

Anexos

ANEXO I - Normativa

ANEXO I – NORMATIVA

Actualmente, en Europa, está en vigor la norma Euro 5 (Tabla I.1). El programa Euro 5 sustituyó la norma Euro 4 en septiembre de 2009 (en lo que respecta a la homologación, aunque en lo que se refiere a la matriculación y venta de las nuevas clases de vehículos será aplicable a partir del 1 de enero de 2011) y supone una disminución en las emisiones de partículas de 0,025 a 0,005 g/km. Además, la norma Euro6 que entrará en vigor (propuesta) en septiembre de 2014 (para la homologación y septiembre de 2015 para matriculación y venta) supone una reducción de las emisiones de NO_x de 0,18 a 0,08 g/km.

Tabla I.1. Normativas de emisiones para vehículos ligeros: monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno totales, óxidos de nitrógeno y materia particulada, en g/km.

	Fecha	CO	HCT+NO_x	NO_x	PM
EURO 1	07-1992	2,72	0,97	--	0,140
EURO 2, IDI	01-1996	1,00	0,70	--	0,080
EURO 2, DI	01-1996	1,00	0,90	--	0,100
EURO 3	01-2000	0,64	0,56	0,50	0,050
EURO 4	01-2005	0,50	0,30	0,25	0,025
EURO 5	09-2009	0,50	0,23	0,18	0,005
EURO (propuestos)	09-2014	0,50	0,17	0,08	0,005

ANEXO II – INTERACCIÓN CARBONO-NO

En el **Capítulo 2**, se han analizado de forma simplificada los principales procesos involucrados en la interacción de hollín con NO. A continuación, se van a mostrar en este Anexo algunos de los mecanismos involucrados en dicha reacción.

Existe una gran variedad de estudios sobre la interacción de carbono-NO (por ejemplo: Smith y cols., 1959; Teng y cols, 1992; Aarna y Suuberg, 1997; Li y cols., 1998), aunque la mayoría de ellos son con sólidos carbonosos (*char*) obtenidos a partir de biomasa, carbón y no con hollín. La ventaja del uso de tales materiales carbonosos es su capacidad de reducción de algunos contaminantes como los óxido de nitrógeno (Pereira y cols., 1975; Mendiara y cols., 2008b). Los principales productos implicados en la reacción de interacción de NO y hollín son el N₂, CO y CO₂. La materia particulada u hollín puede interaccionar *in situ* con NO y llevar a una reducción conjunta de ambos contaminantes.

Smith y cols. (1959), Teng y cols. (1992), Li y cols. (1998) y Mendiara y cols. (2008), están de acuerdo en que el proceso de reducción de ambos contaminantes puede ser descrito por el siguiente esquema de reacciones globales:



La reacción II.R.3 es una reacción entre CO y NO catalizada por la superficie de carbono. La reacción de un material carbonoso con NO se ve afectada por las condiciones de operación, principalmente por las características del material carbonoso, la concentración de NO y la temperatura.

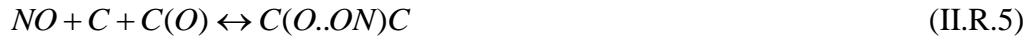
Según algunos investigadores (Teng y cols., 1992; Aarna y Suuberg, 1997; Li y cols., 1998) el mecanismo debe seguir dos etapas generales. La etapa inicial de quimisorción de NO sobre la superficie del material carbonoso, que implicaría la formación simultánea de N₂ y complejos superficiales oxigenados y también, aunque en menor medida, la formación de complejos superficiales de nitrógeno. Y una segunda etapa que consiste en la desorción de los complejos superficiales formados.

ANEXO II– Interacción carbono-NO

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



donde C* es un sitio activo en la superficie de carbono. Las etapas posteriores del mecanismo de Smith y cols. (1959), son las siguientes:



La reacción II.R.5 engloba una reacción reversible que lleva a la formación de dos tipos de complejos: C(O..ON)C, dependiendo del elemento que se liga a la superficie del carbono. Estas dos especies reaccionan de manera distinta de acuerdo con las reacciones II.R.6 y II.R.7. De acuerdo con el modelo de Smith y cols. (1959) y Teng y cols. (1992), se observan algunos puntos significativos. Por ejemplo, el N₂ es un producto importante en el régimen a bajas temperaturas (inferiores a 727 °C) pero también lo es para temperaturas más elevadas (mayores de 727 °C). Zarifyanz y cols. (1967), observaron que debido a la adsorción de NO, podían formarse otro tipo de complejos que contienen nitrógeno, como el C(N). Estas especies también fueron identificadas por Chu y Shmidt (1993) y Suzuki y cols. (1994).

Yang y cols. (2000a y 2000b), en sus estudios con negro de humo, propusieron que la molécula de NO se adsorbe de manera paralela a la superficie del carbono, dando lugar, con la disociación del enlace N-O, a la formación de complejos superficiales C(O) y C(N).

Para régimen de altas temperaturas, mayores de 727 °C, la reacción II.R.4 se puede dividir en dos pasos:



Según se muestra en los estudios de Sander y cols. (2009), los complejos C(N) puede interaccionar a través de las reacciones II.R.11 y II.R.12:

ANEXO II – Interacción carbono-NO



Algunos autores como Teng y cols. (1992) dividen la reacción II.R.9 en dos reacciones elementales, en la que la primera es la quimisorción del NO sobre la superficie del carbono, II.R.13, seguida de la disociación de la molécula de N-O formando los complejos C(O) y C(N), II.R.14. Este proceso de disociación de NO es rápido y adquiere importancia solamente a bajas temperaturas.



La reacción de desorción de complejos C(O) es la responsable de la liberación de CO. Esta reacción se hace significativa con el aumento de temperatura. En el estudio de Yang y cols. (2000a), se observó que la descomposición se da a temperaturas superiores a 600 °C según la reacción II.R.15:



En el estudio de Li y cols. (1997) consideran que la etapa de desorción de C(O) dando CO es importante siguiendo la ecuación II.R.16:



Los mecanismos que explican la formación de CO₂ son más complicados. Además del modelo presentado por Smith y cols. (1959) para la formación de CO₂ (las reacciones II.R.7 y II.R.17), se propusieron otros (Li y cols., 1998). El CO₂ se puede formar parcialmente a partir de complejos superficiales carbono-oxígeno inestables y por la interacción entre los complejos superficiales oxigenados y las especies reactantes. A bajas temperaturas, inferiores a 200 °C, el CO₂ se forma a partir de la descomposición de complejos C(O₂) térmicamente inestables que se forman a partir de la interacción de NO con complejos superficiales de carbono C(O) de acuerdo a las siguientes reacciones, II.R.17 a II.R.19:



ANEXO II– Interacción carbono-NO

A elevadas temperaturas (mayores de 500 °C), la concentración de CO aumenta por lo que la formación de CO₂ puede verse fuertemente afectada debido a la reacción de CO con complejos oxigenados quimisorbidos provenientes de la quimisorción del NO en la superficie del carbono (Mendiara y cols., 2009):



Dado que el nuevo sitio activo libre formado puede volver a reaccionar, lo hará según las reacciones (II.R.4) a (II.R.17).

Otra ruta posible es la propuesta en los estudios de Mendiara y cols. (2009) para la formación de CO₂, que es la reacción directa de CO con NO catalizada por la superficie del carbono, II.R.3:



Sin embargo, esta última reacción no es de gran importancia si el CO no se introduce como gas reactante.

A pesar de los mecanismos propuestos no está claro cuál es el predominante, de manera que sigue siendo difícil demostrar cada paso en la interacción hollín-NO con las técnicas experimentales disponibles en la actualidad.

ANEXO III – INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

En este apartado se describe la instalación experimental utilizada (Figura III.1). Se trata de una planta de concepción modular que dispone de tres sistemas básicos:

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

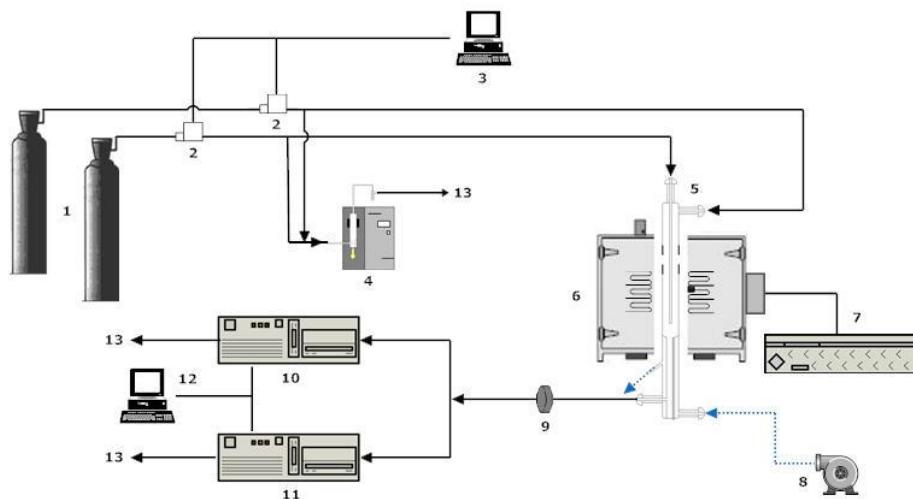


Figura III.1. Esquema de la instalación para el estudio de la interacción hollín-NO.

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

III.1. Sistema de alimentación de gases

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

Los componentes básicos del sistema de alimentación de gases son:

- Gases.
- Medidores de flujo másico. Control de flujo.
- Burbujímetro digital.
- Conducciones.

ANEXO III– Instalación Experimental

III.1.1. Gases

Los gases utilizados en este trabajo (N_2 y NO) se encuentran almacenados en botellas a presión (150 bares) ubicadas en cajas exteriores anexas a las instalaciones experimentales.

Cada botella está dotada de un manorreductor con dos llaves (reguladores) y sus correspondientes indicadores de presión:

- Manómetro de alta: Permite conocer en todo momento la presión del gas en el interior de la botella.
- Manómetro de baja: Indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el medidor de flujo mísico.

El regulador de presión de alta mantiene la presión del gas a la salida de la botella, mientras que el regulador de baja reduce la presión de la línea a un valor adecuado de trabajo (3-4 bares). La Figura III.2 muestra un regulador de presión básico.



Figura III.2. Regulador de presión.

Las concentraciones de los gases utilizadas en los estudios experimentales realizados se recogen en la Tabla III.1. Es importante señalar que todos los gases se encuentran diluidos en nitrógeno.

Tabla III.1. Concentración de los gases en las botellas a presión.

Gas	Concentración (ppm)	Suministrador
N_2	Puro	Carburos Metálicos
NO	5150	Carburos Metálicos

Conocida la concentración inicial de cada reactivo, y tomando como base de cálculo un caudal total de mezcla de 1000 mlN/min, el caudal de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos viene dado por la siguiente ecuación, Ec.III.1:

$$Q_i = \frac{C_g * Q_t}{C_0} \quad (\text{Ec.III.1})$$

ANEXO III– Instalación Experimental

donde,

- Q_i = Caudal de gas en condiciones normales (mlN/min).
- Q_t = Caudal total de gases que intervienen en el experimento en condiciones normales (mlN/min).
- C_g = Concentración inicial de gas en cada experimento (ppm).
- C_0 = Concentración del gas en la botella a presión (ppm).

El caudal de nitrógeno (gas inerte) en cada caso se determina como diferencia entre la base de cálculo (1000 mlN/min) y el caudal de gas reactivo en condiciones normales.

III.1.2. Medidores de flujo másico/control de flujo

Cada línea de alimentación de gas dispone de un medidor de flujo másico de alta precisión (Figura III.3) conectado a una unidad de control que permite mantener constante el caudal de gas.



Figura III.3. Medidor de flujo másico.

Cada medidor de flujo másico consta de tres unidades:

- Sensor de flujo.
- Válvula de control.
- Sistema de control electrónico integral.

El control de caudal se realiza por control remoto mediante la utilización de una unidad CPU y software de control (IQTMA 2002) diseñado por el Servicio de Instrumentación Científica Electrónica de la Universidad de Zaragoza (Figura III.4).

ANEXO III– Instalación Experimental



Figura III.4. Software de control de caudal (IQTMA 2002).

