

ANEXOS

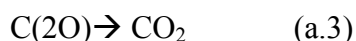
ANEXO A. REACTIVIDAD DEL HOLLÍN

La reactividad del hollín no ha sido estudiada en profundidad, aunque se han realizado estudios de oxidación y reactividad con NO.

A.1. INTERACCIÓN DEL HOLLÍN CON OXÍGENO

La oxidación de hollín es una de las propuestas planteadas para la reducción de las emisiones de partículas contaminantes al medio ambiente. Existen diferentes modelos de la cinética de esta reacción.

Walker y cols [22] propusieron una serie de interacciones para la interacción del carbono con el oxígeno:



La interacción entre el sólido carbonoso y el oxígeno engloba procesos de adsorción y desorción:

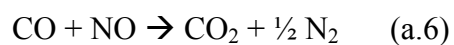
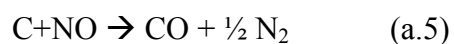
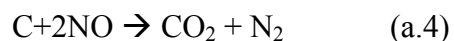
- Adsorción de oxígeno.
- Formación de complejos en la superficie del sólido
- Formación de los productos: se obtienen directamente por la desorción de los complejos superficiales (C-O).

En todas las investigaciones realizadas se dedujo que el monóxido y el dióxido de carbono eran los productos principales de la reacción. Cabe destacar que la proporción CO/CO₂ depende tanto del tipo de sólido carbonoso como de la temperatura [23].

A.2. INTERACCIÓN DE HOLLÍN CON MONÓXIDO DE NITRÓGENO

El hollín tiene la ventaja de que puede reducir los óxidos de nitrógeno in situ.

Actualmente no se tienen muchos conocimientos sobre dicha interacción, pero uno de los modelos aceptados es el siguiente [24]:



La reacción entre el carbono y el monóxido de nitrógeno es una quimisorción que implica los siguientes procesos:

- Adsorción del monóxido de nitrógeno.
- Reacciones de superficie que forman complejos superficiales: C(O), C(NO) y C(N).
- Formación de productos: N₂, CO y CO₂.
- Desorción de los productos.

ANEXO B. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

B.1. FORMACIÓN DE HOLLÍN

Los experimentos de formación de hollín se han llevado a cabo en las instalaciones del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón. Dichas instalaciones, están situadas en el Edificio Torres Quevedo del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza, en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

B.1.1. Zona de alimentación de gases

- **Gases utilizados como reactivos**

Los gases necesarios para llevar al cabo los experimentos se encuentran en el mismo laboratorio, menos la botella de nitrógeno, que como se comparte con otros laboratorios, se encuentra en dependencias anejas.

A parte de la botella de nitrógeno con una pureza de 99,999 % , se utiliza una botella de CO₂ al 99,999 % y una botella de etileno al 13 % disuelto en nitrógeno.

- **Sistemas de medida de caudal: medidores de flujo y burbujímetros**

El caudal necesario a introducir en el reactor para cada uno de los experimentos se controla mediante medidores de flujo másico de la marca BROOKS como el que se muestra en la Figura B.1. Estos medidores constan de un sensor de caudal y una válvula de control. En el laboratorio se dispone de varios medidores que proporcionan un caudal de entre 100 y 2000 mlN/min.



Figura B.1. Medidor de flujo másico

El porcentaje de apertura de la válvula del medidor se regula mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El interfaz se puede observar en la Figura B.2. Este programa permite que el usuario fije el porcentaje de apertura de la válvula, mostrándolo en cada momento.

