

Anexo I

Introducción

1.1 Clasificación de los Poros

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) establece tres tipos de poro según su diámetro

- Microporo: si el diámetro de poro es inferior a 2 nm
- Mesoporo: si el diámetro de poro está entre 2nm y 50 nm
- Macroporo: si el diámetro de poro es superior a 50nm

1.2 Adsorción de Nitrógeno

La adsorción ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento o el vaciamiento de uno o más componentes en una interfase.

Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una presión dada, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso viene acompañado por un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión. Esta situación se estabiliza en un valor de presión dado y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y del recipiente utilizado se puede determinar la cantidad de gas adsorbido a través de la ley de gases ideales.

Las isotermas de adsorción son las representaciones gráficas a temperatura constante de la cantidad de gas adsorbido y la presión (o presión relativa P/P_0). La diversidad de las isotermas encontradas es muy amplia pero pueden ser agrupadas en seis clases según la clasificación de la IUPAC.

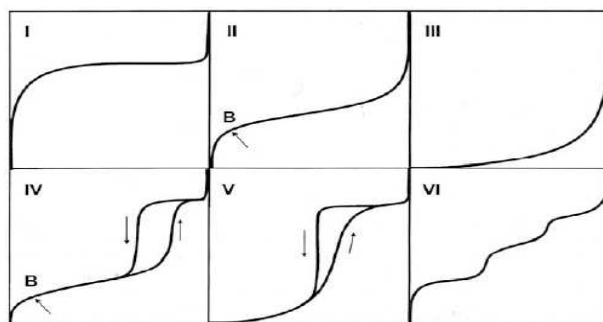


Figura 119 Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

La isoterma tipo IV es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

El hecho de que la histéresis de la isoterma de adsorción esté asociada con la forma del poro hace que las arcillas pilareadas requieran una mención especial.

En el caso del poro de placas paralelas, el poro ideal serían placas planas y paralelas por lo que la forma del menisco durante la adsorción será planar y sus radios de curvatura serán infinitos. En consecuencia no ocurre la condensación capilar y la capa adsorbida crece hasta que $t = d_p/2$ instante en el que se juntan las dos capas adsorbidas y el poro se llena completamente. En cambio en la evaporación el menisco tiene forma cilíndrica, lo que provoca la aparición del ciclo de histéresis, el cual tiene una forma muy particular par el caso idealizado comentado (Fig 10).

Este modelo es interesante ya que los mecanismos de llenado y vaciado del poro son completamente diferentes, el primero es debido a la formación de multicapas y el segundo a la evaporación capilar. En los sólidos reales además de existir una distribución del espesor de las placas, ocurre que raramente las placas son totalmente planares y además, el adsorbente no es totalmente rígido con lo que la distancia de separación entre las placas aumenta durante la adsorción y disminuye durante la desorción²⁰.

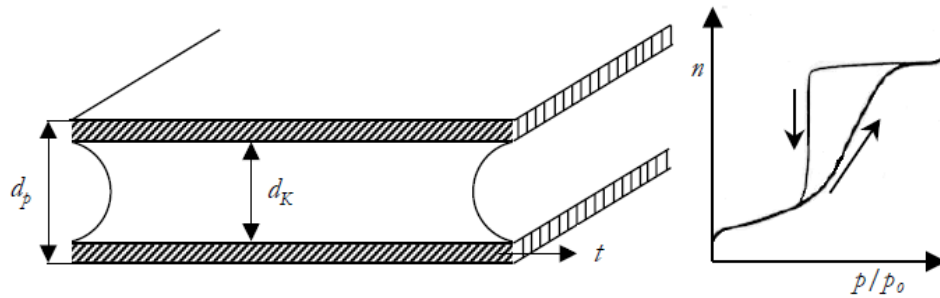


Figura 120: Izquierda: Poro de placas paralelas de ancho d_p . Se muestra el film preadsorbido de espesor t y radio interno r_k . Derecha: Isotema correspondiente a un sistema con poros de placas paralelas.

1.3 Cuva de light-off

La curva de ignición o light-off es la curva de combustión que representa la conversión de un compuesto frente a la temperatura. Se llama así porque dada la forma de la curva, con un pequeño aumento de la temperatura la conversión aumenta exponencialmente siendo esa la temperatura de encendido. Se pueden hacer también representaciones análogas frente al caudal, en las que disminuyendo un poco el caudal aumenta mucho la conversión. En la figura F.1 se tiene una representación de la curva típica de conversión frente a la temperatura para un proceso de combustión catalítica¹.

