

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la reactividad del hollín "Printex-U" con NO₂ para la minimización de contaminantes en vehículos diésel.

Study on "Printex-U" soot reactivity with NO₂ to minimize pollutants in diesel vehicles.

Autor/es

Teresa Villuendas Gracia

Directora

Dra. María Abián Vicén

Ponente

Dra. M^a Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2018



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar el Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea necesario para su evaluación)

TRABAJO DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. Leresa Villuendas Gracia

con nº de DNI 18058126K en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales, (Título del Trabajo) "Estudio de la reactividad del hollín "Printex-U" con NO2 para la minimización de contaminantes en vehículos diésel"

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 16 de abril de 2018

Fdo: _____

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a M^a Ujué Alzqueta por permitirme realizar este trabajo, así como por su interés durante el proceso.

A María Abián por su apoyo constante dentro y fuera del laboratorio.

A los compañeros del Laboratorio de Reactores de Combustión, por sus consejos y por amenizar el tiempo de trabajo.

Por último, a mi familia y amigos por su apoyo y confianza.

RESUMEN

Con el continuo desarrollo de los sistemas de combustión, han aparecido nuevas tecnologías en el ámbito del transporte. El extendido uso del motor diésel, especialmente en camiones, ha contribuido notablemente en el incremento de la contaminación atmosférica, la cual es actualmente uno de los principales problemas a combatir por la sociedad.

Los principales contaminantes de los vehículos diésel son los NO_x (NO y NO_2) y la materia particulada tipo hollín. En Europa, estos vehículos deben cumplir la normativa de emisiones establecida (*Euro 6*), por lo que se utilizan distintos dispositivos para la eliminación de dichos contaminantes. En el caso de la materia particulada, un método muy extendido para su reducción consiste en el uso de un filtro antipartículas, que almacena el hollín, evitando que salga junto a los gases de escape. En cuanto a los NO_x , es común su eliminación utilizando un sistema de inyección de urea conocido como *dispositivo AdBlue*.

En el presente trabajo se ha estudiado la reactividad de la interacción de un hollín comercial, denominado "Printex-U", con NO_2 en condiciones de reacción típicas del filtro antipartículas. Para ello, se ha hecho reaccionar una muestra de hollín "Printex-U" en distintas condiciones de temperatura de reacción y de concentración de gas reactante. Para modelar esta interacción, se han utilizado las ecuaciones del denominado Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química para reacciones sólido-gas, con el cual se ha obtenido el tiempo de reacción completa para cada caso.

En cuanto al procedimiento experimental, por un lado, se ha fijado la temperatura de reacción con 650°C y se han llevado a cabo experimentos con distintas concentraciones de NO_2 , entre 100 y 400 ppm. Por otro lado, se han realizado varios experimentos a distintas temperaturas de reacción, en el intervalo $550\text{-}700^\circ\text{C}$, utilizando una concentración de NO_2 fija de 200 ppm. Posteriormente y con los datos recogidos en el laboratorio, se han determinado los siguientes parámetros cinéticos: velocidad de reacción, orden de reacción y energía de activación para la interacción hollín "Printex-U"- NO_2 .

Los resultados obtenidos muestran que, para todas las condiciones estudiadas, existe una disminución de la cantidad de materia particulada tras la reacción. Sin embargo, los niveles de NO_x se mantienen prácticamente constantes. También se ha observado que tanto la temperatura como la concentración de NO_2 son factores determinantes en la reactividad. En el intervalo de temperaturas considerado, un aumento de dicha temperatura o una mayor concentración de gas reactante dan como resultado una mayor velocidad de eliminación del hollín.

A partir de este estudio, se ha determinado que llevar a cabo la interacción hollín- NO_2 en el filtro antipartículas puede suponer un alargamiento del tiempo de ciclo de regeneración del hollín. De esta forma, colocando el dispositivo de eliminación de gases NO_x tras el filtro, se aprovecha el NO_2 como reactante y a su vez se cumplirían los parámetros exigidos en la normativa *Euro 6* de emisiones en vehículos diésel.

CONTENIDO

RESUMEN.....	6
--------------	---

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	14
1.1. Introducción.....	14
1.2. Objetivos	17
1.3. Descripción de la memoria	18
2. ANTECEDENTES.....	21
2.1. Formación del hollín	21
2.2. Características del hollín.....	21
2.3. Interacción hollín – NO ₂	22
2.3.1. Mecanismo de reacción.....	22
2.4. Fundamentos teóricos	23
2.4.1. Modelo del núcleo decreciente	23
3. METODOLOGIA.....	28
3.1. Instalación experimental	28
3.2. Descripción de un experimento.....	29
3.3. Tratamiento de los datos experimentales	30
3.4. Orden de reacción y energía de activación	31
4. RESULTADOS	34
4.1. Selección de datos	34
4.2. Resultados en función de la temperatura a 200 ppm de NO ₂	35
4.3. Resultados en función de la concentración de NO ₂ a 650 °C.....	38
4.4. Resultados del orden de reacción y energía de activación	43
5. CONCLUSIONES	47
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

ANEXOS

ANEXO I INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	53
A1. Descripción de la instalación	53
ANEXO II METODOLOGIA EXPERIMENTAL	62

Índice de tablas

Tabla 1. Normas EURO para motores de gasolina. (mg/km) [5, 6]	16
Tabla 2. Normas EURO para motores diésel (mg/km). [5, 6]	16
Tabla 3. Resumen de resultados.	43
Tabla 4. Esquema de las líneas, gases y controladores utilizados.	62

Índice de figuras

Figura 1. Cuota de mercado de coches diésel y gasolina. [2]	15
Figura 2. Componentes contaminantes en los gases de salida de un motor diésel [4]	16
Figura 3. Filtro antipartículas de un coche diésel. [8]	17
Figura 4. Proceso de formación del hollín. [9]	21
Figura 5. Comportamiento de una partícula cuyo tamaño varía al reaccionar. [15]	23
Figura 6. Esquema del modelo del núcleo decreciente “shrinking core model”. [15]	24
Figura 7. Transcurso de la reacción en partículas de tamaño decreciente. [14]	25
Figura 8. Esquema de la instalación experimental utilizada en el laboratorio.	28
Figura 9. Resultados de $-dW_c/dt(1/W_c^{2/3})$ en función de W_c para el experimento a 650°C y 200 ppm.	34
Figura 10. Variación temporal de la concentración de CO/CO ₂ – Experimento realizado a 600°C y 200 ppm de NO ₂	35
Figura 11. Variación temporal de la concentración de NO _x de experimento realizado a 600°C y 200 ppm de NO ₂	35
Figura 12. Tiempo de reacción τ (s) - T=600°C, 200 ppm de NO ₂	35
Figura 13. Variación temporal de la concentración de CO/CO ₂ - Experimento realizado a 650°C y 200 ppm de NO ₂	36
Figura 14. Variación temporal de la concentración	36
Figura 15. Tiempo de reacción T=650°C, 200 ppm de NO ₂	36
Figura 16. Variación temporal de la concentración	36
Figura 17. Variación temporal de la concentración de NO _x de experimento realizado a 700°C y 200 ppm de NO ₂	36
Figura 18. Tiempo de reacción τ (s) - T=700°C, 200 ppm de NO ₂	37
Figura 19. Tiempos de reacción completa en función de la temperatura de reacción.	38
Figura 20. Niveles máximos de CO + CO ₂ en función de la temperatura de reacción.	38
Figura 21. Ppm de NO en el instante en el que CO+CO ₂ es máximo en función de la temperatura.	38

Figura 22. Variación temporal de la concentración de CO/CO ₂ - Experimento realizado a 650°C y 100 ppm	38
Figura 23. Variación temporal de la concentración de NO _x - Experimento realizado a 650°C y 100 ppm	38
Figura 24. Tiempo de reacción T=650°C, 100 ppm de NO ₂	39
Figura 25. Variación temporal de la concentración de CO/CO ₂ - Experimento realizado a 650°C y 200 ppm de NO ₂	39
Figura 26.. Variación temporal de la concentración	39
Figura 27. Tiempo de reacción T=650°C, 200 ppm de NO ₂	39
Figura 28 Variación temporal de la concentración de CO/CO ₂ - Experimento realizado a 650°C y 300 ppm de NO ₂	40
Figura 29. Variación temporal de la concentración de NO _x - Experimento realizado a 650°C y 300 ppm	40
Figura 30. Tiempo de reacción T=650°C, 100 ppm de NO ₂	40
Figura 31. Variación temporal de la concentración de CO/CO ₂ - Experimento realizado a 650°C y 400 ppm de NO ₂	40
Figura 32. Variación temporal de la concentración de NO _x - Experimento realizado a 650°C y 400 ppm	40
Figura 33. Tiempo de reacción T=650°C, 400 ppm de NO ₂	41
Figura 34. Tiempos de reacción completa en función de la concentración de NO ₂	41
Figura 35. Niveles máximos de CO+CO ₂ en función de la concentración de NO ₂	41
Figura 36. Ppm de NO en el instante en el que CO+CO ₂ es máximo en función de la concentración de NO ₂	41
Figura 37. Hollín residual a 100 ppm de NO ₂	42
Figura 38. Hollín residual a 300 ppm de NO ₂	42
Figura 39. Gráfico logarítmico de acuerdo a la ecuación Ec.19 con datos de τ de la interacción del hollín "Printex-U" con diferentes concentraciones de NO ₂ (100-400 ppm) a 650°C	43
Figura 40. Gráfica de Arrhenius reescrita como una función de τ , de acuerdo con la ecuación Ec.21, para la interacción de hollín "Printex-U" con 200 ppm de NO ₂ en el rango de temperatura de 625-700°C	44
Figura 41. Esquema de la instalación experimental del laboratorio de Reacciones en Combustión del I3A.	53
Figura 42. Controladores A-G para introducir caudales en el sistema de alimentación.....	55
Figura 43. Sistema de control para introducir los caudales en el sistema de alimentación.....	55
Figura 44. Burbujímetro.	56
Figura 45. Llaves de paso de las líneas.....	56
Figura 46. Horno.....	57
Figura 47. Horno con reactor.	57
Figura 48. Controlador de temperatura del horno.	57
Figura 49. Manómetro.	57

Figura 50. Esquema del reactor de cuarzo utilizado.	58
Figura 51. Analizador de CO/CO ₂	59
Figura 52. Analizador de NO _x	60

MEMORIA

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

En las últimas décadas, la conservación del medio ambiente se ha convertido en una de las grandes preocupaciones de la sociedad, siendo la contaminación atmosférica uno de los principales problemas medioambientales a combatir.

El desarrollo de los sistemas con motores de combustión ha contribuido notablemente al incremento de dicha contaminación. La combustión es una reacción termoquímica entre el oxígeno del aire y el combustible, formando idealmente CO_2 , H_2O y desprendiendo calor (reacción exotérmica). Para que esta reacción se produzca de manera efectiva, el combustible debe encontrarse en estado gaseoso, sin embargo, el diésel está en estado líquido [1]. Por tanto, la reacción de combustión no va a ser como la teórica, y entre los productos de la reacción se encontrarán otras sustancias, muchas de ellas contaminantes, que se emitirán a la atmósfera. Entre estos contaminantes se encuentran la materia particulada tipo hollín y los tan conocidos óxidos de nitrógeno NO_x , los cuales están entre los principales causantes del smog fotoquímico.

Ante esta situación, conviene estudiar la contaminación producida por los vehículos con motores de combustión y tratar de buscar una solución efectiva. Estos vehículos se pueden clasificar en dos grandes grupos en función del tipo de motor/combustible utilizado: Los vehículos de gasolina (motor Otto) y los vehículos diésel.

La principal diferencia entre ambos radica en que, en el caso del motor de gasolina, el combustible se detona mediante una chispa, mientras que en el motor diésel la mezcla arde debido al calor y presión generados en el cilindro. Por otro lado, la mezcla de gasolina debe ser alrededor a la estequiométrica para poder deflagrar a unas presiones relativamente bajas cuando salte la chispa, mientras que el diésel detona sin necesidad de que le mezcla sea tan precisa. De hecho, los motores diésel siempre trabajan con un exceso de aire.

Estas diferencias de funcionamiento hacen que los vehículos diésel generen más materia particulada que los de gasolina. Sin embargo, en cuestión de rendimientos, el motor diésel es más eficiente que el de gasolina, por lo que consume una menor cantidad de combustible.

A partir del año 2007, se instalaron motores de gasolina mucho más eficaces, más pequeños, de baja cilindrada, y de menor peso; lo que permitió un mayor ahorro de combustible y por tanto una menor emisión de CO_2 . Esto generó la caída de la venta de coches diésel, como se puede observar en la Figura 1.

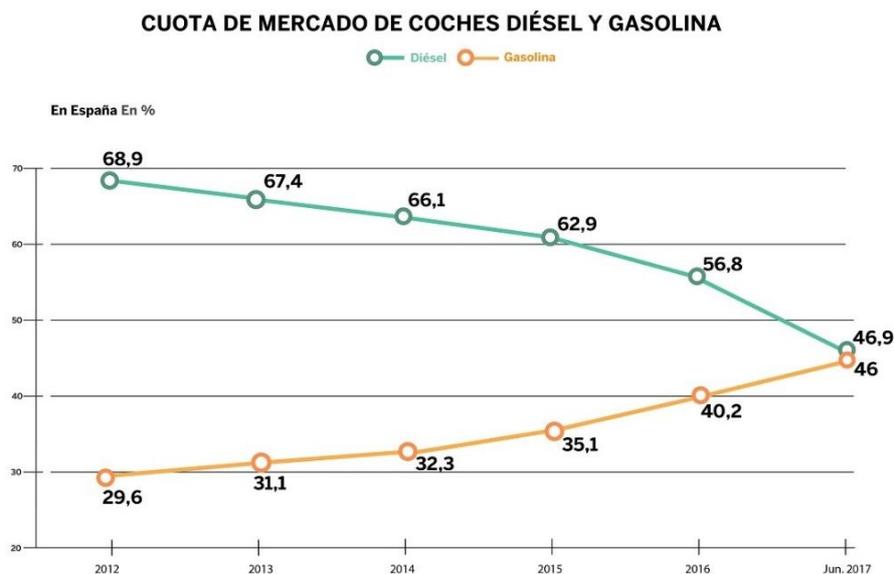


Figura 1. Cuota de mercado de coches diésel y gasolina. [2]

Pese a ser más contaminante, tanto en España como en Europa, entre el 90 y el 95 por ciento de los camiones funciona con diésel. La principal razón es que, para mover camiones que arrastran grandes cargas, no sirve cualquier motor. Los motores diésel ofrecen una mayor potencia que los de gasolina y tienen un mayor par motor, gracias a sus altas relaciones de compresión. Por otro lado, los componentes de un motor diésel son más robustos que los de uno de gasolina, lo que implica que tienen una vida útil por lo general más alta. Además, el precio del diésel en los últimos años ha sido más bajo que el de la gasolina, y dado que los camiones son vehículos que realizan largos trayectos, existe una diferencia económica considerable a largo plazo.

En un motor diésel, los principales contaminantes que se emiten a la atmósfera durante su funcionamiento son los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos inquemados y la materia particulada tipo hollín.

