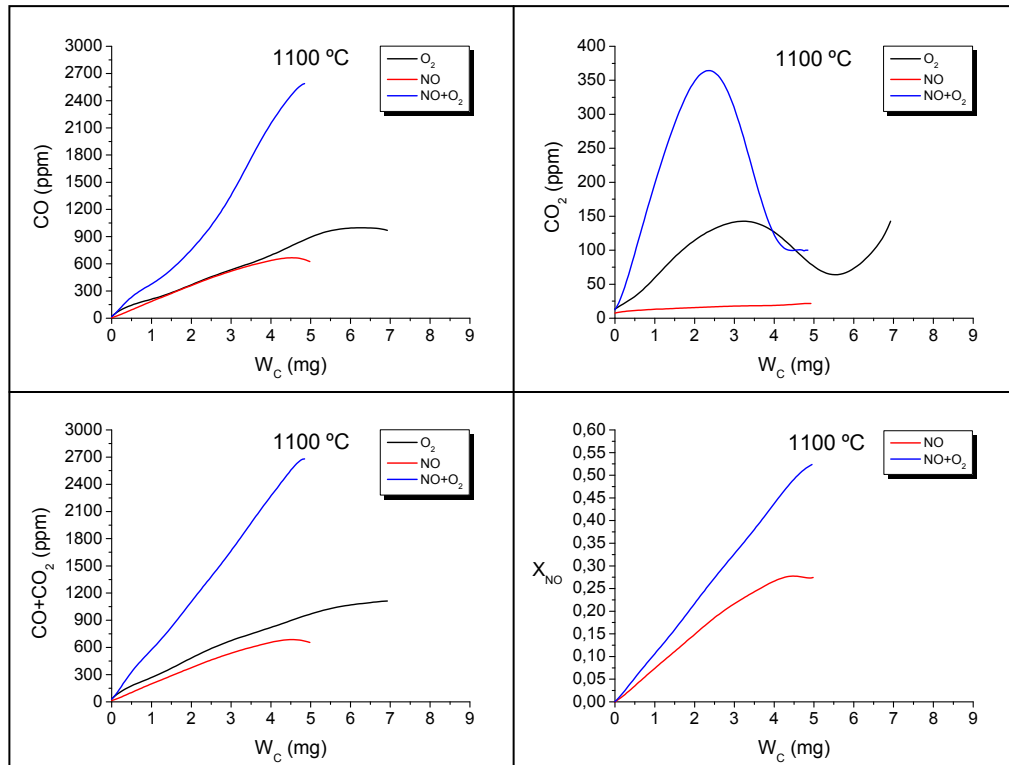


Figura 7.27. Evolución de las concentraciones de CO, CO_2 , CO+ CO_2 y X_{NO} en función de la masa de carbono remanente en el reactor para la interacción PU- O_2 , PU-NO y PU-NO- O_2 a 1100 °C.

Según puede observarse en las Figuras 7.23-7.27, en los experimentos de O_2 y NO+ O_2 , las concentraciones de CO y CO+ CO_2 son muy similares hasta temperaturas de 1000 °C, lo que es indicativo de que la reacción de oxidación es la dominante en la interacción conjunta de PU con NO+ O_2 . Sin embargo, a partir de 1050 °C, los valores de las concentraciones de CO y CO+ CO_2 en los experimentos realizados con NO+ O_2 son mayores que los valores obtenidos en la oxidación con O_2 . En el caso del CO_2 , su concentración es siempre mayor en la interacción del PU con NO+ O_2 que el obtenido en la oxidación. Respecto a la conversión de NO, se puede apreciar que el valor de X_{NO} obtenido en la interacción de PU con NO+ O_2 , en general, es siempre mayor que en la interacción con NO durante todo el intervalo de temperaturas empleadas.

La mayor producción de CO_2 y la mayor conversión de NO obtenida en la interacción de NO+ O_2 , podría explicarse por el efecto del oxígeno. Como se ha comentado, la oxidación puede formar complejos oxigenados que, al desorberse, generan sitios activos más reactivos que favorecen la generación de CO_2 , así como la quimisorción disociativa del NO, o lo que es lo mismo, una mayor reducción de NO. Por lo tanto, el efecto beneficioso de la adición de O_2 en la conversión de NO es claro, en general, para todas las temperaturas.

Para las temperaturas más bajas (900-1000 °C), las concentraciones de CO+CO₂ en la interacción de PU con NO+O₂ no se ven favorecidas, mientras que para las más altas (1050-1100 °C) su generación es mucho mayor. Respecto al consumo de carbono, para comprobar si existe un efecto inhibitor, sinérgico o simplemente aditivo con la presencia de oxígeno en la interacción de PU con NO para las diferentes temperaturas, se va a proceder a comparar el valor experimental de la velocidad de consumo de carbono ($-dW_c/dt$) con el valor correspondiente a la suma de las interacciones individuales de PU con NO y PU con O₂ (Figura 7.28).

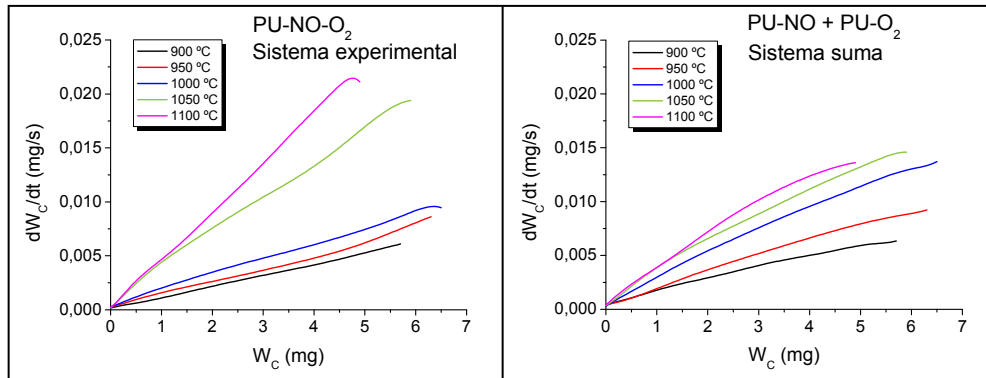


Figura 7.28. Representación de la velocidad de consumo de carbono frente a la masa de carbono remanente en el reactor para los experimentos de PU-NO-O₂ (sistema *experimental*) y la suma de las interacciones PU-NO + PU-O₂ (sistema *suma*).

Se puede observar que en el caso de la interacción conjunta PU-NO-O₂ (sistema *experimental*), para las temperaturas más bajas, el consumo no varía mucho, mientras que a partir de 1050 °C la velocidad de consumo de carbono aumenta significativamente. En el caso de la suma teórica de los sistemas individuales PU-NO + PU-O₂ (sistema *suma*), la velocidad se va incrementando poco a poco con la temperatura.

En la Figura 7.29 se muestran simultáneamente, para cada temperatura, las velocidades obtenidas en la interacción del sistema *experimental* y del sistema *suma*. Para las temperaturas más bajas (900-1000 °C), la velocidad de consumo de carbono se ve inhibida en el sistema *experimental* al compararla con el sistema *suma*. Sin embargo, en general, a estas temperaturas la conversión de NO sí que se ve favorecida. Al observar la Figuras 7.23-7.25, se aprecia que la generación de CO+CO₂ en la interacción NO+O₂ es muy similar a la oxidación, por lo que parece que esta interacción, PU-O₂, es el principal proceso que tiene lugar a las temperaturas más bajas. Por lo tanto, la mejora de la conversión de NO puede ser debida a que la adición de oxígeno crea sitios activos libres muy reactivos para la quimisorción disociativa del NO que aumente su reducción, aunque el consumo de carbono corresponda, principalmente, a la oxidación.

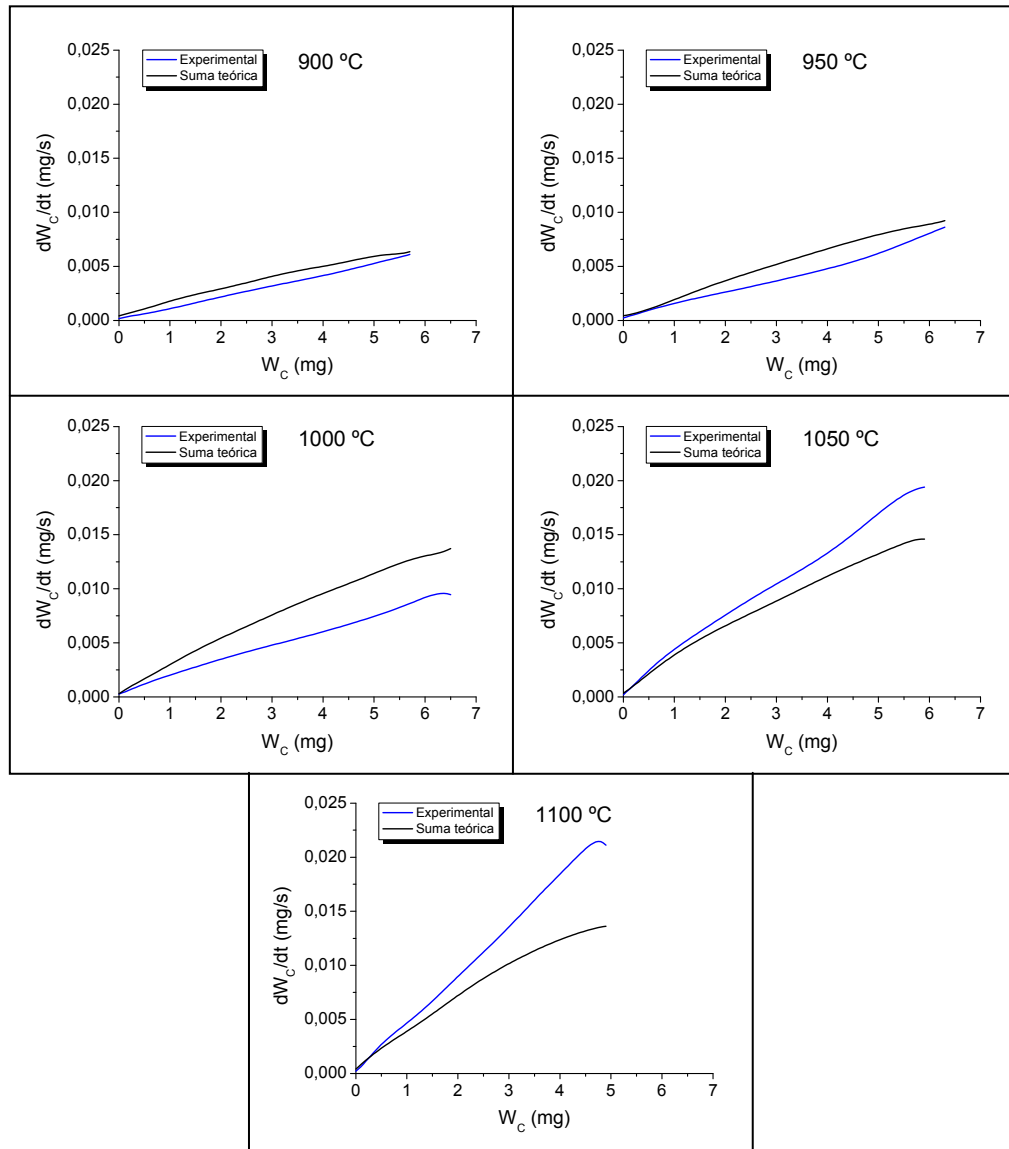


Figura 7.29. Representación de la velocidad de consumo de carbono frente a la masa de carbono remanente en el reactor para cada temperatura de los experimentos de PU-NO-O₂ (sistema *experimental*) y la suma de las interacciones PU-NO + PU-O₂ (sistema *suma*).

Para las temperaturas de 1050 y 1100 °C, como se puede apreciar en la Figura 7.29, la velocidad de consumo de carbono en el sistema *experimental* aumenta claramente con respecto al sistema *suma*. Además, según se observa en las Figuras 7.26-7.27, la conversión de NO es significativamente mayor en presencia de oxígeno en el proceso. A estas temperaturas, se hace más evidente la generación de sitios activos muy reactivos para la reducción de NO, al mismo tiempo que el consumo de carbono es más rápido.

Capítulo 8

Reactividades de Diferentes Hollines en las Interacciones Hollín-O₂ y Hollín-NO

8.1 Interacción hollín-O₂

8.2 Interacción hollín-NO

Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel

8. REACTIVIDADES DE DIFERENTES HOLLINES EN LAS INTERACCIONES HOLLÍN-O₂ Y HOLLÍN-NO

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de reactividad de 3 tipos diferentes de hollines: un hollín comercial, un hollín estándar y 5 hollines formados en un motor diésel actual. En la Sección 3.1 se han detallado las características y la procedencia de cada sólido carbonoso por lo que, a continuación, únicamente se muestra un resumen de la procedencia y características de cada uno.

El primer material carbonoso es el Printex-U (PU), un negro de humo comercial que según diversos autores puede considerarse como un material representativo del hollín de diésel (Neeft y cols., 1997; Nejar y cols., 2007). Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con el PU, se seleccionó otro material carbonoso estándar representativo del hollín de diésel, el *Standard Reference Material* 1650b (SRM). El último tipo de material carbonoso representativo del hollín de diésel ha sido suministrado por la empresa Valeo Térmico S.A. y consiste en una serie de muestras extraídas de un sistema de recirculación de gases de escape, EGR, tras haberse formado previamente en un motor diésel y haberse depositado en el mencionado dispositivo. Estas muestras se han denominado de la siguiente manera: DS6 y DS9 (procedentes de ensayos realizados en un banco de motor: hollines de banco de motor), y DS14, DS17 y DS19 (obtenidos en el motor de un coche tras haber recorrido una distancia determinada en un tiempo limitado: hollines de kilometraje).

El estudio realizado en el Capítulo 4 (*Resultados de caracterización de diferentes hollines*) ha permitido comprobar que el hollín comercial PU es similar en características a los hollines de banco de motor (DS6 y DS9), que son los hollines de diésel más estudiados en bibliografía. Asimismo, entre los hollines estudiados, el material carbonoso que más se asemeja a los hollines de kilometraje (DS14, DS17 y DS19) ha resultado ser el hollín estándar SRM. Con el fin de comparar la reactividad de cada hollín y dada la poca cantidad que se disponía de los hollines de EGR, los experimentos a realizar con este tipo de material han sido cuidadosamente seleccionados, escogiendo condiciones de experimentación muy concretas. Las condiciones en las que se ha realizado este estudio se muestran en la Tabla 8.1, mientras que el procedimiento experimental seguido se recoge en el Apartado 3.2.2.

Tabla 8.1. Condiciones de operación de los diferentes experimentos. *Serie 1:* sistema hollín-O₂, *Serie 2:* sistema hollín-NO.

Hollines: PU, SRM, DS6, DS9, DS14, DS17, DS19	
Serie 1	1000 °C 500 ppm de O ₂
Serie 2	1000 °C 2000 ppm de NO

En la Sección 8.2 se va a analizar la reactividad de los diferentes hollines con oxígeno (Serie 1, Tabla 8.1), mientras que en la Sección 8.2 se va a estudiar la reactividad de los 7 hollines en su interacción con NO (Serie 2, Tabla 8.1).

8.1 Interacción hollín-O₂

Los principales gases productos de la interacción hollín-O₂ son el CO y el CO₂, y la ecuación estequiométrica considerada para describir el proceso global ha sido la siguiente:



siendo b , c y d coeficientes estequiométricos.

En la Figura 8.1 se muestra la evolución de las concentraciones de CO, CO₂, CO+CO₂, así como los valores de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor, W_C , para los diferentes hollines considerados. Se puede apreciar que, en las condiciones de operación estudiadas, la evolución de la reacción de oxidación de los 7 hollines es similar entre ellos, a excepción de la evolución de CO₂ en cuya representación se aprecian ciertas diferencias en las tendencias encontradas.

La tendencia general observada en la Figura 8.1, sin tener en cuenta el PU que se comentará a continuación, es que tanto la generación de CO, CO₂, así como de CO+CO₂ es mayor para el hollín de kilometraje DS17, mientras que el que obtiene menores valores es el DS14, también hollín de kilometraje. Respecto a la relación de CO/CO₂, cabe destacar que la mayoría de los hollines se encuentra en torno a la unidad, por lo que la cantidad de CO y CO₂ formada es bastante similar.

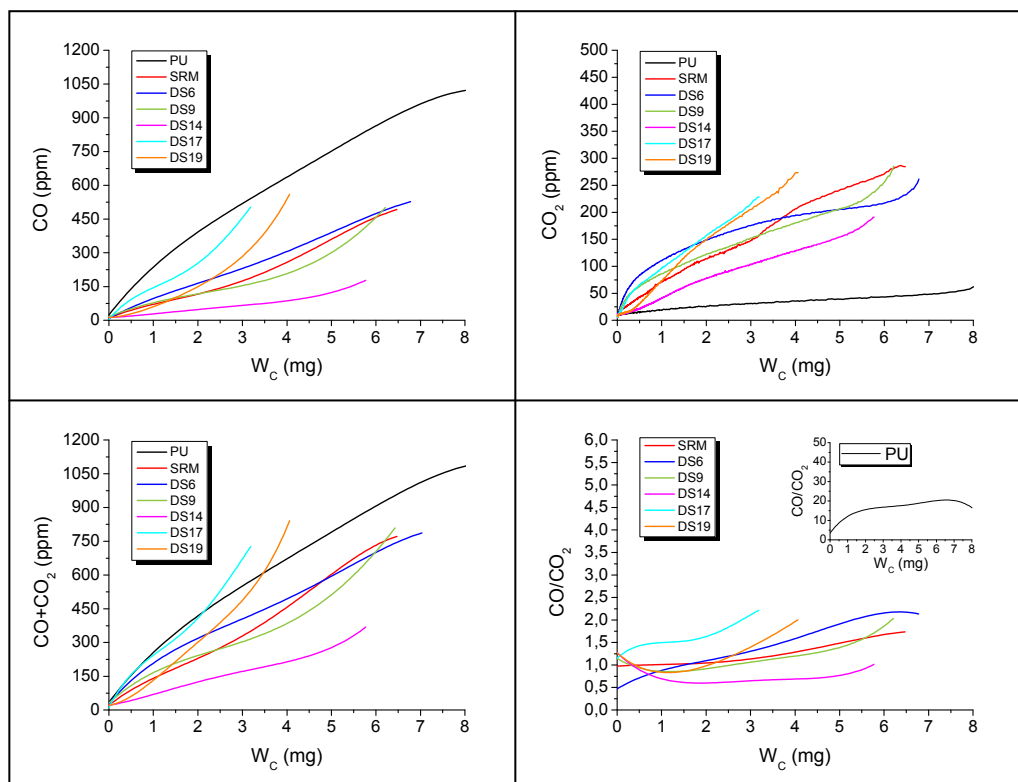


Figura 8.1. Evolución de las concentraciones de CO, CO₂, CO+CO₂, así como los valores de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los diferentes tipos de hollín. Sistema hollín-O₂, T = 1000 °C y 500 ppm de O₂.

