

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

1.- MATERIALES.

La mayor parte de las muestras utilizadas en el presente estudio han sido preparadas a partir de carbón mineral y potasio, habiéndose conformado como pellets o briquetas utilizando una disolución comercial de ácidos húmicos como aglomerante. Estas muestras han sido preparadas siguiendo el procedimiento general que va a describirse en la presente sección. Dicho procedimiento ha sido seleccionado a partir de resultados obtenidos en estudios previos [1-6]. Sin embargo, se han utilizado muestras de otras características en determinados capítulos de esta memoria. El procedimiento de preparación de estas otras muestras utilizadas puntualmente será descrito en la sección experimental del capítulo correspondiente en el que son estudiadas.

1.1. Materiales de partida.

Los materiales de partida empleados para la preparación de los pellets de carbón, potasio y ácido húmico empleados en esta investigación son:

Carbón mineral.

Todas las muestras han sido preparadas con un carbón bituminoso alto en volátiles A de la mina M^a Isabel de Puertollano en Ciudad Real (España) denominado A3. Éste ha sido molturado y tamizado, escogiéndose la fracción de tamaño de partícula comprendida entre 0,1 y 0,2 milímetros. En la Tabla 3.1 se incluye el análisis elemental y el análisis inmediato del carbón mineral. Ambos análisis se han realizado a partir del tamaño de partícula seleccionado.

Tabla 3.1. Análisis elemental e inmediato del carbón A3 utilizado en la preparación de las briquetas y pellets.

Análisis elemental (%)				Análisis inmediato (%)			
Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno	Azufre	Humedad	Materia volátil	Cenizas	Carbono fijo
1,7	82,1	1,2	0,7	5,7	28,1	7,7	58,5

También se han caracterizado mediante Fluorescencia de Rayos X las cenizas del carbón A3. En la Tabla 3.2 se incluyen los elementos más abundantes (concentración > 0,1%) y sus porcentajes en peso en dichas cenizas.

Tabla 3.2. Caracterización mediante Fluorescencia de Rayos X de las cenizas del carbón mineral A3 empleado en la preparación de las muestras.

Elemento	Concentración (% en peso)	Elemento	Concentración (% en peso)
Si	43,37	Mg	0,94
Al	21,88	P	0,49
Fe	18,05	V	0,17
K	5,52	Zn	0,17
S	2,31	Sr	0,15
Ca	1,92	Mn	0,14
Ti	1,72	Ni	0,11

Ácido húmico.

Las sustancias húmicas están compuestas de moléculas orgánicas de elevado peso molecular que suelen encontrarse en suelos, aguas y lignitos como consecuencia de la degradación de materia orgánica [7]. Es difícil definir su composición dada la elevada heterogeneidad que presentan. En general suele distinguirse entre:

- Ácidos húmicos: fracción soluble en medio acuoso alcalino.
- Ácidos fúlvicos: fracción soluble en agua a cualquier pH.
- Humina: fracción no soluble en agua a ningún pH.

Las sustancias húmicas se utilizan habitualmente como fertilizantes para suelos destinados al cultivo, pues son nutrientes fácilmente absorbibles por las plantas. Para aislarlos de los precursores se utilizan soluciones básicas, por lo que las mezclas comercializadas contienen tanto ácidos húmicos como fúlvicos (en proporciones diferentes según la procedencia) y un alto contenido en álcali.

Tal y como ya se ha adelantado, en este estudio se han utilizado sustancias húmicas como aglomerante para conformar el carbón A3 en forma de briquetas y pellets [5,8]. La disolución utilizada, con un 11% en peso de ácidos húmicos y un 5% de fúlvicos según los datos del proveedor (Jiloca Industrial S.A.), procede de leonardita, material intermedio entre la turba y el lignito muy rico en materia orgánica [9]. En lo sucesivo se hará alusión a este aglomerante como disolución de “*ácidos húmicos*”.

La utilización de este aglomerante tiene la ventaja, respecto a los habitualmente empleados para aglomerar carbón (breas, alquitranes, melazas, resinas, etc.), de que el potasio, catalizador de la reacción NO_x -carbón, está contenido intrínsecamente en el aglomerante. La cantidad de potasio de la disolución comercial utilizada en este estudio, determinada mediante ICP-AES, es del 5,0 % en peso.

Hidróxido potásico.

El hidróxido potásico se ha empleado con objeto de incorporar a determinadas muestras una cantidad adicional de catalizador a la introducida por la disolución de ácidos húmicos. En un estudio previo se demostró que empleando KOH para incrementar la cantidad de catalizador, las muestras resultaban ser más selectivas hacia la reducción de NO_x respecto a la combustión con O_2 que si dicha cantidad adicional se incrementa aumentando la relación aglomerante/carbón [6].

El KOH utilizado en este trabajo, con un 85% de pureza según los datos del proveedor, ha sido suministrado por Scharlau.

1.2. Método de preparación de las briquetas y pellets de potasio, carbón y ácido húmico.

Tal y como se ha adelantado, la mayor parte de las muestras de potasio, carbón y ácido húmico han sido conformadas como pellets. Sin embargo, ocasionalmente también se han preparado briquetas con estos materiales de partida. Las briquetas y los pellets de carbón mineral A3 y potasio aglomerados con ácidos húmicos han sido preparados del siguiente modo:

1.- Adición del aglomerante al carbón mineral ($1,2 \text{ ml}_{\text{aglomerante}}/\text{g}_{\text{carbón}}$). Con el fin de conseguir la máxima reproducibilidad siempre se han utilizado 20 gramos de carbón.