En la región de bajas temperaturas el sistema opera bajo control cinético. En este intervalo la actividad específica del catalizador es la determinante. A medida que la temperatura aumenta, llega un momento en que el calor liberado en la reacción de combustión (proceso exotérmico) es tal que se produce el conocido “encendido” de la reacción o light-off. En la región B el proceso es autosuficiente térmicamente, debido a que el calor generado en la reacción aumenta la temperatura del sistema con lo que se incrementa la velocidad de la reacción y por tanto se libera más energía por unidad de tiempo. Se alcanza un punto C donde la velocidad de reacción crece lentamente con la temperatura, es decir, controlan las resistencias difusionales a la transferencia de materia. Si la temperatura sigue aumentando, la combustión en fase homogénea jugaría un papel importante, en este caso el catalizador aceleraría la reacción mediante la formación de radicales libres.

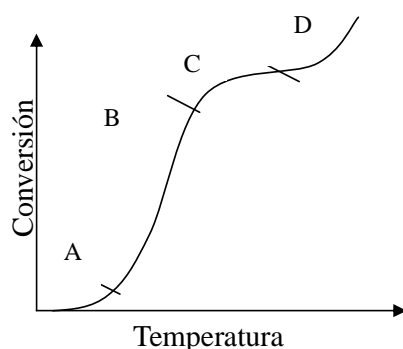


Fig.134. Curva típica para la combustión catalítica. A: inicio, B: light-off, C: transferencia de materia limitante, D: reacción en fase homogénea

La forma de la curva obtenida depende de la cinética de reacción, el transporte de materia y las condiciones de operación del reactor²

Las curvas en forma “S” obtenidas a partir de los experimentos realizados en este trabajo con el reactor de lecho fijo, se caracterizan por la presencia únicamente de las regiones A y B de la figura F.1. Cuanto mayor sea la actividad del catalizador mayor será

¹ Zwinkels M.F.M. Jarás SG Catalysis Reviews Science Engineering 35 (3), (1993) 319-358

² Van de Beld L., Bijl M.P.G., Reinders A., Van der werf B., Westerterp K.R., Chemistry. Engineeing. Science 49, 24A, (1994) 4361-4373

el desplazamiento de la curva de ignición hacia la izquierda, es decir, el catalizador más activo produce mayores conversiones que el menos activo a una misma temperatura de operación. Para un proceso con energía de activación alta, la velocidad de la reacción de combustión es muy sensible a los cambios de temperatura y la curva light-off es más empinada. Al contrario, si las energías de activación son bajas, la pendiente del tramo B de la curva de ignición es menor.

Duprat³ representa el cambio producido en una curva light-off con limitación en la transferencia de masa en una reacción de combustión de primer orden. Las curvas están ordenadas ascendentemente siendo la mayor la limitación la de la curva 4.

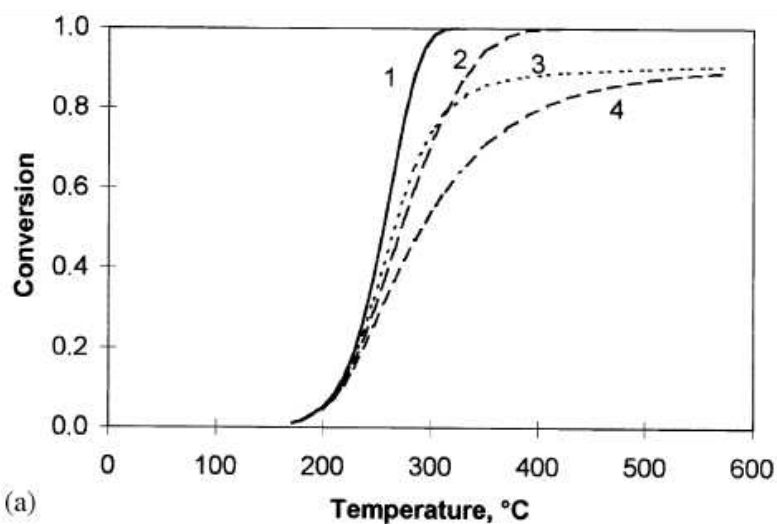


Figura 144 Curvas light-off en reacción de primer orden con limitación en la transferencia de masa

³ Duprat F.; Chemical Engineering Science 57 (2002) 901-911

Anexo II Preparación de las Muestras

A continuación se muestra de forma más específica la preparación de las muestras paso a paso.

II.1 Arcillas pilareadas

Purificación de las arcillas

Previo al proceso de pilaramiento, la arcilla natural se somete a un proceso de purificación para separar la fracción montmorillonítica $\leq 2\mu\text{m}$ de otras fracciones constituidas por impurezas, usualmente feldespato, cuarzo y mica. Tras esto, la arcilla se concentra en un rotavapor, secada a vacío y molida.