El caso del PU es particular ya que su oxidación genera principalmente CO, siendo los valores de concentración de CO obtenidos mayores que para el resto de los hollines; mientras que los valores de concentración de CO₂ correspondientes son los menores obtenidos. Por esa razón, la relación CO/CO₂ presenta valores muy elevados (se muestran en la figura interior de la Figura 8.1).

Cabe destacar que el hollín SRM queda en todo momento en una posición intermedia, tanto en generación de CO como de CO₂, además de en los valores de CO+CO₂ y en los valores de la relación CO/CO₂.

Para una masa de carbono determinada, cuanto mayor es la generación de CO+CO₂, mayor es la velocidad de consumo de carbono y, por lo tanto, más reactivo es el material. En la Figura 8.2 se muestran las velocidades de consumo de carbono en función de la masa de carbono remanente. Se puede apreciar que siguen la misma tendencia que la representación de los valores CO+CO₂ frente a W_c de la Figura 8.1. También se observa que, en general, las mayores velocidades de consumo de carbono se obtienen con los hollines DS17 y PU, aunque no queda muy claro cuál de ellos es más reactivo ya que los valores de sus velocidades se entrecruzan para diferentes masas de carbono. Por el contrario, el hollín menos reactivo es el DS14, ya que su velocidad de consumo de

carbono es claramente inferior a la de cualquier otro tipo de hollín para cualquier masa de carbono remanente en el reactor. Para el resto de muestras, es difícil determinar cuál de estos sólidos es más reactivo que otro.

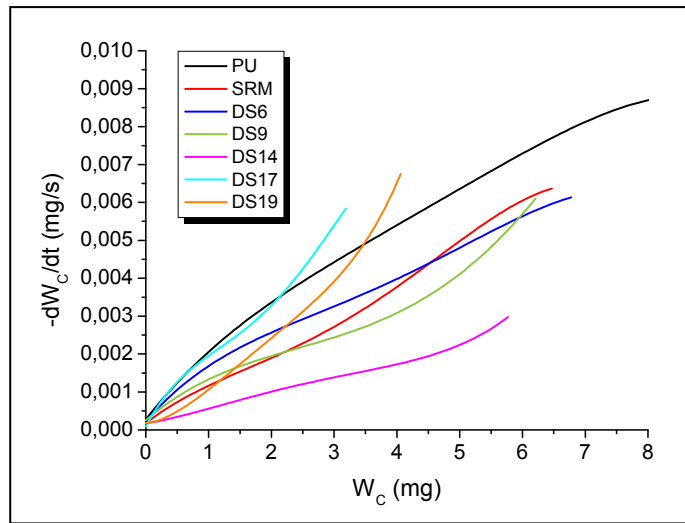


Figura 8.2. Representación de la velocidad de consumo de carbono frente a la masa de carbono remanente en el reactor, para la interacción de los diferentes tipos de hollín con 500 ppm de O₂ a 1000 °C.

En el Capítulo 5 se ha analizado la interacción de los hollines PU y SRM con O₂ y se han determinado los parámetros cinéticos de dicha interacción de manera satisfactoria mediante la aplicación de las ecuaciones cinéticas correspondientes a dos modelos: Modelo Homogéneo y Modelo de Núcleo Decreciente con disminución de tamaño de partícula y control de la reacción química (MND). La ventaja de la utilización de las ecuaciones correspondientes al MND es que permite calcular el parámetro τ , definido como el tiempo necesario para la conversión completa de carbono, cuyo valor es indicativo de la reactividad del material para cada condición de operación. Por esta razón, se va a calcular este parámetro para los diferentes tipos de hollín y en las condiciones de operación consideradas (los valores de τ para PU y SRM ya se han mostrado en los Apartados 5.3.1.1 y 6.3.1.1). Para ello hay que aplicar la Ecuación 5.19:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_c)^{1/3} \quad \text{Ec. 5.19}$$

en el intervalo de masa de carbono en el que la expresión $-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt}$ de la Ecuación 5.23 sea constante, Figura 8.3.

$$-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt} = Dbk_s C_{O_2}^n \quad \text{Ec. 5.23}$$

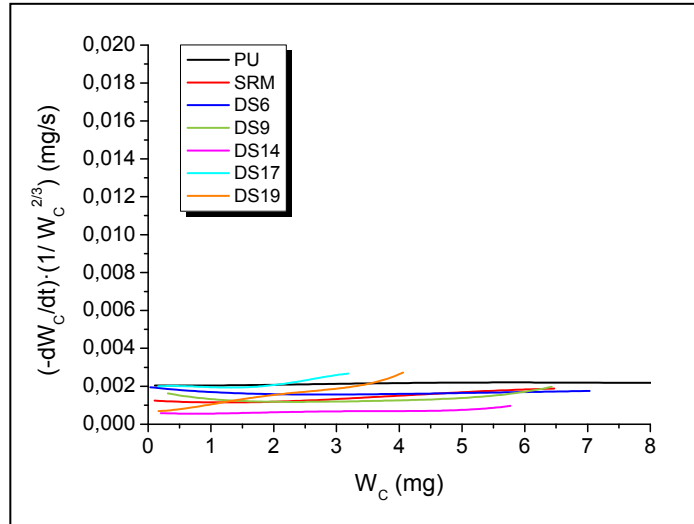


Figura 8.3. Expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor, para la interacción de los diferentes tipos de hollines con 500 ppm de O₂ a 1000 °C.

El intervalo en el que la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ es constante, corresponde a una conversión de carbono, X_C , aproximadamente entre 0-0,96. Una vez fijado este intervalo, se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo t (Figura 8.4) y se ajustan los datos obtenidos a una recta. A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ .

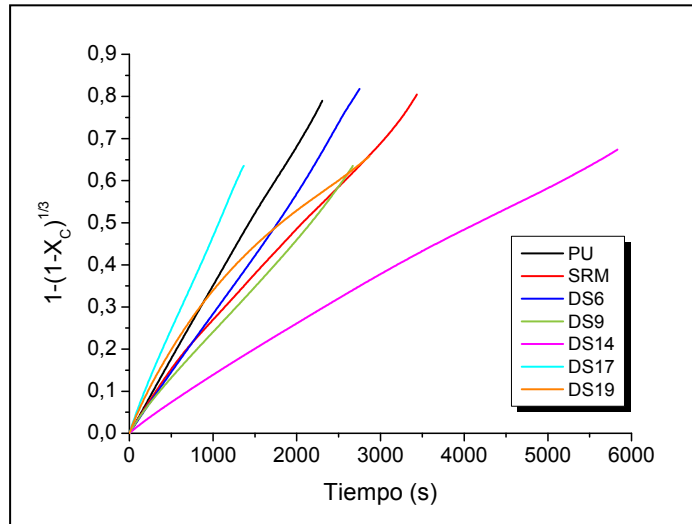


Figura 8.4. Aplicación de la Ecuación 5.19 (MND) para la obtención de τ para la interacción de los diferentes tipos de hollines con 500 ppm de O₂ a 1000 °C.

En la Tabla 8.2 se muestran los valores obtenidos de τ para los diferentes tipos de hollines en su interacción con O₂.

Tabla 8.2. Valores de τ obtenidos en la interacción de los diferentes tipos de hollín con 500 ppm de O₂ a 1000 °C.

	τ (s)	R ²
PU	2941	0,9996
SRM	4545	0,9975
DS6	3413	0,9985
DS9	4425	0,9990
DS14	8850	0,9973
DS17	2198	0,9996
DS19	4717	0,9690

Los resultados obtenidos se han ordenado de mayor a menor reactividad, es decir, el hollín más reactivo es el de menor τ , mientras que el menos reactivo corresponde al hollín que más tiempo ha empleado para la conversión completa de carbono:

$$DS17 > PU > DS6 > DS9 > SRM > DS19 > DS14$$

Se puede observar que el hollín de kilometraje DS17 ha resultado ser el más reactivo en presencia de O₂, mientras que el DS14, siendo también un hollín de kilometraje, ha resultado ser el material menos reactivo. Con la ayuda del parámetro τ se ha podido determinar que el hollín DS17 es más reactivo en las condiciones estudiadas que el hollín PU. Cabe destacar que al hollín comercial PU le siguen los hollines de banco de motor DS6 y DS9 que, según el Capítulo 4 de caracterización, son muy similares entre ellos. Por último, los hollines menos reactivos han sido el hollín estándar SRM y los dos hollines de kilometraje DS19 y DS14. La última posición en reactividad del DS14 queda confirmada, ya se había observado de manera clara en la Figura 8.2.

En general, es conocido que las propiedades estructurales y morfológicas del material carbonoso suelen tener una influencia directa sobre su reactividad (Vander Wal y Tomasek, 2003; Guerrero y cols., 2008a; Seong y Boehman, 2010) y las características del sólido que más pueden influir sobre la reactividad del hollín son su configuración estructural (tanto orden/desorden del sólido como la distribución y tamaño de las láminas de grafeno que componen la partícula) y su composición elemental

Respecto a la configuración estructural, cuanto mayor es el desorden en una estructura carbonosa, mayor es la reactividad del material carbonoso hacia cualquier gas reactante (Al-Qurashi y Boehman, 2008; Atribak y cols., 2010; Lapuerta y cols., 2012). Del mismo modo, cuanto más pequeño sea el tamaño de las láminas de grafeno que componen la partícula primaria de hollín, más reactivo será dicho sólido (Liu y cols., 2010; Pahalagedara y cols., 2012; Liati y cols., 2013). El DS17 ha resultado ser el hollín más reactivo. De acuerdo con las técnicas de espectroscopia Raman (valores de ancho de

banda y la relación I_{D4}/I_G, Tabla 4.8), XRD (Figura 4.15) y TEM (Figuras 4.8-4.11 y Tabla 4.6), esta muestra es la más desordenada entre las caracterizadas por estas técnicas (PU, SRM, DS9 y DS17), además de tener el tamaño de las láminas de grafeno más pequeñas (TEM). Por otro lado, en cuanto a la composición elemental de los sólidos carbonosos, según Skokova y Radovic (1997), cuanto menor sea la cantidad de complejos estables oxigenados, mayor va a ser la reactividad del material carbonoso con O₂, y apuntan a que una medida representativa de la cantidad de complejos estables oxigenados puede ser la obtenida a través del análisis elemental. Los materiales con una menor cantidad en oxígeno son los hollines PU, DS6 y DS9 (Tabla 4.2) y, por tanto, con menor cantidad de compuestos oxigenados estables. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante la espectroscopia de IR. En los espectros de IR (Figura 4.23) se ha podido observar que los picos correspondientes al enlace C=O están menos marcados en dichos sólidos, lo que indica una menor cantidad de oxígeno en el sólido. Con esto, cabría esperar que los hollines PU, DS6 y DS9 fueran los más reactivos. Sin embargo, el hecho de que el hollín DS17 haya resultado ser la muestra más reactiva podría ser indicativo de que una estructura muy desordenada, como la del DS17, influya de manera algo más significativa que la composición elemental y la cantidad de complejos oxigenados en el proceso hollín-O₂. Además, se ha observado que para sólidos con tamaño de partícula tan pequeña (según las técnicas FESEM y TEM, Tablas 4.5 y 4.7, respectivamente), la superficie específica no es un parámetro tan significativo en la interacción con oxígeno (He y cols., 2011) (entre las tres muestras analizadas tras someterlas a un tratamiento térmico de 1000 °C en atmósfera inerte, la muestra con una mayor superficie específica BET resultó ser la DS9-1000, seguido de la SRM-1000 y finalmente la PU-1000, Tabla 4.4).

8.2. Interacción hollín-NO

El proceso global considerado para la interacción hollín-NO se puede representar mediante la siguiente ecuación estequiométrica (Reacción 6.1), siendo CO, CO₂ y N₂ los principales productos:



y donde *b*, *c*, *d* y *e* son coeficientes estequiométricos.

En la Figura 8.5 se muestra la evolución de las concentraciones de CO, CO₂, CO+CO₂, así como los valores de la relación CO/CO₂ en función de la masa de carbono

remanente en el reactor, W_C , para los diferentes tipos de hollín considerados. Se puede apreciar que la manera en que los 7 hollines interactúan con el NO difiere de unos a otros. Esta diferencia se aprecia más en la representación de las concentraciones de CO+CO₂. Destaca una mayor generación de CO+CO₂ por parte de los hollines DS17 y DS9, mientras el DS14 destaca por la escasa formación de dichos gases. Además, es significativo el hecho de que para todos los hollines, excepto el PU y el DS14, cuando la cantidad de masa de carbono remanente es menor de 1 mg, la generación de CO+CO₂ cae bruscamente. Asimismo, con estas dos muestras, la formación de CO₂ es mucho menor que con el resto de hollines, sobre todo en el caso del PU, cuyos elevados valores de la relación de CO/CO₂ se encuentran representados en una figura interior de la Figura 8.5. Acerca de esta relación es destacable el hecho de que, conforme va quedando menos W_C en el reactor, sus valores son cada vez menores. Esto es debido a que la producción de CO₂ disminuye más tarde que la del CO y, además, más bruscamente. En comparación con los valores de la relación CO/CO₂ obtenidos en la interacción hollín-O₂, Figura 8.1, los valores de esta relación en la Figura 8.5 son muy similares e incluso menores en alguno de los hollines, como el SRM y DS9. En el caso del SRM se debe a una menor formación de CO en su interacción con NO (comparando la Figura 8.5 con la Figura 8.1), mientras que en el caso del DS9 es debido a una mayor generación de CO₂ (comparando la Figura 8.5 con la Figura 8.1).

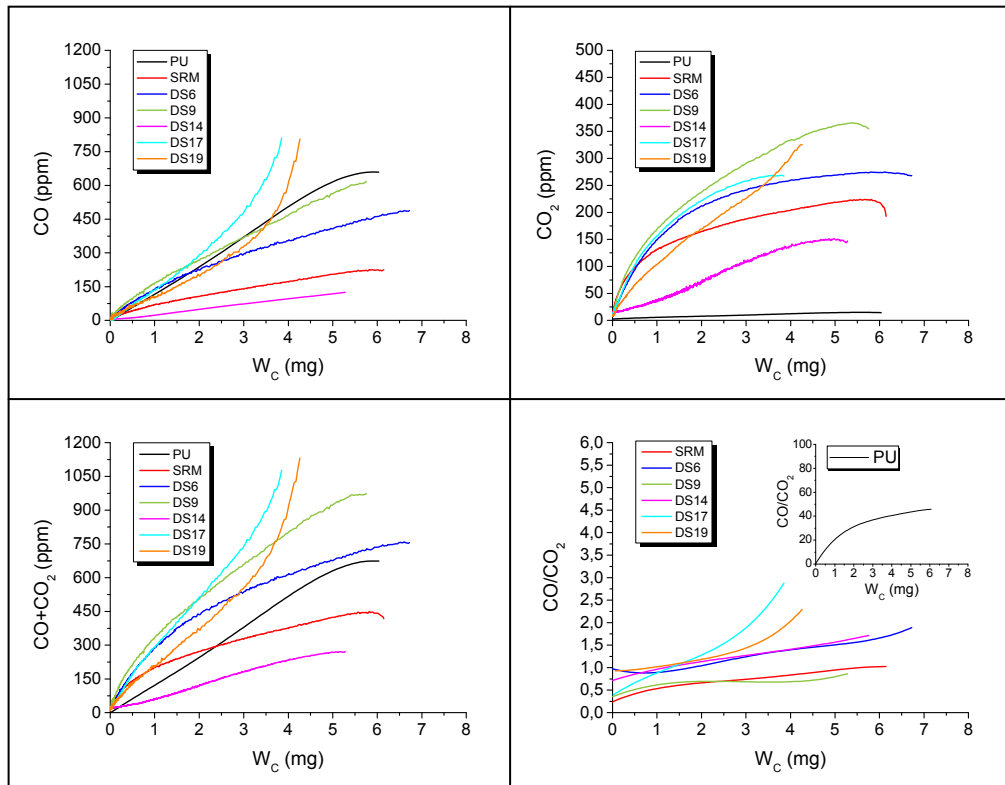


Figura 8.5. Evolución de las concentraciones de CO, CO₂, CO+CO₂, así como los valores de la relación CO/CO₂, en función de la masa de carbono remanente en el reactor. Sistema hollín-NO, T = 1000 °C y 2000 ppm de NO.

En la Figura 8.6 se muestran las velocidades de consumo de carbono en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los diferentes tipos de hollín. Se puede apreciar que siguen la misma tendencia que los valores de CO+CO₂ frente a W_C de la Figura 8.5. El hollín con un consumo de carbono más lento es sin duda el DS14. El hollín con el consumo más rápido se encontraría entre el DS17 y el DS9, seguidos por el DS6 y DS19. Distinguir cuál es más reactivo entre el DS17 y DS9 o entre el DS6 y DS19 es complicado, ya que dependiendo de la masa de carbono remanente en el reactor, las velocidades de consumo de carbono son más altas para uno u otro hollín.

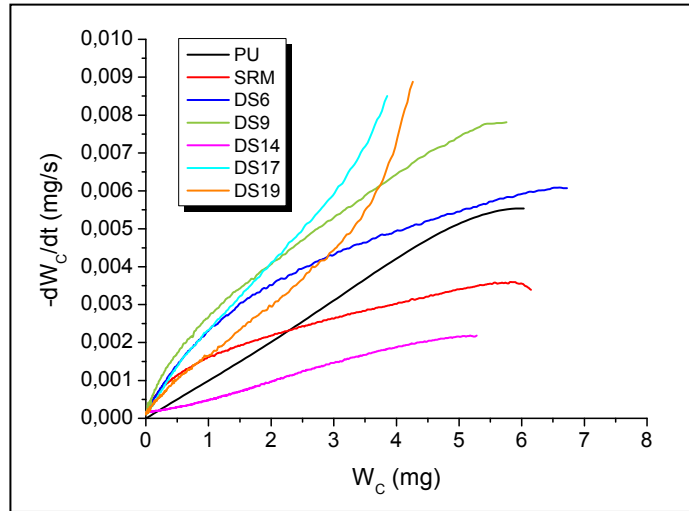


Figura 8.6. Representación de la velocidad de consumo de carbono frente a la masa de carbono remanente en el reactor, para la interacción de los diferentes tipos de hollín con 2000 ppm de NO a 1000 °C.