2.- Adición de la mínima cantidad de agua necesaria para que el carbón quede totalmente mojado. En las muestras en las que se ha deseado conseguir una cantidad final de catalizador superior a la incorporada por el aglomerante se ha disuelto la masa de KOH necesaria en este mínimo volumen de agua. Se han preparado diversas muestras con cantidades finales de potasio que varían entre el 7,9% en peso (sin adición de KOH) hasta

el 21,0% (adición de $0,31 \text{ g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{carbón}}$). En la sección experimental de cada capítulo se indicarán las cantidades de KOH utilizadas en la preparación de las muestras estudiadas.

3.- Mezclado mediante agitación en placa magnética durante 30 minutos.

4.- Secado de la mezcla en una estufa convencional a 110°C durante doce horas.

5.- Conformación como briquetas o pellets:

- Briquetas: Se introduce la mezcla en un molde cilíndrico y se aplica una presión de $2500 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ mediante un émbolo accionado por una prensa de la firma comercial *BUEHLER*, modelo *Simplement-2* (Figura 3.1a). Para facilitar el prensado, la mezcla se humedece ligeramente antes de introducirse en la prensa. El tamaño de las briquetas obtenidas es de 3,2 cm de diámetro y 1,5 cm de altura.
- Pellets: Se conforman mediante extrusión empleando el dispositivo mostrado en la Figura 3.1b. Éste está provisto de un émbolo accionado manualmente que hace fluir la mezcla a través de los pequeños orificios perforados en la base. En este caso, la cantidad de agua que se ha de adicionar a la mezcla antes de la extrusión es ligeramente superior que en el caso de las briquetas. Tras eliminar durante unos minutos parte de la humedad en una estufa a 110°C , los pellets obtenidos, con un diámetro de 1 mm y una longitud variable del orden de varios centímetros, son fragmentados longitudinalmente en pellets homogéneos 0,8 cm de longitud aproximadamente.



Figura 3.1. Prensa para la conformación de las briquetas (a) y dispositivo manual para la conformación de los pellets (b).

6.- Secado de los materiales conformados en una estufa convencional a 110°C durante doce horas.

7.- Pirólisis en atmósfera inerte de N_2 (80 ml/min) durante dos horas a 500 o 700 °C en un horno horizontal de lecho fijo. La velocidad de calentamiento es en ambos casos de 10°C/min.

En la Figura 3.2 se presenta una fotografía de una briqueta y de algunos pellets obtenidos mediante los procesos de conformación descritos.

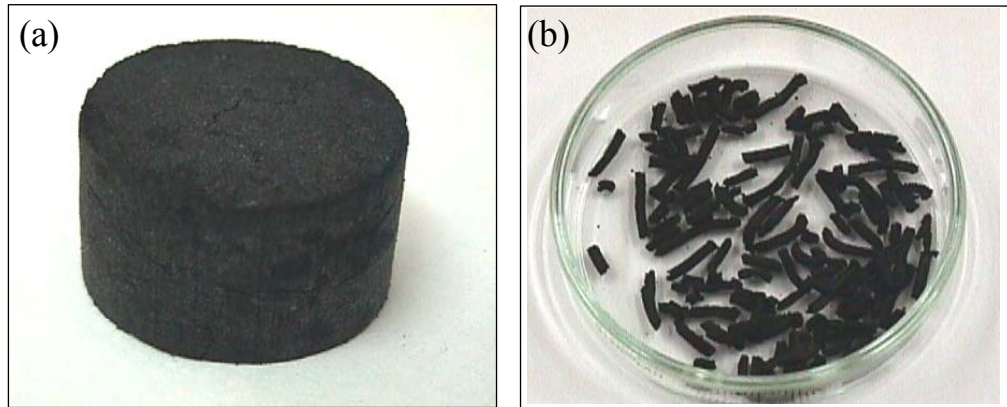


Figura 3.2. Briqueta (a) y pellets (b) de carbón y potasio conformados con una disolución comercial de ácidos húmicos como aglomerante.

Uno de los parámetros que suele emplearse para caracterizar físicamente las briquetas destinadas a ser usadas como combustible es la *resistencia a la compresión*, es decir, la máxima presión que puede soportar la briqueta antes de fragmentarse. La resistencia a la compresión media de las briquetas elaboradas mediante el procedimiento descrito en esta sección es de 2483 KPa, comparable a la que presentan briquetas preparadas de un modo equivalente utilizando melaza (2592 KPa), aglomerante de carbón de uso más frecuente. Se ha sugerido que, para la aplicación que se pretende, la resistencia a la compresión mínima que deben tener las briquetas es de 350 Kpa [10].

2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

A continuación se hace una descripción de las principales técnicas experimentales utilizadas en este trabajo de investigación así como de los dispositivos y equipos empleados. En general, las técnicas utilizadas pueden clasificarse en dos grupos, según se apliquen para caracterizar la composición química, porosidad, etc. de las muestras o para estudiar aspectos relacionados con su reactividad hacia mezclas gaseosas que contienen NO_x .

2.1. Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.

