



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Reactividad del soot procedente de la pirólisis de los
isómeros del butanol

Reactivity of soot from pyrolysis of butanol isomers

Autor/es

Samuel Alcoceba Pascual

Director/es

Dra. Alicia Callejas Bermejo

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
2021

Agradecimientos:

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Doctora Alicia Callejas Bermejo la oportunidad de realizar este trabajo así como la confianza que ha tenido en mí.

A María Abián Vicén y a Mario Benés González por toda la ayuda, interés, dedicación y apoyo que me han brindado en todo momento. A todo el personal del Grupo de Procesos Termoquímicos y personal de laboratorio. En especial a María Olga Marín Riba, por la realización de los análisis elementales y de superficie específica BET de las muestras de este proyecto y por estar siempre disponible ante cualquier duda que me pudiera surgir acerca de los equipos utilizados.

Y por último quiero agradecer tanto a mi familia como a mis amigos/as y compañeros/as el apoyo y el ánimo que me han dado a lo largo de todos estos años de aprendizaje académico y crecimiento personal.

Resumen:

Los biocombustibles son una fuente renovable de combustibles orgánicos cada vez más investigada y demandada en numerosos sectores industriales como el agroalimentario. Uno de estos biocombustibles es el butanol, un alcohol similar al etanol que puede ser producido a partir de materias primas ricas en azúcar o almidón (maíz, azúcar de caña, remolacha azucarera, entre otras). El butanol es un compuesto que también puede ser obtenido en numerosos procesos de biorrefinería y que tiene potencial de uso como aditivo. Durante la producción de butanol se generan diferentes isómeros (n-butanol o 1-butanol, sec-butanol o 2-butanol, iso-butanol y tert-butanol), que pueden afectar de diferente manera tanto en la formación de hollín como a su reactividad.

Debido a la importancia del uso de butanol como alternativa a otros tipos de combustibles, en este proyecto fundamentalmente se ha llevado a cabo una serie de experimentos para probar la reactividad con oxígeno de las muestras de hollín producidas en la pirólisis de los cuatro isómeros de butanol (1-butanol, 2-butanol, iso-butanol y tert-butanol) realizadas previamente a diferentes temperaturas en el laboratorio de Reacciones en Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

Antes de realizar las pruebas de reactividad, se procedió a acondicionar el hollín formado en los experimentos de pirólisis mediante un tratamiento de purificación denominado *annealing* o *annealing*. El objetivo de este proceso fue producir la desorción de distintos compuestos que podrían estar adsorbidos en la superficie del hollín y que podrían alterar los resultados obtenidos en las pruebas de reactividad. Esta purificación consistió en calentar durante una hora en atmósfera de nitrógeno las muestras de hollín a la temperatura a la que se había llevado a cabo el experimento de pirólisis que había formado ese hollín.

Se ha llevado a cabo la caracterización de los hollines mediante el análisis elemental y el método BET con el objetivo de conocer la estructura y composición del hollín así como analizar la influencia de las condiciones de formación del hollín en sus propiedades. Las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras de hollines,

se encuentran desarrolladas en el apartado 4.1.1 de esta memoria “Caracterización del hollín anhelado”.

Indice

| | |
|---|----|
| 1. Introducción y objetivos | 1 |
| 2. Antecedentes | 5 |
| 2.1 Butanol y sus isómeros | 5 |
| 2.2 Formación de hollín..... | 8 |
| 3. Método experimental..... | 13 |
| 3.1 Instalación experimental..... | 13 |
| 3.2 Experimentos de anhelado | 14 |
| 3.3 Experimentos de reactividad con O ₂ | 16 |
| 3.4 Análisis elemental | 16 |
| 3.5 Análisis de superficie específica BET | 17 |
| 4. Resultados experimentales y discusión | 17 |
| 4.1 Experimentos de anhelado | 17 |
| 4.1.1 Caracterización del hollín anhelado | 19 |
| 4.1.1.1 Análisis elemental..... | 19 |
| 4.1.1.2 Análisis de superficie específica BET | 20 |
| 4.2 Experimentos de reactividad con O ₂ | 22 |
| 5. Conclusiones..... | 25 |
| 6. Bibliografía | 27 |
| 7. Anexos..... | 32 |
| Anexo A. Experimentos de reactividad..... | 32 |
| Anexo B. Modelo del núcleo decreciente (MND)..... | 36 |
| Anexo C. Modelo de formación de hollín | 40 |
| Anexo D. Descripción de las instalaciones experimentales | 41 |
| D.1 Sistema de reacción..... | 41 |
| D.2 Cálculo del flujo total de gas a introducir en el reactor | 42 |
| Anexo E. Resultados experimentales | 43 |
| E.1 Cálculo de la superficie específica (BET) | 43 |
| E.2 Tipos de isotermas de adsorción | 44 |
| E.3 Análisis de superficie específica BET | 46 |
| E.4 Equipo de análisis de superficie específica BET | 52 |
| E.5 Equipo de análisis elemental..... | 52 |

1. Introducción y objetivos

Actualmente la demanda energética a nivel mundial se ha visto aumentada [Mohr y cols., 2015], por lo que probablemente en un futuro próximo, no nos podremos abastecer energéticamente haciendo únicamente uso de los combustibles fósiles puesto que son unos recursos naturales limitados, los cuales para su formación requieren de un extenso período de tiempo y de condiciones específicas. Es por ello, que se están desarrollando alternativas como los biocombustibles, que satisfacen la futura demanda energética de una manera sostenible para el medioambiente [Russo y cols., 2019]. Los alcoholes son un tipo de biocombustible que poseen un alto potencial como aditivos o sustitutos a los combustibles fósiles convencionales, ya que son combustibles renovables y pueden producirse por fermentación de biomasa.

En lo que respecta a los alcoholes, habría que destacar el butanol como posible alternativa a los combustibles utilizados en la actualidad puesto que posee mejores propiedades que otros combustibles de origen biológico como el etanol [Karimi y cols., 2015]. El butanol libera más energía por unidad de masa, tiene mayor capacidad de reducción de emisiones de materia particulada, se puede añadir en mayor proporción a la gasolina, se puede mezclar tanto con gasolina como con diésel, su riesgo de separación es menor, es más resistente a la absorción de agua, es menos corrosivo y se puede transportar a través de las conducciones de gasolina existentes [Russo y cols., 2019].

Los procesos de producción de butanol se basan en dos vías: la vía fermentativa y la vía petroquímica. A pesar de su rentabilidad, estos procesos están limitados por varios factores. Los más relevantes son: la cantidad de materias primas disponibles, el uso de microorganismos en los procesos fermentativos y el precio del petróleo así como el de sus derivados en los procesos petroquímicos.

Por otro lado, se están desarrollando nuevos procesos de producción de butanol mediante rutas termoquímicas, los cuales reducirán muchas de las limitaciones que presentan los procesos anteriormente comentados. El proceso de producción de butanol por vía termoquímica consiste en la transformación de biomasa

lignocelulósica en gas de síntesis mediante un tratamiento termoquímico (gasificación), y su posterior conversión en butanol a través de una etapa catalítica de reacción. Sin embargo, la viabilidad de esta ruta se ha visto limitada por la falta de desarrollo en los catalizadores empleados en la síntesis de butanol a partir del gas de síntesis. Por lo tanto, para que la vía termoquímica de producción de butanol sea rentable, es necesario mejorar la selectividad hacia el butanol.

Los contaminantes atmosféricos más comunes en la pirólisis de estos combustibles como el butanol son: hollín, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) e hidrocarburos volátiles ligeros. La aparición del hollín es característica en combustiones a elevadas temperaturas y en atmósferas pobres de oxígeno, por ello, es de vital importancia conocer tanto su composición como las condiciones y proceso de formación. El hollín es capaz de favorecer la transferencia de calor por radiación pero a su vez puede causar corrosión y ensuciamiento en las cámaras de combustión afectando gravemente al correcto funcionamiento de los vehículos. Es muestra de ineficiencia del proceso de combustión, debido a que los centros activos del hollín favorecen reacciones químicas como la formación de ozono (O_3) a partir de HNO_3 y NO_2 en la troposfera o la descomposición de ozono a nivel estratosférico [Weia y cols., 2001]. También tiene un importante impacto ambiental, puesto que al dispersarse en la atmósfera contribuye a la disminución de la visibilidad y al calentamiento global [Highwood y Kinnersley., 2006], siendo incluso peligroso para la salud humana, debido a que el hollín tiene un alto potencial tóxico [Lippmann., 2014]. Algunos de los efectos que el hollín provoca sobre la salud pueden ser agravamiento de enfermedades relacionadas con el sistema respiratorio (asma, aumento en la frecuencia de cáncer pulmonar, silicosis o asbestosis...).

El proceso de oxidación es una de las alternativas planteadas para la reducción de las emisiones de materia particulada (hollín). Dicho proceso ha sido estudiado por varios autores [Stanmore y cols., 2001; Xi y Zhong., 2006], aunque a día de hoy no se conoce con exactitud el mecanismo de reacción en su totalidad, debido a que se han de tener en cuenta numerosos factores como: el tamaño de partícula de hollín, la morfología, la composición elemental, la temperatura y la presión, entre otros factores.

La interacción entre el hollín y el oxígeno engloba los siguientes procesos de adsorción y desorción [Stanmore y cols., 2001; Xi y Zhong., 2006]:

1. Adsorción del O₂.
2. Formación de los complejos oxigenados en la superficie del sólido.
3. Formación de los productos (CO y CO₂).
4. Desorción de los productos.

Cuando el carbono interacciona con el O₂, se dan de forma simplificada las siguientes reacciones [Walker y cols., 1991]:



Como se puede observar en las anteriores reacciones, el CO y el CO₂ son los productos principales de la reacción de oxidación y que, además, la proporción entre ambos (CO/CO₂) depende tanto del tipo de sólido carbonoso como de la temperatura del experimento.

La cinética de la reacción de oxidación se ve influenciada por diferentes variables como la temperatura, la concentración de oxígeno a la entrada del sistema de reacción y las propiedades físico-químicas del sólido [Stanmore y cols., 2001].

Por otro lado, y aunque no sea objeto de estudio en este proyecto, también hay que tener en cuenta que la reactividad de la muestra se puede realizar con otros gases como el monóxido de nitrógeno (NO). La interacción entre el hollín y el NO [Furusawa y cols., 1980; Molina y cols., 2000; Stanmore y cols., 2008] suscita un interés especial debido a la capacidad del hollín para minimizar las emisiones de NO_x (mayoritariamente producidas por el tráfico rodado) a la atmósfera generándose N₂, además de que de esta manera también se reducen las de hollín.

Es por ello, que esta interacción ha sido estudiada por diversos autores [Stanmore y cols., 2008; Arnal., 2014]. En cuanto a la cinética de la reacción, del mismo modo que en la interacción del hollín con el O₂, la velocidad de reacción es función de la nanoestructura y porosidad del sólido carbonoso así como de las condiciones de operación [Abián y cols., 2018].

Una de las líneas de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza, consiste en la reducción de contaminantes como el hollín en efluentes gaseosos, actuando sobre el propio proceso. Es por ello, que se han venido realizando experimentos de caracterización y reactividad con NO y O₂ del hollín formado en la pirólisis de mezclas de acetileno (C₂H₂) y etanol (C₂H₅OH), de etileno (C₂H₄) y de otros compuestos a diferentes temperaturas [Monge., 2010; Esarte., 2011; Berdusán., 2011; Esarte y cols., 2012]. Estos estudios han tenido especial importancia dentro de la industria de automoción, puesto que ésta constituye una de las mayores fuentes de emisiones contaminantes.

La reactividad de hollín depende en gran parte de sus características y propiedades. Existen algunos estudios [Vander Wal y Tomasek., 2003; Vander Wal y cols., 2010], que han demostrado la dependencia de la velocidad de oxidación del hollín tanto con su nanoestructura como con las condiciones a las que se han llevado a cabo las pirólisis previas en las que se forma el hollín. Vander Wal y Tomasek en 2003 analizaron la dependencia de la nanoestructura de hollín con las condiciones de formación del mismo y llegaron a la conclusión de que en la oxidación de hollín, la pérdida de peso aumentaba con la concentración de oxígeno en todos los casos estudiados.

Para tratar de reducir la emisión del hollín, es interesante conocer tanto su comportamiento ante cualquier gas presente en la cámara de combustión como su composición elemental y características morfológicas del hollín [Singh y cols., 2018]. Por lo tanto, su caracterización es de gran interés. En este contexto, el presente proyecto se va a centrar en la caracterización y el estudio de la reactividad con oxígeno de muestras de hollín procedente de las pirólisis de los cuatro isóme-

ros de butanol, que nos darán información acerca de la composición y estructura de los hollines generados por estos compuestos.

Considerando lo anteriormente expuesto, el desarrollo del proyecto se va a estructurar en los siguientes capítulos. En el **capítulo 2**, “Antecedentes”, se presenta una revisión bibliográfica acerca del hollín y de su proceso de formación junto con la influencia de las distintas condiciones de operación y de las posibles medidas correctoras que se pueden aplicar para disminuir las emisiones de éste. En el **capítulo 3**, “Método Experimental”, se explican detalladamente los equipos y las instalaciones empleados en el desarrollo de los experimentos, así como el procedimiento experimental y las condiciones experimentales en las que se ha realizado cada experimento. También, se describen las técnicas de caracterización utilizadas. En el **capítulo 4**, “Resultados experimentales y discusión”, se realiza un análisis de los principales resultados obtenidos en los experimentos de reactividad, estudiando la influencia de los distintos parámetros como la temperatura y el tipo de isómero utilizado. Así mismo, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los hollines anhelados (por superficie específica BET y análisis elemental). Por último, en el **capítulo 5**, “Conclusiones”, se resumen y se analizan los principales resultados obtenidos.

2. Antecedentes

2.1 Butanol y sus isómeros

El butanol es un alcohol compuesto por cuatro átomos de carbono y un grupo funcional hidroxilo (OH) que puede ser obtenido en numerosos procesos de biorrefinería y que tiene uso potencial como aditivo. Durante la producción de butanol se pueden generar cuatro tipos diferentes de isómeros, cuya estructura atómica afecta directamente a la cantidad de hollín producida y a su composición. Los cuatro isómeros de butanol, como ya ha sido mencionado anteriormente, son: n-butanol o 1-butanol, iso-butanol, tert-butanol y sec-butanol o 2-butanol.

El tert-butanol es un alcohol terciario utilizado como ingrediente en los disolventes de pintura, como un oxigenante aditivo de la gasolina y como producto intermedio en la síntesis de productos químicos como el MTBE, ETBE, TBHP, perfumes... En el pasado, el tert-butanol (grado de gasolina) (GTBA) estaba comúnmente presente en la gasolina como codisolvente para metanol, desnaturante para etanol y como impureza en éter metil terbutílico (MTBE).

El iso-butanol además de su uso como biocombustible o como aditivo para combustibles, tiene otras múltiples aplicaciones de gran interés industrial. Entre ellas están su uso como disolvente de pinturas, puesto que reduce la viscosidad de las mismas y se obtienen mejoras en el acabado. También se utiliza en la industria alimentaria como aromatizante. Por otro lado, el iso-butanol está considerado un compuesto *platform chemical*; es decir, que se puede utilizar como materia prima para la síntesis de otros compuestos de alto valor añadido. Mediante la deshidratación de iso-butanol, se pueden producir butenos para utilizarlos como materia prima para la producción de caucho sintético [Shi y cols., 2013]. A partir del iso-butanol también se puede obtener acetato de isobutilo, el cual es usado para producir lacas y revestimientos. El iso-butanol es empleado también en la síntesis de plásticos, lubricantes sintéticos y para fluidos de sistemas hidráulicos. El iso-butanol es precursor de p-xileno, utilizado para la producción de plásticos y materiales de aplicación en la industria textil. Otras aplicaciones de iso-butanol son: aditivo de tintes, extracción de compuestos orgánicos, principalmente, la extracción de medicamentos y algunas sustancias de origen natural como antibióticos, hormonas, vitaminas, alcaloides y alcanfor. También es empleado como aditivo de abrillantadores y limpiadores domésticos, aditivo en productos anticongelantes, fase móvil para cromatografía en papel y capa fina, materia prima para aditivos con efecto anticorrosivo [Ashok., 2019] entre otras muchas aplicaciones.