Por ello, y al igual que se ha realizado en la Sección 8.1, se va a determinar el parámetro τ , cuyo valor es indicativo de la reactividad del material, para cada condición de operación. Para hallar este parámetro hay que aplicar la Ecuación 5.19:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{1/3} \quad \text{Ec. 5.19}$$

en el intervalo de masa de carbono en el que la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ de la Ecuación 6.6 es constante, Figura 8.7.

$$-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt} = Dbk_S C_{NO}^n \quad \text{Ec. 6.6}$$

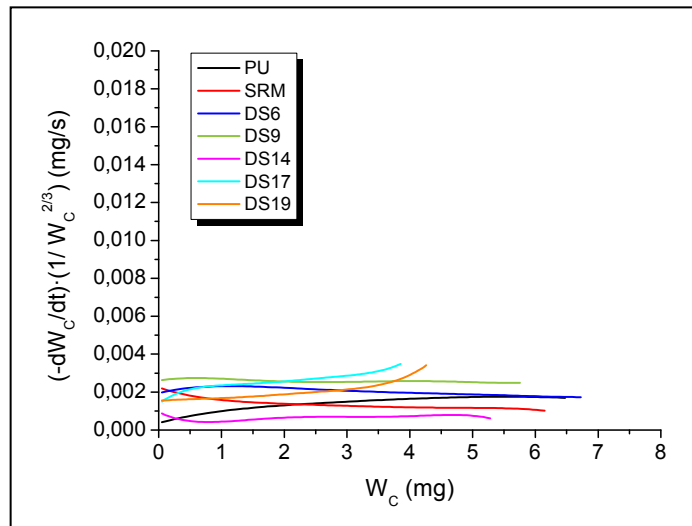


Figura 8.7. Expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor, para la interacción de los diferentes tipos de hollines con 2000 ppm de NO a 1000 °C.

Una vez fijado el intervalo en el que la expresión $-\frac{1}{W_C^{2/3}} \frac{dW_C}{dt}$ es constante, se representa $1-(1-X_C)^{1/3}$ frente al tiempo t (Figura 8.8) y se ajustan los datos obtenidos a una recta. A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ . El intervalo tenido en cuenta corresponde a una conversión de carbono, X_C , aproximadamente entre 0-0,97.

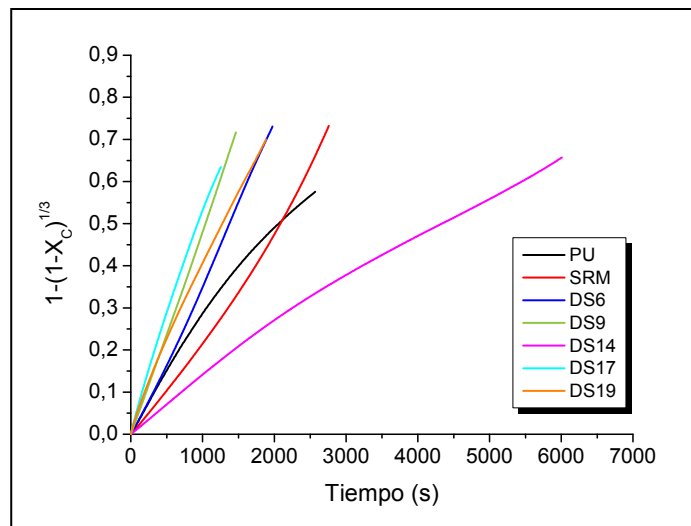


Figura 8.8. Aplicación de la Ecuación 5.19 (MND) para la obtención de τ para la interacción de los diferentes tipos de hollín con 2000 ppm de NO a 1000 °C.

En la Tabla 8.3 se muestran los valores obtenidos de τ para los diferentes tipos de hollines en su interacción con NO.

Tabla 8.3. Valores de τ obtenidos en la interacción de los diferentes tipos de hollines en su interacción con 2000 ppm de NO a 1000 °C.

	τ (s)	R ²
PU	4464	0,9852
SRM	3861	0,9925
DS6	2639	0,9987
DS9	2049	0,9997
DS14	9434	0,9914
DS17	1988	0,9969
DS19	2793	0,9971

Los resultados obtenidos y mostrados en la Tabla 8.3 se han ordenado de mayor a menor reactividad:

$$DS17 > DS9 > DS6 > DS19 > SRM > PU > DS14$$

La reactividad de un sólido carbonoso depende de sus propiedades estructurales, y se puede observar que en presencia de NO el hollín DS17 ha resultado de nuevo ser el sólido carbonoso más reactivo, mientras que el DS14 es el hollín menos reactivo en su interacción con NO. Cabe destacar que las muestra DS6 y DS9, hollines de banco de motor, disponen de valores de τ muy similares. En el caso de interacción con O₂, las muestras DS6, DS9 y PU también disponían de valores de τ muy similares, por lo que al ordenarlos de mayor a menor reactividad iban seguidos. En el caso de la interacción con NO no ocurre lo mismo, ya que el PU es bastante menos reactivo en su interacción con este gas.

Estas diferencias en el orden de reactividad resultante con O₂ o NO pueden ser debidas a las propiedades estructurales (orden/desorden, tamaño de lámina de grafeno), físicas (como la superficie específica) y químicas (composición elemental) de cada muestra. Cuanto más desordenada sea la estructura interna del sólido, así como más cortas sean las láminas de grafeno que componen la partícula, más reactivo será este material (Lapuerta y cols., 2012; Pahalagedara y cols., 2012; Liati y cols., 2013). Según diversos autores, como por ejemplo Atribak y cols. (2010) y Guerrero y cols. (2011), en la interacción de un sólido carbonoso con NO, un valor elevado de superficie específica y un alto contenido en hidrógeno (elevada relación molar H/C) y oxígeno mejora la reactividad del sólido.

Al comparar las tres muestras (PU, SRM y DS9) que han sido caracterizadas por diversas técnicas tras haberlas sometido a un tratamiento de 1000 °C en atmósfera inerte (Tabla 8.4), se ha podido observar que el hollín más reactivo ha sido el DS9. Este sólido es el que presenta mayor superficie específica BET, mayor contenido en oxígeno y mayor

relación H/C. Por el contrario, el sólido con una menor superficie específica, menor contenido en oxígeno y menor relación H/C ha resultado ser el PU, además de ser el hollín menos reactivo entre estos tres. El SRM ha obtenido valores intermedios entre el DS9 y PU.

Tabla 8.4. Resultados de superficie específica BET y análisis elemental de las muestras tratadas a 1000 °C.

	Superficie específica BET (m ² /g)	Contenido en oxígeno (% en masa)	Relación H/C (molar)
DS9-1000	451,33	4,35	0,017
SRM-1000	273,71	3,80	0,011
PU-1000	170,52	1,83	0,002

Estos resultados parecen indicar que si las muestras disponen de mayor superficie específica, mayor cantidad en oxígeno (en forma de complejos oxigenados) y mayor relación H/C, la interacción con NO en las condiciones estudiadas es más rápida, como ya se sugirió en el Capítulo 6 y de acuerdo con los resultados de diferentes autores (Illán-Gómez y cols., 1993; Guo y Hecker, 1998; Li y cols., 1999; Schöenbeck y cols., 2004; Atribak y cols., 2010; Guerrero y cols., 2011). Si se intentan extrapolar estos resultados con el resto de hollines, la posible razón para que el sólido más reactivo haya sido el DS17 es que se trata de un hollín muy desordenado (resultados de TEM: Figuras 4.8-4.11 y Tabla 4.6; XRD: Figura 4.15; espectroscopia Raman: Tabla 4.8) y que, posiblemente la cantidad en oxígeno disponible en esta muestra sea mayor que la del DS9 (resultados de análisis elemental, calculado por diferencia: Tabla 4.2; espectroscopia FTIR: Figura 4.23). Siendo que al tratar la muestra DS9 a 1000 °C la cantidad de oxígeno disminuye de un 20 % a un 4,35 % (en masa), es lógico pensar que al tratar la muestra DS17 a 1000 °C, y siendo que el DS17 sin tratamiento térmico tiene un contenido mayor en oxígeno que el hollín DS9, el DS17 pase de un 35 % (en masa) a un valor superior al 4,35 % (en masa) que el DS9-1000.

Respecto a la capacidad de reducción de NO de los diferentes hollines, en la Figura 8.9 se ha representado la conversión de NO (definida según la Ecuación 6.1) frente a la masa de carbono remanente en el reactor. Esta figura sigue la misma tendencia que la representación de CO+CO₂ en la Figura 8.5, ya que los hollines DS17 y DS9, en general, al desorber más CO+CO₂ (y generar un mayor número de centros activos libres) son los hollines con una capacidad de reducción de NO mayor, mientras que los sólidos PU y DS14 son los hollines con una capacidad de reducción de NO menor.

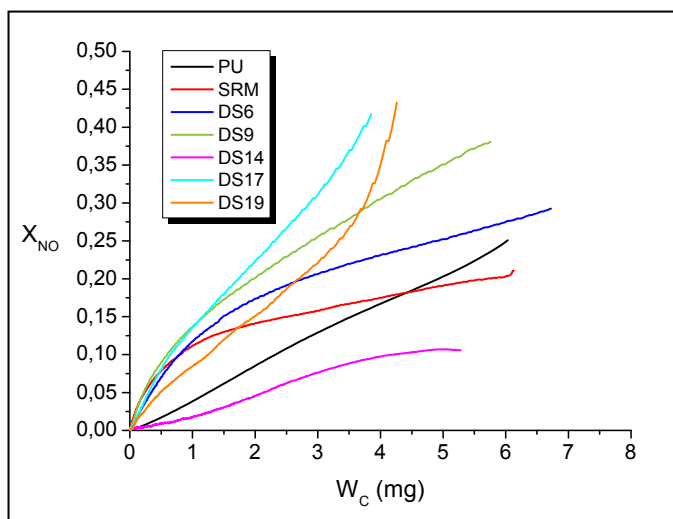


Figura 8.9. Evolución de la conversión de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor, para la interacción de los diferentes hollines con 2000 ppm de NO a 1000 °C.

La principal conclusión obtenida en el estudio de la interacción de 7 tipos diferentes de hollines representativos de motor diésel es que, a excepción de los sólidos DS17 y DS14 (siendo el primero el más reactivo y el segundo el de menor reactividad), el resto de sólidos interaccionan de diferente modo según estén en presencia de oxígeno o de monóxido de nitrógeno. Estas diferencias, tanto las de reactividad como las del modo de interaccionar con el gas reactante, tienen relación con las características morfológicas, estructurales y de composición de las muestras analizadas. Las propiedades más significativas han resultado ser el orden/desorden de la muestra, la composición elemental y la superficie específica (menos importante en la interacción con O₂). A pesar de que no se haya comentado en este capítulo, también habría que tener en cuenta la cantidad de elementos que puedan tener efecto catalítico en la interacción de los sólidos tanto con O₂ como con NO que, aunque se encuentren en pequeñas cantidades, su efecto puede ser determinante.

Capítulo 9

Resumen y conclusiones

9.1 Resumen

9.2 Conclusiones

9.2.1 Caracterización de los distintos tipos de hollín representativos de motor diésel

9.2.2 Reactividad de los hollines en diferentes atmósferas

Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel

9. RESUMEN Y CONCLUSIONES

9.1. Resumen

La contaminación atmosférica constituye un grave problema de salud medioambiental que afecta por igual, y de manera global, a los países desarrollados y en desarrollo. Por ello, la mejora de la calidad del aire es un reto muy importante en nuestra sociedad, tanto para reducir los efectos sobre la salud humana como sobre los ecosistemas.

A nivel local, uno de los principales problemas en zonas urbanas es el tráfico rodado, ya que las necesidades de movilidad de los ciudadanos y el transporte de mercancías han contribuido notablemente a incrementar los niveles de contaminantes atmosféricos. Aunque la reciente crisis económica ha disminuido en algunos casos las emisiones de dichos contaminantes, sigue siendo necesario desarrollar y aplicar planes de mejora para alcanzar los límites de emisión impuestos por la legislación.

Debido a la gran eficiencia y durabilidad de los motores diésel, el número de estos vehículos se ha incrementado en gran medida a lo largo de las últimas décadas. Aunque la industria automovilística ha realizado un importante esfuerzo en reducir emisiones, principalmente NO_x y materia particulada (como el hollín), mediante la utilización de dispositivos como, por ejemplo, la recirculación de gases de escape (EGR) para los NO_x , es necesario un mayor estudio para el desarrollo de mejoras en los sistemas ya existentes o de nuevas tecnologías. Sin embargo, la presencia de hollín en los procesos de combustión no siempre es indeseada y puede resultar beneficiosa, puesto que la reacción heterogénea *in situ* entre el NO formado y el hollín generado puede contribuir a la reducción de ambos contaminantes al mismo tiempo. En este contexto, es clave el estudio de la reactividad de estos compuestos en distintas condiciones y de la cinética de los procesos involucrados.

Las reacciones heterogéneas (del hollín con los gases presentes en la cámara de combustión del motor diésel) son muy complejas ya que son muchos los factores que influyen en las mismas. Entre los más importantes se pueden destacar las propiedades físico-químicas del hollín, la atmósfera circundante (concentraciones de O_2 , NO, H_2O , etc.) y las condiciones de operación (principalmente temperatura).

Los hollines empleados en este estudio han sido el PU (un hollín comercial que, según bibliografía, es un compuesto modelo representativo del hollín de diésel), SRM (un material de referencia estándar de materia particulada procedente de motores diésel) y, finalmente, diferentes hollines de diésel denominados DS, obtenidos en diferentes intercambiadores de calor EGR procedentes de varios ensayos, llevados a cabo en distintas condiciones y suministrados por la empresa Valeo Térmico, S.A., haciendo un total de cinco hollines de diésel, que se denominan: DS9 y DS6 (hollines de banco de motor), y DS14, DS17 y DS19 (hollines de kilometraje).

Es conocido que las propiedades estructurales y morfológicas del material carbonoso suelen tener una influencia directa sobre su reactividad. Por lo tanto, si se pretende estudiar la reactividad de este tipo de materiales, es muy importante llevar a cabo su caracterización utilizando diversas técnicas de análisis. Con este fin, se ha realizado una estancia de investigación en el *Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R.*, Nápoles (Italia), gracias a la financiación de la CAI a través del Programa Europa y de la Unión Europea mediante la red COST Action CM0901: *Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion*. Durante esta estancia, se han empleado las siguientes técnicas de caracterización: análisis elemental, determinación de la superficie específica con N₂ (mediante isotermas de adsorción utilizando el método BET), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con el dispositivo de reflexión total atenuada (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), espectroscopia UV-visible, cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) y espectroscopia de fluorescencia. Se han utilizado, asimismo, otras técnicas como TEM, XRD y espectroscopia Raman, las cuales se han realizado en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante, mientras que la técnica FESEM se ha llevado a cabo por la unidad de Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

El estudio de reactividad de los hollines considerados en diferentes atmósferas (O₂, NO, NO+O₂, H₂O, H₂O+O₂) se ha realizado en la instalación experimental de reactividad del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio experimental y cinético de la oxidación de PU y SRM en atmósferas con diferentes concentraciones de oxígeno (200-1500 ppm) y en un intervalo de temperaturas de 900-1100 °C. Se ha analizado la influencia de la concentración de O₂ y de la temperatura de reacción sobre las concentraciones de CO y CO₂ obtenidas. Para realizar el estudio cinético y la

determinación de los parámetros cinéticos del proceso de oxidación, orden de reacción respecto al O_2 y energía de activación, se han utilizado las ecuaciones correspondientes al Modelo Homogéneo (MH) y Modelo de Núcleo Decreciente con disminución de tamaño de partícula y control de la reacción química (MND).

Posteriormente, se ha realizado el estudio experimental y cinético de la reducción de NO con PU y SRM, en atmósferas con distintas concentraciones de NO (200-2000 ppm) y en un intervalo de temperaturas de 900-1100 °C. Se ha analizado la influencia de la concentración inicial de NO y de la temperatura de operación sobre la reducción de NO y sobre las concentraciones de los principales productos formados, CO y CO_2 . Se han utilizado las ecuaciones correspondientes al MH y MND, para realizar el estudio cinético y para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de interacción de hollín con NO, orden de reacción respecto al NO y energía de activación. Asimismo, con el material PU se ha realizado una serie de experimentos a diferentes temperaturas (900-1100 °C) con concentraciones fijas de NO (2000 ppm) y O_2 (500 ppm).

Se ha efectuado el estudio experimental y cinético del sistema PU- H_2O , con diferentes concentraciones de vapor de agua (3-10 % vol.) y en un intervalo de temperaturas de 900-1100 °C. Se ha estudiado la influencia de la concentración de H_2O y temperatura de reacción sobre las concentraciones de CO, CO_2 y H_2 obtenidas. Se han empleado las ecuaciones correspondientes al MH y MND para realizar el estudio cinético y para la determinación de los parámetros cinéticos del sistema PU- H_2O , orden de reacción respecto al H_2O y energía de activación. Además, se ha realizado el estudio experimental del sistema PU- H_2O - O_2 analizando la influencia de la concentración de H_2O (3-10 % vol.) y de la temperatura (900-1100 °C) con una concentración de 500 ppm de O_2 . Se ha estudiado la influencia de la concentración de H_2O y temperatura de reacción sobre las concentraciones de CO, CO_2 y H_2 obtenidas.

Por último, se ha llevado a cabo el estudio experimental de los sistemas hollín- O_2 y hollín-NO con los hollines de EGR, con una concentración a la entrada de 500 ppm de O_2 o 2000 ppm de NO, a 1000 °C. Los valores de las concentraciones de CO, CO_2 y NO reducido (en el caso del proceso hollín-NO) se han comparado con los obtenidos con los hollines PU y SRM en las mismas condiciones, estudiando la influencia de las propiedades de los sólidos carbonosos.

9.2. Conclusiones

A continuación, se mostrarán las principales conclusiones obtenidas del estudio realizado.

9.2.1. Caracterización de los distintos tipos de hollín representativos de motor diésel

- El hollín con un mayor contenido en carbono ha resultado ser el comercial PU, seguido de los hollines diésel de banco de motor (DS6 y DS9) y, finalmente, por el hollín estándar (SRM) y los hollines de kilometraje (DS14, DS17 y DS19). Los valores de la relación H/C siguen la misma tendencia.

Al lavar los hollines con diclorometano (DCM) y eliminar los compuestos adsorbidos a la superficie del sólido, la relación H/C disminuye. La disminución de esta relación en los hollines de kilometraje y el hollín estándar se debe, principalmente, a la eliminación de cadenas alifáticas adsorbidas en la superficie del sólido.

Las muestras sometidas a tratamiento térmico a 1000 °C disminuyen de forma acusada su relación H/C, indicando que el hollín se ha vuelto más aromático.