AlPILC:

Arcilla de partida: 1 g de montmorillonita peruana purificada

Solución pilarante: Se adiciona lentamente una solución de hidróxido de sodio 0,5 M (NaOH, Panreac, 98 % de pureza), a una solución de cloruro de aluminio 0,2 M ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{x H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,9 % de pureza), hasta lograr una relación OH/Al de 1,8 molar. Se deja agitar 12h, someter a reflujo durante 4 h a 90°C , y se dejar en reposo durante 24 h.

Pilaramiento: Se añade la solución pilarante lentamente a una suspensión de arcilla al 1% en peso. El proceso de intercalación dura 24 h a temperatura ambiente en agitación constante. La relación Al/arcilla es de 6,7 mmol Al/g arcilla de acuerdo a estudios previos⁴. Tras esto se lava con abundante agua desionizada hasta que la conductividad del agua del lavado alcanzara los $20\mu\text{S/cm}$. Se seca en un horno a 100°C durante 18 h, se muele y se tamiza.

Calcinación: 2°C/min $100^\circ\text{C} \times 30\text{min} + 200^\circ\text{C} \times 30\text{ min} + 300^\circ\text{C} \times 2\text{h}$.

FePILC

Arcilla de partida: 1 g de montmorillonita peruana purificada

Solución pilarante: Adición de 240ml NaOH 0,5M gota a gota sobre 300ml FeCl_3 0,2M a pH1,7 constante (con HCl 0,5M). La solución se pone en reflujo a 25°C durante 3h, se deja reposar 24h.

Pilaramiento: Se añade la solución precursora a una suspensión de 1 g de arcilla en 1 l de agua. Relación 60mmol Fe/g arcilla. Se deja reposar 15h. Se lava y filtra con agua desionizada hasta que la conductividad es $< 20\mu\text{S/cm}$

Calcinación: 2°C/min $100^\circ\text{C} \times 30\text{min} + 200^\circ\text{C} \times 30\text{ min} + 300^\circ\text{C} \times 2\text{h}$.

FeAlPILC

Arcilla de partida: 2g de montmorillonita peruana purificada

⁴ Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B. Microporous and Mesoporous Materials 29 (1999) 267-281

Solución pilarante: Se disuelve 1,65 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,20 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 38 ml de agua desionizada, se obtiene una solución color amarillo claro 0,18 M de AlCl_3 y 0,02 M de FeCl_3 , relación molar Al/Fe = 9. Se calienta hasta 70 °C y se añade gota a gota 36,1 ml de NaOH 0,2 M, relación molar OH/catión = 1,9. Si se obtiene una solución color naranja claro con ligera turbidez, se elimina la turbidez con una agitación vigorosa adicional de 1 hora.

Pilaramiento: La arcilla se hidrata en una suspensión acuosa al 2 % y se mantiene en agitación durante una semana. Se agrega la solución pilarante gota a gota sobre la suspensión arcillosa agitada, relación metal(Al+Fe)/arcilla = 3,8 mmol/g. Se obtiene una suspensión viscosa color naranja claro. Se mantiene en agitación por 24 h. Se filtra al vacío y se lava hasta que la conductividad del agua de lavado sea menor a 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La torta húmeda se seca en estufa a una temperatura entre 60 °C y 70 °C.

Calcinación: 2°C/min 100°C x 30min+200°C x 30 min + 300°C x 2h.

Síntesis del complejo $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{COOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$: Se suspende 15,15 g de acetato manganoso anhidro $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en 209 ml de ácido acético glacial y se pone a calentar agitando a reflujo hasta ebullición (aprox. a 125 °C) y se mantiene reflujo durante 2 horas. Se agrega 3,41 g de KMnO_4 y se continúa reflujo por 45 min adicionales. Se retira del baño de aceite caliente y se agrega gota a gota 37,5 ml de agua desionizada fría. Se obtuvo una solución color marrón oscuro. Se deja en reposo 3 días y se filtra al vacío. Se obtiene un sólido en polvo de color marrón-naranja. Se seca por succión y al aire en campana extractora. Se obtiene 35,89 g de producto. Se recrystaliza disolviendo el sólido en 105 ml de ácido acético glacial caliente (96 °C) y enfriando al añadir 21,25 ml de agua gota a gota. Se deja en reposo 24 h y se filtra al vacío. Se obtiene un sólido de color naranja claro. Se seca por succión y al aire en campana extractora tras lo que se oscurece.

TiPILC

Arcilla de partida: 1 g de montmorillonita peruana purificada

Solución pilarante: Se añade gota a gota una solución de etoxititanato de sodio a una solución de ácido clorhídrico 5M (HCl, Panreac, solución al 35%), hasta obtener una relación de $\text{HCl}/\text{Ti} = 2,5$ molar. La solución resultante se pone en reflujo a 25 °C durante 3 h y se deja reposar 24 h.