Para realizar los distintos estudios experimentales se dispone de controladores de flujo másico de 100, 200, 500, 1000, 2000 y 5000 mlN (N_2)/min. El intervalo adecuado de uso de estas unidades se sitúa entre el 10-90 % del intervalo de medida señalado. Teniendo en cuenta este factor, y el caudal de gas necesario en cada experimento, se asignan los medidores de flujo más adecuados para cada gas.

III.1.3. Burbujímetro digital

Los medidores de flujo másico de las plantas están calibrados con nitrógeno y en condiciones normales de presión y temperatura, siendo indispensables para mantener un flujo constante de gas. Sin embargo, cuando se trabaja en distintas condiciones, como la consigna indicada en el controlador viene dada en términos de flujo volumétrico, ésta representa tan sólo un valor aproximado del caudal introducido. Por este motivo, para poder conocer el caudal real alimentado, se dispone de un burbujímetro digital (Figura III.5). El caudal volumétrico de gas se determina a partir del tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer un volumen conocido.



Figura III.5. Burbujímetro digital.

Es importante señalar que no sólo debe medirse el caudal individual de cada gas y de mezcla reactante, sino que además es necesario determinar el caudal de salida del reactor y de los equipos de análisis de gases, para comprobar que no existan fugas que afecten a los resultados obtenidos.

ANEXO III– Instalación Experimental

Para la medida de cada caudal es aconsejable tomar al menos cinco datos de tiempo (en segundos) con el burbujímetro y realizar la media aritmética. De esta manera, se obtiene un valor fiable del caudal real alimentado.

III.1.4. Conducciones

Los tubos para la conducción de gases que posee la planta son de 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interno (Figura III.6). Las uniones se realizan con racores de acero inoxidable lineales y de tipo T, y con conexiones rápidas.



Figura III.6. Tubos de poliamida y poliuretano azul.

Las líneas se encargan de conducir los gases hacia el reactor. Todas comienzan en los medidores de flujo.

Para poder medir el caudal de gas, las líneas se bifurcan en dos caminos mediante válvulas de bola de tres vías, suministradas por la casa comercial HAM-LET H800 Series (Figura III.7). Dependiendo de la orientación de la llave, el gas circulará hacia el reactor o hacia el by-pass (burbujímetros o analizadores de gases). De forma análoga, el caudal de salida del reactor puede ser conducido a los analizadores de gases o ser desviado hacia el burbujímetro.

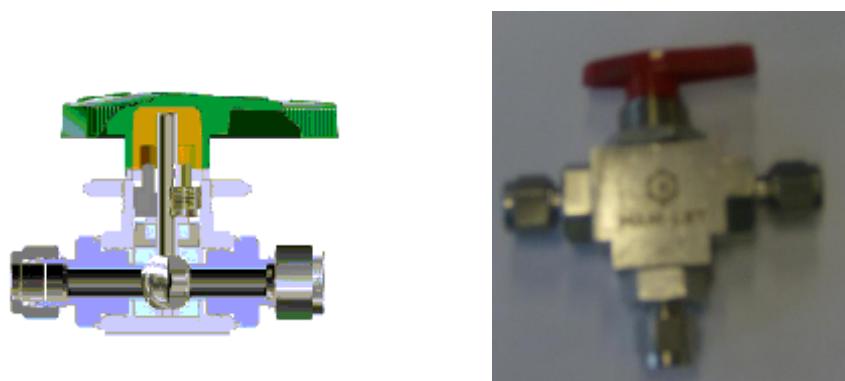


Figura III.7. Válvula de bola de tres vías: HAM-LET H800 Series.

ANEXO III– Instalación Experimental

Las válvulas de tres vías están colocadas en un panel, tal y como muestra la Figura III.8.



Figura III.8. Panel de válvulas de bola de tres vías.

III.2. Sistema de reacción

Los equipos que componen el sistema de reacción son básicamente:

- Reactor.
- Horno eléctrico.
- Sistema de control de temperatura del horno.

III.2.1. Reactor

Los experimentos de interacción hollín-NO se han realizado en un reactor tubular de lecho fijo construido por el Servicio de Soplado y Vidrio de la Universidad de Zaragoza.

Para minimizar reacciones catalíticas promovidas por las superficies sólidas del reactor, y que pueden alterar el mecanismo de oxidación del hollín o su interacción con NO, el reactor se ha construido en cuarzo, material relativamente inerte. En la Figura III.9 se muestran el esquema y las dimensiones del reactor utilizado.

ANEXO III– Instalación Experimental

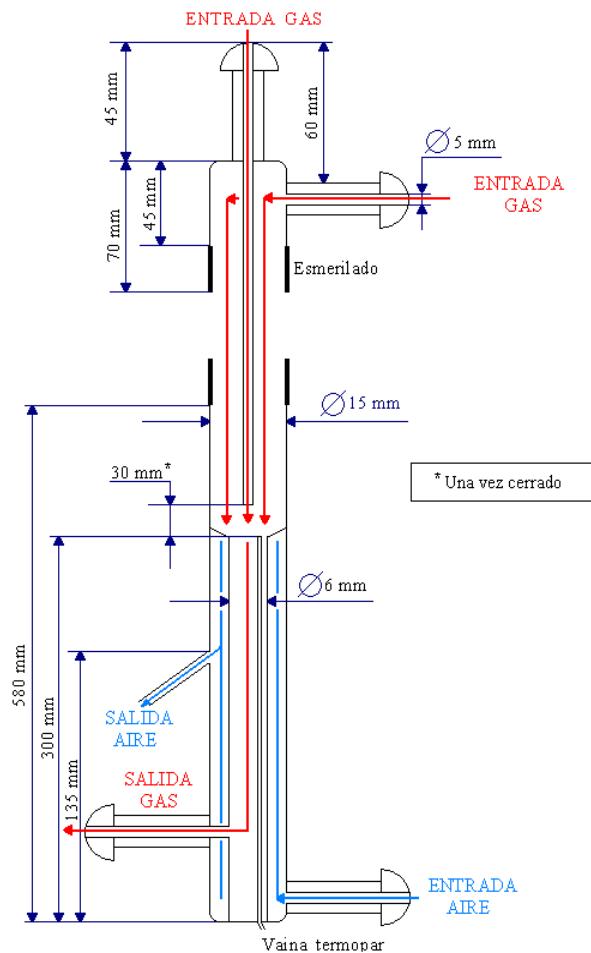


Figura III.9. Esquema del reactor para el estudio de la interacción hollín-NO.

El reactor consta de dos partes, cabeza y cuerpo, unidas entre si por un esmerilado. Los sólidos (hollín y arena de sílice) se depositan sobre un soporte de lana de cuarzo situado en el estrechamiento que existe en el interior del cuerpo del reactor como se muestra en la Figura III.10.



Figura III.10. Foto del estrechamiento del reactor para el estudio de la interacción hollín-NO.

ANEXO III– Instalación Experimental

En la Figura III.11 se muestra el reactor de cuarzo utilizado.

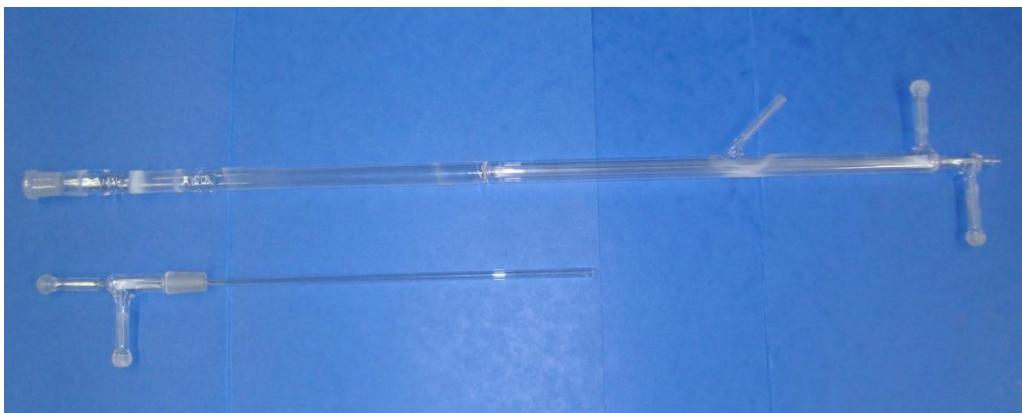


Figura III.11. Cuerpo y cabeza del reactor.

La cabeza del reactor dispone de dos entradas de gases independientes. De esta forma, se consigue que la mezcla de los gases reactantes se produzca justo a la altura de los sólidos depositados sobre la lana de cuarzo, evitando así posibles reacciones homogéneas en fase gas. Posteriormente, los productos de la reacción heterogénea no catalítica atraviesan la zona de refrigeración donde la reacción se “congela” gracias al flujo de aire que enfriá las paredes exteriores del tubo de salida de los gases.

El termopar de control (tipo K) se sitúa justo debajo del soporte de lana de cuarzo.

Las uniones de las entradas del reactor y salida con sus respectivas conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo que evitan las roturas por tensión debidas a la dilatación. Para evitar fugas en estos elementos de unión, se aplica grasa de alto vacío (grasa de grafito). Además, es importante señalar que la manipulación de elementos de cuarzo (reactor, rótulas) debe realizarse con extremo cuidado debido a su fragilidad y elevado coste.

Es fundamental asegurarse de que la zona de reacción coincide con la zona calefactora del horno que proporciona temperatura constante, con el objetivo de asegurar condiciones isotermas en toda la zona de reacción.

III.2.2. Horno

En los experimentos de 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

ANEXO III– Instalación Experimental

5 kW de potencia fabricado por la casa comercial HOBERSAL. La Figura III.12 muestra este horno.



Figura III.12. Foto del horno HOBERSAL.

Las dimensiones están adaptadas al reactor anteriormente 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.

III.2.3. Sistema de control de temperatura del horno

El sistema de control del horno, Figura III.13, permite programar hasta 4 rampas de calentamiento diferentes. Permite alcanzar al horno 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 valor de temperatura fijado como límite.



Figura III.13. Controlador de temperatura HOBERSAL.

III.3. Sistema de acondicionamiento y detección y análisis de gases

III.3.1. Sistema de acondicionamiento de gases

Los gases de salida del reactor deben ser detectados y analizados para determinar cuantitativamente su concentración. Por lo tanto, para evitar el deterioro de los equipos de medida por condensación o depósito de partículas en las celdas de análisis y eliminar interferencias que puedan perturbar los resultados, es necesario acondicionar previamente la corriente de los gases de salida.

En la instalación experimental se dispone de un filtro de partículas, Figura III.14, por donde pasan los gases de salida, de soporte de nylon, de 47 mm de diámetro externo y tamaño de poro de 0,22 μm , de la casa comercial MAGNA.



Figura III.14. Filtro de partículas.

III.3.2. Sistema de detección y análisis de gases

La instalación experimental dispone de dos analizadores en continuo:

- Analizador de CO y CO₂.
- Analizador de NO.

Los analizadores se conectan en paralelo, haciendo circular el mismo caudal de gases por cada uno de ellos, de tal forma que los valores medidos por ambos analizadores correspondan a un mismo instante de tiempo.

Es importante destacar que todos estos equipos de análisis de gases deben calibrarse al comienzo de cada experimento. Para ello, los analizadores disponen de gases patrón para su autocalibrado. El cero se calibra pasando un caudal determinado de N₂.

ANEXO III– Instalación Experimental

III.3.2.1. Analizador de CO/CO₂

El analizador de CO y CO₂ empleado en este proyecto es un fotómetro infrarrojo de la marca ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14 (Figura III.15). La celda de análisis de este equipo dispone de cubetas de calibración.

Este equipo permite determinar cuantitativamente y de forma continua la concentración de CO y de CO₂ del gas de salida del reactor. Los gases introducidos en la celda de análisis son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración de CO y CO₂ del gas. La energía resultante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer la concentración en ppm en la pantalla del equipo. En la Tabla III.2 se recogen las características de este analizador.



Figura III.15. Analizador de CO/CO₂ (ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14).

Tabla III.2. Características del analizador de CO/CO₂ (ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14).

