

Proyecto Fin de Carrera

**Estudio de la reacción de oxidación de SO₂ a SO₃
con catalizadores basados en Vanadio.
Aplicación a motores diésel marinos de dos tiempos**

Autor

Juan Manuel Colom Díaz

Directores

**Dr. Peter Glarborg
Dr. Jakob Munkholt**

PONENTE

Dra. M^a Ujué Alzueta Ania

Escuela de ingeniería y arquitectura

2015

Agradecimientos:

Gracias a la Dra. M^a Ujué Alzueta por brindarme la oportunidad de hacer este proyecto en el extranjero, por su interés y dedicación. A Peter y Jakob por su continua atención desde que llegué a Dinamarca, reuniones, charlas y su impecable labor como supervisores. A mis amigos y compañeros de fatigas y en especial a mi familia que han estado siempre apoyándome.

Resumen

Recientemente, en grandes barcos que utilizan motores diésel de dos tiempos, se han incrementado los problemas operacionales, principalmente asociados a la corrosión fría, que se han acentuado como consecuencia de la adaptación a nuevas regulaciones medioambientales. Este problema se debe a los óxidos de azufre que se forman durante la combustión del fuelóleo, principalmente SO₂, que puede oxidarse a SO₃ y, en presencia de agua, formar ácido sulfúrico, el cual actúa como agente corrosivo. La oxidación de SO₂ a SO₃ tiene lugar a través de una secuencia de reacciones en fase gas bien establecidas. Sin embargo, el tipo de combustible con el que funcionan, fuelóleo pesado, contiene importantes cantidades de vanadio, el cual se sabe que actúa como catalizador en la oxidación de SO₂.

No existen muchos estudios detallados sobre las características cualitativas y cuantitativas de esta reacción catalítica en motores marinos. Es por ello, que el principal objetivo de este proyecto ha sido determinar mediante experimentos y modelado cinético la contribución de la presencia de vanadio para la formación de SO₃.

La cinética de la oxidación de SO₂ sobre catalizadores de vanadio se ha estudiado en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La inexistencia de estudios previos para esta reacción en motores de dos tiempos, ha requerido introducir una nueva técnica de síntesis de partículas de vanadio, *pirólisis de spray en llama*, con el objetivo de emular la formación de estas partículas en el proceso de combustión.

Los experimentos se llevaron a cabo con una concentración de SO₂ de 1375 ppm y en un intervalo de temperaturas entre 300 °C y 650 °C. Los resultados experimentales obtenidos mostraron un límite en la conversión de SO₂ por el equilibrio termodinámico y una mayor reactividad de las partículas de vanadio cuando se las dopa con sodio, cuya presencia es también notable en los motores. Estos datos junto con el modelo cinético propuesto, han permitido determinar los parámetros cinéticos de la reacción a presión atmosférica con una regresión no-lineal. Se consiguieron parejas de datos cinéticos (factor pre-exponencial y energía de activación) que mejor ajustaban los datos experimentales.

Estos resultados se compararon con los obtenidos a partir de la oxidación homogénea, utilizando para ello una simulación usando el software Chemkin-II con un mecanismo detallado para la oxidación de SO₂ a SO₃ en fase gas. De este modo, se ha evaluado que la oxidación de SO₂ con vanadio no es lo suficientemente rápida como para ser relevante frente a las reacciones de oxidación de SO₂ en fase gas.

Por último, y no por ello menos importante, como resultado del trabajo realizado se ha detectado una serie de temas y áreas que abren nuevas líneas de trabajo y que requerirán experimentación y análisis posterior. Entre ellos cabe señalar, el efecto de la presión y la cinética de oxidación de SO₂ con el catalizador fundido.

Índice

1. Resumen y objetivos	1
2. Antecedentes	2
2.1. Motores marinos de dos tiempos.....	2
2.1.1.Operación	2
2.1.2.Emisiones (PM, SO _x , NO _x)	6
2.1.3.Problemas operacionales.....	10
2.2. Formación de SO ₃ y H ₂ SO ₄	12
2.2.1.Formación en fase gas de SO ₃	12
2.2.2.Oxidación catalítica	13
3. Metodología experimental	15
3.1. Pirólisis de spray en llama.....	15
3.2. Sistema de reacción.....	20
3.3. Condiciones experimentales.....	25
4. Resultados y modelo cinético	31
4.1. Resultados experimentales.....	31
4.2. Modelo cinético	37
4.2.1.Regresión no lineal.....	38
4.2.2.Resultados (parámetros cinéticos)	39
4.2.3.Incertidumbres.....	43
5. Comparación	50
5.1. Fase gas.....	51
5.2. Reacción heterogénea	51
5.3. Resultados	52
6. Conclusiones y trabajo futuro.....	55
7. Bibliografía	58
Anexo A PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	63
Anexo B CONTROLADORES DE FLUJO MÁSICO	65
Anexo C CHEMKIN-II	67
Anexo D CONDICIONES EXPERIMENTALES	69

1. Introducción y objetivos

Los motores marinos que se usan para barcos de baja velocidad, motores de dos tiempos, pueden funcionar con fuelóleo pesado, que es la opción más barata entre los combustibles que pueden usarse pero al mismo tiempo la de peor calidad. Se sabe que este tipo de combustibles contiene grandes cantidades de azufre y éste no se elimina antes de entrar al motor. Durante la combustión todo el azufre es oxidado a SO₂ y una pequeña fracción de éste último es oxidada a SO₃. Estos óxidos de azufre (SO_x) presentan un problema para el medioambiente, pero dentro del motor pueden incrementar los problemas de corrosión, donde SO₃ se combina con agua y forma ácido sulfúrico (H₂SO₄), principal responsable de la corrosión. Esto debería ser evitado en términos de eficiencia y vida del motor. Hay medidas para mitigar el efecto, como lubricación en las paredes del cilindro y aditivos para el combustible, pero éstos incrementan los costes. Así que con el objetivo de mejorar la eficiencia de los motores y el futuro desarrollo de éstos, se necesita un estudio de la formación de SO₃. Por el momento, se sabe que la oxidación de SO₂ a SO₃ tiene lugar a través de una secuencia de reacciones en fase gas bien establecidas. Sin embargo, los fuelóleos pesados contienen vanadio, que tampoco puede ser eliminado del combustible, y una vez oxidado, el pentóxido de vanadio (V₂O₅) es un conocido catalizador de la oxidación de SO₂. Por esta razón, se cree que el vanadio puede contribuir a la formación de SO₃.

El objetivo de este proyecto es evaluar la importancia de la oxidación homogénea y heterogénea (catalizada con óxidos de vanadio) de SO₂ a SO₃ a través de la realización de experimentos y modelado cinético. Determinando la velocidad de reacción de la oxidación con vanadio y la actividad catalítica que éste presente, se determinará si la oxidación heterogénea contribuye significativamente a la oxidación de SO₂.

La cinética de la oxidación catalítica de SO₂ se estudiará en un reactor de lecho fijo. Las partículas de vanadio serán producidas mediante un nuevo método de síntesis de catalizadores, pirólisis de spray en llama. Este método permite la formación de nanopartículas inyectando en spray una disolución combustible de sales organometálicas en la llama. Con este dispositivo, se pueden producir óxidos catalíticamente activos con un método similar al que ocurre en la formación de especies catalíticas en el motor. Los resultados de los experimentos se usarán junto con un modelo cinético para evaluar la cantidad de SO₃ formado por vía heterogénea. Estos resultados se compararán con los obtenidos a partir de la oxidación homogénea, utilizando para ello una simulación usando el software Chemkin-II con un mecanismo detallado bien establecido para la oxidación de SO₂ a SO₃ en fase gas. De este modo se evaluará si las especies catalíticas de vanadio en los motores de dos tiempos de los barcos tienen o no un impacto significante en la formación de SO₃.

2. Antecedentes

2.1 Motores marinos de dos tiempos

2.1.1 Operación

Los motores de combustión interna se usan para transporte terrestre, marítimo y producción de energía, y de acuerdo con la aplicación pueden ser de distintos tipos. Aquellos que se dedican al transporte marítimo suelen ser enormes motores que pueden ser de baja y media velocidad. Una de las principales diferencias entre ellos es que los de baja velocidad operan con motores de dos tiempos, lo que significa que pueden producir más trabajo pero a más bajas rpm, como se observa en la Figura 2.1 [1]. El ciclo de dos tiempos se llama así porque le cuesta dos carreras del pistón en completar el proceso necesario para convertir la energía del combustible en trabajo [2]. Un dibujo esquemático se muestra en la Figura 2.2.

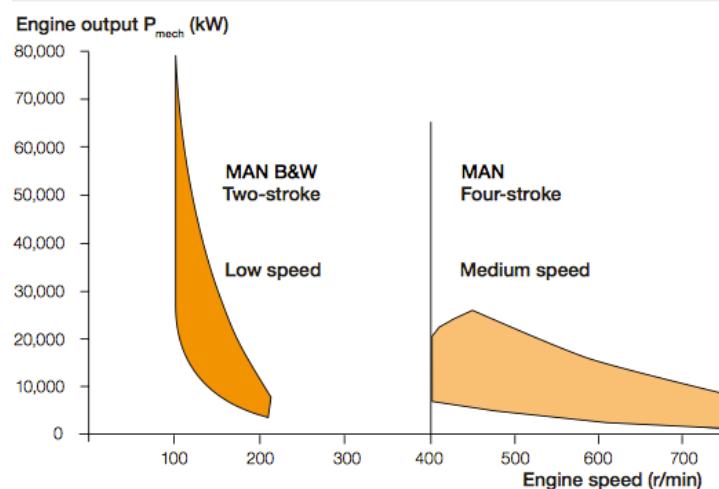


Figura 2.1: motores diesel para producción de energía de MAN DIESEL [3].

Los motores de baja velocidad tienen dos beneficios para los propietarios de los barcos. El primero, y probablemente el más importante, es que permite al motor quemar fuelóleo pesado eficientemente. Este combustible es mucho más barato y normalmente ronda los 300 dólares por tonelada, comparado con el combustible diésel refinado normal cuyo coste ronda los 600 dólares por tonelada [4]. Por otro lado, los motores de dos tiempos tienen menos complicación en el diseño. Los fabricantes más importantes de motores de dos tiempos para barcos de gran envergadura son: Sulzer de Suiza, productor del primer gran motor de dos tiempos, y Burmeister & Wain (B&W) de Dinamarca [4].

Los motores de dos tiempos operan con una relación de aire en exceso de 2,5-3. La combustión de diésel en estas condiciones de exceso de aire permite que los hidrocarburos del combustible, y también el hollín y monóxido de carbono formados durante la combustión sean oxidados mayoritariamente a agua y dióxido de carbono en el cilindro [5].

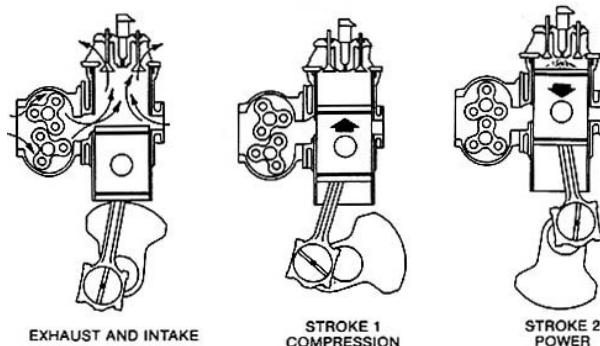


Figura 2.2: esquema del ciclo de un motor de dos tiempos marino [4].

A continuación se describen las principales condiciones de operación de los motores de dos tiempos marinos.

Combustible

Los motores convencionales pueden funcionar con gasolina ó diesel pero los motores para barcos, de velocidad media y baja, trabajan con diésel y fuelóleo pesado (HFO), respectivamente. HFO (*heavy fuel oil*) o fuelóleo pesado es un término general y existen otros muchos nombres para describir este producto: fuelóleo residual, *bunker fuel*, *fuel no.6*, fuelóleo industrial, fuelóleo marino. Generalmente, el término pesado indica alta viscosidad y densidad de este producto [2].

Químicamente los HFOs se parecen al asfalto, y se consideran suspensiones de asfaltenos en un medio aceitoso. Los fuelóleos residuales contienen compuestos organometálicos derivados del crudo original, siendo el más importante el vanadio. Por ejemplo, los fuelóleos de Venezuela y México contienen grandes cantidades de vanadio. Otros metales importantes presentes en HFO son: Ni, Fe, K, Na, Al y Si [1].

Hay quince tipos de fuelóleos residuales, que se distinguen por tres letras y dos números, las primeras dos letras son comunes a todos los tipos, RM (*residual marine*) y la tercera letra hace referencia a las características del combustible. Los dos números indican la viscosidad del fuelóleo a 100°C [6]. Los límites de vanadio y azufre en estos combustibles se pueden ver en la tabla 2.1

Tabla 2.1: los límites más importantes ISO 8217 para los cuatro fuelóleos pesados más comunes que se suministran a la industria marítima [6].

Propiedad	Límite	E 25	F 25	G 35	H35
ISO 8217:1996		RME 25	RMF 25	RMG 35	RMH 35
Viscosidad cinemática a 100°C,cSt	Max.	25	25	35	35
Cenizas, % (m/m)	Max.	0.1	0.15	0.15	0.15
Azufre, % (m/m)	Max.	5.0	5.0	5.0	5.0
Vanadio, mg/kg	Max.	200	500	300	600

Temperatura y presión

Los resultados obtenidos a partir de un modelo fluido dinámico que basado en los datos de un motor de prueba localizado en las instalaciones de investigación de MAN Diesel en Copenhague, el 4T50MX, un motor diésel de dos tiempos. Permiten conocer que la temperatura está cambiando constantemente en el ciclo de dos tiempos y que depende de la zona de combustión como se ve en la figura 2.3.

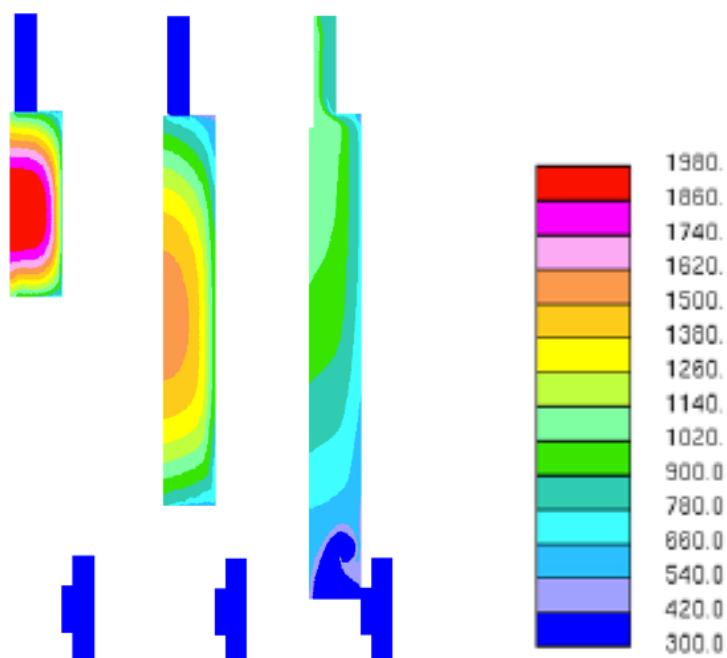


Figura 2.3: temperatura [K] del fuelóleo en diferentes posiciones del pistón, de izquierda a derecha: 60 ATDC, EVO (exhaust valve opening) o apertura de la válvula de escape e IVO (intake air valve opening) o apertura de la válvula de admisión de aire [7].

Las paredes del pistón tienden a calentarse mucho durante la operación del motor debido a la gran cantidad de calor que se desprende y que es transferida a las paredes del cilindro. Por esta razón, la temperatura puede mantenerse en límites aceptables refrigerando las paredes [8].

Al igual que la temperatura, la presión en el interior del cilindro está cambiando constantemente, esté se midió en el motor de prueba y dependiendo de la posición del pistón, cuánto más cerca está del inyector mayor es la presión. Como se observa en la Figura 2.4:

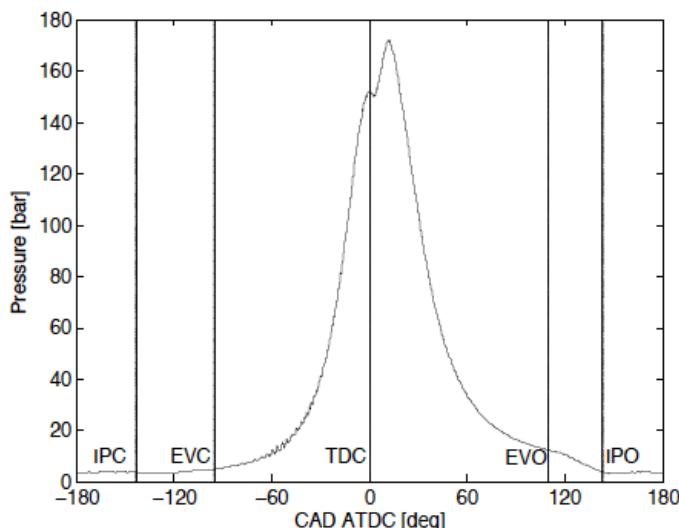


Figura 2.4: presión medida en el motor de prueba durante un ciclo, en función del ángulo del cigüeñal [7].

Lubricante

Debido a las extremas condiciones en la cámara de combustión, el interior del cilindro está hecho de una aleación de hierro, cromo y molibdeno. El hierro contiene grafito, que funciona como lubricante, y los elementos de la aleación ayudan a resistir la corrosión y el desgaste a altas temperaturas.

Para ayudar a este propósito existe un lubricante para las paredes del cilindro, el cual es inyectado en cada cilindro para proporcionar una película de lubricante que cubra las paredes. El principal objetivo del lubricante es asegurar las funciones básicas de lubricación entre el pistón y las paredes del cilindro. Además, el conjunto de aditivos de este lubricante mantiene la estabilidad del mismo y neutraliza la condensación del ácido en la pared [9].

Carga

La carga del motor guarda relación con la cantidad de trabajo que es demandada al motor. Un motor será rentable económicamente si éste está bien mantenido y funciona con un consumo específico de combustible bajo. Se dice que un motor funciona bien si puede funcionar con seguridad a las rpm requeridas y una carga eficiente. Generar una gran cantidad de trabajo a bajas rpm indica que el motor está sobrecargado [10].

La forma más simple de reducir los costes de operación es reducir el consumo de combustible. La mayoría de los barcos está impulsada por un motor de dos tiempos, directamente fijado a un propulsor. Por tanto si la velocidad del motor es reducida la velocidad del barco se reducirá, así que la cantidad de combustible requerida para viajar una milla náutica también se reduce. Hay que resaltar que la correlación entre velocidad y trabajo generado no es lineal sino cúbica: trabajo $\sim V^3$, por lo que cuánto más se reduce la velocidad, la potencia generada y el combustible consumido se reducen en mayor medida. [11].

2.1.2 Emisiones

Los fuelóleos marítimos y residuales todos tienen desventajas en su combustión en términos de emisiones de óxidos de nitrógeno, partículas y óxidos de azufre. Como se observa en la Figura 2.5 con un ejemplo de un motor marítimo de dos tiempos de MAN Diesel, que funciona con un combustible con un 3% en azufre.

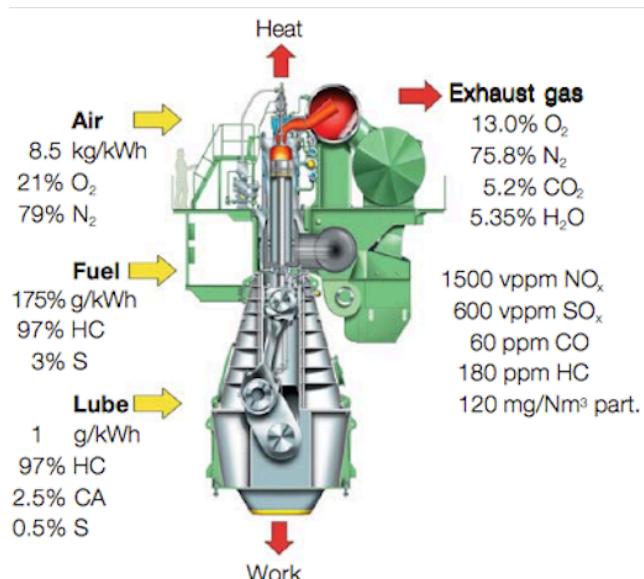


Figura 2.5: figura esquemática de un motor marino de dos tiempos que funciona con HFO [5]. Consumos y emisiones.

Partículas

Las partículas emitidas por los motores diésel de los barcos están principalmente compuestas por carbono orgánico, sulfatos y ceniza. Níquel y vanadio son los componentes principales de la ceniza y se forman en mayor medida cuando se quema combustible de baja calidad [1]. La variación que puede existir en la composición de las partículas proviene del tipo de combustible utilizado y como el fuelóleo pesado representa un 80 % del combustible consumido por la flota marítima mundial, las emisiones de este tipo de combustible necesitaban ser caracterizadas, y eso es lo que Murphy et al. hicieron [12]. Recientemente, ellos realizaron unas medidas en las partículas emitidas por un barco container moderno (con un motor diésel de dos tiempos). Estos autores encontraron partículas de dos intervalos de tamaño: 5-8 y 30-100 nm. El intervalo 5-8 nm era el dominante con respecto a la concentración total de partículas. Mediante microscopía de transmisión electrónica (SEM), se mostró que esas partículas estaban compuestas de vanadio, níquel y azufre y que el otro intervalo también contenía estos elementos pero con una gran presencia de carbón orgánico.

Zheng et al. [13] intentaron sintetizar partículas de ceniza con un tamaño de 5-8 nm, con características físicas y químicas parecidas a las publicadas por Murphy et al. Para ello utilizaron el método de pirólisis de spray en llama [14]. Usaron fuelóleo pesado (HFO) como el precursor de partículas en fase líquida y aplicaron este método en un equipo de laboratorio con llama de hidrógeno y oxígeno. Determinaron que el tamaño y composición de las partículas generadas a escala de laboratorio eran comparables con el intervalo de nanopartículas (5-8 nm) emitidas por el barco estudiado por Murphy et al.

El vanadio, como muchos otros metales en el combustible, pasa a estado gaseoso por la combustión en los motores de compuestos organometálicos volátiles. La nucleación de estos compuestos metálicos volatilizados resulta en partículas nanométricas. Después, pueden crecer a partículas más grandes por coagulación y condensación. Sin embargo, debido a su concentración, y al corto tiempo de residencia en el sistema de combustión no continúan creciendo [15]. Un dibujo esquemático de la formación de partículas se muestra en la Figura 2.6:

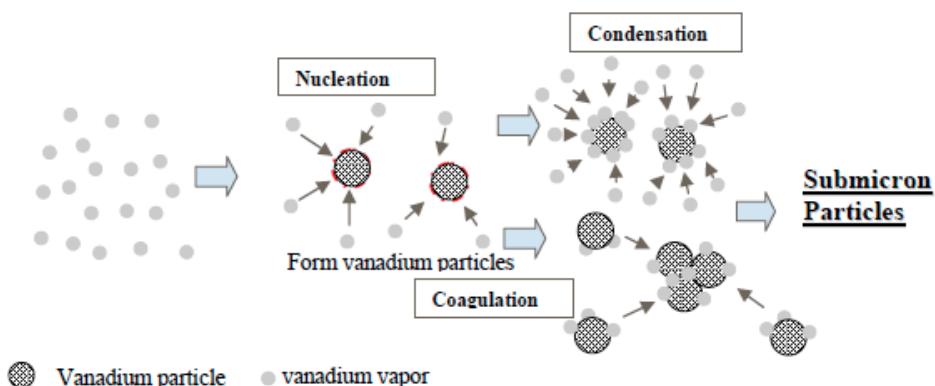


Figura 2.6: proceso de formación de partículas de vanadio en un sistema de combustión [16].

Otro estudio [17] caracterizó las partículas en un motor diésel de velocidad media que funcionaba con HFO (V: 400 ppm; Na: 50-60 ppm; S: 2,5 wt. %). Dividieron las partículas en dos grupos: pequeñas con un diámetro 40-100 nm, y agregados de partículas más grandes. Las pequeñas se formaron por la nucleación de los compuestos metálicos volatilizados (V, Ni y Na). Un examen detallado de la estructura de estas partículas reveló que las primeras partículas formadas, las cuales se veían como esféricas en el SEM, tenían una estructura interna que consistía en especies gaseosas metálicas que nuclearon y las siguientes capas estaban formadas por condensación de otros compuestos del combustible, alquitrán, hollín, etc. Las primeras partículas formadas se podían adherir entre ellas y coagular parcialmente para crear agregados de partículas.