Los principales óxidos de nitrógeno que se emiten a la atmósfera son el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). En el proceso de combustión, al realizarse a altas temperaturas, se produce la combinación del nitrógeno presente en el propio aire de combustión con el oxígeno, produciendo el monóxido de nitrógeno que después se oxidará parcialmente a NO_2 . Las proporciones de NO frente a NO_2 son variables, por lo que a ambos gases se les denomina conjuntamente como NO_x . Estos gases, al emitirse a la atmósfera, intervienen en diversas reacciones que originan el conocido *smog fotoquímico*, contribuyendo también en el calentamiento global y en la generación de lluvia ácida. [3]

En cuanto a la materia particulada (hollín), se origina debido a la ineficiencia del proceso (combustión incompleta). Son partículas muy pequeñas cuya composición es principalmente carbono. Estas partículas son respirables y se han demostrado sus efectos sobre dolencias de tipo respiratorio y cardiovascular.

En la Figura 2 se pueden contemplar los productos más y menos contaminantes contenidos en los gases de salida del motor diésel.

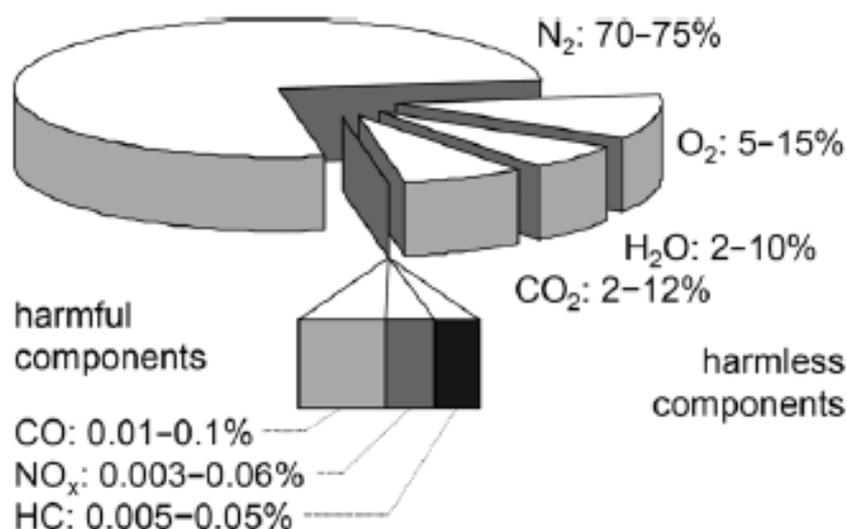


Figura 2. Componentes contaminantes en los gases de salida de un motor diésel [4]

Ante esta situación, el gobierno europeo dispuso que todos los vehículos deben estar sujetos a la Normativa *Euro 6* de emisiones de NO_x y materia particulada (Tablas 1 y 2). Esta norma entró en vigor el 1 de septiembre de 2014, pero no fue hasta septiembre de 2015 cuando se convirtió en obligatoria para la homologación de nuevos vehículos.

Tabla 1. Normas EURO para motores de gasolina. (mg/km) [5, 6]

NORMA PARA MOTORES DE GASOLINA	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
Óxidos de nitrógeno (NO_x)	-	-	150	80	60	60
Monóxido de carbono (CO)	2720	2200	2200	1000	1000	1000
Hidrocarburos (HC)	-	-	200	100	100	100
Partículas (PM)	-	-	-	-	5	5
Hidrocarburos (HCNM)	-	-	-	-	68	68

Tabla 2. Normas EURO para motores diésel (mg/km). [5, 6]

NORMA PARA MOTORES DIÉSEL	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
Óxidos de nitrógeno (NO_x)	-	-	500	250	180	80
Monóxido de carbono (CO)	2720	1000	640	500	500	500
Hidrocarburos (HC)	-	-	-	-	-	-
Partículas (PM)	140	100	50	25	5	5
HC + NO_x	970	900	560	300	230	170

Como se puede observar en la Tabla 2, se aprecia una fuerte bajada en el límite de las emisiones de NO_x de los motores diésel, descendiendo un 55,5% respecto de las emisiones permitidas en la *Euro 5*. Una bajada que provoca que la mezcla de hidrocarburos y NO_x también disminuya.

Para cumplir con estos límites se emplean catalizadores, como es el caso del sistema *AdBlue*.

El dispositivo *AdBlue* es un sistema de depuración de gases que se basa en la inyección de una disolución de urea a los gases de salida del cilindro. La urea es una sustancia química que contribuye a la eliminación de los NO_x , convirtiéndolos en N_2 , H_2O y CO_2 . Además, este sistema cuenta con una unidad de control que calcula la cantidad exacta de urea a inyectar para que la reacción sea estequiométrica y avisa al conductor sobre el repostaje del aditivo antes de que se agote [7]. Este sistema de eliminación de NO_x puede introducirse antes o después del filtro antipartículas.

Otra de las estrategias para reducir el NO_x que se pueden plantear es la recirculación de los gases de escape. De esta forma, se diluye el aire de entrada con los gases de recirculación, consiguiendo una menor temperatura en la combustión.

En cuanto al hollín generado, se utiliza un filtro antipartículas por el que se hacen pasar los gases de escape (Figura 3).



Figura 3. Filtro antipartículas de un coche diésel. [8]

Su funcionamiento consiste en que las partículas contenidas en los gases de escape quedan retenidas, mientras que los gases escapan a través de sus paredes porosas. Cuando la cantidad de partículas retenidas en el filtro llega a un límite, se dice que el filtro está saturado, y el sensor de presión envía una señal para que comience el proceso de regeneración. Este proceso consiste en el quemado de las partículas de hollín que han quedado acumuladas en el filtro a una temperatura por encima de los 600°C .

1.2. Objetivos

El objetivo del presente trabajo consiste en la realización de un estudio de la posible reducción de la materia particulada (hollín) haciéndola interactuar con el NO_2 de los gases de escape.

Para la realización de este estudio se dispone de un hollín comercial (Printex-U), que simulará el hollín originado en los vehículos diésel. Se ha hecho interactuar con una corriente de NO_2 como método de reducción in situ de ambos contaminantes. Esta reacción se ha realizado en condiciones del filtro antipartículas diésel, entre los 500 y los 700°C .

El proceso experimental ha comenzado estudiando la influencia de la temperatura con una concentración fija de NO_2 de 200 ppm y posteriormente se ha estudiado la influencia de la concentración del gas NO_2 , fijando la temperatura a 650°C . Con estos resultados, obtenidos en el laboratorio, se ha llevado a cabo un análisis cinético de la interacción del hollín y el NO_2 mediante la utilización del *Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química*.

Los resultados de este estudio, además de contribuir a ampliar el conocimiento sobre el proceso de interacción de hollín con NO_2 , ha permite comprobar si existe la posibilidad de eliminar parte del hollín antes de ser emitido, y en caso afirmativo, cuáles son las condiciones óptimas para ello. De esta forma se conseguiría una reducción de emisiones a la atmósfera, aumentando la competitividad de los vehículos diésel en un mercado con cada vez más restricciones en el ámbito medioambiental.

1.3. Descripción de la memoria

La memoria de este trabajo se puede dividir en seis apartados diferenciados:

En primer lugar, el lector se ha encontrado con un primer apartado de introducción al tema a tratar, y los objetivos a alcanzar a lo largo de esta memoria.

A continuación, le sigue un segundo apartado de antecedentes, en los que se describen los fundamentos teóricos necesarios para entender los procesos que se llevan a cabo al hacer interaccionar una muestra de hollín con NO_2 . En este mismo apartado, también se detallará el modelo teórico utilizado para el análisis de los resultados experimentales, así como algunas características del hollín utilizado.

El tercer apartado, por su parte, está constituido por todo lo referente a la metodología. En él se describe la instalación experimental y un ejemplo de los pasos a realizar para un experimento. Este apartado se verá complementado con los Anexos I y II, en los que se detallan exhaustivamente todos los procesos y equipos necesarios.

Después, el lector se encontrará con un cuarto apartado en el que se encuentran los resultados obtenidos en el laboratorio. En él se mostrarán los datos obtenidos por los analizadores de CO/CO_2 y NO_x , incluyendo las tablas y gráficas necesarias para realizar una comparativa entre los resultados a las distintas condiciones de temperatura y concentración.

El quinto apartado del trabajo contendrá las conclusiones globales obtenidas y, por último, se tiene un sexto apartado que incluirá todas las referencias bibliográficas consultadas.

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1. Formación del hollín

El hollín se puede definir como la materia particulada que se forma durante la combustión de combustibles carbonosos bajo condiciones de mezcla pobre. El proceso de formación de partículas se puede dividir en tres ejes principales: primero se forma el hollín (pirólisis, nucleación, crecimiento), luego o de manera simultánea a la formación, se oxida parte del hollín y finalmente tiene lugar un proceso en el cual estas partículas absorben algunos hidrocarburos inquemados o compuestos de azufre que pueden estar presentes en los gases de escape. El resultado de estos tres procesos es la materia particulada tipo hollín. [9]

La pirólisis se define como un proceso termoquímico en el cual el material orgánico de los subproductos sólidos se descompone por la acción del calor en una atmósfera deficiente de oxígeno. Uno de los productos de este proceso son los denominados PAHs (hidrocarburos policíclicos aromáticos), los cuales, al colisionar, originan los núcleos que darán lugar a las primeras partículas de hollín (proceso de nucleación). Posteriormente, y debido a las reacciones que se originan en su superficie, se produce un crecimiento de dichas partículas, formando así las denominadas partículas primarias. Por último, estas partículas primarias se juntan, dando lugar a aglomerados de gran tamaño.

En cuanto al proceso de oxidación, se define como la conversión del carbono o los hidrocarburos en productos de la combustión. Una vez el carbono se ha oxidado a CO, no se convertirá en hollín, incluso si está en una zona rica en combustible. La oxidación puede tener lugar en cualquier momento del proceso de formación del hollín, desde la pirólisis hasta la aglomeración. [9]

El proceso de formación del hollín se resume en la Figura 4.

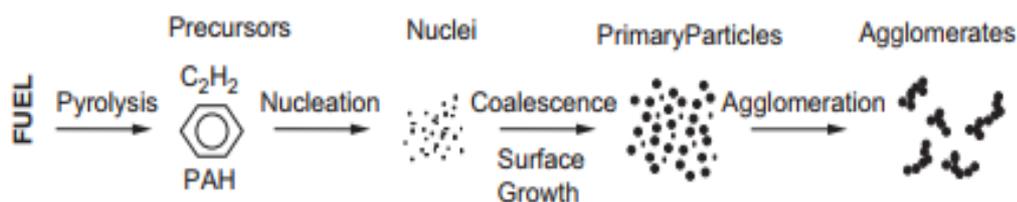


Figura 4. Proceso de formación del hollín. [9]

2.2. Características del hollín

La composición del hollín depende del tipo de combustible, de las condiciones de temperatura y presión utilizadas, y de la tecnología aplicada en el motor.

Las características del hollín en los procesos de combustión son de gran interés, ya que cuanto más reactivo sea el hollín al interactuar con el NO₂, mayor será su velocidad de consumo; y, por tanto, se emitirá una menor cantidad de partículas a la atmósfera.

El hollín Printex-U, con el que se realizará el proceso experimental de este trabajo, está compuesto por un 95,56% de carbono, y pequeñas cantidades de oxígeno (3,71%), hidrógeno (0,92%), nitrógeno (0,32%) y azufre (0,27%). Además, sus partículas presentan una forma esférica con tamaños medios de partícula del orden de 30-45 nm de diámetro. [10]

En cuanto a su nanoestructura, el único compuesto cristalino presente es el grafito. [7] Es lógico pensar que, cuanto más amorfo sea el hollín, los enlaces que lo conforman serán más débiles y por tanto mejor reaccionará.

Además, los autores Van Setten y cols. [11] mediante sus experimentos, concluyeron que el hollín Printex-U, por su nanoestructura, era un buen hollín sintético con el que realizar simulaciones de la oxidación del hollín real en el laboratorio.

2.3. Interacción hollín – NO₂

De acuerdo con las Normas Euro, prácticamente toda partícula de hollín debe ser eliminada de los gases de salida del motor diésel para conseguir la preservación del medio ambiente. La opción más eficiente para dicha eliminación es la tecnología del filtro antipartículas (DPF), sin embargo, estos filtros se saturan con el tiempo, por lo que se debe realizar un proceso de regeneración del filtro oxidando las partículas de hollín.

En los últimos años se han realizado varias pruebas para conseguir unas emisiones libres de estas partículas mediante su oxidación. [11]

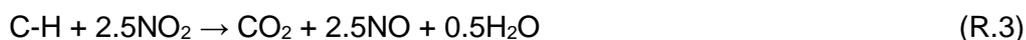
Una de las opciones contempladas consistía en oxidar el hollín con O₂, añadiendo nanopartículas de óxidos metálicos catalíticos. Sin embargo, este método tiene un riesgo alto de emitir sustancias aún más peligrosas que el propio hollín. Además, esta reacción tiene una reactividad no demasiado alta en las condiciones de temperatura presentes en el filtro antipartículas (300-600°C). Por este motivo, se recurre a la oxidación con NO₂, ya que podría ser capaz de oxidar el hollín en este intervalo de temperaturas.

2.3.1. Mecanismo de reacción

El objetivo del presente trabajo, por tanto, es el de hacer interaccionar el hollín y el NO₂ para analizar la posibilidad de su conjunta minimización.

Se han realizado investigaciones previas que demuestran que bajo condiciones de déficit de oxígeno y en presencia de óxidos de nitrógeno, se produce la eliminación de carbono de los caminos de reacción que llevan a la formación del hollín. [12]

En 2012, los investigadores Tighe y cols. [13] estudiaron la oxidación del hollín en presencia de NO₂. Estos autores sostienen que la concentración de NO₂ presente en los gases de escape de un vehículo diésel es lo suficientemente alta, para oxidar el hollín que se forma, y propusieron un mecanismo de oxidación a temperaturas típicas del filtro antipartículas (300-600°C) mediante las siguientes reacciones:



Donde C-H son los hidrocarburos procedentes de la conversión del combustible.

Los autores Leistner y cols. [14] explican que la interacción del hollín con el NO₂ se produce mediante el proceso de adsorción de la molécula de NO₂ por la superficie del hollín, quedando unida mediante su átomo de oxígeno. Por otro lado, la capacidad de oxidación de esta molécula depende del tipo de hollín, pudiéndose relacionar con la estructura del mismo, su área superficial y otros parámetros microscópicos.

2.4. Fundamentos teóricos

2.4.1. Modelo del núcleo decreciente

La reacción hollín-NO₂ se caracteriza por ser una reacción sólido-gas, es decir, una reacción heterogénea en las que el gas se pone en contacto con el sólido; reacciona con él y lo transforma en un producto. [15]

Este tipo de reacciones se puede representar como:



Las partículas sólidas pueden o no cambiar de tamaño durante la reacción, dependiendo de las características del material sólido y de los productos formados.

Cuando se emplea una sustancia sólida pura (B) o se genera en el proceso un material no consolidado, las partículas disminuyen de tamaño durante la reacción (Figura 5).