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

ANEXO III– Instalación Experimental

III.3.2.2. Analizador de NO

El analizador de NO empleado es un fotómetro infrarrojo de la marca ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14 (Figura III.16). Este analizador en continuo permite determinar cuantitativamente la concentración de NO del gas de salida del reactor. Su funcionamiento es análogo al de los analizadores de CO/CO₂ descritos anteriormente.



Figura III.16. Analizador de NO (ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14).

Las características principales de este analizador se indican en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Características del analizador de NO (ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14).

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

ANEXO IV – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los pasos que se siguen para realizar un experimento son los siguientes:

1. Encender el ordenador que está al lado del cromatógrafo de gases, abrir el documento Excel correspondiente, introducir los datos de presión y temperatura y comprobar los caudales que van a ser necesarios para elegir los controladores que se van a utilizar durante el experimento. Imprimir la hoja de Excel para poder apuntar luego los caudales, % de apertura de las válvulas de los controladores y peso de hollín introducido.
2. Una vez elegidos los controladores, realizar las conexiones necesarias.
3. Calibrar los analizadores con N₂.
4. Cargar el reactor:
 - El crisol, el vidrio de reloj y la espátula han de estar limpios. Por si acaso, pasar un trozo de papel húmedo (con agua destilada) para quitarles el polvo que puedan haber cogido y secarlos bien.
 - Pesar 150 mg de lana de cuarzo y colocarlo en el reactor.
 - Pesar 300 mg de arena
 - Pesar 10 mg de hollín

La mezcla hollín/arena, en proporción 1/30, permite considerar durante el tratamiento de datos para la obtención de parámetros cinéticos, partículas aisladas.
5. Colocar el cuerpo del reactor en el interior del horno (colocar las rótulas sellándolas con grasa de grafito) y sujetarlo con las dos pinzas. Colocar lana de cuarzo para sellar lo mejor que se pueda el espacio entre el reactor y el horno,
6. Introducir el termopar.
7. Colocar la cabeza del reactor, sellando la unión al cuerpo mediante grasa de grafito (colocar las rótulas sellándolas con grasa de grafito).
 - Válvula 1 (N₂) → entrada superior.
 - Válvula 3 (gas reactante) y 5 (N₂) → entrada lateral.
8. Medir caudales (para el calentamiento y el experimento) y comprobar que a la entrada del reactor y a la salida de analizadores el caudal es de 1000 mL/min:
 - Asegurarse de que todas las conexiones están bien hechas antes de comenzar con las medidas de caudales.

ANEXO IV – Procedimiento Experimental

9. Para la experimentación con NO, hay que acordarse de medir antes de comenzar a calentar la $[NO]_{\text{inicial}}$. Para ello, hay que realizar las conexiones adecuadas, encender la bomba de NO del analizador, poner los caudales del experimento (N_2 y NO). La concentración que marque el analizador, seguramente, no sea la deseada, por lo que habrá que cambiar el % de la bomba para que corresponda a la concentración adecuada. Si aún así, sigue sin dar la $[NO]_{\text{inicial}}$ deseada, habrá que cambiar caudales hasta que se obtenga y medirlos para saber cuánto se mete de NO y asegurarse de que se siguen teniendo 1000mlN/min del caudal total.

Poner los caudales de calentamiento (asegurarse de que la válvula 3 está “mirando” hacia la derecha y todas las demás hacia la izquierda).

- Durante el calentamiento se hace pasar únicamente N_2 por las líneas 1 y 5 (siendo el $Q_T = 1000 \text{ mlN/min}$).
- Comprobar que los datos de CO y CO_2 de los analizadores son de 0 cuando se pasa el N_2 .

10. Encender los ordenadores en los que se graban los datos (el de CO/ CO_2 y NO) (en el de CO/ CO_2 , cuando pida la contraseña se le da a Aceptar, ya que no tiene). Para abrir el programa:

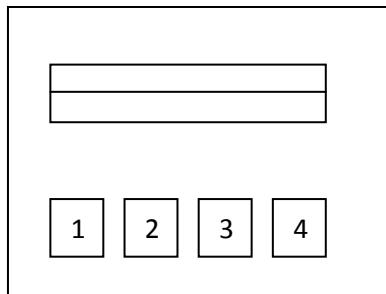
- Antes de nada, crear una carpeta para guardar los datos del experimento.
- Clicar sobre el acceso directo Optimodde.
- Seleccionar el ícono que parece una carpeta archivadora → Select variables (se seleccionan dos variables en el caso de CO/ CO_2 y una en el caso de NO):
 - i. Komp 1 → Read → sale un enchufe (significa que está leyendo)
 - ii. Komp 2 → Read → sale un enchufe (significa que está leyendo)
 - iii. Aceptar
 - iv. Minimizar la ventana.
- Acceso directo a AomDemo (en el caso del CO/ CO_2 , la ventana superior corresponde al CO y la inferior a CO_2).
- Seleccionar tiempo de ciclo (15 segundos para el calentamiento).
- STOP y CLEAR DATA.

11. Encender las bombas de los analizadores (la del NO ya estará encendida) y, después, conectar la salida de analizadores a la entrada de los analizadores.

12. Conectar el aire de refrigeración.

ANEXO IV – Procedimiento Experimental

13. Encender el horno (asegurarse de que se ha introducido el termopar).



- Apretar la tecla 4 → Aparece el SetPoint: 20 °C
- Apretar la tecla 4 y aparecerá el programa (p.ej.: para T final de 1000 °C, utilizar el programa 2). Si se quiere cambiar el programa, utilizar las teclas 2 y 3)
- Apretar la tecla 4 → volverá a la pantalla inicial.
- Apretar tecla 1 → aparecerá el programa elegido anteriormente.
- Apretar tecla 1 → aparece un Delay de 1.00 → Con la tecla 3, disminuir hasta Delay 0.00.
- Apretar tecla 1.
- Presionar el botón rojo y acto seguido:

14. Ir al ordenador que toma los datos de CO/CO₂ y darle al START (15 segundos).

15. Esperar ~1 h 40 min hasta que llegue a 1000 °C.

16. Una vez se alcancen los 1000 °C se esperan 5 minutos antes de comenzar el experimento.

17. En esos 5 min:

- Asegurarse de que la válvula 3 “mira” hacia la dcha.
- Poner en el ordenador de los caudales el % del gas reactante (sólo del gas reactante).

18. En el momento de comenzar el experimento (una vez transcurridos esos 5 min):

- Guardar los datos de CO/CO₂. (SAVE → elegir la carpeta que se haya creado para guardar los datos, dando un nombre distinto cada vez; STOP; CLEAR). Cambiar el tiempo de toma de datos (5 s, 10 s, 15 s...).
- En el ordenador de los caudales, poner el % de todos los gases para el EXPERIMENTO).

ANEXO IV – Procedimiento Experimental

- Ir a los ordenadores y darle al START (del CO/CO₂ y del NO) a la vez (si es posible) asegurándose de que en ambos el tiempo de toma de datos es el mismo (5 s, 10 s, 15 s...).
- Girar la válvula 3 del gas reactante para que “mire” hacia la izda.

Los datos se guardan en una hoja Excel de 500 celdas. Una vez llenas estas celdas los datos se sobreescreiben, por lo tanto es importante que se guarden de vez en cuando, si no, se perderán y el experimento no servirá.

- i. Save Data → en la misma carpeta que antes, pero con otro nombre.
- ii. Clear Data.

19. El experimento finaliza cuando:

- la concentración de CO/CO₂ alcanza un valor inferior a 10 ppm.
- la concentración de NO se **estabiliza** en el valor medido antes de comenzar el experimento (concentración anotada en el Paso 9).

20. Para finalizar:

- Guardar los datos (SAVE DATA).
- STOP, CLEAR, EXIT.
- Cerrar la botella del gas reactante.
- Apagar el horno (apretar unos segundos la tecla 1 del horno hasta que aparezca la temperatura en el SP de 20 °C).
- Cerrar las líneas de los gases.
- En el ordenador de caudales, poner todos los % a cero, una vez se hayan vaciado las líneas.
- Apagar las bombas de los analizadores.
- Cerrar el aire de refrigeración (se puede dejar más rato hasta que baje la temperatura).

21. Una vez se ha enfriado el reactor se puede apagar el horno y quitar el termopar (**no** se puede quitar el termopar mientras se está enfriando).

22. Limpiar el reactor.

ANEXO V – CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN

A continuación se van a explicar los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas en el presente Proyecto Fin de Carrera. Las técnicas utilizadas fueron las siguientes: análisis elemental, TEM, SEM, XRD, XPS, espectroscopia Raman y análisis de superficie específica BET con N₂ y DR con CO₂.

V.I. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener.

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces

ANEXO V – Caracterización del hollín

dispersados, respectivamente. Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste.

Los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante disponen de un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL modelo JEM-2010. Puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV. Se obtiene una resolución entre líneas de 0.14 nm y entre puntos de 0.25 nm.

El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca Oxford Instruments modelo INCA Energy TEM100. El detector es de Si(Li) con un área de detección de 30 mm² y una resolución de 142 eV. La ventana es del tipo SATW y el rango de detección es del Be al U.

El microscopio está equipado con una cámara de adquisición de imágenes ORIUS SC600 de la marca GATAN con sensor CCD de 2672 x 2672 pixels, que proporciona un aumento respecto a la película fotográfica de 1,3-1,4 X. La cámara está montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN DigitalMicrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0.

Para el corte de determinadas muestras, la unidad cuenta con un ultramicrotomo marca RMC, modelo MTXL y una máquina de hacer cuchillas de la misma marca.



Figura V.1. Microscopio electrónico de transmisión.

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas mediante la técnica TEM para los tres hollines sometidos a distintos tratamientos térmicos, Figuras V.2, a V.4 (la

ANEXO V – Caracterización del hollín

primera es la muestra original, PU, y las otras dos muestras se han tratado térmicamente a 1000 y 1100 °C, PU-1000 y PU-1100, respectivamente). Las imágenes obtenidas tienen distintos aumentos para poder observar sus características estructurales.

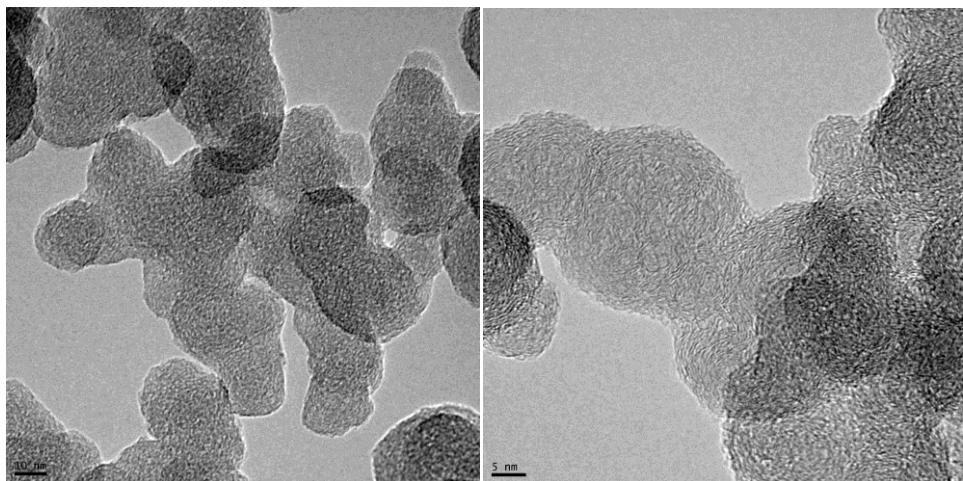


Figura V.2. Imágenes obtenidas por el método TEM para la muestra PU.