- La cantidad de oxígeno presente en los hollines de kilometraje, así como en el estándar, es muy elevada, y menor en los hollines de banco de motor. El oxígeno se encuentra, principalmente, como funcionalidades C=O, C-O y C-O-C presentes en grupos carboxilos, cetonas, éteres, ésteres, etc. Sólo en alguno de los hollines se encuentra presente el grupo oxigenado C-OH, de grupos alcohólicos.
- La cantidad de compuestos adsorbidos en el sólido es muy elevada para los hollines de kilometraje (en torno al 40-50 % en peso), algo menor para los hollines de banco de motor y estándar (alrededor del 30 % en peso), y bastante baja para el hollín comercial (no llega al 10 % en peso).
- Aunque la cantidad de otros elementos como el calcio, hierro, cinc, fósforo, potasio, sodio, níquel, etc., es pequeña, su influencia puede resultar significativa.

- Los valores de superficie específica BET de los hollines de kilometraje son los más bajos, mientras que los hollines de banco de motor presentan las superficies más elevadas. Esto puede deberse a que los poros de los hollines de kilometraje están saturados con cadenas alifáticas procedentes del combustible inquemado y/o del aceite lubricante.

Los hollines a los que se les ha sometido a un tratamiento térmico han desarrollado cierta microporosidad y han aumentado muy significativamente su superficie específica, llegando incluso a cuadruplicar su valor en el caso del hollín de banco de motor DS9.

- La morfología de las partículas de los hollines PU, SRM, DS9 y DS17 es esférica y forman aglomerados. El diámetro medio de partícula primaria se encuentra entre 24 y 40 nm.

La estructura interna de estos hollines corresponde a una estructura núcleo/caparazón, excepto para el hollín DS17 que no sigue ningún tipo de ordenamiento, resultando un sólido prácticamente amorfo con un elevado grado de desorden correspondiente a enlaces mezclados sp^2/sp^3 .

- El hollín comercial PU se asemeja en comportamiento a los hollines de banco de motor, que son los materiales más estudiados en bibliografía. Esa puede ser la razón por la que el PU se ha considerado como un material modelo de hollín de diésel. Asimismo, entre los hollines estudiados, el material carbonoso que más se asemeja a los hollines de kilometraje ha resultado ser el hollín estándar SRM.

9.2.2. Reactividad de los hollines en diferentes atmósferas

➤ *Interacción hollín-O₂ con PU y SRM*

- Al incrementar la concentración de O₂ en la corriente de entrada al reactor, aumentan las concentraciones de CO+CO₂ en los gases de salida, ya que la superficie cubierta con complejos oxigenados aumenta y estos son los precursores en la formación de los principales gases producto, CO y CO₂.

- Al aumentar la temperatura de operación, la concentración de CO+CO₂ en los gases de salida se incrementa, sobre todo la de CO (debido a que el aumento de la temperatura favorece la desorción de complejos oxigenados estables). A la temperatura más elevada de 1100 °C, el CO puede oxidarse a CO₂.
- Los resultados experimentales se ajustan de manera satisfactoria a las ecuaciones cinéticas correspondientes al MH y MND. Este último presenta la ventaja de poder determinar los tiempos de conversión completa de carbono para cada experimento, lo que puede considerarse como un parámetro indicativo de la reactividad de cada material para cada condición de operación. Con ambos modelos, se han determinado los parámetros cinéticos del proceso de oxidación (orden de reacción y energía de activación), habiendo obtenido en general valores similares, Tabla 9.1. Estos resultados son indicativos de que las ecuaciones correspondientes a ambos modelos podría describir el comportamiento del sólido en su interacción con O₂ en las condiciones estudiadas.

Tabla 9.1. Valores de n y E_a obtenidos a partir de las ecuaciones cinéticas correspondientes al MH y MND para la interacción hollín-O₂.

	MH				MND			
	n	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²	n	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²
PU	0,90	0,9947	36,61	0,9184	0,96	0,9919	56,15	0,9956
SRM	0,66	0,9775	68,97	0,9511	0,52	0,9882	60,84	0,9854

El orden de reacción obtenido para el PU y SRM, a partir de las ecuaciones de ambos modelos, indica una mayor dependencia de la concentración de entrada de oxígeno sobre el proceso de oxidación del PU que sobre el proceso de oxidación del SRM.

Los valores de energía de activación muestran que el proceso de oxidación del SRM es más sensible a la temperatura que el del PU.

- En general, el hollín PU presenta una mayor reactividad frente al O₂ que el SRM en las condiciones estudiadas y según los valores de τ determinados. Esto puede ser debido a que el SRM presenta una mayor cantidad de complejos oxigenados estables (lo que impide la formación de complejos reactivos, que son aquellos que toman parte muy activa en la formación de los principales productos gaseosos durante la oxidación). Asimismo, el PU presenta un grado de desorden diferente al del SRM

(correspondiente a los defectos fuera del plano de las capas aromáticas), que puede afectar al proceso de oxidación.

➤ **Interacción hollín-NO con PU y SRM**

- Los mecanismos de interacción con NO (producción de CO y CO₂, así como la reducción de NO) del hollín estándar SRM son muy diferentes a los del hollín comercial PU, siendo indicativo de que la descomposición de complejos superficiales depende fuertemente de la estructura de los materiales carbonosos empleados.
- Al incrementar la concentración de NO en la corriente de entrada al reactor, aumentan las concentraciones de CO+CO₂ en los gases de salida, ya que aumentan los complejos oxigenados formados en la superficie del sólido (que son los precursores de estos gases producto).

En el caso del SRM, para concentraciones mayores de 1000 ppm de NO en la corriente de entrada al reactor, la formación de CO+CO₂ es muy similar.

Por otro lado, la cantidad de NO reducido se ve incrementada para ambos materiales con el aumento de la concentración de NO de entrada. Sin embargo, la conversión de NO disminuye con el aumento de la concentración inicial de NO, lo que es indicativo de un orden de reacción respecto del NO fraccional y menor de la unidad.

- Al incrementar la temperatura de operación, la concentración de CO+CO₂ en los gases de salida aumenta. La velocidad de desorción de complejos superficiales es mayor y, por lo tanto, la generación de nuevos sitios activos donde el NO puede adsorberse de manera disociativa para generar más CO y CO₂.

Además, la temperatura ejerce una importante influencia en la capacidad de reducción de NO, aumentando la conversión de NO con la temperatura.

- Los resultados experimentales se ajustan de manera satisfactoria a las ecuaciones cinéticas correspondientes al MH y MND. Se han determinado los parámetros cinéticos de la interacción de hollín con NO, orden de reacción y energía de activación, Tabla 9.2, obteniendo valores muy similares con las ecuaciones

correspondientes entre ambos modelos. Por consiguiente, las ecuaciones correspondientes a ambos modelos podrían describir el comportamiento del sólido durante su interacción con NO en las condiciones estudiadas.

Tabla 9.2. Valores de n y E_a obtenidos a partir de las ecuaciones cinéticas correspondientes al MH y MND para la interacción hollín-NO.

	MH				MND			
	n	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²	n	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²
PU	0,30	0,9733	114,62	0,9664	0,29	0,9910	107,37	0,9911
SRM	0,32	0,9459	194,02	0,9926	0,33	0,9586	190,18	0,9831

Los valores del orden de reacción, obtenidos para la interacción de PU y SRM con NO a partir de las ecuaciones correspondientes a ambos modelos, son bastante similares.

Los valores de energía de activación muestran que la temperatura es un factor que afecta más al proceso de interacción de NO con SRM que al de NO con PU.

- En general, el SRM presenta una mayor reactividad en su interacción con NO que el PU, en las condiciones estudiadas y según los valores de τ determinados. Esta situación puede deberse a que, en la interacción con NO, la superficie específica de los sólidos, así como la presencia de complejos oxigenados, ejerzan mayor influencia positiva en el mecanismo de reacción hollín-NO que en la interacción con el oxígeno. Además, el diferente orden estructural que presenta el SRM (mayor grado de desorden correspondiente a defectos en el plano y heteroátomos) respecto al PU puede afectar al proceso.

➤ **Interacción de PU con diferentes gases: H_2O , H_2O+O_2 y $NO+O_2$**

- En la interacción de PU con vapor de agua, los principales productos gaseosos son el CO y el H_2 , siendo su concentración similar. Al aumentar la concentración de vapor de agua en la corriente de entrada y la temperatura de operación, la generación de estos gases aumenta. Para la temperatura más elevada de 1100 °C, se genera de forma significativa CO_2 a la vez que aumenta la de H_2 , debido posiblemente a que al aumentar la cantidad de CO formada, la reacción WGS ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$) toma importancia.

Los resultados experimentales se ajustan, en general, de manera adecuada a las ecuaciones cinéticas correspondientes al MH y MND. El orden de reacción y la energía de activación obtenidos son muy similares para ambos modelos, y se muestran en las Tabla 9.3. Se puede afirmar que las ecuaciones correspondientes a ambos modelos podrían considerarse adecuadas para describir el comportamiento del sólido durante su interacción con vapor de agua en las condiciones estudiadas.

Tabla 9.3. Valores de n y E_a obtenidos a partir de las ecuaciones cinéticas correspondientes al MH y MND para la interacción PU-H₂O.

	MH				MND			
	n	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²	n	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²
PU	0,62	0,7433	183,85	0,9845	0,57	0,7943	182,11	0,9572

- La presencia de oxígeno en la interacción PU-H₂O (sistema PU-H₂O-O₂) aumenta los valores de velocidad de consumo de carbono en cualquiera de las condiciones estudiadas (con respecto al sistema PU-H₂O).

La generación de CO₂ en el sistema PU-H₂O-O₂ (con respecto al sistema PU-O₂) se ve favorecida para todas las diferentes concentraciones de vapor de agua, posiblemente debido a que la estabilidad de los complejos superficiales oxigenados, producidos durante la interacción conjunta de oxígeno y vapor de agua, se ve alterada. Además, el CO producido por gasificación o/y oxidación podría ser oxidado en la fase gas, donde el vapor de agua cataliza la reacción de oxidación del CO a CO₂. Por otro lado, la velocidad de consumo de carbono del sistema *suma* (sistema PU-H₂O + sistema PU-O₂) es superior al del sistema *experimental* (sistema PU-H₂O-O₂) hasta la concentración más elevada del 10 % vol. de H₂O.

Respecto a la influencia de la temperatura, en la interacción conjunta de vapor de agua y oxígeno, se ha observado que los resultados varían en función de la temperatura, poniendo de manifiesto la complejidad del sistema hollín-H₂O-O₂. Además, a partir de 1000 °C la formación de CO₂ es muy significativa, así como la generación de H₂, en comparación con los sistemas PU-O₂ y PU-H₂O, respectivamente (ya que el sistema PU-H₂O no genera CO₂ y el PU-O₂ no produce H₂).

- El efecto del oxígeno en la interacción PU-NO (sistema PU-NO-O₂) varía dependiendo de la temperatura de operación.

Al incrementar la temperatura de operación, la concentración de CO+CO₂ en los gases de salida incrementa, siendo este aumento más importante a partir de 1050 °C. La velocidad de consumo de carbono para el sistema *suma* (sistema PU-NO + sistema PU-O₂) es inferior al sistema *experimental* (sistema PU-NO-O₂) hasta 1000 °C (observando que la oxidación la reacción dominante). A partir de 1000 °C, es mayor debido a la generación de sitios activos muy reactivos.

En general, para cualquier temperatura, la adición de oxígeno tiene un efecto positivo en el consumo de carbono y en la reducción de NO, ya que el oxígeno promueve la generación de sitios activos muy reactivos para la adsorción de NO.

➤ **Reactividad de diferentes hollines en las interacciones hollín-O₂ y hollín-NO**

- En la interacción de los diferentes tipos de hollines con O₂, tras aplicar las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo de Núcleo Decreciente con disminución de tamaño de partícula y control de la reacción química y determinar el parámetro τ , se ha observado que el hollín de kilometraje DS17 ha resultado ser el hollín más reactivo, seguido del hollín comercial PU, de los hollines de banco de motor DS6 y DS9, del estándar SRM y, finalmente, de los hollines de kilometraje DS19 y DS14. Cabe destacar que al hollín comercial PU le siguen los hollines de banco de motor DS6 y DS9 que, según sus análisis de caracterización, son muy similares:

Hollín-O₂: DS17>PU>DS6>DS9>SRM>DS19>DS14

De acuerdo con la espectroscopia Raman, XRD y TEM, el hollín DS17 es la muestra más desordenada entre los sólidos caracterizados por estas técnicas (PU, SRM, DS9 y DS17), además de tener el tamaño de las láminas de grafeno más pequeñas. Por otro lado, los materiales con una menor cantidad en oxígeno y, por tanto, con menor cantidad de compuestos oxigenados estables son los hollines PU, DS6 y DS9, por lo que la posibilidad de formar complejos oxigenados reactivos es mayor. Con esto, cabría esperar que los hollines PU, DS6 y DS9 fueran los más reactivos. Sin embargo, el hecho de que el hollín DS17 haya resultado ser la muestra más reactiva podría ser indicativo de que su estructura muy desordenada influya de manera más significativa que la composición elemental y la cantidad de complejos oxigenados. Además, la superficie específica no ha resultado ser un parámetro muy influyente en la interacción de los hollines con oxígeno.

- En la interacción de los diferentes tipos de hollines con NO, tras aplicar las ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo de Núcleo Decreciente con disminución de tamaño de partícula y control de la reacción química y determinar el parámetro τ , se ha observado que el hollín de kilometraje DS17 ha resultado ser el hollín más reactivo, seguido de los hollines de banco de motor DS9 y DS6, del hollín de kilometraje DS19, del estándar SRM, del hollín comercial PU y, finalmente, del hollín de kilometraje DS14.

Hollín-NO: DS17>DS9>DS6>DS19>SRM>PU>DS14

El hollín DS17 ha resultado de nuevo ser el sólido carbonoso más reactivo, mientras que el DS14 es el hollín menos reactivo en la interacción con NO. El resto de hollines siguen un orden de reactividad diferente que en la interacción con oxígeno. Estas diferencias en el orden de reactividad resultante con O₂ o con NO pueden ser debidas a las propiedades estructurales (orden/desorden, tamaño de lámina de grafeno), físicas (como la superficie específica) y químicas (composición elemental) de cada muestra. Extrapolando los resultados obtenidos con las muestras PU, SRM y DS9 (hollines que han sido analizados por todas las técnicas de análisis y, además, han sido sometidos a tratamiento térmico a 1000 °C), para los hollines que disponen de mayor superficie específica, mayor cantidad en oxígeno (en forma de complejos oxigenados) y mayor relación H/C, la interacción con NO en las condiciones estudiadas es más rápida.

Los hollines DS17 y DS9, en general, al desorber más CO+CO₂ (y generar un mayor número de centros activos libres) son los hollines con una capacidad de reducción de NO mayor, mientras que los sólidos PU y DS14 (menor desorción de CO+CO₂) son los hollines con una capacidad de reducción de NO menor.

Por lo tanto, las condiciones en las que se han formado los hollines influyen, claramente, en la manera en la que los mismos reaccionan con los gases presentes en los gases de escape de los motores diésel. A excepción de los sólidos DS17 y DS14 (siendo el primero el más reactivo y el segundo el de menor reactividad), el resto de sólidos interacciona de diferente modo según se encuentren en presencia de O₂ o de NO. Las propiedades más significativas han resultado ser el orden/desorden de la muestra, la composición elemental y la superficie específica (menos importante en la interacción con O₂).

Se considera interesante mencionar que algunos de los resultados obtenidos han sido publicados en diversas revistas científicas, además de haberse presentado 20 trabajos en diferentes congresos nacionales e internacionales.

DOCUMENTOS PUBLICADOS

- **TÍTULO:** Effects of soot deposition on EGR coolers: dependency on heat exchanger technology and engine conditions
AUTORES: Y. Bravo, C. Larrosa, C. Arnal, M. Alfè, R. Bilbao
REFERENCIA: Artículo aceptado para su publicación en *Heat Transfer Engineering (Taylor & Francis)* como “Special Issue: selected papers presented at the Heat Exchanger Fouling and Cleaning Conference 2013”
- **TÍTULO:** Characterization of soot (*Capítulo de libro*)
AUTORES: C. Arnal, M. Alfè, V. Gargiulo, A. Ciajolo, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
REFERENCIA: Battin-Leclerc, F.; Simmie, J.M.; Blurock, E. (Eds.) (2013) En: *Cleaner combustion. Developing detailed chemical kinetic models*, Green Energy and Technology (Series), pag 333-362. Springer, London
- **TÍTULO:** Influence of water vapor addition on soot oxidation at high temperature
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
REFERENCIA: *Energy* 43(1), 55-63, 2012
- **TÍTULO:** Experimental and kinetic study of the interaction of a commercial soot with NO at high temperature
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
REFERENCIA: *Combustion Science and Technology* 184(7-8), 1191-1206, 2012
- **TÍTULO:** Characterization and reactivity of soots obtained under different combustion conditions
AUTORES: C. Arnal, C. Esarte, M. Abián, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta
REFERENCIA: *Chemical Engineering Transactions* 22, 251-256, 2010

TRABAJOS PRESENTADOS

- *TÍTULO:* Carbon tracking during lab-scale pyrolysis and combustion of refuse derived fuels
AUTORES: R.B. Silva, C. Arnal, S. Martins-Dias, M. Costa, M.U. Alzueta
CONGRESO: COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion. IV Annual Meeting (Comunicación oral)
LUGAR: Perugia, Italia *FECHA:* 16-18 septiembre 2013
- *TÍTULO:* Production and characterization of oxygenated soot surrogates from carbon black and comparison with real diesel soot
AUTORES: M. Alfè, V. Gargiulo, C. Arnal, M. Alzueta, A. Ciajolo
CONGRESO: COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion. IV Annual Meeting (Póster)
LUGAR: Perugia, Italia *FECHA:* 16-18 septiembre 2013
- *TÍTULO:* Reactivity of two different carbonaceous materials with NO
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion. IV Annual Meeting (Póster)
LUGAR: Perugia, Italia *FECHA:* 16-18 septiembre 2013
- *TÍTULO:* Effects of soot deposition on EGR coolers: dependency on heat exchanger technology and engine conditions
AUTORES: Y. Bravo, C. Larrosa, C. Arnal, M. Alfè, R. Bilbao
CONGRESO: Heat Exchanger Fouling and Cleaning Conference (Comunicación oral)
LUGAR: Budapest, Hungría *FECHA:* 9-14 junio 2013
- *TÍTULO:* Caracterización y reactividad con O₂ y NO de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: II Reunión Jóvenes Investigadores del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) (Comunicación oral)
LUGAR: Zaragoza, España *FECHA:* 16 mayo 2013
- *TÍTULO:* Characterization and reactivity with NO and O₂ of diesel engine soot and analogues
AUTORES: C. Arnal, M. Alfè, V. Gargiulo, A. Ciajolo, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion (Comunicación oral)
LUGAR: Sorrento, Italia *FECHA:* 10-12 abril 2013
- *TÍTULO:* Estudio experimental de la reactividad de varios hollines representativos de diésel hacia O₂ y NO
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 5ª Jornada de Jóvenes Investigadores en Aragón (Póster)
LUGAR: Zaragoza, España *FECHA:* 4 diciembre 2012