Pilaramiento: La solución pilarante de titanio se añade a una suspensión de arcilla al 1 % en peso previamente preparada, hasta obtener una relación de 15 mmoles de Ti/g de arcilla. El proceso de intercalación dura 16 h de acuerdo a trabajos previos⁵. Posteriormente, la mezcla se separa por filtración al vacío, se lava con abundante agua desionizada hasta que la fase líquida esté libre de cloro, controlado constantemente con medidas de conductividad. Finalmente, la arcilla pilareada se seca en un horno a 120°C durante 12 h y se calcina.

Calcinación: 2°C/min 100°C x 30min+200°C x 30 min + 300°C x 2h.

MnPILC

⁵ Valverde J.L., Lucas A., Dorado F., Sun Kou M.R., Sanchez P., Asencio A., Garrido A., Romero A., Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 2783-2790

Arcilla de partida: 2g de montmorillonita peruana purificada.

Solución pilarante: 6,48 g de complejo $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{COOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ disueltos en 250 ml de metanol (0,04 M).

Pilaramiento: Se pone la arcilla en suspensión en metanol al 1% durante 1 semana, se repone el solvente evaporado y se calienta hasta 62 °C (± 2 °C). Se agrega la solución pilarante gota a gota, en cinco porciones, aproximadamente una porción cada hora. Relación complejo/arcilla = 5 mmol/g. Después de 8 h de pilaramiento en caliente se deja enfriar y se mantiene en agitación durante 24 h y en reposo 11 h. Se filtra al vacío y se lava con metanol hasta que el metanol de lavado pasa incoloro. Se obtiene un sólido en polvo color marrón oscuro. Se seca al aire en campana extractora.

Calcinación: 2°C/min 100°C x 30min+200°C x 30 min + 300°C x 2h.

FeMnPILC

Arcilla de partida: 4g de montmorillonita peruana purificada.

Solución pilarante: 6,48 g de complejo $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{COOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ y 6,96 g de complejo $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7(\text{OH}).2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)$ disueltos en 500 ml de metanol (0,04 M para cada complejo). Relación molar Fe/Mn = 1.

Pilaramiento: Se pone la arcilla en suspensión en metanol al 1% durante 1 semana, se repone el solvente evaporado y se calienta hasta 64 °C (± 1 °C). Se agrega la solución pilarante gota a gota, en cinco porciones, aproximadamente una porción hora. Relación complejo (Fe y Mn)/arcilla = 5 mmol/g. Tras 6 h de pilaramiento en caliente se deja enfriar y se mantiene en agitación durante 20 h y en reposo 2 h. Se filtra al vacío y se lava con metanol hasta que el metanol de lavado pasa incoloro. Se obtiene un sólido en polvo color marrón. Se seca al aire en campana extractora.

Calcinación: 2°C/min 100°C x 30min+200°C x 30 min + 300°C x 2h.

II. 2. Arcillas pilareadas dopadas con óxidos de Fe y Mn

Dopaje A

Se toma la arcilla pilareada y sin calcinar y se agita en un rotavapor durante media hora en un baño a 80°C sin vacío. Se agrega sobre la arcilla la solución del nitrato de hierro y de manganeso y se deja agitando durante 18h en un baño a 60°C, sin vacío. Continuando a 60°C se enciende la bomba de vacío hasta que haya extraído todo el solvente, la mezcla obtenida se calcina según el método de calcinación de las arcillas.

En este caso se añadieron 35 ml de nitrato férrico 0,03 y 35ml de nitrato de manganeso 0,03M a 3g de arcilla, conteniendo ésta 1,9% peso de cada metal.

Dopaje B

La arcilla que se toma ya está calcinada antes según el método de calcinación de las arcillas. Tras añadir los precursores en el rotavapor del mismo modo que en el Dopaje A, se vuelve a calcinar para la activación metálica. Se toman 4 g de arcilla pilareada y 25ml de cada disolución precursora 0,1M por lo que el contenido total es de 3,2% en peso de cada metal.

Dopaje AB

AB impregnación simple:

Se parte de la arcilla TiPILC calcinada.

Se prepara una disolución precursora con 1,25 ml de disolución de nitrato de hierro (0,5M) y 1,25 ml de una disolución de nitrato de manganeso 0,5 M (para obtener la misma carga de metal que con el dopaje B) Se coloca la disolución en un vaso con agitación constante y se va añadiendo muy poco a poco la arcilla seca. Se deja toda la noche en agitación hasta que se evapora el solvente.

AB impregnación doble

Se parte de 0,5g de FeMnPILC dopaje AB impregnación simple.