Figura 5. Comportamiento de una partícula cuyo tamaño varía al reaccionar. [15]

Uno de los ejemplos más corrientes de reacciones sólido-gas en las que varía el tamaño del sólido son las reacciones de sustancias carbonosas, grupo en el que se incluyen las reacciones del presente trabajo.

Para estudiar estos procesos, se utilizan modelos teóricos con los que representar el comportamiento real de las partículas sin una excesiva complejidad.

El modelo con el que se modela la interacción hollín- NO_2 es el denominado “Modelo de núcleo sin reaccionar o Modelo del núcleo decreciente (*shrinking core model*)”.

Este modelo se basa en que la reacción comienza en la superficie exterior de la partícula sólida y después se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material convertido. De esta forma, existirá un núcleo del material sin reaccionar cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción. En la Figura 6 se presenta un esquema de este proceso.

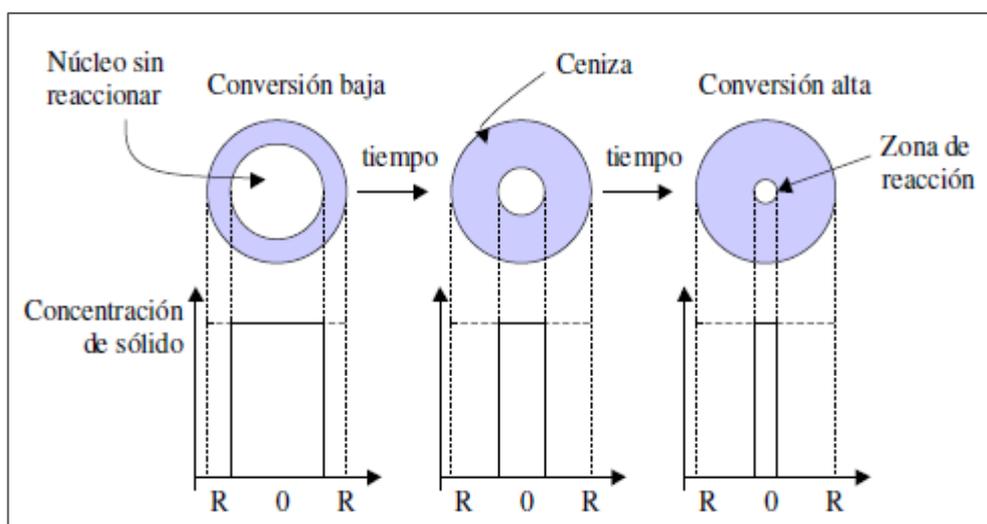


Figura 6. Esquema del modelo del núcleo decreciente “shrinking core model”. [15]

Durante la reacción se presentan sucesivamente las siguientes etapas:

1. Difusión externa de A hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa.
2. Penetración y difusión interna de A a través de la capa de ceniza hasta la superficie de reacción.
3. Reacción de A con el sólido en la superficie de reacción.
4. Difusión interna de los productos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.
5. Difusión externa de los productos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

La etapa más lenta se convertirá en la etapa controlante de la velocidad.

Las distintas zonas donde se producen las etapas de reacción quedan esquematizadas en la Figura 7.

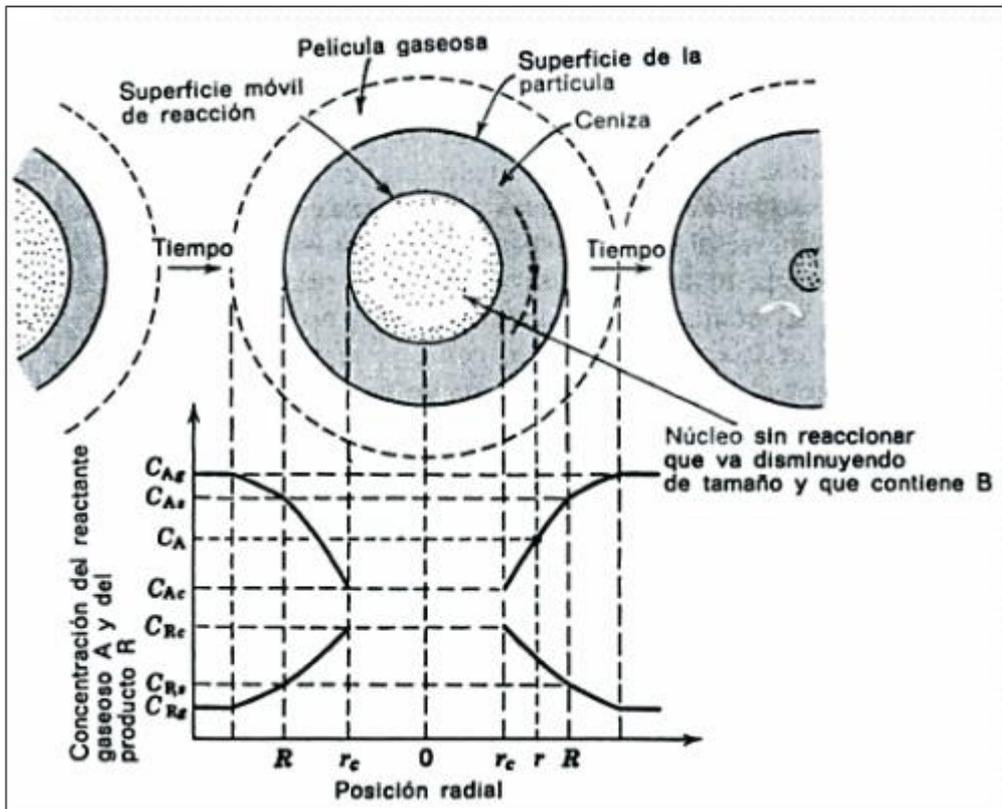


Figura 7. Transcurso de la reacción en partículas de tamaño decreciente. [14]

Para las reacciones hollín-NO₂ se considera que la etapa controlante es la reacción en la superficie sólida entre el NO₂ y el hollín.

Ecuación cinética [15]

La velocidad de reacción, si controla la reacción química, se puede expresar según la siguiente ecuación:

$$(-r_A) = k_s C_A^n \tag{Ec.1}$$

Donde k_s es la constante cinética de la reacción y C_A es la concentración del gas reactante, en este caso NO₂, y n es el orden de reacción aparente con respecto al gas reactante. Esta velocidad de reacción se puede definir en función de la variación del número de moles de NO₂ (N_A) por unidad de superficie del sólido (S_{ext}), y por tanto se puede escribir como:

$$(-r_A) = \frac{dN_A/dt}{S_{ext}} \tag{Ec.2}$$

De la misma forma, se puede escribir la velocidad de consumo de carbono en el sólido (r_B) en función de la del gas reactante, a través del coeficiente estequiométrico de la reacción gas-sólido, b, como:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -b \cdot \frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = b k_s C_A^n \tag{Ec.3}$$

Donde N_B es número de moles de carbono en el sólido.

Considerando por simplicidad las partículas esféricas ($S_{ext} = 4\pi r^2$), y escribiendo N_B en función del radio decreciente del núcleo, r , se obtiene:

$$dN_B = \rho_B dV = \rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = -4\pi\rho_B r^2 dr \quad (\text{Ec.4})$$

Donde ρ_B es la densidad molar de carbono en el sólido y V su volumen.

Sustituyendo la Ec.4. en la Ec.3., se obtiene:

$$-\rho_B \cdot \frac{dr}{dt} = bk_s C_A^n \quad (\text{Ec.5})$$

Integrando la Ec.5 resulta:

$$\int_{r_0}^r -\rho_B \cdot \frac{dr}{dt} = \int_0^t bk_s C_A^n dt \quad (\text{Ec.6})$$

$$-\rho_B (r - r_0) = bk_s C_A^n t \quad (\text{Ec.7})$$

Donde r_0 es el radio inicial de la partícula.

Despejando el tiempo t de la Ec.7 y definiendo τ como el tiempo necesario para que se produzca la reacción completa ($r=0$), se llega a:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{bk_s C_A^n} \quad (\text{Ec.8})$$

Por otro lado, la conversión del carbono en el sólido (X_B) se puede definir como el cociente entre el peso de carbono reaccionado hasta un tiempo t , entre el peso total reaccionado. Por tanto, si consideramos W_0 el peso de carbono inicial y W_C el peso de carbono que queda en el reactor en cada instante de tiempo, X_B se puede determinar según la ecuación:

$$X_B = \frac{W_0 - W_C}{W_0} \quad (\text{Ec.9})$$

La conversión del carbono se puede relacionar con el radio de la partícula de la forma:

$$X_B = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (\text{Ec.10})$$

Relacionando las ecuaciones Ec.7, Ec.8 y Ec.10, se consigue relacionar el tiempo t , con el tiempo de reacción completa y con la conversión del carbono en el sólido según la expresión:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (\text{Ec.11})$$

METODOLOGÍA

3. METODOLOGIA

3.1. Instalación experimental

El presente proyecto se ha realizado en una instalación ubicada en el laboratorio de Reacciones en Combustión, perteneciente al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

La instalación utilizada se representa en la Figura 8, donde se pueden distinguir tres sistemas diferenciados: un sistema de alimentación de gases, un sistema de reacción y un sistema de análisis de gases.

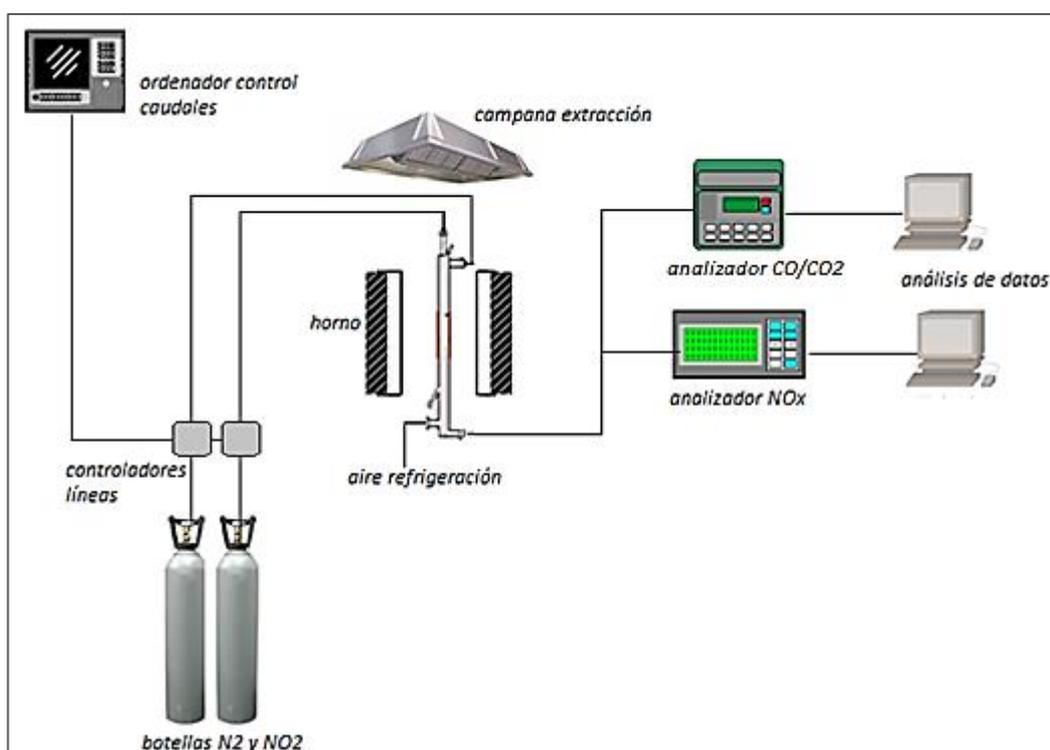


Figura 8. Esquema de la instalación experimental utilizada en el laboratorio.

Por un lado, el sistema de alimentación consta de una botella de que contiene 500 ppm de NO_2 en N_2 y otra con N_2 puro y una serie de controladores del caudal de N_2 y NO_2 a utilizar durante la reacción del hollín con NO_2 .

En cuanto al sistema de reacción, está formado por un reactor y un horno con control de temperatura. El sistema se ha aislado con lana de cuarzo y se han sellado las conexiones con grasa de grafito.

Por último, los gases de salida del reactor han sido analizados con dos analizadores, uno para CO y CO₂ y otro para NO_x (NO y NO₂). Los datos allí recogidos se han registrado mediante un programa de análisis de datos que posteriormente se han extrapolado a hojas de cálculo Excel.

La instalación experimental queda detallada en el Anexo 1 de este documento.

3.2. Descripción de un experimento

En todos los experimentos a realizar se ha escogido un caudal de trabajo de 1000 mL(N)/min. En función de la concentración de NO₂ requerida, y de la temperatura y presión en el laboratorio, se calcularán los caudales reales a extraer de la botella de NO₂ y el caudal de N₂ de ajuste necesario en cada experimento.

Por ejemplo, para estudiar la influencia de la temperatura, se ha fijado la concentración de NO₂ a 200 ppm. Dado que la botella tiene una concentración de 500 ppm de NO₂ en N₂, se utilizan 400 ml(N)/min y se cierra el balance con 600 ml(N)/min de N₂.

Para iniciar el proceso experimental, se prepara el reactor introduciendo lana de cuarzo que sirve de soporte, y una mezcla que contiene aproximadamente 300 mg de arena de sílice y 5 mg de hollín Printex-U. A continuación, se tapa la cabeza del reactor y se realizan las conexiones de los gases de entrada, salida y aire de refrigeración. Estas uniones se sellan con grasa de grafito y se fijan con pinzas.

Después se procede a calibrar los analizadores de CO y CO₂ y NO_x y se introducen los caudales requeridos para cada caso mediante los controladores.

En el experimento, se distinguen dos fases: la fase de calentamiento y la fase de reacción. Para la fase de calentamiento, se introduce en el reactor 1000 ml(N)/min de nitrógeno, y se calienta hasta la temperatura del experimento utilizando una rampa de 10°C/min.

Una vez se ha alcanzado dicha temperatura, se giran las llaves de paso para cambiar los caudales, de forma que se tengan los 400 ml(N)/min de NO₂ y 600 mL(N)/min de N₂, y en dicho instante comienza la reacción.

Los gases de salida son redirigidos a los analizadores, donde se realiza la toma de datos hasta que la concentración de CO-CO₂ alcance un valor inferior a 10 ppm; en cuyo caso se da por finalizado el experimento.

En el Anexo 2 de este documento se detalla con una mayor precisión los materiales utilizados y su cantidad, así como la metodología de algunos procesos como la calibración de los equipos.

3.3. Tratamiento de los datos experimentales

Los datos que proporcionan los analizadores de CO/CO₂ y de NO_x son, ppm de cada gas a la salida del reactor a lo largo del tiempo. Sin embargo, como se ha visto en el apartado anterior, para calcular el tiempo de reacción completa se necesita saber la relación de conversión del carbono.