2.1.1. Termogravimetría.

La termogravimetría es una técnica que se basa en la determinación de las variaciones de masa de una muestra al ser sometida a un determinado programa de temperaturas. El control de la atmósfera a la que se somete la muestra durante el tratamiento térmico ofrece la posibilidad de descomponer especies en gas inerte o llevar a cabo reacciones químicas utilizando una mezcla de gases reactiva. Las aplicaciones de esta técnica son innumerables, habiéndose utilizado para análisis tanto cualitativos como cuantitativos [11]. En esta memoria de Tesis se ha empleado con dos fines:

- *Análisis inmediato.* El análisis inmediato del carbón mineral empleado en la preparación de las briquetas y los pellets se ha llevado a cabo calentando una muestra del mismo (10 mg aproximadamente) a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera inerte de He ($60 \text{ ml}/\text{min}$) desde temperatura ambiente hasta 1000°C , manteniéndose en estas condiciones hasta la estabilización del peso. Durante este tratamiento se produce una primera pérdida de peso a temperaturas del orden de 100°C asociada a la eliminación de humedad y otra a temperaturas más elevadas que permite determinar el porcentaje de materia volátil que contiene el carbón mineral. A continuación, la muestra se enfría hasta

temperatura ambiente, para después calentarla de nuevo a razón de 10°C/min en atmósfera oxidante (60 ml/min de He + 60 ml/min de aire) hasta 800°C hasta estabilización del peso. La pérdida de peso observada durante la combustión está relacionada con el porcentaje de carbono fijo del carbón mineral, y la masa residual tras dicho tratamiento se asocia al porcentaje de cenizas.

- *Quimisorción de CO₂ y SO₂*. Una masa de muestra de 20 mg aproximadamente es calentada en atmósfera inerte de He (90 ml/min) hasta la estabilización de la temperatura a la que se desea llevar a cabo la quimisorción. A continuación se permuta el gas inerte por una corriente del gas a quimisorber. La ganancia de peso durante este tratamiento se relaciona con la cantidad de CO₂ o SO₂ quimisorbida, según el caso.

Para la aplicación de esta técnica se ha empleado una termobalanza TG-STANTON REDCROFT 780 acoplada a un PC para la adquisición automática de datos. El sistema consta de una microbalanza electrónica, un horno en el que se coloca la muestra dentro de un crisol de platino y un regulador de temperaturas. También cuenta con un sistema de refrigeración para controlar las etapas de enfriamiento. Un panel semiautomático de control de gases permite seleccionar la composición y caudal de la mezcla gaseosa que fluye a través del horno.

2.1.2. *Isotermas de adsorción de gases.*

Una isoterma de adsorción es la medida sucesiva de las cantidades adsorbidas de un cierto gas por un sólido en función de la presión de equilibrio cuando el sólido y el gas son puestos en contacto en un recipiente cerrado a una temperatura constante. La cantidad de gas adsorbido por el sólido está relacionada con su porosidad, por lo que se han desarrollado diferentes procedimientos basados en este principio para obtener información sobre la textura porosa de sólidos.

Las isothermas de adsorción más utilizadas para determinar la microporosidad en carbones son las de N₂ a 77K y de CO₂ a 273K. Se ha demostrado que la microporosidad de un carbón está relacionada con su reactividad frente a NO [12]. En este trabajo se ha empleado un equipo volumétrico Quantachrome (modelo Autosorb-6) para este tipo de caracterización de las muestras. Para una correcta determinación de la porosidad, las muestras son previamente desgasificadas mediante un sistema de vacío y calefacción simultánea antes de realizarse las medidas para la obtención de las isothermas de adsorción. El volumen de microporos se ha obtenido mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los puntos experimentales de dichas isothermas [13].

2.1.3. Porosimetría de mercurio.

La porosimetría de mercurio es una técnica experimental que permite cuantificar el volumen de macroporos y la mayor parte del volumen de mesoporos de un sólido poroso, completando la información sobre la textura porosa del material deducible a partir de las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ a 77K y a 273K respectivamente.

El principio de la técnica se basa en que, al sumergir un adsorbente sólido en un líquido que no “moja” como el mercurio, éste penetra en los poros sólo por la acción de la presión, de modo que cuanto mayor es la presión ejercida sobre el líquido menor es el tamaño de los poros que se llenan. Mediante esta técnica es posible obtener la distribución de poros con diámetro comprendido entre 7,6 y 15000 nm, asociados a presiones de 1 a 2000 Kg/cm².

El equipo empleado en este estudio es un porosímetro de mercurio Carlo Erba 2000.

2.1.4. Análisis elemental.

Esta técnica permite cuantificar las cantidades de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno en carbones y en muestras con matriz carbonosa como las empleadas en este estudio. La técnica consiste en realizar una combustión controlada de la muestra en una atmósfera de oxígeno puro, haciendo pasar los gases formados a través de un sistema de columnas con reactivos específicos (cobre metálico y WO_3) que aseguran la transformación completa de los gases generados tras la oxidación del C, N, S e H de la muestra en CO_2 , N_2 , SO_2 y H_2O , respectivamente. Estos gases son sometidos a un control riguroso de su presión, temperatura y volumen. El sistema emplea una columna cromatográfica para separarlos y son cuantificados mediante un detector de conductividad térmica.

El equipo empleado para la aplicación de esta técnica, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es de la casa comercial Carlo Erba Instruments (modelo EA 1108-elemental analyser).