- *TÍTULO:* Characterization of different kinds of soot
AUTORES: C. Arnal, M. Alfè, V. Gargiulo, A. Ciajolo, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion (Póster)
LUGAR: Sofía, Bulgaria *FECHA:* 5-7 septiembre 2012
- *TÍTULO:* Experimental study of the oxidation of two different carbonaceous materials and their characterization
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 34th International Symposium on Combustion (Póster)
LUGAR: Varsovia, Polonia *FECHA:* 29 julio-3 agosto 2012
- *TÍTULO:* Effect of the presence of O₂ on the interaction soot-NO at high temperature
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: International Congress of Chemical Engineering (Comunicación oral)
LUGAR: Sevilla, España *FECHA:* 24-27 junio 2012
- *TÍTULO:* Influence of temperature on the interaction of a diesel soot surrogate with water vapor
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (Comunicación oral)
LUGAR: Barcelona, España *FECHA:* 15-18 noviembre 2011
- *TÍTULO:* Experimental and kinetic study of the interaction of a commercial soot toward NO at high temperature
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 7th Mediterranean Combustion Symposium (Comunicación oral)
LUGAR: Cerdeña, Italia *FECHA:* 11-15 septiembre 2011
- *TÍTULO:* Influence of water vapor addition on soot oxidation at high temperature
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 2nd Annual Meeting, CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion (Comunicación oral)
LUGAR: Zaragoza, España *FECHA:* 7-9 septiembre 2011
- *TÍTULO:* Influence of water vapor addition on soot oxidation
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 5th European Combustion Meeting (Póster)
LUGAR: Cardiff, Reino Unido *FECHA:* 28 junio-1 julio 2011
- *TÍTULO:* Estudio experimental de la reactividad de un hollín comercial hacia O₂ y NO
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 4^a Jornada de Jóvenes Investigadores (Química y Física) de Aragón. Zaragoza (Póster)
LUGAR: Zaragoza, España *FECHA:* 18 noviembre 2010

- *TÍTULO:* Interacción de hollín con CO₂
AUTORES: F. Monge, M. Abian, C. Arnal, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta
CONGRESO: 4ª Jornada de Jóvenes Investigadores (Química y Física) de Aragón. Zaragoza (Póster)
LUGAR: Zaragoza, España *FECHA:* 18 noviembre 2010
- *TÍTULO:* Characterization and reactivity of soots obtained under different combustion conditions
AUTORES: C. Arnal, C. Esarte, M. Abián, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta
CONGRESO: Advanced Atmospheric Aerosol Symposium (AAAS10) (Comunicación oral)
LUGAR: Florencia, Italia *FECHA:* 19-22 septiembre 2010
- *TÍTULO:* Characterization of a commercial soot and study of its reactivity towards NO at high temperatures
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: 33rd International Symposium on Combustion (Póster)
LUGAR: Beijing, China *FECHA:* 1-6 agosto 2010
- *TÍTULO:* Kinetic study of the oxidation of Printex-U
AUTORES: C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao
CONGRESO: SPEIC10: Towards Sustainable Combustion (Comunicación oral)
LUGAR: Tenerife, España *FECHA:* 16-18 junio 2010
- *TÍTULO:* Trying to understand “some” issues of soot in combustion.
AUTORES: M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao, A. Callejas, C. Esarte, M. Abián, N.E. Sánchez, C. Arnal
CONGRESO: 1st Joint Meeting of the Scandinavian-Nordic and French Sections of the Combustion Institute (Comunicación oral)
LUGAR: Copenhagen, Dinamarca *FECHA:* 9-10 noviembre 2009

Capítulo 10

Notación

10. NOTACIÓN

Acrónimos

μ GC: Micro-Cromatógrafo de Gases (de sus siglas en inglés, *Gas Micro-Chromatograph*)

ATR: Reflexión Total Atenuada (de sus siglas en inglés, *Attenuated Total Reflectance*)

BDDT: Clasificación Brunauer, Deming, Deming y Teller

BET: Método Brunauer-Emmett-Teller

BSU: Unidades estructurales básicas (de sus siglas en inglés, *Basic Structural Units*), en la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión

CCD: Dispositivo de carga acoplado (de sus siglas en inglés, *Charge-Coupled Device*), en el equipo de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión

Cps: Cuentas por segundo, en la técnica de Difracción de Rayos X

DCM: Diclorometano

DTG: Derivada de la curva termogravimétrica en función del tiempo o de la temperatura (de sus siglas en inglés, *Derivative Thermogravimetric*)

EGR: Recirculación de gases de escape (de sus siglas en inglés, *Exhaust Gas Recirculation*)

FESEM: Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (de sus siglas en inglés, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*)

SOF: Fracción orgánica soluble (de sus siglas en inglés, *Soluble Organic Fraction*)

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (de sus siglas en inglés, *Fourier Transform Infrared spectroscopy*)

FTIR-ATR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con el dispositivo de reflexión total atenuada (de sus siglas en inglés, *Fourier Transform Infrared spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*)

FWHM: Anchura completa de pico a la mitad de altura (de sus siglas en inglés, *Full Width at Half-Maximum*), en las técnicas de Difracción de Rayos X y espectroscopia Raman

GC: Cromatógrafo de gases (de sus siglas en inglés, *Gas Chromatograph*)

GC-MS: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (de sus siglas en inglés, *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

GPC: Cromatografía de permeación gel (de sus siglas en inglés, *Gel Permeation Chromatography*)

WGS: *Water-Gas Shift*

HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución (de sus siglas en inglés, *High-Performance Liquid Chromatography*)

ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (de sus siglas en inglés, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

IR: Infrarrojo

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (de sus siglas en inglés, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

MH: Modelo Homogéneo

MND: Modelo de Núcleo Decreciente con disminución de tamaño de partícula y control de la reacción química

NMP: N-metil-pirrolidona

NO_x: Óxidos de nitrógeno

ORS: Sistema de reacción octopolo (de sus siglas en inglés *Octopole Reaction System*), en el equipo de la técnica ICP-MS

PAH: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (de sus siglas, en inglés *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

PU: Printex-U

SEC: Cromatografía de exclusión por tamaños (de sus siglas en inglés, *Size Exclusion Chromatography*)

SEM: Microscopía electrónica de barrido (de sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*)

SRM: *Standard Reference Material 1650b*

TCD: Detector de conductividad térmica (de sus siglas en inglés, *Thermal Conductivity Detector*), en el equipo de la técnica de análisis elemental

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión (de sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*)

TG: Termogravimétrico (de sus siglas en inglés, *Thermogravimetric*)

TGA: Análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*)

XRD: Difracción de rayos X (de sus siglas en inglés, *X-Ray Diffraction*)

Abreviaturas

A : Absorbancia

a_m : Área cubierta por una molécula de N_2 adsorbida ($1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molécula}$)

A_s : Área superficial del adsorbente (m^2)

b : Coeficiente estequiométrico

B_a : Intensidad correspondiente a su FWHM para L_a (rad)

B_c : Intensidad correspondiente a su FWHM para L_c (rad)

c : Concentración de las moléculas absorbentes (mol/m^3)

C^* : Sitios de carbono con una alta velocidad de desorción

C_C : Concentración de sitios activos disponibles de carbono (masa de sitios activos por masa de carbono)

C_{CO} : Concentración de CO (ppm)

C_{CO_2} : Concentración de CO_2 (ppm)

C_f : Sitios activos libres de carbono

C_{H_2O} : Concentración de vapor de agua (ppm o mol/m^3)

C_n : Sitios de carbono emergentes

$C(N)$: Complejos nitrogenados

C_{NO} : Concentración de NO a la entrada (ppm o mol/m³)

C_{NOs} : Concentración de NO a la salida (ppm o mol/m³)

$C(O)$: Complejos oxigenados

C_{O_2} : Concentración de oxígeno (ppm o mol/m³)

d ó d_{002} : Inter-espaciado entre láminas (nm)

D : Pico no deconvolucionado a ~1330 cm⁻¹, en la técnica de espectroscopia Raman

$D1$: Pico a ~1330 cm⁻¹, en la técnica de espectroscopia Raman

$D2$: Pico a ~1617 cm⁻¹, en la técnica de espectroscopia Raman

$D3$: Banda a ~1500-1550 cm⁻¹, en la técnica de espectroscopia Raman

$D4$: Banda a ~1100-1200 cm⁻¹, en la técnica de espectroscopia Raman

$-dW_C/dt$: Velocidad de consumo de carbono (mg/s)

E_a : Energía de activación (kJ/mol)

F_T : Flujo de gas salida (mol/s)

G : Pico no deconvolucionado a ~1582 cm⁻¹, en la técnica de espectroscopia Raman

$G1$: Pico a ~1582 cm⁻¹, en la técnica de espectroscopia Raman

I : Intensidad de la radiación transmitida por la muestra (u.a.), en las técnicas de FTIR-ATR, espectroscopia UV-vis y de fluorescencia

I_0 : Intensidad de la radiación incidente sobre la muestra (u.a.), en las técnicas de FTIR-ATR, espectroscopia UV-vis y de fluorescencia

I_D : Intensidad del pico D (u.a.), en la técnica de espectroscopia Raman

I_{D1} : Intensidad del pico D1 (u.a.), en la técnica de espectroscopia Raman

I_G : Intensidad del pico G (u.a.), en la técnica de espectroscopia Raman

I_{D3} : Intensidad de la banda D3 (u.a.), en la técnica de espectroscopia Raman

I_{D4} : Intensidad de la banda D4 (u.a.), en la técnica de espectroscopia Raman

k : Constante cinética ($\text{m}^{3n}/\text{mol}^n \cdot \text{s}$)

k_0 : Factor pre-exponencial ($\text{m}^{3n}/\text{mol}^n \cdot \text{s}$)

k' : Constante cinética de velocidad de reacción específica ($\text{m}^{3n}/\text{mol}^n \cdot \text{s}$)

k'_0 : Factor pre-exponencial para la velocidad de reacción específica ($\text{m}^{3n}/\text{mol}^n \cdot \text{s}$)

k_s : Constante cinética para la reacción superficial ($\text{m}^{3n-2} \cdot \text{mol}^{1-n}/\text{s}$)

k_{s0} : Factor pre-exponencial para la reacción superficial ($\text{m}^{3n-2} \cdot \text{mol}^{1-n}/\text{s}$)

K_a : Constante de la ecuación de Scherrer para L_a (1,84), en la técnica de XRD

K_c : Constante de la ecuación de Scherrer para L_c (0,89), en la técnica de XRD

L_r : Longitud del camino de la radiación a través de la muestra (cm), en la técnica de espectroscopia UV-vis

L : Longitud media de las capas de grafeno (nm), en la técnica de XRD

L_a : Diámetro y altura de las múltiples láminas de grafeno (nm), en la técnica de XRD

L_c : Altura de las múltiples láminas de grafeno (nm), en la técnica de XRD

m : Masa de adsorbente (g), en la técnica de determinación de superficie específica

M : Masa molecular del adsorbato (g/mol), en la técnica de determinación de superficie específica

M_C : Masa atómica del carbono (g/mol)

n' : Orden de difracción, en la técnica de XRD

n : Orden de reacción

n_m : moles de N_2 adsorbidos en la monocapa, en la técnica de determinación de superficie específica

N_A : Número de moles del gas reactante

N_C : Número de moles de carbono en el sólido

n_m : Moles adsorbidos en la monocapa, en la técnica de determinación de superficie específica

P : Presión parcial del adsorbato (torr)

P_0 : Presión de saturación del adsorbato (torr)

Q : Caudal de gas a la entrada del reactor (m^3/s)

R^2 : Coeficiente de regresión

$-r_{B,S}$: Velocidad de consumo de B (carbono) en el sólido por unidad de superficie externa ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$-r_{C,S}$: Velocidad de reacción del carbono por unidad de superficie externa ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$-r_{C,W}$: Velocidad de consumo de carbono (s^{-1})

$-r_C'$: Velocidad de reacción específica (s^{-1})

R_g : Constante universal de los gases ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$) o ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)

$-r_{O_2}$: Velocidad de reacción de oxígeno (s^{-1})

R_0 : Radio inicial de la partícula (m)

R_i : Radio decreciente de la partícula según va reaccionando (m)

S_{BET} : Superficie específica calculada utilizando la ecuación BET (m^2/g)

S_{ext} : Área superficial externa (m^2/g), en la técnica de determinación de superficie específica

S_{micro} : Área superficial de microporos (m^2/g), en la técnica de determinación de superficie específica

t : Espesor estadístico de la multicapa estándar (Å), en la técnica de determinación de superficie específica

t : Tiempo de reacción (s)

T' : Transmitancia, en la técnica de FTIR-ATR

$t_{0.5}$: Tiempo de reacción necesario para alcanzar una conversión del 50 % (s)

$t\text{-plot}$: Gráfica del volumen de gas adsorbido en función de t , en la técnica de determinación de superficie específica

$T_{vel.desc.max.}$: Temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima ($^{\circ}\text{C}$), en la técnica de TG

$T_{vel.ox.max.}$: Temperatura a la que la velocidad de oxidación es máxima ($^{\circ}\text{C}$), en la técnica de TG

v : Volumen total de gas adsorbido en condiciones estándar (cm^3), en la técnica de determinación de superficie específica

V_0 : Volumen inicial de la partícula (m^3)

v_m : Volumen de gas adsorbido cuando toda la superficie de adsorbente está cubierta con una capa unimolecular (o monocapa) en condiciones estándar (cm^3)

V_{micro} : Volumen específico de microporos (cm^3/g), en la técnica de determinación de superficie específica

V_{MP} : volumen de microporos (cm^3), en la técnica de determinación de superficie específica

V_t : Volumen de la partícula para un tiempo t (m^3)

w : Masa total de gas adsorbido (g), en la técnica de determinación de superficie específica

W_C : Masa de carbono remanente dentro del reactor para un tiempo t (mg)

W_{Co} : Masa de carbono inicial (mg)

w_m : Masa de gas adsorbido en una monocapa completa (g), en la técnica de determinación de superficie específica

X_C : Conversión de carbono

X_{NO} : Conversión de NO

Símbolos griegos

$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}$: Entalpía estándar de reacción a 25°C

ε : Coeficiente de absorción o absortividad molar ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$), en la técnica de UV-vis

ε_{300} : Coeficiente de absorción másico para una longitud de onda de 300 nm (m^2/g), en la técnica de UV-vis

ε_{500} : Coeficiente de absorción másico para una longitud de onda de 500 nm (m^2/g), en la técnica de UV-vis

Φ_f : Rendimiento cuántico de fluorescencia, en la técnica de espectroscopia de fluorescencia

θ : Ángulo de incidencia de la radiación empleada sobre la superficie del sólido ($^{\circ}$), en la técnica de XRD

κ : Número de capas de grafeno que conforman las cristalitas, en la técnica de XRD

λ : Longitud de onda (nm)

λ_r : Relación aire/combustible_{real} entre aire/combustible_{estequiométrico}

ν_0 : Frecuencia del láser de luz monocromático (Hz), en la técnica de espectroscopia Raman

ν_m : Frecuencia característica de vibración de las moléculas (Hz), en la técnica de espectroscopia Raman

ρ_C : Densidad molar de carbono en el sólido (mol/m^3)

τ : Tiempo necesario para la conversión completa de carbono (s)

τ_{PU} : Tiempo necesario para la conversión completa de carbono, en el Printex-U (s)

τ_{SRM} : Tiempo necesario para la conversión completa de carbono, en el *Standard Reference Material* 1650b (s)

Capítulo 11

Bibliografía

11. BIBLIOGRAFÍA

- Aarna, I.; Suuberg, E.M. (1997a)** Effect of CO, CO₂ and O₂ on the reactivity of NO with carbons. *American Carbon Society, 23rd Biennial Conference on Carbon*. The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, 388-389.
- Aarna, I.; Suuberg, E.M. (1997b)** A review of the kinetics of the nitric oxide carbon reaction. *Fuel* 76(6), 475-491.
- Aarna, I.; Suuberg, E.M. (1999a)** Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute* 27, 2933-2939.
- Aarna, I.; Suuberg, E.M. (1999b)** A study of the reaction order of the NO-carbon gasification reaction. *Proceedings of the Combustion Institute* 27, 3061-3068.
- Acik, M.; Mattevi, C.; Gong, C.; Lee, G.; Cho, K.; Chhowalla, M.; Chabal, Y.J. (2010)** The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. *ACS Nano* 4(10), 5861-5868.
- Adánez, J. (1982)** Gasificación de lignitos. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, Zaragoza.
- Agarwal, D.; Singh, S.K.; Agarwal, A.K. (2011)** Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on performance, emissions, deposits and durability of a constant speed compression ignition engine. *Applied Energy* 88(8), 2900-2907.
- Agilent Technologies, Inc., folleto (2004)** *Agilent Technologies: www.agilent.com/chem/icpms*, Estados Unidos.
- Agilent Technologies, Inc., folleto (2006)** *Agilent Technologies: www.agilent.com/chem*, Estados Unidos.
- Ahlström, A.F.; Odenbrand, C.U.I. (1989)** Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. *Carbon* 27(3), 475-483.
- Ahmed, S.; Back, M.H. (1985)** The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon. *Carbon* 23(5), 513-524.
- Al-Qurashi, K.; Boehman, A.L. (2008)** Impact of exhaust gas recirculation (EGR) on the oxidative reactivity of diesel engine soot. *Combustion and Flame* 155(4), 675-695.
- Alfè, M.; Apicella, B.; Barbella, R.; Tregrossi, A.; Ciajolo, A. (2007)** Distribution of soot molecular weight/size along premixed flames as inferred by size exclusion chromatography. *Energy and Fuels* 21(1), 136-140.
- Alfè, M.; Apicella, B.; Tregrossi, A.; Ciajolo, A. (2008)** Identification of large polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon particulates formed in a fuel-rich premixed ethylene flame. *Carbon* 46(15), 2059-2066.