Para ello, es necesario saber los moles de carbono en el reactor en cada instante, C_t [16,17].

$$C_t = C_{depositado} - C_{reaccionado} \quad (\text{Ec.12})$$

Para calcular los moles de carbono reaccionando en un tiempo t a partir de los datos de CO+CO₂ en ppm, se debe realizar la integral de esta cantidad en el tiempo, y esta cantidad se multiplicará por el caudal total de salida en moles/s y por 0,000001 con objeto de pasar las ppm a tanto por uno. Así, la ecuación queda:

$$C_{reaccionado}[\text{moles}] = \int_0^t (CO + CO_2) dt \cdot N_t \cdot 10^{-6} \quad (\text{Ec.13})$$

Donde N_t toma el valor:

$$N_t = \frac{\text{Caudal total} \cdot P}{R \cdot T} \left[\frac{\text{moles}}{s} \right] \quad (\text{Ec.14})$$

Siendo P y T la presión y temperatura en condiciones normales, y R la constante de la ecuación de los gases ideales. En cuanto al caudal total, son 1000 ml(N)/min, lo que es lo mismo que 1 litro(N)/min.

De esta forma, la ecuación 13 queda:

$$C_{reaccionando} = \int_0^t (CO + CO_2) dt \cdot \frac{1 \frac{l}{min} \frac{l \cdot min}{60s} \cdot 1 atm}{0,082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \cdot 273 K} \cdot 10^{-6} [\text{moles}] \quad (\text{Ec.15})$$

En cuanto al carbono depositado, se utiliza la misma ecuación que la Ec.15, a excepción del valor de la integral, que para este caso se toma el valor a t=∞, es decir, el valor para el tiempo t más alto.

$$C_{depositado} = \int_0^\infty (CO + CO_2) dt \cdot \frac{1 \frac{l}{min} \frac{l \cdot min}{60s} \cdot 1 atm}{0,082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \cdot 273 K} \cdot 10^{-6} [\text{moles}] \quad (\text{Ec.16})$$

De esta forma, ya se tienen los moles de carbono en el reactor para cada instante (Ec.12). Por tanto, la conversión de carbono para cada instante de tiempo t, es, en tanto por uno:

$$X_C = \frac{C_{depositado} - C_t}{C_{depositado}} \quad (\text{Ec.17})$$

Si se observa la ecuación Ec.11; se puede concluir que, haciendo una gráfica de la función $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ en el tiempo t, y sacando su pendiente, se obtiene el inverso del tiempo de reacción completa.

Estas ecuaciones correspondientes al modelo de núcleo decreciente con control de la reacción química se han de aplicar en el intervalo de peso de carbón en el que el término $-\frac{1}{w_c^3} \frac{dw_c}{dt}$ permanece constante. Este término viene definido a partir de la expresión de la velocidad de reacción en función del peso de carbono en el reactor: [16,17]

$$-\frac{1}{w_c^3} \frac{dw_c}{dt} = C \cdot bk_s C_A^n \quad (\text{Ec.18})$$

Donde C es una constante.

Por ello, se representará $-\frac{1}{w_c^3} \frac{dw_c}{dt}$ en función del peso de carbono W_c , de forma que se escogerán los datos del experimento para los cuales se pueden aplicar la Ec.11 para el cálculo del tiempo necesario para la conversión completa del carbono.

3.4. Orden de reacción y energía de activación

En este apartado se explican las ecuaciones y fundamentos teóricos con los que se calcula, con los resultados obtenidos en el laboratorio, el orden de reacción y la energía de activación correspondientes a la interacción hollín "Printex-U"-NO₂ en las condiciones estudiadas.

Como se ha explicado en el apartado anterior, se puede relacionar el tiempo de reacción completa del hollín con la concentración del gas reactante (Ec.8). Reescribiendo esta última ecuación, se tiene:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{bk_s}{\rho_B r_0} C_A^n \quad (\text{Ec.19})$$

Aplicando logaritmos a la Ec.18 y llamando K al cociente $\frac{bk_s}{\rho_B r_0}$, se obtiene la expresión:

$$\ln \frac{1}{\tau} = \ln K + n \ln C_A \quad (\text{Ec.20})$$

Como se puede observar, si se toma como incógnita independiente $\ln(C_A)$ y como incógnita dependiente $\ln(1/\tau)$ esta ecuación forma una recta con pendiente n'. De esta forma, haciendo experimentos a una temperatura fija y distintas concentraciones de NO₂, se puede obtener el orden de reacción.

Por su parte, para determinar la energía de activación aparente de la interacción de hollín "Printex U" con NO₂ se consideran los resultados obtenidos con una concentración constante de NO₂ de 200 ppm y distintas temperaturas de reacción. Así, la energía de activación aparente se puede obtener a partir de la linealización de la ecuación de Arrhenius reescrita como una función de τ :

$$\ln \frac{1}{\tau} = \ln \frac{bk_0 C_A^n}{\rho C^r} - \frac{E_a}{R_g} \frac{1000}{T} \quad (\text{Ec.21})$$

Donde E_a es la energía de activación aparente, R la constante de los gases ideales (toma el valor de 8,314 J/molK) T la temperatura (K), y A es un índice relacionado con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de los reactivos.

Así, tomando como eje de abcisas (1000/T) y como eje de ordenadas ln(1/ τ) se obtiene una recta cuya pendiente es -E_a/R, de donde se despeja finalmente la energía de activación aparente E_a.

RESULTADOS

4. RESULTADOS

En el presente apartado, se analizan los resultados obtenidos al estudiar la influencia de la temperatura de reacción y de la concentración de NO₂ en la interacción hollín-NO₂.

Por un lado, se hace reaccionar 5 mg de hollín Printex-U con 200 ppm de NO₂ en N₂, variando exclusivamente la temperatura del ensayo entre 550 y 700°C.

Por otro lado, se fija la temperatura de reacción a 650°C y se varía la concentración de NO₂, entre 100 y 400 ppm.

Con los niveles de concentración de CO/CO₂ así como de los NO_x y el tiempo de reacción, se obtienen conclusiones sobre la reactividad de hollín Printex-U con NO₂.

4.1. Selección de datos

Como se ha explicado en el apartado 3.3, sólo se pueden aplicar las ecuaciones del modelo del núcleo decreciente con control de la reacción química cuando la función $-\frac{1}{w_c^{\frac{2}{3}}} \frac{dw_c}{dt}$ respecto del peso de carbono W_c sea constante.

En la Figura 9 se representa, a modo de ejemplo para uno de los ensayos, cómo queda la función si se utilizan todos los datos recogidos en el analizador.

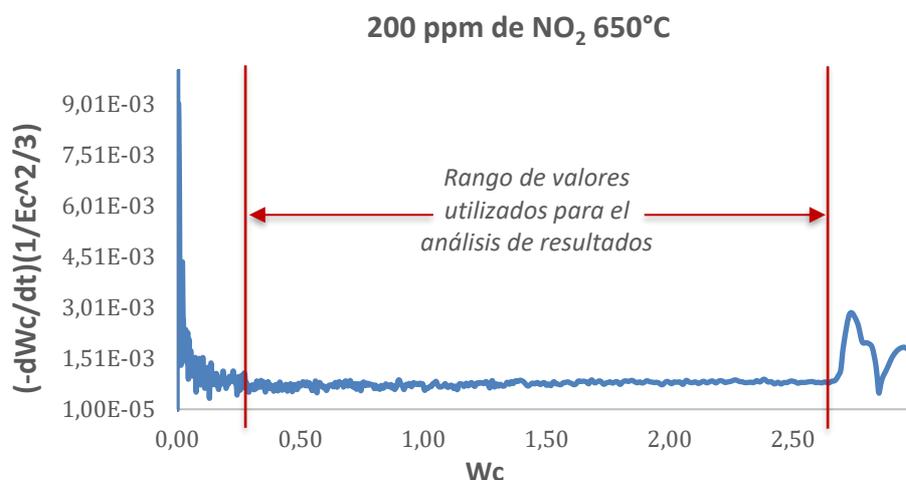


Figura 9. Resultados de $-dW_c/dt(1/W_c^{2/3})$ en función de W_c para el experimento a 650°C y 200 ppm.

Por ello, en éste y en todos los experimentos, se procesan sólo los datos para los que la función sea constante, que son aproximadamente los valores de W_c que se encuentran entre el 5% y el 95% del valor inicial del peso de carbono.

4.2. Resultados en función de la temperatura a 200 ppm de NO₂

En este apartado se presentan de forma gráfica los datos obtenidos en los analizadores de CO/CO₂ y NO_x al utilizar una concentración de NO₂ de 200 ppm en el intervalo de temperaturas de 550-700°C, así como el tiempo de reacción completa determinado para cada caso (Figuras 10 a 18).

Para cada temperatura de reacción utilizada, se van a mostrar tres figuras que corresponden a:

- Los niveles de CO y CO₂ durante el tiempo de reacción hollín-NO₂
- Los niveles de NO_x durante el tiempo de reacción hollín-NO₂.
- El tiempo de reacción completa obtenido.

En el experimento realizado a 550°C se observó que la extensión de la interacción hollín "Printex-U" con NO₂ era muy baja, y que tras la misma quedaba una cantidad considerable sin reaccionar. Por este motivo, los datos obtenidos a esta temperatura no se han utilizado para determinar el tiempo de conversión completa del carbono, pero han servido para detectar que a 550°C se produce una cierta interacción del hollín "Printex-U" con NO₂.

T= 600°C

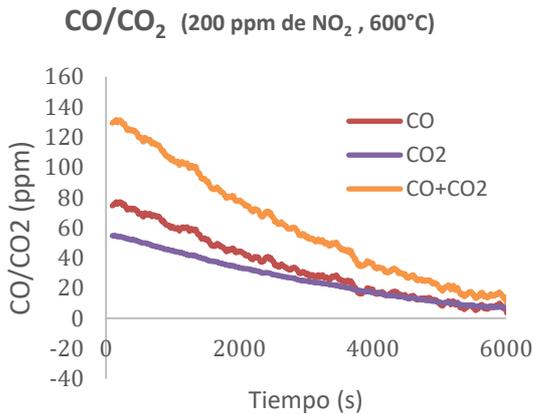


Figura 10. Variación temporal de la concentración de CO/CO₂ – Experimento realizado a 600°C y 200 ppm de NO₂.

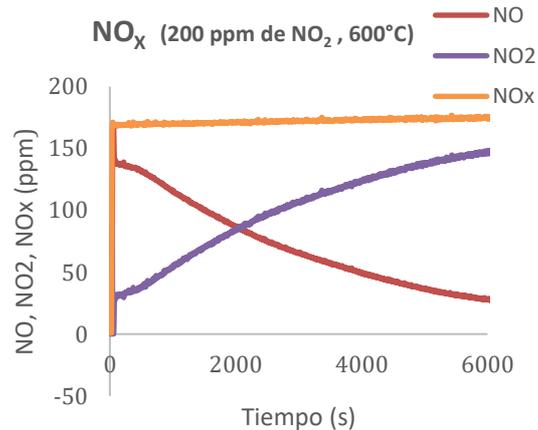


Figura 11. Variación temporal de la concentración de NO_x de experimento realizado a 600°C y 200 ppm de NO₂.

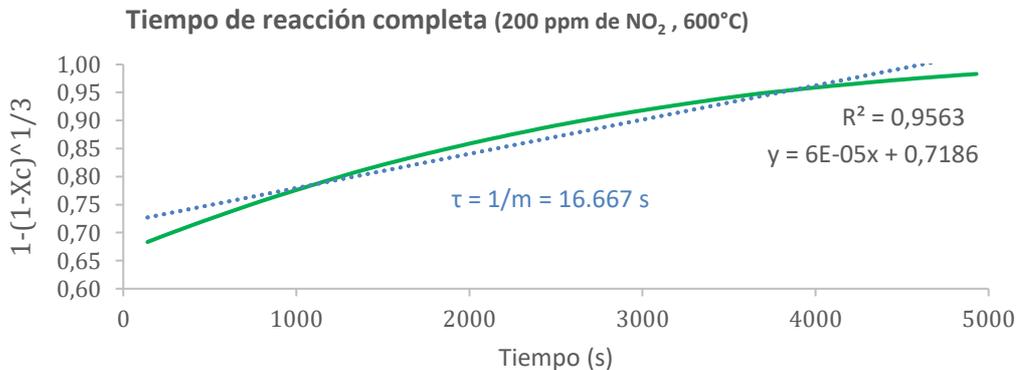


Figura 12. Tiempo de reacción τ (s) - T=600°C, 200 ppm de NO₂.

T= 650°C

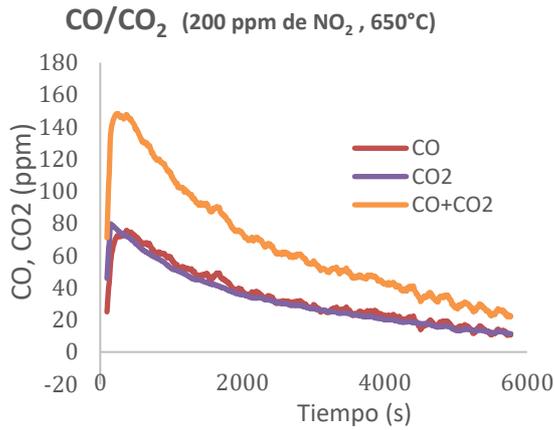


Figura 13. Variación temporal de la concentración de CO/CO₂ - Experimento realizado a 650°C y 200 ppm de NO₂

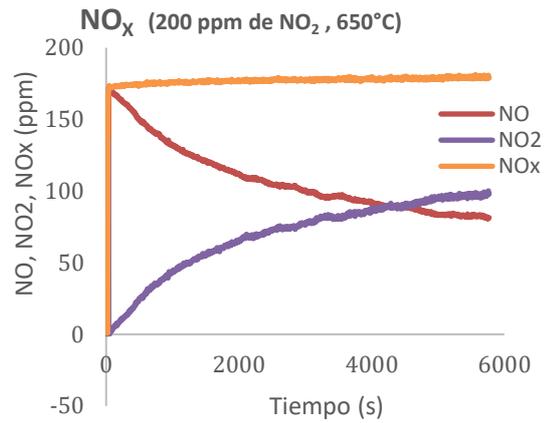


Figura 14. Variación temporal de la concentración de NO_x - Experimento realizado a 650°C y 200 ppm de NO₂

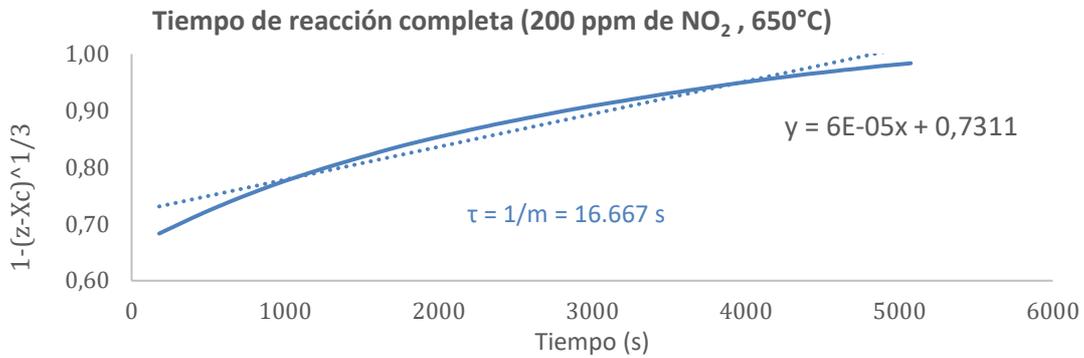


Figura 15. Tiempo de reacción T=650°C, 200 ppm de NO₂.