Adicionalmente, estos autores [17] encontraron que no había suficiente oxígeno en las partículas para formar pentóxido de vanadio. Esto puede estar causado por diversos factores, como cortos períodos de residencia o partículas que contenían carbón y que bloqueaban sitios activos en la superficie. Sin embargo, la cantidad de ácido sulfúrico en las partículas era alto, aproximadamente 27%, lo cual parecía necesitar de la presencia y formación de pentóxido de vanadio para catalizar la reacción de SO_2 a SO_3 . Este hecho es interesante, y es lo que se está tratando de investigar en el presente trabajo. La composición elemental media en las partículas de los gases de escape del motor diésel de velocidad media se muestra en la Figura 2.7:

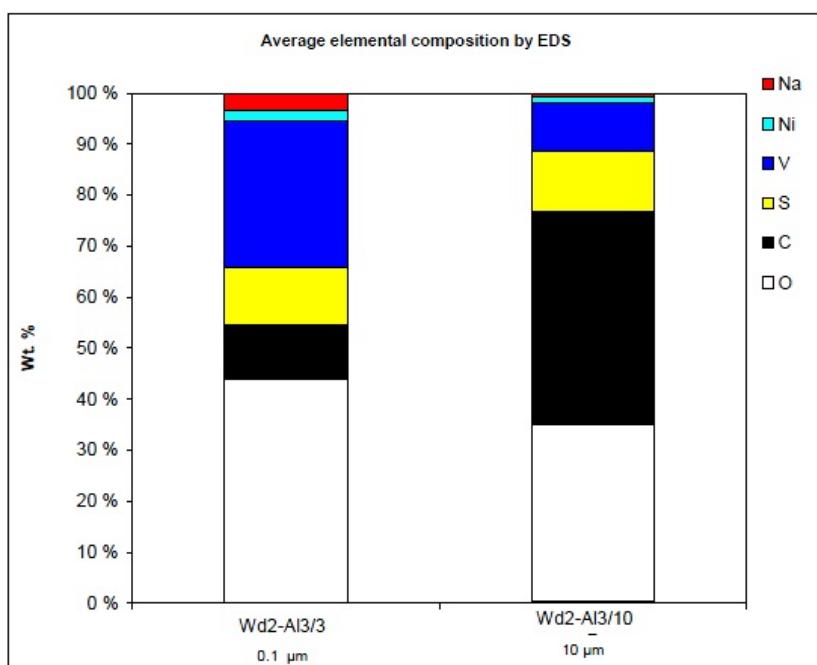


Figura 2.7: composición elemental de las partículas de los gases de escape, partículas pequeñas (izq) y grandes (derecha) [17].

SO_x

La formación de óxidos de azufre (SO_x) es un resultado directo del contenido en azufre del fuelóleo. Durante la combustión, el azufre que se encuentra en el combustible es rápidamente oxidado a SO₂ y un 3-5% de este puede oxidarse de nuevo a SO₃. Estas cantidades dependen en los motores de: el exceso de aire utilizado, presión, temperatura y contenido en azufre [6]. El contenido medio de azufre en HFO es de 2,5% (en masa), pero se puede tener hasta un 4,5 % en este tipo de combustibles [18]. Debido a problemas medio ambientales, existen límites para este tipo de emisiones, marcado por MARPOL (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships), los cuales especifican un límite global y local en el contenido de azufre en los fuelóleos marinos [19].

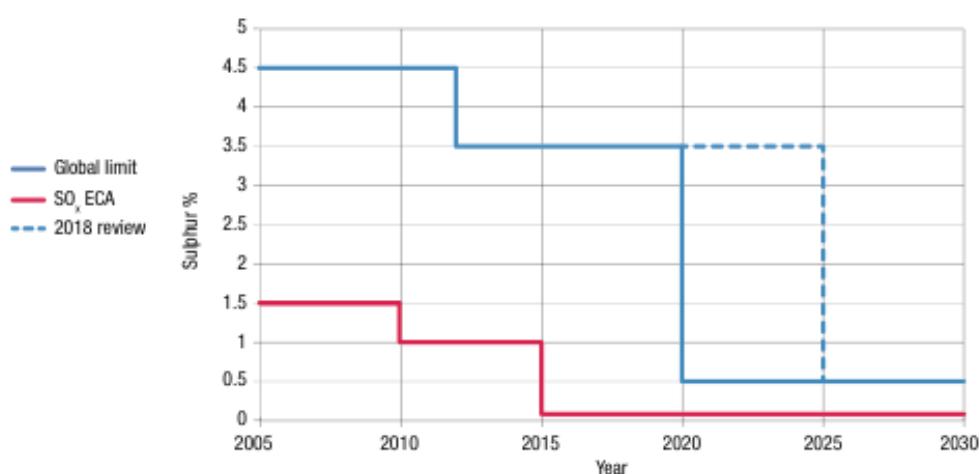


Figura 2.8: límites del contenido de azufre en los combustibles marinos a nivel local (ECA (emission control areas)) y global, según MARPOL [19].

Hoy en día no hay métodos económicamente viables, tanto en las refinerías como a bordo de los barcos, para separar el azufre de los combustibles marinos antes de su combustión. Esto significa que no se puede evitar que el azufre entre al motor y participe en el proceso de combustión. Aunque los límites para este tipo de emisiones pueden ser logrados con combustibles con menor contenido en azufre, la regulación también permite métodos alternativos que reduzcan las emisiones a un nivel equivalente, como tratamientos de depuración los gases de escape [20].

NO_x

Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) también están regulados por MARPOL. Las regulaciones Tier II entraron en vigencia el 1 de enero de 2011, y un claro desarrollo y objetivos en investigación se está llevando a cabo por parte de las compañías manufacturadoras de motores de barcos para cumplimentar con nuevas regulaciones más estrictas que están por venir, Tier III (válido desde el 1 de enero de 2016 en ECA áreas).

MAN Diesel & Turbo ofrece dos alternativas para cumplimentar con las regulaciones Tier III de NO_x que está por venir. El primero, EGR (*exhaust gas recirculation*), consiste en el uso de una estrategia de recirculación de los gases de escape, permitiendo así reducir la temperatura de combustión y, por tanto, reducir la formación de NO_x. El segundo método, SCR (*selective catalytic reduction*), es un proceso de pos-tratado en el que se usa la adición de un aditivo (amoníaco o urea normalmente) en un sistema catalítico para reducir los óxidos de nitrógeno [19].

2.1.3 Problemas operacionales

Hay algunos aspectos que han de tomarse en cuenta cuando se quiere hacer funcionar un motor de dos tiempos marino correctamente, por ejemplo: aceites lubricantes, los cuales contienen calcio, zinc y fósforo. Si estos se queman contribuyen a la formación de depósitos. O corrosión en caliente, la cual es un resultado de la adhesión a superficies calientes de componentes pegajosos de vanadio, sodio, zinc y níquel que condensan. El azufre contribuye a hacer estos depósitos más fluidos y conseguir que el oxígeno penetre mejor en el depósito fundido. Cuando estos compuestos se adhieren a la superficie metálica se comen la capa protectora de óxido, lo cual hace al material más vulnerable a la corrosión [6].

Pero los motores en los barcos de hoy en día, nuevos y viejos, han empezado a sufrir en mayor medida de corrosión fría. La corrosión fría está directamente relacionada con el ácido sulfúrico, el cual puede causar corrosión tanto por condensación, si las temperaturas en las paredes de la cámara de combustión bajan por debajo del punto de rocío [21] o por transporte directo de especies ácidas en fase gas a través del lubricante que cubre las paredes [22]. Estas especies ácidas pueden difundir a través del lubricante líquido y alcanzar la superficie metálica, llevando a la corrosión. También se ha propuesto que el SO₂ puede ser absorbido en la película de lubricante y llevar a corrosión por reacción de éste con agua en el interior de la película [23]. Esto puede ser evitado en gran medida a través de la neutralización del ácido sulfúrico con aditivos alcalinos en el lubricante.

Este problema ha incrementado recientemente debido a las regulaciones Tier II que intentaban reducir las emisiones NO_x, y a los requerimientos de EEDI (*Energy Efficiency Design Index* 2013) que se centran en el consumo de combustible. Para ello, los motores de dos tiempos han tenido que cambiar parámetros en el diseño del motor, algunos de ellos mostrados en la Figura 2.9:

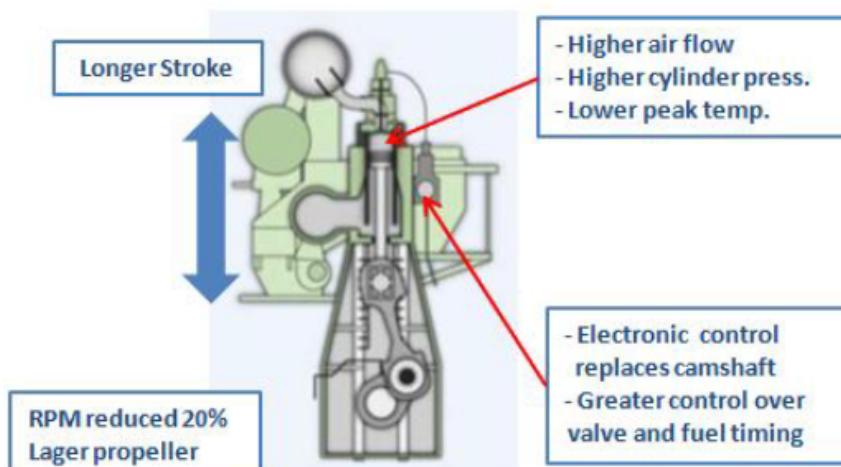


Figura 2.9: cambios en el diseño de un motor dos tiempos modelo Mk8.1 de MAN DIESEL [24].

Estos cambios han conseguido cumplir las regulaciones, pero el incremento en la presión del cilindro ha llevado a reducir el punto de rocío. Las temperaturas en las paredes del cilindro son menores que el punto rocío y provoca una mayor condensación de agua y ácido sulfúrico en las paredes, incrementando la corrosión fría. Especialmente cuando el barco opera a bajas cargas, este tipo de corrosión ocurre mucho más [24].

Además de esto, las condiciones en los mercados sólo han hecho incrementar el problema, particularmente para containers y buques grandes donde el “slowsteaming” se ha vuelto una norma. Cada motor nuevo tiene problemas para cumplir con las nuevas regulaciones, pero también aquellos que son viejos y operan con el método “slowsteaming” han sido obligados a modificarlos para hacer más eficientes de cara al combustible [25]. “Slowsteaming” es: la tendencia a hacer funcionar los motores a carga parcial o muy bajas, a menudo para cargas menores de las que el motor ha sido diseñado [26].

Mejorar el conocimiento en este tema será útil para evaluar la potencial corrosión en los motores en servicio, considerando la elección de lubricante y consumo de éste, pero también para la fase diseño de los motores.



Figura 2.10: resumen de la oxidación de azufre durante la combustión. [27]

2.2 Formación de SO_3 y H_2SO_4

2.2.1 Formación en fase gas de SO_3

Las investigaciones sobre la formación de SO_3 en motores diésel son escasas en comparación con las turbinas de gas, las cuales se han llevado mucha atención durante los años. Sin embargo, hay algunos artículos que indican una baja conversión para la oxidación de SO_2 con partículas de oxígeno a temperaturas por debajo de 1170 K [28-30], o alguna simulación donde se ha modelado la distribución de compuestos de azufre en un motor marino de dos tiempos [31]. Para este último caso se utilizó un mecanismo de reacción basado en un set de reacciones elaborado por Glarborg et al. [32], el cual es el resultado de un continuo trabajo con literatura, trabajo de laboratorio y predicciones teóricas [33-37]. Los resultados fueron que un 3-5% del azufre inyectado es oxidado a SO_3 , el cual se forma principalmente en el intervalo de temperaturas 2000-1300 K durante la expansión del cilindro. Debido a restricciones termodinámicas, el SO_3 está débilmente presente a altas temperaturas cerca de la llama. Sin embargo, el trióxido de azufre se ve favorecido conforme la temperatura se reduce durante la expansión. Básicamente todo el SO_3 se forma entre 2000 y 1300 K. Además, por debajo de 1650 K el SO_3 está bien descrito por el equilibrio químico. El mecanismo estudiado hace referencia a reacciones en la fase gas.

Si el agua está presente en el sistema, ésta puede reaccionar con el SO_3 y formar H_2SO_4 en una reacción reversible. Está gobernado por el equilibrio como se ve en la Figura 2.11. La reacción de disociación en la cual el H_2SO_4 se divide en H_2O y SO_3 , está favorecida a altas temperaturas. A bajas temperaturas, por debajo de 200 °C, todo el SO_3 está presente como H_2SO_4 . Alrededor de 500 °C, es casi todo SO_3 . El equilibrio también depende la concentración de agua a una temperatura determinada. Si la concentración de agua es alta más SO_3 estará presente como H_2SO_4 [18].

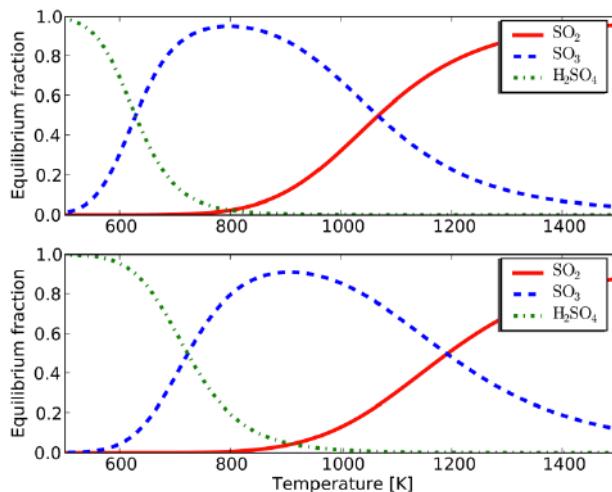
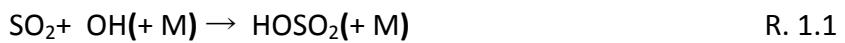


Figura 2.11: concentración de SO_2 , SO_3 y H_2SO_4 en función de la temperatura a presión de 10 bar (arriba) y 100 bar (abajo). Concentraciones iniciales, $X_{\text{O}_2}=0.15$, $X_{\text{H}_2\text{O}}=0.05$, $X_{\text{S}}=0.01$, [18].

En un estudio de la oxidación homogénea de SO₂ por Glarborg et al. [32] se hicieron experimentos en el intervalo de temperaturas 1200-1500 K. Los cálculos indicaron que el SO₃ se forma principalmente por la secuencia mostrada en las reacciones R.1. y R.1.2.



Mientras que la reacción directa entre dióxido de azufre y oxígeno es demasiado lenta para ser importante [32].



Por debajo de 1200 K el sistema de reacción se considera congelado, i.e. las cantidades de especies ya formadas permanecerán constantes, y las máximas conversiones de SO₂ son del 5% [21,22]. Bajo condiciones de humedad, la oxidación de SO₂ se intensifica, debido a que el vapor de agua proporciona radicales O/H que promocionan el proceso de oxidación [39].

2.2.2 Oxidación catalítica

El vanadio es uno de los principales componentes de las cenizas en los fuelóleos pesados, junto con: níquel, sodio, silicio y aluminio. Los valores típicos de cenizas en los combustibles residuales son 0,03-0,07% (m/m) [6], con límites vistos en la Tabla 2.1. El vanadio es el más abundante entre ellos y, como se ha dicho antes, un estudio donde se caracterizó las partículas en los gases de escape de un motor de velocidad media [17], encontró vanadio en grandes cantidades, junto con azufre, y principalmente en las partículas de menor tamaño (40—100 nm).

No hay información sobre la formación de SO₃ por vías catalíticas en el interior del motor. Pero hay publicaciones donde se menciona que se espera que el pentóxido de vanadio catalice la oxidación de SO₂ [6,17]. Esto es debido a la presencia de vanadio en un gran número de procesos industriales donde este elemento cataliza la reacción, siendo el más importante el proceso de producción de ácido sulfúrico, el cual utiliza un catalizador de vanadio soportado en sílice para la oxidación de SO₂ a SO₃. Aunque el catalizador no es sólo vanadio, se le añaden elementos alcalinos para reducir la temperatura de trabajo y conseguir mayor reactividad (K, Na, Cs) (normalmente en forma de sulfatos u óxidos) [40-43]. Bajo condiciones de reacción (400-600 °C), la fase activa del catalizador está como una fina capa de sales fundidas en la sílice. Durante el proceso de activación del catalizador, éste toma grandes cantidades de SO₃, formándose sulfatos alcalinos y piro sulfatos en fase líquida, y gracias a éstos las sales de vanadio fundirán antes. Se ha comprobado que la fase activa en el catalizador es una mezcla de sales fundidas [40,41]. Topsøe and Nielsen [44] estudiaron la influencia de K, Na, Rb y Cs y consideraron que el sodio era el peor activador para el catalizador, ya que tomaba menos SO₃ del que corresponde a los piro sulfatos normales, lo cual no es beneficioso para reducir el punto de fusión y la viscosidad de las sales fundidas que se forman. En la Figura 2.12 se muestra una representación de este tipo de catalizadores.

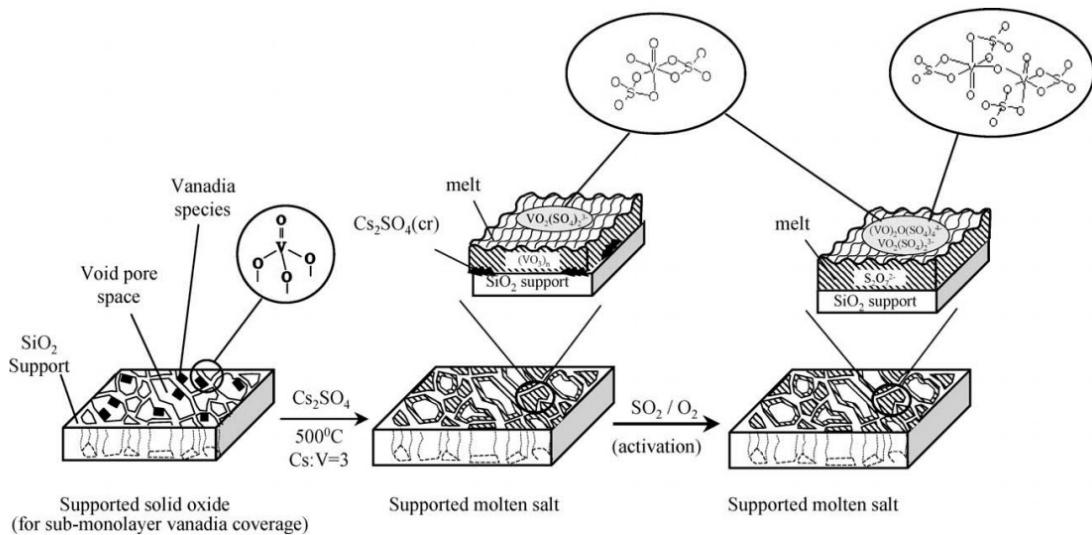


Figura 2.12: representación esquemática de la transformación del catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, en este caso se impregna con Cs_2SO_4 , se calcina (O_2 , 500°C) y se activa en una mezcla de SO_2/O_2 . El esquema muestra la estructura molecular de las especies más importantes [45].

En años recientes, los catalizadores de vanadio soportados han encontrado un amplio mercado: oxidación selectiva de o-xileno a anhídrido ftálico [46,47], oxidación de aromáticos alcalinos [48,49], reducción catalítica selectiva de NO_x con NH_3 [10] y controlar la oxidación de SO_2 a SO_3 durante SCR [50,51]. La química en su superficie está bien estudiada [52-54]. Sin embargo, este tipo de catalizadores pueden no estar totalmente relacionados con el tipo de partículas que van a ser usadas durante este proyecto, partículas no soportadas.

No hay estudios previos sobre la oxidación de SO_2 a SO_3 con partículas de vanadio sintetizadas con pirólisis de spray en llama. Pero la química de la superficie en los catalizadores de vanadio soportados podría ser útil. Dunn et al. [54,55] publicaron una expresión cinética:

$$r_{\text{SO}_2} = \frac{k[\text{SO}_2][\text{O}_2]^0}{[\text{SO}_3]} \text{ para la oxidación de dióxido de azufre sobre catalizadores de vanadio}$$

soportado en estado sólido ($\text{V}/\text{TiO}_2; \text{V}/\text{CeO}_2; \text{V}/\text{ZrO}_2; \text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3; \text{V}/\text{SiO}_2$). Usando una corriente de alimentación de 1000 ppm de SO_2 , 18% O_2 y el resto He. Los resultados se analizaron suponiendo flujo pistón. La energía de reacción aparente sobre este tipo de catalizadores era aproximadamente 21 Kcal/mol en un intervalo de temperatura 200-400 °C. También se ha mencionado en la bibliografía que la oxidación de SO_2 estaba inhibida por moléculas gaseosas que se absorbían rápidamente en los sitios activos (e.g., H_2O (hasta 300°C), NH_3) [55].

Dunn et al. también observaron que, cuando la ecuación cinética está escrita sin tener en cuenta el SO_3 , el orden de la reacción para SO_2 es la mitad (0,5), en un intervalo de concentraciones 45-2000 ppm. La deficiencia electrónica del átomo de azufre y, por tanto, la acidez del azufre en la estructura híbrida resonante para SO_3 (i.e., +2) es mayor que en el SO_2 (i.e., +1). Como resultado, el trióxido de azufre se absorbe preferencialmente y esto hay que tenerlo en cuenta. Existe competitividad por los sitios activos, aunque a partir de 400 °C la reacción es independiente de la concentración de SO_3 .

3. Metodología experimental

Para determinar experimentalmente la actividad catalítica del vanadio en la oxidación de SO₂ a SO₃ fue necesario disponer, en primer lugar, de las partículas catalíticas objeto del estudio, un material sólido que emule en la medida de lo posible las partículas que se forman en un motor marino. Después, un reactor donde introducirlas para poder estudiar su contribución a la conversión de SO₂, así como elegir las condiciones experimentales necesarias para llevar a cabo un estudio cinético. Para producir las partículas catalíticas, se eligió un nuevo método de síntesis de catalizadores, pirólisis de spray en llama, que permite obtener nanopartículas parecidas a las formadas durante la combustión en el motor. Se eligió usar un reactor de cuarzo de lecho fijo, el cual opera como flujo pistón, y que se ha demostrado como inerte en la reacción de estudio y que permite lograr condiciones isotermas [39]. La concentración de SO₂ a la salida del reactor se determina con un analizador UV. Ambos sistemas experimentales se describen a continuación.