El 1-butanol también llamado alcohol n-butílico es un líquido incoloro, inflamable, biodegradable, no bioacumulable y de fuerte olor a vino. Presenta un punto de ebullición de 117,7 °C y punto de fusión de -80,9 °C. Se produce naturalmente como un producto de la fermentación de carbohidratos. El 1-butanol se puede obtener también mediante síntesis a partir de petroquímicos y es utilizado como disolvente orgánico. Es soluble en agua y tóxico por inhalación prolongada.

El 1-butanol se emplea como disolvente de pinturas, lacas, barnices, resinas naturales y sintéticas, gomas, revestimientos, aceites vegetales, tintes y alcaloides. También se utiliza como sustancia intermedia en la fabricación de productos farmacéuticos, en las industrias de cuero artificial, textiles, gafas de seguridad, pastas de caucho, películas fotográficas, perfumes, como fluido hidráulico, en la elaboración de detergentes, y en la desnaturalización de alcohol etílico entre otras muchas aplicaciones.

El 2-butanol es miscible con la mayoría de los solventes orgánicos, incompatible con oxidantes fuertes, volátil, altamente refractivo, inflamable y corrosivo. Se utiliza como disolvente, decapante de pintura, abrillantador, líquido hidráulico de frenos, limpiador industrial, agente de flotación para minerales, en la fabricación de perfumes, colorantes, tintes, extracción de proteínas de harina de pescado y de compuestos vegetales para obtención de esencias frutales entre otras aplicaciones.

A continuación se muestran en la *Figura 1* los cuatro isómeros del butanol:

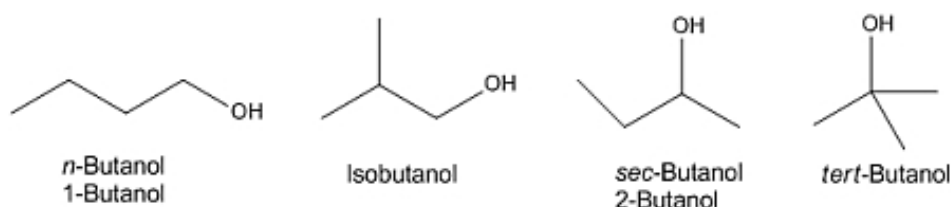


Figura 1. Estructura molecular de los isómeros del butanol.

Como se puede observar en dicha figura, el grupo funcional hidroxilo (OH) se ubica en diferentes posiciones dependiendo del isómero del butanol que se trate, lo cual atribuye diferentes propiedades físicas y químicas a cada compuesto, las cuales se pueden observar en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Propiedades de los isómeros del butanol.

| Propiedad | 1-butanol | 2-butanol | Tert-butanol | Iso-butanol |
|--|---|---|--|--|
| Fórmula química | C ₄ H ₁₀ O | C ₄ H ₁₀ O | C ₄ H ₁₀ O | C ₄ H ₁₀ O |
| Peso molecular (g/mol) | 74,121 | 74,121 | 74,121 | 74,121 |
| Estado físico a 20°C | líquido | líquido | sólido | líquido |
| Densidad a 15°C (kg/m³) | 810 | 806 | 791 | 802 |
| Viscosidad (Mpa·s a 25 °C) | 2544 | 3096 | 3350 | 4312 |
| T^a de ebullición (°C) a P = 1 atm | 117 | 100 | 83 | 108 |
| T^a de fusión (°C) a P = 1 atm | -90 | -115 | 25,7 | -108 |
| Entalpía de vaporización (ΔH_v) a T_{sat} (kJ/kg) | 582 | 551 | 527 | 566 |
| Temperatura de autoignición (°C) | 343 | 406 | 478 | 430 |
| Temperatura de llama (°C) | 34 | 31 | 16 | 28 |
| RON (número de octano de investigación) | 96 | 101 | 107 | 113 |
| MON (número de octano del motor) | 78 | 32 | 89 | 94 |
| Solubilidad | En agua 7,7 (% en peso), miscible con alcohol etílico, éter y otros disolventes orgánicos | En agua 12.5 (% en peso), soluble en alcohol etílico y éter | Soluble en agua y miscible con acetato de alcohol y éter | En agua 8.7 (% en peso), soluble en alcohol y éter |

2.2 Formación de hollín

El hollín o *soot* se define como una materia carbonosa particulada generada en los procesos de combustión de hidrocarburos a elevadas temperaturas durante la combustión de combustibles carbonosos bajo condiciones subestequiométricas (combustión incompleta).

Cabe destacar que diversos hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) que se pueden encontrar adsorbidos en su superficie han sido catalogados como mutágenos o cancerígenos puesto que los HAP's incluyen cientos de compuestos aromáticos diferentes de los cuales, dieciséis de estos compuestos han sido consi-

derados por la US-EPA (United States Environmental Protection Agency) como contaminantes prioritarios. Los HAP's pueden estar presentes en la atmósfera en fase gas, o adsorbidos sobre material particulado como puede ser el hollín dado que los HAP's son precursores en la formación de éste [Sabbah y Bienne., 2010]. Además, el hollín puede transportar en su superficie alérgenos como el polen facilitando su llegada hasta los pulmones, lo cual incrementa el riesgo de sufrir alergias y enfermedades respiratorias [Matschulat y cols., 2006].

El hollín también es problemático para el funcionamiento de los sistemas donde se genera, produciendo ensuciamiento y una disminución de eficacia de los mismos. Las partículas de hollín tienden a acumularse en los aceites, reduciendo su poder de lubricación además de resultar corrosivo para conducciones y dispositivos [Antuscha y cols., 2010].

A pesar de numerosas décadas de investigación, a día de hoy no se conocen con total exactitud todos los detalles del proceso de formación del hollín, debido a que engloba una serie de procesos físicos y químicos bastante complejos. Richter y colaboradores en 2005, coincidieron en que el proceso de formación de hollín se basaba fundamentalmente en cuatro etapas que ya fueron propuestas por Haynes y Wagner en 1981, las cuales se muestran en la *Figura 2*.

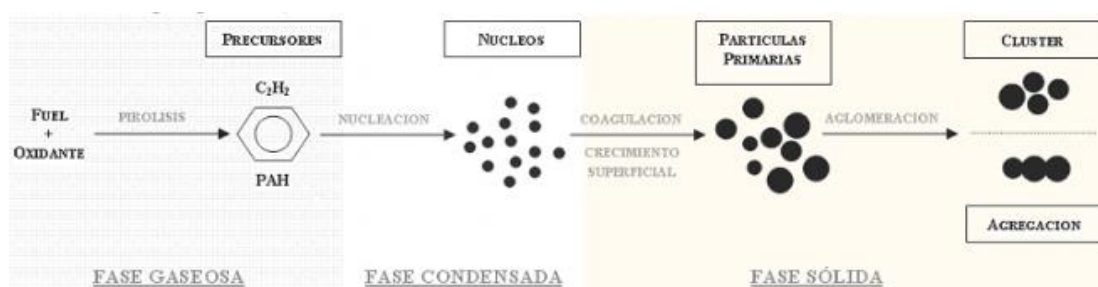


Figura 2. Proceso de formación del hollín.

A continuación se describen brevemente los procesos de formación de hollín comentados en la *Figura 2*:

- **Pirólisis:** Se podría definir como la ruptura de moléculas complejas en unidades más simples a temperaturas muy elevadas en ausencia de oxígeno.

geno, aunque pueden estar presentes especies oxidativas. La pirólisis de hidrocarburos da lugar a pequeñas especies, que contienen de dos a cuatro átomos de carbono, así como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) y acetileno (C_2H_2).

- **Nucleación:** Consiste en el proceso de formación de las primeras partículas de hollín, en el cual se agregan los HAP's de mayor tamaño, generando moléculas tridimensionales que condensan. Una vez formada la partícula de hollín, ésta comienza a crecer al colisionar con otras partículas, lo cual implica un aumento en la masa en carbono [Omidvarborna y cols., 2015]. El crecimiento de la superficie de partícula depende principalmente de las condiciones del proceso y consiste en la adición de los núcleos de partícula de hollín de forma masiva a la superficie mediante una reacción química.
- **Coagulación:** Tras el proceso de nucleación, las partículas colisionan entre sí formando aglomerados más o menos ramificados. Es decir, se entiende por coagulación el crecimiento de partículas de hollín por innumerables colisiones cuando las partículas permanecen esféricas, y como "aglomeración" cuando las partículas adquieren una estructura en forma de clúster. En ambos procesos, el número de partículas disminuye, mientras que la masa total permanece sin cambios.
- **Aglomeración:** Es la combinación de dos o más partículas resultantes del proceso de coagulación para formar una partícula de mayor tamaño. Cluster o agregación consiste en aglomerados de gran tamaño formado por partículas primarias, las cuales han sido resultado de un aumento superficial de los núcleos debido a las reacciones químicas que tienen lugar en la superficie de los mismos [Monin., 2009]. En la *Figura C.1* del Anexo C se muestra un modelo de formación de hollín compuesto por 17 pasos [Arad y cols., 2017].

La formación de hollín se puede ver favorecida o desfavorecida por diversos factores que afectan a la conversión del hollín [Richter y Howard., 2000].

Los más destacados son: la atmósfera de reacción, el tipo y concentración de combustible, la temperatura y la presión.

- **Atmósfera de reacción:** Se pueden distinguir tres tipos de atmósferas diferentes en función de la cantidad de oxígeno presente en ellas:
 - **Reductora:** Se trata de una atmósfera con escasez de átomos de oxígeno y nitrógeno y con abundancia de átomos de hidrógeno u otras sustancias que proporcionan fácilmente electrones como el amoníaco (NH_3) y el metano (CH_4) que son capaces de reducir otras moléculas.
 - **En condiciones estequiométricas:** Es una atmósfera en la que el oxígeno se encuentra en cantidades estequiométricas.
 - **Oxidante:** Es una atmósfera que contiene mayoritariamente moléculas de oxígeno. El O_2 cede electrones a las sustancias reductoras que se encuentren en dicha atmósfera.

Según el valor del parámetro λ [Richter y Howard., 2000] calculado en la ecuación 1, se puede establecer el tipo de atmósfera en el que está teniendo lugar la reacción.

$$\lambda = \frac{\text{Aire}_{real}}{\text{Aire}_{estequiométrico}} \quad (\text{Ec.1})$$

Las tres atmósferas que esta ecuación establece son:

- $\lambda \leq 1$ (Atmósfera reductora).
- $\lambda = 1$ (Atmósfera en condiciones estequiométricas).
- $\lambda \geq 1$ (Atmósfera oxidante).

En las atmósferas en condiciones estequiométricas y oxidantes no se ve favorecida la formación de hollín, puesto que los precursores de éste se oxidan antes de formar las partículas de hollín. En cambio, en atmósferas reductoras está muy favorecida la formación de hollín, especialmente cuando $\lambda \leq 0,5$.

- **Tipo y concentración de combustible:** Atendiendo a los resultados obtenidos por McEnally en uno de sus estudios acerca de los tipos de combustibles [McEnally y cols., 2006], se observaron diferencias entre los diversos combustibles para la conversión del hollín. Dentro de los parámetros más importantes se encuentran las relaciones C/H y C/O. De esta forma, cuánto más alta sea esta relación, más hollín se formará. Por otro lado, existen otros parámetros que también favorecen la conversión del hollín como la longitud de las cadenas de carbono del combustible o la existencia de dobles y triples enlaces, así como la presencia en el combustible de anillos aromáticos [Haynes y Wagner., 1981].

Por otro lado, se han realizado diferentes estudios [Mendiara., 2006 y Ruiz., 2008] cuyos resultados mostraron que la concentración de hidrocarburo usado como combustible influía tanto en la cantidad de hollín como de gases ligeros formados. Al aumentar la concentración de combustible en el sistema de reacción, también aumentaba la cantidad de hollín formado y, por tanto, disminuía el rendimiento a gases.

- **Temperatura:** Tal y como demostró el estudio realizado por Haynes y Wagner en 1981, la temperatura es uno de los parámetros de mayor influencia en la conversión del hollín puesto que las velocidades de reacción implicadas en los procesos de pirólisis dependen de la temperatura, siendo independiente de otros factores.
- **Presión:** La presión también ejerce influencia en la conversión de hollín. Uno de los estudios realizados [Nabil., 2016] demostró que un aumento en la presión provocaba a su vez un aumento en la conversión.

3. Método experimental

En este apartado, se ha realizado una descripción detallada de los equipos de análisis y de las instalaciones utilizados en los experimentos de anhelado y reactividad con oxígeno de los hollines procedentes de la pirólisis de los cuatro isómeros del butanol que habían sido realizados a diferentes temperaturas (1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C) en el laboratorio de Reacciones en Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

En primer lugar, a estos hollines se les ha realizado un anhelado y posteriormente la reactividad con O₂. Los hollines procedentes de los experimentos de anhelado (1-butanol a 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C; 2-butanol a 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C; Iso-butanol a 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C y Tert-butanol a 1100 °C y 1200 °C) se han caracterizado mediante análisis elemental y se les ha medido la superficie específica BET.

3.1 Instalación experimental

La instalación donde se han llevado a cabo tanto los experimentos de anhelado como de reactividad con oxígeno, consta de un sistema de alimentación, un sistema de reacción y un sistema de análisis de gases (únicamente en los experimentos de reactividad), como se puede ver en el esquema mostrado en la *Figura 3*.

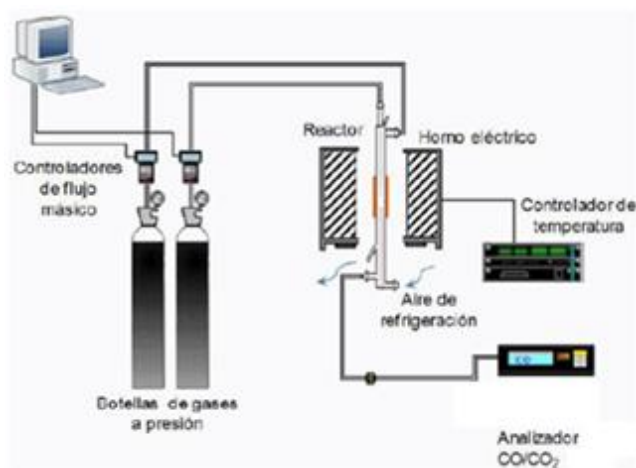


Figura 3. Instalación experimental para el estudio de reacciones sólido-gas.

A continuación se muestra una breve descripción de estos tres sistemas:

- **Sistema de alimentación de gases:** Este sistema incluye los equipos y el instrumental necesarios para controlar el flujo de gases a utilizar en cada experimento. Los gases (oxígeno y nitrógeno) que se introdujeron al sistema de reacción para que interaccionaran con el hollín de las muestras, estaban almacenados en botellas de gas a presión conectadas a unos controladores de flujo que permitieron obtener los caudales de oxígeno y nitrógeno y por tanto, la concentración deseada. Tanto en los experimentos de anhelado como de reactividad, el caudal volumétrico total en condiciones normales fue de 1000 mLN/min.
- **Sistema de reacción:** Compuesto por un reactor de flujo tubular de cuarzo donde tiene lugar la reacción (discontinuo para el sólido y continuo para los gases reactantes) introducido en el interior de un horno programable con un controlador de temperatura mediante el cual seleccionamos la temperatura de cada experimento, un termopar tipo K colocado en el interior del reactor para medir la temperatura real en cada momento y un transductor de presión para controlar la presión dentro del reactor y poder evitar así sobrepresiones que pueden poner en peligro la instalación.
- **Sistema de análisis de los gases:** Los gases a la salida del reactor en los experimentos de reactividad se analizaron mediante un analizador IR en continuo de CO/CO₂. Los datos de concentración de CO y CO₂ (ppm) se recogieron en continuo y automáticamente mediante el software especializado AO2000.