2.1.5. Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).

Esta técnica cuantitativa de gran precisión se basa en analizar la radiación ultravioleta/visible emitida por un determinado elemento químico al ser excitado en un plasma, gas ionizado altamente energético.

En este trabajo de investigación, esta técnica se ha empleado para determinar la cantidad total de potasio contenida en las muestras. Puesto que el metal debe estar en disolución para poder ser cuantificado, éste es extraído con HCl (1M) en un dispositivo de reflujo tipo Soxhlet durante ocho horas. En estudios previos se ha demostrado que una

prolongación de dicho tiempo no conduce a cambios en la cantidad de potasio extraída [14].

El equipo utilizado, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es de la casa comercial Perkin-Elmer (modelo OPTIMA 3000).

2.1.6. Difracción de Rayos X (DRX).

Los Rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta comprendida entre 10^{-5} y 100 \AA aproximadamente. Cuando se usa con fines analíticos se emplean longitudes de onda de $0,1$ a 25 \AA . Al igual que ocurre con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia con la que interactúa da lugar a dispersión. En el caso de estructuras sólidas cristalinas, el solapamiento de los diferentes frentes de onda difractados por las sucesivas capas de átomos puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red (d), de la longitud de onda de la radiación empleada (λ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido (θ).

En 1912, W.L. Bragg demostró que para que una interacción sea constructiva se ha de cumplir la conocida ecuación

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

siempre que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión (átomos o iones) estén distribuidos en el espacio de forma muy regular. En esta ecuación “ n ” es un número entero.

La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (habitualmente 2θ) se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Esta técnica es de máxima utilidad para el estudio cualitativo (e incluso cuantitativo en algunos casos) de materiales sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de cristales y la posición de los átomos en la red [11].

En este trabajo se ha empleado para identificar las diferentes especies cristalinas presentes en las muestras. El equipo utilizado, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es un difractor de polvo 2002 Seifert con una fuente de Cu con monocromador de grafito y detector de centelleo de NaI. El cátodo de cobre trabaja a 35 mA y 42kV. La velocidad de barrido empleada ha sido de 2 °/min y el intervalo de 2θ de 6° hasta 90°.

2.1.7. Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Las técnicas analíticas basadas en los fenómenos de *Fluorescencia* consisten en excitar un analito con una radiación electromagnética adecuada, analizando el espectro de emisión originado debido a la absorción de fotones. Las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no implican un cambio de espín del electrón, por lo que la excitación cesa casi inmediatamente ($<10^{-5}$ s).

La Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X es la técnica empleada normalmente cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental de una sustancia. Mediante esta técnica es posible determinar los elementos del Sistema Periódico comprendidos entre el flúor y el uranio en muestras sólidas y en líquidos. Asimismo, mediante la utilización de los patrones adecuados, es posible realizar análisis cuantitativos.

En este trabajo de investigación se ha utilizado el equipo disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (Philips, modelo PW1480 que incorpora un software de análisis semicuantitativo UNIQUANT II).

2.1.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que aporta información morfológica y topográfica de la superficie de un sólido. Para obtener una imagen de una superficie, ésta es barrida con una haz de electrones muy fino y de alta energía que origina diversos tipos de señales, como electrones retrodispersados, electrones secundarios, etc., empleadas para analizar la superficie. Las muestras que son conductoras de la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la circulación de electrones permite minimizar los problemas asociados a la generación de carga. Las muestras no conductoras se deben recubrir con una película metálica lo suficientemente delgada para no enmascarar los detalles de la superficie.

El equipo utilizado principalmente en este estudio, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es un JEOL modelo JSM-840, con una magnificación máxima de 300.000 aumentos. Dispone de una Unidad Fotográfica con cámaras Mamiya 6x7 y Polaroid. También está provisto de una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X (EDX), Link modelo QX-200, lo que permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa (puntual, lineal o superficial) de los elementos químicos de la muestra con número atómico mayor que 9. Las muestras carbonosas utilizadas en este trabajo, sin embargo, al ser muy poco conductoras, se han tenido que recubrir con oro para su estudio, lo que ha imposibilitado dicho análisis de la superficie. En los casos en los que se ha deseado caracterizar cualitativamente la superficie de la muestra mediante EDX se ha empleado un equipo HITACHI S-3000N de características similares al anterior, pero que tiene la posibilidad de modificar la presión de vacío en la cámara de muestra, lo que permite prescindir del recubrimiento metálico.

2.1.9. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (DRFTIR).

La región infrarroja del espectro incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} o lo que es lo mismo, longitudes de onda entre 0,78 y 1000 μm . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 200 cm^{-1} (longitudes de onda entre 2,5 y 50 μm).

El principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas, por lo que podrá ser identificada.

Basándose en este principio general se han desarrollado diversas técnicas analíticas. La *espectroscopía de reflectancia difusa* es la más apropiada para el trabajo con sólidos finamente divididos, como es el caso de las muestras empleadas en este trabajo. Cuando se irradia un sólido pulverulento, la radiación penetra a través de la superficie de la capa de partículas, excita los modos de vibración de las distintas especies presentes y se dispersa en todas direcciones produciéndose un espectro de reflectancia que dependerá de la composición de la muestra. Esta radiación dispersada es transportada hasta un detector mediante un sistema de espejos.