Se prepara una disolución precursora con 0,625 ml de disolución de nitrato de hierro (0,5M) y 0,625 ml de una disolución de nitrato de manganeso 0,5 M (para obtener la misma carga de metal que con el dopaje B) Se coloca la disolución en un vaso con agitación constante y se va añadiendo muy poco a poco la arcilla seca. Se deja toda la noche en agitación hasta que se evapora el solvente.

Calcinación de los dopajes:

La mayoría de las muestras de arcillas pilareadas dopadas con óxidos se han calcinado con una rampa de 2°C/min con una meseta a 170°C x 5h y otra a 350°C x 3h.

Si bien otras muestras se han calcinado a 2°C/min con mesetas a 100°C x 30min, 200°C x 30 min, 300°C x 2h.

II. 3. Nanopartículas de Fe incorporadas a arcillas

Método de Jin Jun Li

Se prepararon en Lima materiales compuestos según el procedimiento descrito por Jin Jun Li et al¹⁶ a partir de una suspensión acuosa de bentonita peruana purificada o de arcilla pilareada con manganeso sin calcinar y una solución precursora del metal (Fe o Mn) en ácido acético. Según los autores, tras la calcinación se consigue un material compuesto de los óxidos metálicos nanoparticulados dispersados en los mesoporos de la arcilla. Las condiciones ácidas de la síntesis forman una estructura delaminada en la arcilla, la cual es menos microporosa y más mesoporosa que la estructura pilareada.

También en Zaragoza y con el mismo método se preparó un material compuesto a partir de bentonita peruana purificada y solución precursora de hierro en ácido acético.

FeNPs-arcilla delaminada

Síntesis de las nanopartículas: Se mezclan 0,4 g de nitrato de Fe(III), 0,4 g de ácido láurico, 0,37 g de dodecilamina y 20 mL de dioctil éter en un balón de 3 bocas y se calienta a reflujo a 290 °C durante 1 hora. La suspensión de color lechoso se torna negra. El calentamiento estuvo 5,5 horas hasta alcanzar la temperatura de 290 °C.

Síntesis de la arcilla delaminada: Se suspende 0,6752 g de arcilla bentonita peruana purificada en 67 ml de agua acidulada a pH=1,5 con unas gotas de HCl al 37%. Se pone a calentar a reflujo con agitación vigorosa, a 50°C durante 20 horas. Se deja enfriar en agitación y se filtra al vacío. El pH final es de 3,5. Se enjuaga con 45 ml de agua destilada centrifugando a 8000 rpm durante 7 minutos, se repite el enjuague y se verifica el pH neutro en el agua sobrenadante. Se decanta y se lava una vez con 45 ml de etanol al 96% y una segunda vez con 45 ml de etanol absoluto, centrifugando en

ambos casos para separar las fases sólida y líquida a 8000 rpm durante 7 minutos. Finalmente se añade a 70 ml de etanol absoluto al sólido obtenido para lograr una suspensión al 1%, se mantiene en agitación 2 días.

Síntesis del material compuesto: Se mezclan las suspensiones de las nanopartículas de hierro (recién preparada) y de arcilla delaminada y se dejan en agitación 40 horas. La filtración al vacío no resulta efectiva y se centrifuga dos veces: a 9000 rpm durante 7 minutos y 10.000 rpm durante 7 minutos. Se obtiene un sólido negro sedimentado y una solución negra sobrenadante. La solución negra se decanta y se guarda (contiene nanopartículas de hierro). El sólido negro se deja secar al aire bajo campana durante dos días tras lo que sigue teniendo una consistencia cerosa y quebradiza.

Anexo III Cálculos

III.1 Cálculo de la Conversión

La conversión se ha calculado según la siguiente fórmula:

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{C_{COV, inicial} - C_{COV, final}}{C_{COV, inicial}} \cdot (100)$$

Las magnitudes $C_{COV, inicial}$ y $C_{COV, final}$ indican las concentraciones del COV en la corriente gaseosa a la entrada y a la salida del reactor. Ya que la concentración de reactivos es del orden de ppmV, el factor de expansión volumétrica es muy pequeño, y por lo tanto, se desprecia el cambio de volumen, siendo el caudal de productos igual al de reactivos.

III.2 Conversión a CO y CO₂ y Balances de Carbono

El rendimiento a CO(%) y a CO₂ (%) para la combustión de n-hexano se definen de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Rendimiento a CO} = \frac{C_{CO, final} - C_{CO, inicial}}{6 \cdot C_{\text{hexano}, inicial}} \cdot 100 = \frac{C_{CO, final}}{6 \cdot C_{\text{hexano}, inicial}} \cdot 100$$

Donde: $C_{CO, inicial} = 0$, $C_{CO, final}$ es la concentración de CO ó de CO₂ a la salida del reactor y el coeficiente 6 está relacionado con la estequiometría de la reacción (una molécula de n-hexano contiene 6 átomos de carbono que formarán 6 moléculas de CO o de CO₂ tras la combustión)

Balances de Carbono

Durante los experimentos se tiene en cuenta que cuadren los balances de carbono, es decir que el carbono que entra con el n-hexano sea igual a la suma del que sale con CO₂, con CO o con n-hexano en caso de que quede sin reaccionar.