3.2 Experimentos de anhelado

Las muestras de hollín usadas pueden tener adsorbida en su superficie distintos compuestos gaseosos que pueden alterar los resultados de reactividad. Por ello, el hollín se sometió a un tratamiento de desorción de dichas sustancias denominado anhelado.

Para realizar el anhelado, se colocaron aproximadamente 300 mg de la muestra de hollín sobre la lana de vidrio (150 mg aproximadamente) previamente introducida en el estrechamiento del reactor que actúa como soporte del lecho de sólidos (en la *Figura D.1* del Anexo D se muestra el reactor utilizado en los experimentos de anhelado y reactividad, y en la *Figura D.2* del mismo anexo se indica el horno eléctrico programable utilizado en todo el proceso experimental).

Una vez colocada la muestra en el interior del reactor, éste se introdujo en el horno y se recubrió con lana de vidrio tanto el extremo superior como el inferior para aislar térmicamente el sistema. A continuación se conectaron las conducciones de nitrógeno al reactor y se comprobó que no hubiera ningún tipo de fuga en el sistema. Para verificar que el flujo calculado teóricamente coincidía con el real se realizaron las medidas oportunas mediante un caudalímetro. El caudal de gas a introducir en el sistema, en este caso nitrógeno, se seleccionó mediante un software de ordenador denominado Flow Plot.

El flujo total de nitrógeno deseado para realizar el experimento de anhelado fue de 1000 mLN/min. En el Anexo D.2 se muestra el cálculo del flujo total de gas que se introdujo al reactor. Una vez seleccionado el caudal adecuado y comprobado la ausencia de fugas en el sistema, se procedió al calentamiento de la muestra de hollín en atmósfera inerte de nitrógeno haciendo uso de una rampa de calentamiento a 10 °C/min, hasta llegar a la temperatura a la cual se habían formado estas muestras de hollín en los experimentos de pirólisis. A continuación se mantuvo el sistema una hora a temperatura constante. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se procedió al enfriamiento del sistema. Cabe destacar que para acelerar el enfriamiento se dejó activo el flujo de nitrógeno y se retiraron de la parte superior e inferior del reactor la lana de vidrio que se había colocado para aislar térmicamente el sistema y evitar así cualquier pérdida energética.

Finalmente, se extrajo y se pesó la muestra anhelada para evaluar la pérdida de peso que había sufrido tras la desorción de diversos compuestos y se procedió a la limpieza del equipo utilizado para poder realizar los experimentos posteriores en óptimas condiciones evitando así cualquier posible error en las mediciones.

3.3 Experimentos de reactividad con O₂

En los experimentos de reactividad se ha trabajado con una mezcla de 500 ppm de O₂ y 500 ppm de N₂. Análogamente al experimento de anhelado, se ha comenzado colocando el soporte de lana de vidrio (150 mg aproximadamente) en la zona de estrechamiento del reactor y se han introducido 150 mg de arena de sílice como soporte y 10 mg de muestra de hollín (obtenida en los experimentos de anhelado) mezclados con 140 mg de arena de sílice para mejorar la separación de las partículas de hollín para que hubiera una mejor interacción con el oxígeno.

El caudal total de la corriente gaseosa se ha calculado con las ecuaciones D.2.1 y D.2.2 del Anexo D.2 partiendo de un caudal teórico total de 1000 mLN/min. El cálculo del caudal total de gas se muestra en la ecuación D.2.3 del Anexo D.2. Cabe destacar, que la temperatura es constante a lo largo de todo el experimento y su valor fue de 1000 °C.

Las concentraciones de CO y CO₂ en los gases obtenidos de la interacción del hollín con O₂ se midieron en continuo en función del tiempo transcurrido mediante un analizador IR y se visualizaron haciendo uso del software AO2000. La medición y por tanto el experimento de reactividad, se dió por finalizado cuando la concentración de ambos gases fue menor de 10 ppm.

3.4 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica de caracterización que permite determinar el contenido total de carbono (C), hidrogeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N) mediante la oxidación completa e instantánea de la muestra de hollín con oxígeno puro a una temperatura de 950 °C. Los productos de combustión se separan y contabilizan mediante un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Dicho análisis elemental ha sido llevado a cabo en la Universidad de Zaragoza, en el laboratorio de instrumentación del GPT con

el determinador elemental de la serie CHN628 (macro) de LECO mostrado en la *Figura E.5.1* del Anexo E.5.

La determinación de la relación C/H permite definir el número de sitios activos disponibles para su ataque ante una oxidación o ante cualquier otro gas reactante sobre el material carbonoso [Alfè y cols., 2008]. Una relación C/H baja indica una naturaleza gráfica (estructura ordenada) así como una mayor resistencia a la oxidación [Alfè y cols., 2008], es decir, una menor reactividad.

3.5 Análisis de superficie específica BET

La adsorción física de gases en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la porosidad en sólidos. Para conocer la superficie específica de cada una de las muestras de hollín de las que se dispone, se emplea la isoterma de nitrógeno a 77 K mediante el modelo de adsorción Brunauer-Emmett-Teller (BET). En la *Figura E.1* del Anexo E.2 se muestran los diferentes tipos de isothermas que existen.

Debido a que la superficie específica es una propiedad que depende de la técnica utilizada para medirla, el método BET es reconocido mundialmente como standard. La determinación de la adsorción de N₂ requiere de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido en análisis. Para poder realizar estas mediciones, se ha utilizado el analizador automático de adsorción de gases Autosorb iQ₃ de Quantachrome Instruments mostrado en la *Figura E.4.1* del Anexo E.4. En el Anexo E.1 se muestran las ecuaciones E.1.1 y E.1.2 utilizadas para dar una estimación de la superficie, S_{BET} .

4. Resultados experimentales y discusión

4.1 Experimentos de anhelado

Los resultados de los experimentos de anhelado de los hollines procedentes de la pirólisis de los cuatro isómeros de butanol (1-butanol, 2-butanol, Iso-butanol y Tert-butanol) a diferentes temperaturas (1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C) se muestran en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Resultados de las muestras de hollín anheladas.

| Exp | Compuesto | T (°C) | Peso inicial (mg) | Peso final (mg) | Diferencia de peso (mg) | Diferencia de Peso (%) |
|-----|--------------|--------|-------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| 1 | 1-butanol | 1050 | 301,4 | 254,4 | 47,0 | 15,59 |
| 2 | 1-butanol | 1100 | 301,0 | 267,7 | 33,3 | 11,06 |
| 3 | 1-butanol | 1150 | 300,4 | 252,0 | 48,4 | 16,11 |
| 4 | 1-butanol | 1200 | 301,9 | 282,4 | 19,5 | 6,46 |
| 5 | 2-butanol | 1000 | 300,9 | 251,0 | 49,9 | 16,58 |
| 6 | 2-butanol | 1100 | 302,3 | 264,3 | 38,0 | 12,57 |
| 7 | 2-butanol | 1200 | 302,1 | 283,7 | 18,4 | 6,09 |
| 8 | Iso-butanol | 1000 | 301,2 | 217,4 | 83,8 | 27,82 |
| 9 | Iso-butanol | 1100 | 303,5 | 240,1 | 63,4 | 20,89 |
| 10 | Iso-butanol | 1200 | 301,1 | 285,2 | 15,9 | 5,28 |
| 11 | Tert-butanol | 1100 | 301,13 | 238,55 | 62,58 | 20,78 |
| 12 | Tert-butanol | 1200 | 301,4 | 290,2 | 11,2 | 3,72 |

Atendiendo a los valores recogidos en la *Tabla 2*, se puede observar que para los hollines de los cuatro isómeros formados a 1200 °C, la cantidad de sustancias contaminantes desorbidas es menor que a otras temperaturas. El compuesto que ha presentado mayor pérdida de peso ha sido el hollín procedente de la pirólisis de Iso-butanol a 1000 °C y el que menor pérdida de peso ha presentado, ha sido el hollín procedente de la pirólisis de Tert-butanol a 1200 °C.

En las muestras de los hollines procedentes de las pirolisis del 2-butanol, Iso-butanol y Tert-butanol se observa una menor diferencia de peso a medida que se aumentaba la temperatura de formación de los mismos, de manera que a 1200 °C, la cantidad de sustancias contaminantes desorbidas es menor que a 1100 °C, y a 1100 °C, ésta es menor que a 1000 °C.

4.1.1 Caracterización del hollín anhelado

La caracterización de las muestras de hollín se ha realizado mediante un análisis elemental para poder analizar la composición química de las muestras de hollín, y en segundo lugar, se ha empleado el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para la determinación de la superficie específica de los diferentes hollines.

4.1.1.1 Análisis elemental

Los resultados de este análisis elemental se muestran en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Resultados de análisis elemental de las muestras de hollín anheladas.

| Exp | Compuesto | T (°C) | C (%) | H (%) | O (%) | N (%) | C/H (molar) |
|------------|------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| 1 | 1-butanol | 1050 | 98,015 | 0,216 | 1,649 | 0,121 | 38,112 |
| 2 | 1-butanol | 1100 | 95,495 | 0,208 | 4,133 | 0,165 | 38,599 |
| 3 | 1-butanol | 1150 | 96,105 | 0,208 | 3,464 | 0,224 | 38,846 |
| 4 | 1-butanol | 1200 | 95,760 | 0,193 | 3,763 | 0,284 | 41,656 |
| 5 | 2-butanol | 1000 | 95,840 | 0,370 | 3,185 | 0,605 | 21,759 |
| 6 | 2-butanol | 1100 | 92,455 | 0,551 | 6,839 | 0,155 | 14,077 |
| 7 | 2-butanol | 1200 | 93,620 | 0,186 | 5,774 | 0,420 | 42,236 |
| 8 | Iso-butanol | 1000 | 95,950 | 0,186 | 3,691 | 0,173 | 43,287 |
| 9 | Iso-butanol | 1100 | 97,075 | 0,268 | 2,366 | 0,291 | 30,451 |
| 10 | Iso-butanol | 1200 | 97,950 | 0,253 | 1,449 | 0,349 | 32,538 |
| 11 | Tert-butanol | 1100 | 91,970 | 0,353 | 6,888 | 0,789 | 21,881 |
| 12 | Tert-butanol | 1200 | 98,655 | 0,269 | 0,842 | 0,234 | 30,809 |

A partir del análisis elemental realizado, se ha observado que las muestras de hollín estaban compuestas principalmente por carbono en más del 91,9 % en peso en todas las muestras. Los valores de la relación molar C/H mostrados en la *Tabla 3*, salvo en el caso del hollín procedente de la pirólisis de 2-butanol a 1100°C y para los hollines procedentes de la pirólisis de iso-butanol, aumentan a medida que aumenta la temperatura de formación del hollín como también ocurrió en estudios realizados anteriormente por el grupo de investigación [Ruiz y cols., 2007; Callejas y cols., 2007; Esarte y cols.,

2012]. Este hecho puede deberse a la variación de la composición química asociada a la formación a mayor temperatura que favorece la formación de estructuras más ordenadas.

4.1.1.2 Análisis de superficie específica BET

Los resultados de las superficies específicas realizadas por el método BET se muestran en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Resultados de superficie específica BET de las muestras de hollín anheladas.

| Muestra | Compuesto | T [°C] | C | Vporo [cm ³ /g] | SBET [m ² /g] |
|---------|--------------|--------|---------|----------------------------|--------------------------|
| 1 | 1-butanol | 1050 | 164,696 | 0,017 | 11,657 |
| 2 | 1-butanol | 1100 | 31,244 | 0,016 | 9,637 |
| 3 | 1-butanol | 1150 | 160,479 | 0,031 | 13,569 |
| 4 | 1-butanol | 1200 | 92,355 | 0,044 | 20,681 |
| 5 | 2-butanol | 1000 | 106,441 | 0,025 | 14,153 |
| 6 | 2-butanol | 1100 | 32,823 | 0,027 | 14,276 |
| 7 | 2-butanol | 1200 | 86,016 | 0,068 | 13,902 |
| 8 | Iso-butanol | 1000 | 94,059 | 0,017 | 11,462 |
| 9 | Iso-butanol | 1100 | 69,418 | 0,036 | 19,014 |
| 10 | Iso-butanol | 1200 | 76,676 | 0,036 | 19,286 |
| 11 | Tert-butanol | 1100 | 174,452 | 0,026 | 13,458 |
| 12 | Tert-butanol | 1200 | 131,025 | 0,029 | 16,674 |

Donde:

C: constante BET, la cual es función de la temperatura y del sistema gas-sólido.

Vporo: Volumen total de poros. Se obtiene a partir del volumen adsorbido de N₂ a presión relativa próxima a 1. Expresa el volumen que ocupan los poros en una unidad másica de sólido (cm³/g).

S_{BET}: Superficie específica BET. Se mide en m²/g.

En la *Tabla 4* se puede observar que los valores obtenidos de superficie BET son bajos en comparación con otros materiales de hollín, cuyos valores de área superficial oscilan entre 90 y 150 m²/g [Fernandes y cols., 2003; Arnal y cols., 2010; Atribak y cols., 2010]. Las áreas BET obtenidas en los análisis realizados por Esarte y colabora-

dores en 2012 fueron del mismo valor que en el presente trabajo (entre 6,86 y 30,02 m²/g). Dado el carácter heterogéneo del material y el diferente origen de las muestras, fue difícil atribuir la dependencia de esta variable con la temperatura de formación del hollín. En el presente proyecto, al igual que en el otro estudio comentado, las áreas BET obtenidas también han sido pequeñas (entre 9,637 y 20,681 m²/g). En el estudio realizado por Gracia en 2015, las áreas BET obtenidas fueron más altas (entre 11,5 y 59,7 m²/g) en hollines procedentes de las pirólisis de los isómeros de butanol formados a temperaturas entre 1000 °C y 1200 °C.

A medida que se aumenta la temperatura de formación de los diferentes hollines, se puede observar una tendencia de que la superficie específica de la muestra también aumenta, independientemente del isómero que haya generado el hollín, igualmente se puede observar que el volumen de poros también se ve aumentado. La superficie específica está relacionada con la reactividad del hollín. La quimisorción del gas (N₂) se da en los sitios activos de la superficie del sólido, y éstos son más numerosos cuanto mayor superficie específica haya, por lo tanto, generalmente, a mayor superficie específica en la muestra, más reactiva será ésta. Sin embargo, en el presente estudio hay que tener en cuenta que los valores obtenidos de superficie específica BET son muy similares entre ellos y no se puede afirmar que un aumento en la superficie específica BET implique una mayor reactividad de las muestras.

La isoterma obtenida para todas las muestras de hollín a diferentes temperaturas de formación es la misma, la isoterma tipo III. En el Anexo E.3 se muestran todas las isotermas que se han obtenido de cada una de las muestras de hollines procedentes de las pirólisis de los cuatro isómeros de butanol. A modo de ejemplo, en la *Figura 4* se muestra la isoterma tipo III obtenida para la muestra de hollín 1-butanol a 1100°C.