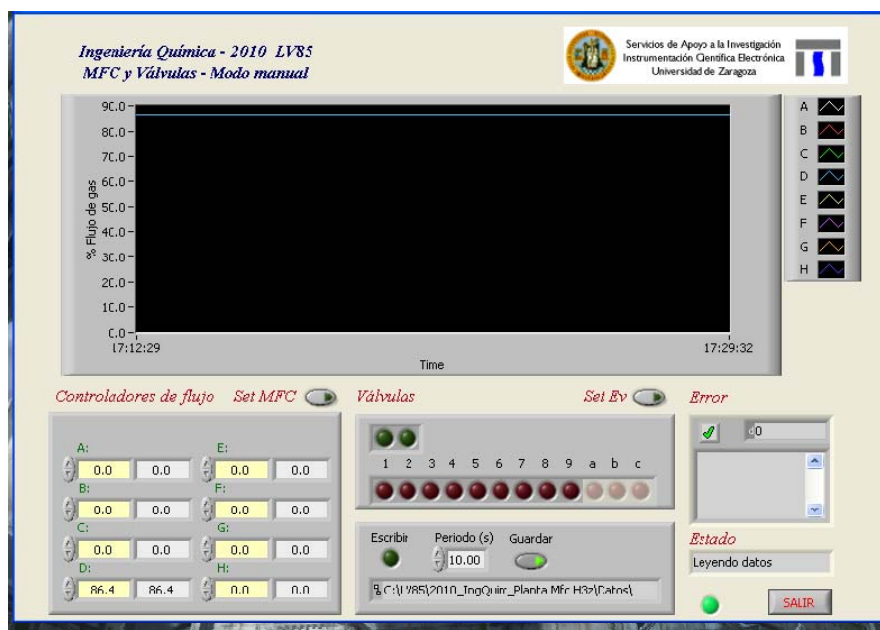


Figura B.2. Interfaz del programa de regulación de caudales

Para conocer el caudal real que está pasando en cada momento se utiliza un burbujímetro digital, que mediante la velocidad de una burbuja de área constante calcula el caudal que circula por el conducto (Figura B.3).



Figura B.3. Burbujímetro

B.1.2. Zona de reacción

- **Horno eléctrico**

Se dispone de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado de la marca HOBERSAL de 7 kW de potencia que permite alcanzar una temperatura máxima de 1500°C (Figura B.4). Este horno ha sido diseñado expresamente para el reactor que se explica a continuación. Posee una zona de calentamiento cuya temperatura se mide a través de un termopar y que se regula mediante un módulo de control como se observa en la Figura B.5.



Figura B.4. Horno para formación de hollín



Figura B.5. Módulo de control horno formación

- **Reactor**

Para la formación de hollín se utiliza un reactor realizado en cuarzo por la casa APLITEC. La Figura B.6 muestra el reactor totalmente montado.

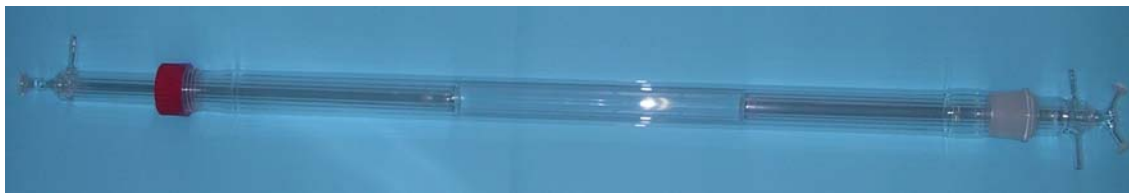


Figura B.6. Reactor de formación de hollín

Este reactor está formado por tres partes bien diferenciadas: cabeza, cuerpo y sonda de salida. Tanto la cabeza como la sonda están refrigeradas mediante aire comprimido cuando se está llevando a cabo un experimento.

Como se puede apreciar en la Figura B.7, este consta de dos entradas de gases que permiten que los mismos se mezclen a la temperatura del reactor y reaccionen instantáneamente. Los gases entran a través de rótulas que se sellan con grasa de grafito que puede aguantar temperaturas de hasta 1300°C.