3.1 Pirólisis de spray en llama

El método de pirólisis de spray en llama es una nueva técnica para la preparación de nanopartículas en un solo paso [56,57]. Normalmente, se disuelven compuestos organometálicos en un disolvente orgánico y la solución resultante se inyecta en spray mediante un flujo de oxígeno a gran velocidad. Estas gotas micrométricas entran entonces en contacto con una pequeña llama premezclada de oxígeno y metano (Figura 3.1) [58]. El disolvente y los compuestos metálicos se evaporan rápidamente y entran en combustión para formar vapores de óxidos metálicos, los cuales dan lugar a la nucleación y formación posterior de agregados cuando llegan a zonas de menor temperatura en la llama. Los agregados formados crecen por coalescencia y coagulan para formar agregados y aglomerados con alta porosidad [56,59]. La mayor parte de la entalpía de combustión en este método viene del disolvente [60]. Es importante que, la entalpía de combustión sea lo suficientemente alta y la llama lo suficientemente caliente para tener una rápida vaporización de las gotas de la disolución inicial, de esta forma, la nucleación y crecimiento de las partículas ocurre desde la fase gas; formándose partículas micrométricas huecas. [56,60]

En el presente trabajo, se ha utilizado un equipo para la síntesis de las partículas catalíticas disponible en el grupo CHEC (*Combustion Harmful Emission Control*) de la DTU (Universidad Técnica de Dinamarca), cuyo esquema se muestra en la Figura 3.1 y el quipo real con sus respectivas partes en la Figura 3.2:

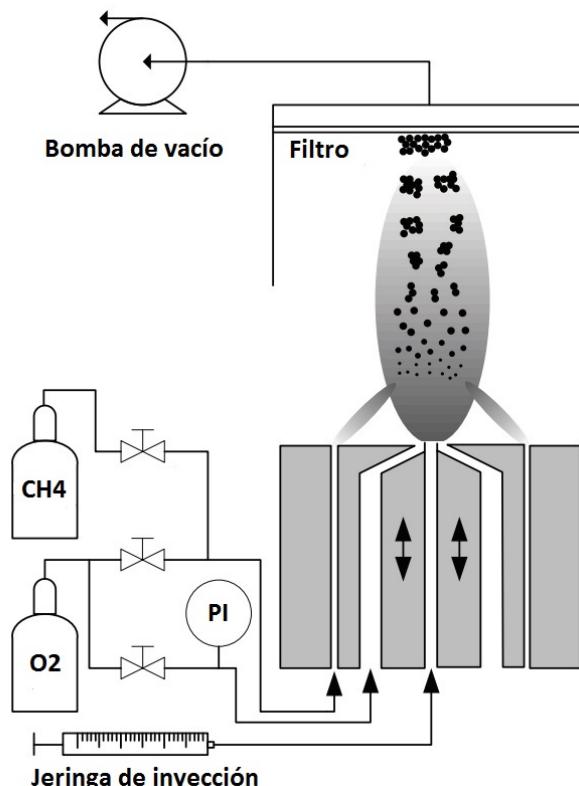


Figura 3.1: esquema del pirozilador de spray en llama de la DTU. La solución con el precursor se inyecta con una jeringa automática en el capilar central y se dispersa con oxígeno a alta velocidad. El capilar se encuentra en una cápsula que puede ser movida arriba y abajo para ajustar la pérdida de presión (PI). Las gotas de precursor se exponen a la llama de metano y oxígeno y las partículas formadas se recolectan en un filtro sobre la llama con la ayuda de una bomba de vacío. Todos los flujos de gases se controlan con controladores de flujo másico. La formación de agregados, crecimiento de partículas y aglomeración de éstas se muestra esquemáticamente.

El capilar tiene un diámetro interno de 0,413 mm (Hamilton Gauge 22), y está localizado en el interior de una cápsula que se puede mover arriba y abajo para ajustar la pérdida de presión del gas de dispersión en el inyector, normalmente entre 1,5 y 3 bar. Si la pérdida de presión es menor a 1,5 bar, se forman gotas más grandes en el spray, mientras que si ésta aumenta el tamaño de gota alcanza un mínimo de 5 μm [58].

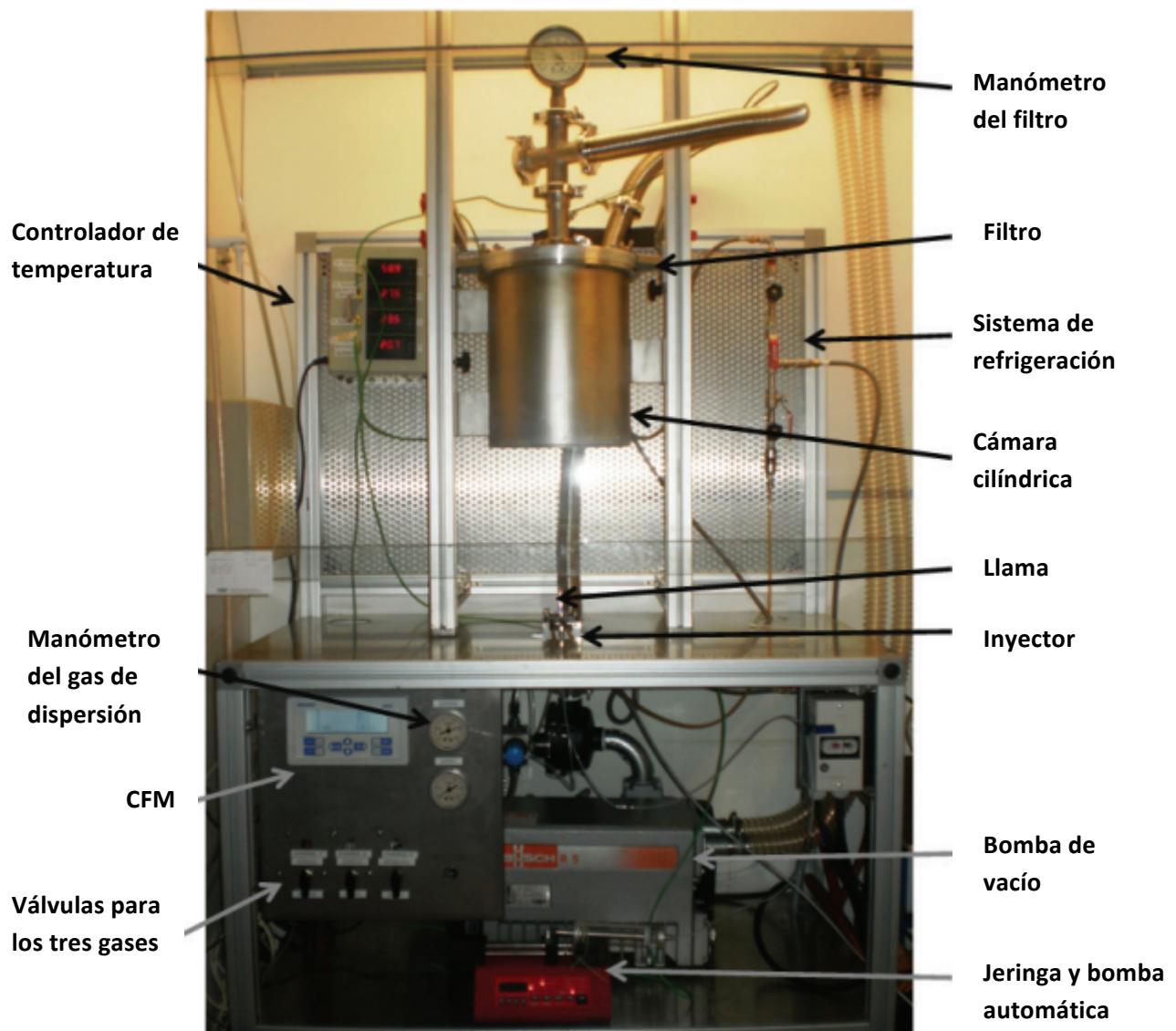


Figura 3.2: equipo real para la pirólisis de spray en llama del departamento CHEC de DTU.

La disolución con los precursores organometálicos se introduce en una jeringa de 100 mL (Hamilton), ésta se encuentra en una bomba que mueve el émbolo de la jeringa automáticamente, está calibrado para el diámetro interno de la jeringa y puede proporcionar caudales entre 0,1 y 10 mL/min, aunque normalmente se usa entre 3 y 7 mL/min (3 en nuestro caso). Generalmente, caudales altos dan lugar a unas primeras partículas más grandes debido a una llama más larga y mayor tiempo de residencia en ésta expuestas a altas temperaturas [61,62-64]. Los flujos de gas para el gas de dispersión y la llama están controlados con controladores de flujo másico (Brooks) permitiendo hasta 10 LN/min para el oxígeno de dispersión y 5 LN/min para los gases de la llama, aunque normalmente se usa entre 3 y 7 LN/min para el gas de dispersión (5 en nuestro caso). Generalmente, cuanto más alto es el caudal del gas de dispersión, más pequeñas son las primeras partículas formadas, debido a una llama más pequeña y al menor tiempo en ésta [61-63]. Podemos ver la disposición de los anillos por donde salen los gases en el inyector en la Figura 3.3:

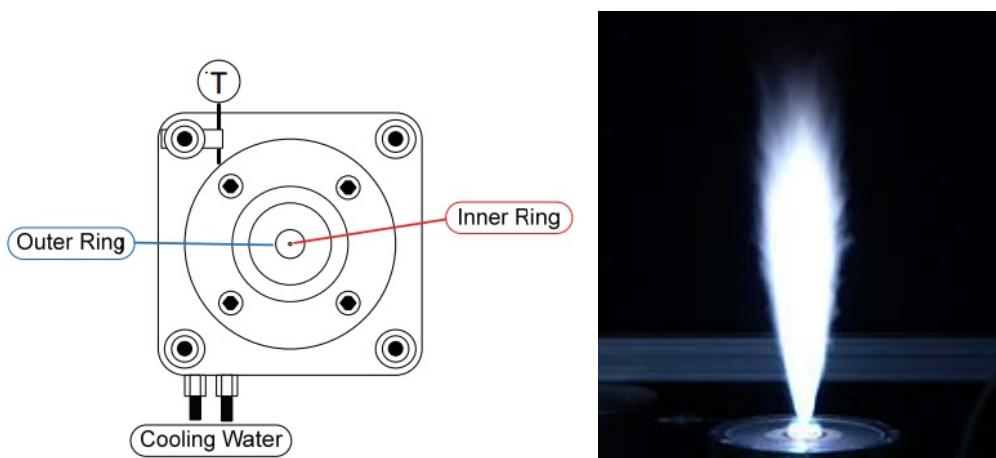


Figura 3.3: vista en alzado del inyector (izq). El anillo interno es el capilar y el azul es el del gas de dispersión. A la derecha una foto de una disolución de vanadio en combustión.

Se operó con 3 LN/min de oxígeno y 1LN/min de metano para crear la llama, lo cual es un 50% de exceso de oxígeno en el equipo para una llama estable y rápida combustión [65]. Sobre la llama, se utilizaron filtros de 240 mm (Whatman GF6) para recoger las partículas formadas. El inyector y el lugar donde se encuentra el filtro están refrigerados con agua, y al mismo tiempo, existen unos termopares que controlan la temperatura justo encima del filtro y cerca del inyector. La temperatura en el filtro depende de lo lejos que esté de la llama (lo cual puede modificarse), del caudal de la disolución y la entalpía de combustión de ésta. Se intenta evitar temperaturas superiores a 150 °C en el filtro.

El flujo de gas a través del filtro se consigue gracias a una bomba de vacío (Bush R5 0063) capaz de succionar hasta 63 m³/h a presión atmosférica, lo cual decrece conforme la pérdida de presión aumenta en el filtro, debido a la torta que se crea con las partículas. Un manómetro monitoriza la pérdida de presión, la cual se encuentra normalmente entre 450 y 700 mbar al final de la síntesis.

Normalmente, en cada proceso de síntesis, se usaban 50 mL de disolución con una concentración alrededor de 0,125 mol/L, durante 15 minutos, y se conseguía finalmente entre 200 y 400 mg de material. Se preparaban 200 mL de disolución para cada catalizador, lo que resulta en 4 procesos de síntesis cada uno de ellos usando un filtro. El material sólido se conseguía rascando cuidadosamente con una espátula el filtro y posteriormente tamizando con un tamiz de 600 µm, de esta forma se eliminaban grandes trozos de filtro que pudieran haber sido arrancados durante el proceso de rascado. Sin embargo, inevitablemente en el producto final se encuentran pequeñas cantidades del propio filtro que podrían afectar medidas como el área específica del catalizador y la actividad catalítica, aunque se espera y asume que el material del filtro sea catalíticamente inactivo [65].

Los precursores se disolvieron en metanol, como describe Parvulescu et al. [45]. El precursor de vanadio utilizado se disuelve bien en metanol. Previamente se intentó con n-decano para simular una disolución más similar a la composición química de un combustible (mayor número de carbonos) pero el precursor metálico de vanadio no se disolvía debido a la polaridad de éste y la no polaridad del n-decano. También se intentó disolver el precursor previamente en ácido 2-etilhexanóico, ya que tiene algo más polaridad, y poder posteriormente disolverlo en n-decano, aunque finalmente se observaron dos fases. Los precursores elegidos fueron:

- Acetilacetonato de vanadio (III), 97% (Sigma-Aldrich)
- 2 etil-hexanoato de sodio (Sigma-Aldrich)

Resumiendo, las razones por las que se eligieron este método de síntesis de partículas de vanadio fueron:

- Se sintetizan partículas de un modo similar a la formación de éstas en los motores.
- Síntesis de nanopartículas en un solo paso.

3.2 Sistema de reacción

El estudio de la cinética de la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 se ha realizado mediante el estudio de la actividad de las partículas en un reactor, en nuestro caso, un reactor de lecho fijo. Pasando a través del lecho un flujo conocido de SO_2 y midiendo la concentración a la salida seremos capaces de conocer la conversión de dióxido de azufre, y evaluar la actividad catalítica del vanadio usando un modelo cinético. Para ello, se usó un sistema experimental como el que se describe en la Figura 3.4, el cual se encontraba en el laboratorio 137 del departamento CHEC (*Combustion Harmful Emission Control*) de la DTU (Universidad Técnica de Dinamarca).

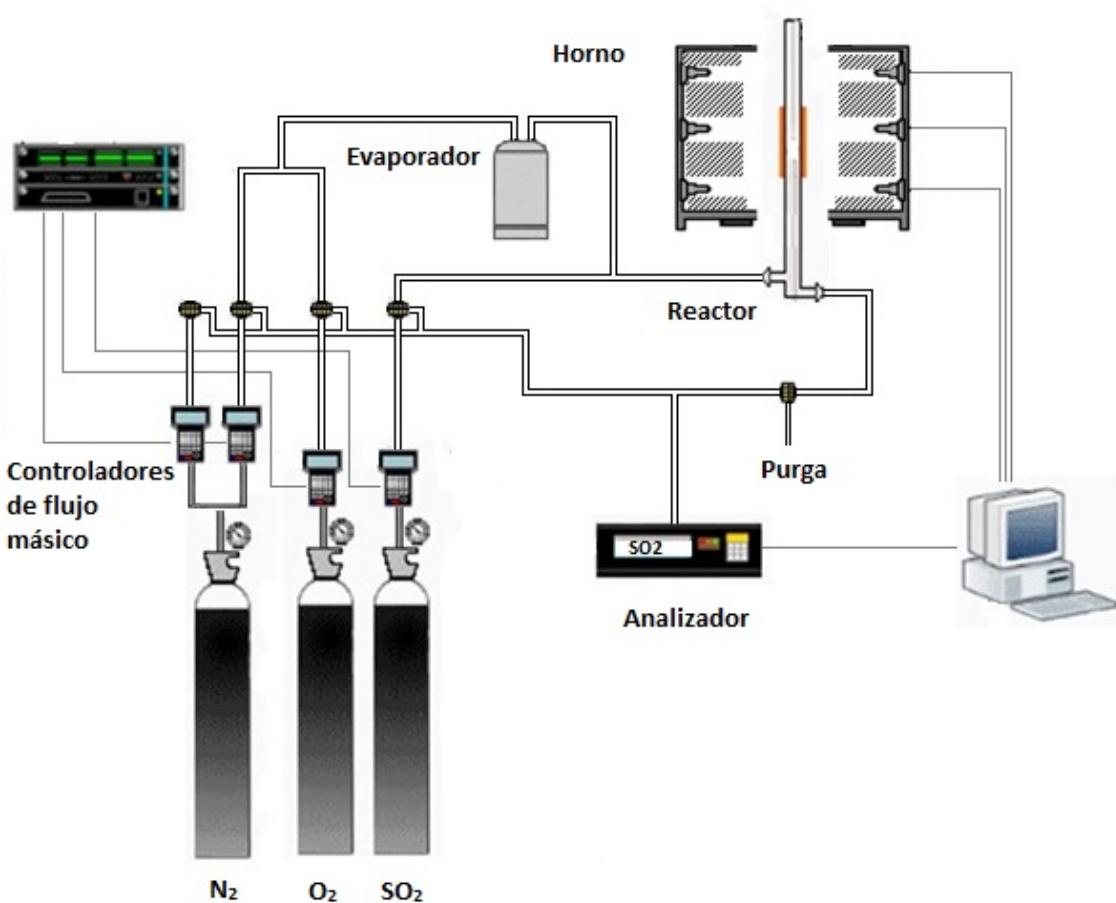


Figura 3.4: dibujo esquemático del sistema experimental para el estudio de la oxidación de SO_2 a SO_3 con catalizadores de vanadio.

A continuación se describen los componentes del sistema y el por qué fueron elegidos:

Gases y vapor de agua

Los reactivos elegidos fueron:

- Dióxido de azufre (SO_2): el reactivo que quiere ser estudiado.
- Oxígeno (O_2): principal responsable de la oxidación y regeneración del catalizador.
- Nitrógeno (N_2): inerte, presente en la combustión del motor y portador en los experimentos.
- Agua (H_2O): presente en la cámara de combustión y responsable de proporcionar radicales activos en la oxidación de SO_2 .

Todos los gases vienen de botellas presurizadas. El nitrógeno y el oxígeno son compuestos puros, pero el SO_2 se encuentra diluido en nitrógeno en la botella. El agua introducida en el sistema se consiguió saturando un flujo de nitrógeno y oxígeno a través de un borboteador a temperatura ambiente, como se ve en la Figura 3.5. Se evitó que el flujo de SO_2 pasara por el borboteador para evitar pérdidas de reactivo antes de llegar al reactor.

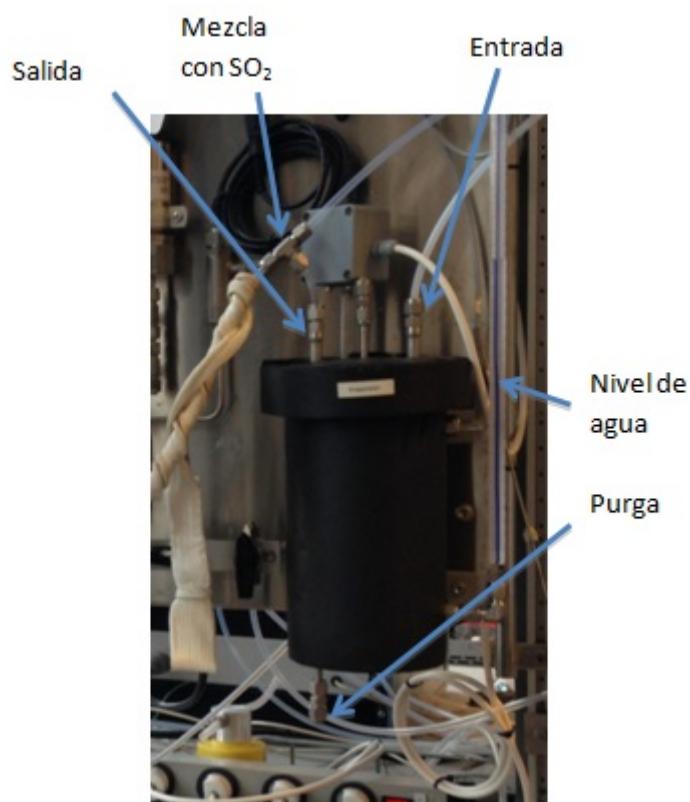


Figura 3.5: versión real del borboteador usado en los experimentos con sus partes esenciales.

Reactor

Se utilizó un reactor de cuarzo de lecho fijo (Figura 3.6 (1)), el cual se unía con otra pieza de cuarzo donde los gases entraban y salían (Figura 3.6 (2)), y finalmente introducido en una cápsula de cuarzo (Figura 3.6 (3)). Todo este sistema (Figura 3.6 (dcha.)) fue introducido en un horno donde los gases eran precalentados antes de pasar a través del lecho catalítico. El diagrama en la Figura 3.7 enseña cual era el camino seguido por los gases en el interior del reactor. Y un típico lecho de catalizador en la Figura 3.8 tras uno de los experimentos.

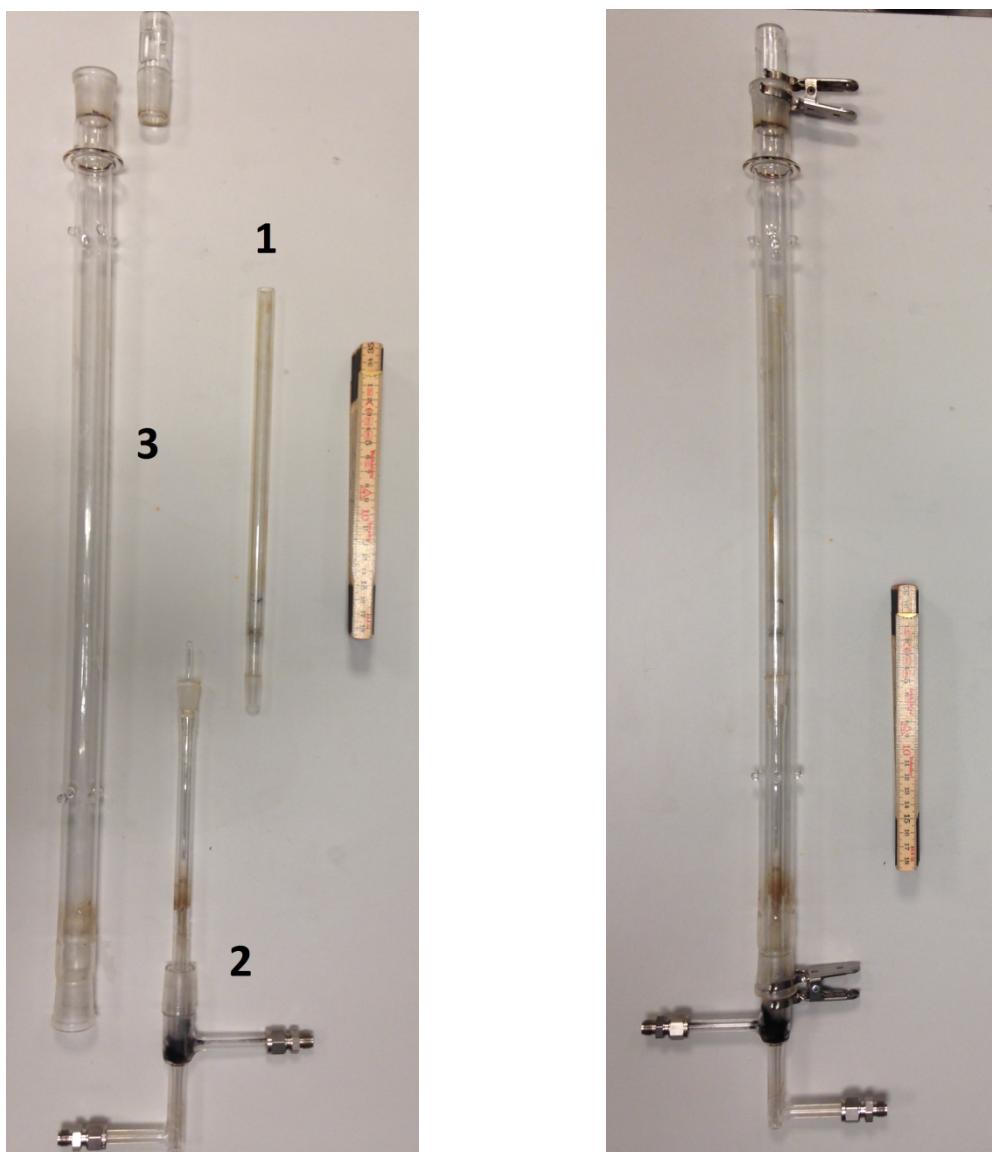


Figura 3.6: el reactor de lecho fijo (1) se une con la parte de entrada y salida de gases (2) e introducido en una cápsula (3). El sistema entero está montado a la derecha. La regla tiene una longitud de 20cm.

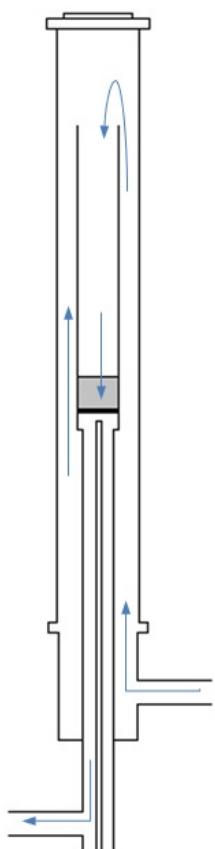


Figura 3.7: dibujo esquemático del camino seguido por los gases en el reactor.