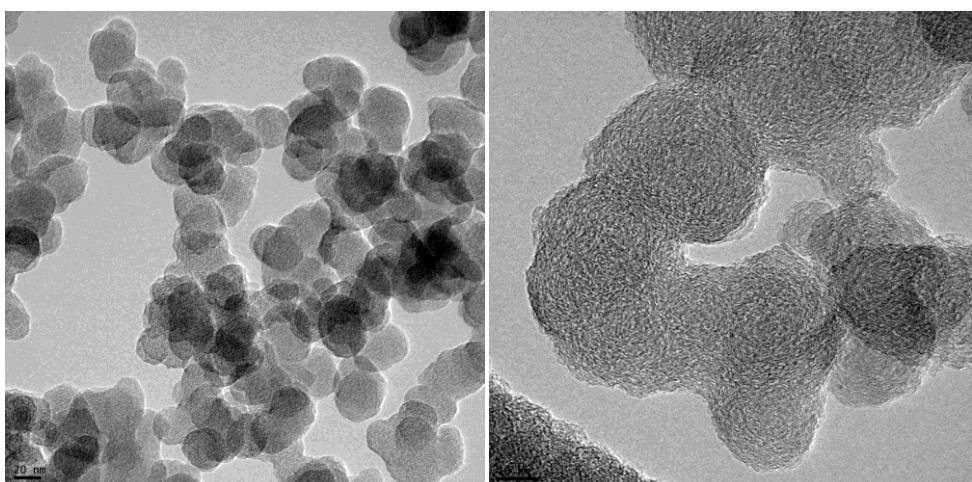


Figura V.3. Imágenes obtenidas por el método TEM para la muestra PU-1000.

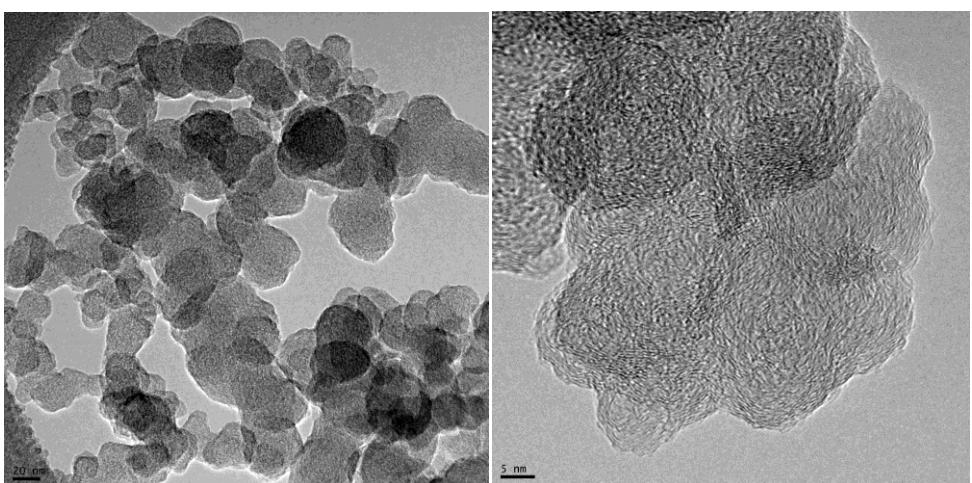


Figura V.4. Imágenes obtenidas por el método TEM para la muestra PU-1100.

ANEXO V – Caracterización del hollín

V.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de un sólido. Varios fenómenos tienen lugar, como reemisión de parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Estas señales permiten obtener información sobre la morfología, composición, estructura cristalina, así como otras informaciones, de una muestra.

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, que permite otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

Los rayos X, permiten identificar los elementos presentes y su concentración. Cuando un haz incide sobre la muestra provoca un conjunto de fenómenos que liberan una cantidad de energía, que es manifestada como electrones Auger o Rayos X, y que es única para cada elemento y permite identificar su concentración.

Las muestras sometidas a esta técnica no deben tener ningún contenido líquido y ni ser conductoras. Por eso, el secado de las muestras es muy importante en esta técnica y, para no cambiar la estructura del material, debe hacerse mediante una técnica adecuada.

Los dos microscopios electrónicos de barrido utilizados son el JEOL JSM-840 y HITACHI S-3000N, Figura V.5. Ambos tienen un detector de electrones secundarios tipo centellador-fotomultiplicador con resolución de 4 nm y 3,5 nm, respectivamente.

El JEOL JSM-840 está equipado con un detector de electrones retrodispersados tipo Si P-N con resolución de 10 nm y un detector de rayos X tipo UHV Dewar Si(Li) de Bruker para microanálisis (EDS), que detecta elementos de numero atómico comprendido entre los de C y el U.

ANEXO V – Caracterización del hollín

El HITACHI S-3000N tiene un detector de electrones retrodispersados tipo semiconductor con resolución de 5 nm y un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker para microanálisis (EDS). Este permite observar muestras no conductoras sin la necesidad de recubrirlas y esta además equipado con un dispositivo que lo torna viable para análisis de material biológico fresco.

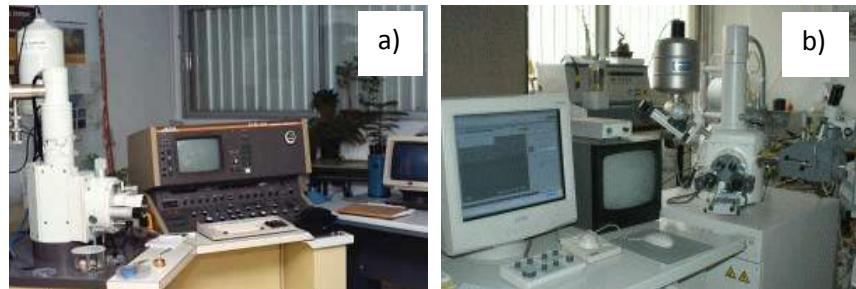


Figura V.5. a) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-840; b) Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3000N.

Para la preparación de las muestras se dispone del equipo de secado por punto crítico (Electron Microscopy Sciences, modelo EMS 850), metalizador (Au)/Evaporador (C) (BALZERS, modelo SCD y MED 020), de bajo vacío.

Las imágenes obtenidas por el método SEM se presentan a continuación, Figuras V.6 a V.8.

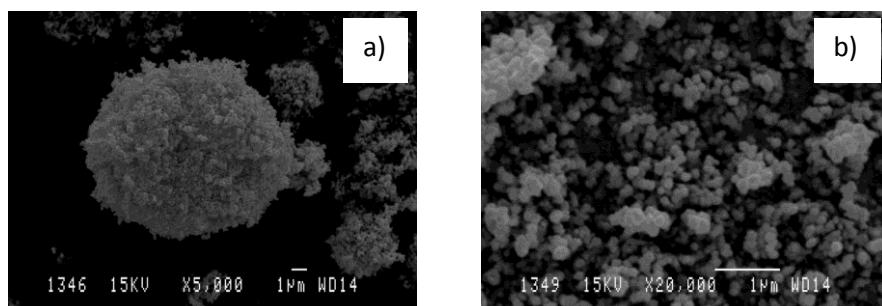


Figura V.6. Imágenes obtenidas con el método SEM para la muestra PU; a) 5000x y b) 20000x.

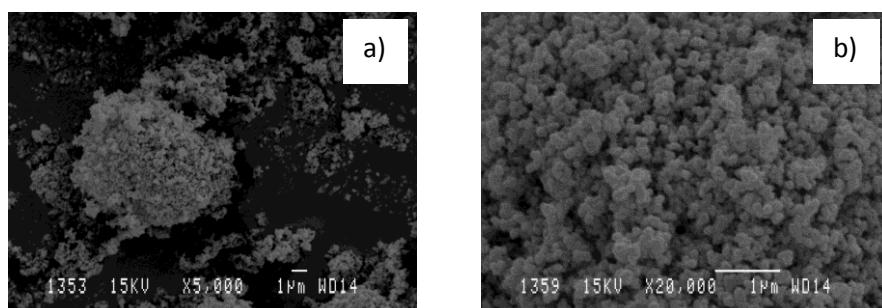


Figura V.7. Imágenes obtenidas con el método SEM para la muestra PU-1000; a) 5000x y b) 20000x.

ANEXO V – Caracterización del hollín

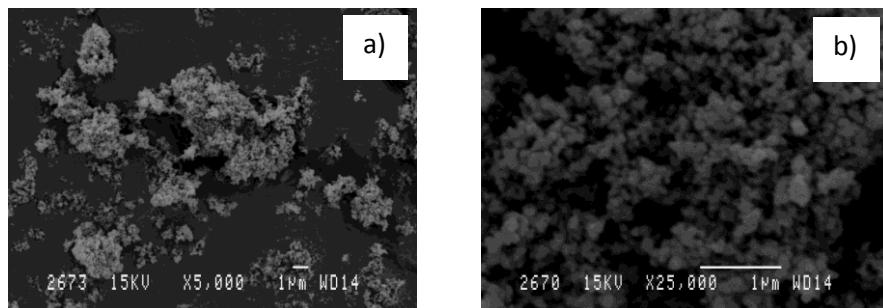


Figura V.8. Imágenes obtenidas por el método SEM con calentamiento de 1100 °C; a) 5000x y b) 25000x

V.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X se basa en interferencias ópticas producidas cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. La longitud de onda de los Rayos X es del mismo orden que la distancia interatómica de los componentes de las redes cristalinas y el ángulo de difracción de los rayos dependen de esas distancias.

El método analítico de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles.

Este método de alta tecnología no destructivo puede ser utilizado en el análisis de diversos materiales. El método permite una identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina, pero también cuantitativo. Puede ser empleado para determinar los tamaños de cristales, el coeficiente de dilatación térmica, cálculos sobre la simetría del cristal y para obtener parámetros de la red.

Es importante que la muestra sea una parte representativa y homogénea del conjunto total a analizar. Las muestras se han de presentar molidas, en pequeña cantidad, con 15 micras de tamaño medio de partícula. Las muestras sólidas no deberán superar los 5 cm de lado.

El equipo utilizado fue el Bruker D8-Advance (Figura V.9) con espejo Göebel (muestras no planas) con cámara de alta temperatura (hasta 900 °C), con un generador de Rayos X Kristalloflex K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60kV y Corriente: 5-80mA). Mediante un ordenador se controlan las condiciones de medida para obtener el difractograma. Se dispone además de una base de datos JCPDS. Las condiciones utilizadas en cada ensayo se muestran en la Tabla V.1.

ANEXO V – Caracterización del hollín



Figura V.9. Bruker D8-Advance.

Tabla V.1. Características del ensayo.

Kilovoltaje	40 Kv
Miliamperaje	40 mA
Velocidad Angular	2°/minuto
Paso	0,1°
Intervalo de medida	3 s
Barrido Angular	4 – 90°
Tubo	Cobre con espejo Göbel

V.4. Espectroscopía de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X consiste en excitar con un haz de rayos-X los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información acerca de la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es $h \cdot n$, si EK es la energía con que sale el fotoelectrón, por la diferencia entre ambas se obtiene la energía de ligadura (EL) del átomo en particular, característica de cada elemento.

$$EL = h \cdot n - EK \quad (\text{Ec.V.1})$$

donde, h es la constante de Planck y n es la frecuencia de radiación.

Por medio del espectrómetro se determina la velocidad de los electrones emitidos.

Esta técnica XPS es utilizada para el desarrollo de nuevos materiales y en controles de calidad. La técnica permite determinar la composición química de distintas superficies materiales hasta 1-2 nm de profundidad.

ANEXO V – Caracterización del hollín

El objetivo principal de esta técnica consiste en dar la composición porcentual de una determinada capa, así como el estado de oxidación de los elementos que la forman. Todos elementos pueden ser detectados exceptuando el hidrógeno.

En la utilización del equipo se debe tener especial cuidado con las condiciones de ultra alto vacío (UHV, *Ultra High Vacuum*). Así, no debe entrar aire en el sistema, las muestras deben estar secas y no deben desprender ningún tipo de gas o vapor que pueda contaminar las paredes internas del equipo. Además, la muestra no debe descomponerse durante el proceso de irradiación.

El equipo utilizado en esta técnica es un VG-Microtech Mutilab 3000 (Figura V.10) equipado con un analizador de electrones semiesférico con 9 channeltrons (con energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. Posee una cámara de pretratamiento a atmósfera y temperatura controladas.



Figura V.10. Equipamiento del análisis por espectroscopia de rayos X.

V.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman consiste en un proceso bifotónico donde la radiación incidente es dispersada por la muestra produciendo transiciones de tipo vibracional y rotacional.

Para activar un modo vibracional es necesario que se produzca un cambio en la polarizabilidad del enlace o molécula, originando momentos dipolares inducidos.