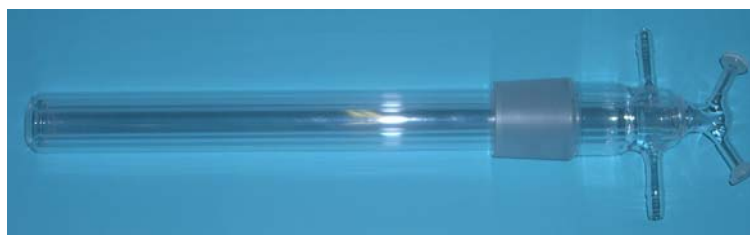


Figura B.7. Cabeza del reactor de formación

La cabeza del reactor se une al cuerpo por una zona esmerilada que se sella con grasa de grafito.

La sonda del reactor (Figura B.8) se utiliza para variar el volumen del cuerpo del reactor, ya que al estar refrigerada, se encuentra a una temperatura inferior al resto del reactor por lo que las reacciones no tienen lugar en la misma extensión en esta zona.



Figura B.8. Sonda del reactor de formación

Para calcular el tiempo de residencia se necesita conocer el caudal que reacciona:

$$Q_r = Q_t \cdot \frac{T_r}{T_0} = 1000 \cdot \frac{T_r}{298} = 3,36 \cdot T_r$$

Donde:

Q_r es el caudal que reacciona a la temperatura de reacción (ml/min)

Q_t es el caudal de entrada en condiciones normales (mlN/min)

T_0 es la temperatura en condiciones normales (298 K)

T_r es la temperatura a la que tiene lugar la reacción (K)

Los experimentos de obtención de hollín se han llevado a cabo con la sonda en la posición más abierta, es decir, situada en a posición que permite obtener la mayor longitud de reacción y, por tanto, el máximo volumen de reacción. Conocido el volumen de reacción (254,79 cm³), el tiempo de residencia depende únicamente de la temperatura de reacción y viene expresado de la siguiente forma:

$$t_r = \frac{V_r}{Q_r} \cdot 60 = \frac{254,79}{3,36 \cdot T_r} \cdot 60 = \frac{4549,92}{T_r} = 3,31 \text{ s}$$

Donde:

t_r es el tiempo de residencia (s)

V_r es el volumen de reacción (95,43 cm³)

Q_r es el caudal de reacción (ml/min)

T_r es la temperatura de reacción (K)

- **Sistema de recogida de hollín**

El hollín formado en el reactor cae al fondo del mismo arrastrado por los gases y es recogido en un cartucho tal y como se aprecia en la Figura B.9. Parte del hollín se queda en las paredes del reactor, por lo que es necesario recogerlas con la ayuda de un cepillo.



Figura B.9. Sistema de recogida de hollín

El hollín recogido en el cartucho se guarda en botes de cristal en vitrinas con sistema de secado del aire para evitar que se humedezcan, hasta su acondicionamiento.

B.2. PURIFICADO Y REACTIVIDAD DEL HOLLÍN

Las instalaciones utilizadas tanto en la purificación como en el estudio de la reactividad del hollín son las mismas, con la salvedad de que para la purificación no se utilizan instrumentos de toma de datos a la salida del reactor.

Estas instalaciones se encuentran anexas a las de formación de hollín, en el mismo laboratorio.

B.2.1. Zona de alimentación de gases

- **Gases utilizados como reactivos**

Los gases utilizados como reactivos se hallan situados en una dependencia anexa (en el caso del nitrógeno) o en el mismo laboratorio (caso del CO_2). Se suministran comercialmente en forma de botellas a presión. La pureza de ambas botellas es del 99,999 %.

Cada botella posee dos manorreductores que indican la presión de la botella (presión de alta) y la presión de la línea de salida (presión de baja). En los experimentos se trabaja con una presión de baja de 4 bares.

- **Sistema de medida de caudal: medidores de flujo y burbujímetros.**

El sistema de medida del caudal es el mismo que el descrito en el apartado B.1.1

B.2.2. Zona de reacción

- **Horno eléctrico**

En los experimentos de purificación y reactividad del hollín se ha utilizado un horno de alta temperatura especialmente diseñado para el tipo de reactor que se utiliza en estos experimentos. Se trata de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado modelo ST-16 de 5kW de potencia fabricado por la casa comercial HOBERSAL. La Figura B.10 muestra este horno.