En este trabajo se ha utilizado un espectrofotómetro FTIR Mattson modelo Infinit MI60 con accesorio de reflectancia difusa modelo COLLECTOR de SpectraTech sobre el que se ha instalado una cámara de ambiente controlado (Spectra Tech, modelo 0030-100). La codificación y decodificación de la señal en este equipo se hace mediante *Transformada de Fourier*. La cámara de ambiente controlado tiene la posibilidad de trabajar en vacío o a presión, de regular el paso de gases reactivos y de controlar la

temperatura a la que se encuentra la muestra en cada momento. Esto ha permitido estudiar “*in situ*” la posible sulfatación del catalizador cuando en la corriente de gases reactiva, además de NO_x y O₂, hay también SO₂.

2.1.10. Espectroscopía de fotones de Rayos X (XPS).

Esta técnica se basa en la emisión de los electrones de las capas más internas de un átomo cuando éste es irradiado con un haz de longitud de onda lo suficientemente pequeña. La capacidad de análisis se basa en que la energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con la energía de ligadura de dicho electrón al átomo del que procede. Esta técnica permite analizar muestras sólidas tanto cualitativa como cuantitativamente, permitiendo discriminar en muchos casos entre los diferentes estados de oxidación de un elemento químico e incluso apreciar diferencias energéticas según el entorno en el que se encuentre el átomo [15].

Desafortunadamente, en el caso del potasio no es posible alcanzar tal precisión por lo que la técnica sólo es aplicable con fines cualitativos y cuantitativos.

En este trabajo se ha utilizado para determinar cómo se distribuye el potasio sobre la matriz carbonosa de las muestras. Hay que tener en cuenta que la radiación utilizada en esta técnica no penetra en el interior de los sólidos, (penetración ~1 nm), por lo que la información que aporta es exclusivamente de su superficie externa. Comparando las cantidades de potasio cuantificadas mediante XPS con las cantidades totales cuantificadas mediante ICP se consigue determinar si el potasio se distribuye homogéneamente en toda la muestra o si se acumula preferentemente en la superficie. También se ha utilizado para determinar el porcentaje de carbono superficial en las muestras.

Los espectros de XPS se han obtenido con un espectrómetro VG-Microtech Multilab, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de

Alicante. Se ha empleado la radiación de Mg K α (1253,6 eV) trabajando con el detector en el modo de energía constante con una energía de paso de 50 eV. El detector cuenta con nueve fotomultiplicadores. La presión en la cámara de análisis se mantuvo en $5 \cdot 10^{-10}$ mBares. Las escalas de energía de enlace (BE) y energía cinética Auger (KE) fueron establecidas tomando como referencia la transición C1s a 284,6 eV. La precisión en la determinación de los valores de BE y KE es de $\pm 0,2$ y $\pm 0,3$, eV respectivamente. Los valores de BE y KE fueron obtenidos utilizando el *Peak-fit Program* incorporado en el programa informático de control del espectrómetro.

2.2. Dispositivos experimentales para estudiar la actividad de las muestras hacia NO_x.

2.2.1. Reactor acoplado a analizadores de gases NDIR-UV (R-AG).

Este dispositivo experimental consta de un reactor tubular de cuarzo colocado en posición vertical dentro del cual se ubica la muestra. Se dispone de dos reactores con diámetros internos de 1 y 2,3 cm respectivamente, utilizándose uno u otro en función de la cantidad de muestra que se desee utilizar en cada tipo de experimento. El reactor se encuentra en el interior de un horno que permite su calentamiento hasta una temperatura máxima de 900°C. El control de esta variable se hace mediante dos termopares que envían lecturas instantáneas de las temperaturas a las que se encuentran la muestra y la pared interna del horno a un PC de registro de datos y al módulo de regulación de temperatura respectivamente.

Un panel de control permite seleccionar la mezcla gaseosa que se introduce al reactor por su extremo superior, empleándose cuatro *reguladores de flujo másico* para fijar los caudales parciales de cada uno de los componentes de la mezcla reactiva. El componente mayoritario de dicha mezcla así como el gas inerte empleado como atmósfera no reactiva es nitrógeno. Los otros tres canales pueden ser utilizados para

introducir uno o más de los siguientes gases: NO, O₂, CO₂ y SO₂. La mezcla de los gases individuales que componen la mezcla reactiva se lleva a cabo muy próxima a la entrada del reactor, por lo que en mezclas con NO y oxígeno se asume que la mayor parte de los óxidos de nitrógeno se encuentran como NO en el momento de la reacción, siendo muy baja la proporción de NO₂. En los experimentos en los que se ha utilizado vapor de agua, la mezcla gaseosa se hace pasar a través de un saturador a 60°C y la conducción hasta el reactor se mantiene calefactada a 80°C. A partir del consumo de agua en el saturador, se ha estimado que la corriente gaseosa contiene un 2% aproximadamente de vapor de agua tras atravesar dicho saturador.

El extremo inferior del reactor está conectado a tres analizadores de gases de la firma comercial Fisher-Rosemount para la determinación de CO y CO₂ (modelo BINOS 100), SO₂ y O₂ (modelo BINOS 1001) y NO y NO₂ (modelo BINOS 1004). El principio de operación de estos analizadores es la absorción selectiva de radiación ultravioleta/visible (SO₂) o infrarroja (NO, NO₂, CO y CO₂). La única excepción es el oxígeno, que es cuantificado mediante una célula química.