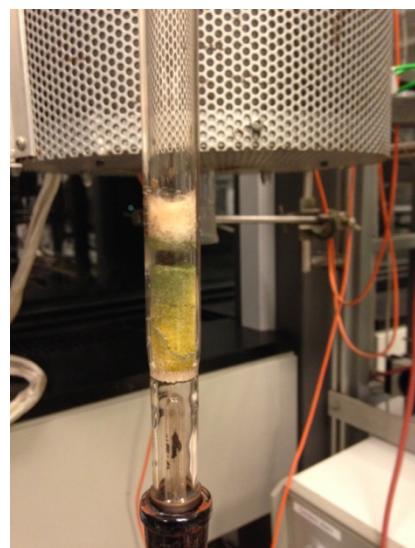


Figura 3.8: lecho catalítico tras un experimento. La parte superior del lecho se cubría con un poco de fibra de vidrio para permitir una buena dispersión del gas. El hueco entre ésta y el lecho es debido a que los gases empacan el lecho durante el experimento.

Horno

El reactor se introdujo en un horno de tres zonas de calentamiento donde la temperatura de cada zona se controlaba individualmente con un ordenador, con objeto de asegurar condiciones isotermas. El objetivo era estudiar la reacción de oxidación a diferentes temperaturas. La oxidación de SO₂ es exotérmica, pero debido a las bajas concentraciones del reactante se considera el calor desprendido insignificante, manteniendo así las condiciones isotermas. En cada una de las partes del horno se encontraba un termopar de control, así como otro más justo debajo del lecho, que se introducía desde la parte inferior del reactor como se ha visto en la Figura 3.7, para determinar la temperatura de reacción. No se pudo llevar a cabo un perfil de temperaturas en el interior del reactor, debido a su diseño. La parte superior del horno estaba aislada del exterior con lana de vidrio. En la Figura 3.9 se muestra el equipo real utilizado:

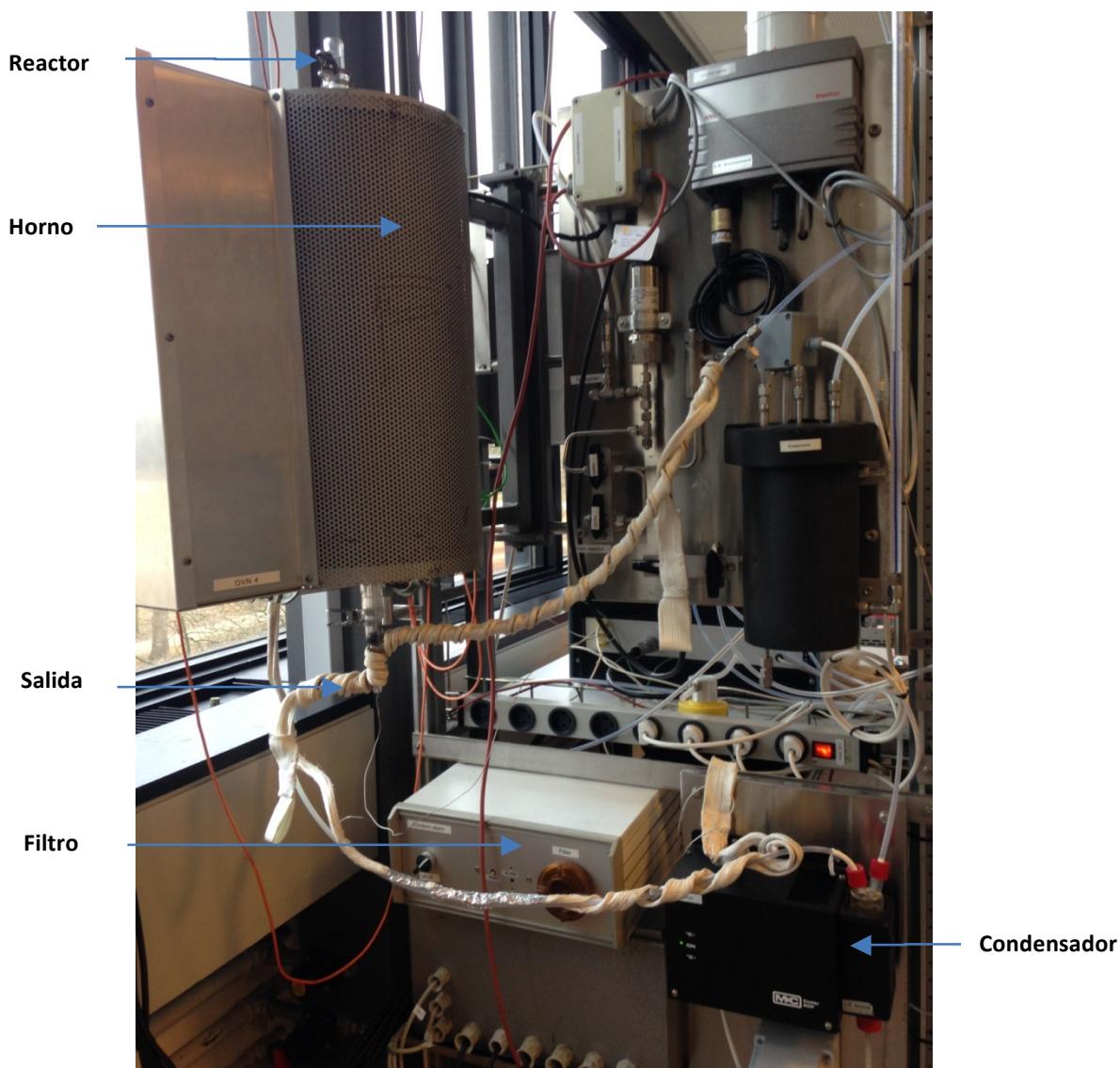


Figura 3.9: fotografía de algunas de las partes del sistema real. A la salida del reactor los gases pasan a través de un condensador y un filtro antes de entrar en el analizador de SO₂. Los conductos de entrada y salida del reactor se calentaban con resistencias eléctricas para evitar condensación de agua.

Analizador

El analizador para medir la concentración de SO₂ a la salida fue un analizador UV NGA2000 MLT4 (Rosemount Analytical). Se recomendaba un flujo de gas de 1 L/min en el analizador. El flujo elegido para el reactor era cinco veces más bajo, como se verá más tarde, por lo que se decidió diluir los gases de salida del reactor con nitrógeno. De este modo, la línea de nitrógeno que venía de la botella a presión fue dividida en dos, cada una conectada a un controlador de flujo másico. Uno fue utilizado para alimentar al reactor y el otro para diluir los gases de salida y conseguir el caudal necesario en el analizador, tal y como se puede apreciar en el diagrama de la Figura 3.4. El procedimiento seguido para la realización de los experimentos se encuentra explicado en el Apéndice A.

3.3 Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales se eligieron de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, el tiempo disponible para la realización del proyecto y la experiencia previa en el grupo en este tema y similares equipos.

En primer lugar, se decidió que los experimentos se llevarían a cabo con diferentes composiciones de catalizador, con un mismo peso, caudales constantes y variando la temperatura en los diferentes experimentos para obtener datos de la conversión de SO₂. Se comprobó mediante experimentos previos si el tiempo de residencia podía tener importancia y se vio que no era relevante en el intervalo de temperaturas que se iba a estudiar. Con los resultados obtenidos y utilizando un modelo cinético, éstos se relacionan con los parámetros cinéticos que ajustan mejor los datos experimentales en una regresión no lineal, como se verá más tarde.

Composición del catalizador

Como se ha visto en la introducción, los catalizadores basados en vanadio son más activos cuando se le añaden metales alcalinos como promotores: potasio, sodio o cesio. Por esta razón, se decidió estudiar si alguno de estos elementos tenía presencia en los motores marinos.

Sólo el sodio fue encontrado en concentraciones importantes en el fuelóleo pesado, en comparación con vanadio [1]. Se tomó la composición de las partículas en los gases de escape de un buque de velocidad media que funcionaba con fuelóleo pesado, y se encontró un ratio V/Na (masa) de 7,9/1 de acuerdo con la Figura 2.7.

En los primeros experimentos realizados con esta composición y 100% vanadio se encontró una mayor reactividad del catalizador con sodio. Por esta razón, se prepararon más composiciones V/Na. De acuerdo con el diagrama de compuestos vanadio-sodio y sus temperaturas de fusión (Figura 3.10), se eligió preparar una relación V/Na en peso mayor y otra menor (4 y 15).

Se espera que otros elementos como el níquel sean catalíticamente activos como el vanadio, no obstante, con menos presencia en el combustible y el tiempo limitado de los experimentos se decidió estudiarlo en futuros trabajos.

Resumiendo, se eligieron tres composiciones de catalizador V/Na (masa): 4:1, 7,9:1 y 15:1, además de un catalizador con sólo vanadio. En la preparación de la disolución con los compuestos organometálicos se decidió mantener constante la cantidad de vanadio y cambiar la del sodio de acuerdo a el ratio V/Na. En el apéndice A se encuentra descrito con más detalle.

Las partículas catalíticas se mezclaron con la misma cantidad de sílice, con un tamaño de partícula entre 150-200 µm, con el objetivo de: conseguir una buena dispersión del calor en el lecho, un lugar donde las partículas catalíticas en caso de fundir pueden esparcirse (puntos de fusión alrededor de 550-700 °C), evitar un gran pérdida de carga debido al reducido tamaño de las partículas de vanadio y conseguir que las partículas reactivas en el lecho puedan ser consideradas como partículas aisladas.

La cantidad de catalizador en el reactor se decidió de acuerdo a experimentos parecidos en la revisión bibliográfica [55], en el rango de 0,1-1 gramos. Se eligió 0,25 gramos de partículas catalíticas y 0,25 gramos de sílice.

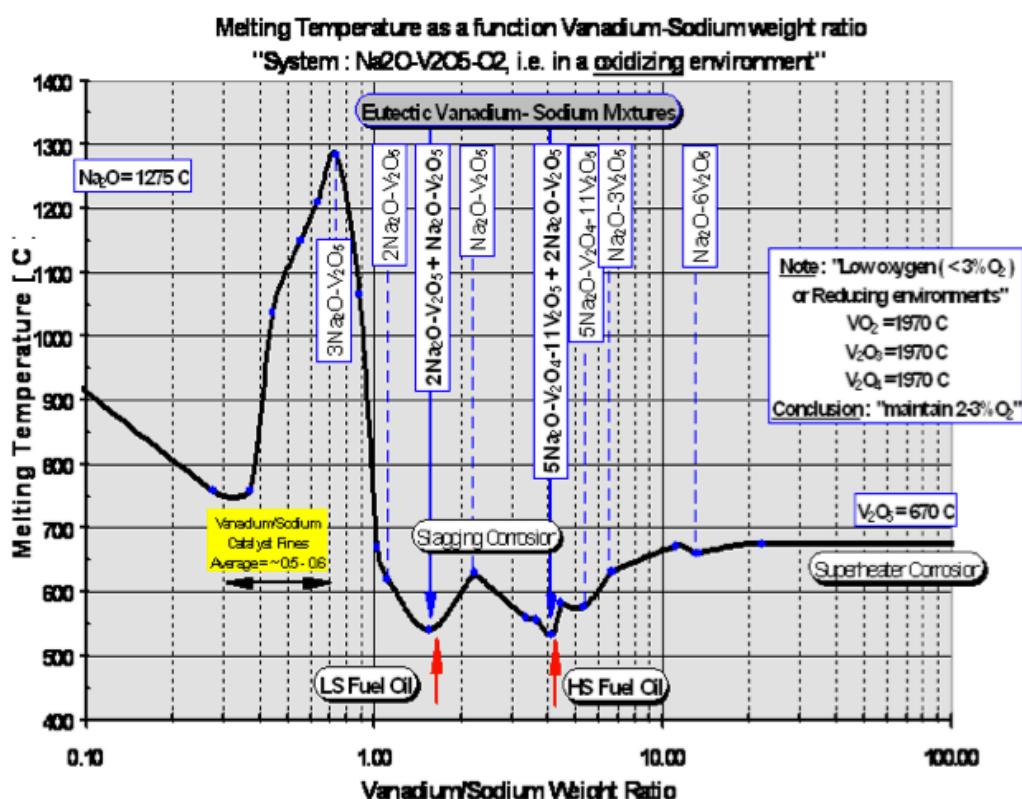


Figura 3.10: mezclas vanadio-sodio y sus respectivos puntos de fusión en función del ratio en peso.

Agua

La cantidad de agua a introducir en el reactor se obtuvo con el modelo de Amagat, ecuaciones 3.1-3.4. Depende de las condiciones ambientales en el borboteador presente en el laboratorio (se tomaron 25 °C y 1 bar).

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{total}} = y_v \quad (Ec. 3.1)$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{N_2} + Q_{O_2}} = y_v \quad (Ec. 3.2)$$

$$Q_{H_2O}(1 - y_v) = Q_{N_2+O_2} \cdot y_v \quad (Ec. 3.3)$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2+O_2}}{\frac{(1-y_v)}{y_v}} = \frac{Q_{N_2+O_2}}{\frac{P_{rs}}{P_v} - 1} \quad (Ec. 3.4)$$

Siendo:

Q_{H_2O} : Caudal de agua introducido (mL/min)

$Q_{N_2+O_2}$: Caudal de nitrógeno que entra en el borboteador (mL/min)

P_{sr} : Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor (mbar)

P_v : Presión de vapor de agua a la temperatura del borboteador (mbar)

y_v : Fracción molar de vapor de agua

La fracción molar de vapor de agua se calcula con la ecuación de Antoine (Ec. 3.5)

$$\ln(P_v(\text{mmHg})) = A - \frac{B}{T_{borboteador}(K) + C} \quad (Ec. 3.5)$$

Siendo:

A = 18,3036

B = 3816,44

C = -46,13

Alimentación de gases

De acuerdo con la literatura, los caudales introducidos en experimentos similares están alrededor de 150 mL/min [55]. Finalmente, se utilizó un caudal de 157,39 mL/min standar, lo que equivale a 144 mL/min. Todos los caudales en estos experimentos se expresan en condiciones standar debido a la calibración de los controladores de flujo masico (Apéndice B), ésto es caudales a 25°C y 1 atm.

El caudal de oxígeno se fijó en un 15% del total introducido en el reactor. De acuerdo con los gases de escape de la Figura 2.5. Con este valor, el oxígeno estará en exceso con el SO₂. Se ha mencionado en bibliografía la independencia con el oxígeno en la oxidación de SO₂ y catalizadores similares de vanadio en cantidades alrededor de 1000 ppm y por encima de un 2% de O₂ [57].

El nitrógeno fue usado para cerrar el balance con el caudal total que se quería en el reactor.

Se decidió usar una concentración de 1000 ppm de SO₂, cantidad equivalente a un 3,5% de S en el fuel. Pero dado que los controladores de flujo masico tenían limitaciones para bajos caudales, finalmente se introdujo una concentración algo más elevada 1376 ppm. El caudal de SO₂ requerido se esperaba calcularlo con el porcentaje de dióxido de azufre en la botella (1,5% ± 2%) y la cantidad de ppm que se querían. No obstante, se realizó un test para comprobar si la concentración en la etiqueta de la botella era cierta, ya que decía el certificado expiraba en 2012. Se encontró que la concentración había cambiado. Mandando al analizador un caudal total de 1007,39 mL/min, de los cuales 26,31 mL/min desde la botella de SO₂, se obtuvieron 215 ppm. Lo que resulta en 0,82% de SO₂ en la botella comparado con el 1,5% inicial. Por esta razón, para realizar correctamente los experimentos, se decidió introducir al reactor un caudal de SO₂ cualquiera y ajustarlo con la cantidad de ppm indicadas por el analizador, haciendo los siguientes cálculos:

$$1000 \text{ ppm} = 0,1\% \text{ gas}$$

$$\text{ppm (analizador)} * \frac{\text{caudal en analizador}}{\text{caudal en reactor}} = \text{ppm (en reactor)}$$

En un principio se querían unos caudales en el reactor alrededor de: 150 mL/min, y 1000 mL/min en el analizador. Finalmente, los caudales usados durante los experimentos fueron muy similares y se pueden ver en la Figura 3.13.

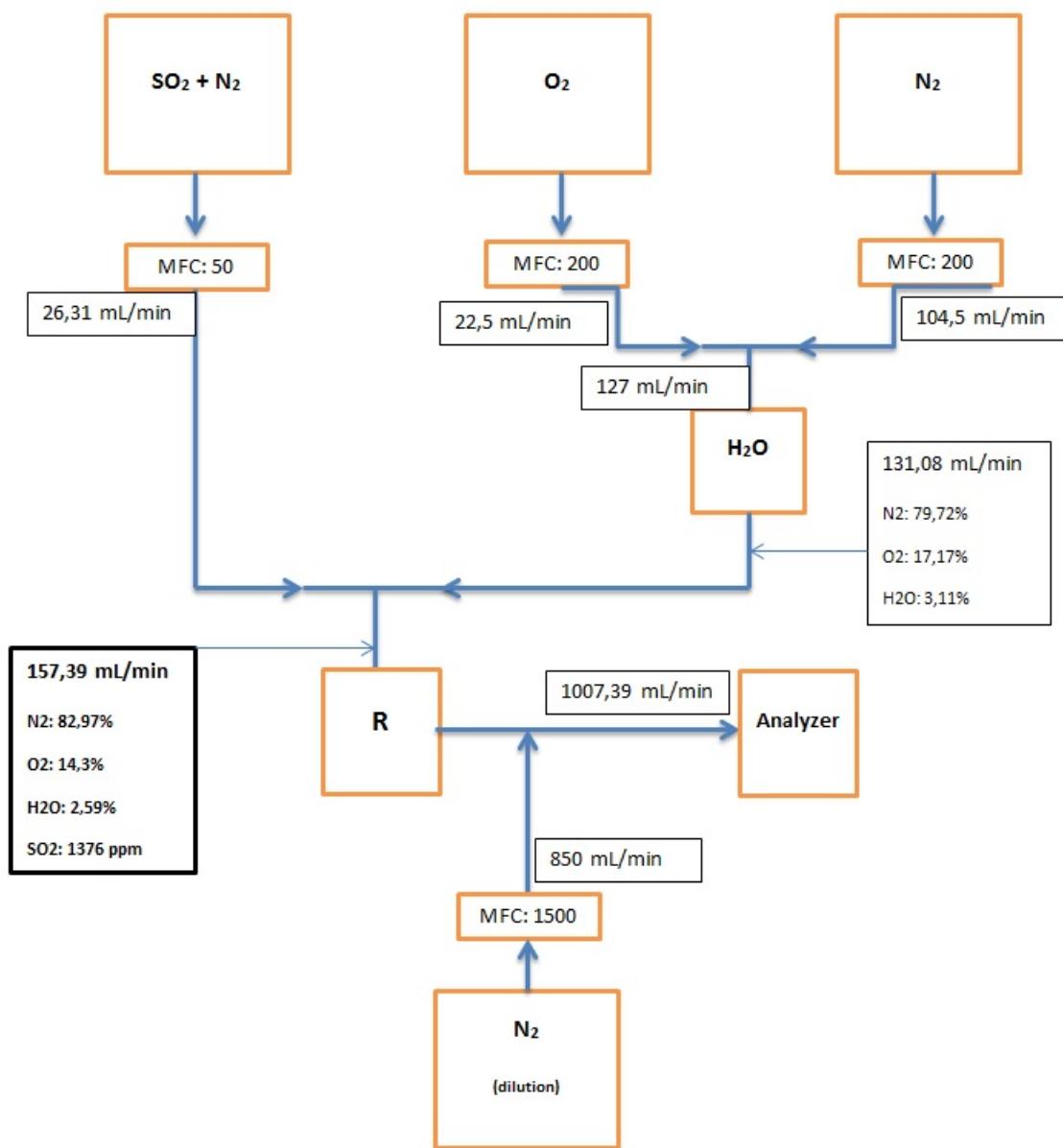


Figura 3.11: diagrama esquemático de los caudales en las diferentes partes del sistema. Todos los caudales se encuentran en condiciones estándar como se ha dicho previamente. La cantidad de agua fue calculada a 25 °C y 1 bar.

Intervalo de temperaturas de estudio

En los primeros test con el reactor se observó la importante influencia en la reactividad de las partículas catalíticas por la temperatura. Éstas no tenían una gran actividad a temperaturas por debajo de los 300 °C y por encima de los 600-650 °C la concentración de SO₂ llegaba al equilibrio. De este modo, se decidió llevar a cabo los experimentos entre 300 y 650 °C, cambiando la temperatura cada 50 °C para tomar medidas de la concentración de dióxido de azufre.

Resumen de los experimentos

El procedimiento seguido en los experimentos está explicado en el apéndice A. Brevemente, la concentración de SO₂ sin catalizador se mide al principio de los experimentos a diferentes temperaturas, después, el catalizador se introduce y la concentración de SO₂ se toma cuando la señal del analizador se estabiliza. En la tabla 3.1 se muestra un resumen de las condiciones experimentales elegidas.

Tabla 3.1: resumen de las diferentes condiciones experimentales durante los experimentos.

Peso de catalizador (gramos)	0,25 catalizador + 0,25 sílice
Composición cat. (V/Na (masa))	4/1; 7,9/1; 15/1; 100% V
Caudal reactor (mL/min)	157,4 (14,3% O ₂ ; 1376 ppm SO ₂ ; 2,59% H ₂ O; resto N ₂)
Temperaturas (°C)	300-650

4. Resultados y modelo cinético

4.1 Resultados experimentales

Influencia de la temperatura

Las concentraciones de SO₂ a la salida del reactor se tomaron durante los experimentos a diferentes temperaturas. Se relacionaron con la cantidad de SO₂ sin catalizador, es decir, la concentración inicial, y calculadas las conversiones como:

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{(SO_2 \text{ sin cat.} - SO_2 \text{ cat.})}{SO_2 \text{ sin cat.}} \cdot 100$$

Los resultados de conversión de SO₂ obtenidos para los distintos catalizadores se muestran en una misma gráfica como función de la temperatura, Figura 4.1, junto con la conversión de equilibrio de SO₂ a SO₃ a presión atmosférica:

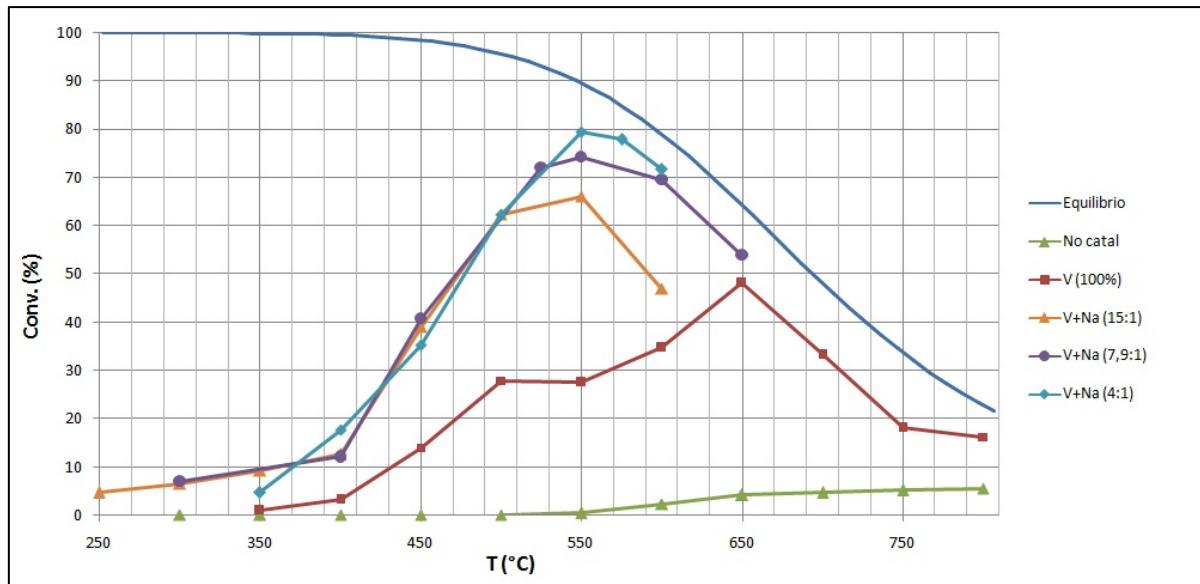


Figura 4.1: efecto de la temperatura en la oxidación de SO₂ sobre catalizadores de V+Na con diferentes ratios, sin catalizador y con 100% vanadio. Caudal en el reactor de 157,39 mL/min: 14,3% O₂, 2,6% H₂O, 1376 ppm SO₂ y el resto N₂.