Las dimensiones están adaptadas al reactor posteriormente descrito. Consta de un orificio central de 50 mm de diámetro por donde se introduce el reactor. Durante la realización de los experimentos, este orificio se cubre tanto en la parte inferior como en la superior con lana de cuarzo para evitar fugas de calor.

Las resistencias empleadas en la construcción son de tipo KANTAL. Por ello, puede alcanzar una temperatura máxima de 1600 °C y una temperatura máxima en régimen continuo de 1500°C. La temperatura se controla desde el termopar situado en el interior del reactor, en la parte inferior del lecho sólido. Además, en la zona de las resistencias se encuentra situado un termopar de alarma que detiene el calentamiento si se alcanza una temperatura mayor al fijado como límite.

El sistema de control del horno, Figura B.11, permite programar hasta 4 rampas de calentamiento diferentes.

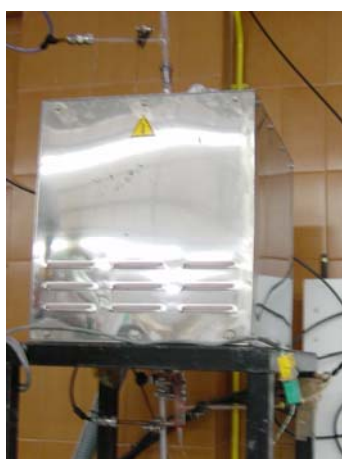


Figura B.10. Horno ST-16



Figura B.11. Controlador del horno ST-16

- **Reactor**

El reactor utilizado se diseñó específicamente para llevar a cabo estudios de reactividad de hollín y fue fabricado por el Servicio de Soplado de Vidrio de la Universidad de Zaragoza. Se trata de un reactor de lecho fijo, construido en cuarzo, que consta de dos partes (denominadas cabeza y cuerpo), unidas entre sí por un esmerilado. La Figura B.12 muestra un esquema del reactor utilizado tanto en el proceso de purificación de las muestras como en los experimentos de reactividad.

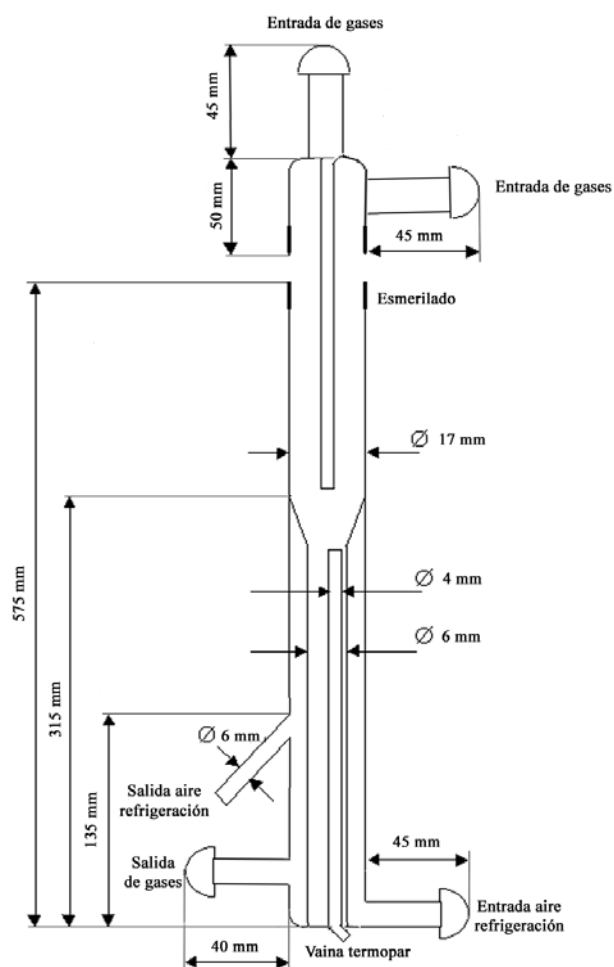


Figura B.12. Esquema del reactor

La Figura B.13 muestra la cabeza del reactor. Consta de dos entradas de gases, una de las cuales llega, mediante un tubo, hasta el lecho sólido. Por ella se introduce al reactor CO_2 . Por la otra entrada, que desemboca en la parte alta del reactor, se introduce el nitrógeno.