T= 700°C

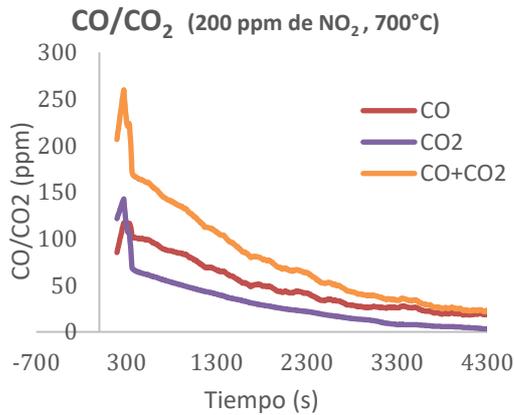


Figura 16. Variación temporal de la concentración de CO/CO₂ - Experimento realizado a 700°C y 200 ppm de NO₂

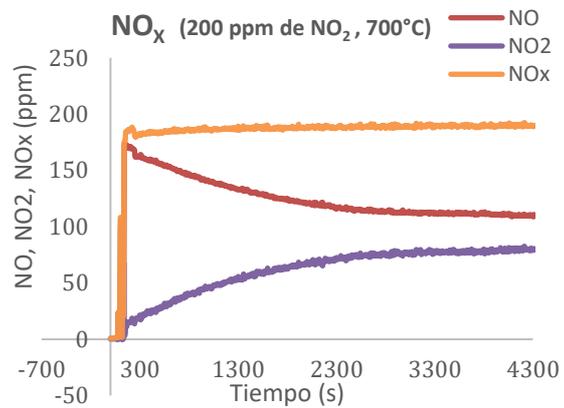


Figura 17. Variación temporal de la concentración de NO_x de experimento realizado a 700°C y 200 ppm de NO₂.

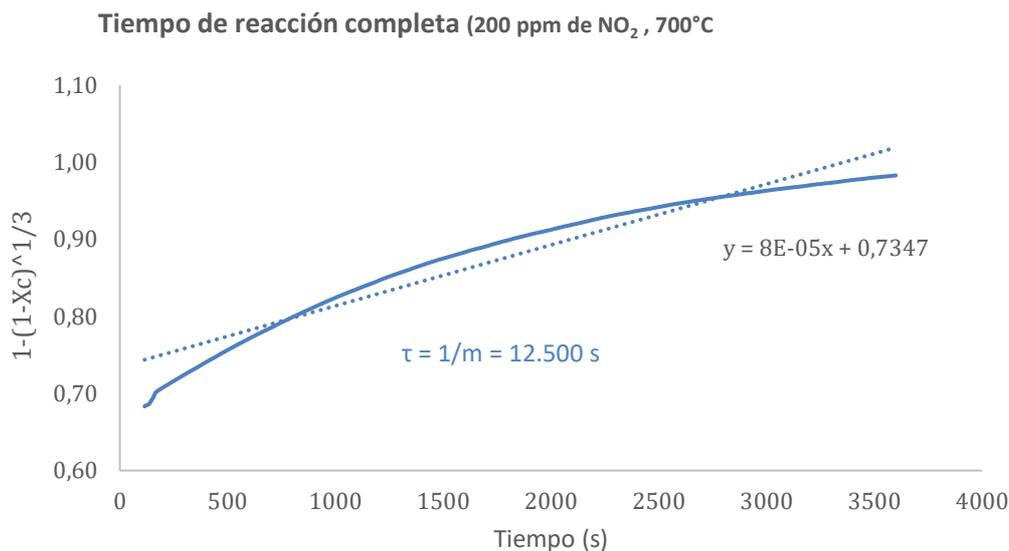


Figura 18. Tiempo de reacción τ (s) - $T=700^\circ\text{C}$, 200 ppm de NO₂.

Analizando los resultados de los tres experimentos en su conjunto, se puede observar como los niveles de CO/CO₂ y los de NO_x siguen una misma tendencia al aumentar las temperaturas de reacción.

En el caso del CO/CO₂, se puede observar en las Figuras 10, 13 y 16 cómo en los primeros instantes del experimento se producen la mayor conversión de carbono a CO/CO₂, y va decreciendo gradualmente, coincidiendo con el consumo de la muestra de hollín.

En cuanto a los NO_x (Figuras 11, 14 y 17) se puede observar que su concentración se mantiene constante (en torno al valor de las ppm de NO₂ utilizadas en cada caso), mientras que los niveles de NO y NO₂ van variando durante la reacción. En los primeros instantes del experimento, casi todo el NO₂ se convierte en NO, y conforme avanza la reacción, esta conversión va disminuyendo.

A continuación, se va a mostrar una comparativa de los valores más significativos a extraer de las gráficas anteriores para ver con claridad cómo es la tendencia de los tiempos de reacción completa y de la reactividad al aumentar la temperatura (Figuras 19, 20 y 21):

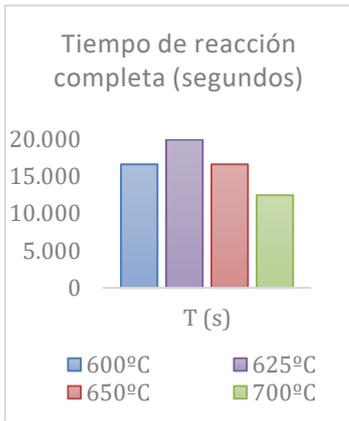


Figura 19. Tiempos de reacción completa en función de la temperatura de reacción.

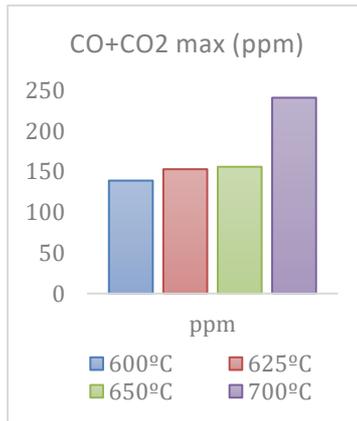


Figura 20. Niveles máximos de CO + CO₂ en función de la temperatura de reacción.

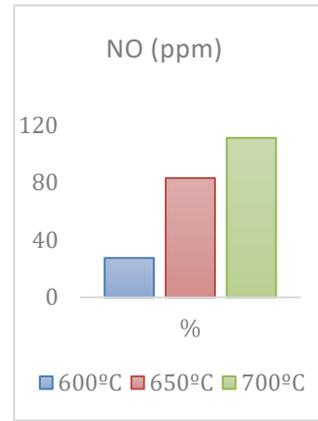


Figura 21. Ppm de NO en el instante en el que CO+CO₂ es máximo en función de la temperatura.

Como se puede observar en la Figura 19, los tiempos de reacción completa disminuyen al aumentar la temperatura, indicando un aumento de la reactividad del hollín Printex-U con la temperatura, a excepción del valor obtenido a 600°C. Esto se debe a que, a dicha temperatura quedó parte del hollín sin reaccionar, y por tanto no sigue la misma tendencia que para los demás valores. A partir de los 625°C, los tiempos de reacción completa presentan coherencia con los valores de la Figura 20; ya que, al aumentar la temperatura, reacciona más cantidad de hollín y los niveles máximos de CO+CO₂ aumentan. En cuanto al NO y según lo descrito anteriormente, cuanto más reactividad exista en la muestra mayor debería ser la cantidad relativa de NO. Por tanto, observando la Figura 21, también se puede confirmar que al aumentar la temperatura se tiene una mejor reactividad en el hollín.

4.3. Resultados en función de la concentración de NO₂ a 650 °C

A continuación, y de forma análoga al apartado 4.2, se muestran los datos obtenidos a 650°C utilizando concentraciones de NO₂ entre 100 y 400 ppm (Figuras 22 a 33).

100 ppm de NO₂

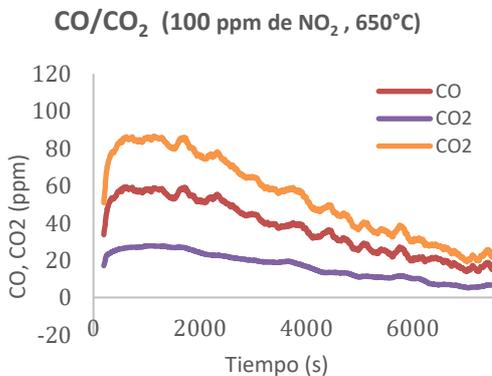


Figura 22. Variación temporal de la concentración de CO/CO₂ - Experimento realizado a 650°C y 100 ppm de NO₂.

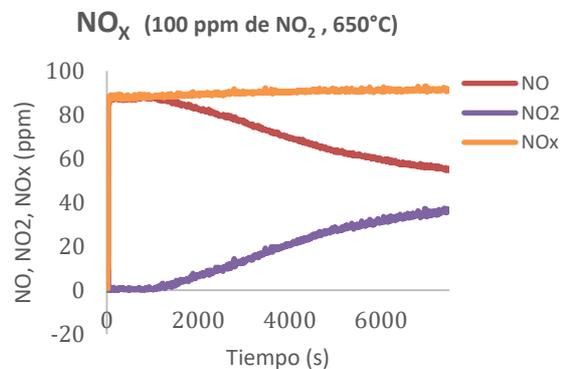


Figura 23. Variación temporal de la concentración de NO_x - Experimento realizado a 650°C y 100 ppm de NO₂.

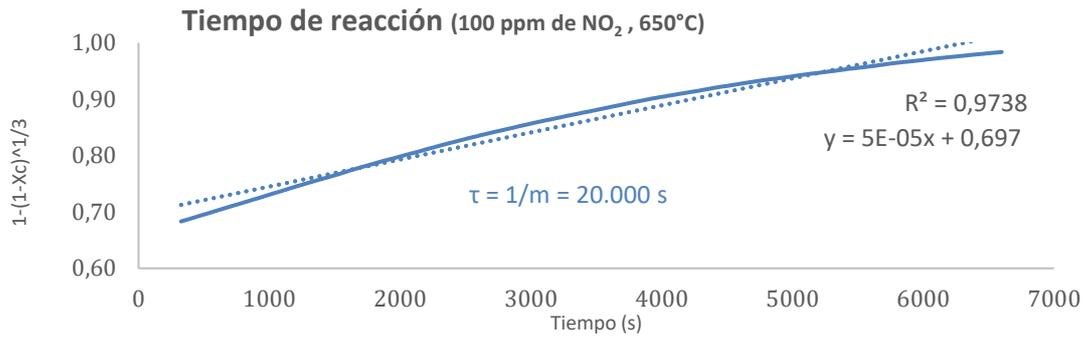


Figura 24. Tiempo de reacción T=650°C, 100 ppm de NO₂.

200 ppm de NO₂

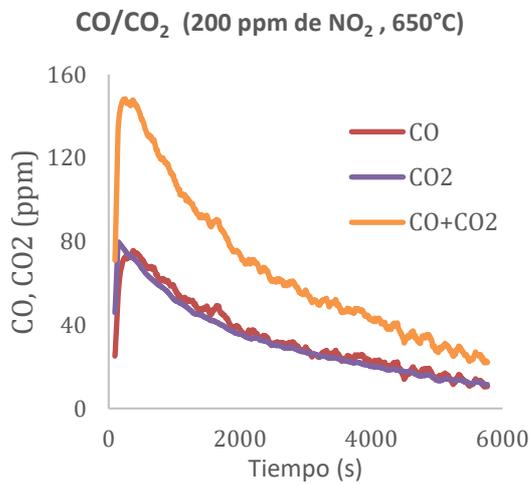


Figura 25. Variación temporal de la concentración de CO/CO₂ - Experimento realizado a 650°C y 200 ppm de NO₂

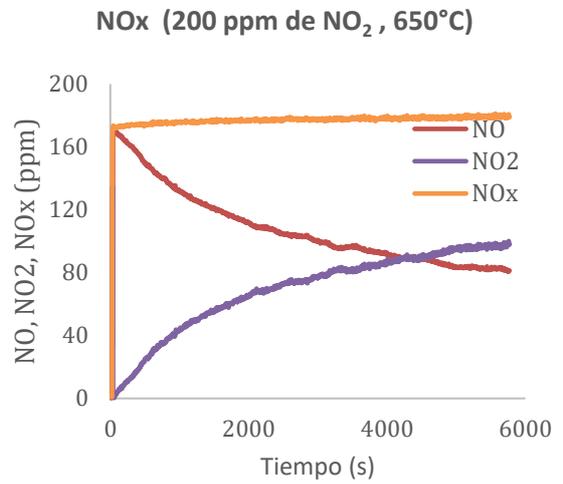


Figura 26.. Variación temporal de la concentración de NO_x - Experimento realizado a 650°C y 200 ppm de NO₂

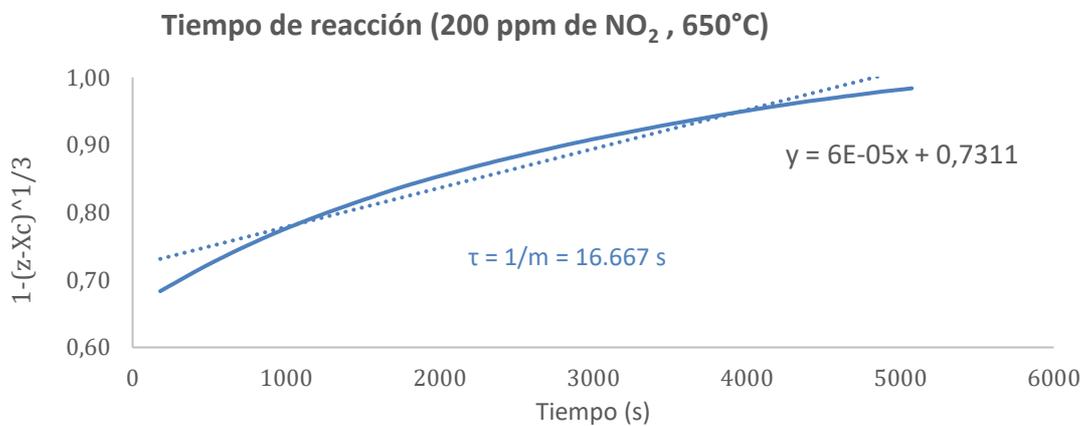


Figura 27. Tiempo de reacción T=650°C, 200 ppm de NO₂.

300 ppm de NO₂

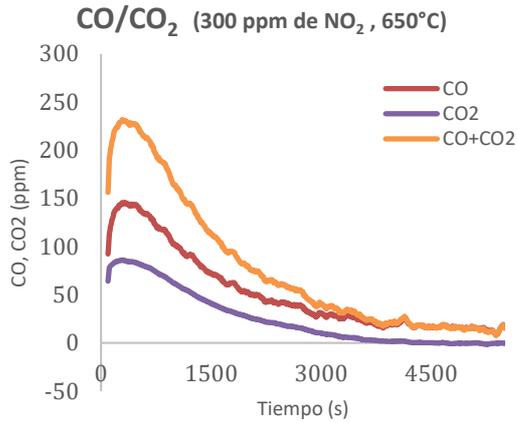


Figura 28 Variación temporal de la concentración de CO/CO₂ - Experimento realizado a 650°C y 300 ppm de NO₂.