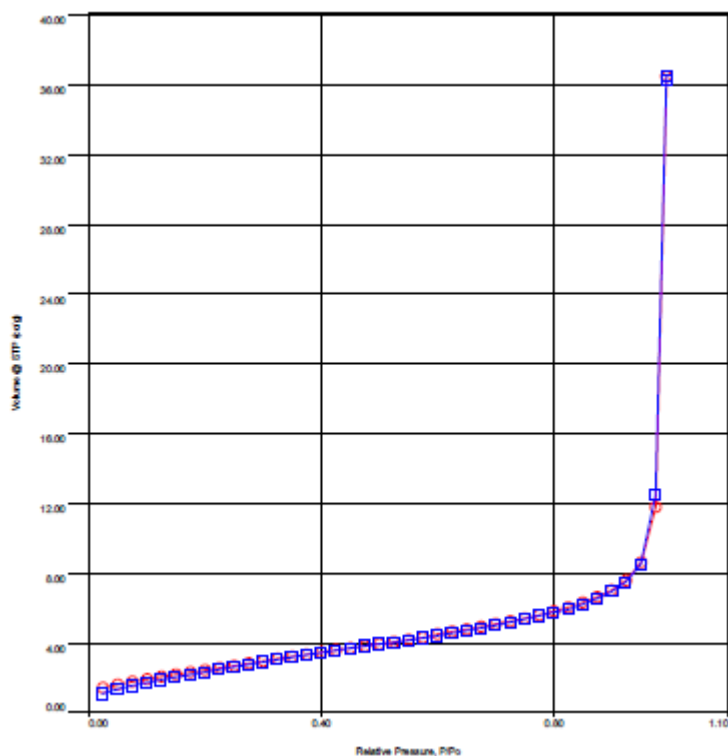


Figura 4. Isoterma tipo III de hollín 1-butanol a 1100 °C

La isoterma tipo III es distintiva en sólidos no porosos y se caracteriza por ser convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presiones [Thommes y cols., 2015]. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato (N_2) y el adsorbente (el hollín).

4.2 Experimentos de reactividad con O_2

La reactividad del hollín procedente de los isómeros del butanol ha sido cuantificada mediante la utilización de las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente (MND) (presentes en el Anexo B), considerando que la reacción química es la etapa controlante. Este modelo ha sido utilizado con éxito en estudios similares llevados a cabo por el grupo de investigación de la Universidad de Zaragoza donde se ha realizado el presente trabajo [Arnal., 2012 y Abián y cols., 2018].

Al aplicar las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química a los resultados experimentales de conversión de hollín en función del tiempo, se obtiene el tiempo de conversión completa (τ), siendo éste un valor que repre-

senta la reactividad del material en estudio, en este caso el hollín procedente de la pirólisis de los cuatro isómeros del butanol.

A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa (τ). La ecuación B.9 del Anexo B permite calcular el tiempo de conversión completa de carbono mediante la relación entre el tiempo de reacción (t) y conversión del sólido (X_B).

En la *Tabla 5* aparecen los resultados de los experimentos de reactividad con oxígeno llevados a cabo, donde τ en segundos, es el tiempo de conversión completa del carbono. En el Anexo B se desarrolla el cálculo del tiempo de conversión completa (τ).

Tabla 5. Resultados de reactividad de las muestras de hollín anheladas.

| Exp | Compuesto | Temperatura (°C) | τ(s) |
|------------|------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1 | 1-butanol | 1050 | 7874 |
| 2 | 1-butanol | 1100 | 6711 |
| 3 | 1-butanol | 1200 | 6452 |
| 4 | 2-butanol | 1000 | 5102 |
| 5 | 2-butanol | 1100 | 4902 |
| 6 | 2-butanol | 1200 | 4274 |
| 7 | Iso-butanol | 1000 | 6340 |
| 8 | Iso-butanol | 1100 | 5740 |
| 9 | Iso-butanol | 1200 | 5970 |
| 10 | Tert-butanol | 1100 | 6803 |
| 11 | Tert-butanol | 1200 | 5618 |

Como se observa en la *Tabla 5*, el hollín procedente de la pirólisis de 2-butanol a 1200 °C, es el que alcanza una conversión completa en el menor tiempo transcurrido y por tanto, es el hollín más reactivo. En general, para todos los isómeros se observa que cuanto mayor es la temperatura a la que está formado el hollín, menor es el tiempo de conversión completa (más reactiva es la muestra).

La representación gráfica de la evolución temporal de la concentración de CO y CO₂ registrada en los experimentos de reactividad de los diferentes hollines se muestra

en el Anexo A. A modo de ejemplo, se presenta la *Figura A.2* de dicho Anexo, correspondiente a la muestra de hollín procedente de la pirolisis de 1-butanol a 1100 °C.

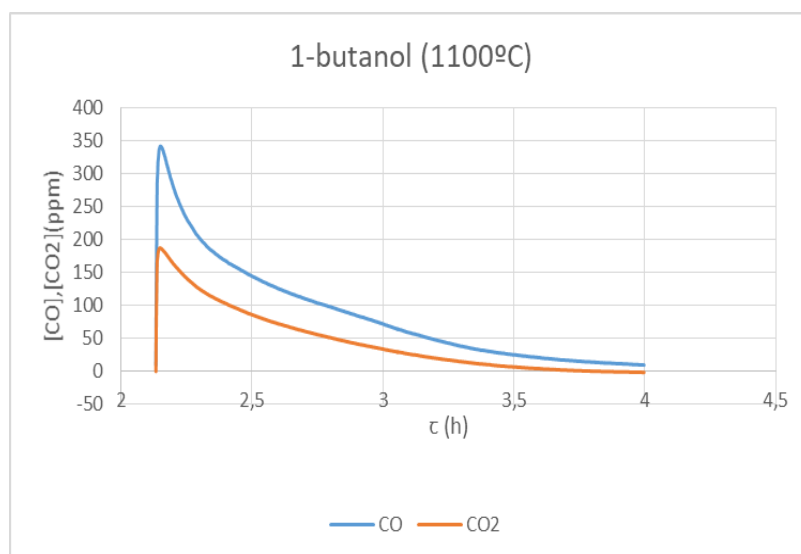


Figura A.2. Evolución temporal de [CO] y [CO₂] del hollín 1-butanol a 1100 °C

En la *Figura A.2*, se puede observar que al cabo de dos horas y quince minutos de calentamiento, se introdujo oxígeno en el sistema y en ese instante, las concentraciones de CO y CO₂ ascendieron inmediatamente de 0 ppm a 175 ppm en el caso del CO y a 350 ppm aproximadamente para el CO₂. Como se puede observar, la concentración de CO fue prácticamente el doble que la de CO₂ en casi todo el experimento y ello puede ser debido, a que las reacciones 1 y 2 del apartado 1, “Introducción y objetivos”, estén más favorecidas termodinámicamente que la reacción 3 del mismo apartado. A medida que transcurre el tiempo, tanto las concentraciones de CO como de CO₂ van disminuyendo paralelamente conforme se consume el hollín. Cabe destacar que los experimentos de reactividad se dieron por finalizados cuando tanto la concentración de CO como la de CO₂ se encontraban en un valor inferior a 10 ppm.

La formación de CO y CO₂ también se puede deber a la presencia de oxígeno en la molécula de los isómeros del butanol, que favorece las reacciones de oxidación de compuestos intermedios [Stanmore y cols., 2001]. El CO sería el compuesto formado en mayor cantidad debido a una combustión incompleta.

Según el estudio realizado por Viteri y colaboradores en 2017, la formación de CO y CO₂ en la pirólisis de los cuatro isómeros de butanol en un rango de temperaturas entre 1002°C y 1202°C, se debió a la presencia de oxígeno en las moléculas de alcohol. La formación de CO a partir de la pirólisis del tert-butanol fue menor que la del resto de isómeros del butanol. Tanto en el estudio realizado por Viteri y colaboradores en 2017 como en el presente proyecto, el CO muestra un ligero incremento a medida que aumenta la temperatura de formación de los hollines. Por otro lado, la formación de CO₂ es muy similar para los cuatro isómeros en ambos estudios, mostrando también un aumento significativo de concentración de CO₂ a medida que aumenta la temperatura de formación de los hollines. La formación de CO y CO₂ es importante porque para la formación de estos compuestos, se elimina el carbono de las vías de reacción que llevarían a la formación de hollín, especialmente en la pirólisis de los alcoholes [Pepiot-Desjardins y cols., 2008; Abián y cols., 2012].

En los experimentos de reactividad con O₂ de hollines (anhelados del mismo modo que en el presente estudio) procedentes de las pirólisis de diferentes mezclas de acetileno con etanol realizados por Esarte y colaboradores en 2012, se estudió la evolución temporal de dichos hollines con la temperatura de formación de los mismos, a 1000°C, 1100 °C, 1150°C y 1200 °C y se observó que un aumento de la temperatura de formación de hollín se traducía en un aumento del tiempo de conversión completa (τ) del carbono, es decir, las muestras de hollín eran más reactivas al formarse a menor temperatura. Sin embargo, en el presente estudio, se ha observado una tendencia opuesta, al aumentar la temperatura, el tiempo de conversión completa disminuye; es decir, la reactividad de las muestras se incrementa al aumentar la temperatura.

5. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas durante la realización de este trabajo se presentan a continuación:

Según los resultados obtenidos en el análisis elemental, se ha podido observar un elevado porcentaje de carbono en la composición de los distintos hollines (entre el 91,97 % y el 98,65 %). También, se ha observado que, los valores de la relación molar

C/H, generalmente, aumentan a medida que aumenta la temperatura de formación del hollín.

Según los resultados obtenidos en el análisis BET, se ha podido observar, que a medida que aumenta la temperatura, la superficie específica de la muestra también aumenta, independientemente del isómero que haya generado el hollín, igualmente se ha podido observar que el volumen de poros también se ve aumentado. En general, cuanto mayor es la superficie específica en la muestra, más reactiva será ésta. Aunque los valores obtenidos de superficie específica BET son muy similares entre ellos y no se puede afirmar que un aumento en la superficie específica BET implique una mayor reactividad de las muestras de hollín.

La isoterma obtenida para el hollín proveniente de los diferentes isómeros a las temperaturas de pirolisis, es la misma, la isoterma tipo III, la cual es característica de sólidos no porosos.

Según los experimentos de reactividad con oxígeno de los cuatro isómeros de butanol a la misma temperatura, se ha observado que el hollín más reactivo es el proveniente del 2-butanol. Es decir, a una temperatura de 1000 °C, 1100 °C y de 1200 °C, el isómero del butanol que ha alcanzado una conversión completa en el menor tiempo transcurrido es el 2-butanol.

Por otro lado, al analizar los resultados obtenidos de los diferentes isómeros, se ha podido observar que, en general para los hollines producidos a 1200 °C, los tiempos de reacción han sido menores que a otras temperaturas y por lo tanto las muestras han sido más reactivas. El 2-butanol a 1200 °C sería la muestra de hollín más reactiva ($\tau = 4274$ segundos), es por ello que en los sistemas de combustión sería de gran interés aplicar estas condiciones de reacción favoreciendo la selectividad de la reacción a la formación de 2-butanol cuando se utilice el butanol como alternativa a otros combustibles [Suo Zhu y cols., 2017].

6. Bibliografía

- Abián, M., Esarte, C., Millera, Á., Bilbao, R y Alzueta, M.U. “*Gas and Soot Products Formed in the Pyrolysis of Acetylene Mixed with Methanol, Ethanol, Isopropanol or n-Butanol*”. Energy, vol. 43, 37-46, 2012.
- Abián, M., Martín, C., Noguerras, P., Sánchez-Valdepeñas, J., Rodríguez-Fernández, J., Lapuerta, M y Alzueta, M.U. “*Interaction of diesel engine soot with NO₂ and O₂ at diesel exhaust conditions. Effect of fuel and engine operation mode*”. Fuel, vol. 212, 455-461, 2018.
- Alfè, M., Apicella, B., Tregossi, A. y Ciajolo, A. “*Identification of large polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon particulates formed in a fuel-rich premixed ethylene flame*”. Carbon, vol. 46, 2059-2066, 2008.
- Antuscha, S., Dienwiebelb, M., Noldc, E., Albersd, P., Spichera, U y Schergeb, M. “*On the tribochemical action of engine soot*”. Wear, vol. 269, 1-12, 2010.
- Arad, A y Sher, E. “*Modeling soot formation in Diesel-biodiesel flames*”. Fuel, vol. 206, 437-452, 2017.
- Arnal, C., Esarte, C., Abián, M., Millera, Á., Bilbao, R y Alzueta, M.U. “*Characterization and reactivity of soots obtained under different combustion conditions*”. Chemical Engineering Transactions, vol. 22, 251-256, 2010.
- Arnal, C., Alzueta, M.U., Bilbao, R y Millera, Á. “*Experimental and kinetic study of the interaction of a commercial soot with NO at high temperature*”. Combustion Science and Technology, vol. 184, 1191-1206, 2012.
- Arnal, C. “*Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel*”. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2014.

- Ashok, B., Nanthagopal, K., Saravanan, B., Azad, K., Patel, D., Sudarshan, B y Aaditya, R. “*Study on isobutanol and Calophyllum inophyllum biodiesel as a partial replacement in CI engine applications*”. Fuel, vol. 235, 984-994, 2019.
- Atribak, I., Bueno-López, A y García-García, A. “*Uncatalysed and catalysed soot combustion under NO_x+O₂: Real diesel versus model soots*”. Combustion and Flame, vol. 157, 2086-2094, 2010.
- Berdusán, L. “*Estudio de la influencia de la adición de dimetiléter (DME) sobre la oxidación de un precursor de hollín (acetileno) y su interacción con NO*”. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza. 2011.
- Callejas, A., Ruiz, M.P., Millera, Á., Alzueta, M.U y Bilbao, R. “*Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures*”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 79, 244-251, 2007.
- Esarte, C. “*Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos*”. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2011.
- Esarte, C., Callejas, A., Millera, Á., Bilbao, R y Alzueta, M.U. “*Characterization and reactivity with NO/O₂ of the soot formed in the pyrolysis of acetylene–ethanol mixtures*”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 94, 68-74, 2012.
- Fernandes, M.B., Skjemstad, J.O., Johnson, B.B., Wells, J.D y Brooks, P. “*Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features*”. Chemosphere, vol. 51, 785-795, 2003.
- Furusawa, T., Kunii, D., Oguma, A y Yamada, N. “*Rate of reduction of nitric oxide by char*”. International Chemical Engineering, vol. 20, 239-244, 1980.
- Gracia, S. “*Formación de hollín y HAP’s en la pirólisis de butanol*”. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 2015.

- Gregg, S.J y Sing, K.S.W. “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”. 2nd, Academic Press, London, 1982.
- Haynes, B.S y Wagner, H.G. “*Soot formation*”. Prog. Energy Combust. Sci, vol. 7, 229–273, 1981.
- Highwood, E.J y Kinnersley, R.P. “*When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health*”. Environment International, vol. 32, 560–566, 2006.
- Karimi, K., Tabatabaei, M., Horváth, I.S y Kumar, R. “*Recent trends in acetone, butanol and ethanol production*”. Biofuel Research Journal, vol. 8, 301–308, 2015.
- Lippmann, M. “*Toxicological and epidemiological studies of Cardiovascular effects of ambient air fine particulate matter (PM2.5) and its chemical components: Coherence and public health implications*”. Critical Reviews in Toxicology, vol. 44, 299–347, 2014.
- Matschulat, D., Prestel, H., Haider, F., Niessner, R y Knopp, D. “*Immunization with soot from a non-combustion process pirolisis formation of antibodies against polycyclic aromatic hydrocarbons*”. J Immunol Methods, vol. 310, 159–170, 2006.
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B y Kohse-Hoinghaus, K. “*Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap*”. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 32, 247–294, 2006.
- Mendiara, T. “*Oxidación de hollín (soot) obtenido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos y su interacción con NO*”. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2006.
- Mohr, S.H., Wang, J., Ellem, G., Ward, J y Giurco, D. “*Projection of world fossil fuels by country*”. Fuel, vol. 141, 120-135, 2015.