En la purificación, por ambas entradas se introduce nitrógeno.



Figura B.13. Cabeza del reactor

La Figura B.14 muestra la cabeza y cuerpo del reactor. En la parte media del cuerpo del reactor se encuentra un estrechamiento en el que se sitúa la lana de cuarzo. Desde la parte inferior, y hasta el estrechamiento, se sitúa una vaina de cuarzo en cuyo interior se introduce el termopar que regula la temperatura del reactor. En la parte inferior, además de la salida de gases, se encuentra el sistema de refrigeración del reactor.



Figura B.14. Cabeza y cuerpo del reactor

- **Zona de acondicionamiento de gases**

A la salida del reactor se dispone un filtro de partículas que impide la llegada a los sistemas de análisis de partículas sólidas que pudieran ser arrastradas del lecho del reactor.

B.2.3. Zona de detección y análisis de gases

Una vez acondicionados, en el caso de los experimentos de reactividad del hollín, los gases de salida son conducidos al analizador en continuo de CO/CO₂ mostrado en la Figura B.15.



Figura B.15. Analizador CO/CO₂

Se trata de un analizador de la marca ABB Advance Optima que posee un analizador de infrarrojo identificado como *Uras 14*.

El módulo de análisis *Uras 14* utiliza como principio de análisis un proceso de absorción no dispersiva. El proceso se basa en la absorción de resonancia en las bandas de los espectros de rotación-vibración características de gases no elementales, en el rango medio de infrarrojo (2,5-8 μ m).

Este equipo cuenta con cubetas de calibración, lo que hace innecesario calibrar con botellas de gases patrones. Los datos técnicos de intervalos de medida y estabilidad del equipo aparecen resumidos en la Tabla B.1.

Tabla B.1. *Características técnicas del analizador de CO/CO₂*

Intervalo de medida	CO-CO₂: 0-2000 ppm; 0-20000 ppm
Condiciones del gas	Caudal: 20-100 l/h P _{salida} : atmosférica T _{gas} -T _{rocio} \geq 5°C
Estabilidad	Desviación de linealidad: \leq 1 % span Repetibilidad: \leq 0,5 % span* Deriva de cero: \leq 1% span/semana Deriva de la sensibilidad: \leq 1%/semana** Límite de detección: \leq 0,5 % span

* El valor span se corresponde con el valor máximo del intervalo de medida

** Porcentaje sobre el valor medio

Los datos analizados por el módulo *Uras 14* son recogidos por la aplicación informática Optima M-DDE Labview-Demo. Como se observa en la Figura B.16, dicho módulo permite guardar hasta 500 datos de cada uno de los gases medidos con un tiempo de ciclo definido por el usuario.