Cuando la luz incide sobre una molécula provoca una oscilación de la densidad electrónica de la molécula, siendo este efecto representado por un momento dipolar eléctrico oscilante inducido, que actúa como fuente de radiación originando las dispersiones Rayleigh y Raman. La dispersión se dirige en todas las direcciones menos en la propia dirección del dipolo.

Aunque existan otros efectos se considera las dispersiones Rayleigh y Raman como las únicas responsables.

ANEXO V – Caracterización del hollín

La radiación incidente induce oscilación en el dipolo eléctrico. La oscilación ocurre con la frecuencia de oscilación del campo eléctrico de la radiación, pero también con la frecuencia de vibración de la molécula.

Suponiendo armonidad mecánica y que el campo eléctrico oscila con la frecuencia de la radiación, se origina la dispersión Rayleigh. Las oscilaciones con diferentes amplitudes originan las dispersiones Raman (Stokes y anti-Stokes), Figura V.11.

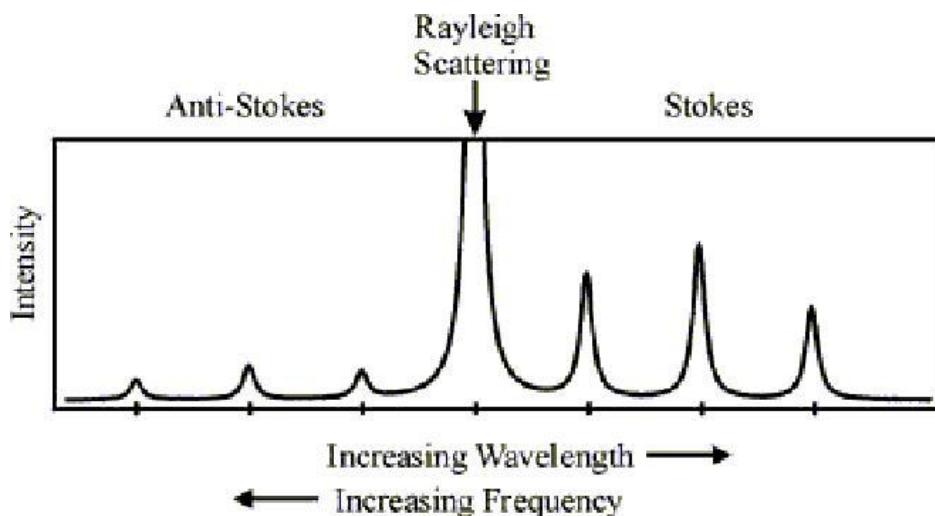


Figura V.11. Representación de un espectro Raman.

Este método se aplica para la caracterización de materiales en diversos campos científicos e industriales. Es una técnica de carácter no destructivo y no obliga a un tratamiento previo de las muestras. La naturaleza de las muestras a analizar puede ser sólida, líquida o gaseosa.

Los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante disponen en este momento de dos espectrómetros Raman, Figura V.12:

- Espectrómetro Raman dispersivo, modelo LabRam (Jobin-Ivon) dotado de un microscopio confocal y tres líneas de excitación láser (longitud de onda 514, 632 nm y 785 nm) y un detector CCD enfriado por efecto Peltier. Este equipo dispone de los accesorios adecuados para obtener imágenes espectrales (Spectral Imaging) y perfiles en profundidad (Depth Profile).
- Espectrómetro FT-Raman (Bruker RFS/100S) con microscopio acoplado que permite trabajar en bancada (geometrías de 90 y 180°) o en el microscopio (180°). Este equipo posee una fuente de excitación láser en el infrarrojo cercano (1064 nm, Nd-YAG) que lo hace especialmente adecuado para el análisis de

ANEXO V – Caracterización del hollín

muestras que presenten problemas de fluorescencia en el visible. Dispone de un detector de Ge refrigerado por nitrógeno líquido y una cámara de muestra que permite trabajar a temperatura controlada entre -100 y 250 °C.

Además una cámara ambiental Linkam THMS600 es utilizada para control de la temperatura (-100 a 500 °C) y de la atmósfera empleada en el experimento.

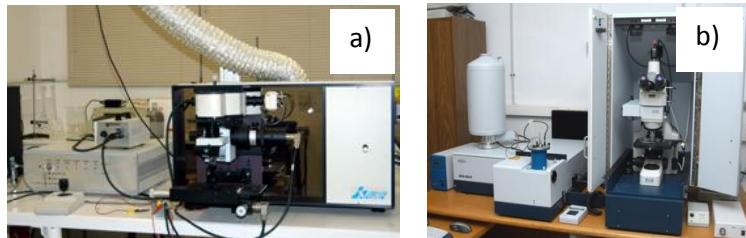


Figura V.12. a) Espectrómetro Raman, modelo LabRam, Jobin-Ivon; b) Espectrómetro FT-Raman, Bruker RFS/100S.

A continuación se presenta en la Tabla V.2 los datos obtenidos en este trabajo con el método de Raman, y a partir de los cuales se calculan los ratios utilizados en el **Capítulo 4** de la memoria del presente Proyecto Fin de Carrera, mediante las ecuaciones ahí presentadas.

ANEXO V – Caracterización del hollín

Tabla V.2. Resultados de la caracterización de las muestras de hollín por la técnica de espectroscopía Raman

MUESTRA	REPLICA	Posición						Intensidad			FWHM			Área			Error en el ajuste					
		Igt	Idt	D2	D1	G2	G1	D2	D1	G2	G1	D2	D1	G2	G1							
PU1	A	2.006	2.341	1303.802	1333.748	1543.316	1594.065	0.653	1.675	0.461	1.435	0.85664	0.856699	361.080	162.000	136.721	71.069	250.848	426.200	67.059	160.169	0.021
PU1	B	1.993	2.478	1119.252	1324.394	1531.580	1590.732	0.180	2.386	0.493	1.423	0.5963	0.804278	162.492	192.939	150.420	68.980	31.109	722.997	78.880	154.137	0.031
PU1	C	1.981	2.367	1148.565	1330.630	1538.912	1593.013	0.206	2.330	0.553	1.388	0.5829	0.836224	184.613	187.749	151.270	66.389	40.427	687.184	89.085	141.639	0.030
PU1	D	1.992	2.524	1123.343	1325.403	1539.620	1591.527	0.146	2.465	0.533	1.399	0.56761	0.789223	141.062	190.771	140.386	65.808	21.878	738.760	79.584	144.651	0.034
PU3	A	2.075	2.544	1303.163	1323.479	1549.842	1591.514	0.443	2.092	0.624	1.378	0.65873	0.815645	297.755	167.083	125.906	58.333	140.470	549.166	83.673	126.256	0.057
PU3	B	2.005	2.505	1152.772	1327.483	1547.451	1593.781	0.148	2.478	0.625	1.333	0.53784	0.800299	188.426	178.160	138.063	54.007	29.703	633.393	91.823	113.050	0.036
PU3	C	2.001	2.416	1285.286	1332.099	1546.386	1596.056	0.318	2.078	0.441	1.488	0.71585	0.828228	324.488	167.412	139.583	62.999	109.992	546.470	65.597	147.209	0.035
PU3	D	2.000	2.587	1106.487	1327.038	1537.620	1593.339	0.127	2.493	0.445	1.511	0.60609	0.773096	171.857	184.089	129.039	65.733	23.289	720.912	61.172	156.019	0.038
PU4	A	2.006	2.341	1318.783	1330.141	1567.438	1588.9791	1.3878	1.1071	0.8314	1.044	0.943	0.857	111.849	237.548	116.262	53.194	243.826	350.649	102.888	87.199	0.025
PU4	B	1.993	2.478	1323.017	1328.374	1562.178	1593.6192	1.3498	1.0256	0.7663	1.250	1.219	1.304	112.204	218.664	109.638	49.155	237.902	238.716	89.436	96.535	0.037
PU4	C	1.981	2.367	1325.149	1329.969	1568.819	1592.0252	1.3401	1.0626	0.8714	0.990	0.932	0.837	114.976	230.999	113.670	49.072	242.019	329.147	105.443	76.320	0.028
PU4	D	1.992	2.524	1288.529	1330.353	1512.571	1588.7821	0.3701	2.3245	0.5409	1.700	0.732	0.789	140.075	149.736	108.057	61.935	81.430	546.734	91.810	165.429	0.063

V.6. Análisis BET y Dubinin Radoschkevich (DR)

La adsorción física (o fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo.

En la caracterización de la textura porosa de un sólido, los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc...) a temperatura constante (para N_2 77 K, para CO_2 273 K, etc.), obteniéndose así la isoterma de adsorción. La isoterma puede determinarse gravimétricamente, donde se mide el peso ganado por la muestra mientras se produce la adsorción a cada presión relativa de gas. Puede determinarse también la isoterma volumétricamente, en la que se mide la cantidad adsorbida, por vía de la ley de los gases a la presión y volumen del adsorbato, en el inicio y en el final la adsorción.

La obtención del área, del volumen y de la distribución de tamaño de poros se puede conseguir mediante un análisis de las isothermas de adsorción, con los métodos desarrollados con ese propósito.

De acuerdo con la IUPAC, los poros se clasifican en relación al tamaño (diámetro de poro, d_p) como microporos ($d_p < 2$ nm), mesoporos ($2 < d_p < 50$ nm) o macroporos ($d_p > 50$ nm).

A través de la isoterma de N_2 se obtiene información de poros de profundidad desde 35 Å hasta 4000 Å, mientras que con la isoterma de CO_2 se obtiene información de la microporosidad más estrecha.

Las muestras deberán ser sólidas y tener un tamaño de partícula inferior a 4 mm. El proceso a analizar deberá ocurrir entre -100 y 400°C.

El equipo disponible es un equipo volumétrico automático de adsorción física de gases Autosorb-6 y desgasificador Autosorb Degasser, ambos de la marca Quantachrome, Figura V.13. Tanto el equipo de adsorción como el de desgasificación se caracterizan por poseer seis estaciones de trabajo independientes, pudiéndose analizar seis muestras simultáneamente. Los gases disponibles son N_2 y CO_2 , por lo que es

ANEXO V – Caracterización del hollín

posible realizar adsorciones de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K. El equipo está indicado para la caracterización de la textura porosa (área superficial y porosidad) de muestras sólidas.



Figura V.13. Equipo volumétrico automático de adsorción física de gases AUTOSORB-6 y desgasificador AUTOSORB DEGASSER (Quantachrome).

ANEXO VI - MODELO DE NÚCLEO DECRECIENTE

El Modelo de Núcleo Decreciente considera que la reacción se produce primero en la superficie exterior de la partícula. Este modelo fue primeramente desarrollado por Yagi y Kunii, quienes consideraron que durante la reacción se presentan cinco etapas sucesivas (Levenspiel, 2004):

1. Difusión del reactivo gaseoso A a través de la película gaseosa que rodea a la partícula hasta la superficie de ésta.
2. Penetración y difusión de A a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
3. Reacción del reactivo gaseoso A con el sólido en esta superficie de reacción.
4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.
5. Difusión de los productos gaseosos a través de la película gaseosa de regreso al cuerpo principal del fluido.

En ciertas ocasiones no existe alguna de estas etapas. Por ejemplo, si no se forman productos gaseosos, las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia a la reacción. Otro aspecto por considerar es que las resistencias de las distintas etapas generalmente varían en gran medida entre sí. En tales casos, puede considerarse que la etapa que presente mayor resistencia será la controlante de la velocidad.

Cuando no se forma ceniza, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción y finalmente desaparece. Una reacción de este tipo es la que se considera para el estudio que se realiza en este trabajo, donde se consideran que las siguientes etapas transcurren de manera sucesiva. Además, y siendo el sólido utilizado en este trabajo poco poroso (**Capítulo 4**), se deben solamente considerar las siguientes etapas:

1. Difusión del reactivo gaseoso A desde el cuerpo principal del gas a través de la película gaseosa hasta la superficie del sólido B.
2. Reacción sobre la superficie entre el reactivo gaseoso A y el sólido B.
3. Difusión de los productos de reacción desde la superficie del sólido B a través de la película gaseosa hasta el cuerpo principal del gas (como no hay capa de ceniza, no puede ofrecer resistencia alguna).