III.3 Velocidad espacial

La velocidad espacial (s, como abreviatura) se define como el número de volúmenes del reactor que puede ser procesado en una unidad de tiempo. Es decir:

$$S = \frac{1}{\tau} = \frac{Q}{V} (\text{tiempo}^{-1})$$

Con Q = caudal volumétrico, V = volumen del reactor y τ = tiempo espacial.

En este trabajo, la velocidad espacial ha sido definida por unidad másica de catalizador y se calcula como el número de gramos de corriente de alimentación que puede ser tratado por un gramo de catalizador por unidad de tiempo. Siendo:

$$S = \frac{Q}{W_{cat}} (\text{tiempo}^{-1}) \quad (\text{c.5})$$

En este caso, Q = caudal másico.

Las velocidades espaciales, en los artículos sobre combustión de COVs suelen estar como velocidad espacial volumétrica, GHSV, mientras que en este trabajo se han representado con respecto al peso del catalizador en el lecho, WHSV (weight hourly space velocity). Se prefiere el peso puesto que es más fácil colocar siempre el mismo. Dada la densidad de los sólidos y de los gases, la velocidad espacial volumétrica será mucho más grande que la velocidad espacial másica.

III.4 Cálculos ICP

Se especifican los procedimientos de cálculo con los que se ha elaborado la tabla 1 a partir de los datos obtenidos por los análisis elementales.

Base de cálculo en todos los casos 1 g de montmorillonita peruana:

Ti incorporado en TiPILC:

$$15 \text{ mmol Ti/g arcilla} = 0,716 \text{ g Ti/g arcilla}$$

Al incorporado en AlPILC:

$$6,7 \text{ mmol Al/g arcilla} = 0,181 \text{ g Al/g arcilla}$$

Con el Método A se incorpora 0,0188 g de Fe y 0,0185 g de Mn / g arcilla pilareada

$$0,0188 \cdot (1+0,181) = 0,0222 \text{ g de Fe/g arcilla en caso Fe/AlPILC}$$

$$0,0185 \cdot (1+0,181) = 0,0218 \text{ g de Mn/g arcilla para Mn/AlPILC}$$

$$(0,0188+0,0185) \cdot 1,181 = 0,0440 \text{ g FeMn/g arcilla FeMn/AlPILC}$$

$$0,0188 \cdot (1+0,716) = 0,0322 \text{ g de Fe/g arcilla en caso Fe/TiPILC}$$

$$0,0185 \cdot (1+0,716) = 0,0317 \text{ g de Mn/g arcilla para Mn/TiPILC}$$

$$(0,0188+0,0185) \cdot 1,716 = 0,0640 \text{ g FeMn/g arcilla FeMn/TiPILC}$$

Cálculos columna “nominal”

Al: (Al que contenía la arcilla de partida + Al incorporado con el pilaramiento)/(1 g de arcilla + aumento de peso debido al pilaramiento y al dopaje)

$$(0,0741+0,181)/(1+0,181+0,0440) = 0,2082 \text{ g Al/g FeMn/AlPILC}_A$$

$$(0,0741+0,181)/(1+0,181+0,0764) = 0,2028 \text{ g Al/g FeMn/AlPILC}_B$$

$$(0,0741)/(1+0,716+0,0640) = 0,0416 \text{ g Al/g FeMn/TiPILC}_A$$

$$0,0741/(1+0,716+0,1110) = 0,0405 \text{ g Al/g FeMn/TiPILC}_B$$

Fe incorporado en FePILC Valverde

$60\text{mmol Fe/g arcilla} = 60 \cdot 55,85 \cdot 10^{-3} = 3,3510 \text{ g Fe/g arcilla},$
Fe incorporado en FePILC Yamanaka
 $5 \text{ mequivalentes Fe}_3(\text{COCH}_3)_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O/g arcilla}$
 $15 \text{ mmol Fe/g arcilla} = 15 \cdot 55,85 \cdot 10^{-3} = 0,8377 \text{ g Fe/g arcilla}$
Fe incorporado en FePILC Jin Jun Li
 $4\text{mmol Fe/g arcilla} = 4 \cdot 55,85 / 1000 = 0,2234 \text{ g Fe/ g arcilla}$