- Molina, A., Eddings, E.G., Pershing, D.W y Sarofim, A.F. “*Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers*”. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 26, 507-531, 2000.
- Monge, F. “*Interacción de distintos tipos de hollín con CO₂*”. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 2010.
- Monin, C. “*Caracterización del Proceso de Formación de Hollín en una Llama de Difusión Diesel de Baja Temperatura*”. Tesis doctoral, Universidad politécnica de Valencia, 2009.
- Nabil, A. “*Formación de hollín e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP’s) en la pirólisis del etanol*”. Trabajo fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 2016.
- Omidvarborna, H., Kumar, A y Kim, D-S. “*Recent Studies on Soot Modeling for Diesel Combustion*”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 48, 635-647, 2015.
- Pepiot-Desjardins, P., Pitsch, H., Malhotra, R., Kirby, S.R y Boehman, A.L. “*Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels*”. Combustion and Flame, vol. 154, 191-205, 2008.
- Richter, H y Howard, J.B. “*Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways*”. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 26, 565–608, 2000.
- Richter, H., Granata, S., Green, W.H. y Howard, J.B. “*Detailed modeling of HAP and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame*”. Proceedings of the Combustion Institute, vol. 30, 1397-1405, 2005.
- Ruiz, M.P., de Villoria, R.G., Millera, Á., Alzueta, M.U y Bilbao, R. “*Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C₂H₂ pyrolysis*”. Chemical Engineering Journal, vol. 127, 1-9, 2007.

- Ruiz, M.P. “*Formación y caracterización del soot producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos*”. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2008.
- Russo, C., D’Anna, A., Ciajolo, A y Sirignano, M. “*The effect of butanol isomers on the formation of carbon particulate matter in fuel-rich premixed ethylene flames*”. *Combustion and Flame*, vol. 199, 122-130, 2019.
- Sabbah, H y Bienne, L. “*Exploring the role of HAPs in the formation of soot: pyrene dimerization*”. *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 19, 2962-2967, 2010.
- Shi, A., Zhu, X., Lu, J y Zhang, X. “*Activating transhydrogenase and NAD kinase in combination for improving isobutanol production*”. *Metabolic Engineering*, vol. 16, 1-10, 2013.
- Singh, S., Bairagi, P. K y Verma, N. “*Candle soot-derived carbon nanoparticles: An inexpensive and efficient electrode for microbial fuel cells*”. *Electrochimica Acta*, vol. 264, 119–127, 2018.
- Stanmore, B.R., Brillhac, J.F. y Gilot, P. “*The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models*”. *Carbon*, vol. 39, 2247-2268, 2001.
- Stanmore, B.R., Tschamber, V y Brillhac, J.F. “*Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O*”. *Fuel*, vol. 87, 131-146, 2008.
- Suozhu, P., Xin, L., Weiqiang, H y Yaxing, H. “*An experimental investigation on multi-cylinder RCCI engine fueled with 2- butanol/diésel*”. *Energy Conversion and Management*, vol. 154, 92-101, 2017.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J y Sing, K. S. W. “*Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*”. *Pure Applied Chemistry*, vol. 87, 1051-1069, 2015.

- Vander, Wal, R.L y Tomasek, A.J. “*Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure*”. *Combustion and Flame*, vol. 134, 1-9, 2003.
- Vander Wal, R.L., Bryg, V.M y Hays, M.D. “*Fingerprinting soot (towards source identification): Physical structure and chemical composition*”. *Journal of Aerosol Science*, vol. 41, 108-117, 2010.
- Viteri, F., Gracia, S., Millera, Á., Bilbao, R y Alzueta, M.U. “*Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soot formation in the pyrolysis of the butanol isomers*”. *Fuel*, vol. 197, 348-358, 2017.
- Walker Jr, P.L., Taylor, R.L y Ranish, J.M. “*An update on the carbon-oxygen Reaction*”. *Carbon*, vol. 29, 411-421, 1991.
- Weia, C., Larsonb, S.M., Patten, K.O y Wuebbles, D.J. “*Modeling of ozone reactions on aircraft-related soot in the upper troposphere and lower stratosphere*”. *Atmospheric Environment*, vol. 35, 6167–6180, 2001.
- Xi, J y Zhong, B. “*Soot in Diesel combustion systems*”. *Chemical Engineering Technology*, vol. 29, 665-673, 2006.

7. Anexos

Anexo A. Experimentos de reactividad

Evolución temporal de la concentración de CO y CO₂ para el hollín procedente de la pirólisis de los diferentes isómeros de butanol a diferentes temperaturas.

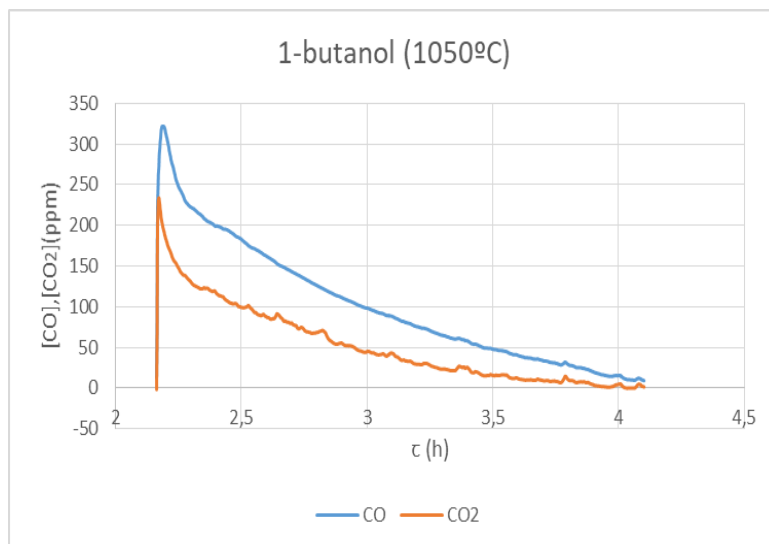


Figura A.1. Evolución temporal de $[CO]$ y $[CO_2]$ de hollín 1-butanol a 1050 °C

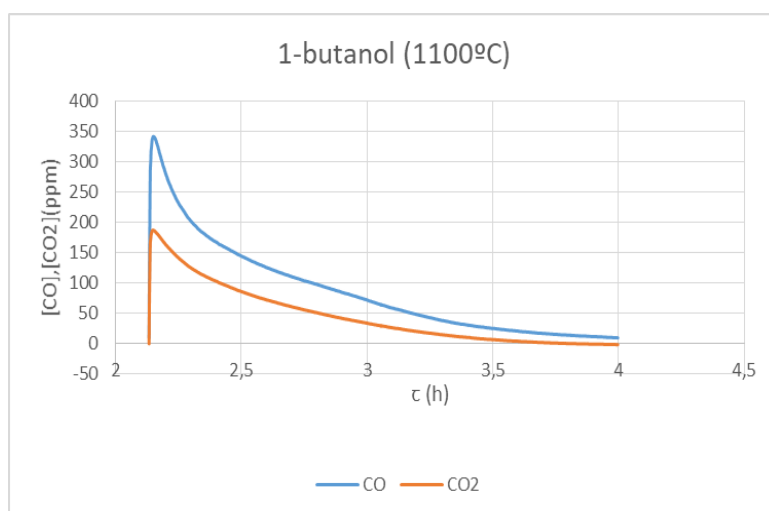


Figura A.2. Evolución temporal de $[CO]$ y $[CO_2]$ de hollín 1-butanol a 1100 °C

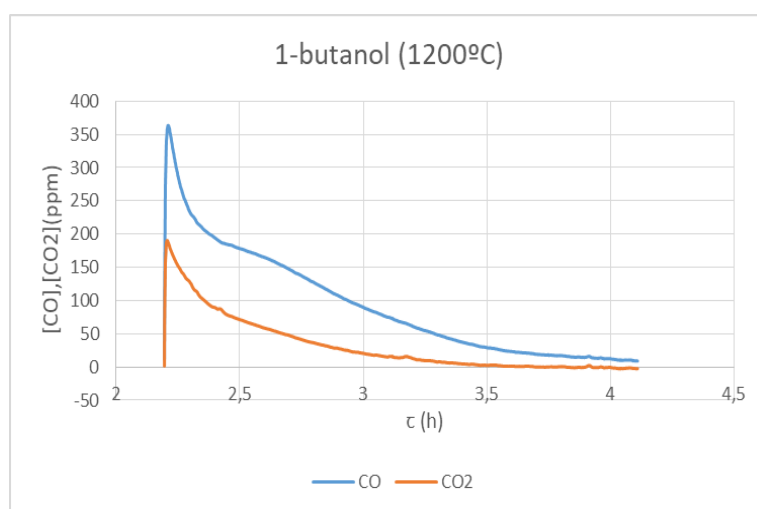


Figura A.3. Evolución temporal de $[CO]$ y $[CO_2]$ de hollín 1-butanol a 1200 °C

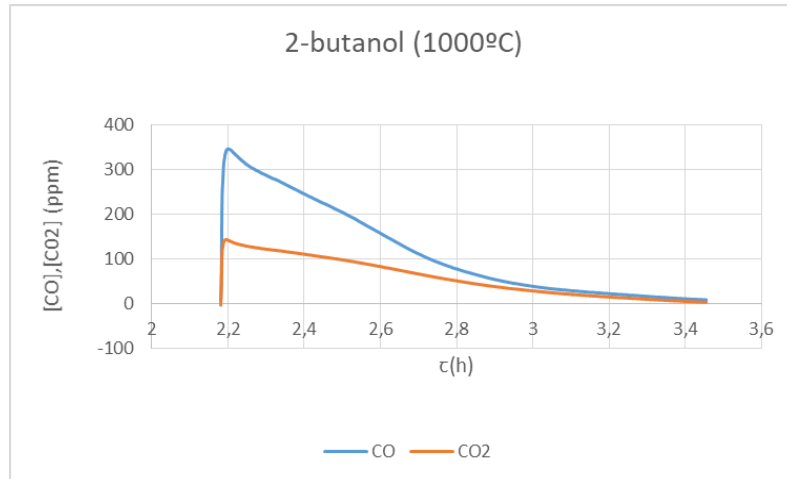


Figura A.4. Evolución temporal de [CO] y [CO₂] de hollín 2-butanol a 1000 °C

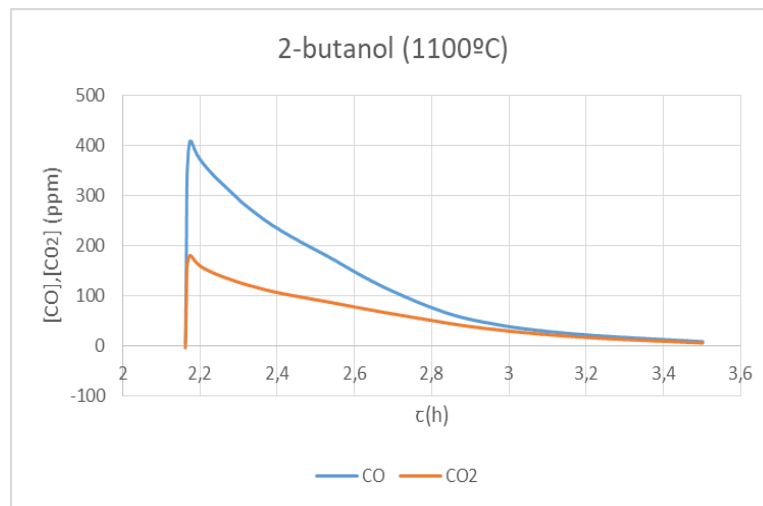


Figura A.5. Evolución temporal de [CO] y [CO₂] de hollín 2-butanol a 1100 °C

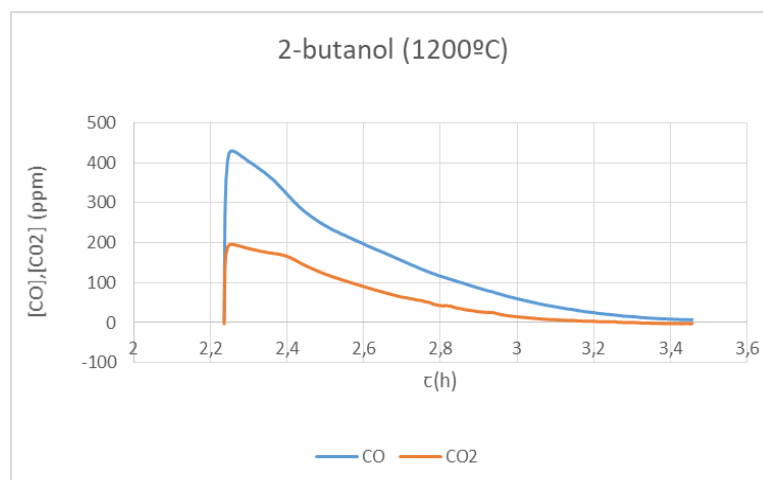


Figura A.6. Evolución temporal de [CO] y [CO₂] de hollín 2-butanol a 1200 °C

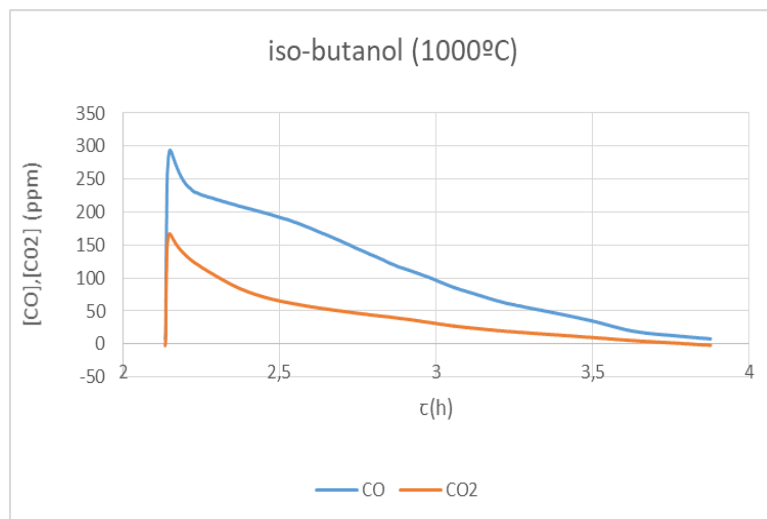


Figura A.7. Evolución temporal de $[CO]$ y $[CO_2]$ de hollín iso-butanol a $1000\text{ }^{\circ}C$

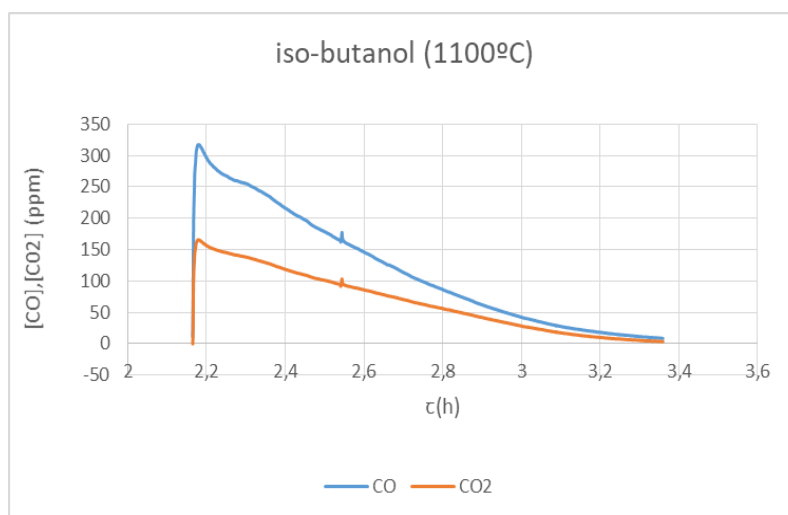


Figura A.8. Evolución temporal de $[CO]$ y $[CO_2]$ de hollín iso-butanol a $1100\text{ }^{\circ}C$