ANEXO VI – Modelo de núcleo decreciente

La ecuación cinética de la que parte el Modelo de Núcleo Decreciente es la siguiente:

$$-r_B = -\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad (\text{Ec.VI.1})$$

Siendo S_{ext} , la superficie externa de la partícula y N_B el número de moles del sólido. Teniendo en cuenta que por estequiometría de la reacción global, VI.R.1:



La ecuación Ec.VI.1 se puede escribir como, Ec.VI.2:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} \quad (\text{Ec.VI.2})$$

donde b es el coeficiente estequiométrico de reacción global VI.R.1, R el radio inicial de la partícula y N_A el número de moles del gas reactante.

VI.1. La reacción química como etapa controlante

En este caso, el progreso de la reacción no se ve afectado por la presencia de ninguna capa de ceniza, por lo que la velocidad es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por lo tanto, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, r_C , para la estequiometría de la VI.R.1 es:

$$-\frac{b}{4\pi r_C^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = bk_S C_{A_g}^n \quad (\text{Ec.VI.3})$$

donde k_S es la constante cinética para la reacción superficial, C_{A_g} es la concentración del gás reactante A y n es el orden de reacción. Escribiendo N_B en función del radio decreciente del núcleo, dado por la ecuación Ec.VI.4, se obtiene la ecuación Ec.VI.5:

$$-dN_B = -b \cdot dN_A = \rho_B \cdot dV = \rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi \cdot r_C^3\right) = -4\pi\rho_B \cdot r_C^2 \cdot dr_C \quad (\text{Ec.VI.4})$$

$$-\frac{b}{4\pi \cdot r_C^2} \rho_B \cdot 4\pi \cdot r_C^2 \frac{dr_C}{dt} = -\rho_B \frac{dr_C}{dt} bk_S C_{A_g}^n \quad (\text{Ec.VI.5})$$

donde ρ_B es la densidad molar de la partícula. Por integración, se transforma en la ecuación Ec.VI.6:

$$-\rho_B \int_R^{r_C} dr_C = bk_S C_{A_g}^n \int_0^t dt \quad (\text{Ec.VI.6})$$

ANEXO VI – Modelo de núcleo decreciente

6

$$t = \frac{\rho_B}{bk_S C_{A_g}^n} (R_0 - r_C) \quad (\text{Ec.VI.7})$$

donde R_0 es el radio inicial de la partícula. El tiempo que se requiere para la conversión completa de la partícula, τ , en este caso del carbono, se obtiene cuando $r_C = 0$, ó:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_S C_{A_g}^n} \quad (\text{Ec.VI.8})$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de τ se halla combinando las ecuaciones Ec.VI.7 y Ec.VI.8, obteniendo de esta forma la ecuación Ec.VI.9:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_C}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (\text{EcVI.9})$$

Por lo que las ecuaciones cinéticas características del Modelo de Núcleo Decreciente con disminución del tamaño de partícula con **control de la reacción química** son las ecuaciones Ec.VI.8 y Ec.VI.9.

La ecuación Ec.4.7 puede expresarse en función del peso de carbono remanente en el reactor durante el experimento según la ecuación Ec.VI.10:

$$-\frac{1}{W_B^{2/3}} \frac{dW_B}{dt} = C b k_S C_{A_g}^n \quad (\text{Ec.VI.10})$$

considerando,

$$S_{ext} = 4\pi R^2 \quad (\text{Ec.VI.11})$$

$$R = \left(\frac{3W_B}{4\pi\rho_B M_B} \right)^{1/3} \quad (\text{Ec.VI.12})$$

donde C representa una constante.

VI.2. La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante

Siempre que la etapa controlante sea la difusión en la película gaseosa se tiene que:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{S_{ex} t} \frac{dN_B}{dt} &= -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = \\ &= bk_g (C_{A_g} - C_{A_s}) = bk_g C_{A_g} = \text{constante} \end{aligned} \quad (\text{Ec.VI.13})$$

ANEXO VI – Modelo de núcleo decreciente

donde k_g de la ecuación Ec.VI.13 es el coeficiente de transferencia de masa para la película gaseosa (m/s).

La resistencia de la película en la superficie de una partícula depende de numerosos factores tales como la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, el tamaño de la partícula, y las propiedades del fluido. Estos factores se han correlacionado para varias formas de poner en contacto el sólido y el fluido, tales como lechos empacados, lechos fluidizados y sólidos en caída libre.

Para el caso de partículas pequeñas, el régimen de las partículas es el de Stokes. En el momento en que una partícula, de tamaño original R_0 , se ha reducido con el tiempo hasta el tamaño R , puede escribirse la ecuación Ec.VI.14:

$$dN_B = \rho_B dV = 4\pi\rho_B R^2 dR \quad (\text{Ec.VI.14})$$

Por lo que, sustituyendo la Ec.VI.14 en la Ec.VI.13 se obtiene la velocidad de reacción en función de la disminución del radio del núcleo sin reaccionar, ecuación Ec.VI.15.

$$-\frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B 4\pi R^2}{4\pi R^2} \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = bk_g C_{Ag} \quad (\text{Ec.VI.15})$$

Puesto que las partículas se encuentran en el Régimen de Stokes:

$$k_g = \frac{2D}{d_p} = \frac{D}{R} \quad (\text{Ec.VI.16})$$

con D siendo la difusividad de la capa gaseosa. Combinando las ecuaciones Ec.VI.15 y Ec.VI.16 se llega a la ecuación Ec.VI.17:

$$\int_{R_0}^R R dR = \frac{bC_{Ag} D}{\rho_B} \int_0^t dt \quad (\text{Ec.VI.17})$$

$$t = \frac{\rho_B R_0^2}{2bC_{Ag} D} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (\text{Ec.VI.18})$$

El tiempo necesario para la desaparición completa de una partícula es entonces, Ec.VI.19:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{2bC_{Ag} D} \quad (\text{Ec.VI.19})$$

que combinando con la Ec.VI.18 se obtiene la ecuación Ec.VI.20:

ANEXO VI – Modelo de núcleo decreciente

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right) = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (\text{Ec.VI.20})$$

Por lo que las ecuaciones cinéticas características del Modelo de Núcleo Decreciente con disminución del tamaño de partícula con la **difusión a través de la película gaseosa** como etapa controlante son las ecuaciones Ec.VI.19 y Ec.VI.20.

Considerando las ecuaciones Ec.VI.11 y VI.12, la ecuación Ec.VI.1 puede expresarse en función del peso de carbono remanente en el reactor durante el experimento según la ecuación Ec.VI.21:

$$-\frac{1}{W_B^{2/3}} \frac{dW_B}{dt} = Dbk_g C_{Ag} \quad (\text{Ec.VI.21})$$

donde D es una constante.

ANEXO VII – Influencia de la temperatura

ANEXO VII – INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

A continuación se muestran los principales resultados de los experimentos realizados a distintas temperaturas (900-1100 °C) y con una concentración inicial de NO a la entrada de 2000 ppm.

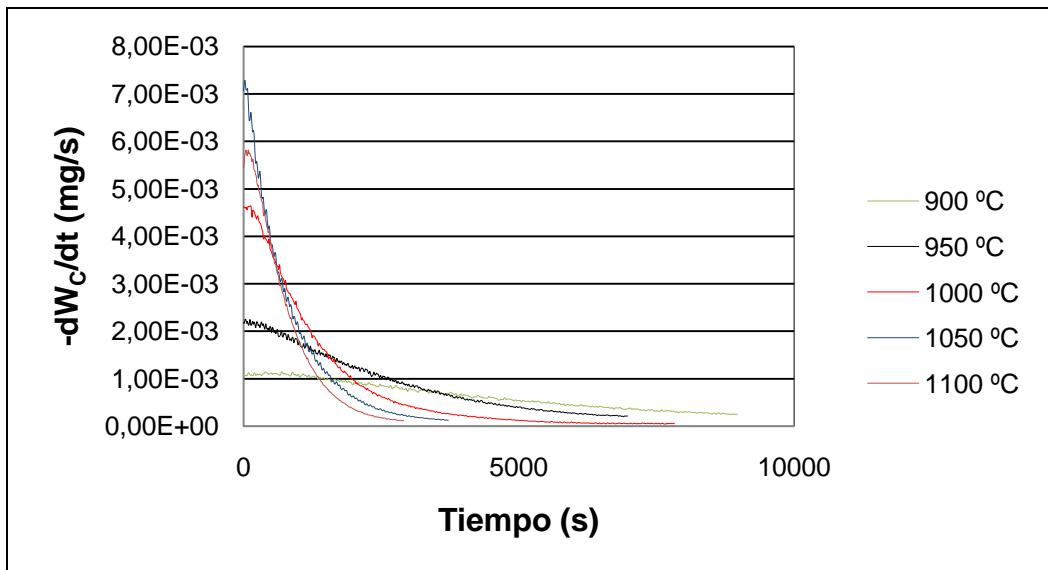


Figura VII.1. Evolución de la velocidad de consumo de carbono en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

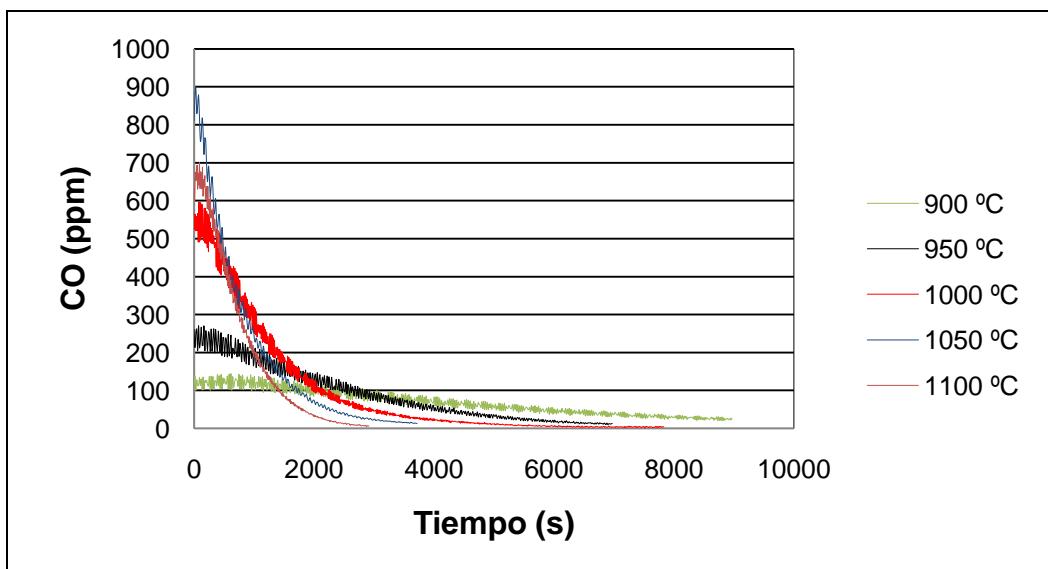


Figura VII.2. Evolución de la concentración de CO en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

ANEXO VII – Influencia de la temperatura

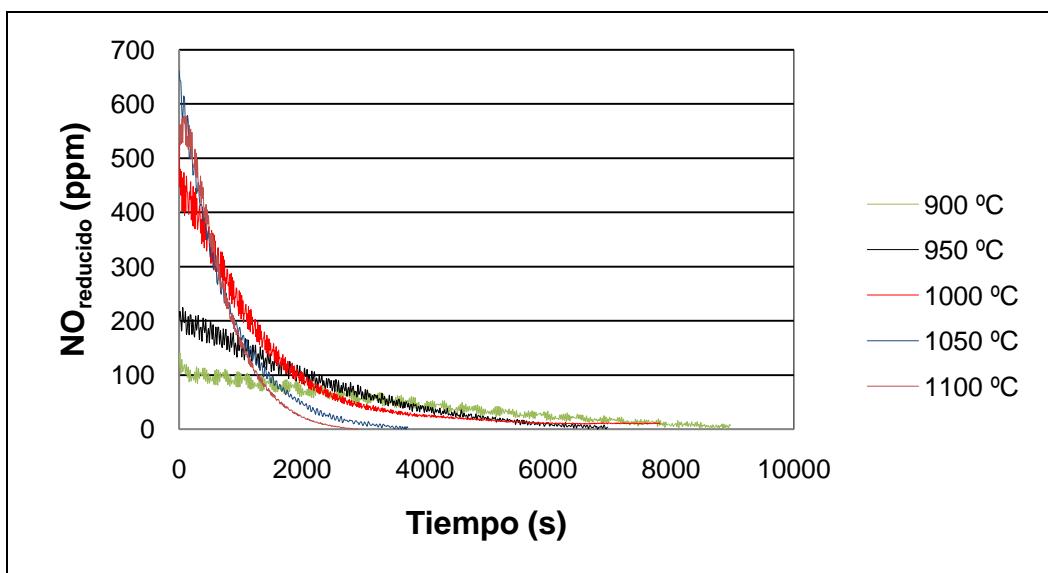


Figura VII.3. Evolución de la concentración de NO reducido en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