Incorporaciones en AlFePILC

Fe: $0,38 \text{ mmol Fe/g arcilla} = 0,0212 \text{ g Fe/g arcilla}$
Al: $3,42 \text{ mmol Al/g arcilla} = 0,0923 \text{ g Al/g arcilla}$
Fe+Al: $0,0212 + 0,0923 = 0,1135 \text{ g metal/g arcilla}$

Incorporaciones en FeMnPILC

Fe: $2,5\text{mmol Fe/g arcilla} = 0,1396 \text{ g Fe/g arcilla}$
Mn: $2,5 \text{ mmol Mn/g arcilla} = 0,1374 \text{ g Mn/g arcilla}$
Fe+Mn: $0,1396 + 0,1374 = 0,2770 \text{ g metal/g arcilla}$

Incorporación en MnPILC

Mn: $5\text{mmol Mn/g arcilla} = 0,2747 \text{ g Mn/g arcilla}$

Incorporación en FeNPs-ARC Delaminada

Fe: $0,2222 \text{ g Fe/g arcilla}$

Anexo IV Descripción del Sistema Experimental

En esta sección se detallan cada uno de los componentes de la instalación cuyas imágenes se muestran en la Figura B.1.



Figura 12 Sistema experimental para combustión de COVs en reactor de lecho fijo.

1. Gases.

Tabla E.1. Resumen de gases empleados y su uso

La alimentación de los gases de reacción se lleva a cabo mediante tuberías de nylon de 6 mm de diámetro interior, conectadas por manorreductores a las botellas de almacenamiento. En la tabla E.1 se muestra el resumen de gases empleados y su uso.

GAS	FABRICANTE Y PUREZA	USO
H₂	Air Liquide S.A. – Alfa 1 impurezas H ₂ O < 3ppmV, oxígeno < 2 ppmV, C _n H _m < 0.1 ppmV	Cromatógrafo Metanador
Aire sintético 80161 21% ± 1 % O₂, resto N₂	Air Liquide S.A.- Alfa 1 impureza presente agua < 10 ppmV, C _n H _m < 0.1 ppmV	Reacción, Cromatógrafo.
He	Air Liquide S.A.- Alfa 1 impureza presente agua < 3 ppmV, O ₂ < 2 ppmV, C _n H _m < 0.5 ppmV	Cromatógrafo
Mezcla de calibrado	Praxair, composición n-hexano 1.000ppm N2 balance	Cromatógrafo
Mezcla de calibrado	Linde MS, composición: CO ₂ 5%, CO 5%, O ₂ 20% y Ar balance	Cromatógrafo

2. Medidores/Controladores de flujo másico.

Los caudales de los gases son controlados por medidores de flujo másico, marca Brooks Instruments B.V., modelo 5850TR, mediante los cuales se alimenta el aire de dilución, el de saturación y el hidrógeno que va al metanador.



3. Caja de control de los medidores de flujo másico.

Con la caja de control marca Brooks Instruments B.V., modelo 0154, se puede colocar un caudal de alimentación como punto de consigna, de tal manera que el caudal de alimentación al reactor sea constante a lo largo del experimento.



4. Válvulas de corte.

La primera de la figura marca la forma de medida de la presión dentro del reactor. Con la segunda enviamos la corriente de alimentación a un reactor de membrana o al nuestro de lecho fijo (dado que con la plantase pueden llevar a cabo otro tipo de



experimentos). Con esta válvula y con otra tras la batería de tanques se pretende controlar en todo momento el flujo de los distintos gases en el sistema de reacción, para en caso de peligro o fallo de alguno de los componentes del sistema cortar de manera rápida la alimentación de los gases. Hay otra para enviar los gases de salida de la columna al metanador o directamente al FID

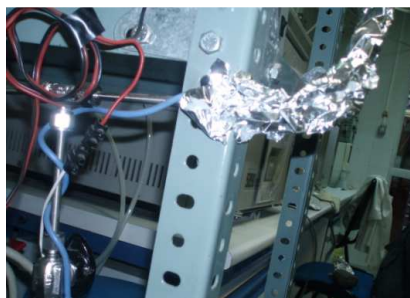
5. Válvula de cuatro vías.

Esta válvula permite variar el flujo que entra al cromatógrafo, pasando el producto de reacción o directamente la alimentación. Esto permite ir midiendo la concentración de n-hexano de la alimentación durante todo el experimento.



6. Mantas calefactores

Se colocan mantas calefactores alrededor de todas las tuberías de acero (1/8 y 1/4 de pulgada), desde la salida de los borboteadores hasta la entrada al cromatógrafo, con el fin de evitar condensaciones.