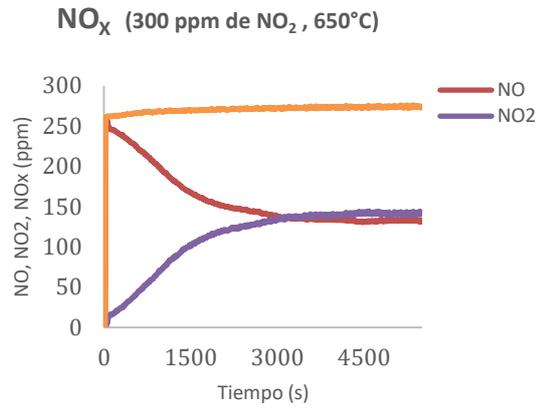


Figura 29. Variación temporal de la concentración de NO_x - Experimento realizado a 650°C y 300 ppm de NO₂.

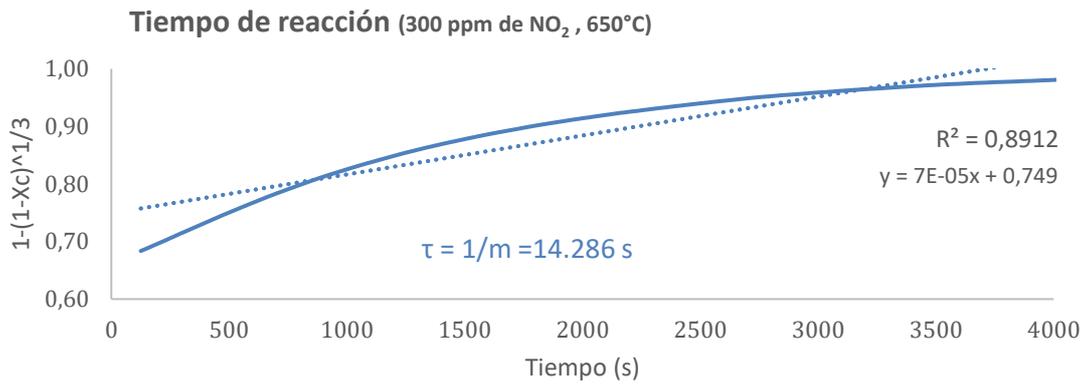


Figura 30. Tiempo de reacción T=650°C, 100 ppm de NO₂.

400 ppm de NO₂

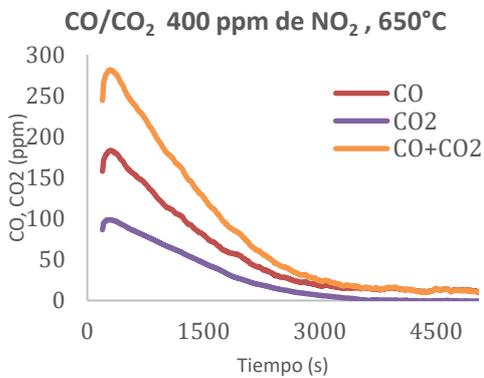


Figura 31. Variación temporal de la concentración de CO/CO₂ - Experimento realizado a 650°C y 400 ppm de NO₂.

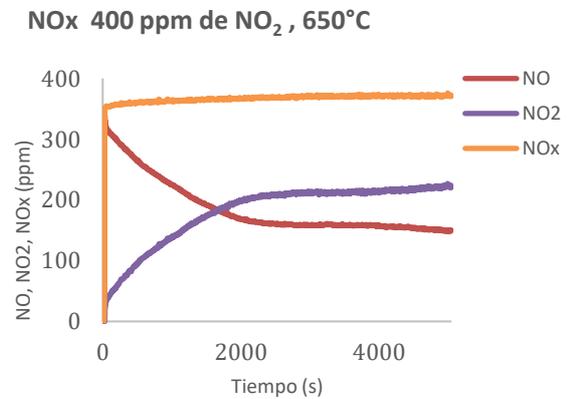


Figura 32. Variación temporal de la concentración de NO_x - Experimento realizado a 650°C y 400 ppm de NO₂.

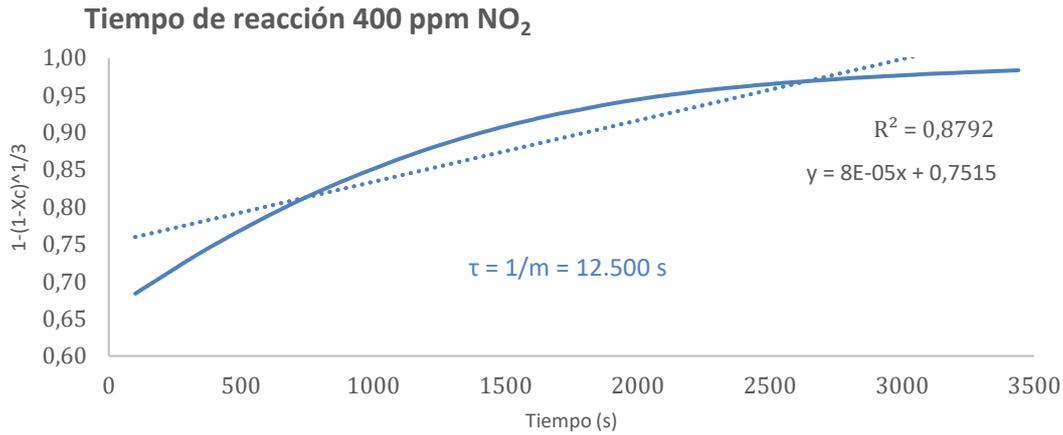


Figura 33. Tiempo de reacción $T=650^{\circ}\text{C}$, 400 ppm de NO_2 .

Si se analizan todos los perfiles de NO y NO_2 , se puede observar cómo todos los experimentos siguen la misma tendencia (Figuras 23, 26, 29,32). La concentración de NO_x se mantiene prácticamente constante, mientras que los valores de NO y NO_2 van variando constantemente.

En cuanto a los niveles de CO/CO_2 , la pendiente de los tres perfiles se acentúa conforme se aumenta la concentración de NO_2 en los experimentos.

A continuación, y tal como se ha hecho en el apartado 4.2, se muestra una comparativa de los valores más significativos de las Figuras 22-33 para ver con claridad cómo es la tendencia de los tiempos de reacción completa y de la reactividad al aumentar la concentración de NO_2 (Figuras 34-36).

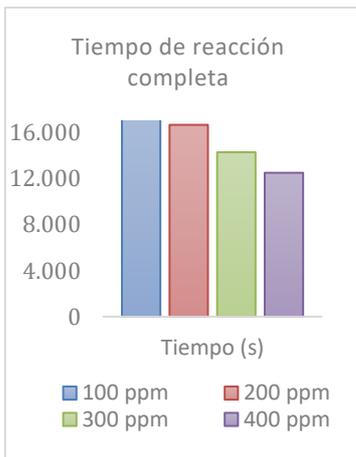


Figura 34. Tiempos de reacción completa en función de la concentración de NO_2 .

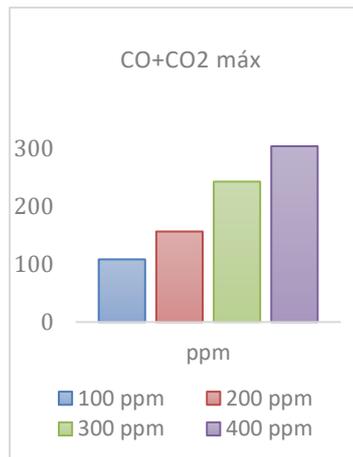


Figura 35. Niveles máximos de $\text{CO}+\text{CO}_2$ en función de la concentración de NO_2 .

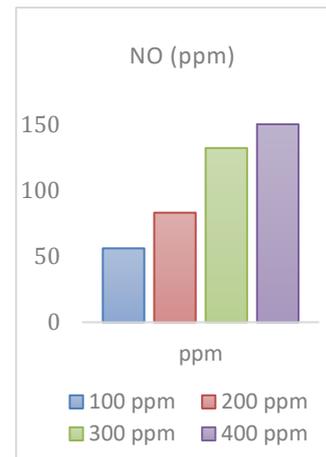


Figura 36. Ppm de NO en el instante en el que $\text{CO}+\text{CO}_2$ es máximo en función de la concentración de NO_2 .

Como se observa en la Figura 34, el tiempo de reacción completa se ve favorecido al aumentar la concentración de reactante. En el caso de los experimentos realizados a 100 y 200 ppm, la diferencia de sus tiempos de reacción completa es menos pronunciada que para concentraciones de NO_2 más altas. Esto se puede deber a que, en el experimento a 100 ppm, queda un pequeño tanto por ciento de la totalidad de los 5 mg de hollín introducidos al reactor (Figura 37), mientras que a partir de 200 ppm no queda hollín residual al terminar la reacción (Figura 38).



Figura 37. Hollín residual a 100 ppm de NO_2 .



Figura 38. Hollín residual a 300 ppm de NO_2 .

Por otro lado, en la Figura 35 se observa que los niveles máximos de CO y CO_2 también aumentan al aumentar la concentración de NO_2 , lo que indica una mejora en la reactividad.

En cuanto a los NO_x , en la Figura 36 aparecen los valores de NO en el instante en el que la suma del CO y el CO_2 alcanza su máximo valor para cada concentración de NO_2 . Como se puede apreciar, un aumento en la concentración NO_2 implica una mayor producción de NO , y por tanto una mejora en la reactividad hollín- NO_2 .

Todo esto indica que con una mayor concentración de NO_2 se consigue una mayor conversión del carbono y se acelera la cinética de la reacción, consiguiéndose tiempos de reacción menores.

La Tabla 3 muestra un resumen con los resultados comentados anteriormente.

Tabla 3. Resumen de resultados.

		CO+CO2 max (ppm)	NO (ppm)	T_reacción (s)
200 ppm	600 (°C)	139	27	16.667
	625 (°C)	153	*	20.000
	650 (°C)	156	83	16.667
	700 (°C)	241	111	12.500
650°C	100 (ppm)	108	56	20.000
	200 (ppm)	156	83	16.667
	300 (ppm)	242	132	14.286
	400 (ppm)	303	150	12.500

4.4. Resultados del orden de reacción y energía de activación

Como se ha comentado en el apartado 3.4, se va a calcular en primer lugar el orden de reacción de la interacción hollín-NO₂.

Para ello, se toman los valores del tiempo de reacción de la Tabla 3 correspondientes a 650°C, y se representa $\ln(1/\tau)$ en función del $\ln(C_A)$ en ppm. La pendiente de esa función dará como resultado el orden de reacción aparente.

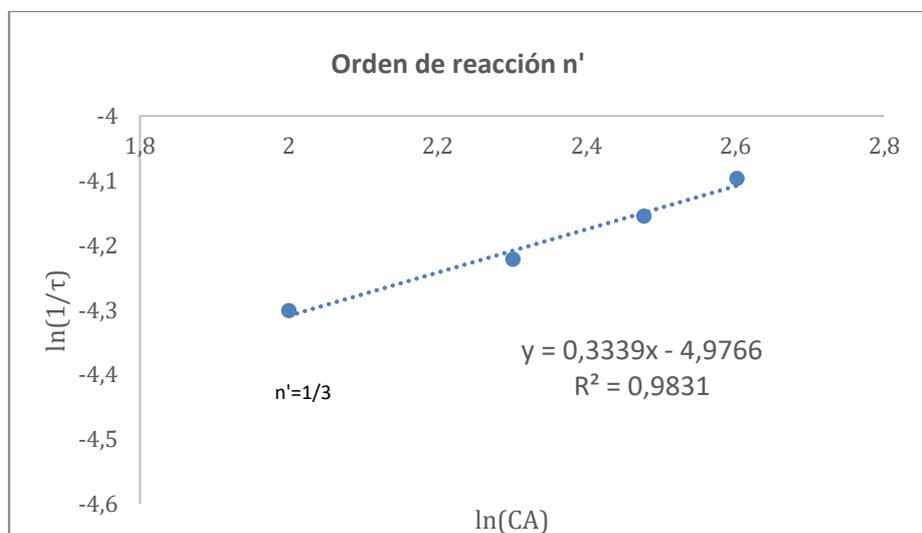


Figura 39. Gráfico logarítmico de acuerdo a la ecuación Ec.19 con datos de τ de la interacción del hollín "Printex-U" con diferentes concentraciones de NO₂ (100-400 ppm) a 650°C.

Como se puede observar en la Figura 39, el orden de reacción para la interacción de hollín "Printex-U" con NO₂ toma el valor $n = 1/3$ (valor determinado a una temperatura de reacción de 650°C)

Consultando la bibliografía, se ha encontrado que los valores de n obtenidos experimentalmente para la reactividad de algunos materiales carbonosos han sido muy variados en función de la temperatura y del reactante utilizado.

Por un lado, los autores Lur'e y Mikhno [18] estudiaron la cinética de la interacción de NO_2 con un carbón grafitizado a temperaturas bajas (100-350°C). En dicho estudio, obtuvieron que el orden de reacción cambia drásticamente con la temperatura, siendo la unidad a temperaturas sobre los 300°C y aumentando hasta dos conforme desciende la temperatura.

Por otro lado, otros autores han utilizado oxígeno como gas reactante, obteniendo valores cercanos a la unidad a bajas temperaturas [19]. De hecho, G. Soete [20] encontró que la interacción de hollín con oxígeno es una reacción de primer orden.

En cuanto al cálculo de la energía de activación y como se ha explicado en el apartado 3.4, se debe representar $\ln(1/\tau)$ en función de $(1000/T)$ siendo τ el tiempo de reacción completa y T la temperatura absoluta (en Kelvin). Como se ha dicho anteriormente, a 600°C ha quedado hollín sin reaccionar, por lo que el tiempo de reacción no nos resulta válido para este cálculo. Por tanto, los tiempos utilizados para el cálculo de la energía de activación aparente serán los correspondientes a las temperaturas: 625°C, 650°C y 700°C.

En la Figura 40 se observa la función $\ln \frac{1}{\tau}$ frente a $(1000/T)$:

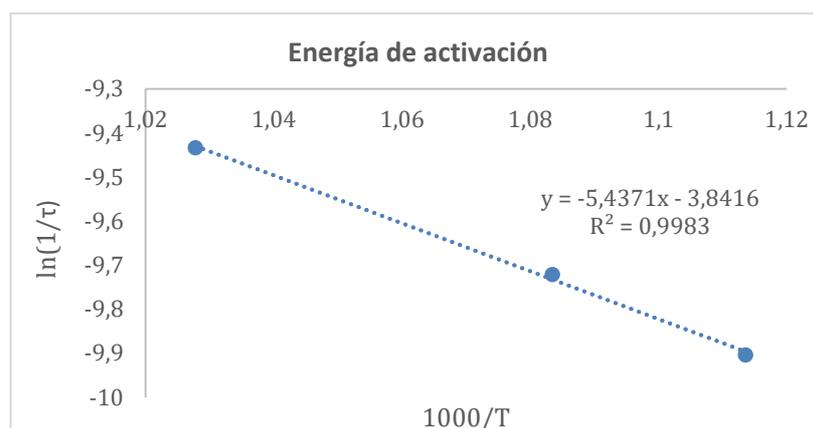


Figura 40. Gráfica de Arrhenius reescrita como una función de τ , de acuerdo con la ecuación Ec.21, para la interacción de hollín "Printex-U" con 200 ppm de NO_2 en el rango de temperatura de 625-700°C.