En la Figura 3.3a se presenta un esquema del dispositivo experimental y en la Figura 3.3b una fotografía del mismo.

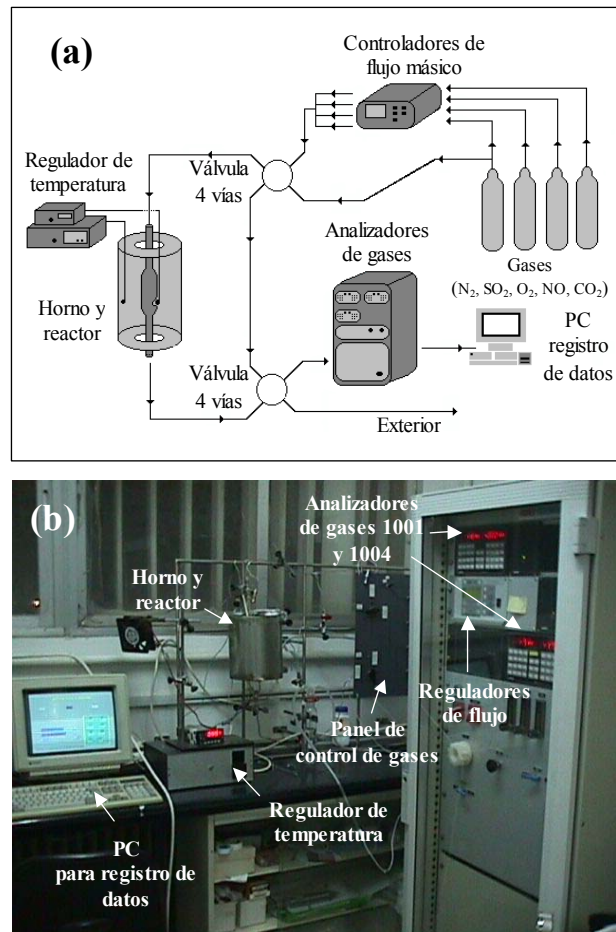


Figura 3.3. Reactor acoplado a analizadores de gases. Esquema (a) y fotografía (b) del dispositivo.

Utilizando este dispositivo experimental se han llevado tres tipos de ensayos para estudiar la actividad de las muestras: *Reacciones a Temperatura Programada (RTP)*, *Reacciones Isotermas de dos horas (RI_{2h})* y *Reacciones Isotermas de larga duración (RI_{ld})*. También se han llevado a cabo ensayos de *Desorción a Temperatura Programada (DTP)* para estudiar la química superficial de las muestras originales o tras reacción.

Reacciones a temperatura programada (RTP).

Este tipo de ensayo consiste en hacer reaccionar la muestra sólida con una corriente gaseosa que se hace circular por el reactor al tiempo que se modifica la temperatura. Generalmente ésta se aumenta progresivamente a una velocidad controlada desde temperatura ambiente hasta alcanzar un máximo deseado, haciendo un seguimiento de la concentración de los gases a la salida del reactor.

Esta técnica permite comparar la actividad de diferentes muestras o estudiar la actividad de una única muestra en diferentes atmósferas reactivas en base a los perfiles de consumo de gases reactivos y de evolución de productos.

También se puede utilizar para estudiar el comportamiento de una única muestra en una determinada atmósfera reactiva en función de la temperatura, sin necesidad de compararla con otras. Esto resulta de gran utilidad para el diseño de futuros experimentos en condiciones isoterma. A partir de las RTP realizadas con materiales carbonosos, sin embargo, no se deben sacar conclusiones sobre cual será el comportamiento de dicho material en condiciones isoterma a una temperatura dada, pues en una RTP el comportamiento a cada temperatura esta condicionado por lo ocurrido a temperaturas inferiores.

Reacciones Isoterma de dos horas de duración (RI_{2h}).

En las reacciones isoterma, la muestra es calentada en atmósfera inerte hasta una temperatura dada. Una vez estabilizada dicha temperatura se permuta el gas inerte por la mezcla reactiva, analizando la evolución de la reacción con el tiempo a partir del consumo de gases reactivos y de la emisión de productos. En este trabajo, este tipo de reacciones isoterma se han prolongado durante dos horas.

En la Figura 3.4 se muestran, a modo de ejemplo, los caudales molares de NO_x , CO y CO_2 monitorizados por los detectores NDIR-UV en una $\text{RI}_{2\text{h}}$ tipo. También se ha representado el nivel de NO_x , denominado *referencia*, durante un ensayo equivalente realizado en ausencia de muestra justo antes de realizar la $\text{RI}_{2\text{h}}$, denominado habitualmente “blanco”.