De los resultados mostrados en la Figura 4.1, se puede observar :

- Los catalizadores dopados con sodio presentan una conversión mayor comparado con las partículas de solamente vanadio.
- Cuanto mayor es la presencia de sodio en el catalizador mayor es su conversión a altas temperaturas.
- El experimento sin catalizador sólo muestra una reactividad relevante por encima de los 550 °C.
- La conversión está limitada por el equilibrio.
- Los experimentos se pensaron para tomar medidas cada 50 °C entre 300 y 600 °C. Sin embargo, algunas temperaturas distintas se tomaron para comprobar la tendencia. Como en el caso de vanadio 100%.
- La tendencia que siguen los catalizadores es bastante similar hasta que lleguen a altas temperaturas.

Influencia de la concentración de SO₂

Además de estudiar el comportamiento con la temperatura se llevo a cabo un estudio de la influencia de la concentración de SO₂. Se eligió una concentración de SO₂ menor que en el estudio de la influencia de la temperatura, ya que la anteriormente elegida (1376 ppm) era alta comparada con estudios previos similares de oxidación de SO₂ en este tipo de reactores [54]. Específicamente, se utilizaron las siguientes condiciones:

- Catalizador V+Na = 7,9:1
- Mismos caudales que en el caso de la temperatura
- Se cambió la concentración de SO₂ a la entrada del reactor, manteniendo el mismo caudal total a la entrada del reactor. Para ello se varía el caudal de la línea de SO₂ y el de nitrógeno.

Los resultados de conversión de SO₂ frente a la temperatura, para dos concentraciones iniciales de SO₂ diferentes, 725 y 1376 ppm, se muestran en la Figura 4.2, junto con la conversión de equilibrio de SO₂.

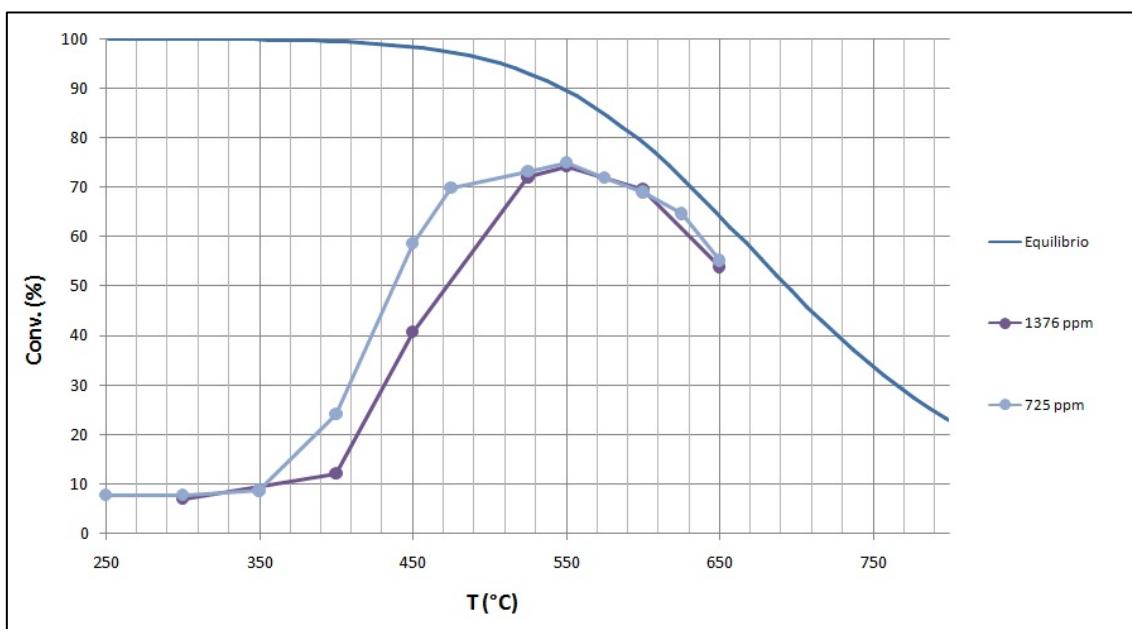


Figura 4.2: resultados de la conversión de SO_2 con la temperatura para una concentración distinta y un mismo catalizador. Caudal en el reactor de 161,61 mL/min: 13,9% O_2 , 2,74% H_2O , 725 ppm SO_2 y el resto N_2 .

Los resultados mostrados en la Figura 4.2 indican que la conversión aumenta a medida que aumenta la temperatura. Como se ha visto en la Figura 4.1, la tendencia que siguen los catalizadores es bastante similar hasta que llegan a altas temperaturas. En este caso (Figura 4.2), la tendencia es opuesta, mostrando mayor conversión mientras se eleva la temperatura y un mismo comportamiento cuando se acerca al equilibrio. Aunque el caudal utilizado y las concentraciones de agua y oxígeno no son exactamente las mismas, hay que considerar que el objetivo era apreciar el comportamiento con una concentración menor y se espera que las leves diferencias en caudal no sean de importancia.

Este aumento en la conversión podría deberse a que la reacción necesita dos sitios activos o que el SO_3 formado bloquea los sitios activos, produciendo más conversión si hay menos concentración de SO_2 . Aunque en la literatura se encontró que este comportamiento con las moléculas de SO_3 inhibiendo los centros activos ocurría por debajo de los 400 $^{\circ}\text{C}$ para catalizadores de vanadio soportados en sílice. La tendencia seguida por todos los catalizadores con la temperatura es bastante similar como se ve en la Figura 4.1, pero reduciendo la concentración de SO_2 se observó un cambio más apreciable.

Influencia del tiempo de residencia:

Otro aspecto de relevancia puede ser el tiempo de reacción disponible entre los gases y las partículas sólidas. En este trabajo, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia del tiempo de residencia.

Conforme los gases entran al reactor estos se calientan en mayor o menor medida dependiendo de la temperatura del reactor. Esto hace que el caudal volumétrico aumente (mL/min), reduciendo el tiempo de residencia de los gases que pasan por el reactor, y pudiendo afectar a la toma de medidas. Significaría que las concentraciones de SO₂ tomadas a diferentes temperaturas, para un mismo caudal introducido en condiciones estándar, no podrían ser comparadas entre ellas.

El tiempo de residencia de los gases en el reactor es difícil de saber debido al lecho catalítico. Se toma el tiempo que pasan los gases en el reactor para un volumen con la longitud del lecho después de un experimento y se compara la conversión de SO₂ para diferentes tiempos.

Las condiciones fijadas para el estudio de la influencia del tiempo de residencia fueron:

- Temperatura reactor: 500 °C. En un estudio previo se comprobó que existe una conversión apreciable a esta temperatura.
- Catalizador: V+Na 7,9:1 (masa)
- Concentración de SO₂: 1376 ppm. Se utilizaron diferentes caudales totales a la entrada del reactor, variando el caudal de nitrógeno, 15% de O₂, y la línea de SO₂ se ajustó para tener la concentración deseada. Los gases a la salida se diluyeron para tener 1000 mL/min en el analizador.

El reactor utilizado tiene las siguientes dimensiones:

- Longitud lecho≈0,02 [m]
- Área = $\pi \cdot r^2 = \pi \cdot (0,0105/2)^2 = 8,659 \cdot 10^{-5}$ [m²]
- Volumen = $1,732 \cdot 10^{-6}$ [m³]

Por lo que el tiempo de residencia se calcula como:

$$\text{- } \tau [\text{s}] = \text{Volume} [\text{m}^3] / Q [\text{m}^3/\text{s}]$$

Los resultados de conversión de SO₂ para distintos tiempos de residencia se muestran en la Tabla 4.1 y en la Figura 4.3

Tabla 4.1: Resultados de conversión para el test de tiempos de residencia con diferentes caudales totales.
Temperatura 500 °C. Catalizador V:Na 7,9:1 (peso). SO₂: 1376 ppm. O₂: 15%.

Q in [mL/min] @25 °C	Q [mL/min] @500 °C	τ [s] @500 °C	X
236	613	0,17	0,4
157,39	408,3	0,25	0,62
118	306,1	0,33	0,616
104,75	271,72	0,38	0,623

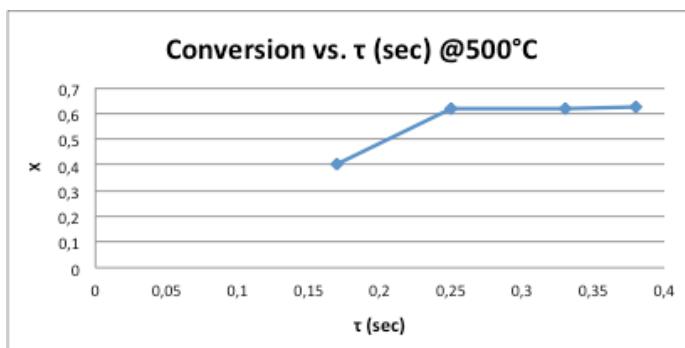


Figura 4.3: conversión de SO₂ a 500 °C para distintos caudales totales a la entrada del reactor, diferentes tiempos de residencia.

El caudal utilizado durante los experimentos normales fue 157,39 [mL/min] en condiciones estándar, lo que implica un tiempo de residencia de 0,25 s a 500 °C. En intervalo de temperaturas de estudio, los gases tienen un τ de 0,33 s en el límite inferior (300 °C), así que se intentó tener ese mismo tiempo a 500 °C cambiando el caudal de entrada (118 [mL/min]). Se comprobó que la conversión era la misma, lo que significa que el tiempo de residencia no tiene efecto en este intervalo de temperaturas con el caudal utilizado.

Los otros dos caudales que se introdujeron corresponden con tiempos de residencia para una temperatura más alta de 500 y otra más baja de 300. Por ejemplo, el tiempo de residencia 0,17 s, donde la conversión es menor, es un tiempo equivalente al caudal que utilizamos durante los experimentos normales (157,39 [mL/min]) a 884 °C.

Los caudales exactos de cada uno de los gases introducidos en el reactor se encuentran en los cálculos del Apéndice D.

Área superficial

Se realizó un análisis de área superficial BET con los cuatro catalizadores usados. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: área superficial de los catalizadores preparados en m²/g.

Catalizador	Área [m ² /g]
100% V	155,1
V/Na 15:1	153,0
V/Na 7,9:1	87,6
V/Na 4:1	91,2

4.2 Modelo cinético

Para poder determinar los parámetros cinéticos de la reacción se requería de un modelo cinético. Como se ha visto en los antecedentes, se publicó una ecuación de velocidad para la oxidación de SO₂ a SO₃ con catalizadores de vanadio soportados en sílice, la cual era de primer orden con SO₂, cero para el oxígeno y menos uno para el SO₃, a una temperatura de 400 °C [55]. Aunque nuestros experimentos son a más de 400 °C, por lo que finalmente se utilizó la ecuación 4.1:

$$-r_{SO_2} = k \cdot P_{SO_2} \cdot (1 - \beta) \quad (Ec. 4.1)$$

Con:

- P_{SO₂} como la presión parcial de dióxido de azufre
- k como la constante cinética: $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$
- $\beta = \frac{P_{y_{SO_2}} \cdot X}{K_e \cdot P_{y_{SO_2}} \cdot (1-X) \cdot (P_{y_{O_2}})^2} = \frac{X(1-X_{eq})}{X_{eq}(1-X)} = \frac{X}{m(1-X)}$, término que significa que la reacción se hace más lenta conforme se acerca al equilibrio, con $K_e = \frac{P_{y_{SO_2}} \cdot X_{eq}}{P_{y_{SO_2}} \cdot (1-X_{eq}) \cdot (P_{y_{O_2}})^2}$

Usando la ecuación de flujo pistón como un reactor integral (Ec. 4.2), se integra la ecuación de velocidad y se despeja la conversión:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int \frac{dX}{-r_{SO_2}} \quad (Ec. 4.2)$$

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int \frac{dX}{k \cdot P \cdot y_{SO_2} \cdot (1-X) \cdot (1-\beta)} \quad (Ec. 4.3)$$

$$\frac{W \cdot k \cdot P}{F} = \int \frac{dX}{(1-X) \cdot \left(1 - \frac{X}{m(1-X)}\right)} \quad (Ec. 4.4)$$

$$a = \frac{m \cdot \ln \left(\frac{m}{m(1-X)-X} \right)}{m+1} \quad (Ec. 4.5)$$

$$X_{teorica} = \frac{\left(e^{\left(\frac{a}{m} + a \right)} - 1 \right) \cdot e^{-\left(\frac{a}{m} + a \right)} \cdot m}{m+1} \quad (Ec. 4.6)$$

Donde:

- W: peso del catalizador en gramos
- F: caudal molar total en el reactor [mol/s]
- $a = \frac{WkP}{F}$
- $m = \frac{X_{eq}}{1-X_{eq}}$
- $X_{eq} = \frac{K_e \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{1+K_e \cdot \sqrt{P_{O_2}}}$

4.2.1 Regresión no lineal

Con todos los parámetros conocidos en la ecuación 4.6: peso de catalizador (W [gramos]), presión (P [bar]), flujo molar total (F [mol/s]), m ($X_{eq}/(1-X_{eq})$ [-]), se hizo una regresión no lineal, variando los parámetros “A” y “Ea” y obteniendo aquellos valores que mejor se ajustaran a los datos experimentales.

Se utilizó el *Solver* de Excel para minimizar la suma de errores entre la conversión teórica y la conversión experimental.

A modo de ejemplo, la Tabla 4.3 muestra los resultados de temperatura, conversión experimental y calculada con la ecuación 4.6, así como el error generado para las partículas de catalizador V/Na (4:1), y los parámetros determinados: factor pre-exponencial y energía de activación en la ecuación de Arrhenius para la constante cinética de la reacción.

Tabla 4.3: resultados experimentales para el catalizador V/Na (4:1) a diferentes temperaturas. Se minimizó el error entre la conversión teórica y experimental con el Solver de Excel, cambiando el factor pre-exponencial y la energía de activación.

T (°C)	X exp	X teórica	error ($X_e - X_t$) ²
350	0,05	0,07	0,000470980
400	0,18	0,17	0,000006604
450	0,35	0,36	0,000078478
500	0,62	0,60	0,000378236
550	0,79	0,78	0,000176638
575	0,78	0,80	0,000626021
600	0,72	0,78	0,003702820

Total	0,005439776
-------	-------------

A [mol/(s·g·bar)]	20,60
Ea [kJ/mol]	69,53

La Figura 4.4 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos. En dicha figura se muestra la conversión de SO_2 , experimental y teórica, frente a la temperatura para el catalizador V/Na (4:1), junto con la conversión de equilibrio. Se puede observar un muy buen ajuste entre resultados experimentales y calculados con el modelo.

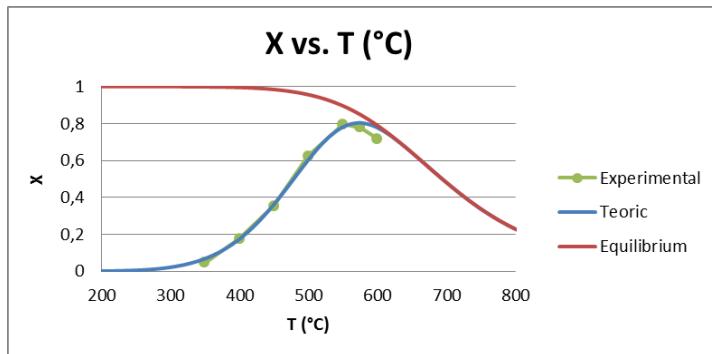


Figura 4.4: conversión de SO_2 versus temperatura, representando datos experimentales y modelo cinético. Éste se ajusta bien a los resultados experimentales de este catalizador.

4.2.2 Resultados

El método descrito en los apartados anteriores fue utilizado con el resto de datos experimentales de los catalizadores. En general, se obtuvieron comportamientos de ajuste ligeramente peores al ajustar el modelo cinético, debido a que la tendencia en la conversión seguida durante los experimentos para el resto de catalizadores no llegaba al equilibrio tan claramente como el caso anterior.

En las Figuras 4.5 a 4.8 se muestran los resultados del ajuste, y se acompañan de las parejas de valores de factor pre-exponencial y energía de activación obtenidos para las distintas partículas catalíticas estudiadas. A la izquierda teniendo en cuenta todos los puntos experimentales, y a la derecha omitiendo el último punto más cercano al equilibrio.

V+Na (15:1)

$$E_a = 41,12 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_a = 57,84 \text{ [kJ/mol]}$$

$$A = 0,18 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$$

$$A = 2,96 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$$

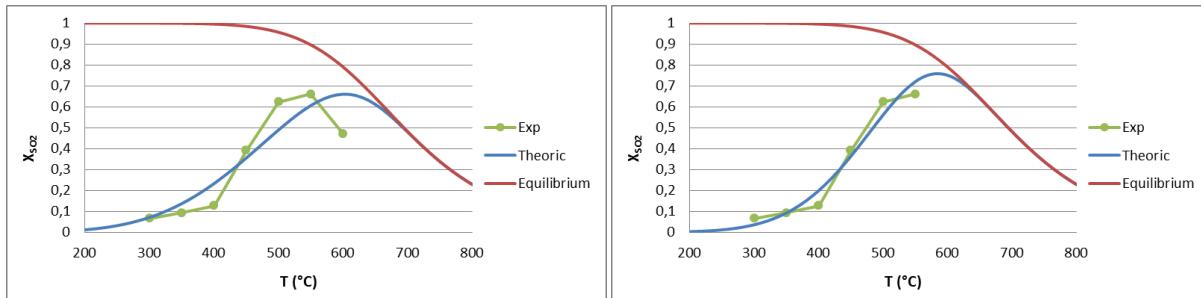


Figura 4.5: catalizador V+Na (15:1), ajuste del modelo a todos los puntos experimentales (izq) y omitiendo el último punto (derecha).

V+Na (7,9:1)

$E_a = 64 \text{ [kJ/mol]}$

$E_a = 67,3 \text{ [kJ/mol]}$

$A = 8,43 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$

$A = 14,48 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$

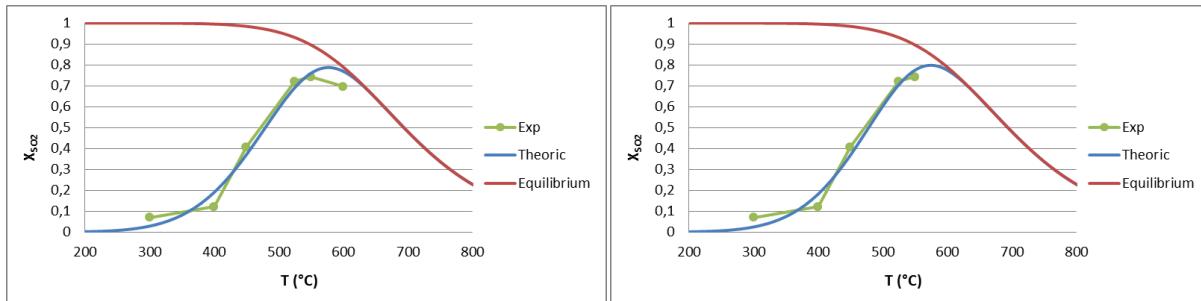


Figura 4.6: catalizador V+Na (7,9:1), ajuste del modelo a todos los puntos experimentales (izq) y omitiendo el último punto (derecha).

V+Na (4:1)

$E_a = 69,53 \text{ [kJ/mol]}$

$E_a = 71,5 \text{ [kJ/mol]}$

$A = 20,6 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$

$A = 28,44 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$

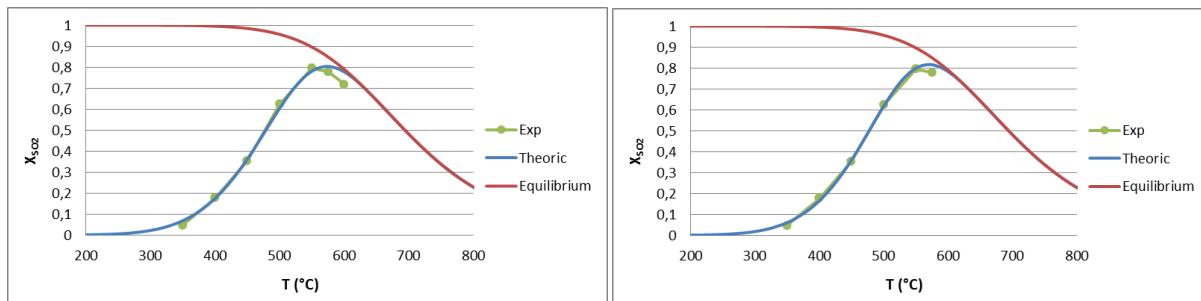


Figura 4.7: catalizador V+Na (4:1), ajuste del modelo a todos los puntos experimentales (izq) y omitiendo el último (derecha).

Vanadio 100%

$E_a = 47,91 \text{ [kJ/mol]}$

$A = 0,17 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$

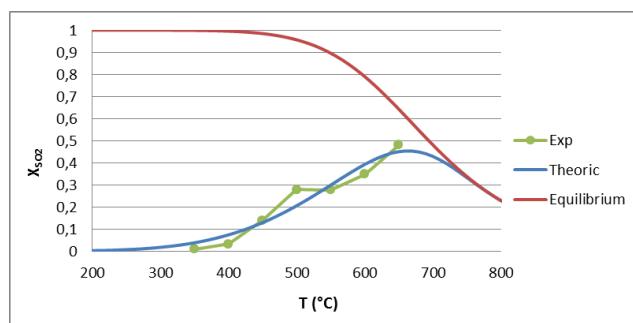


Figura 4.8: catalizador 100% vanadio, ajuste del modelo a los datos experimentales hasta que llega al equilibrio.

La Figura 4.9 muestra la tendencia que siguen los parámetros cinéticos con el contenido de sodio en el catalizador (en peso). Se han tomado los parámetros cinéticos que corresponden a todos los puntos experimentales de los catalizadores 4:1 y 7,9:1, en los otros dos se ha omitido el último punto, de acuerdo a los resultados mostrados en las Figuras 4.5 (dcha.) y 4.8 (dcha.).

Se observa que la energía de activación aumenta de forma monótona, entre 50 y 70 kJ/mol, y que el factor pre-exponencial aumenta de igual forma, entre 0.17 y 20 [mol/(s·g·bar)] cuando aumenta el porcentaje de Na presente en el catalizador, en el intervalo de 0 a 20 %.

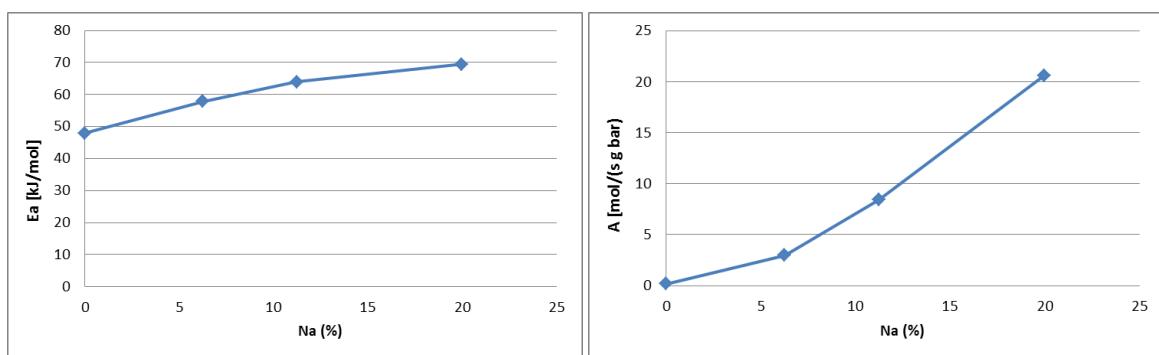


Figura 4.9: relación entre el porcentaje de sodio en el catalizador (en peso) y los parámetros cinéticos.

La figura 4.10 muestra la comparación de la constante cinética linearizada en función de la temperatura para los diferentes porcentajes de sodio. Se observa que la diferencia entre los diferentes catalizadores es más acusada a bajas temperaturas, aunque la constante cinética tiene muy bajos valores aquí. Esto puede ser debido a que el área superficial de los catalizadores con menos sodio es mayor, como se ha visto en la Table 4.2, lo cual sería responsable de una mayor reactividad a bajas temperaturas. Por otro lado, aquellos catalizadores con más sodio y, por tanto, con menos superficie específica, presentan una parecida o mayor reactividad a altas temperaturas. Esto puede ser debido a que la mayor presencia de sodio reduce el punto de fusión de estos y se vuelven más reactivos a altas temperaturas.