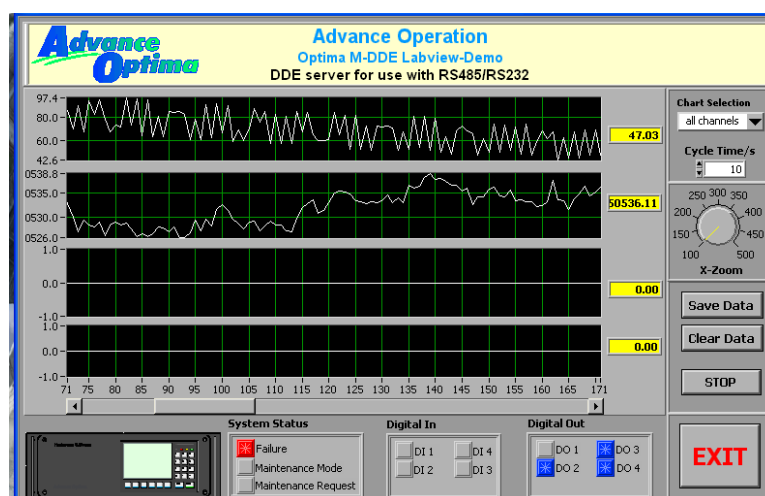


Figura B.16. Pantalla de recogida de datos del módulo *Uras 14*

ANEXO C. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN

Para caracterizar el hollín empleado para la realización del presente PFC se han empleado distintas técnicas: análisis elemental, análisis de la superficie específica con N_2 a 77K, BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), SEM (Microscopía electrónica de barrido), TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), y espectroscopía RAMAN. Estas técnicas son descritas a continuación.

C.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

Mediante esta técnica se pretende determinar la composición de los elementos que componen una sustancia. Esta técnica fue implementada por Joseph Louis Gay-Lussac, siendo mejorada por Justus von Liebig entre 1822 y 1824. Actualmente la técnica está instrumentalizada.

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla [25].

C.2. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA BET CON N_2 A 77K

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, en este caso N_2 a 77K.

Este análisis implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno, requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie

de una mezcla a temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula utilizando el área conocida que ocupa cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra [26].

C.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica se utiliza cuando la microscopía óptica no proporciona los suficientes aumentos para identificar la estructura a estudiar.

La imagen de la estructura investigada se genera usando haces de electrones en lugar de radiación lumínica. De acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones, acelerados mediante altos voltajes, pueden conseguir longitudes de onda del orden de 0,003 nm. Los microscopios utilizados para esta técnica tienen grandes aumentos y elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones. Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio es, esencialmente igual que la del óptico. Existe la microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

C.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido la superficie de la muestra se barre con un haz de electrones, y el haz de electrones se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos. La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la muestra. La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente de que haya sido preparada para su estudio. Son posibles aumentos de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo. Equipado con accesorios, consigue el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy delimitadas.

C.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La imagen formada en un microscopio electrónico de transmisión está formada por un haz de electrones que atraviesa una muestra. Se observan detalles de la microestructura interna: los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura. Teniendo en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la muestra debe ser una capa muy delgada para asegurar, así, la transmisión del haz incidente a través de ella. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen. Con el microscopio de transmisión se logran, aproximadamente 1000000 aumentos [27].

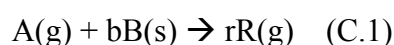
C.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Esta técnica fue desarrollada en 1928 por C.V. Raman. El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de luz producido por transiciones entre niveles vibracionales cuantizados.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, no es destructiva [28].

ANEXO D. MODELO DE NÚCLEO DECRECIENTE

Los primeros modelos de reacción sólido-gas se desarrollaron para sólidos no porosos, ya que en algunas reacciones gas-sólido no catalíticas, el sólido es, al menos inicialmente no poroso. Debido a su sencillez y ajuste al proceso real que describe, uno de los modelos más usados para las reacciones gas-sólido no catalíticas de sólidos no porosos es el modelo de núcleo sin reaccionar. Este modelo fue estudiado en profundidad por Levenspiel (1975) y Szekely y cols. (1976) [21]. La reacción que tiene lugar suele representarse según la expresión:



El modelo se centra en las partículas sólidas individuales, proponiendo una reacción inicial en la superficie exterior de cada una de ellas y un desplazamiento de esta zona de reacción hacia el interior a medida que transcurre la reacción. Por ese motivo, la velocidad de consumo del sólido viene definida por unidad de superficie externa disponible en la partícula.

$$r_B = -\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad (C.2)$$

donde r_B es la velocidad de consumo del sólido, S_{ext} es la superficie externa de la partícula y N_B el número de moles de sólido reactante presente.

Las partículas se tratan como esferas equivalentes por simplicidad. Las partículas reactantes van disminuyendo de tamaño durante la reacción hasta su completa desaparición, como muestra la Figura D.1.