Teniendo en cuenta la Ec.21, se tiene que la pendiente de esta línea de tendencia corresponde al valor $-E_A/R$, donde E_A es la energía de activación y R la constante de los gases ideales (en KJ/molK). Por tanto, la energía de activación da como resultado:

$$E_A = 45 \text{ KJ/mol}$$

Comparando con otros autores, Lur'e y Mikhno [18] obtuvieron que en el rango de temperaturas 180-350°C la energía de activación para un hollín grafitizado era del orden de 50 KJ/mol. Por otro lado, los autores Gray y Do [21] obtuvieron que para un carbón activado (Norit RB) a temperaturas por debajo de los 100°C la energía de activación era de 86,2 KJ/mol, siendo más baja que en los casos en los que se utilizó O₂, H₂O y CO₂ como reactantes.

Además, otros autores han comprobado que existen catalizadores (entre ellos el vapor de agua) que modifican el mecanismo de interacción, así como los productos de la reacción, de forma que tanto el orden de reacción como la energía de activación quedan alterados [19].

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha realizado el estudio de la interacción del hollín "Printex-U" con NO_2 a distintas temperaturas (550-700°C) y concentraciones de NO_2 (100-400 ppm).

A continuación, se detallan las conclusiones más relevantes obtenidas de los resultados experimentales:

La interacción hollín "Printex-U"- NO_2 da como resultado CO , CO_2 y NO , coincidiendo con los mecanismos propuestos en la bibliografía, de forma que cuanto mayor sea la conversión a CO y CO_2 , mayor será la reactividad del hollín.

En general, en todos los casos estudiados, el hollín "Printex-U" presenta la capacidad de interactuar con el NO_2 , reduciendo así su emisión a la atmósfera junto a los gases de escape. Sin embargo, no se ha observado una reducción en las emisiones de NO_x , ya que el NO_2 se convierte en NO , y finalmente se obtiene una concentración de NO_x similar a la concentración de NO_2 utilizada en cada experimento.

Tras realizar experimentos a distintas temperaturas y concentraciones de NO_2 , se puede afirmar que tanto la temperatura como la concentración de NO_2 son determinantes en la reactividad del hollín "Printex-U" y en la cinética de la reacción. Un aumento de cualquiera de ellos favorece la reactividad del hollín, disminuyendo el tiempo de reacción completa y por tanto originando un incremento en la velocidad de reacción.

Al estudiar la influencia de la temperatura, se ha observado que existe una temperatura mínima (625°C) para asegurar la conversión total de hollín en presencia de NO_2 . Análogamente, al estudiar la influencia de la concentración a 650°C se ha observado que utilizando 100 ppm de NO_2 queda hollín sin reaccionar, mientras que a partir de las 200 ppm reacciona completamente.

En cuanto al orden de reacción, se ha obtenido un valor respecto al NO_2 igual a 1/3 para una temperatura de reacción de 650°C. Este resultado presenta coherencia con los valores presentes en la bibliografía consultada.

Por otro lado, considerando el intervalo de temperaturas de 625-700°C, la energía de activación utilizando NO_2 como reactante es de 45 KJ/mol, siendo significativamente más baja que para otros reactantes como el O_2 , el H_2O y el CO_2 .

Por último, para favorecer la extensión de esta interacción sería conveniente instalar el dispositivo de eliminación de NO_x a la salida del filtro antipartículas, de forma que se aproveche el NO_2 presente en los gases de salida en su totalidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **J.I. Ciria**. Estudio de la combustión en motores diésel. Recuperado de <http://www.wearcheckiberica.es> (19 de octubre, 2017).
- [2] ANFAC (Asociación Española de Fabricantes de Automóviles y Camiones). <http://www.anfac.com> (2 de noviembre, 2017).
- [3] **M. Abián y M.U. Alzueta (2014)** - Minimization of NO_x and soot emissions in combustion systems. Boletín Grupo Español Carbón, 34.
- [4] **J. Müller, B. Frank, R. Jentoft, R. Schlögl, y D. Sheng Su (2012)**. The oxidation of soot particulate in the presence of NO₂. Catalysis Today 191, 106-111.
- [5] **¿Por qué necesitamos unas normas Euro de emisiones? (2016)**. Recuperado de <http://blog.total.es/normas-euro-emisiones> (18 de diciembre, 2017)
- [6] Reglamento (CE) nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de junio de 2007 sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos. Diario Oficial de la Unión Europea núm. 171, de 29 de junio de 2007.
- [7] **R. Fidalgo (2017)**. Qué es el AdBlue, cómo funciona y para qué sirve. Recuperado de <https://www.autocasion.com> (5 de enero 2018).
- [8] **M. Tineo (2018)**. Todo lo que debes saber sobre el filtro de partículas. Recuperado de www.autofacil.es (2 de noviembre, 2017)
- [9] **C. Monin (2009)**. Caracterización del proceso de formación de hollín en una llama de difusión diésel de baja temperatura. (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia.
- [10] **P.M. Silva (2010)**. Estudio experimental y cinético de la interacción del Printex-U con NO (Proyecto Fin de Carrera). Universidad de Zaragoza.
- [11] **B.A.A.L. Van Setten, M. Makkee y J.A. Moulijn (2001)**. Science and technology of catalytic diesel particulate filters. Catalysis Reviews, 43, 489–564.
- [12] **M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, y P. Ehrburger (2004)** - Oxidation mechanism of carbon black by NO₂. Fuel 84, 1949-1956.
- [13] **C.J. Tighe, M.V. Twigg, A.N. Hayhurst y J.S. Dennis (2012)** - The kinetics of oxidation of diesel soots by NO₂. Combustion and Flame, 159, 77–90.
- [14] **K. Leistner, A. Nicole y P. Da Costa (2012)**. Detailed kinetic analysis of soot oxidation by NO₂ with hydrocarbon flame soot. The Journal of Physical Chemistry, 116, 4642-4654.
- [15] **J.A. Conesa (2014)**. Reacciones sólido-fluido no catalíticas. Recuperado del Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante - <https://rua.ua.es> (12 de noviembre, 2017).

- [16] **C. Martín (2015)**. Reducción conjunta de NO_x y hollín en el escape de automóviles diésel (Trabajo Final de Grado). Universidad de Zaragoza.
- [17] **P. Nogueras (2015)** – Estudio de la minimización de hollín con oxígeno en condiciones típicas del filtro anti-partículas diésel (Trabajo Final de Grado). Universidad de Zaragoza.
- [18] **B.A. Lur'e y A.V. Mikhno (1997)**. Interaction of NO₂ with soot. *Kinetics Catalysis*, 38, 490-7.
- [19] **B.R. Stanmore, J.F. Brilhac y P. Gilot (2001)**. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39, 2247-2268.
- [20] **G. Soete (1988)**. Catalysis of soot combustion by metal oxides. In: Western States Section Meeting, The Combustion Institute, Salt Lake City.
- [21] **P.G. Gray y D.D. Do (1992)** – Modelling the interaction of nitrogen dioxide with activated carbon. *Chemical Engineering Community*, 117, 219-240.
- [22] **Manual del analizador CO/CO₂**. Service Manual 43/24-1005-0-EN Module Uras 14 - Advance Optima. ABB Automation.
- [23] **Analizador NO_x**. Recuperado de <http://www.equitrol.com/analizador-nox/> (21 de febrero, 2018).

ANEXOS

ANEXO I

ANEXO I INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El estudio de la reactividad del hollín Printex-U con NO_2 se realiza en el laboratorio de Reacciones en Combustión del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

A1. Descripción de la instalación

La instalación utilizada para los experimentos está formada por un sistema de alimentación, un sistema de reacción y un sistema de análisis de gases. En la Figura 41 se muestra un esquema de esta instalación.

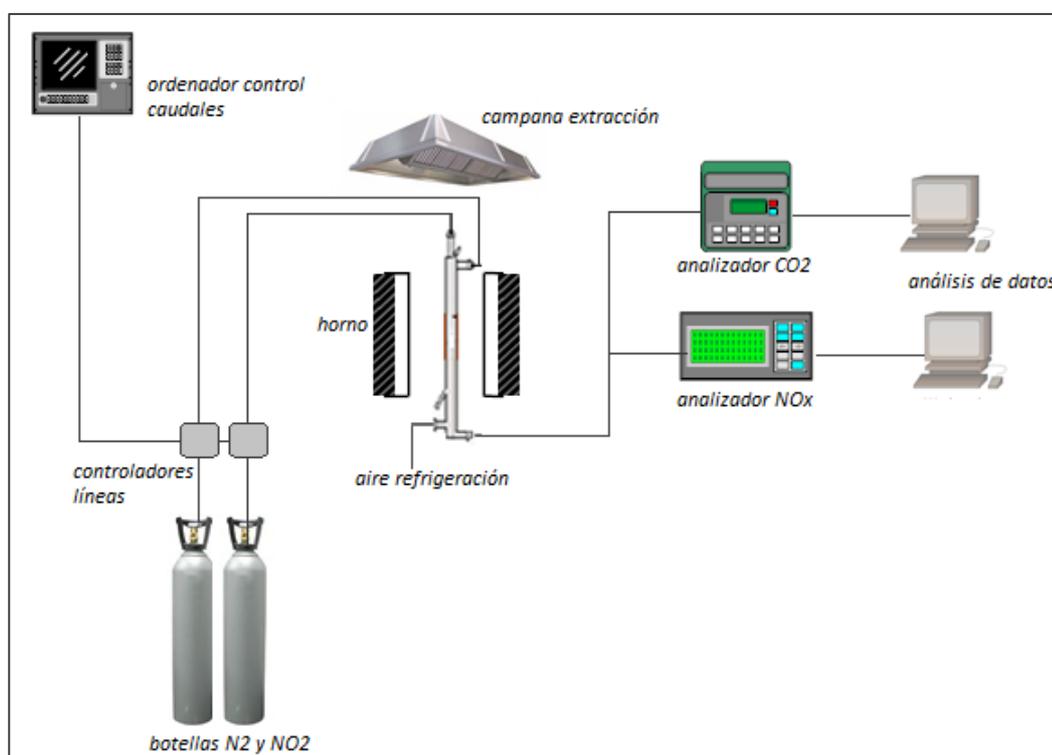


Figura 41. Esquema de la instalación experimental del laboratorio de Reacciones en Combustión del I3A.

○ Sistema de alimentación

El sistema de alimentación está formado por las botellas de los gases reactantes y por el conjunto de controladores y llaves de paso necesarios para hacer pasar en cada momento el caudal requerido.

En cada experimento, se han utilizado unas ppm de NO_2 en N_2 . Para calcular los caudales a extraer de cada botella, basta con saber que la botella de NO_2 contiene 500 ppm de NO_2 en N_2 . Por tanto, para conseguir un caudal total de 1000 mL(N)/min se deben extraer:

$$\frac{\text{ppm del experimento}}{500 \text{ (ppm botella)}} \cdot 1000 \text{ mL(N)/min} \quad (\text{Ec.22})$$

De esta forma, para conseguir 200 ppm de NO₂ se deben extraer de la botella de NO₂:

$$Q_N = \frac{200}{5000} \cdot 1000 = 400 \frac{\text{mL(N)}}{\text{min}} \quad (\text{Ec.23})$$

El caudal calculado está en condiciones normales. Sin embargo, el laboratorio se encuentra a unas condiciones de temperatura y presión determinadas. Por tanto, se deben transformar los 1000 mL(N)/min totales en el caudal correspondiente en condiciones de laboratorio, así como calcular los caudales de NO₂ y de N₂ en estas nuevas condiciones de presión y temperatura.

Para ello, basta con utilizar la ecuación de los gases ideales:

$$P_N \cdot V_N = n \cdot R \cdot T_N \quad (\text{Ec.24})$$

$$P_{lab} \cdot V_{lab} = n \cdot R \cdot T_{lab} \quad (\text{Ec.25})$$

Dado que en condiciones normales y en condiciones de laboratorio el número de moles ha de ser el mismo, se obtiene:

$$V_{real} = V_{normal} \cdot \frac{T_{lab(K)}}{273} \cdot \frac{760}{P_{lab(mmHg)}} \quad (\text{Ec.26})$$

Poniéndolo en caudales se tiene:

$$Q_{real} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) = Q_N \left(\frac{\text{mL(N)}}{\text{min}} \right) \cdot \frac{T_{lab(K)}}{273} \cdot \frac{760}{P_{lab(mmHg)}} \quad (\text{Ec.27})$$

Una vez se tienen calculados todos los caudales, basta con introducirlos en el sistema de alimentación mediante un sistema de control formado por ocho controladores PID como el que se muestra en las Figuras 42 y 43.

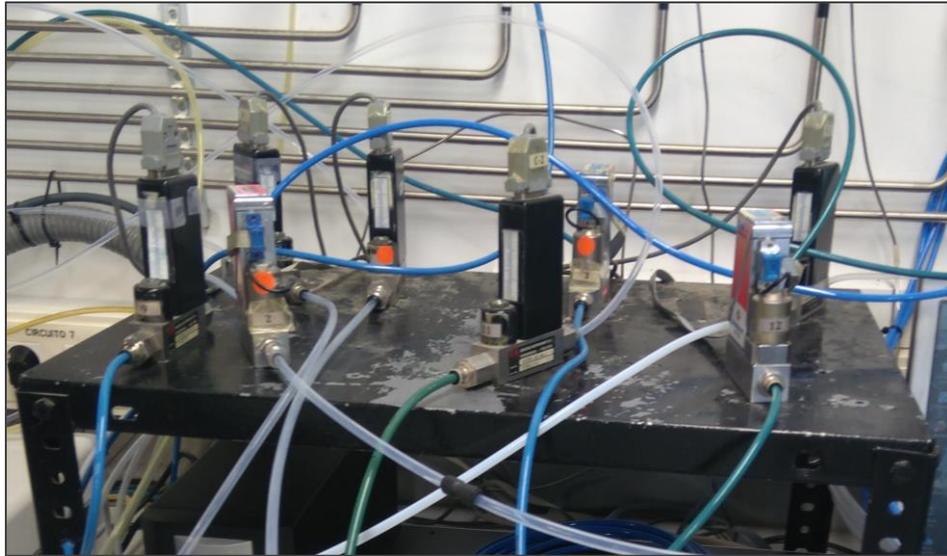


Figura 42. Controladores A-G para introducir caudales en el sistema de alimentación.