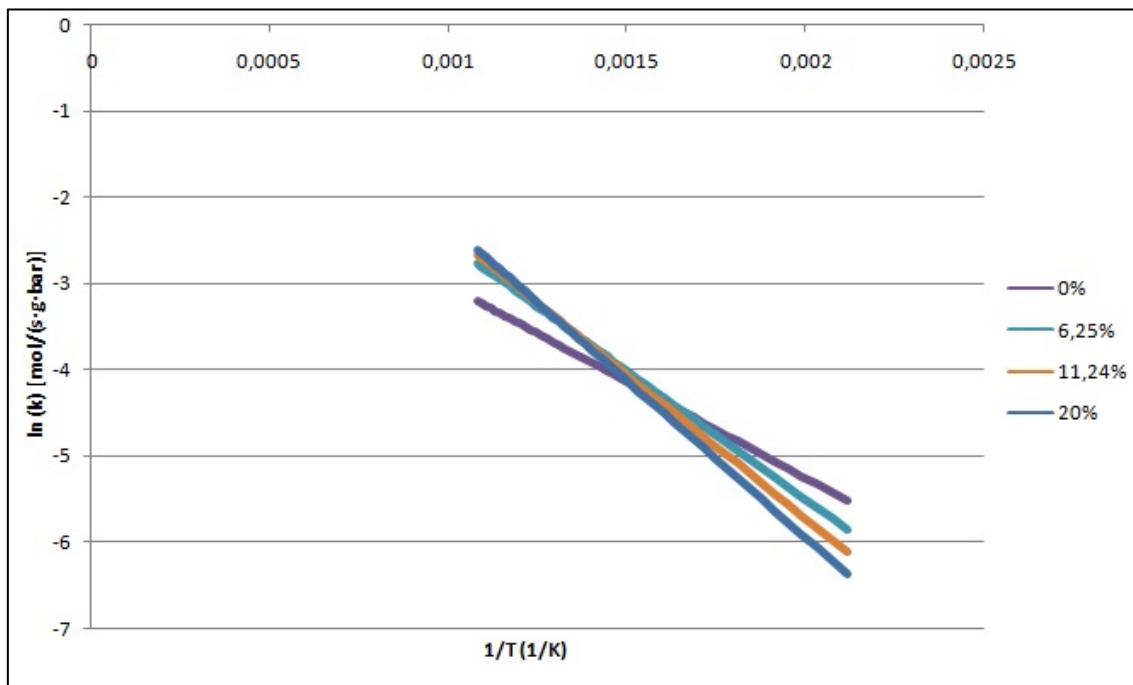


Figura 4.10: constante cinética [mol/(s·g·bar)] linearizada frente a la temperatura para observar el comportamiento del porcentaje de sodio en el catalizador. Cuanta más pendiente más energía de activación.
Intervalo de temperaturas 650-200 °C..

4.2.3 Incertidumbres

Existen elementos que pueden falsear las medidas experimentales, éstos deben ser estimados y estudiados. Con bajas cantidades de sodio, el comportamiento no es tan bueno como con el catalizador con más sodio (4:1). Por esta razón, se ha elegido el catalizador con más sodio (4:1) para estudiar las diferentes incertidumbres.

Parámetros cinéticos ajustables

Cuando se realiza la regresión no lineal con Excel, éste intenta minimizar los parámetros cinéticos. Sin embargo, los parámetros se pueden modificar posteriormente a mano y se puede seguir manteniendo una tendencia similar a la de los experimentos, como se ve en la Figura 4.11. En dicha figura, los datos de la izquierda corresponden a los parámetros optimizados con el *Solver* de Excel, mientras que los datos de la derecha son una pareja de valores propuesta a mano que permite obtener una tendencia o ajuste similar que a partir de los datos extraídos del *Solver*.

$$E_a = 69,53 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_a = 84 \text{ [kJ/mol]}$$

$$A = 20,6 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$$

$$A = 212 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$$

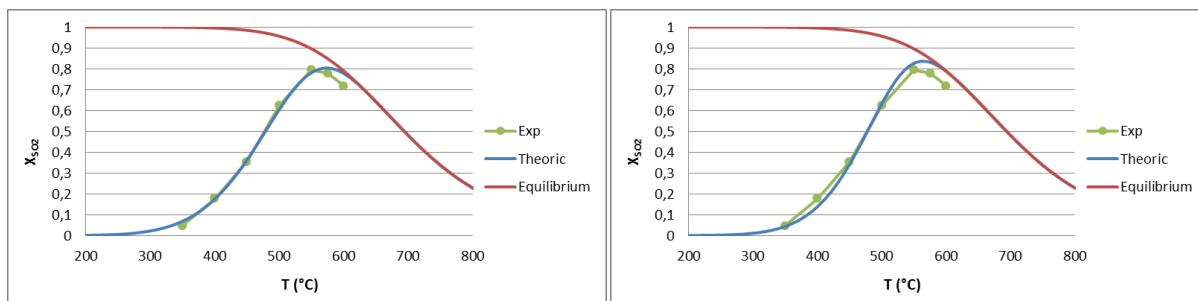


Figura 4.11: Comparación de distintos parámetros cinéticos con tendencias similares. Catalizador 4:1.

Temperatura

La temperatura tomada por los termopares no es precisa al 100%. Un termopar tipo K, como los que se han usado en el presente trabajo, tiene un error de hasta un 1 %. Por otro lado, la temperatura de trabajo no es muy elevada, por lo que en este trabajo se propone el estudio de la influencia de la incertidumbre en la temperatura asumiendo un gradiente de temperatura de error y comprobando su impacto en la conversión de SO₂.

Puesto que cuando se incrementa la temperatura la precisión puede ser peor, éstas son las temperaturas probadas:

Tabla 4.4: Límites inferior y superior para las temperaturas del reactor considerados para el estudio de incertidumbre en la temperatura.

nominal (°C)	ΔT (°C)	T + (°C)	T - (°C)
350	±2	352	348
400	±4	404	396
450	±6	456	444
500	±8	508	492
550	±10	560	540
575	±12	587	563
600	±15	615	585

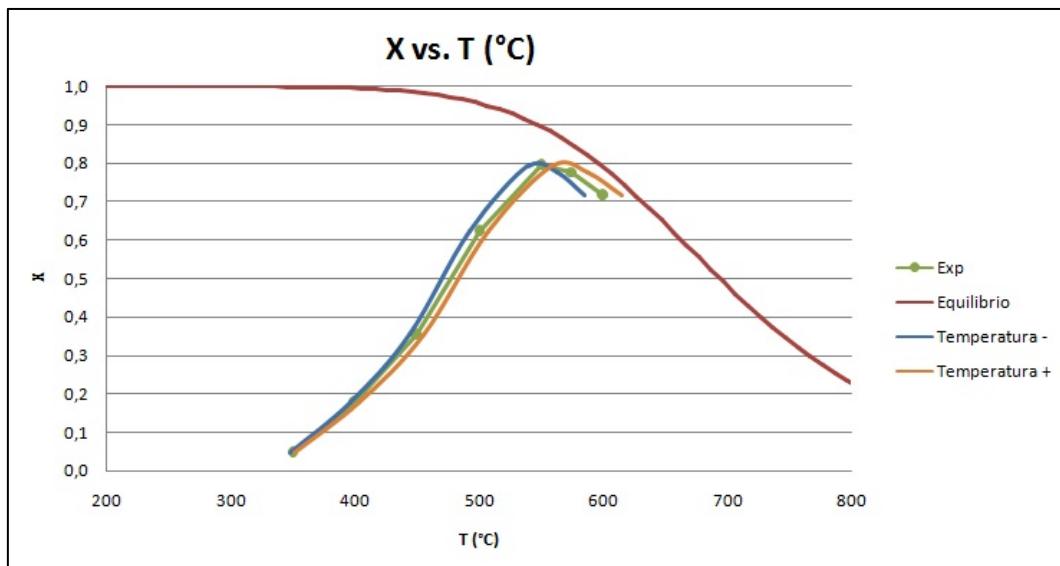


Figura 4.12: Resultados de conversión de SO₂ frente a la temperatura incluyendo el efecto la incertidumbre en la temperatura.

Los resultados indican un cierto, aunque bajo, impacto de la posible incertidumbre de la temperatura sobre los resultados obtenidos en el presente trabajo. Excel mostró con el solver resultados no muy diferentes, tal y como se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: parámetros cinéticos para los límites de temperatura propuestos. Ea [kJ/mol]; A [mol/(s·g·bar)]; T [°C].

	Normal	T +	T -
Ea	69,5	72,32	70,95
A	20,6	29,65	32,68

Concentración de SO₂ (ppm)

La concentración de SO₂ en la botella no era la original, ya que la botella estaba caducada y se comprobó que la concentración había cambiado. Aunque este problema ya se ha mencionado anteriormente, hay que mencionar que fue solucionado mandando al analizador los gases y comprobando la concentración antes de cada experimento. El problema podría estar, entonces, con el analizador. La precisión del analizador es de 1-5 ppm (dependiendo del intervalo de medición), además de posibles problemas con la calibración y la subjetividad de la persona que toma las medidas. Se eligió un intervalo de ± 8 ppm de SO₂ para estudiar el impacto de la incertidumbre en esta medida.

En la Figura 4.13 se muestran los resultados de conversión de SO₂ frente a la temperatura que se obtendrían en los experimentos realizados y si la concentración en éstos fuera de ± 8 ppm SO₂.

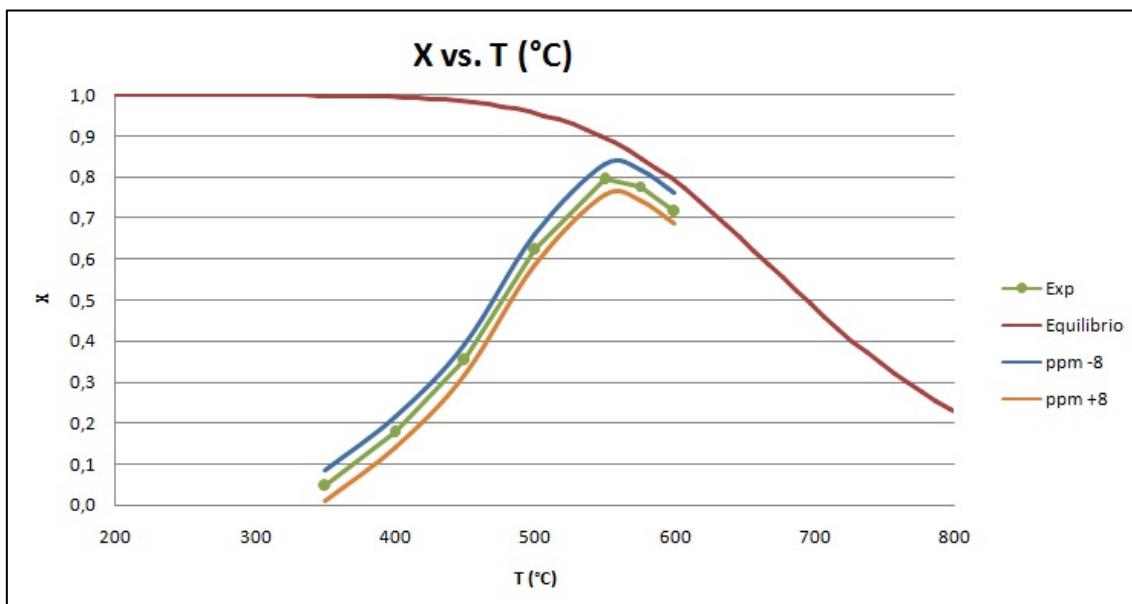


Figura 4.13: tendencias de los datos experimentales con incertidumbre en la concentración.

La Tabla 4.6 muestra el impacto de la variación de la incertidumbre en la concentración de SO₂ sobre los parámetros cinéticos determinados.

Tabla 4.6: parámetros cinéticos para los límites de concentración propuestos. Ea [kJ/mol]; A [mol/(s·g·bar)]; T [°C].

	Normal	+ 8 ppm	- 8 ppm
Ea	69,5	69	69,83
A	20,6	17	25,4

Tanto la incertidumbre en la concentración y en la temperatura se combinaron para ver su influencia conjunta en el resultado. Se obtiene que los parámetros cinéticos son muy parecidos a los anteriores y al caso original, por lo que se deduce que estas incertidumbres no son muy significativas.

Catalizador

Se hizo un test al final del experimento con el catalizador V/Na 7,9:1. En vez de parar cuando se llegó a la temperatura máxima (650 °C), lo cual significa que el catalizador se encontraba probablemente fundido (de acuerdo a la Figura 3.10 su punto de fusión está alrededor de esta temperatura), se redujo la temperatura a 500 °C y la conversión observada era significativamente mayor. Tardo una hora en enfriarse hasta esta temperatura y se estabilizó rápidamente, no obstante, se mantuvo el experimento por 12 horas para comprobar que se mantenía constante y así fue. Una posible explicación sería que el catalizador de vanadio-sodio fundió y se esparció en la superficie de la sílice, suponiendo un aumento de la actividad catalítica. Se comprobó lo mismo con el catalizador 4:1 reduciendo la temperatura desde 600 a 550, 500 y finalmente 400°C, esta vez solamente durante dos horas cada temperatura. El mismo comportamiento se observó en este caso. Los resultados se muestran en los puntos aislados de la Figura 4.14:

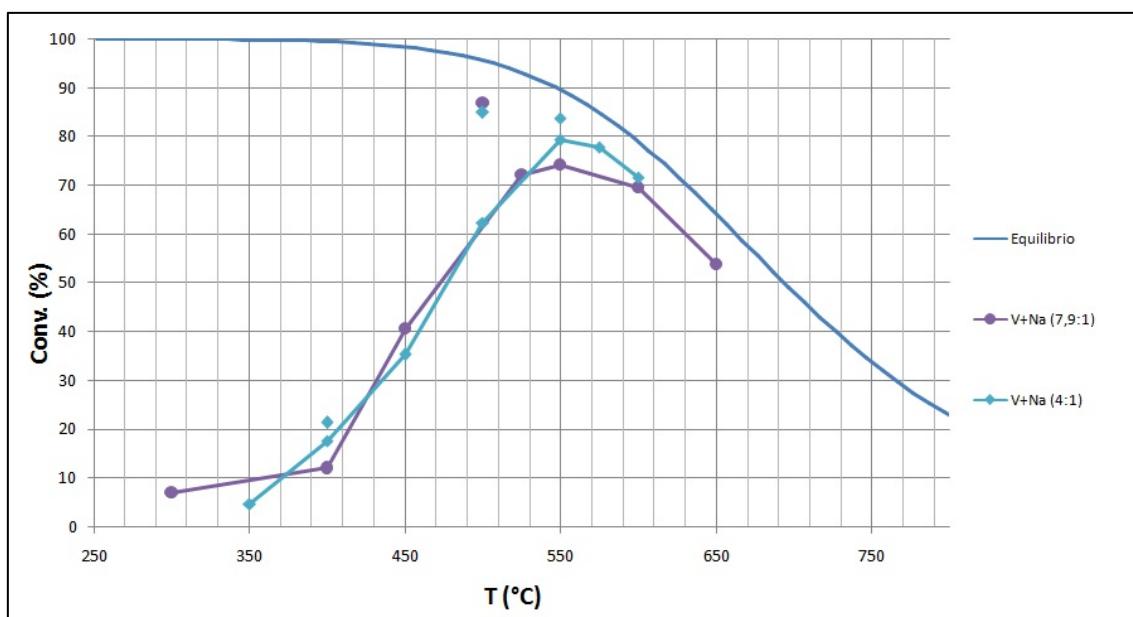


Figura 4.14: datos experimentales de conversión de SO_2 donde los puntos indican la conversión observada tras alcanzar la temperatura más alta y volver a enfriar.

Una posible interpretación de estos resultados sería la siguiente:

- Podría significar que la reacción es más rápida, debido a los sulfatos que se forman en la fase líquida, que la cantidad de sitios activos aumenta, o ambas.
- Los dos catalizadores probados tienen puntos de fusión distintos y alcanzan temperaturas finales distintas (600 y 650 °C) por lo que la comparación entre ellos puede no ser del todo correcta.
- Se deberían hacer más experimentos para determinar la actividad catalítica de la superficie de las partículas después del punto de fusión y comprobar el tipo de histéresis observada. Dentro de los motores las partículas que se forman van del estado gaseoso al líquido y finalmente sólido, y eso es lo que se intentó conseguir usando la pirólisis de spray en llama. Sin embargo, el estudio de la reactividad en la fase líquida puede ser difícil.

Se intentó determinar de nuevo los parámetros cinéticos con estos puntos tras el punto de fusión. Aunque no se probaron más temperaturas debido a la falta de tiempo, no obstante, se pueden unir los puntos para seguir una posible tendencia. Dependiendo de los puntos unidos estos fueron los resultados, los resultados se muestran en la Figura 4.15.

V+Na (7,9:1) parte 2:

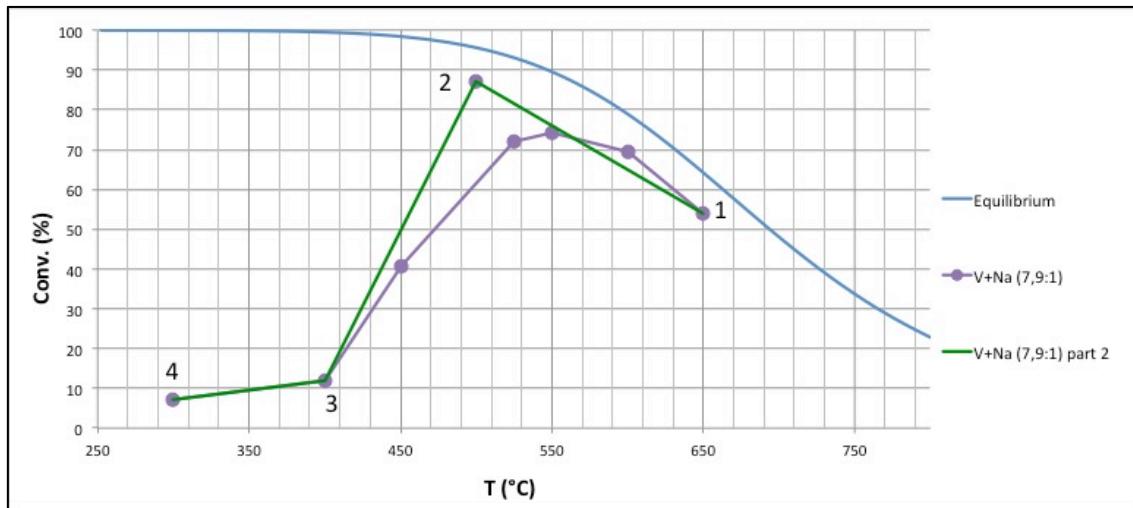


Figura 4.15: tendencia de la conversión de SO_2 del catalizador 7,9:1 cuando se aumenta la temperatura (morada), y tendencia cuando se reduce la temperatura (verde) de 600 a 500 °C. Los puntos 1,3 y 4 han sido unidos con dos para poder ver un posible comportamiento.

Los parámetros cinéticos determinados para la tendencia verde creada en la Figura 4.15 se muestran en la Tabla 4.6. Sin importar cuántos puntos se cogieran para la regresión, el resultado fue el mismo.

Tabla 4.6: parámetros cinéticos de la tendencia de color verde en la Figura 4.15

	Ea [kJ/mol]	A [mol/(s·g·bar)]
Todo los puntos	124,62	261793,7

V+Na (4:1) parte 2:

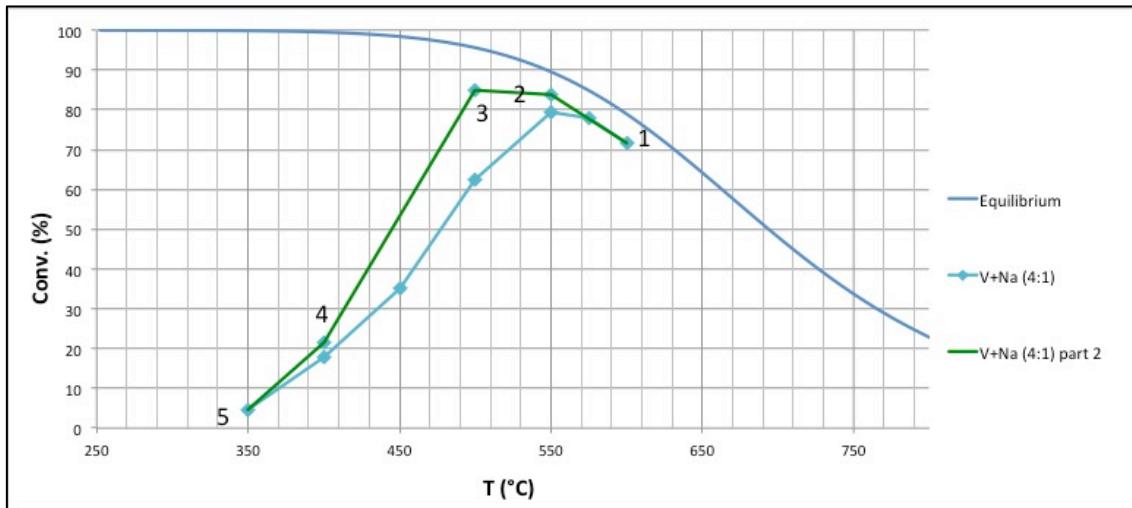


Figura 4.16: tendencia de la conversión de SO_2 del catalizador 4:1 cuando se aumenta la temperatura (morada), y tendencia cuando se reduce la temperatura (verde) desde 1 a 2, 3 y 4, el punto 5 fue unido para ver una tendencia posible.

Tabla 4.8: parámetros cinéticos de la regresión no lineal de la tendencia verde en la Figura 4.16, teniendo en cuenta los puntos citados.

	Ea [kJ/mol]	A [mol/(s·g·bar)]
Puntos 1, 2, 3, 4, 5	93,9	1974,2
Puntos 2, 3, 4, 5	93,2	1977,8
Puntos 3, 4, 5	95,3	2505,6
Puntos 4, 5	93,65	1931,75

Los parámetros cinéticos de los puntos 3,4 y 5 fueron modificados manualmente como se ha visto anteriormente. Obteniendo una tendencia similar y mayores valores de los parámetros: $E_a = 109 \text{ [kJ/mol]}$; $A = 25000 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$

Con los resultados descritos en este apartado, se puede decir que la regresión y, por tanto, los parámetros cinéticos, dependen de:

- El número de puntos que se toman.
- Las incertidumbres que afectan a los datos experimentales. Especialmente la histéresis del catalizador en el estado líquido.
- El modelo cinético usado.
- Adicionalmente, se observa que Los valores de los parámetros pueden ser modificados para obtener tendencias similares. Es decir, dos parejas distintas de valores de los parámetros cinéticos pueden reproducir bien unos mismos resultados.

5. Comparación entre oxidación heterogénea y homogénea

Determinar los parámetros cinéticos de la oxidación de SO_2 a SO_3 con catalizadores de vanadio era el objetivo para poder comparar con las reacciones de oxidación en fase gas. Estas reacciones están bien establecidas en el set de reacciones elaborado por Glarborg [32], sin embargo, la comparación entre ambas cinéticas no es tan obvia.

Para proporcionar una conclusión coherente y decir si la oxidación con vanadio puede ser igual de rápida que la que ocurre en fase gas, se tienen que hacer varias suposiciones para comprar los dos casos. La situación seleccionada y estudiada fue:

- Intervalo de temperatura (227-1227 °C). La temperatura en los motores está cambiando constantemente, como se vio en la Figura 2.3. Este intervalo seleccionado cubre las temperaturas donde la oxidación puede darse significativamente, de acuerdo con la literatura.
- 600 ppm de SO_2 . De acuerdo con la Figura 2.5 y los gases de escape procedentes de un motor de dos tiempos que funciona con fuelóleo y 3% de azufre.
- Tiempo de reacción de 0,1 segundos. El motor de prueba 4T50MX de MAN Diesel localizado en las instalaciones de investigación del cuartel general de MAN Diesel en Copenhague, tiene un rendimiento nominal de 7500 kW a 123 rpm. Lo que corresponde a 0,24 segundos por carrera. El tiempo seleccionado en el presente trabajo parece razonable.
- La presión se fijó en 50 bar. De acuerdo con experiencia práctica a 50-60 ángulos del cigüeñal pasado el TDC (*Top Dead Centre*) se han encontrado las mayores concentraciones de $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ en las paredes de la cámara de combustión donde la presión es de 50 bar de acuerdo con la Figura 2.4.