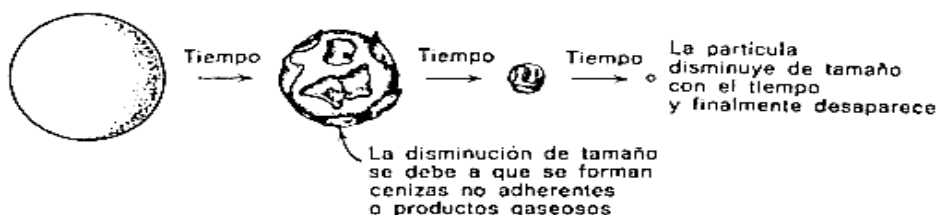


Figura D.1. *Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente [21]*

En estas reacciones en las que se ven involucrados sólidos no porosos, los procesos de reacción química y transporte de masa pueden asimilarse a resistencias que actúan conectadas en serie. En este caso el proceso de reacción puede considerarse en tres etapas. La etapa más lenta se convertirá en la etapa controlante de la velocidad.

- Etapa 1: difusión del reactante gaseoso A a través de la película gaseosa desde el seno de la masa gaseosa hasta la superficie del sólido.
- Etapa 2: reacción en la superficie sólida entre el reactante A y el sólido.
- Etapa 3: difusión de los productos de reacción a través de la película gaseosa desde la superficie del sólido hasta el seno de la masa gaseosa.

A lo largo del desarrollo matemático se asumen una serie de hipótesis:

1. El reactante A reacciona en cuanto entra en contacto con la superficie de la partícula. Según esta consideración no existe reactante gaseoso en la superficie de la partícula, por lo tanto, C_{AS} es nula y el potencial de concentración $C_{Ag}-C_{as}$ permanece constante e igual a C_{Ag} .
2. la superficie exterior de la partícula disminuye a medida que transcurre el tiempo y se representa por el área correspondiente a una esfera de radio R .
3. el coeficiente de transferencia de materia (k_g) depende de la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, del tamaño de partícula y de las propiedades del gas. Existen correlaciones para su cálculo según el tipo de contacto gas-sólido, aunque en general k_g aumenta al aumentar la velocidad del gas, o al disminuir el diámetro de la partícula.
4. se suponen:
 - condiciones isotermas
 - difusión equimolar de los reactantes y productos gaseosos
 - aproximación al estado pseudo-estacionario

Para las reacciones de hollín se considera que la etapa controlante es la reacción en la superficie sólida entre el reactante y el hollín.

Cuando la reacción química es la etapa controlante la velocidad de reacción se expresa a través de una ecuación cinética potencial:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -b \cdot \frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{Ag}^n \quad (C.3)$$

Donde k_s es la constante cinética y n el orden de reacción.

Dado que las partículas se suponen esféricas:

$$-dN_B = dN_A = -\rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = -\rho_B 4\pi R^2 dR \quad (C.4)$$

Sustituyendo la expresión C.4 en C.3 y S_{ext} por $4\pi R^2$ se llega a :

$$-\rho_B \cdot \frac{dR}{dt} = bk_s C_{Ag}^n \quad (C.5)$$

Integrando la ecuación C.5:

$$-\rho_B \int_{R_0}^R dR = bk_s C_{Ag}^n \int_0^t dt \quad (C.6)$$

Se obtiene:

$$-\rho_B \cdot (R - R_0) = bk_s C_{Ag}^n \cdot t \quad (C.7)$$

Despejando t de la ecuación C.7 se llega a :

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}^n} (R - R_0) \quad (C.8)$$

Definiendo τ como el tiempo necesario para que una partícula reaccione completamente ($R=0$), se obtiene:

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R_0}{bk_s C_{Ag}^n} \quad (C.9)$$

Conociendo la relación de la conversión del sólido en función de R y R_0 :

$$X_B = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \quad (C.10)$$

Dividiendo la ecuación C.8 entre la C.9 y considerando la relación C.10, se obtiene la relación entre el tiempo de reacción y conversión del sólido:

$$\frac{t}{\tau} = \frac{R_0 - R}{R_0} = 1 - \frac{R}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (C.11)$$