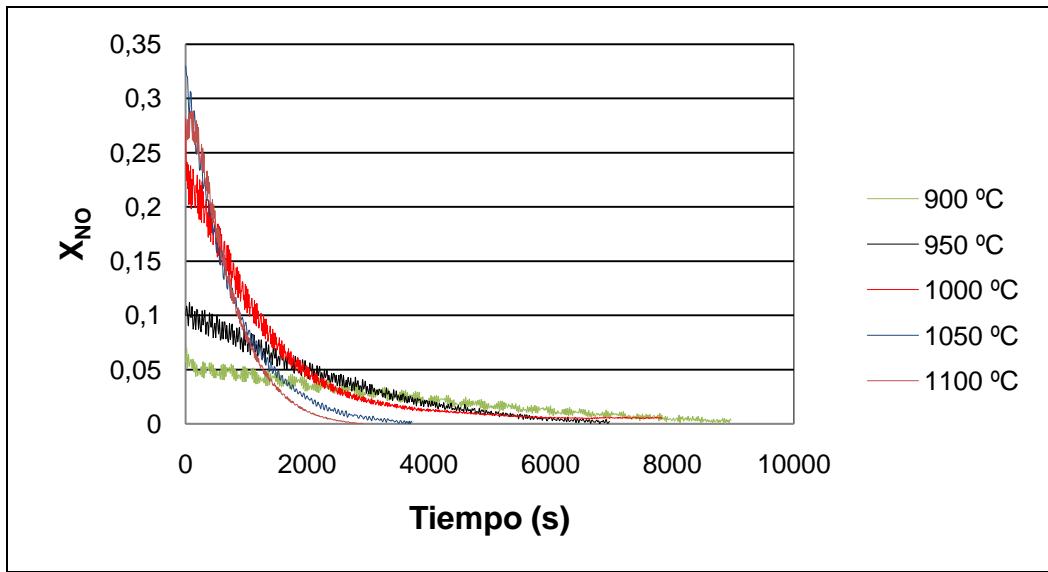


Figura VII.4. Evolución de la conversión de NO en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

ANEXO VII – Influencia de la temperatura

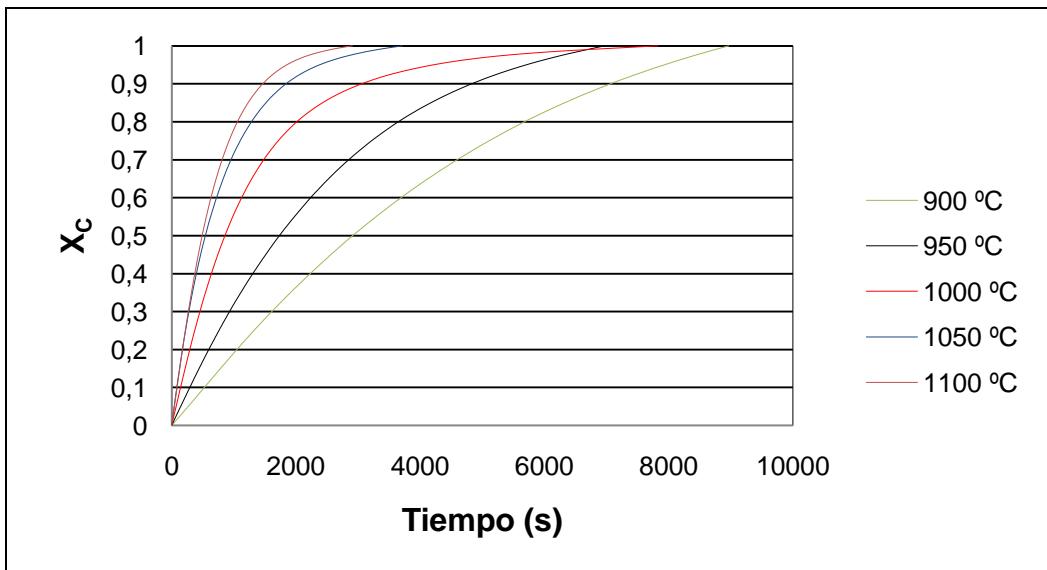


Figura VII.5. Evolución de la conversión de carbono en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

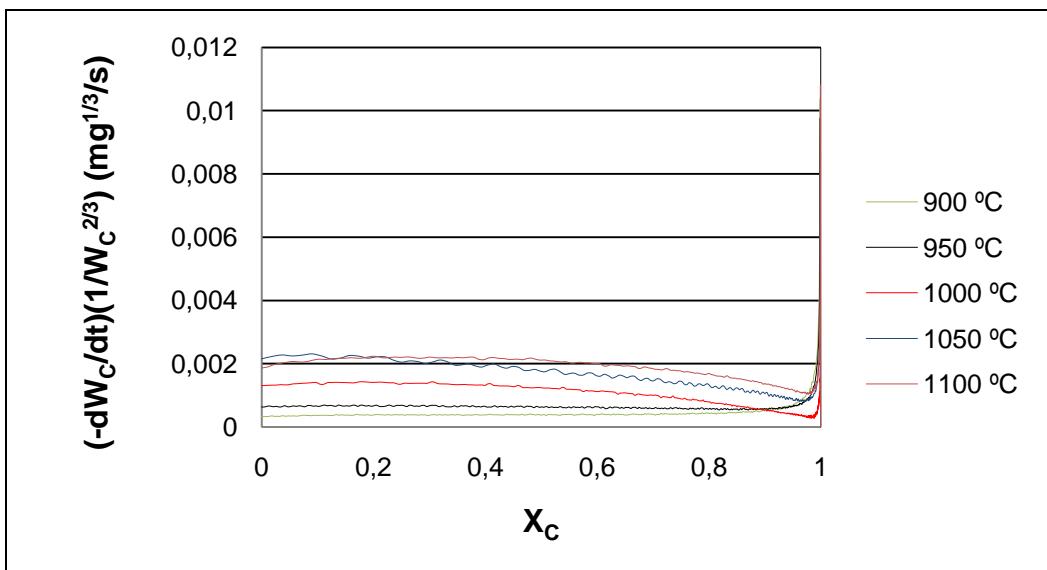


Figura VII.6. Representación de la evolución de la velocidad de consumo de carbono referida a la superficie externa de la partícula frente la conversión de carbono a distintas temperaturas de reacción para $C_{NO_0} = 2000$ ppm.

ANEXO VIII – Influencia de la concentración de NO

ANEXO VIII - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NO

A continuación se muestran los principales resultados de los experimentos realizados con distintas concentraciones de NO (500-2000 ppm) a la entrada a una temperatura de 1000 °C.

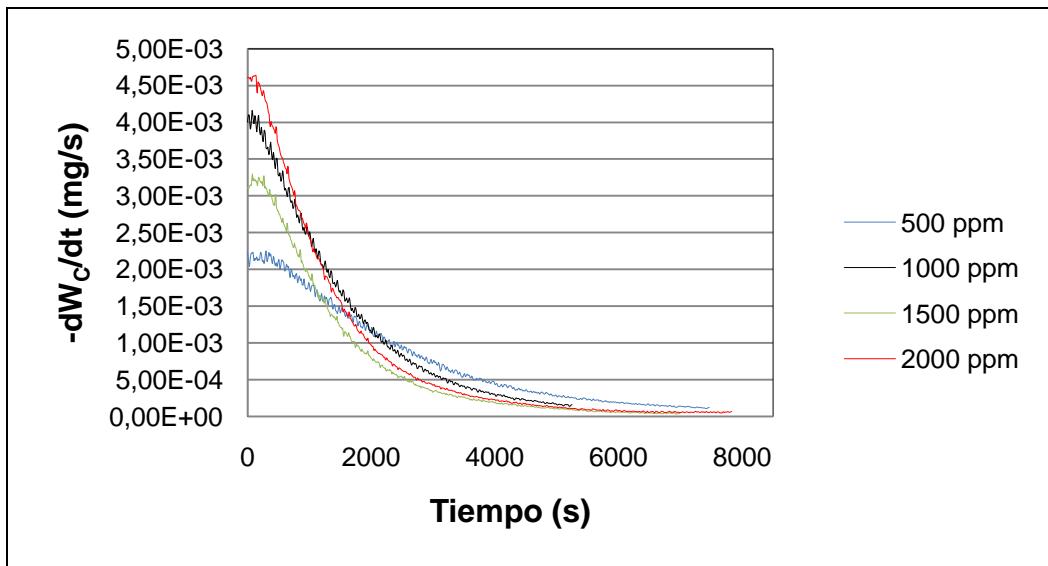


Figura VIII.1. Evolución de la velocidad de consumo de carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

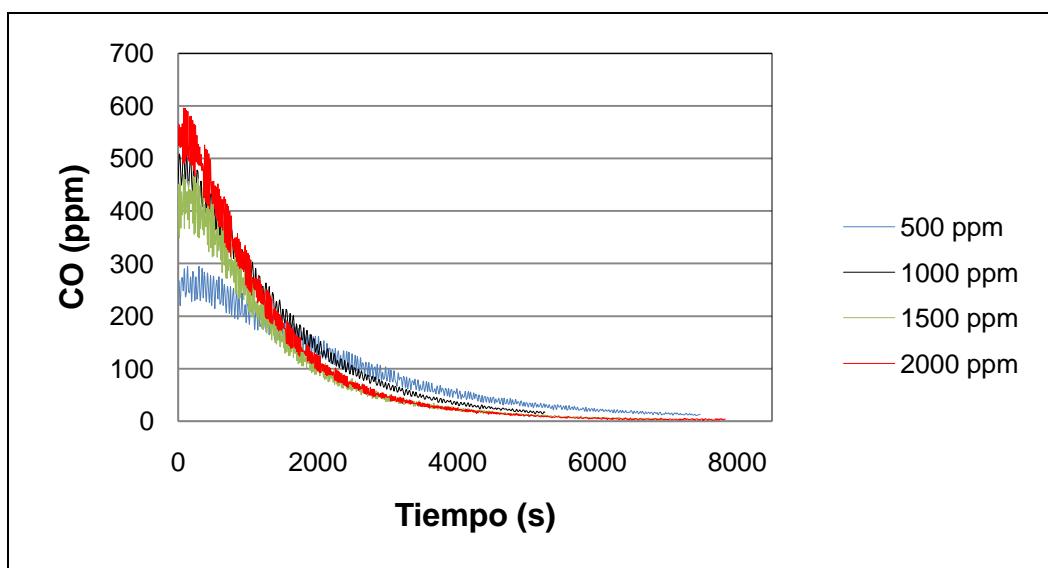


Figura VIII.2. Evolución de la concentración de CO en función del tiempo para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