5.1 Fase gas

Una simple simulación con el software informático Chemkin-II Versión 1.6 se llevó a cabo para calcular la formación de SO₂ en la fase gas. Tomando en cuenta las anteriores suposiciones y una composición del gas de acuerdo con la Figura 2.5: 13% O₂, 5% H₂O, 5% CO₂, 600 ppm de SO₂ y el resto N₂. Se usó el set de reacciones correspondiente al mecanismo de Glarborg et al. [32]. Los resultados se muestran en el Apéndice C.

5.2 Reacción heterogénea

Para el cálculo del SO₂ que se formaría por reacción con el sólido de vanadio se usó la ecuación cinética antes mencionada (ec .4.1) con:

- 600 ppm de SO₂ = 3% de azufre en fuelóleo = 0,9375 $\left[\frac{mol\ SO_2}{kg\ combustible} \right]$
- Max. cantidad de vanadio en fuelóleo (600 ppm (m/m)) = 0,6 $\left[\frac{gramosV}{kg\ combustible} \right]$
- Catalizador V/Na = 4:1 (Ea = 69,5 [kJ/mol]; A = 20,6 [mol/(s·g·bar)]).

$$-r_{SO2} = k \cdot P_{SO2} \cdot (1 - \beta) \quad (Eq.\ 4.1)$$

- P_{SO2} se va a asumir constante, ya que las conversiones en el motor son bajas.
- (1- β) se considera igual a 1, como las conversiones son bajas, se está lejos del equilibrio.

Conociendo los gramos de vanadio por kilogramo de combustible (0,6) y los moles de SO₂ por kilogramo en el combustible (0,9375), se tendrán: 0,64 $\frac{gramosV}{mol\ SO_2}$

Calculando la ecuación de velocidad a las diferentes temperaturas y multiplicando por 0,64 se obtiene la conversión:

$$-r_{SO2} \left[\frac{mol\ SO_2}{s \cdot g} \right] = r_{SO3} \left[\frac{mol\ SO_3}{s \cdot g} \right] \cdot 0,64 \left[\frac{g}{mol\ SO_2} \right] \cdot 0,1 [seg] = X \left[\frac{mol\ SO_3}{mol\ SO_2} \right]$$

5.3 Resultados

Los resultados de la conversión de SO_2 , tanto en fase gas como a través de la reacción gas-sólido y su dependencia con la temperatura se observan en la Figura 5.1. El eje de la Y es logarítmico porque así es más fácil observar la relación entre ambas.

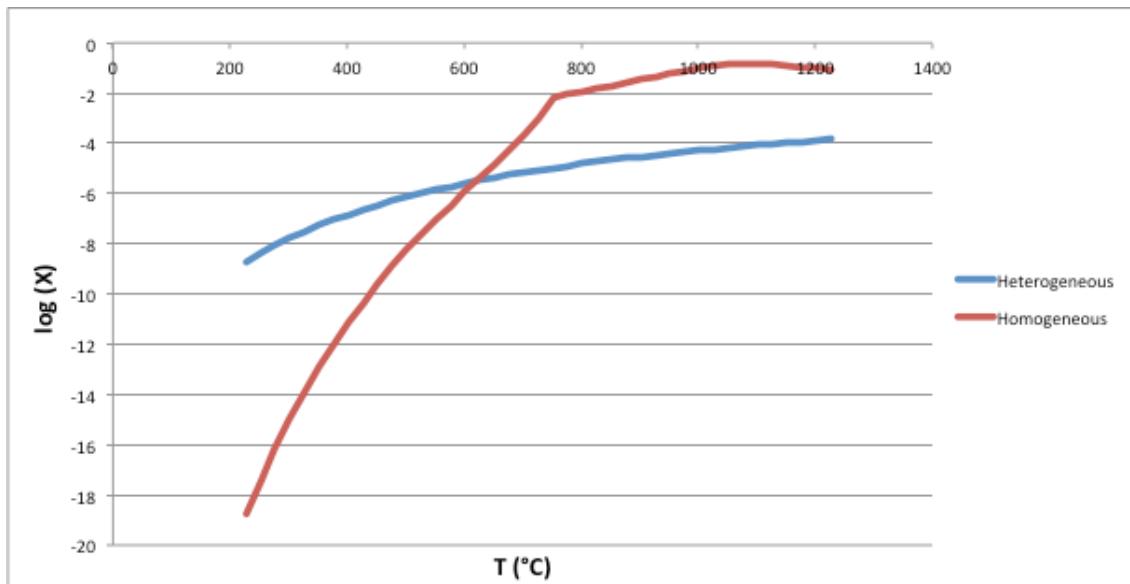


Figura 5.1: representación del logaritmo de la conversión de SO_2 versus temperatura para la reacción homogénea y heterogénea. Los parámetros cinéticos elegidos son: $E_a = 69,5 \text{ [kJ/mol]}$; $A = 20,6 \text{ [mol/(s·g·bar)]}$.

Por encima de 600 °C la vía homogénea gobierna la oxidación de SO_2 , y por encima de 700 °C la diferencia llega a 3 órdenes de magnitud en la conversión. La vía heterogénea es más importante por debajo de los 600 °C, pero las conversiones son sumamente bajas. Podría decirse que la reacción catalítica con el catalizador de vanadio no es lo suficientemente rápida para alcanzar a las reacciones en fase gas.

También se han probado otros datos cinéticos, que estarían relacionados con la supuesta fase líquida después del punto de fusión. Esto es porque los parámetros obtenidos son varios órdenes de magnitud más grande (factor pre-exponencial) que en el caso anterior, y aunque exista una falta de datos experimentales para observar una mejor tendencia en esta situación, creemos que es interesante observar cual es el resultado en la comparación con la fase gas. Se observa un mayor acercamiento entre ambas vías de reacción (heterogénea y homogénea).

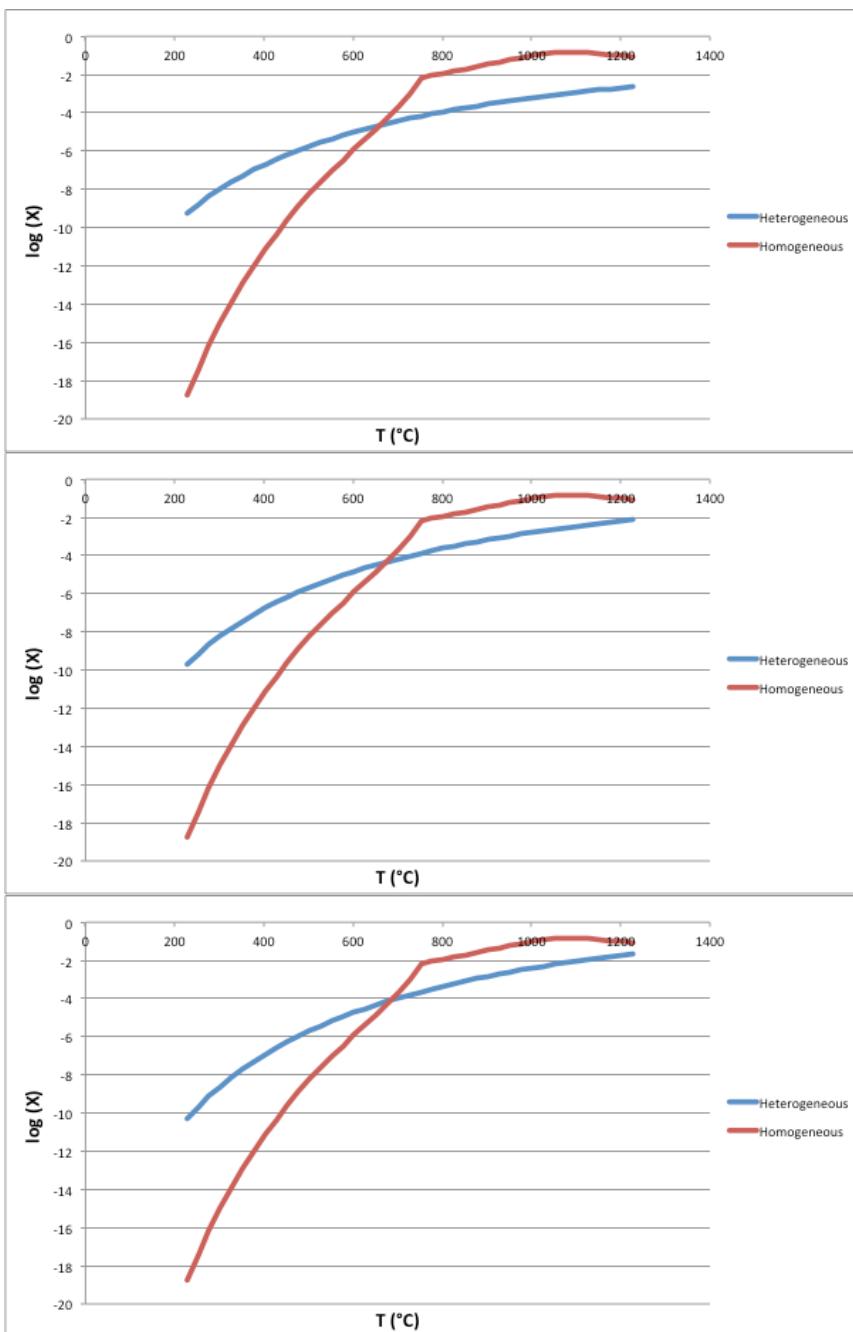


Figura 5.2: gráficas de comparaciones con diferentes parámetros cinéticos. La primera hace referencia al catalizador con un ratio V/Na 4:1 después del punto de fusión. La segunda hace referencia al mismo catalizador pero cambiando los parámetros cinéticos a mano. La tercera es una comparación con el catalizador V/Na 7,9:1 después del punto de fusión, aunque este último podría ser omitido debido a la falta de datos experimentales.

La concentración de vanadio por mol de SO_2 se ha considerado homogénea en nuestra simulación. No obstante, una posible situación en el motor es la acumulación de partículas de vanadio en el aceite de lubricación en las paredes de la cámara de combustión, donde las temperaturas son más bajas debido a la refrigeración. Se ha estudiado un ratio (gramos V/ mol SO_2) diez veces mayor:

$$10 \times 0,64 \frac{\text{gramsV}}{\text{molSO}_2} = 6,4$$

Y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.3. Se observa que a pesar de estas últimas suposiciones, las conversiones por debajo de 700 °C siguen siendo bajas (max 0,001). A temperaturas más altas la diferencia entre ambos es alrededor de 1-2 órdenes de magnitud mayor.

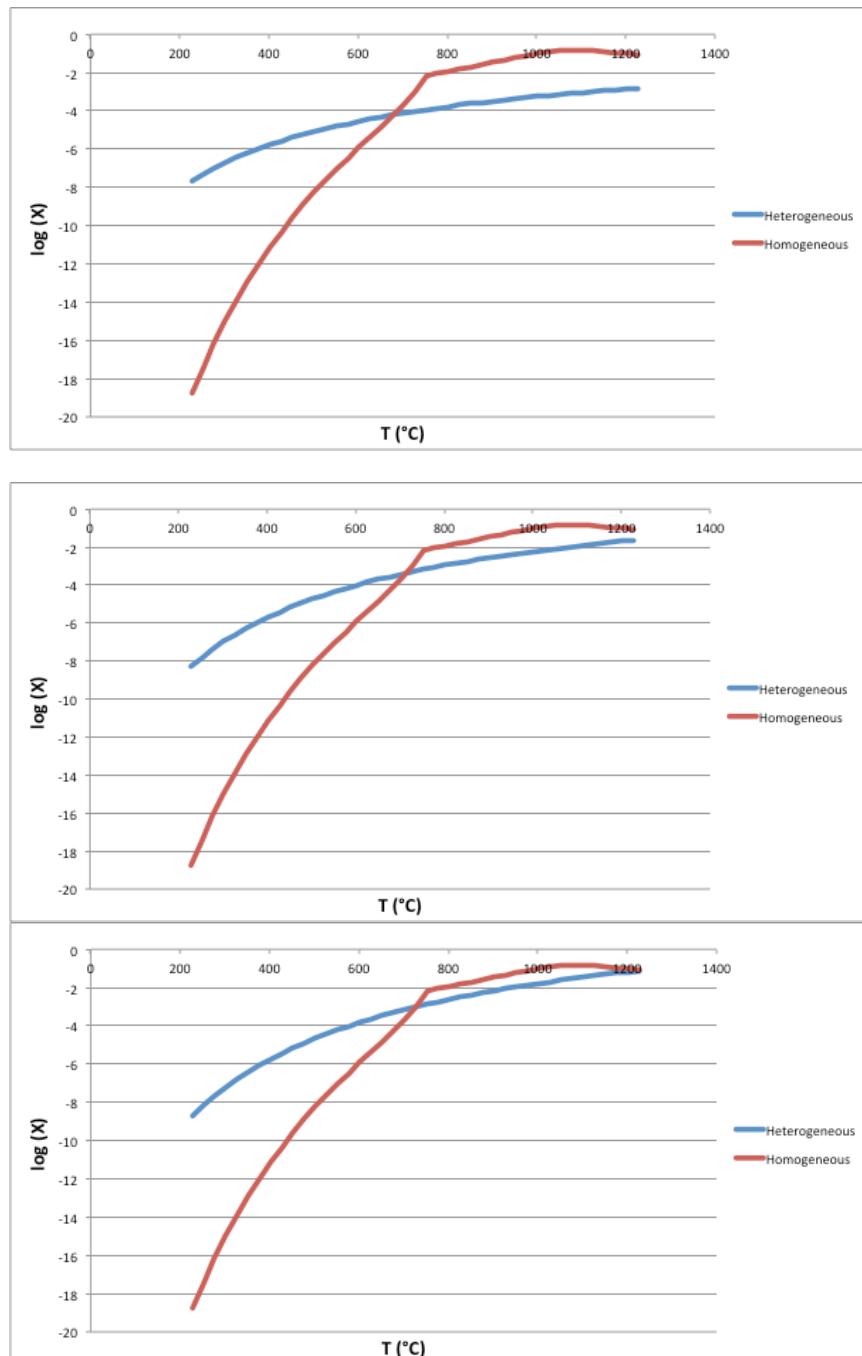


Figura 5.3: gráficas de comparaciones con diferentes parámetros cinéticos. La primera hace referencia al catalizador con un ratio V/Na 4:1 durante los experimentos normales. La segunda para el catalizador V/Na 4:1 después del punto de fusión. Y la tercera igual que la anterior pero con los parámetros cinéticos balanceados a mano.

6. Conclusiones y trabajo futuro

Con el objetivo de cumplimentar regulaciones ambientales que han sido implantadas o que están por venir y hacer funcionar de manera eficiente y duradera a los motores marinos de dos tiempos, los problemas con la corrosión y especialmente corrosión fría, deben ser estudiados. El objetivo de este proyecto es ayudar al entendimiento de este problema, en particular en la formación de SO_3 , el cual puede reaccionar con agua y formar ácido sulfúrico. Todo el azufre presente en el combustible pasa a dióxido de azufre y la oxidación de SO_2 a SO_3 que transcurre en fase gas está bien estudiada. Sin embargo, los combustibles con los que funcionan este tipo de motores contienen altas cantidades de azufre y vanadio, y el pentóxido de vanadio (V_2O_5) es conocido por catalizar la oxidación de SO_2 , principalmente por el proceso de contacto en la producción de ácido sulfúrico. La importancia de la actividad catalítica para formar SO_3 es desconocida, pero durante este proyecto se han llevado a cabo experimentos y modelado cinético para evaluar la importancia que puedan tener los óxidos de vanadio en la formación de SO_3 .

El método experimental que se ha seguido con la pirólisis de spray en llama pretendía emular la formación de partículas de vanadio en el motor. Se ha encontrado que éstas no están compuestas solamente de vanadio, ya que hay más metales presentes en la combustión y el sodio parece el más importante. Se esperaba que hiciera a las partículas de vanadio más reactivas y así se confirmó en los experimentos, cuanto más sodio más reactivas son las partículas. Las partículas catalíticas sintetizadas con este método han mostrado reactividad, pero la composición y estequiométrica exacta son desconocidas. Al menos, se espera que el ratio vanadio/sodio sea el mismo que en la disolución inicial antes de quemarlo, y al mismo tiempo, similar a las partículas que se puedan formar en los motores de dos tiempos. Algún análisis de espectroscopía de absorción atómica (AAS) o XRD ayudaría a conocer más sobre estos catalizadores. Entonces, podrían ser comparadas con la química que se da en la superficie de catalizadores de vanadio soportados, tanto en estado líquido como sólido, que se ha descrito en los antecedentes.

La oxidación ha sido estudiada en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Estos son los primeros resultados para la oxidación de SO_2 con este tipo de partículas, para nuestro conocimiento. Un aspecto de interés para su estudio en un futuro es el correspondiente al efecto de la presión.

Los resultados de los experimentos a diferentes temperaturas han sido estudiados y los parámetros cinéticos de la oxidación han sido determinados. Se utilizó un simple modelo cinético con orden uno para el SO_2 , y mediante una regresión no-lineal se obtuvieron los parámetros que mejor se ajustaran a los datos experimentos. El catalizador con la cantidad de sodio más alta mostró el mejor ajuste entre el modelo cinético y los datos experimentales, ya que los otros catalizadores no se aproximaban de la misma forma al equilibrio y el modelo no se ajustaba correctamente. Otros modelos cinéticos y experimentos diferentes deberían ser realizados para determinar los parámetros cinéticos (diferentes concentraciones y pesos de catalizador), ya que los parámetros determinados en este proyecto pueden variar dependiendo del número de puntos tomado y del solver de excel, pudiendo ser cambiados a mano para obtener tendencias similares.

El experimento con una concentración menor de SO₂ mostró una conversión mayor por encima de 350 °C y cuando se acerca al equilibrio el mismo comportamiento que con una concentración mayor. Esto podría deberse a que la reacción necesita dos sitios activos o que el SO₃ formado bloquea los sitios activos, produciendo más conversión si hay menos concentración de SO₂, aunque en la literatura se encontró que este comportamiento ocurría por debajo de los 400 °C para catalizadores de vanadio soportados en sílice. La tendencia seguida por el resto de los catalizadores con la temperatura es bastante similar, pero reduciendo la concentración de SO₂ se observó un cambio más apreciable.

Se concluyó que el tiempo de residencia no es importante en el intervalo de temperaturas estudiado.

La vía homogénea domina la oxidación de SO₂ en las condiciones estudiadas en el presente trabajo. Por encima de 600 °C las reacciones en fase gas son más rápidas y más aún a partir de 700 °C donde la diferencia es de 3 órdenes de magnitud. La vía heterogénea es más importante por debajo de los 600 °C, pero las conversiones son significativamente pequeñas.

Los experimentos realizados enfriando el sistema después de que el catalizador hubiera fundido mostraron una conversión mayor, se observaba una especie de histéresis. Probablemente los compuestos vanadio-sodio fundieron en la superficie de la sílice (la cual tiene una mayor superficie específica), se esparcieron y puede que la nueva superficie catalítica reaccionara más rápido, o con más centros activos, o ambas. Los datos experimentales no fueron demasiados, por lo que las comparaciones hechas con la vía homogénea utilizando los parámetros cinéticos obtenidos pueden ser no muy fiables. Se deberían hacer más experimentos junto con un análisis de estas partículas.

Se supuso una concentración homogénea de vanadio por mol de SO₂ en nuestra simulación. Una posible situación podría ser que las partículas de vanadio se acumularan en el lubricante de las paredes de pistón, donde las temperaturas son más bajas debido a la refrigeración. Sería interesante disponer de algún análisis de este tipo de lubricantes usados en motores reales.

Las partículas de vanadio se saturaron con SO₂ durante los experimentos para conseguir una señal estable. La superficie de las partículas reales en el motor es desconocida pero creemos que esta es la mejor forma de determinar la cinética.

La comparación entre las reacciones en fase gas y la reacción en superficies catalíticas se estudió en la carrera de explosión del pistón, donde las temperaturas y presiones son más altas. Al final de la carrera de explosión y comienzo de la de compresión, las condiciones son menos severas, con menores temperaturas debido al aire de ventilación, y menos presiones. Un estudio o simulación con este tipo de condiciones sería interesante.

Hay nuevos equipos para los barcos que servirán para satisfacer las regulaciones de emisiones NO_x que están por venir, como los EGR (*exhaust gas recirculation*). En este sistema, alrededor del 40% de los gases de escape son recirculados al motor como aire de ventilación. El gas de escape es previamente tratado con NaOH y casi el 100% de los óxidos de azufre son eliminados de la corriente, pero no todas las partículas. Posiblemente las más pequeñas vuelvan a entrar, las cuales

se encuentran en ese momento dopadas con sodio debido al tratamiento. De acuerdo con este trabajo, esto debería tenerse en cuenta cuando se estudien problemas de corrosión en el motor.

Intentar elucidar si el vanadio contribuye de forma significativa a la formación de SO_3 en los motores marinos de dos tiempos ha sido el objetivo de este proyecto, aunque más experimentos y estudios podrían llevarse a cabo. Por el momento, con el estudio realizado podemos decir que la oxidación de SO_2 con vanadio no es lo suficientemente rápida como para ser relevante frente a las reacciones de oxidación de SO_2 en fase gas.

7. Bibliografía

- [1] J. Lyyränen. *Particle Formation, Deposition, and Particle Induced Corrosion in Large-Scale Medium-Speed Diesel Engines*. Volume 598 of VTT Publications, 72 pages, VTT Technical Research Centre of Finland, 2006.
- [2] <http://www.marinediesels.info/index.html>
- [3] MAN Diesel. *Two-stroke Low Speed Diesel Engines for Independent Power Producers and Captive Power Plants*. Technical Paper, MAN Diesel, Copenhagen, Denmark, May, 2009. <http://www.environmental-expert.com/downloads/2-stroke-low-speed-diesel-engines-brochure-430526>
- [4] M. Leduc. The marine Diesel engine. Part one: The two stroke. *Martin's Marine Engineering page*, 2001. http://www.dieselduck.info/machine/01%20prime%20movers/diesel_engine/diesel_engine.01.htm
- [5] MAN B&W Diesel A/S. Emission control, two-stroke low-speed diesel engines. Technical Report of MAN B&W Diesel A/S, Copenhagen, Denmark, 22 pages, 2006.
- [6] Innospec Marine Specialties. *Additive solutions for the Marine Industry*. Innospec Marine Specialties Document 01 (MSD 01), Issue 4 – April 2006, Published by Marine Specialties Group, 33 pages, September 2008.
- [7] E. Sigurdsson. *Scavenging Flow in a Two-Stroke Diesel Engine*. Master Thesis, Department of Mechanical Engineering, Technical University of Denmark, May, 2011.
- [8] http://www.marinediesels.info/2_stroke_engine_parts/liner.htm
- [9] <http://www.flamemarine.com/files/MotorshipMay03.pdf>
- [10] <http://www.marineinsight.com/marine/marine-news/headline/how-to-use-main-engine-performance-curve-for-economical-fuel-consumption-on-ships/>
- [11] http://www.marinediesels.info/2_stroke_engine_parts/Other_info/slow_steaming.htm
- [12] S.M. Murphy, H. Agrawal, A. Sorooshian, L.T. Padro, H. Gates, S. Hersey, W.A. Welch, H. Jung, J.W. Miller, D.R. Cocker, A. Nenes, H.H. Jonsson, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld. Comprehensive Simultaneous Shipboard and Airborne Characterization of Exhaust from a Modern Container Ship at Sea. *Environmental Science & Technology*, 43(13):4626-4640, 2009.
- [13] Z. Zheng, X. Tang, A. Asa-Awuku, H.S. Jung. Characterization of a method for aerosol generation from heavy fuel oil (HFO) as an alternative to emissions from ship diesel engines. *Journal of Aerosol Science*, 41(12):1143-1151, 2010.
- [14] S.E. Pratsinis. Overview - Nanoparticulate Dry (Flame) Synthesis & Applications. In *NSTI Nanotech 2006 Vol. I - Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Volume I, May 7-11, 2006*, Boston, MA, United States .pp. 301-307, 2006
- [15] P. Biswas, C.Y. Wu. Control of toxic metal emissions from combustors using sorbents: A review. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48(2):113-127, 1998.
- [16] S. Lee. *Mechanistic Study of Sorbent Injection for Vanadium Emission Control in Combustion Systems*. PhD Thesis, Graduate School of the University of Florida, 2005.