- Alfè, M.; Apicella, B.; Barbella, R.; Rouzaud, J.N.; Tregrossi, A.; Ciajolo, A. (2009)** Structure-property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 697-704.
- Alfè, M.; Apicella, B.; Rouzaud, J.N.; Tregrossi, A.; Ciajolo, A. (2010a)** The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames. *Combustion and Flame* 157(10), 1959-1965.
- Alfè, M.; Stanzione, F.; Ciajolo, A. (2010b)** Characterization of nanometric-size fractions of flame-formed particulate. *Chemical Engineering Transactions* 22, 59-64.
- ANFAC Research - BOSCH (2012)** Barómetro sobre seguridad vial y medio ambiente. <http://www.anfac.com>.
- Apaydın-Varol, E.; Pütün, A.E. (2012)** Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, 29-36.
- Apicella, B.; Ciajolo, A.; Barbella, R.; Tregrossi, A. (2003)** Size exclusion chromatography of particulate produced in fuel-rich combustion of different fuels. *Energy and Fuels* 17(3), 565-570.
- Apicella, B.; Alfè, M.; Barbella, R.; Tregrossi, A.; Ciajolo, A. (2004)** Aromatic structures of carbonaceous materials and soot inferred by spectroscopic analysis. *Carbon* 42(8-9), 1583-1589.
- Apicella, B.; Carpentieri, A.; Alfè, M.; Barbella, R.; Tregrossi, A.; Pucci, P.; Ciajolo, A. (2007)** Mass spectrometric analysis of large PAH in a fuel-rich ethylene flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 547-553.
- Arenillas, A.; Pevida, C.; Rubiera, F.; Palacios, J.M.; Navarrete, R.; Denoyel, R.; Rouquerol, J.; Pis, J.J. (2004)** Surface characterisation of synthetic coal chars made from model compounds. *Carbon* 42(7), 1345-1350.
- Armas, O.; Yehliu, K.; Boehman, A.L. (2010)** Effect of alternative fuels on exhaust emissions during diesel engine operation with matched combustion phasing. *Fuel* 89(2), 438-456.
- Arnal, C.; Alzueta, M.U.; Millera, Á.; Bilbao, R. (2012)** Influence of water vapor addition on soot oxidation at high temperature. *Energy* 43(1), 55-63.
- Arnal, C.; Alfè, M.; Gargiulo, V.; Ciajolo, A.; Alzueta, M.U.; Millera, Á.; Bilbao, R. (2013)** Characterization of soot. En: Cleaner combustion. Developing detailed chemical kinetic models. Battin-Leclerc, F.; Simmie, J.M.; Blurock, E. (Eds.), Springer, London, pp. 333-362.
- ASM Handbook Committee (1998)** Volume 10: Materials characterization, 9^a ed., ASM International, Estados Unidos.
- Aso, H.; Matsuoka, K.; Sharma, A.; Tomita, A. (2004)** Structural analysis of PVC and PFA carbons prepared at 500-1000 degrees C based on elemental composition, XRD, and HRTEM. *Carbon* 42(14), 2963-2973.

- Atalla, R.H.; Agarwal, U.P.; Bond, J.S. (1992)** Raman spectroscopy. En: Methods in lignin chemistry. Lin, S.Y.; Dence, C.W. (Eds.), *Springer-Verlag*, Berlin, pp. 162-176.
- Atribak, I.; Bueno-López, A.; García-García, A. (2010)** Uncatalysed and catalysed soot combustion under $\text{NO}_x + \text{O}_2$: Real diesel versus model soots. *Combustion and Flame* 157(11), 2086-2094.
- Ballesteros, R.; Hernández, J.J.; Lyons, L.L. (2009)** Determination of PAHs in diesel particulate matter using thermal extraction and solid phase micro-extraction. *Atmospheric Environment* 43(3), 655-662.
- Berlman, I.B. (1971)** Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules, 2^a ed., *Academic Press*, Nueva York.
- Beyssac, O.; Goffe, B.; Petitet, J.P.; Froigneux, E.; Moreau, M.; Rouzaud, J.N. (2003)** On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59(10), 2267-2276.
- Biagini, E.; Pintus, S.; Tognotti, L. (2005)** Characterization of high heating-rate chars from alternative fuels using an electrodynamic balance. *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 2205-2212.
- Birkholz, M. (2006)** Thin film analysis by X-Ray scattering, *Wiley-VCH*, Weinheim.
- Boateng, A.A.; Fan, L.T.; Walawender, W.P.; Chee, C.S. (1991)** Morphological development of rice-hull-derived charcoal in a fluidized-bed reactor. *Fuel* 70(8), 995-1003.
- Borah, D.; Satokawa, S.; Kato, S.; Kojima, T. (2008)** Characterization of chemically modified carbon black for sorption application. *Applied Surface Science* 254(10), 3049-3056.
- Bravo, Y.; Lázaro, J.L.; García-Bernard, J.L. (2005)** Study of fouling phenomena of EGR coolers due to soot deposits. Development of a representative test method. *SAE Technical Paper 2005-01-1143*
- Bravo, Y.; Moreno, F.; Longo, O. (2007)** Improved characterization of fouling in cooled EGR systems. *SAE Technical Paper 20057-01-1275*.
- Brown, M.B. (2004)** Introduction to thermal analysis, 2^a ed., *Kluwer Academic Publisher*, Londres.
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. (1938)** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
- Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E. (1940)** On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1732.
- Bruno, A.; Alfe, M.; Ciajolo, A.; De Lisio, C.; Minutolo, P. (2008)** Time-resolved fluorescence polarization anisotropy of multimodal samples: the asphaltene case. *Applied Physics B-Lasers and Optics* 90(1), 61-67.

- Bucheli, T.D.; Gustafsson, O. (2000)** Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environmental Science and Technology* 34(24), 5144-5151.
- Carlsson, P.-A. (2012)** Detailed modeling of carbon oxidation. *Journal of Physical Chemistry C* 116(16), 9063-9071.
- Carrasco-Marín, F.; López-Ramón, M.V.; Moreno-Castilla, C. (1993)** Applicability of the Dubinin-Radushkevich equation to carbon dioxide adsorption on activated carbons. *Langmuir* 9(11), 2758-2760.
- Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J.; Joly, J.P.; Moreno-Castilla, C. (1996)** Effect of ageing on the oxygen surface complexes of an oxidized activated carbon. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 92(15), 2779-2782.
- Cavaliere, A.; Barbella, R.; Ciajolo, A.; D'Anna, A.; Ragucci, R. (1995)** Fuel and soot oxidation in diesel-like conditions. *Proceedings of the Combustion Institute* 25, 167-174.
- Centrone, A.; Brambilla, L.; Renouard, T.; Gherghel, L.; Mathis, C.; Mullen, K.; Zerbi, G. (2005)** Structure of new carbonaceous materials: The role of vibrational spectroscopy. *Carbon* 43(8), 1593-1609.
- Cetin, E.; Moghtaderi, B.; Gupta, R.; Wall, T.F. (2004)** Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* 83(16), 2139-2150.
- Chambrion, P.; Kyotani, T.; Tomita, A. (1997)** Role of oxygen in NO reduction by carbon. *American Carbon Society, 23rd Biennial Conference on Carbon*. The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania.
- Chan, L.K.; Sarofim, A.F.; Beér, J.M. (1983)** Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustor conditions. *Combustion and Flame* 52, 37-45.
- Chan, M.L.; Jones, J.M.; Pourkashanian, M.; Williams, A. (1999)** The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure. *Fuel* 78(13), 1539-1552.
- Chen, W.-Y.; Gathitu, B.B. (2011)** Kinetics of post-combustion nitric oxide reduction by waste biomass fly ash. *Fuel Processing Technology* 92(9), 1701-1710.
- Chen, W.Y.; Tang, L. (2001)** Variables kinetics and mechanisms of heterogeneous reburning. *AIChE Journal* 47(12), 2781-2797.
- Choi, K.Y.; Cant, N.W.; Trimm, D.L. (1998)** Gasification of carbonaceous particulates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71(1), 57-60.
- Chong, H.S.; Aggarwal, S.K.; Lee, K.O.; Yang, S.Y. (2011)** Measurements of heat release of diesel PM for advanced thermal management strategies for DPF regeneration. *Combustion Science and Technology* 183(12), 1328-1341.
- Chong, H.S.; Aggarwal, S.K.; Lee, K.O.; Yang, S.Y.; Seong, H. (2013)** Experimental investigation on the oxidation characteristics of diesel particulates relevant to DPF regeneration. *Combustion Science and Technology* 185, 95-121.
- Chu, X.; Schmidt, L.D. (1992)** Reactions of NO, O₂, H₂O, and CO₂ with the basal-plane of graphite. *Surface Science* 268(1-3), 325-332.

- Chu, X.; Schmidt, L.D. (1993)** Intrinsic rates of NO_x-carbon reactions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32(7), 1359-1366.
- Ciajolo, A.; D'Anna, A.; Barbella, R. (1994)** PAH and high molecular weight species formed in a premixed methane flame. *Combustion Science and Technology* 100(1-6), 271-281.
- Ciajolo, A.; Barbella, R.; Tregrossi, A.; Bonfanti, L. (1999)** Spectroscopic and compositional signatures of PAH-loaded mixtures in the soot inception region of a premixed ethylene flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 27, 1481-1487.
- Ciajolo, A.; Alfè, M.; Apicella, B.; Barbella, R.; Tregrossi, A. (2009)** Characterization of carbon particulate matter relevant in combustion. *Chemical Engineering Transactions* 17, 99-104.
- Clague, A.D.H.; Donnet, J.; Wang, T.K.; Peng, J.C.M. (1999)** A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon* 37(10), 1553-1565.
- Clar, E. (1974)** Polycyclic hydrocarbons, *Academic Press*, Londres.
- Commandré, J.M.; Stanmore, B.R.; Salvador, S. (2002)** The high temperature reaction of carbon with nitric oxide. *Combustion and Flame* 128(3), 211-216.
- Cuesta, A.; Dhmelincourt, P.; Laureyns, J.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J.M.D. (1998)** Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *Journal of Materials Chemistry* 8(12), 2875-2879.
- Darcy, P.; Da Costa, P.; Mellottée, H.; Trichard, J.-M.; Djéga-Mariadassou, G. (2007)** Kinetics of catalyzed and non-catalyzed oxidation of soot from a diesel engine. *Catalysis Today* 119(1-4), 252-256.
- Darmstadt, H.; Roy, C. (2003)** Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks. *Carbon* 41(13), 2662-2665.
- De la Puente, G.; Fuente, E.; Pis, J.J. (2000)** Reactivity of pyrolysis chars related to precursor coal chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 53(1), 81-93.
- Di Blasi, C.; Buonanno, F.; Branca, C. (1999)** Reactivities of some biomass chars in air. *Carbon* 37(8), 1227-1238.
- Di Blasi, C. (2009)** Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy and Combustion Science* 35(2), 121-140.
- Dimovski, S.; Nikitin, A.; Ye, H.H.; Gogotsi, Y. (2004)** Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures. *Journal of Materials Chemistry* 14(2), 238-243.
- Dippel, B.; Jander, H.; Heintzenberg, J. (1999)** NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(20), 4707-4712.

- Diwakar, R.; Singh, S. (2008)** NO_x and soot reduction in diesel engine premixed charge compression ignition combustion: a computational investigation. *International Journal of Engine Research* 9(3), 195-214.
- Dong, L.; Gao, S.; Song, W.; Xu, G. (2007)** Experimental study of NO reduction over biomass char. *Fuel Processing Technology* 88(7), 707-715.
- Dresselhaus, M.S. (2012)** Fifty years in studying carbon-based materials. *Physica Scripta* T146.
- Du, Z.Y.; Sarofim, A.F.; Longwell, J.P.; Mims, C.A. (1991)** Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation. *Energy and Fuels* 5(1), 214-221.
- Duan, R.-Z.; Yang, R.T. (1984)** Kinetics of the reaction between steam and the basal plane of graphite. *Chemical Engineering Science* 39(5), 795-798.
- Dupont, C.; Boissonnet, G.; Seiler, J.-M.; Gauthier, P.; Schweich, D. (2007)** Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel* 86(1-2), 32-40.
- EPA (1998)**. NO_x. How nitrogen oxides affect the way we live and breathe, *Environmental Protection Agency*, 456F98005, Washington.
- Esarte, C.; Callejas, A.; Millera, Á.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. (2012)** Characterization and reactivity with NO/O₂ of the soot formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 68-74.
- Evonik Industries, folleto (2009)** *Inorganic Materials*. Evonik Degussa GmbH, Frankfurt am Main, Germany.
- Fan, D.; Zhu, Z.; Na, Y.; Lu, Q. (2013)** Thermogravimetric analysis of gasification reactivity of coal chars with steam and CO₂ at moderate temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 113(2), 599-607.
- Fernandes, U.; Guerrero, M.; Millera, Á.; Bilbao, R.; Alzueta, M.; Costa, M. (2013)** Oxidation behavior of particulate matter sampled from the combustion zone of a domestic pellet-fired boiler. *Fuel Processing Technology* 116, 201-208.
- Ferrari, A.C.; Robertson, J. (2000)** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61(20), 14095-14107.
- Ferrari, A.C.; Robertson, J. (2004)** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 362(1824), 2477-2512.
- Ferraro, J.R.; Nakamoto, K.; Brown, C.W. (2003)** Introductory Raman spectroscopy, 2^a ed., *Elsevier*, San Diego.
- Ferreira, V. (2007)** Cromatografía: fundamentos y práctica, 2^a ed., *Universidad de Zaragoza*, Zaragoza.
- Fetzer, J.C. (2000)** Large (C> = 24) polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and analysis, *Wiley-Interscience*, Nueva York.

- Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. (1999)** Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37(9), 1379-1389.
- Frenklach, M. (1997)** On surface growth mechanism of soot particles. *Proceedings of the Combustion Institute* 26(1-2), 2285-2293.
- Fu, P.; Hu, S.; Xiang, J.; Sun, L.; Su, S.; Wang, J. (2012)** Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, 177-183.
- Fuchs, W.; Polansky, T.S.; Sandhoff, A.G. (1943)** Coal oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry* 35, 343-345.
- Furusawa, T.; Kunii, D.; Oguma, A.; Yamada, N. (1980)** Rate of reduction of nitric oxide by char. *International Chemical Engineering* 20(2), 239-244.
- Furusawa, T.; Tsunoda, M.; Tsujimura, M.; Adschiri, T. (1985)** Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide: Fundamental kinetics of nitric oxide reduction in fluidized bed combustion of coal. *Fuel* 64(9), 1306-1309.
- Fushimi, C.; Wada, T.; Tsutsumi, A. (2011)** Inhibition of steam gasification of biomass char by hydrogen and tar. *Biomass and Bioenergy* 35(1), 179-185.
- Gadsby, J.; Hinshelwood, C.N.; Sykes, K.W. (1946)** The kinetics of the reactions of the steam-carbon system. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences* 187(1009), 129-151.
- Garbarino, J.R.; Taylor, H.E. (1996)**. Inductively coupled plasma-mass spectrometric method for the determination of dissolved trace elements in natural water, *U.S. Geological Survey, Open-File Report* 94-358, Boulder (Colorado).
- Garijo, E.G.; Jensen, A.D.; Glarborg, P. (2003)** Kinetic study of NO reduction over biomass char under dynamic conditions. *Energy and Fuels* 17(6), 1429-1436.
- Gasana, J.; Dillikar, D.; Mendy, A.; Forno, E.; Ramos Vieira, E. (2012)** Motor vehicle air pollution and asthma in children: A meta-analysis. *Environmental Research* 117, 36-45.
- Giechaskiel, B.; Alföldy, B.; Drossinos, Y. (2009)** A metric for health effects studies of diesel exhaust particles. *Journal of Aerosol Science* 40(8), 639-651.
- Gilot, P.; Brillard, A.; Stanmore, B.R. (1995)** Geometric effects on mass-transfer during thermogravimetric analysis: Application to reactivity of diesel soot. *Combustion and Flame* 102(4), 471-480.
- Goodhew, P.J.; Humphreys, J.; Beanland, R. (2001)** Electron microscopy and analysis, 3^a ed., *Taylor and Francis*, Londres.
- Green, D.W., Ed. (1997)** Perry's chemical engineers' handbook, 7^a edn. *McGraw-Hill*, Nueva York.

- Guerrero, M.; Ruiz, M.P.; Millera, Á.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. (2008a)** Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: differences between rice husk and eucalyptus. *Energy and Fuels* 22(2), 1275-1284.
- Guerrero, M.; Ruiz, M.P.; Millera, Á.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. (2008b)** Oxidation kinetics of eucalyptus chars produced at low and high heating rates. *Energy and Fuels* 22(3), 2084-2090.
- Guerrero, M.; Millera, Á.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. (2011)** Experimental and kinetic study at high temperatures of the NO reduction over eucalyptus char produced at different heating rates. *Energy and Fuels* 25(3), 1024-1033.
- Guerrero, M. (2007)** Char de biomasa, preparación, caracterización y reactividad en diferentes atmósferas. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza.
- Guizani, C.; Escudero Sanz, F.J.; Salvador, S. (2013)** The gasification reactivity of high-heating-rate chars in single and mixed atmospheres of H₂O and CO₂. *Fuel* 108, 812-823.
- Guo, F.; Hecker, W.C. (1999)** Kinetics of NO reduction by char: Effects of coal rank. *Proceedings of the Combustion Institute* 27(2), 3085-3092.
- Haghseresht, F.; Lu, G.Q.; Whittaker, A.K. (1999)** Carbon structure and porosity of carbonaceous adsorbents in relation to their adsorption properties. *Carbon* 37(9), 1491-1497.
- Happonen, M.; Lahde, T.; Messing, M.E.; Sarjovaara, T.; Larmi, M.; Wallenberg, L.R.; Virtanen, A.; Keskinen, J. (2010)** The comparison of particle oxidation and surface structure of diesel soot particles between fossil fuel and novel renewable diesel fuel. *Fuel* 89(12), 4008-4013.
- Hart, P.J.; Vastola, F.J.; Walker Jr, P.L. (1967)** Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surfaces. *Carbon* 5(4), 363-371.
- Hayhurst, A.N.; Parmar, M.S. (1998)** Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO₂ directly? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air. *Chemical Engineering Science* 53(3), 427-438.
- Haynes, B.S. (2001)** A turnover model for carbon reactivity I. Development. *Combustion and Flame* 126(1-2), 1421-1432.
- Hays, M.D.; Vander Wal, R.L. (2007)** Heterogeneous soot nanostructure in atmospheric and combustion source aerosols. *Energy and Fuels* 21(2), 801-811.
- He, W.; He, R.; Ito, T.; Suda, T.; Sato, J.i. (2011)** Numerical investigations of CO/CO₂ ratio in char combustion. *Combustion Science and Technology* 183(9), 868-882.
- Hermann, G.; Hüttinger, K.J. (1986)** Mechanisms of non-catalysed and iron-catalysed water vapour gasification of carbon. *Fuel* 65(10), 1410-1418.
- Herner, J.D.; Hu, S.H.; Robertson, W.H.; Huai, T.; Chang, M.C.O.; Rieger, P.; Ayala, A. (2011)** Effect of advanced aftertreatment for PM and NO_x reduction on heavy-duty diesel engine ultrafine particle emissions. *Environmental Science and Technology* 45(6), 2413-2419.