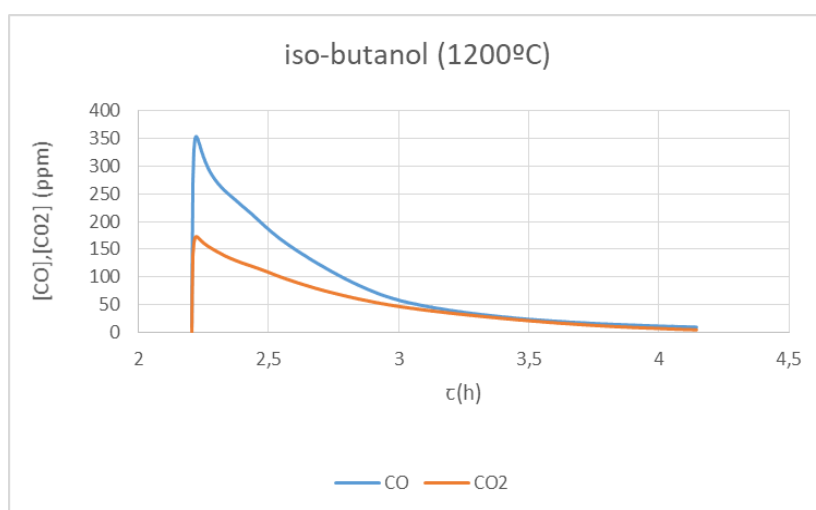


Figura A.9. Evolución temporal de $[CO]$ y $[CO_2]$ de hollín iso-butanol a $1200\text{ }^{\circ}C$

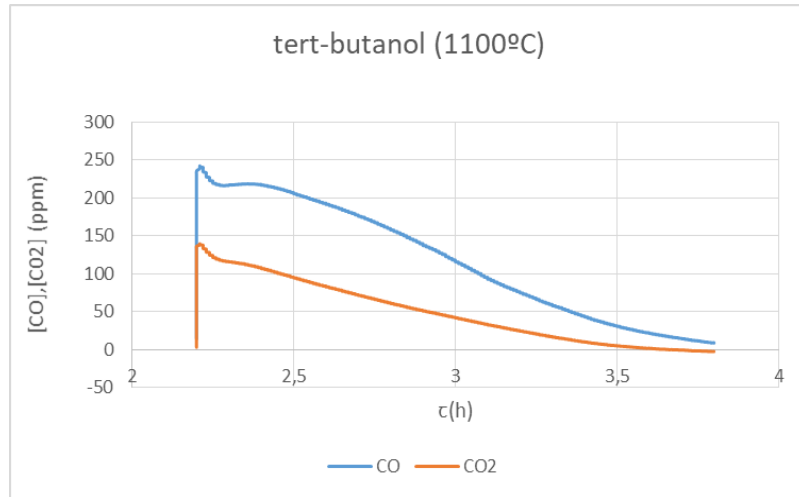


Figura A.10. Evolución temporal de [CO] y [CO₂] de hollín tert-butanol a 1100 °C

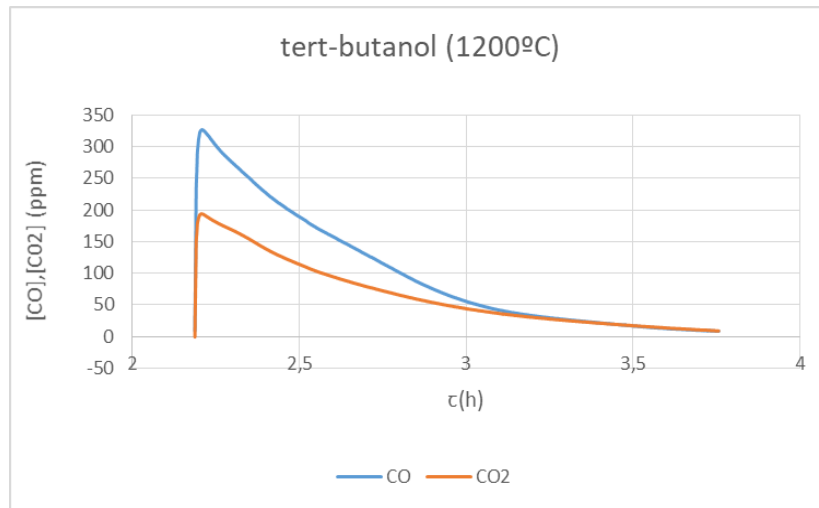


Figura A.11. Evolución temporal de [CO] y [CO₂] de hollín tert-butanol a 1200 °C

Anexo B. Modelo del núcleo decreciente (MND)

Uno de los modelos más utilizados en las reacciones gas-sólido no catalíticas de sólidos no porosos es el modelo de núcleo sin reaccionar. A continuación, se describe detalladamente la utilización de este modelo así como las ecuaciones del MND con control de la reacción química.

La reacción que tiene lugar se representa mediante la expresión:



El modelo se centra en las partículas sólidas individuales, teniendo lugar una reacción inicial en la superficie externa de cada una de ellas y un desplazamiento de dicha zona de reacción hacia el interior a lo largo del transcurso de la reacción. Por ese motivo, la velocidad de desaparición del sólido, R_B , viene definida por unidad de superficie externa disponible en la partícula.

$$R_B = \frac{dN_B}{S_{\text{ext}} * dt} \quad (\text{Ec.B.1})$$

Donde S_{ext} representa la superficie externa de la partícula y N_B el número de moles del reactante sólido presente. Las partículas se tratan como esferas equivalentes por simplicidad de cálculo. El tamaño de las partículas se va reduciendo a medida que transcurre la reacción hasta su completa desaparición, como se muestra en la *Figura (F.B.1)*.

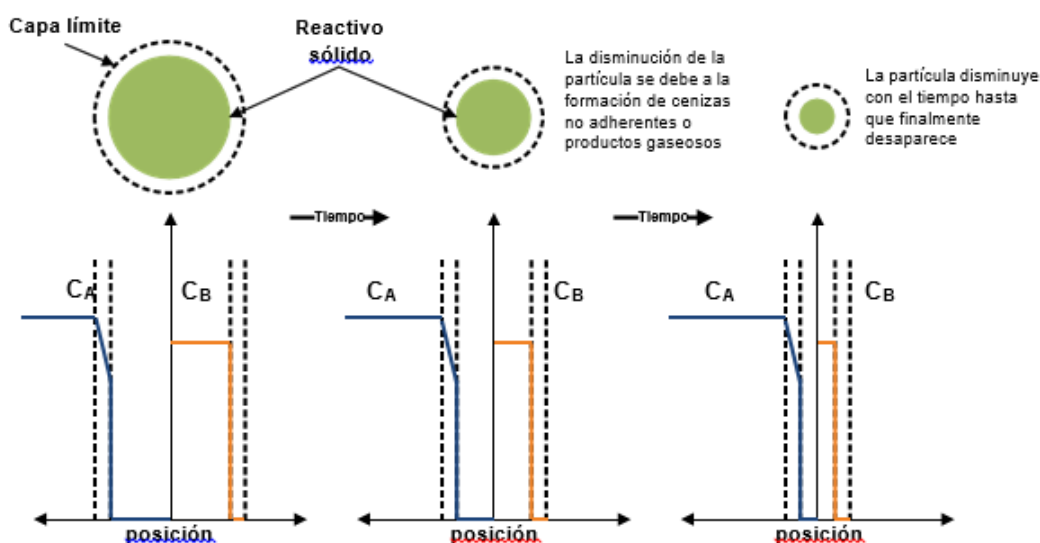


Figura B.1. Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente (adaptado de Levenspiel, 2002).

La reacción química y transporte de masa pueden asimilarse a resistencias que actúan conectadas en serie. En este caso hay tres etapas de reacción. La más lenta pasará a ser la etapa controlante de la velocidad de reacción.

La primera etapa consiste en la difusión del reactante gaseoso A a través de la película gaseosa desde el seno del gas hasta la superficie del sólido. **La segunda etapa** es la reacción en la superficie sólida entre el reactante A y el sólido. Y **la tercera etapa** hace alusión a la difusión de los productos de reacción a través de la película gaseosa desde la superficie del sólido hasta el seno del gas.

Este modelo cuenta con una serie de hipótesis:

- El reactante A reacciona en cuanto entra en contacto con la superficie de la partícula. Es decir, no existe reactante gaseoso en la superficie de la partícula, por lo que, C_{As} es nula y $C_{Ag}-C_{As} = C_{Ag}$.
- La superficie exterior de la partícula se reduce a medida que transcurre el tiempo y se representa por el área que tendría una esfera de radio R .
- El coeficiente de transferencia de materia (k_g) es función de la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, del tamaño de partícula y de las propiedades del gas. Generalmente k_g aumenta al elevar la velocidad del gas, o al disminuir el diámetro de la partícula.
- Se suponen condiciones isothermas, difusión equimolar de los reactantes, productos gaseosos y aproximación al estado pseudo-estacionario.

Cuando la reacción química es la etapa controlante la velocidad de reacción se puede expresar según la ecuación B.2:

$$\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -b \cdot \frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.B.2})$$

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

Como las partículas se suponen esféricas por simplicidad:

$$-\rho_B \frac{dR}{dt} = bk_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.B.3})$$

Tras integrar Ec.B.3 se obtiene la ecuación B.4:

$$-\rho_B(R - R_0) = bk_s C_{Ag}^n t \quad (\text{Ec.B.4})$$

Despejando el tiempo (t) de la ecuación B.4, obtenemos la ecuación B.5:

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}^n} (R_0 - R) \quad (\text{Ec.B.5})$$

Definiendo τ como el tiempo necesario para que una partícula reaccione completamente ($R=0$), se obtiene la ecuación B.6.

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{Ag}^n} \quad (\text{Ec.B.6})$$

Teniendo en cuenta que la conversión viene definida por la ecuación B.7:

$$X_C = \frac{W_{Co} - W_C}{W_{Co}} \quad (\text{Ec.B.7})$$

Donde W_C es el peso de carbono que permanece en el reactor y W_{Co} el peso de carbono inicial.

Dividiendo la ecuación B.5 entre la B.6 y considerando la relación Ec.B.8, finalmente se obtiene la relación entre el tiempo de reacción y conversión del sólido (Ec.B.9):

$$X_B = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \quad (\text{Ec.B.8})$$

$$\frac{t}{\tau} = \frac{R_0 - R}{R_0} = 1 - \frac{R}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec.B.9})$$

Por lo tanto se puede concluir que según las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente anteriormente descritas y asumiendo el control de la reacción química, la

Ecuación B.9, permite determinar el tiempo de conversión total de carbono (τ) a partir de los datos experimentales. De manera que, cuanto mayor sea el valor de τ , menos reactivo será el hollín.

Anexo C. Modelo de formación de hollín

En rojo aparecen los procesos en fase gas que preceden la formación de hollín, en azul los procesos de formación de hollín y en morado los procesos de oxidación de hollín.

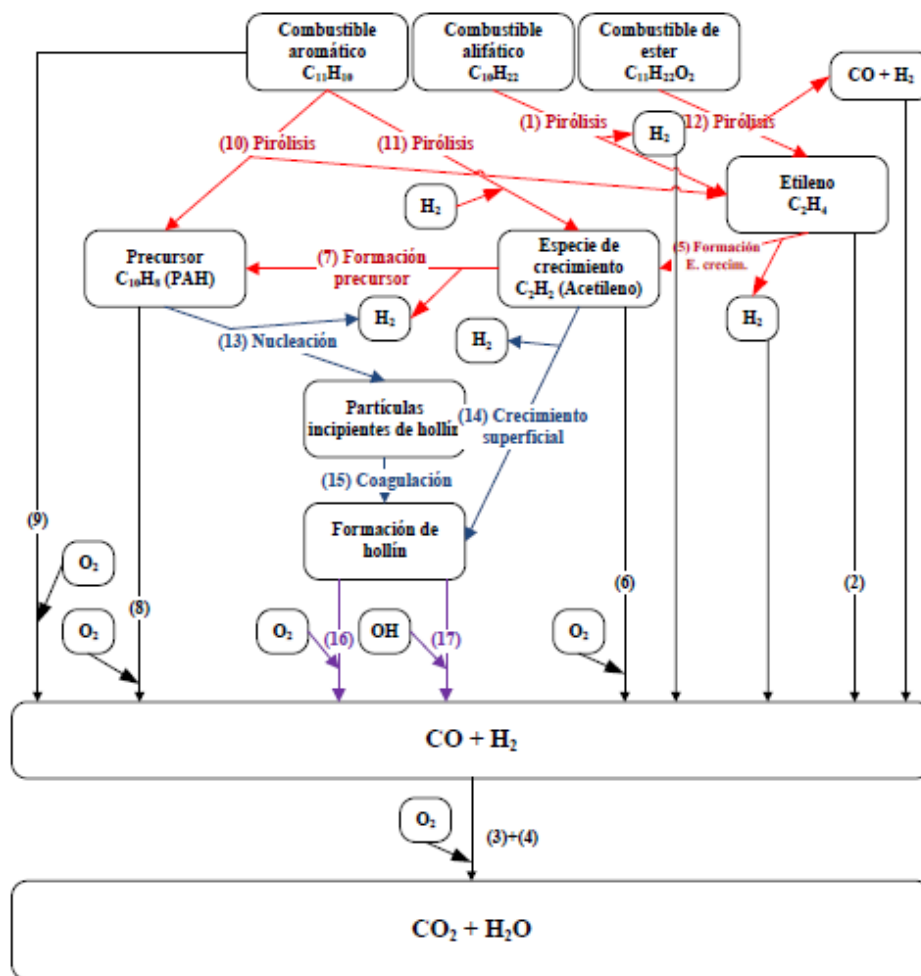


Figura C.1. Proceso de formación de hollín en 17 pasos [Arad y Sher., 2017].

Anexo D. Descripción de las instalaciones experimentales

D.1 Sistema de reacción

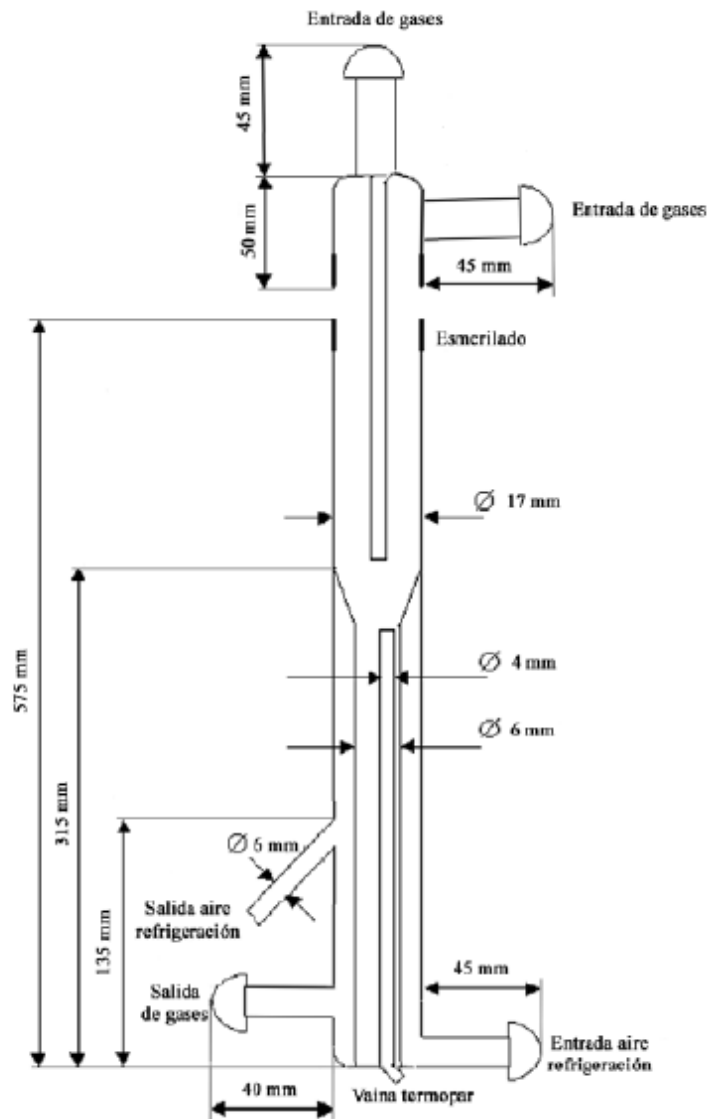


Figura D.1.1 El reactor utilizado en los experimentos de anhelado y reactividad.