- [17] J. Lyyranen, J. Jokiniemi, E.I. Kauppinen, J. Joutsensaari. Aerosol characterisation in medium-speed diesel engines operating with heavy fuel oils. *Journal of Aerosol Science*, 30(6):771-784, 1999.
- [18] A. Andreasen, S. Mayer. Modelling of the oxidation of fuel sulfur in low speed-stroke Diesel engines. *Proceedings of the 26th CIMAC Congress 2010*, Bergen, June 14-17, 2010. Paper No.:39, pp 1-13, 2010.
- [19] MAN Diesel&Turbo. *Tier III Compliance. Low Speed Engines*. Technical Paper, MAN Diesel&Turbo, Copenhagen, Denmark, July, 2010
- [20] J.P. Hansen, J. Kaltoft, F. Bak, J. Gørtz, M. Pedersen, C. Underwood. *Reduction of SO₂, NO_x and Particulate Matter from Ships with Diesel Engines*. Report of the Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark, 112 pages, 2013.
- [21] J. Schramm, S. Henningsen, S.C. Sorenson. Modelling of Corrosion of Cylinder Liner in Diesel Engines Caused by Sulphur in the Diesel Fuel. *SAE Technical Paper 940818*, 1994, doi:10.4271/940818.
- [22] A.K. van Helden, M.C. Valentijn, H.M.J. van Doorn. Corrosive Wear in Crosshead Diesel Engines. *Tribology International*, 22(3):189-193, 1989.
- [23] H. Nagaki, K. Korematsu. Relation Between Diffusion Process of Sulfur Oxides in Exhaust Gas into Oil Film and Wear of Cylinder Liner and Piston Rings in Diesel Engines. *SAE Technical Paper 912400*, 1991, doi:10.4271/912400.
- [24] MAN Diesel&Turbo. Service letter SL2013-571/JAP: Cylinder Lubrication Update. MAN Letter, MAN Diesel&Turbo, Copenhagen, Denmark, May 2013.
- [25] <http://shipandbunker.com/news/world/823393-exxonmobil-interview-understanding-and-dealing-with-cold-corrosion>
- [26] http://www.exxonmobil.com/MarineLubes-En/learning-and-resources_voyager_newsletter_2014_march.aspx
- [27] <http://www.slideshare.net/andr1976/cimac-congress-bergen-2010-s-ox-5359968>
- [28] C.F. Cullis, M.F.R. Mulcahy. The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds. *Combustion and Flame*, 18(2): 225–292, 1972.
- [29] D. Flint, A.W. Lindsay. Catalytic oxidation of sulphur dioxide on heated quartz surfaces. *Fuel*, 30:288, 1952.
- [30] J.S. Dennis, A.N. Hayhurst. The formation of SO₃ in a fluidized bed. *Combustion and Flame*, 72(3):241–258, 1988.
- [31] R. Cordtz, J. Schramm, A. Andreasen, S. Eskildsen, S. Mayer. Modeling the Distribution of Sulfur Compounds in a Large Two Stroke Diesel Engine. *Energy & Fuels*, 27(3):1652-1660, 2013.
- [32] L. Hindiyarti, P. Glarborg, P. Marshall. Reactions of SO₃ with the O/H radical pool under combustion conditions. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(19):3984-3991, 2007.
- [33] P. Glarborg, D. Kubel, K. Dam-Johansen, H.-M. Chiang, and J. Bozzelli. Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under postflame conditions. *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol. 28, 1996, pp. 773– 790.
- [34] Alzueta, M. U., Bilbao, R., and Glarborg, P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO₂. *Combustion and Flame*, 127 , 2001, pp. 2234– 2251.

- [35] Yilmaz, A., Hindiyarti, L., Jensen, A., Glarborg, P., and Marshall, P. Thermal dissociation of SO₃ at 1000–1400 K. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 110, 2006, pp. 6654–6659.
- [36] Rasmussen, C. L., Glarborg, P., and Marshall, P., Mechanisms of radical removal by SO. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31, 2006, pp. 339–347.
- [37] Glarborg, P., Hidden interactions – trace species governing combustion and emissions. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31, 2007, pp. 77–98.
- [38] T. Reiner,F. Arnold. Laboratory Investigations of Gaseous Sulfuric-Acid Formation via SO₃+H₂O+M → H₂SO₄+M: Measurement of the Rate-Constant and Product Identification. *Journal of Chemical Physics*, 101(9):7399-7407, 1994.
- [39] T.L. Jorgensen, H. Livbjerg, P. Glarborg. Homogeneous and heterogeneously catalyzed oxidation of SO₂. *Chemical Engineering Science*, 62(16):4496-4499,2007.
- [40] J.H. Frazer, W.J. Kirkpatrick. A new mechanism for the action of the vanadium pentoxide-silica-alkali pyrosulfate catalyst for the oxidation of sulfur dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 62:1659-1660, 1940.
- [41] H.F.A. Topsøe, A. Nielsen. The Action of Vanadium Catalysts in the Sulfur Trioxide Synthesis: A New Procedure for Sulfuric Acid Manufacture by the Contact Process. *Transactions of the Danish Academy of Technical Sciences*, 1:3-24, 1947.
- [42] P. Mars, J.G.H. Maessen. Mechanism and Kinetics of Sulfur Dioxide Oxidation on Catalysts Containing Vanadium and Alkali Oxides. *Journal of Catalysis*, 10(1):1-8, 1968.
- [43] J. Villadsen, H. Livbjerg. Supported Liquid-Phase Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 17(2):203-272, 1978.
- [44] H.F.A. Topsøe, A. Nielsen. The Action of Vanadium Catalysts in the Sulfur Trioxide Synthesis: A New Procedure for Sulfuric Acid Manufacture by the Contact Process. *Transactions of the Danish Academy of Technical Sciences*, 1:3-24, 1947.
- [45] I. Giakoumelou, V. Parvulescu, S.Boghosian. Oxidation of sulfur dioxide over supported solid V₂O₅/SiO₂ and supported molten salt V₂O₅-Cs₂SO₄/SiO₂ catalysts: Molecular structure and reactivity. *Journal of Catalysis*, 225(2):337-349, 2004.
- [46] M.S. Wainwright, N.R. Foster. Catalysts, Kinetics, and Reactor Design in Phtalic-Anhydride Synthesis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 19(2):211-292, 1979.
- [47] V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov. Phtalic-Anhydride from Ortho-Xylene Catalysis: Science and Engineering. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 33(3-4):319-374, 1991.
- [48] P. Cavalli, F. Cavani, I. Manenti,F.Trifiro. Ammonoxidation of alkylaromatics over V₂O₅/TiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 1(1-2):245-255, 1987.
- [49] M. Sanati, A. Anderson. Ammoniation of toluene over TiO₂(B)-supported vanadium oxide catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 59(2):233-255, 1990.
- [50] J. Svachula, L.J. Alemany, N. Ferlazzo, E. Forzatti, E. Tronconi, F.Bregani. Oxidation of SO₂ to SO₃ over Honeycomb Denoxing Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(5):826-834, 1993.

- [51] W.L. Prins, Z.L. Nuninga. Design and experience with catalytic reactors for SCR-DENOX. *Catalysis Today*, 16(2):187-205, 1993.
- [52] I.E. Wachs. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catalysis Today*, 100(1-2):79-94, 2005.
- [53] S. Miao, D. Ma, Q. Zhu, H. Zheng, G. Jia, S. Zhou, X.Bao. On the Role of Vanadia Species for VO_x/SiO₂ in the Selective Oxidation of Methane. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 14(2):77-87, 2005.
- [54] J.P. Dunn, H.G. Stenger Jr., I.E. Wachs. Molecular structure-reactivity relationships for the oxidation of sulfur dioxide over supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 53(4):543-556, 1999.
- [55] J.P. Dunn, P.R. Koppula, H.G. Stenger, I.E. Wachs. Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 19(2):103-117, 1998.
- [56] R. Strobel, S.E. Pratsinis. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 17(45):4743-4756, 2007.
- [57] L. Mädler. Liquid-fed Aerosol Reactors for One-step Synthesis of Nano-structured Particles. *KONA Powder and Particle Journal*, 22:107-120, 2004.
- [58] L. Mädler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, 33(2):369-389, 2002.
- [59] H.K. Kammler, L. Mädler, S.E. Pratsinis. Flame synthesis of nanoparticles. *Chemical Engineering & Technology*, 24(6):583-596, 2001.
- [60] W.Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. *Nanoscale*, 2(8):1324-1347, 2010.
- [61] R. Mueller, R. Jossen, S.E. Pratsinis, M. Watson, M.K. Akhtar. Zirconia nanoparticles made in spray flames at high production rates. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(2):197-202, 2004.
- [62] L. Mädler, S.E. Pratsinis. Bismuth oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(7):1713-1718, 2002.
- [63] L. Mädler, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Flame-made ceria nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 17(6):1356-1362, 2002.
- [64] T. Tani, L. Mädler, S.E. Pratsinis. Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 4(4):337-343, 2002.
- [65] M. Høj. Nanoparticle synthesis using flame spray pyrolysis for catalysis One step synthesis of heterogeneous catalysts. Ph. D. Thesis, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, September, 2012.

Apéndice A PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Procedimiento para la obtención de las partículas catalíticas

Tal y como se ha mencionado en la memoria, las partículas catalíticas se obtienen por pirolisis en llama utilizando los siguientes precursores:

- Acetilacetonato de vanadio (III), 97% (Sigma-Aldrich)
- 2 etil-hexanoato de sodio (Sigma-Aldrich)

en metanol como disolvente. Los precursores sólidos se diluyeron en 200 [mL] de metanol con una concentración final de vanadio+sodio entre 0,142-0,105 [mol/L], dependiendo de la relación V/Na deseada, tal y como se muestra en la Tabla A.1:

Tabla A.1: pesos de los elementos utilizados en los catalizadores y de su correspondiente precursor orgánico.
PM precursor V: 348,27 [g/mol]. PM precursor Na: 162,38 [g/mol]

	V [g]	V precursor [g]	Na [g]	Na precursor [g]	Conc. [mol/L]
V 100%	1,27	8,718	-	-	0,125
V+Na (4:1)	0,933	6,3745	0,233	1,65	0,142
V+Na (7,9:1)	0,933	6,3745	0,118	0,833	0,117
V+Na (15:1)	0,933	6,3745	0,0622	0,439	0,105

Tras la pirólisis de spray en llama de la disolución líquida, los filtros donde se recolectaban las partículas se rascaban con una espátula y se recogía un polvo de color verde. En cada síntesis se utilizaron 4 filtros, uno para cada 50 mL de disolución. La cantidad de catalizador en cada experimento en el reactor fue de 0,25 gramos, los cuales se mezclaban con otros 0,25 gramos de sílice, y dicha mezcla se introducía en el reactor.

Reactor

Antes de empezar los experimentos, el analizador debía estar calibrado. Esto se hacía aproximadamente cada semana. Cuando el analizador estaba calibrado se introducía el reactor en el horno, el cual se empezaba a calentar a 200 °C. Las resistencias alrededor de las conducciones también se encendían, con el objetivo de evitar condensación de agua a la entrada y salida del reactor, se calentaban hasta una temperatura de 120 °C, y se puso papel de aluminio alrededor de los tubos por donde pasaba el gas para que se distribuyera mejor el calor proporcionado por las resistencias. Al principio se limpiaba el sistema con un caudal de N₂ y se comprobaba al mismo tiempo si existían fugas en las conexiones de los tubos con jabón en spray, el cual crea burbujas si

el gas se está escapando. Se mandaba un caudal de 200 mL/min para el reactor y 800 mL/min como dilución que se juntaba con los 200 antes de entrar al analizador, como se observa en la Figura A.1.

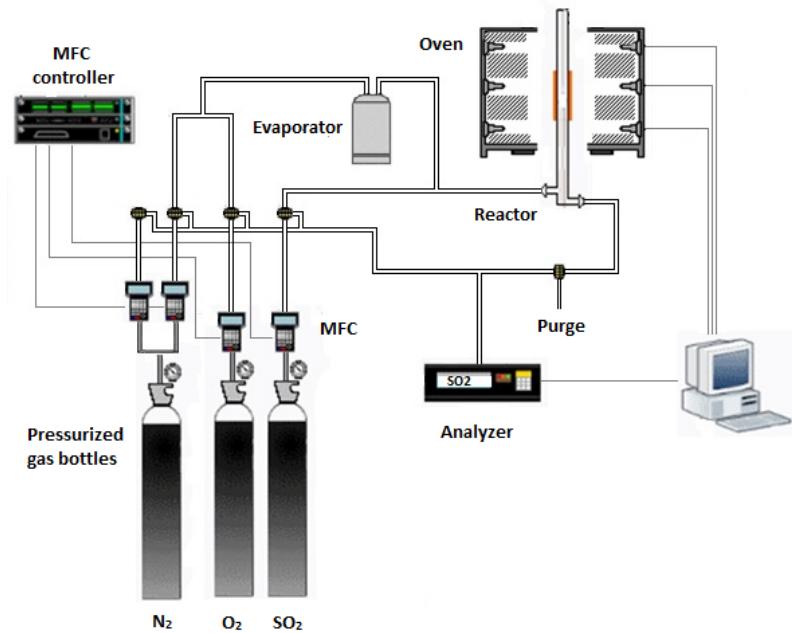


Figura A.1: esquema del sistema experimental para la oxidación de SO_2 a SO_3 .

Una vez todo estaba comprobado, se introducen en el sistema los gases con sus correspondientes caudales, los cuales dependen del experimento (Apéndice D). Había un caudalímetro después de la mezcla de la salida de los gases del reactor y el nitrógeno de dilución, donde se podía comprobar si el caudal total se mantenía constante.

Después el horno se calentaba a la temperatura deseada y se tomaba el valor la concentración de SO_2 cuando la señal en el analizador se estabilizaba. La señal era mandada a un ordenador y podía verse su evolución en el tiempo con el software LabView 8.6. Tras tomar una medida, la temperatura del horno se cambiaba a la siguiente o se terminaba el experimento con ese catalizador. En este último caso se apagaba el horno, los caudales se llevaban a cero y las válvulas se cerraban, excepto para el de nitrógeno que limpiaba el sistema durante media hora.

Apéndice B CONTROLADORES DE FLUJO MÁSICO

Los controladores de flujo másico son dispositivos para el control de los caudales de gases. El controlador recibe una señal del operador (que compara con el sensor) y ajusta proporcionalmente la válvula para conseguir el caudal requerido. El caudal se especifica como el porcentaje de la escala del controlador y se suministra al controlador como señal eléctrica.

Estos controladores (Bronkhorst) se calibraron con nitrógeno en condiciones normales (0 °C, 1 atm), por esta razón, para mandar el caudal necesario al reactor, fueron calibrados con un burbujímetro (Glibibrator 2) como el que se ve en la Figura B.1. El caudal volumétrico se determina con un sensor que calcula el tiempo que le cuesta a una burbuja de jabón recorrer una distancia determinada. La calibración se hizo comprobando la temperatura y la presión en la habitación, entonces los valores fueron transformados a condiciones estándar (25 °C y 1atm). Se representó el caudal [mL/min] vs el porcentaje de apertura de la válvula del controlador y usando una línea de tendencia los controladores de flujo másico se pudieron utilizar correctamente. Los equipos reales se muestran en las Figura B.2 y B.3.



Figura B.1: Burbujímetro utilizado para calibrar los gases.



Figure B.2: controladores de flujo másico utilizados, los valores están en NmL/min, de derecha a izquierda están conectados a: 3000: nada; 1500: N₂ dilución; 2000: SO₂ calibración; 500: nada; 200: N₂reactor; 200: O₂ reactor; 50: SO₂)



Figure B.3: controladores manuales. La válvula del controlador de flujo másico se abre con la ruleta negra y los números en rojos es el porcentaje de apertura de éstos.

Apéndice C CHEMKIN-II

La simulación para las reacciones en fase gas se hizo con el programa informático Chemkin-II Version 1.6. El cual permite calcular concentraciones de diferentes especies para unas condiciones de operación dadas, utilizando un mecanismo cinético de reacción previamente validado. En el presente trabajo, se utilizó un mecanismo previamente desarrollado para la conversión de SO₂ [32]. Se fijaron presión, composición inicial del gas, y tiempo y se simularon resultados cada 25 grados. A continuación se muestran abajo los resultados obtenidos a 500 y 525 K:

```
SENKIN: Sensitivity Analysis
Author: Andy Lutz
        CHEMKIN-II Version 1.6, September 1990
        DOUBLE PRECISION
```

Sensitivity analysis will not be performed.

Temperature is held constant.

Initial Conditions:

```
Pressure (atm) = 5.0000E+01
Temperature (K) = 5.0000E+02
Density (gm/cc) = 3.5164E-02
```

Time Integration:

<i>t(sec)</i> = 0.0000E+00	<i>P(atm)</i> = 5.0000E+01	<i>T(K)</i> = 5.0000E+02
SO2 = 6.00E-04	SO3 = 0.00E+00	AR = 0.00E+00
H = 0.00E+00	H2 = 0.00E+00	O = 0.00E+00
O2 = 1.30E-01	OH = 0.00E+00	H2O = 5.00E-02
HO2 = 0.00E+00	H2O2 = 0.00E+00	CO = 0.00E+00
CO2 = 5.00E-02	HOCO = 0.00E+00	N2 = 7.69E-01
S = 0.00E+00	S2 = 0.00E+00	SH = 0.00E+00
H2S = 0.00E+00	HSS = 0.00E+00	HSSH = 0.00E+00
SO = 0.00E+00	SO(S) = 0.00E+00	HSO = 0.00E+00
HOS = 0.00E+00	HSOH = 0.00E+00	HOSO = 0.00E+00
HSO2 = 0.00E+00	H2SO = 0.00E+00	HOSHO = 0.00E+00
HOSO2 = 0.00E+00		

<i>t(sec)</i> = 1.0000E-01	<i>P(atm)</i> = 5.0000E+01	<i>T(K)</i> = 5.0000E+02
SO2 = 6.00E-04	SO3 = 1.06E-22	AR = 0.00E+00
H = 4.74E-32	H2 = 3.92E-32	O = 2.76E-29
O2 = 1.30E-01	OH = 5.06E-27	H2O = 5.00E-02
HO2 = 2.03E-22	H2O2 = 1.91E-29	CO = 2.00E-28
CO2 = 5.00E-02	HOCO = 1.47E-31	N2 = 7.69E-01
S = 4.26E-61	S2 = -1.04E-67	SH = -6.95E-58
H2S = -6.00E-62	HSS = -7.45E-74	HSSH = -1.35E-67
SO = 1.67E-30	SO(S) = 5.97E-41	HSO = 1.98E-47
HOS = 2.49E-67	HSOH = -2.86E-50	HOSO = 1.14E-28
HSO2 = 3.90E-33	H2SO = -3.44E-68	HOSHO = 1.21E-46

HOSO2 = 1.63E-29

Binary file has 11 time datasets.

Temperature is held constant.

Initial Conditions:

Pressure (atm) = 5.0000E+01
Temperature (K) = **5.2500E+02**
Density (gm/cc) = 3.3490E-02

Time Integration:

t(sec)= 0.0000E+00	P(atm)= 5.0000E+01	T(K)= 5.2500E+02
SO2 = 6.00E-04	SO3 = 0.00E+00	AR = 0.00E+00
H = 0.00E+00	H2 = 0.00E+00	O = 0.00E+00
O2 = 1.30E-01	OH = 0.00E+00	H2O = 5.00E-02
HO2 = 0.00E+00	H2O2 = 0.00E+00	CO = 0.00E+00
CO2 = 5.00E-02	HOCO = 0.00E+00	N2 = 7.69E-01
S = 0.00E+00	S2 = 0.00E+00	SH = 0.00E+00
H2S = 0.00E+00	HSS = 0.00E+00	HSSH = 0.00E+00
SO = 0.00E+00	SO(S) = 0.00E+00	HSO = 0.00E+00
HOS = 0.00E+00	HSOH = 0.00E+00	HOSO = 0.00E+00
HSO2 = 0.00E+00	H2SO = 0.00E+00	HOSHO = 0.00E+00
HOSO2 = 0.00E+00		

t(sec)= 9.5238E-02	P(atm)= 5.0000E+01	T(K)= 5.2500E+02
SO2 = 6.00E-04	SO3 = 2.34E-21	AR = 0.00E+00
H = 4.47E-32	H2 = 8.67E-32	O = 2.65E-29
O2 = 1.30E-01	OH = 1.38E-25	H2O = 5.00E-02
HO2 = 4.41E-21	H2O2 = 1.74E-27	CO = 2.06E-28
CO2 = 5.00E-02	HOCO = 1.52E-31	N2 = 7.69E-01
S = 4.84E-61	S2 = -7.76E-66	SH = 8.52E-58
H2S = 7.96E-61	HSS = -6.70E-73	HSSH = -5.64E-67
SO = 1.24E-30	SO(S) = 1.32E-40	HSO = 1.03E-47
HOS = 1.93E-63	HSOH = 2.38E-49	HOSO = 4.11E-27
HSO2 = 3.36E-33	H2SO = -1.08E-68	HOSHO = 1.08E-45
HOSO2 = 3.86E-28		

Binary file has 21 time datasets.

Temperature is held constant.

Apéndice D CONDICIONES EXPERIMENTALES

Principalmente se detallan los cálculos de los flujos de los gases utilizados durante los experimentos y concentraciones de SO₂ a la entrada del reactor. Estos fueron:

Experimento de diferentes catalizadores cambiando la temperatura:

Tabla D.1: caudales para los gases introducidos en el reactor y el porcentaje de apertura de los controladores de flujo másico. Todos los caudales están en condiciones estándar.

	caudal [mL/min]	% válvulas
N ₂ (dilución)	850	59,47
N ₂ (reactor)	104,5	61,27
O ₂	22,5	9,98
SO ₂ línea	26,31	30,00

- Caudal total reactor (O₂+N₂+SO₂+H₂O) = 22,5+104,5+26,31+4,08 = 157,39 [mL/min]
- Caudal total analizador = 850+157,39 = 1007,39 [mL/min]
- SO₂ ppm in reactor = 215 [ppm] * 1007,39/157,39 = 1376 [ppm]

El agua se calcula con el modelo de Amagat (eqs. 3.1-3.4) a 25 °C y 1 bar. Las 215 ppm están tomadas sin catalizador en el reactor a temperatura ambiente.

Experimento cambiando la concentración:

Tabla D.2: caudales para los gases introducidos en el reactor y el porcentaje de apertura de los controladores de flujo másico en el experimento de concentración. Todos los caudales están en condiciones estándar.

	caudal [mL/min]	% válvulas
N₂ (dilución)	850	59,47
N₂ (reactor)	115,54	67,77
O₂	22,5	9,98
SO₂ línea	19,27	17,00

- Caudal total reactor = $115,54 + 22,5 + 19,27 + 4,44 = 161,61$ [mL/min]
- Caudal total analizador = $850 + 161,61 = 1011,61$ [mL/min]
- SO₂ ppm en reactor = 116 [ppm] * $1011,61 / 161,61 = 725$ [ppm]

Experimento tiempo de residencia:

Tabla D.3: caudales de los gases en condiciones estándar y ppm de SO₂ en el test del tiempo de residencia, los tiempos de residencia están en segundos.

	τ (0,17)	τ (0,25)	τ (0,33)	τ (0,38)
N₂ (reactor)	170,1	104,5	76,15	66,41
O₂	27,62	22,5	17,25	15,34
SO₂	32,3	26,31	21,6	20,5
H₂O	6,35	4,08	3	2,63
Caudal reactor	236,37	157,39	118	104,88
Caudal analizador	1000	1007,39	1003	1002,63
ppm reactor in	1387,7	1376,1	1368,5	1367,0
ppm NO cat.	328	215	161	143
ppm cat.	193	82,6	58,8	53
X (%)	41,2	61,6	63,5	62,9