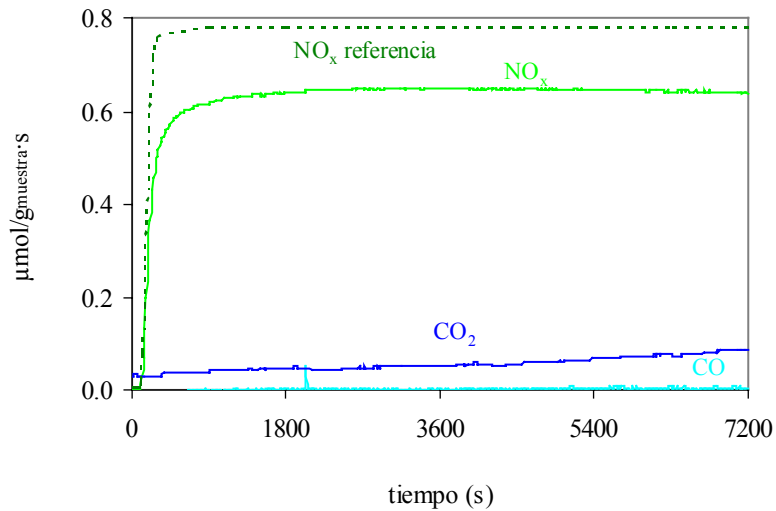


Figura 3.4. Caudales molares de NO_x , CO y CO_2 en una $\text{RI}_{2\text{h}}$ tipo.

Los parámetros obtenidos a partir de las $\text{RI}_{2\text{h}}$ son:

- *NO_x reducido*. Cantidad total de NO_x reducida durante las dos horas de reacción (expresada en $\mu\text{molesNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ o $\text{mg NO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$), cuantificada integrando el área entre el nivel de NO_x introducido en el reactor (referencia) y los perfiles de evolución de NO_x monitorizados durante el experimento.
- *Reducción de NO_x (%)*. Porcentaje de NO_x reducido a las dos horas de reacción respecto al nivel de referencia. Se estima como:

$$\text{Red. NO}_x \text{ 2h (\%)} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{referencia}} - [\text{NO}_x]_{\text{2h}}}{[\text{NO}_x]_{\text{referencia}}} \cdot 100 \quad (1)$$

donde $[\text{NO}_x]_{\text{referencia}}$ hace alusión a la concentración de NO_x introducida en el reactor y $[\text{NO}_x]_{\text{2h}}$ hace alusión a la concentración de NO_x medida por los detectores específicos cumplidas las dos horas de experimento.

- *Quemado (%)*. Cantidad de carbón evolucionada como CO y CO_2 durante los ensayos, expresada en forma porcentual respecto a la masa de muestra originalmente introducida en el reactor. Las cantidad de carbón evolucionada se ha determinado cuantificando las cantidades totales de CO y CO_2 emitidas durante los ensayos.
- *CO/CO₂*. Cociente entre las cantidades totales de CO y CO_2 emitidas durante las $\text{RI}_{2\text{h}}$.
- *Selectividad (S_{2h})*. Este parámetro permite estimar la cantidad de carbón invertida en la reducción de NO_x respecto a la consumida por combustión con oxígeno. Si no hubiese acumulación de oxígeno en las muestras durante la reacción, este parámetro oscilaría entre 0 y 1. El valor 0 indicaría que el consumo ocurre exclusivamente por combustión mientras que un valor de 1 sería indicativo de que todo el carbón de la muestra ha reaccionado con NO_x . Este parámetro, en las $\text{RI}_{2\text{h}}$, se ha estimado como

$$S_{2\text{h}} = \frac{\mu\text{moles NO}_x \text{ reducidos}}{(2 \cdot \mu\text{moles CO}_2 \text{ emitidos} + \mu\text{moles CO emitidos})} \quad (2)$$

Desafortunadamente, este parámetro no puede estimarse a partir de las cantidades de O_2 consumidas durante el experimento, debido a que, en la mayoría de los casos, ésta es muy pequeña respecto al nivel introducido en la corriente gaseosa reactiva (5%) e inferior al límite de detección del analizador específico ($\pm 0,01\%$).

Reacciones Isotermas de larga duración (RI_{ld}).

Se trata de experimentos similares a las RI_{2h}, pero en este caso el tiempo de reacción se prolonga lo suficiente como para que el carbón de las muestras se consuma por completo. Este tiempo varía dependiendo de la muestra y de las condiciones reactivas, aunque en el dispositivo experimental utilizado en este trabajo es habitualmente del orden de uno a varios días. No es habitual encontrar este tipo de experimentos en la bibliografía relacionada con el tema, siendo lo más frecuente que las reacciones isotermas se prolonguen tan sólo unas pocas horas.

La información obtenida en las RI_{ld} es de gran utilidad teniendo en cuenta que, de cara a la utilización de las briquetas o los pellets para purificar corrientes de gases reales, interesa que éstos se consuman por completo. Hay que tener en cuenta que durante el consumo de las muestras se van modificando aspectos tan relevantes para su reactividad como son la química superficial [16], la porosidad del carbón [12], la relación carbón/catalizador [17] y lo que es más importante, la concentración de sitios activos, por lo que las conclusiones obtenidas a partir de las RI_{2h}, aunque sí son orientativas, no son directamente extrapolables a toda la vida de las muestras.

A partir de las RI_{ld} se han cuantificado parámetros equivalentes a los obtenidos en las RI_{2h}, como *NO_x reducido* y *CO/CO₂*. En este caso, lógicamente, para la estimación de estos parámetros se han cuantificado las cantidades totales de NO_x reducidas y de CO y CO₂ emitidas durante todo el tiempo de duración del experimento. El único parámetro que ha sido determinado de forma diferente respecto a las RI_{2h} es la selectividad, en este caso denominada *selectividad media*, cuantificada a partir de las cenizas de la muestra según la expresión:

$$S_{\text{media}} = \frac{(\text{gNO}_x \text{ reducidos} / \text{Peso molecular NO})}{(2 \cdot (1 - \% \text{cenizas} / 100) / \text{Peso atómico C})} \quad (3)$$

debido a limitaciones del dispositivo experimental en la monitorización del CO y CO₂ evolucionado durante tiempos de ensayo tan prolongados.