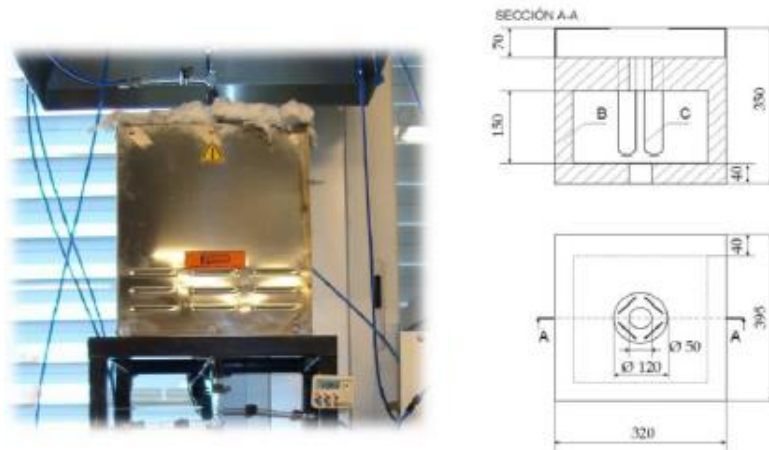


Figura D.1.2. Horno eléctrico programable

D.2 Cálculo del flujo total de gas a introducir en el reactor

En las ecuaciones D.2.1 y D.2.2 se puede observar el cálculo del flujo total de gas que se introduce en el reactor. A modo de ejemplo se va a calcular el caudal volumétrico real total siendo: El caudal volumétrico teórico total $\dot{V}=1000$ mLN/min, la constante de los gases ideales, $R = 0,082$ atm·L/mol·K, la presión atmosférica en condiciones normales $P = 1$ atm, la temperatura en condiciones normales $T = 273$ K, el número de moles gaseosos n , la presión atmosférica medida en el laboratorio $P' = 0,9816$ atm, la temperatura medida en el laboratorio $T' = 294$ K y el caudal volumétrico total en las condiciones de presión y temperatura en las que se encuentra el laboratorio en el momento del experimento \dot{V}' .

$$P \cdot \dot{V} = n \cdot R \cdot T \rightarrow n = \frac{P \cdot \dot{V}}{R \cdot T} \rightarrow n = \frac{1 \cdot 1000}{0,082 \cdot 273} = 44,67 \quad (\text{Ec.D.2.1})$$

$$\dot{V}' = \frac{n \cdot R \cdot T'}{P'} \rightarrow \dot{V}' = \frac{44,67 \cdot 0,082 \cdot 294}{0,9816} = 1097 \sim 1100 \quad (\text{Ec.D.2.2})$$

Haciendo uso de la ecuación D.2.3, se puede saber cuánto caudal de cada gas (oxígeno y nitrógeno) se alimenta al sistema.

$$Q_i = \frac{C_g * Q_t}{C_o} \quad (\text{Ec.D.2.3})$$

Donde:

Qi: caudal del gas reactante i (mL (N)/ min)

Cg: concentración inicial del gas reactante (ppm)

Qt: caudal total de gases introducido al reactor (mL (N)/ min)

Co: concentración del gas reactante en la botella a presión (ppm).

Anexo E. Resultados experimentales

E.1 Cálculo de la superficie específica (BET)

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) es uno de los métodos comúnmente utilizados para la determinación de la superficie específica de sólidos porosos. Se aplica a los datos obtenidos en la isoterma de nitrógeno a 77K y permite una primera caracterización de sólidos porosos a partir del cálculo de la capacidad de adsorción en la monocapa (nm):

$$\frac{P}{w(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec.E.1.1})$$

Donde P_0 es la presión de saturación (Pa), P es la presión parcial de N_2 (Pa), w es la cantidad de N_2 adsorbida para cada presión relativa P/P_0 (gramos/gramos de adsorbente), W_m es la capacidad de adsorción de la monocapa (gramos/gramos de adsorbente) y C es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera monocapa.

La ecuación BET utiliza este valor para dar una estimación de la superficie, S_{BET}

$$S_{BET} = \frac{W_m}{PM_s} \cdot N_A \cdot a_m \quad (\text{Ec.E.1.2})$$

Donde PM_s es el peso molecular del adsorbato (g/mol), N_A es el número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol) y a_m es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (nm^2). Para el N_2 , $a_m = 0.162 \text{ cm}^2$.

E.2 Tipos de isothermas de adsorción

El nitrógeno a 77 K se considera el mejor gas para el análisis del tamaño en los mesoporos; puesto que, el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes y a que la misma isoterma puede ser usada tanto para el análisis de tamaño como para el cálculo de la superficie específica [Gregg y Sing., 1982].

Una isoterma de adsorción, es la relación entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la presión del gas. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante [Thommes y cols., 2015].

Las isothermas de adsorción permiten cuantificar el proceso de adsorción. El análisis de dichas isothermas permite estimar áreas superficiales, el volumen de poros y obtener información del proceso de adsorción.

A continuación se muestran los seis principales tipos de isothermas [Thommes y cols., 2015] obtenidos en los experimentos de adsorción según la IUPAC:

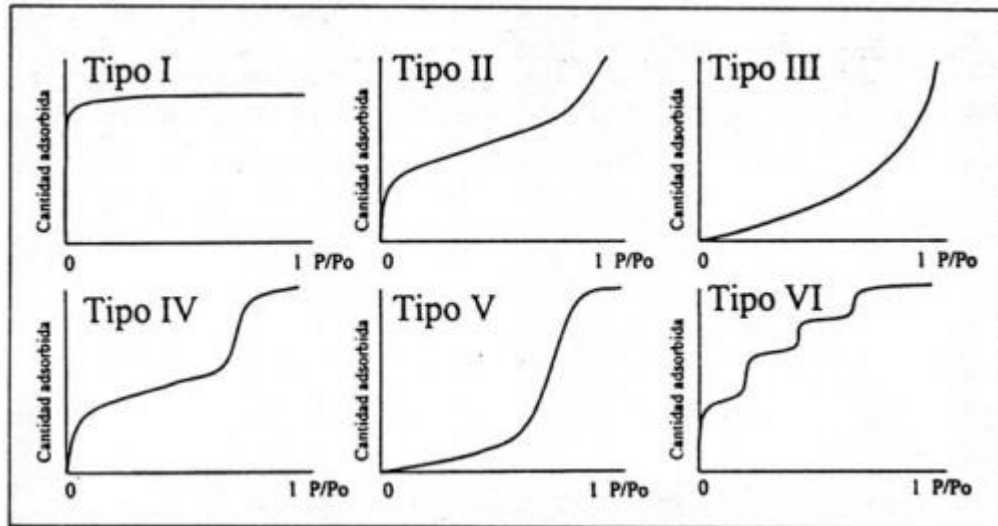


Figura E.1. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción

- La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción es producida a presiones relativas bajas. Siendo característica de los sólidos microporosos.
- La isoterma tipo II es característica de los sólidos macroporosos o no porosos, como negros de carbón.
- La isoterma tipo III tiene lugar cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Como es el caso de la adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- La isoterma tipo IV es característica de los sólidos mesoporosos. Presentando un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y tiene lugar mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero a diferencia de la anterior, el tramo final de la isoterma no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre únicamente en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Como es el caso de la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

E.3 Análisis de superficie específica BET

Donde la línea roja representa la isoterma de adsorción y la azul la de desorción.