ANEXO VII – Influencia de la concentración de NO

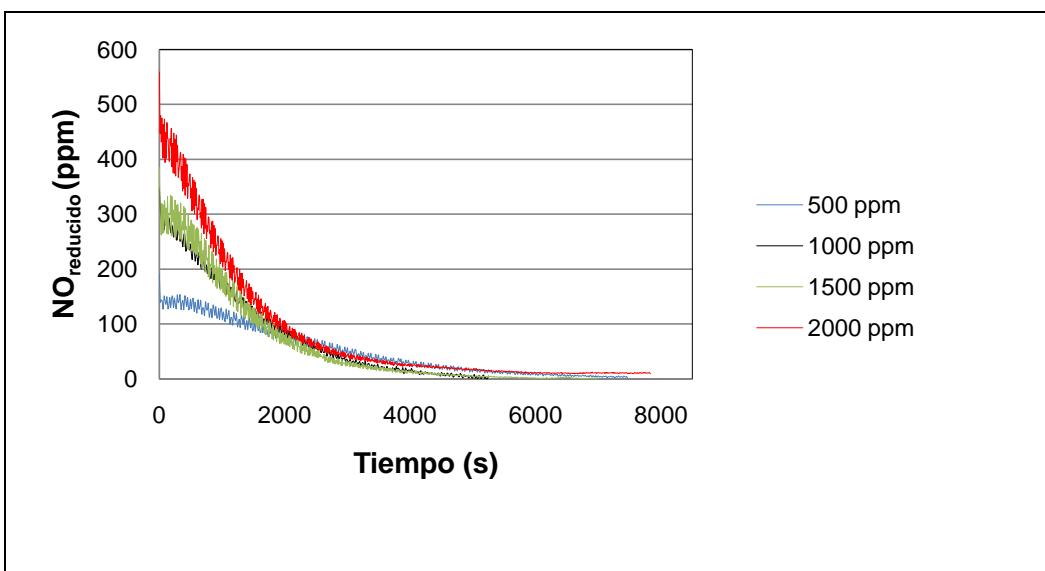


Figura VIII.3. Evolución de la concentración de NO reducido en función del tiempo para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

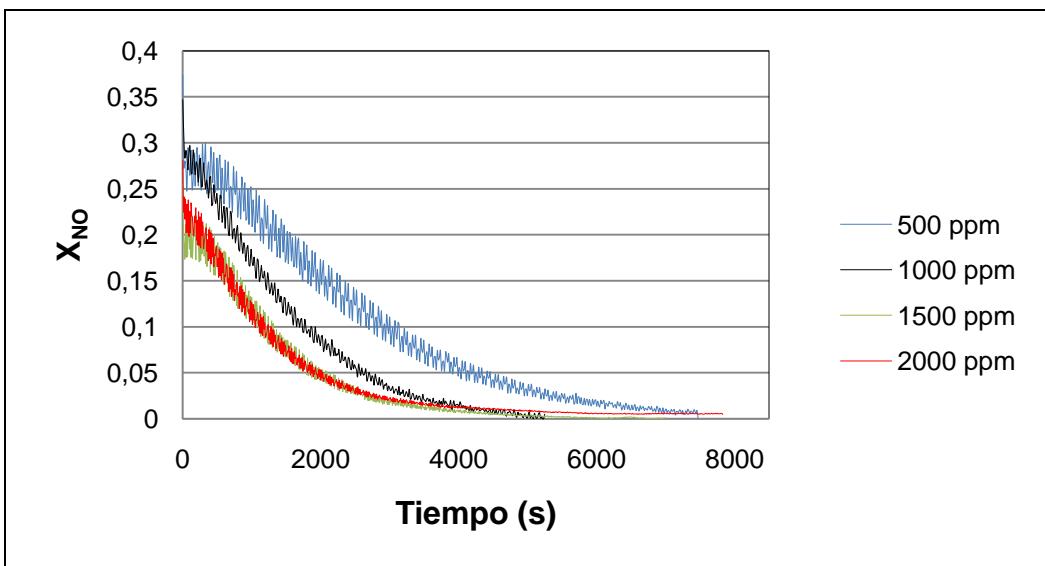


Figura VIII.4. Evolución de la conversión de NO en función del tiempo para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

ANEXO VIII – Influencia de la concentración de NO

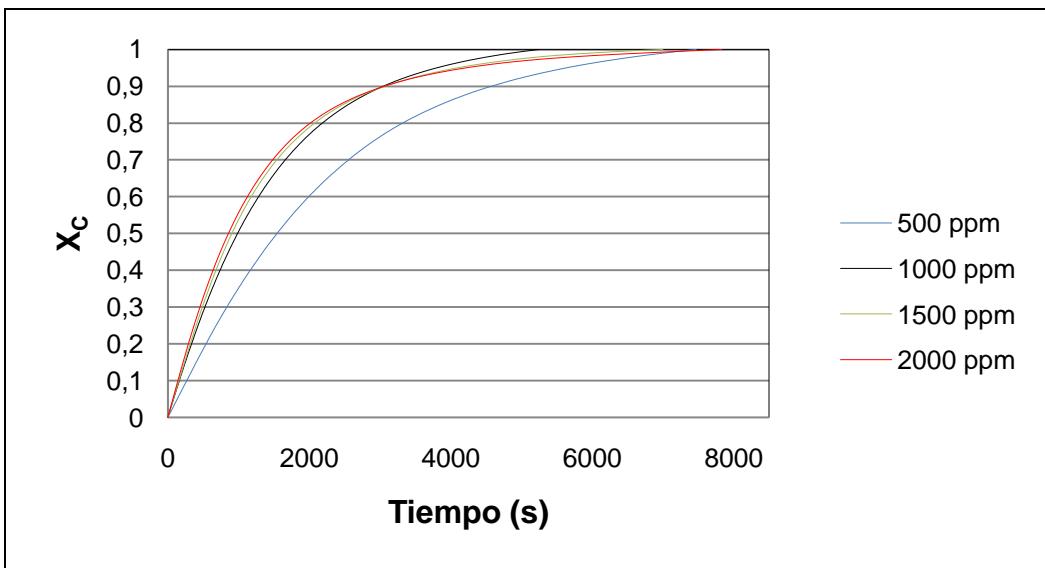


Figura VIII.5. Evolución de la conversión de carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

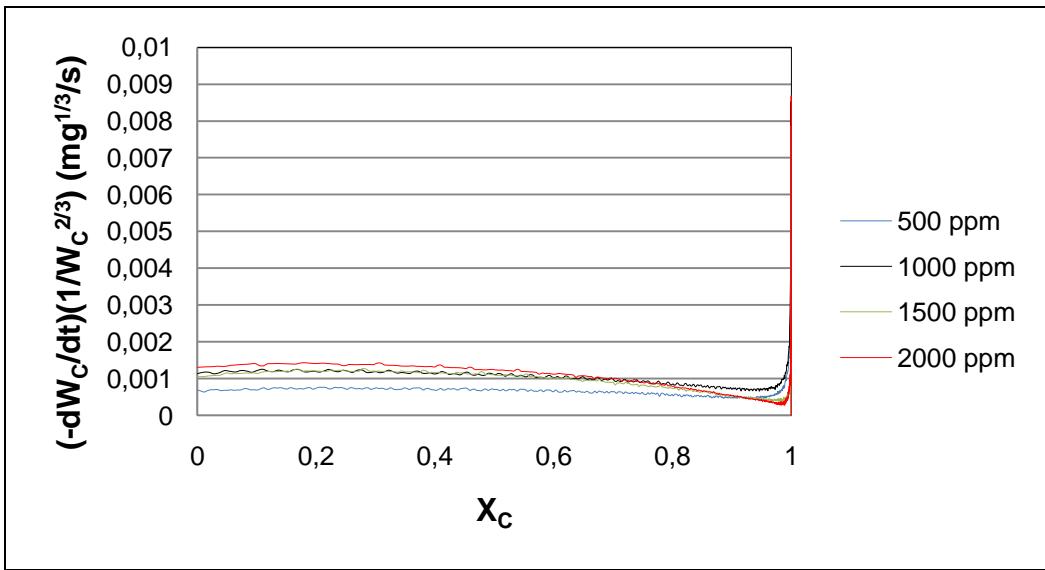


Figura VIII.6. Representación de la evolución de la velocidad de consumo de carbono referida a la superficie externa de la partícula frente a la conversión de carbono para distintas concentraciones de NO, a una temperatura de 1000 °C.

ANEXO IX – OTROS RESULTADOS CINÉTICOS

En este apartado se muestran las gráficas correspondientes al cálculo del orden de reacción y de la constante cinética según el MND con control de la reacción química, pertenecientes al **Capítulo 5**, habiendo eliminado el punto correspondiente a 1000 ppm de NO en la corriente de entrada.

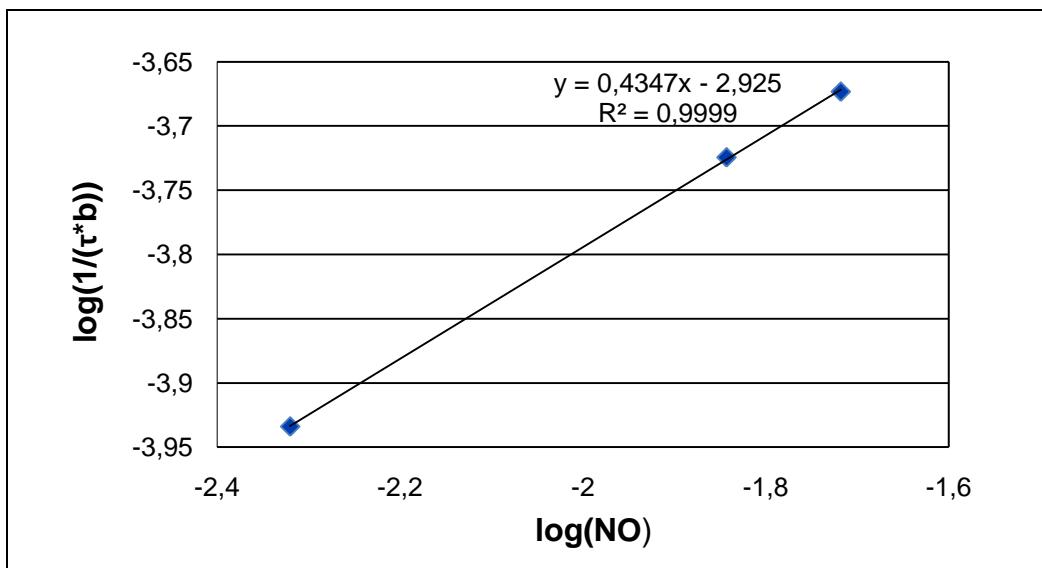


Figura IX.1. Determinación del orden de reacción con respecto a NO de acuerdo con la ecuación Ec.15
eliminando el dato correspondiente a $C_{\text{NO}_0} = 1000 \text{ ppm}$.

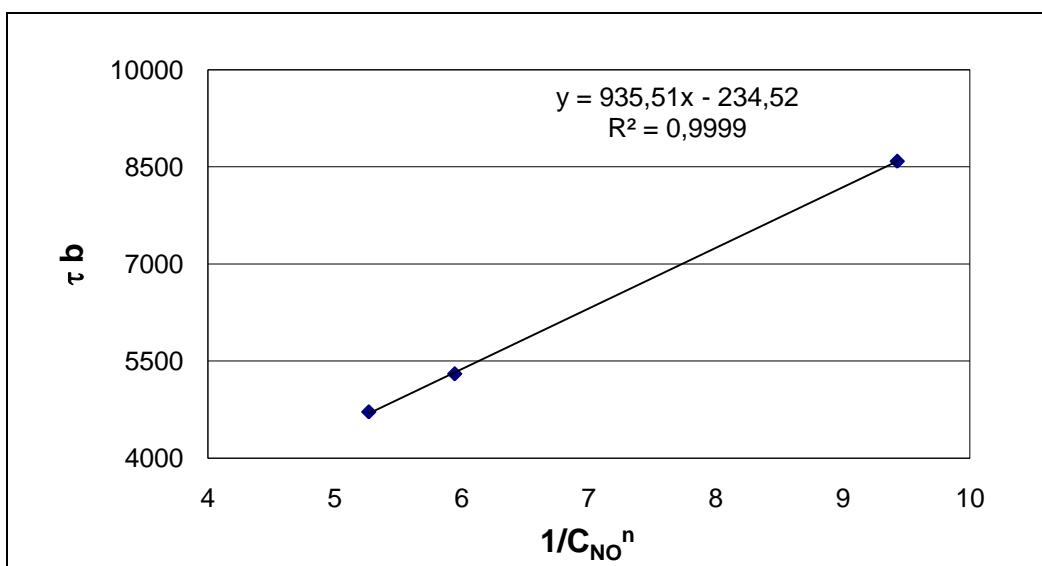


Figura IX.2. Representación de $\tau \cdot b$ vs. $1/(C_{\text{NO}})^n$ para los experimentos realizados a distintas concentraciones de entrada de NO a 1000 °C, eliminando el dato correspondiente a $C_{\text{NO}_0} = 1000 \text{ ppm}$.