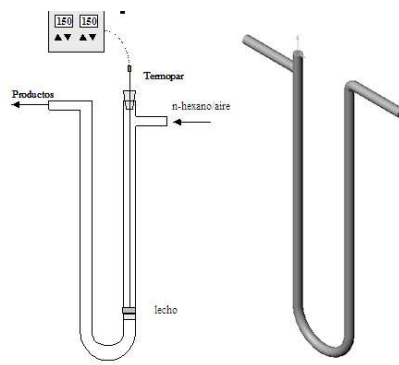
7. Batería de Saturadores

Está compuesta por 3 saturadores. El primero de ellos, que permanece a temperatura ambiente, se encuentra lleno de n-hexano que satura el aire que pasa a contraflujo. Los otros dos saturadores se hallan en un baño de hielo en una nevera portátil con tapa de poliuretano para asegurar el hermetismo y con ello la permanencia del hielo por más tiempo. El tercer saturador está lleno de anillos Rasching para aumentar el tiempo de permanencia del aire en ese saturador. El baño de hielo hace que el aire, saturado a temperatura ambiente, vaya perdiendo hexano hasta quedar saturado a 0°C.



8. Reactor de lecho fijo.

El reactor utilizado es un reactor en forma de U construido en cuarzo, de longitud de 460 mm, y aproximadamente 6 mm de diámetro interior (0.25 pulgadas), provisto en su parte inferior con un plato de vidrio poroso o frita donde se depositará el lecho. La entrada de reactantes se realiza de forma perpendicular a través de un tubo de 6 mm de diámetro y 50 mm de longitud, soldado a 30 mm de la parte superior del reactor. La salida de los gases es perpendicular también a través de un tubo de 6 mm de diámetro y 50 mm de longitud.



9. Horno

El horno, con el reactor en su interior, está programado para aumentar la temperatura hasta 500°C.

Para que el horno permanezca con la menor pérdida de calor por fugas, el espacio entre sus dos puertas se ha rellenado con lana de vidrio, permaneciendo siempre cerradas. El reactor se ha metido y sacado por un orificio en la parte superior del horno, de ahí la forma de U del reactor.



10. Controlador de temperatura del horno

El funcionamiento del horno está regulado por un controlador-programador de temperatura final, Petergaz 500, que obtiene la temperatura en el lecho fijo a través de un termopar tipo K de 500 mm de longitud y 0.5 mm de diámetro.



11. Manómetro en U

A la entrada al cromatógrafo se controla la presión del gas con un manómetro en U relleno de agua. La presión se mantiene a 13cm de H₂O (=1cm Hg) regulando con una válvula una purga situada justo antes del manómetro, que permite evacuar más o menos gas hasta conseguir la presión requerida.



12. Burbujímetro

Por él pasan los gases que no entran a la columna. Se observa la burbuja que forma el gas al atravesar un lecho de agua destilada, tras esto se evacua fuera. Con él se controla que en todo momento el sistema funcione correctamente



13. Unidad de Metanación

El metanador consiste en un reactor de lecho fijo de cuarzo de 18 mm de diámetro exterior y 25 cm de altura, en el que se depositó un lecho catalítico de 1 g de catalizador comercial Aldrich Ni (64%) sobre sílica-alumina, reducido con una corriente de H_2 permanente (28.96ml/min) y estabilizado a 500° C.

Este catalizador asegura la metanación cuantitativa del CO y CO_2 . La temperatura se mantiene mediante una resistencia cuyo exterior es de acero inoxidable con una potencia de 100 W y que permite alcanzar la temperatura deseada.



14. Medidor de Temperatura del Metanador

El metanador cuenta con un termopar tipo K que mide la temperatura en la superficie externa del reactor en la altura media del lecho que se ve reflejada en la pantalla del medidor.



15. Cromatógrafo de Gases.

El cromatógrafo utilizado es un Hewlett-Packard modelo 5890 serie II equipado con una columna empaquetada tipo Carboxen 1000 60/80 y un detector de ionización de llama (FID). Las condiciones de operación son:

Parámetro	Valor
Temperatura Horno	Rampa: 90-210°C (12°C/min)
Temp. Inyector	220 °C
Temp. Detector	270 °C
Atenuación	7
Rango	3
Presión de la Columna	270kPa (a 90°C/min)
Presión de la Columna	350 kPa (a 270°C/min)
Caudal He	38.14 ml/min
Caudal de H ₂	45.80 ml/min.
Presión de Aire	395 kPa
Caudal de Aire	404.31 ml/min



Con formato: Título 2

16. Sistema de Adquisición de datos.

El cromatógrafo está conectado mediante una interfase HP 25900D a un ordenador personal que contiene el paquete informático Cromatógrafo HP 5890 IQTMA2002, proporcionado por el Servicio de Instrumentación Científica Electrónica de la Universidad de Zaragoza.-



Con formato: Justificado,
Interlineado: 1,5 líneas