Desorción a Temperatura Programada (DTP)

Este tipo de ensayo consiste en mantener la muestra en una corriente gaseosa no reactiva al tiempo que se aumenta la temperatura a una velocidad constante. El seguimiento de la concentración de CO y CO₂ en la corriente de gases a la salida del reactor permite obtener información sobre la naturaleza y estabilidad de los grupos oxigenados presentes en materiales carbonosos.

2.2.2. Reactor acoplado a un cromatógrafo de gases y a un analizador de quimiluminiscencia (R-CG/AQ).

Este dispositivo experimental, al igual que el *R-AG*, consta de un reactor de cuarzo en el que se ubica la muestra y que está calefactado por un horno para la regulación de la temperatura. Esta variable es controlada por dos termopares que envían lecturas instantáneas a un PC de registro de datos y a un módulo de regulación. En este caso el reactor está diseñado en forma de “U” y tiene 1 cm de diámetro interno en la zona en la que se coloca la muestra.

Un panel de control permite seleccionar la mezcla gaseosa que se introduce al reactor, empleándose cuatro *reguladores de flujo másico* para fijar los caudales parciales de cada uno de los componentes de la mezcla reactiva. En este dispositivo, a diferencia del *R-AG*, el componente mayoritario de dicha mezcla, así como el gas inerte empleando como atmósfera no reactiva, es helio.

Una importante diferencia entre los dos dispositivos experimentales, R-AG y R-CG/AQ, es el sistema de análisis de gases empleado para monitorizar la composición de la corriente gaseosa durante los ensayos de actividad. En este caso (R-CG/AQ) la cuantificación de las concentraciones de NO y NO₂ es llevada a cabo mediante un detector de quimiluminiscencia (Signal, modelo 4000VM), empleándose un cromatógrafo de gases (HP modelo 6890) para cuantificar CO₂, N₂O, O₂, N₂ y CO. El cromatógrafo está dotado con un sistema de dos columnas (Porapak Q 80/100 para la separación de CO₂ y N₂O y Tamiz molecular 13X para O₂, N₂ y CO) y un detector de conductividad térmica.

La mayor parte de los ensayos de actividad realizados en esta Memoria de Tesis se han llevado a cabo en el dispositivo denominado R-AG. Sin embargo, el dispositivo denominado R-CG/AQ ha sido utilizado ocasionalmente para realizar RI_{2h} con objeto de obtener balances de materia relativos a oxígeno y nitrógeno y para estudiar la posible formación de N₂O como producto de las reacciones NO_x-carbón. También ha sido de utilidad para llevar a cabo reacciones isoterma con tiempos de residencia de los gases en el lecho de muestra superiores a los del dispositivo denominado R-AG.

Un dispositivo experimental de similares características al denominado R-CG/AQ fue empleado en los trabajos anteriores a esta Tesis realizados en este laboratorio dedicados al estudio de la reducción de NO y NO_x con carbón [1-6,14,17-20]. En este dispositivo, al igual que en los empleados habitualmente en estudios relacionados con el tema llevados a cabo en otros laboratorios empleando reactores de lecho fijo [21-24], se utilizan caudales de gases y masas de muestra del orden de 60-100 ml/min y 0,1-0,5 gramos respectivamente. Dichos caudales y masas son incluso menores en estudios realizados mediante técnicas termogravimétricas [25]. Sin embargo, la adquisición y montaje del sistema denominado R-AG ha permitido emplear caudales de gases mucho mayores (~620 ml/min) y unas cantidades de muestra en un intervalo mucho más amplio (~ 0,1 a 12 gramos).

3.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [2] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [3] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **6**, 499 (1997).
- [4] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [5] A. García García. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante (1997).
- [6] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [7] M.H.B. Hayes y W.S. Wilson (Ed.). *Humic Substances in Soils, Peats and Waters. Health and Enviromental Aspects*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge (1997).
- [8] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Compositos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno*. Patente española P9400104 (1994).
- [9] <http://www.terralia.com/revista9/pagina19.htm> (2002).
- [10] L.J. Thoms, C.E. Snape y D. Taylor. *Fuel* **78**, 1691 (1999).
- [11] D.A. Skoog y J.J. Leary. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill (1993).
- [12] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [13] R.C. Bansal, JB. Donnet y F. Stoeckli. *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1988).
- [14] M.J. Illán Gómez. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante (1994).
- [15] <http://www.lasurface.com> (2002).

-
- [16] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [17] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).
- [18] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [19] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **25**, 11 (2000).
- [20] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, C. Salinas Martínez de Lecea y A. Linares Solano. *Fuel* **80**, 2001 (2001).
- [21] T. Suzuki, T. Kyotani y A. Tomita. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2840 (1994).
- [22] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1085 (1984).
- [23] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn y D. Cazorla Amorós. *Carbon* **32**, 1223 (1994).
- [24] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Energy Fuels* **13**, 1145 (1999).
- [25] Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).