- Hoard, J.; Abarham, M.; Styles, D.; Giuliano, J.M.; Sluder, C.S.; Storey, J.M.E. (2008)** Diesel EGR cooler fouling. *SAE Technical Paper 2008-01-2475*.
- Hsu, C.-P.S. (1997)** Infrared spectroscopy. En: Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Settle, F.A. (Eds.), *Prentice Hall PTR*, Upper Saddle River, pp. 247-283.
- Huggett, J.M.; Shaw, H.F. (1997)** Field emission scanning electron microscopy - A high-resolution technique for the study of clay minerals in sediments. *Clay Minerals* 32(2), 197-203.
- Hurt, R.H.; Calo, J.M. (2001)** Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling. *Combustion and Flame* 125(3), 1138-1149.
- Hussain, J.; Palaniradja, K.; Alagumurthi, N.; Manimaran, R. (2012)** Effect of exhaust gas recirculation (EGR) on performance and emission characteristics of a three cylinder direct injection compression ignition engine. *Alexandria Engineering Journal* 51(4), 241-247.
- Hussain, R.; Qadeer, R.; Ahmad, M.; Saleem, M. (2000)** X-ray diffraction study of heat-treated graphitized and ungraphitized carbon. *Turkish Journal of Chemistry* 24(2), 177-183.
- Hüttinger, K.J.; Merdes, W.F. (1992)** The carbon-steam reaction at elevated pressure: formations of product gases and hydrogen inhibitions. *Carbon* 30(6), 883-894.
- Illán-Gómez, M.J.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Calo, J.M. (1993)** NO reduction by activated carbons. 1. The role of carbon porosity and surface-area. *Energy and Fuels* 7(1), 146-154.
- Illán-Gómez, M.J.; Linares-Solano, A.; Delecea, C.S.M. (1995a)** NO reduction by activated carbon. 6. Catalysis by transition-metals. *Energy and Fuels* 9(6), 976-983.
- Illán-Gómez, M.J.; Linares-Solano, A.; Radovic, L.R.; Salinas-Martínez de Lecea, C. (1995b)** NO reduction by activated carbons. 4. Catalysis by calcium. *Energy and Fuels* 9(1), 112-118.
- Ishiguro, T.; Takatori, Y.; Akihama, K. (1997)** Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell. *Combustion and Flame* 108(1-2), 231-234.
- Iwashita, N.; Park, C.R.; Fujimoto, H.; Shiraishi, M.; Inagaki, M. (2004)** Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon* 42(4), 701-714.
- Jäger, C.; Henning, T.; Schlögl, R.; Spillecke, O. (1999)** Spectral properties of carbon black. *Journal of Non-Crystalline Solids* 258(1-3), 161-179.
- Jawhari, T.; Roid, A.; Casado, J. (1995)** Raman-spectroscopic characterization of some commercially available carbon-black materials. *Carbon* 33(11), 1561-1565.
- Jia, X.; Campos-Delgado, J.; Terrones, M.; Meunier, V.; Dresselhaus, M.S. (2011)** Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale* 3(1), 86-95.

- Jin, H.; Lu, Y.; Liao, B.; Guo, L.; Zhang, X. (2010)** Hydrogen production by coal gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(13), 7151-7160.
- Jung, J.; Lee, J.H.; Song, S.; Chun, K.M. (2008)** 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.
- Kalogirou, M.; Katsaounis, D.; Koltsakis, G.; Samaras, Z. (2007)** Measurements of diesel soot oxidation kinetics in an isothermal flow reactor-catalytic effects using Pt based coatings. *Topics in Catalysis* 42-43(1-4), 247-251.
- Kalogirou, M.; Samaras, Z. (2010)** Soot oxidation kinetics from TG experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99(3), 1005-1010.
- Kameya, Y.; Hanamura, K. (2011)** Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition. *Chemical Engineering Journal* 173(2), 627-635.
- Kane, S.R.; Ashby, P.D.; Pruitt, L.A. (2009)** ATR-FTIR as a thickness measurement technique for hydrated polymer-on-polymer coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 91B(2), 613-620.
- Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. (1986)** Kinetics of catalyzed and uncatalyzed coal gasification. En: Carbon and coal gasification: science and technology. Figueiredo, J.L.; Moulijn, J.A. (Eds.), *Springer Netherlands*, Dordrecht, pp. 291-360.
- Kegl, B. (2007)** NO_x and particulate matter (PM) emissions reduction potential by biodiesel usage. *Energy and Fuels* 21(6), 3310-3316.
- Kegl, B. (2011)** Influence of biodiesel on engine combustion and emission characteristics. *Applied Energy* 88(5), 1803-1812.
- Knauer, M.; Carrara, M.; Rothe, D.; Niessner, R.; Ivleva, N.P. (2009)** Changes in structure and reactivity of soot during oxidation and gasification by oxygen, studied by micro-Raman spectroscopy and temperature programmed oxidation. *Aerosol Science and Technology* 43(1), 1-8.
- Knecht, W. (2008)** Diesel engine development in view of reduced emission standards. *Energy* 33(2), 264-271.
- Knight, D.S.; White, W.B. (1989)** Characterization of diamond films by Raman-spectroscopy. *Journal of Materials Research* 4(2), 385-393.
- Kwon, T.-W.; Kim, S.D.; Fung, D.P.C. (1988)** Reaction kinetics of char-CO₂ gasification. *Fuel* 67(4), 530-535.
- Kyotani, T.; Tomita, A. (1999)** Analysis of the reaction of carbon with NO/N₂O using ab initio molecular orbital theory. *Journal of Physical Chemistry B* 103(17), 3434-3441.
- Laine, N.R.; Vastola, F.J.; Walker Jr, P.L. (1963)** Importance of active surface area in carbon-oxygen reaction. *Journal of Physical Chemistry* 67(10), 2030-2034.

- Lance, M.J.; Sluder, C.S.; Wang, H.; Storey, J.M.E. (2009)** Direct measurement of EGR cooler deposit thermal properties for improved understanding of cooler fouling. *SAE Technical Paper 09PFL-0596*.
- Lapuerta, M.; Armas, O.; Ballesteros, R.; Fernández, J. (2005)** Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel* 84(6), 773-780.
- Lapuerta, M.; Oliva, F.; Agudelo, J.R.; Boehman, A.L. (2012)** Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. *Combustion and Flame* 159(2), 844-853.
- Lee, J.M.; Kim, Y.J.; Lee, W.J.; Kim, S.D. (1998)** Coal-gasification kinetics derived from pyrolysis in a fluidized-bed reactor. *Energy* 23(6), 475-488.
- Lee, K.J. (1996)** Modeling of oxygen chemisorption on microporous carbons. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2(1), 33-39.
- Leistner, K.; Nicolle, A.; Berthout, D.; Costa, P.d. (2011)** Kinetic modelling of the oxidation of a wide range of carbon materials. *Combustion and Flame* 159(1), 64-76.
- Leistner, K.; Nicolle, A.; Da Costa, P. (2012)** Detailed kinetic analysis of soot oxidation by NO₂, NO, and NO+O₂. *Journal of Physical Chemistry C* 116(7), 4642-4654.
- Levenspiel, O. (1999)** Chemical reaction engineering, 3^a ed., *John Wiley & Sons*, New York.
- Li, Y.H.; Lu, G.Q.; Rudolph, V. (1998)** The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. *Chemical Engineering Science* 53, 1-26.
- Li, Y.H.; Radovic, L.R.; Lu, G.Q.; Rudolph, V. (1999)** A new kinetic model for the NO-carbon reaction. *Chemical Engineering Science* 54(19), 4125-4136.
- Li, Z.Q.; Lu, C.J.; Xia, Z.P.; Zhou, Y.; Luo, Z. (2007)** X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* 45(8), 1686-1695.
- Liang, Q.; Jing, H.; Gregoire, D.C. (2000)** Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 51(3), 507-513.
- Liati, A.; Dimopoulos Eggenschwiler, P.; Schreiber, D.; Zelenay, V.; Ammann, M. (2013)** Variations in diesel soot reactivity along the exhaust after-treatment system, based on the morphology and nanostructure of primary soot particles. *Combustion and Flame* 160(3), 671-681.
- Lilik, G.K.; Herreros, J.M.; Boehman, A.L. (2009)** Advanced combustion operation in a compression ignition engine. *Energy and Fuels* 23(1), 143-150.
- Lippens, B.C.; de Boer, J.H. (1965)** Studies on pore systems in catalysts: V. The *t* method. *Journal of Catalysis* 4(3), 319-323.
- Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C.; Duan, A.; Jiang, G. (2010)** Comparative study on physicochemical properties and combustion behaviors of diesel particulates and model soot. *Energy and Fuels* 24, 3778-3783.

- Lizzio, A.A.; Piotrowski, A.; Radovic, L.R. (1988)** Effect of oxygen chemisorption on char gasification reactivity profiles obtained by thermogravimetric analysis. *Fuel* 67(12), 1691-1695.
- López-Suárez, F.E.; Bueno-López, A.; Illán-Gómez, M.J.; Ura, B.; Trawczynski, J. (2011)** Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot. *Catalysis Today* 176(1), 182-186.
- Lowell, S.; Shields, J.S. (1984)** Powder surface area and porosity, 2^a ed., *J.W. Arrowsmith Ltd.*, Bristol.
- Lowell, S.; Shields, J.S.; Thomas, M.A.; Thommes, M. (2006)** Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, *Springer*, Dordrecht.
- Lu, L.; Sahajwalla, V.; Kong, C.; Harris, D. (2001)** Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon* 39(12), 1821-1833.
- Lu, L.M.; Kong, C.H.; Sahajwalla, V.; Harris, D. (2002)** Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity. *Fuel* 81(9), 1215-1225.
- Lussier, M.G.; Zhang, Z.; Miller, D.J. (1998)** Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen. *Carbon* 36(9), 1361-1369.
- Mahajan, O.P.; Yarzab, R.; Walker Jr., P.L. (1979)**. Unification of coal char gasification reactions, *The Pennsylvania State University*, FE-2030-TR13, University Park (Pennsylvania).
- Maiti, S.; Dey, S.; Purakayastha, S.; Ghosh, B. (2006)** Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source. *Bioresource Technology* 97(16), 2065-2070.
- Marcuccilli, F.; Gilot, P.; Stanmore, B.; Prado, G. (1995)** Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity. *Proceedings of the Combustion Institute* 25(1), 619-624.
- Márquez-Montesinos, F.; Cordero, T.; Rodríguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J.J. (2002)** CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. *Fuel* 81(4), 423-429.
- Martín-Martínez, J.M. (1990)** Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones. En: Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante-Secretariado de Publicaciones. (Eds.), *Espagrafic (copia electrónica: http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/4/adsorcion_fisica_2.pdf)*, Alicante, pp. 5-42.
- Matsui, K.; Tsuji, H.; Makino, A. (1983)** Estimation of the relative rates of the C-O₂ and the C-H₂O reactions. *Carbon* 21(3), 320-321.
- Matsui, K.; Tsuji, H.; Makino, A. (1986)** A further study of the effects of water vapor concentration on the rate of combustion of an artificial graphite in humid air flow. *Combustion and Flame* 63(3), 415-427.

- Mauzerall, D.L.; Sultan, B.; Kim, N.; Bradford, D.F. (2004)** Charging NO_x emitters for health damages: an exploratory analysis. *NBER Working Papers 10824*, National Bureau of Economic Research, Inc.
- Mehring, M.; Elsener, M.; Kroecher, O. (2013)** Diesel soot catalyzes the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Topics in Catalysis* 56(1-8), 440-445.
- Mendiara, T.; Domene, M.P.; Millera, Á.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. (2005)** An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74(1-2), 486-493.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, Á.; Bilbao, R. (2007a)** A comparison of acetylene soot and two different carbon blacks: Reactivity to oxygen and NO. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5, A100.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, Á.; Bilbao, R. (2007b)** Oxidation of acetylene soot: Influence of oxygen concentration. *Energy and Fuels* 21(6), 3208-3215.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, Á.; Bilbao, R. (2008)** Influence of the NO concentration and the presence of oxygen in the acetylene soot reaction with NO. *Energy and Fuels* 22(1), 284-290.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, Á.; Bilbao, R. (2009)** Acetylene soot reaction with NO in the presence of CO. *Journal of Hazardous Materials* 166(2-3), 1389-1394.
- Mendiara, T. (2006)** 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, Zaragoza.
- Messerer, A.; Niessner, R.; Poschl, U. (2006)** Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters. *Carbon* 44(2), 307-324.
- Midander, K.; Elihn, K.; Wallén, A.; Belova, L.; Karlsson, A.-K.B.; Wallinder, I.O. (2012)** Characterisation of nano- and micron-sized airborne and collected subway particles, a multi-analytical approach. *Science of The Total Environment* 427-428(0), 390-400.
- Molina, A.; Eddings, E.G.; Pershing, D.W.; Sarofim, A.F. (2000)** Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers. *Progress in Energy and Combustion Science* 26(4-6), 507-531.
- Moulijn, J.A.; Kapteijn, F. (1995)** Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules. *Carbon* 33(8), 1155-1165.
- Neeft, J.P.A.; Nijhuis, T.X.; Smakman, E.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. (1997)** Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel* 76(12), 1129-1136.
- Nejar, N.; Makkee, M.; Illán-Gómez, M.J. (2007)** Catalytic removal of NO_x and soot from diesel exhaust: oxidation behaviour of carbon materials used as model soot. *Applied Catalysis B: Environmental* 75(1-2), 11-16.

- Oberdörster, G. (2000)** Toxicology of ultrafine particles: *in vivo* studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A. Mathematical Physical and Engineering Sciences* 358, 2719-2739.
- Oberlin, A.; Thrower, P.A., Eds. (1989)** Chemistry and physics of carbon, vol. 22. *Marcel Dekker*, Nueva York.
- Oh, K.C.; Lee, C.B.; Lee, E.J. (2011)** Characteristics of soot particles formed by diesel pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92(2), 456-462.
- Oi-Uchisawa, J.; Obuchi, A.; Enomoto, R.; Xu, J.Y.; Nanba, T.; Liu, S.T.; Kushiya, S. (2001)** Oxidation of carbon black over various Pt/MOx/SiC catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* 32(4), 257-268.
- Otto, K.; Sieg, M.; Zinbo, M.; Bartosiewicz, L. (1981)** The oxidation of soot deposits from diesel engines. *SAE Technical Paper 800336*.
- Pahalagedara, L.; Sharma, H.; Kuo, C.-H.; Dharmarathna, S.; Joshi, A.; Suib, S.L.; Mhadeshwar, A. (2012)** Structure and oxidation activity correlations for carbon blacks and diesel soot. *Energy and Fuels* 26(11), 6757-6764.
- Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. (2009)** Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of fraphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir* 25(10), 5957-5968.
- Park, C.; Appleton, J.P. (1973)** Shock-tube measurements of soot oxidation rates. *Combustion and Flame* 20(3), 369-379.
- Park, H.Y.; Seo, S.I. (2007)** Characteristics of residual carbon derived from the combustion of vacuum residue in a test furnace. *Environmental Engineering Research* 12(3), 109-117.
- Parr, S.W.; Milner, R.T. (1925)** The oxidation of coal at storage temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry* 17, 115-117.
- Perry, R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O., Eds. (1997)** Perry's Chemical Engineers Handbook, 7^a edn. *McGraw-Hill Companies, Inc.*, Chicago.
- Peterson, R.C. (1987)** The oxidation rate of diesel particulate which contains lead. *SAE Technical Paper 870628*.
- Petit, J.C. (1991)** A comprehensive study of the water vapour/coal system: application to the role of water in the weathering of coal. *Fuel* 70(9), 1053-1058.
- Phillips, R.; Vastola, F.J.; Walker, P.L. (1969)** The effect of oxygen pressure and carbon burn-off on the product ratio of the carbon-oxygen reaction. *Carbon* 7(4), 479-485.
- Phillips, R.; Vastola, F.J.; Walker, P.L. (1970)** Factors affecting the product ratio of the carbon-oxygen reaction - II. Reaction temperature. *Carbon* 8(2), 205-210.
- Pilcher, J.M.; Walker, P.L.; Wright, C.C. (1955)** Kinetic study of the steam-carbon reaction - Influence of temperature, partial pressure of water vapor, and nature of carbon on gasification rates. *Industrial and Engineering Chemistry* 47(9), 1742-1749.

- Pope, C.A.; Burnett, R.T.; Thun, M.J.; Calle, E.E.; Krewski, D.; Ito, K.; Thurston, G.D. (2002)** Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association* 287(9), 1132-1141.
- Querol, X.; Viana, M.; Moreno, T.; Alastuey, A., Eds. (2012)** Bases científico-técnicas para un plan nacional de mejora de la calidad del aire. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*, Madrid.
- Radovic, L.R.; Karra, M.; Skokova, K. (1995)** Carbon oxidation mechanisms: examples of macroscopic complementarity principle? *American Carbon Society*, 22nd Biennial Conference on Carbon. University of California, San Diego, CA, 636-637.
- Radovic, L.R. (2009)** Active sites in graphene and the mechanism of CO₂ formation in carbon oxidation. *AIChE Journal* 131(47), 17166-17175.
- Raj, A.; da Silva, G.R.; Chung, S.H. (2012)** Reaction mechanism for the free-edge oxidation of soot by O₂. *Combustion and Flame* 159(11), 3423-3436.
- Raj, A.; Yang, S.Y.; Cha, D.; Toyouo, R.; Chung, S.H. (2013)** Structural effects on the oxidation of soot particles by O₂: Experimental and theoretical study. *Combustion and Flame* 160(9), 1812-1826.
- Rebola, A.; Costa, M. (2002)** Simultaneous reduction of NO_x and particulate emissions from heavy fuel oil-fired furnaces. *Proceedings of the Combustion Institute* 29(2), 2243-2250.
- Reichert, D.; Finke, T.; Atanassova, N.; Bockhorn, H.; Kureti, S. (2008)** Global kinetic modelling of the reaction of soot with O₂ and NO_x on Fe₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 84(3-4), 803-812.
- Rhead, T.F.E.; Wheeler, R.V. (1913)** The mode of combustion of carbon. *Journal of the Chemical Society* 103, 461-489.
- Robertson, J. (2002)** Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R-Reports* 37(4-6), 129-281.
- Rodríguez-Fernández, J.; Oliva, F.; Vázquez, R.A. (2011)** Characterization of the diesel soot oxidation process through an optimized thermogravimetric method. *Energy and Fuels* 25(5), 2039-2048.
- Rodríguez-Mirasol, J.; Ooms, A.C.; Pels, J.R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. (1994)** NO and N₂O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions. *Combustion and Flame* 99(3-4), 499-507.
- Rouessac, F.; Rouessac, A. (2007)** Chemical analysis: Modern instrumentation methods and techniques, 2^a ed., *John Wiley and Sons, Ltd.*, Chichester, Gran Bretaña.
- Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.H.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. (1994)** Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry* 66(8), 1739-1758.