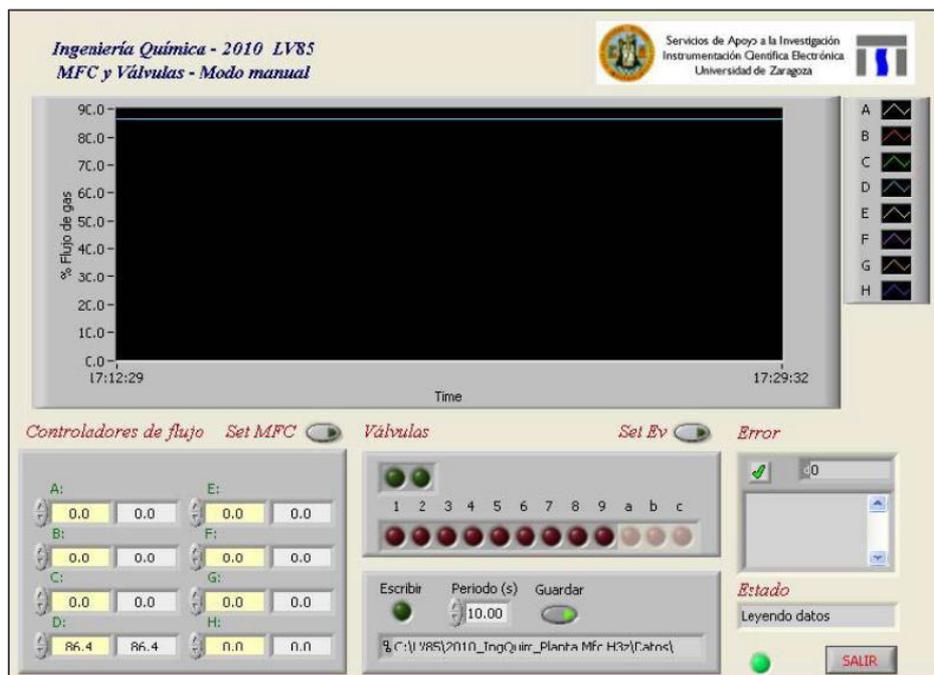


Figura 43. Sistema de control para introducir los caudales en el sistema de alimentación.

Para cada caudal, se irá aumentando el porcentaje de apertura de los controladores hasta llegar al caudal requerido. Se comprobarán los mL/min reales con ayuda de un burbujímetro como el que se muestra en la Figura 44.

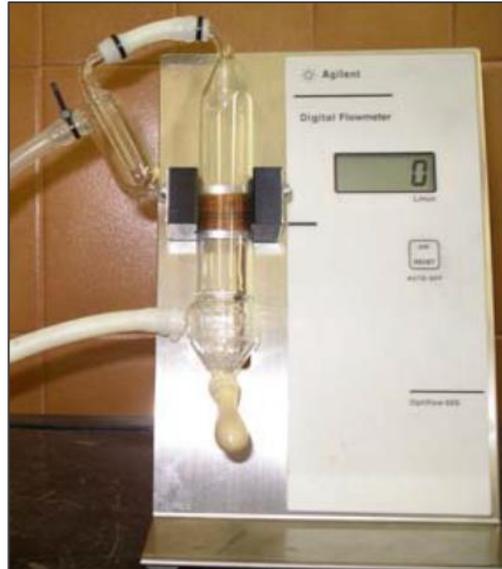


Figura 44. Burbujímetro.

Para cambiar los gases de calentamiento (sólo N_2) a los de reacción (N_2 y NO_2) se utilizan las llaves de paso mostradas en la Figura 45.

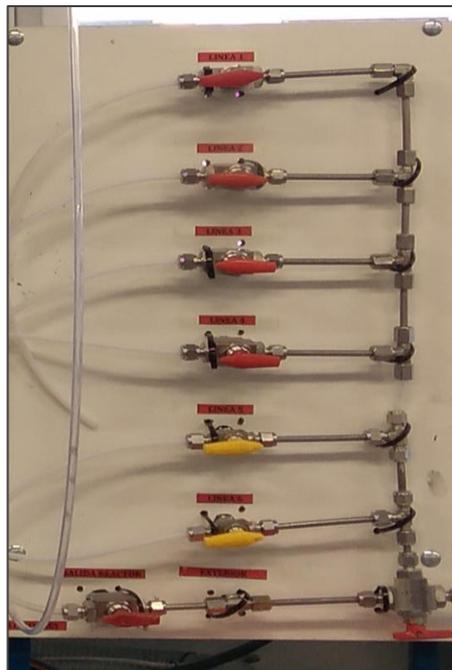


Figura 45. Llaves de paso de las líneas.

○ *Sistema de reacción*

El sistema de reacción está formado por un horno con control de temperatura, un reactor de cuarzo y un manómetro (Figura 49) para controlar la presión en la zona de reacción.

Horno

En los experimentos realizados se ha utilizado un horno eléctrico cuyo interior tiene forma tubular. Por esta zona se introduce el reactor y antes de comenzar el experimento se aísla con lana de cuarzo, como se observa en las Figuras 46 y 47.

Para introducir el perfil de temperatura utilizado en el calentamiento, se utiliza el controlador de temperatura mostrado en la Figura 48, así como para el encendido/apagado del horno.



Figura 46. Horno

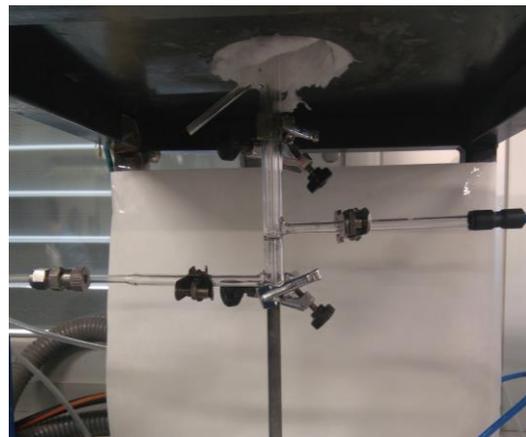


Figura 47. Horno con reactor.



Figura 48. Controlador de temperatura del horno.



Figura 49. Manómetro.

Reactor de cuarzo

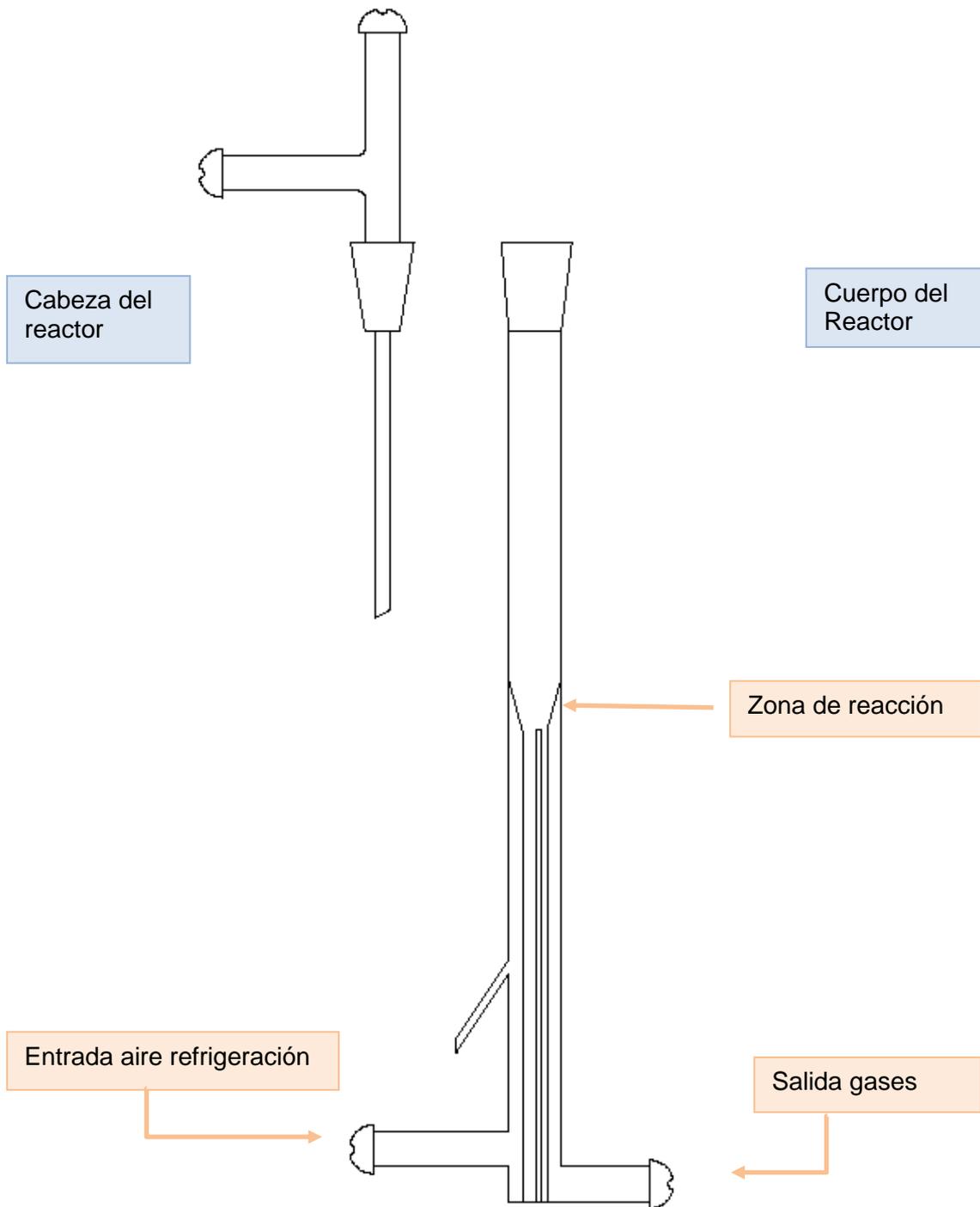


Figura 50. Esquema del reactor de cuarzo utilizado.

El reactor utilizado es un reactor de cuarzo de lecho fijo que consta de dos partes: cabeza y cuerpo, como se puede ver en la Figuras 50.

La cabeza del reactor consta de dos entradas de gases por las que circula la mezcla de NO_2 y N_2 durante la reacción.

En la parte central del cuerpo se produce la reacción y consta de un pequeño estrechamiento donde se introduce la lana de cuarzo que hará de soporte de la mezcla de arena de sílice y hollín.

En la parte inferior se encuentra la salida de los gases y una entrada para el aire de refrigeración, que circula por una camisa exterior de forma que en ningún momento tiene contacto directo con la zona de reacción. Además, en esta misma zona hay un pequeño orificio por donde se introduce el termopar encargado de controlar la temperatura de reacción.

○ Sistema de análisis

El sistema de análisis está formado por un analizador de CO/CO_2 (Figura 51) y un analizador de NO_x (Figura 52).

Analizador de CO/CO_2

El analizador CO/CO_2 es el modelo Uras 14 de la marca ABB Advance Optima, y posee un analizador de infrarrojos de análisis sin dispersión. [22]

La medida se realiza mediante la absorción de resonancia de las bandas de vibración-rotación de las moléculas del gas, medidas en espectros de longitud de onda entre 2.8 y 8 micras.

El principio físico que relaciona las medidas de infrarrojos con la concentración del gas es la ley de Lambert-Beer. El principio de funcionamiento de este analizador se puede estudiar con detalle en el manual de servicio de este equipo [22].

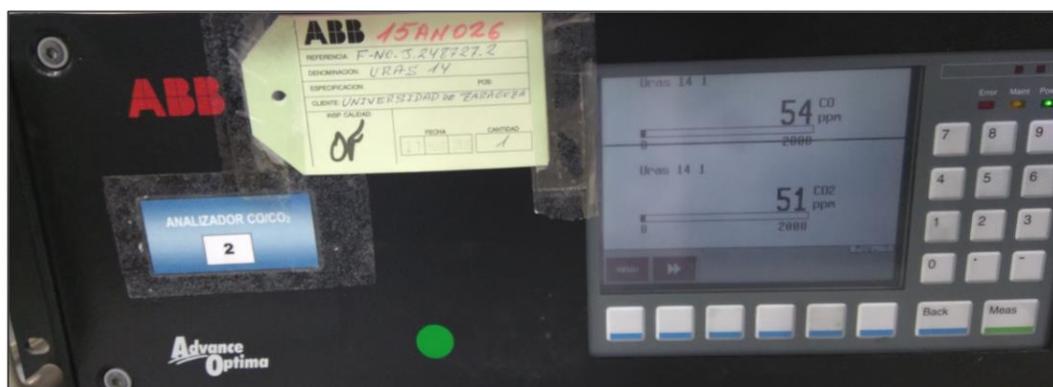


Figura 51. Analizador de CO/CO_2 .

Analizador de NO_x

El analizador de NO_x utilizado se trata de un analizador de la marca Equitrol, modelo CLD 60 que mide los NO_x por quimioluminiscencia. [23]

Algunas de sus características son:

- Cuatro rangos programables de 0-1 ppm hasta 0-3000 ppm.
- Tiempo de respuesta rápido.
- Rango y calibración automáticos.
- Generador de O₃ interno para lámpara ultravioleta.
- Opciones de salida: Analógica (escalable), RS232 por protocolo AK y TCP/IP.
- Datos de salida: concentraciones, diagnósticos, alarmas y mantenimiento preventivo.
- Control electrónico de la muestra y del caudal de ozono.

Aplicaciones:

- Gases de combustión.
- Desnitrificación en plantas generadoras.
- Control Feedback de turbinas/generadores.
- Análisis de gases de procesos químicos.
- Seguridad personal.
- Emisiones en vehículos.



Figura 52. Analizador de NO_x.

ANEXO II

ANEXO II METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente anexo se van a detallar los pasos realizados en cada experimento, de forma que sirva de “manual de usuario” en el laboratorio.

1. Preparar el reactor

- Pesar el crisol y el embudo antes de su uso
- Pesar 150 mg de lana de cuarzo e introducirlo en el reactor como soporte
- Mezclar otros 300 mg de arena con 5 mg de hollín “Printex-U” e introducirlo en el reactor

2. Colocar el reactor

- Introducir el reactor en el horno
- Sellar la cabeza del reactor y las uniones con grasa de grafito
- Colocar los cables de entrada/salida de gases y sujetar con pinzas
- Aislar la zona con lana de cuarzo
- Introducir el termopar

3. Calibrar analizadores

- Abrir las líneas de nitrógeno
- Encender analizadores

En la Tabla 4, se muestra un esquema de las líneas y los controladores correspondientes a cada corriente de N₂ y NO₂ utilizadas durante los experimentos.

Tabla 4. Esquema de las líneas, gases y controladores utilizados.

Línea 3	NO ₂	Controlador F
Línea 4	N ₂ ajuste	Controlador B
Línea 6	N ₂ calentamiento	Controlador G

4. Encender aire de refrigeración

5. Medir las ppm del analizador NO_x a temperatura ambiente

6. Poner corrientes de calentamiento

7. Encender programas de análisis de datos

8. Encender la campana de extracción de gases

9. Encender horno

10. Una vez ha llegado a la temperatura de reacción, poner corrientes de reacción - Inicio del experimento

11. Guardar datos hasta el fin del experimento

12. Limpieza y desconexión de equipos

- Pasar corriente de calentamiento (N_2)
- Cerrar botella NO_2 (dejar que caiga la presión y cerrar)
- Apagar el horno
- Dejar que caiga la presión de las líneas y cerrar llaves de paso
- Poner caudales a cero
- Apagar la bomba del analizador de CO/CO_2
- Cerrar aire de refrigeración
- Soltar las pinzas y quitar la lana de cuarzo
- Limpiar el reactor y las uniones