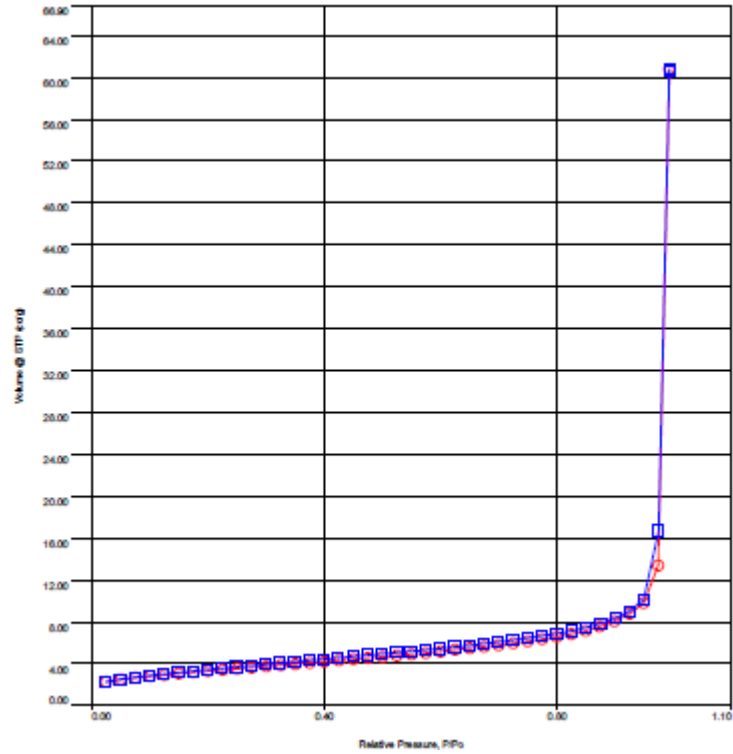


Figura E.3.1. Isotherma tipo III de hollín 1-butanol a 1050 °C

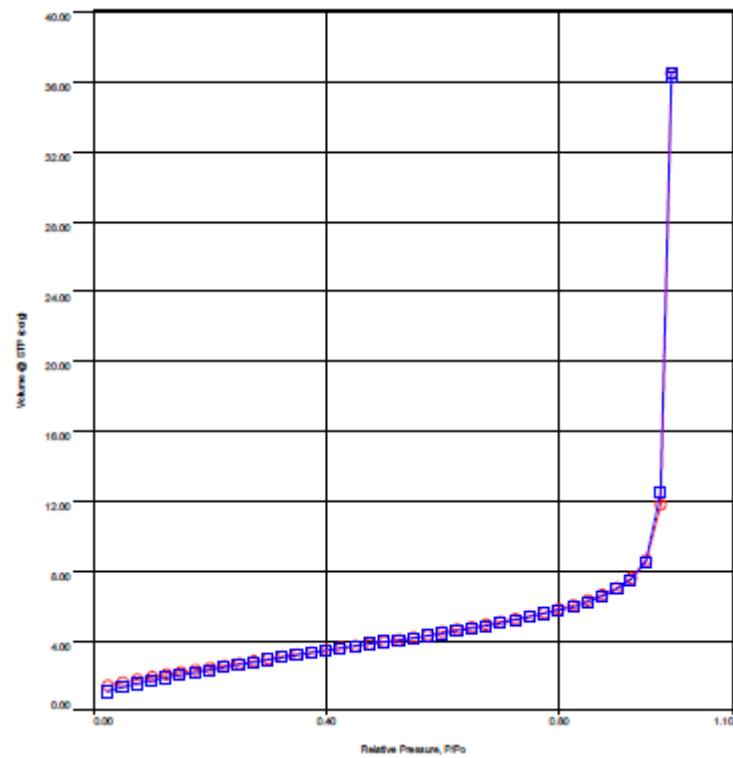


Figura E.3.2. Isotherma tipo III de hollín 1-butanol a 1100 °C

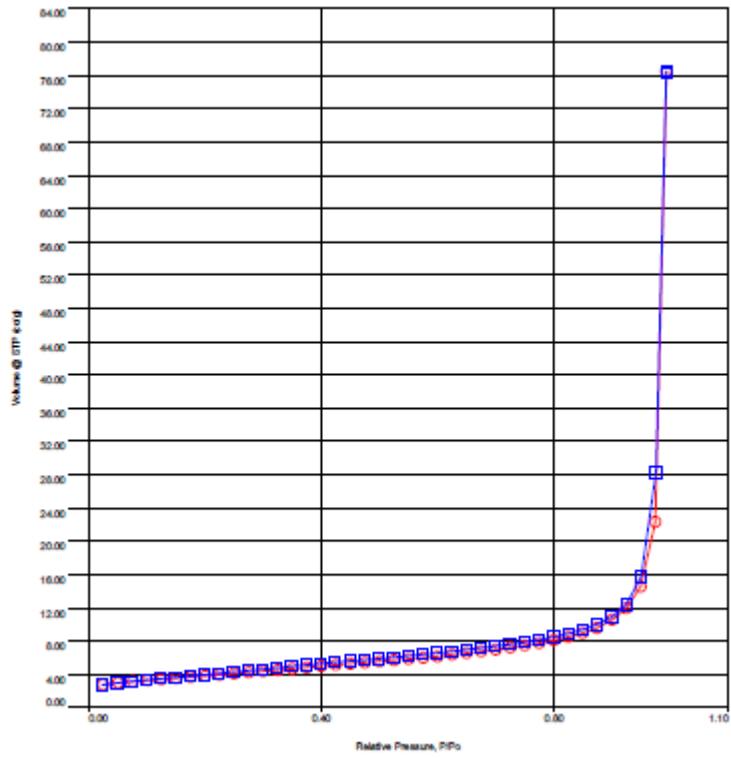


Figura E.3.3. Isoterma tipo III de hollín 1-butanol a 1150 °C

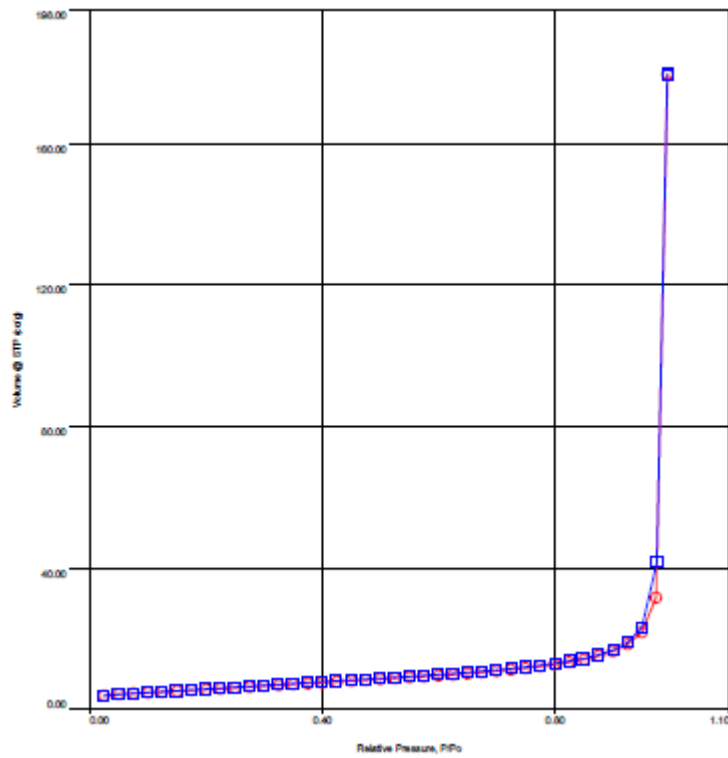


Figura E.3.4. Isoterma tipo III de hollín 1-butanol a 1200 °C

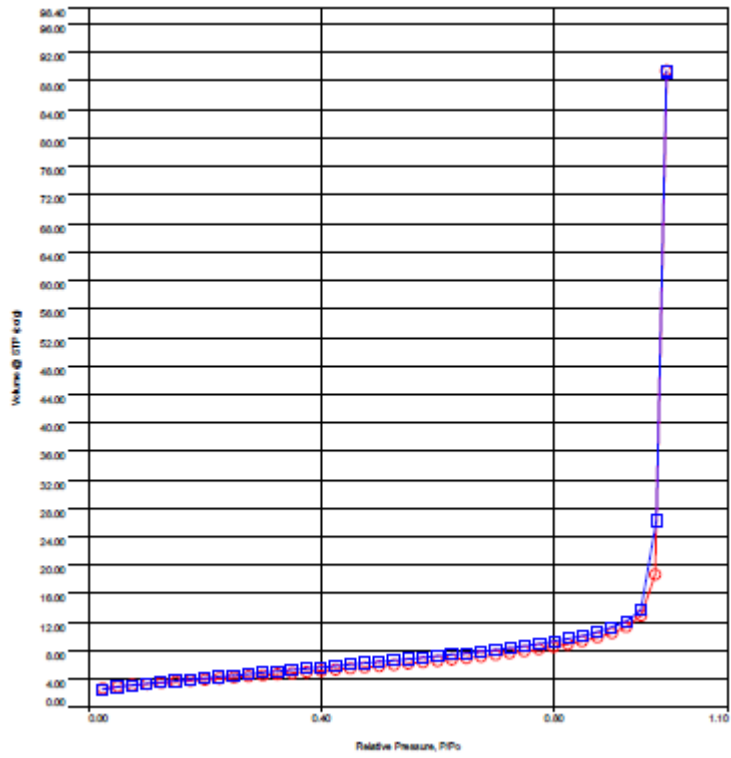


Figura E.3.5. Isoterma tipo III de hollín 2-butanol a 1000 °C

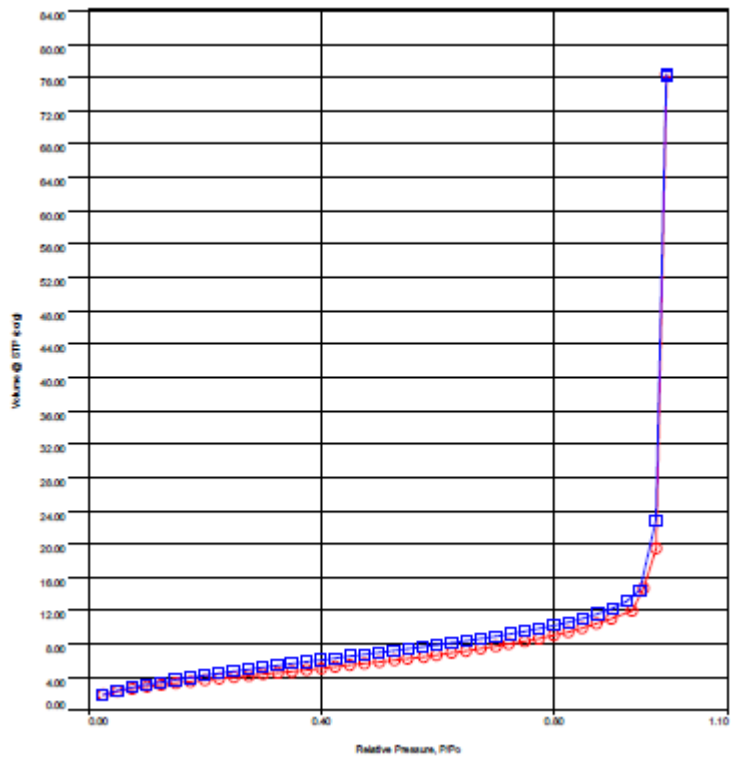


Figura E.3.6. Isoterma tipo III de hollín 2-butanol a 1100 °C

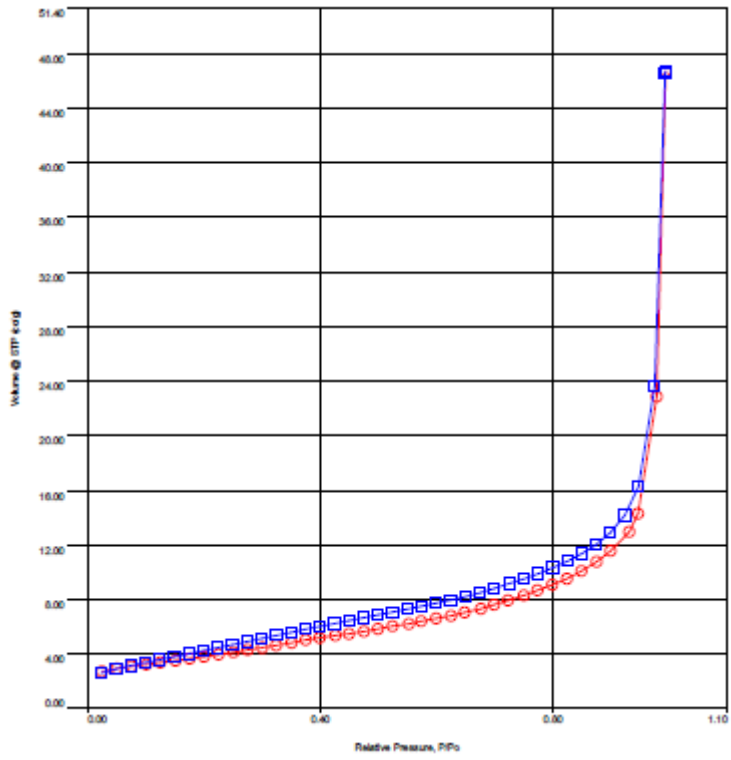


Figura E.3.7. Isoterma tipo III de hollín 2-butanol a 1200 °C

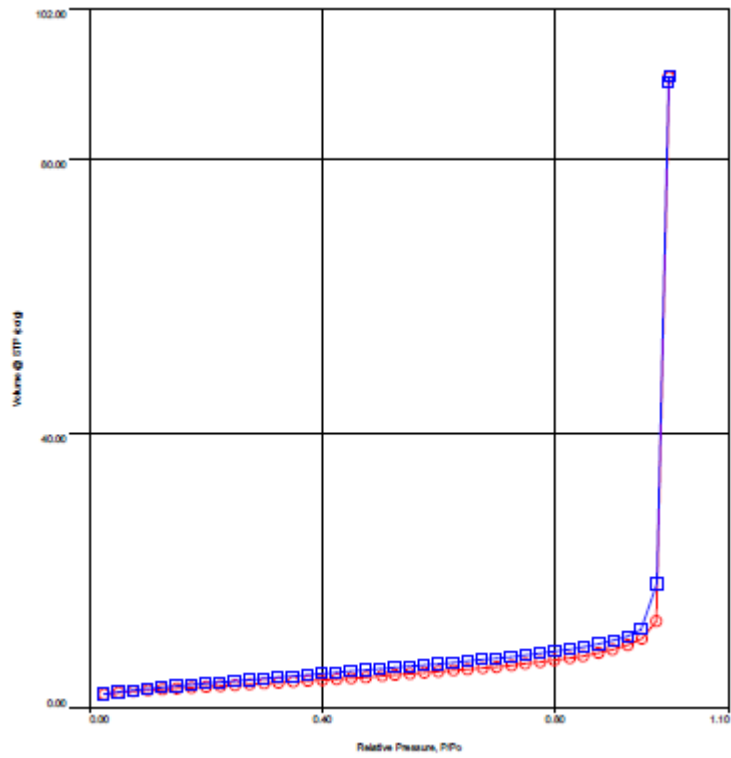


Figura E.3.8. Isoterma tipo III de hollín iso-butanol a 1000 °C

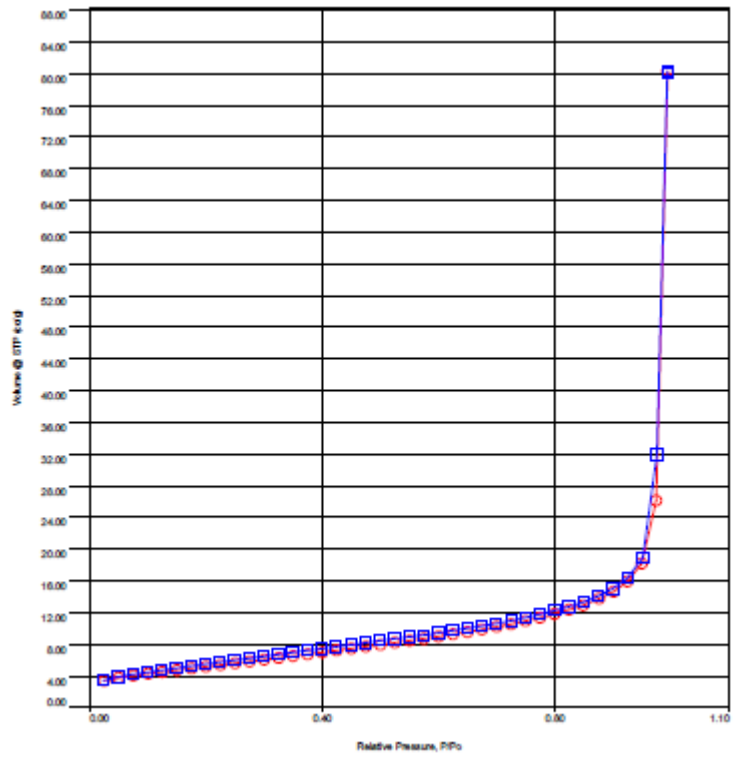


Figura E.3.9. Isoterma tipo III de hollín iso-butanol a 1100 °C

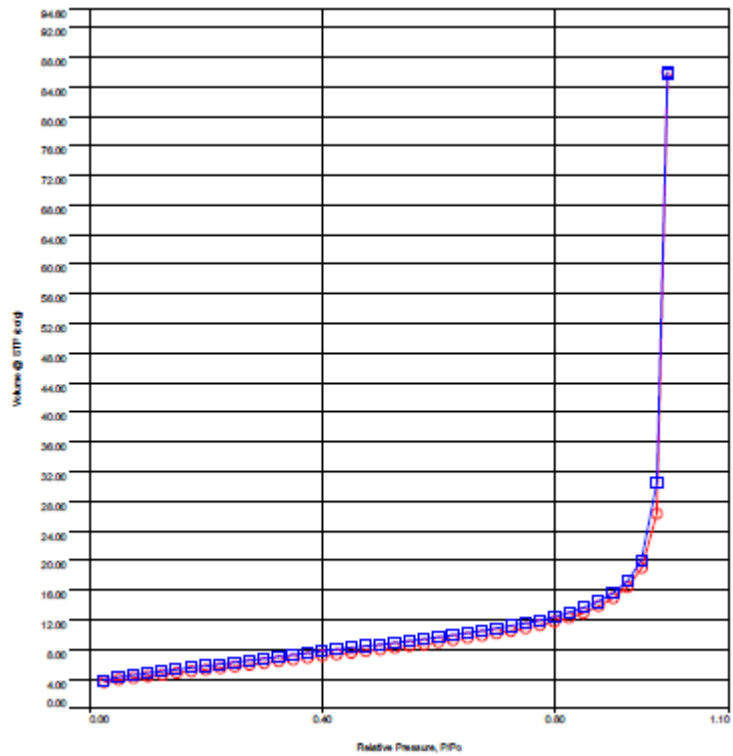


Figura E.3.10. Isoterma tipo III de hollín iso-butanol a 1200 °C

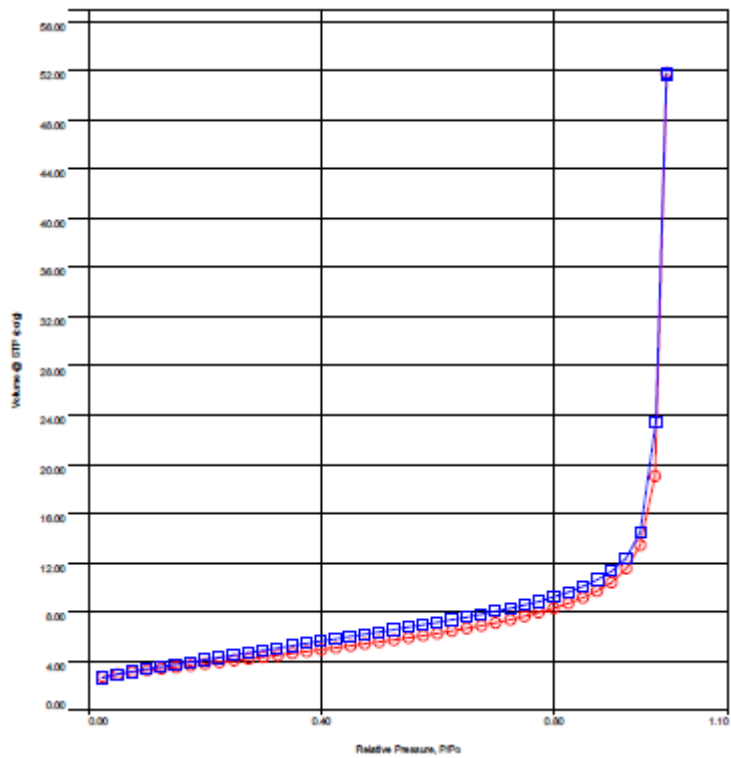


Figura E.3.11. Isoterma tipo III de hollín tert-butanol a 1100 °C

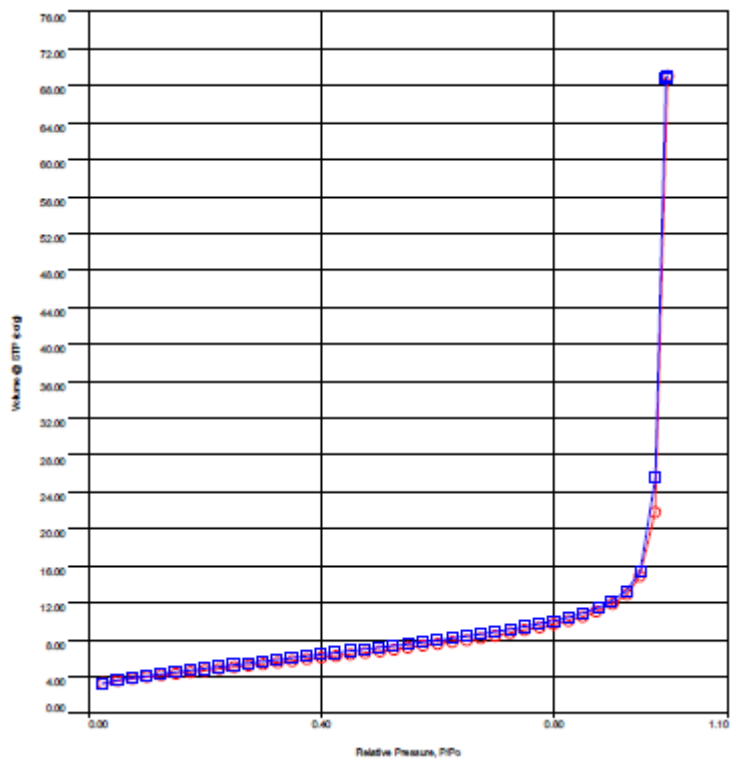


Figura E.3.12. Isoterma tipo III de hollín tert-butanol a 1200 °C

E.4 Equipo de análisis de superficie específica BET



Figura E.4.1. Analizador automático de adsorción de gases Autosorb iQ3

E.5 Equipo de análisis elemental



Figura E.5.1. Determinador elemental de la serie CHN628 (macro)