- Rouzaud, J.N.; Clinard, C. (2002)** Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization. *Fuel Processing Technology* 77, 229-235.
- Ruiz, M.P.; Callejas, A.; Millera, Á.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. (2007)** Reactivity towards O₂ and NO of the soot formed from ethylene pyrolysis at different temperatures. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5, A50.
- Russo, C.; Stanzione, F.; Tregrossi, A.; Alfè, M.; Ciajolo, A. (2012a)** The effect of temperature on the condensed phases formed in fuel-rich premixed benzene flames. *Combustion and Flame* 159(7), 2233-2242.
- Russo, C.; Stanzione, F.; Alfe, M.; Ciajolo, A.; Tregrossi, A. (2012b)** Spectral analysis in the UV-visible range for revealing the molecular form of combustion-generated carbonaceous species. *Combustion Science and Technology* 184(7-8), 1219-1231.
- Saddawi, A.; Jones, J.M.; Williams, A. (2012)** Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass. *Fuel Processing Technology* 104, 189-197.
- Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Poschl, U. (2005)** Raman micro spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* 43(8), 1731-1742.
- Saenko, N.S. (2012)** The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: Experiment and theory. *Physics Procedia* 23, 102-105.
- Şahin, Z. (2008)** Experimental and theoretical investigation of the effects of gasoline blends on single-cylinder diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy and Fuels* 22(5), 3201-3212.
- Saikia, B.K.; Boruah, R.K.; Gogoi, P.K. (2007a)** FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. *Journal of Earth System Science* 116(6), 575-579.
- Saikia, B.K.; Boruah, R.K.; Gogoi, P.K. (2007b)** XRD and FT-IR investigations of sub-bituminous Assam coals. *Bulletin of Materials Science* 30(4), 421-426.
- Salver-Disma, F.; Tarascon, J.M.; Clinard, C.; Rouzaud, J.N. (1999)** Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling. *Carbon* 37(12), 1941-1959.
- Sánchez, N.E.; Callejas, A.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. (2012)** Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures. *Energy* 43(1), 30-36.
- Sánchez, N.E.; Salafranca, J.; Callejas, A.; Millera, Á.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. (2013)** Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Fuel* 107, 246-253.
- Santamaria, A.; Yang, N.; Eddings, E.; Mondragon, F. (2010)** Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels. *Combustion and Flame* 157(1), 33-42.

- Scintag-Inc. (1999)** Chapter 7: Basics of X-ray diffraction, <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>.
- Schejbal, M.; Stepánek, J.; Marek, M.; Kocí, P.; Kubíček, M. (2010)** Modelling of soot oxidation by NO₂ in various types of diesel particulate filters. *Fuel* 89(9), 2365-2375.
- Schmal, M.; Monteiro, J.L.F.; Castellan, J.L. (1982)** Kinetics of coal gasification. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 21(2), 256-266.
- Schmidt, L.D.; Elder, J.L.; Davis, J.D. (1936)** Oxidation of coal storage temperatures - Effect on carbonizing properties. *Industrial and Engineering Chemistry* 28, 1346-1353.
- Schönenbeck, C.; Gadiou, R.; Schwartz, D. (2004)** A kinetic study of the high temperature NO-char reaction. *Fuel* 83(4-5), 443-450.
- Schulz, H.; De Melo, G.B.; Ousmanov, F. (1999)** Volatile organic compounds and particulates as components of diesel engine exhaust gas. *Combustion and Flame* 118(1-2), 179-190.
- Senneca, O.; Russo, P.; Salatino, P.; Masi, S. (1997)** The relevance of thermal annealing to the evolution of coal char gasification reactivity. *Carbon* 35(1), 141-151.
- Senneca, O.; Salatino, P.; Masi, S. (1998)** Microstructural changes and loss of gasification reactivity of chars upon heat treatment. *Fuel* 77(13), 1483-1493.
- Seong, H.J.; Boehman, A.L. (2010)** Impact of intake oxygen enrichment on oxidative reactivity and properties of diesel soot. *Energy and Fuels* 25(2), 602-616.
- Setiabudi, A.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. (2004)** The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Applied Catalysis B: Environmental* 50(3), 185-194.
- Sharma, A.; Kyotani, T.; Tomita, A. (1999)** A new quantitative approach for microstructural analysis of coal char using HRTEM images. *Fuel* 78(10), 1203-1212.
- Sharma, R.K.; Wooten, J.B.; Baliga, V.L.; Hajaligol, M.R. (2001)** Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. *Fuel* 80(12), 1825-1836.
- Sharma, R.K.; Wooten, J.B.; Baliga, V.L.; Lin, X.; Geoffrey Chan, W.; Hajaligol, M.R. (2004)** Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel* 83(11-12), 1469-1482.
- Shim, H.S.; Hurt, R.H.; Yang, N.Y.C. (2000)** A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons. *Carbon* 38(1), 29-45.
- Shim, H.S.; Hajaligol, M.R.; Baliga, V.L. (2004)** Oxidation behavior of biomass chars: pectin and *Populus deltoides*. *Fuel* 83(11-12), 1495-1503.

- Shimodaira, N.; Masui, A.; Takada, A.; Shinozaki, Y.; Tomita, N. (2001)** Structural information from the Raman spectra of activated carbon materials. *American Carbon Society, 25rd Biennial Conference on Carbon. Hyatt Regency Lexington, Lexington, Kentucky USA, July 14-19.*
- Silverstein, R.M.; Bassler, G.; Morrill, T. (1981)** Spectrometric identification of organic compounds, 4^a ed., *Wiley*, Nueva York.
- Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. (2005)** Spectrometric identification of organic compounds, 7^a ed., *John Wiley and Sons*, Westford.
- Sing, K. (2001)** The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 187, 3-9.
- Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. (1985)** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of the surface-area and porosity (Recomendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57(4), 603-619.
- Sing, K.S.W. (2008)** Overview of physical adsorption by carbons. En: Adsorption by carbons. Bottani, E.J.; Tascón, J.M.D. (Eds.), *Elsevier Ltd.*, UK, pp.
- Skokova, K.; Radovic, L.R. (1995)** CO/CO₂ ratio in the products of the carbon-oxygen reaction. *American Carbon Society, 22nd Biennial Conference on Carbon.* University of California, San Diego, CA, 608-609.
- Skokova, K.; Radovic, L.R. (1997)** Role of carbon-oxygen complexes in the CO/CO₂ ratio during carbon oxidation. *American Carbon Society, 23rd Biennial Conference on Carbon.* The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, 414-415.
- Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. (2000)** Principios de análisis instrumental, 5^a ed., *McGraw Hill/Interamericana de España, S.A.*, Madrid.
- Smith, R.N.; Swinehart, J.; Lesnini, D. (1959)** The oxidation of carbon by nitric oxide. *Journal of Physical Chemistry* 63(4), 544-547.
- Smith, W.R.; Wilkes, G.B. (1944)** Thermal conductivity of carbon blacks. *Industrial and Engineering Chemistry* 36, 1111-1112.
- Song, J.; Song, C.; Tao, Y.; Lv, G.; Dong, S. (2011)** Diesel soot oxidation during the late combustion phase. *Combustion and Flame* 158(3), 446-451.
- Song, J.H.; Alam, M.; Boehman, A.L.; Miller, K. (2004)** Characterization of diesel and biodiesel soot. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 228, 767-769.
- Song, J.H.; Alam, M.; Boehman, A.L.; Kim, U. (2006)** Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot. *Combustion and Flame* 146(4), 589-604.
- Song, J.H.; Alam, M.; Boehman, A.L. (2007)** Impact of alternative fuels on soot properties and DPF regeneration. *Combustion Science and Technology* 179(9), 1991-2037.

- Sonibare, O.O.; Haeger, T.; Foley, S.F. (2010)** Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. *Energy* 35(12), 5347-5353.
- Sørensen, C.O.; Johnsson, J.E.; Jensen, A. (2001)** Reduction of NO over wheat straw char. *Energy and Fuels* 15(6), 1359-1368.
- Sørensen, L.H.; Saastamoinen, J.; Hustad, J.E. (1996)** Evaluation of char reactivity data by different shrinking-core models. *Fuel* 75(11), 1294-1300.
- Stanmore, B.R.; Brilhac, J.F.; Gilot, P. (2001)** The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 39(15), 2247-2268.
- Stanmore, B.R.; Tschamber, V.; Brilhac, J.F. (2008)** Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O. *Fuel* 87(2), 131-146.
- Stratakis, G.A.; Stamatelos, A.M. (2003)** Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel. *Combustion and Flame* 132(1-2), 157-169.
- Suuberg, E.M.; Teng, H.; Calo, J.M. (1991)** Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon. *Proceedings of the Combustion Institute* 23(1), 1199-1205.
- Suzuki, T.; Kyotani, T.; Tomita, A. (1994)** Study on the carbon nitric-oxide reaction in the presence of oxygen. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 33(11), 2840-2845.
- Szekely, J.; Evans, J.W.; Sohn, H.Y. (1976)** Gas-solid reactions, *Academic Press Inc.*, New York.
- Tascón, J.M.D. (2007)** Materiales de carbono: estructuras y formas. *Óptica pura y aplicada* 40(2), 149-159.
- Teng, H.S.; Suuberg, E.M.; Calo, J.M. (1992)** Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the nitric oxide-carbon gasification reaction. *Energy and Fuels* 6(4), 398-406.
- Tomeczek, J.; Gil, S. (2001)** Influence of pressure on the rate of nitric oxide reduction by char. *Combustion and Flame* 126(1-2), 1602-1606.
- Tregrossi, A.; Ciajolo, A.; Barbella, R. (1997)** Computer-aided reconstruction of UV-visible absorption spectra of PAH-laden mixtures produced in rich combustion. In: *Proceedings of III National Congress of Informatic Chemistry*, Nápoles.
- Tregrossi, A.; Barbella, R.; Ciajolo, A.; Alfe, M. (2007)** Spectral properties of soot in the UV-visible range. *Combustion Science and Technology* 179(1-2), 371-385.
- Twigg, M.V. (2007)** Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Applied Catalysis B: Environmental* 70(1-4), 2-15.
- Van der Lans, R.P.; Pedersen, L.T.; Jensen, A.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K. (2000)** Modelling and experiments of straw combustion in a grate furnace. *Biomass and Bioenergy* 19(3), 199-208.

- Van Poppel, L.H.; Friedrich, H.; Spinsby, J.; Chung, S.H.; Seinfeld, J.H.; Buseck, P.R. (2005)** Electron tomography of nanoparticle clusters: Implications for atmospheric lifetimes and radiative forcing of soot. *Geophysical Research Letters* 32(24), L24811.
- Vander Wal, R.L.; Tomasek, A.J. (2003)** Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure. *Combustion and Flame* 134(1-2), 1-9.
- Vander Wal, R.L.; Yezerets, A.; Currier, N.W.; Kim, D.H.; Wang, C.M. (2007)** HRTEM study of diesel soot collected from diesel particulate filters. *Carbon* 45(1), 70-77.
- Velásquez, M.; Mondragón, F.; Santamaría, A. (2013)** Chemical characterization of soot precursors and soot particles produced in hexane and diesel surrogates using an inverse diffusion flame burner. *Fuel* 104, 681-690.
- Ventura-Gayete, J.F. (2007)** Desarrollo de métodos analíticos medioambientalmente sostenibles por espectrometría FTIR. Tesis doctoral, Universidad de Valencia, Valencia, España.
- Vo-Dinh, T. (1978)** Multicomponent analysis by synchronous luminescence spectrometry. *Analytical Chemistry* 50(3), 396-401.
- Vollebregt, S.; Ishihara, R.; Tichelaar, F.D.; Hou, Y.; Beenakker, C.I.M. (2012)** Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers. *Carbon* 50(10), 3542-3554.
- Walker Jr, P.L.; Taylor, R.L.; Ranish, J.M. (1991)** An update on the carbon-oxygen reaction. *Carbon* 29(3), 411-421.
- Walker Jr, P.L.; Vastola, F.J.; Hart, P.J. (1967)** Oxygen-18 tracer studies on the carbon-oxygen reaction. En: Fundamentals of gas-surface interactions. Saltsburg, H.; Smith, J.N.; Togers, M. (Eds.), *Academic Press*, Nueva York, pp. 307-317.
- Wang, Q.; Chung, J.S.; Guo, Z. (2011)** Promoted soot oxidation by doped $K_2Ti_2O_5$ catalysts and NO oxidation catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50(13), 8384-8388.
- Wang, W.G.; Lyons, D.W.; Clark, N.N.; Gautam, M.; Norton, P.M. (2000)** Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environmental Science and Technology* 34(6), 933-939.
- Wang, W.X.; Thomas, K.M.; Cai, H.Y.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R. (1996)** NO release and reactivity of chars during combustion: The effect of devolatilization temperature and heating rate. *Energy and Fuels* 10(2), 409-416.
- Wang, Z.; Li, Q.; Wang, L.; Shangguan, W. (2012a)** Simultaneous catalytic removal of NO_x and soot particulates over CuMgAl hydrotalcites derived mixed metal oxides. *Applied Clay Science* 55, 125-130.
- Wang, Z.; Wei, C.; Shui, H.; Ren, S.; Pan, C.; Wang, Z.; Li, H.; Lei, Z. (2012b)** Synchronous fluorimetric characterization of heavy intermediates of coal direct liquefaction. *Fuel* 98(0), 67-72.

- Wang, Z.; Yang, B.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Cao, X.M.; Hu, P. (2013)** Identifying the trend of reactivity for sp^2 materials: an electron delocalization model from first principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(24), 9498-9502.
- Wen, C.Y. (1968)** Noncatalytic heterogeneous solid fluid reactions models. *Industrial and Engineering Chemistry* 60(9), 34-54.
- Wheeler, R.V. (1918)** The oxidation and ignition of coal. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 113(0), 945-955.
- Williams, D.B.; Carter, C.B. (2009)** Transmission Electron Microscopy, 2^a ed., Springer, Nueva York.
- Xi, J.; Zhong, B.J. (2006)** Soot in diesel combustion systems. *Chemical Engineering and Technology* 29(6), 665-673.
- Xie, G.G.; Fan, W.D.; Song, Z.L.; Lu, H.; Yu, J.; Zhang, M.C. (2007)** Experimental study on soot combustion and its noncatalyzed reaction with NO. *Energy and Fuels* 21, 3134-3143.
- Xu, R. (2002)** Particle characterization: Light Scattering Methods, *Kluwer Academic Publishers*, Nueva York.
- Yamashita, H.; Tomita, A.; Yamada, H.; Kyotani, T.; Radovic, L.R. (1993)** Influence of char surface chemistry on the reduction of nitric-oxide with chars. *Energy and Fuels* 7(1), 85-89.
- Yang, J.; Mestl, G.; Herein, D.; Schlögl, R.; Find, J. (2000a)** Reaction of NO with carbonaceous materials - 1. Reaction and adsorption of NO on ashless carbon black. *Carbon* 38(5), 715-727.
- Yang, J.; Mestl, G.; Herein, D.; Schlögl, R.; Find, J. (2000b)** Reaction of NO with carbonaceous materials - 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black. *Carbon* 38(5), 729-740.
- Yang, J.; Sanchez-Cortezon, E.; Pfänder, N.; Wild, U.; Mestl, G.; Find, J.; Schlögl, R. (2000c)** Reaction of NO with carbonaceous materials: 3. Influence of the structure of the materials. *Carbon* 38(14), 2029-2039.
- Yang, R.T.; Wong, C. (1981)** Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite. *Journal of Chemical Physics* 75(9), 4471-4476.
- Yang, R.T.; Yang, K.L. (1985)** Kinetics and mechanisms of the carbon-steam reaction on the monolayer and multilayer edges of graphite. *Carbon* 23(5), 537-547.
- Yang, S.; Lee, K.; Chong, H. (2010)** Characterization of oxidation behaviors and chemical-kinetics parameters of diesel particulates relevant to DPF regeneration. *SAE Technical Paper 2010-01-2166*.
- Yehliu, K.; Vander Wal, R.L.; Armas, O.; Boehman, A.L. (2012)** Impact of fuel formulation on the nanostructure and reactivity of diesel soot. *Combustion and Flame* 159(12), 3597-3606.
- Yehliu, K.; Armas, O.; Vander Wal, R.L.; Boehman, A.L. (2013)** Impact of engine operating modes and combustion phasing on the reactivity of diesel soot. *Combustion and Flame* 160(3), 682-691.

- Yezerets, A.; Currier, N.W.; Eadler, H.A.; Popuri, S.; Suresh, A. (2002)** Quantitative flow-reactor study of diesel soot oxidation process. *SAE Technical Paper 2002-01-1684*
- Yezerets, A.; Currier, N.W.; Kim, D.H.; Eadler, H.A.; Epling, W.S.; Peden, C.H.F. (2005)** Differential kinetic analysis of diesel particulate matter (soot) oxidation by oxygen using a step-response technique. *Applied Catalysis B: Environmental* 61(1-2), 120-129.
- Yin, H.; Mu, S.Y.; Zhao, L.; Qi, X.L.; Pan, X.L. (2013)** Microscopic morphology and elemental composition of size distributed atmospheric particulate matter in Urumqi, China. *Environmental Earth Sciences* 69(7), 2139-2150.
- Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M. (2000)** XRD evaluation of CO₂ activation process of coal- and coconut shell-based carbons. *Fuel* 79(12), 1461-1466.
- Yu, Y.H.; Kim, S.D.; Lee, J.M.; Lee, K.H. (2002)** Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. *Energy* 27(5), 457-469.
- Yun, H.H.; Reitz, R.D. (2007)** An experimental investigation on the effect of post-injection strategies on combustion and emissions in the low-temperature diesel combustion regime. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme* 129(1), 279-286.
- Zeng, T.; Fu, W.B. (1996)** The ratio CO/CO₂ of oxidation on a burning carbon surface. *Combustion and Flame* 107(3), 197-210.
- Zhou, H.; Jensen, A.D.; Glarborg, P.; Kavaliauskas, A. (2006)** Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw. *Fuel* 85(5-6), 705-716.
- Zhu, W.; Miser, D.E.; Geoffrey Chan, W.; Hajaligol, M.R. (2004)** HRTEM investigation of some commercially available furnace carbon blacks. *Carbon* 42(8-9), 1841-1845.
- Zhu, Z.; Lu, G.Q.; Finnerty, J.; Yang, R.T. (2003)** Electronic structure methods applied to gas-carbon reactions. *Carbon* 41(4), 635-658.
- Zickler, G.A.; Smarsly, B.; Gierlinger, N.; Peterlik, H.; Paris, O. (2006)** A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* 44(15), 3239-3246.
- Zolin, A.; Jensen, A.; Jensen, P.A.; Frandsen, F.; Dam-Johansen, K. (2001)** The influence of inorganic materials on the thermal deactivation of fuel chars. *Energy and Fuels* 15(5), 1110-1122.