
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

GPT
Thermo-Chemical
Processes Group



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

Proyecto fin de carrera

*Formación de hollín en la
pirólisis de diferentes
biocombustibles
oxigenados*

Autor: Pablo Salvo Barco

Directora: Nazly Sánchez Peña

Ponente: Ángela Millera Peralta

JUNIO 2014

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer todo el apoyo recibido por mis amigos, por mi familia y por Pilar, que han sido una constante ayuda y que cuando los he necesitado en los momentos más duros de este trabajo, han sabido aconsejarme y tranquilizarme.

A Olga por estar siempre disponible ante cualquier problema que surgiera con la instalación y a todos los compañeros de laboratorio, especialmente a Fausto. Gracias a su incondicional esfuerzo, se pudieron realizar todos los experimentos de pirólisis que enriquecen este proyecto.

A Nazly, por su paciencia como directora del proyecto y a Ángela, por su sacrificio, paciencia y atención conmigo.

A todos vosotros, que sin vuestra ayuda, no hubiera sido capaz de desarrollar todo este trabajo.

Este proyecto fin de carrera se enmarca dentro del proyecto de investigación: "Oxidación de biocombustibles oxigenados usados como aditivos en combustibles de automoción y su impacto sobre la reducción de emisiones contaminantes" (Ref. CTQ 2012-34423/PPQ), financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO).

Zaragoza, Junio de 2014

Resumen

Con vistas a minimizar el uso de combustibles fósiles, así como disminuir las emisiones de contaminantes que estos generan, hoy en día se plantea como una opción muy interesante el uso de energías alternativas en automoción.

Entre estas alternativas, los biocombustibles se consideran como la alternativa más acorde con el medio ambiente. En los últimos años, se han desarrollado diferentes estudios acerca del uso de compuestos oxigenados como combustibles o como aditivos para los combustibles convencionales. Estos compuestos oxigenados muestran un buen potencial para minimizar las emisiones de hidrocarburos inquemados y la formación de hollín.

El objetivo del presente proyecto es realizar un estudio experimental a presión atmosférica para evaluar la posible formación de hollín a partir de la pirólisis de diferentes aditivos oxigenados. Para ello, se ha utilizado una instalación experimental disponible en el Grupo de Procesos Termoquímicos. Esta instalación consta de un sistema de alimentación de gases, un sistema de reacción, que incluye un reactor de cuarzo calentado por un horno eléctrico que permite alcanzar temperaturas de hasta 1200°C, y un sistema de recogida del hollín formado.

Se ha analizado la influencia de la temperatura y de la concentración del compuesto oxigenado en los experimentos de pirólisis de los compuestos oxigenados elegidos (2,5-dimetilfurano y dimetoximetano) sobre la formación de hollín, además de comparar los resultados obtenidos con ambos compuestos. Adicionalmente, también se ha estudiado la reactividad de los hollines formados con diferentes gases (O_2 y NO) y se han realizado algunas pruebas de caracterización del hollín con vistas a analizar su composición, estructura y morfología.

El intervalo de las condiciones de trabajo comprende desde el límite de temperatura en el que se empieza a formar hollín (en nuestros experimentos a 950°C para el 2,5-DMF y 1000°C para el DMM) hasta los 1200°C que es el límite que permite la instalación experimental utilizada. En cuanto a la concentración de compuesto oxigenado, se ha trabajado con dos concentraciones distintas para el 2,5-DMF (7500 y 15000 ppm) y con tres concentraciones para el DMM (15000, 30000 y 50000 ppm).

En los experimentos de pirólisis se ha podido observar como un aumento de la temperatura y de la concentración de compuesto oxigenado favorecen la formación de hollín. Además, si se comparan los resultados con los dos compuestos oxigenados estudiados, el 2,5-DMF tiende a formar, en las mismas condiciones de operación, más hollín que el DMM.

ÍNDICE

Resumen.....	5
1. Introducción y objetivos.....	9
2. Antecedentes.....	11
2.1 El hollín.....	11
2.1.1 Formación de hollín.....	12
2.1.2 Influencia de distintas variables en la formación de hollín.....	14
2.1.2.1 Influencia del tipo de combustible.....	14
2.1.2.2 Influencia de la temperatura.....	14
2.1.2.3 Influencia de la concentración de combustible.....	15
2.2 Posibles medidas para reducir las emisiones de hollín.....	15
2.2.1 Reformulación de combustibles.....	16
2.2.1.1 2,5-Dimetilfurano.....	17
2.2.1.2 Dimetoximetano.....	18
2.3 Reactividad del hollín con O ₂ y NO.....	19
2.3.1 Interacción con O ₂	19
2.3.2 Interacción con NO.....	20
3. Metodología experimental.....	22
3.1 Descripción de las Instalaciones experimentales	22
3.1.1 Instalación de formación de hollín.....	22
3.1.2 Instalación de reactividad del hollín con NO y O ₂	25
3.2 Procedimiento experimental	26
3.2.1 Experimentos de pirólisis.....	26
3.2.2 Experimentos de reactividad.....	28
3.3 Técnicas de Caracterización.....	29
4. Análisis de resultados.....	32
4.1 Pirólisis de los compuestos oxigenados.....	33

4.1.1	Pirólisis del 2,5-dimetilfurano.....	33
4.1.2	Pirólisis del dimetoximetano.....	38
4.1.3	Comparación de resultados de la pirólisis de 2,5-DMF y DMM...	42
4.2	Técnicas de caracterización.....	43
4.2.1	Análisis elemental.....	44
4.2.2	Análisis de superficie específica con N ₂ (BET).....	44
4.2.3	Técnicas de microscopia electrónica.....	45
	4.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	45
	4.2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	48
4.3	Reactividad del hollín.....	50
4.3.1	Interacción del hollín con O ₂	51
4.3.2	Interacción del hollín con NO.....	55
5.	Conclusiones.....	59
6.	Bibliografía.....	61

Índice de anexos

Anexo A: Revisión Bibliográfica.....	68
A.1 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs).....	68
A.2 2,5-Dimetilfurano.....	70
A.3 Dimetoximetano.....	73
Anexo B: Metodología y procedimiento experimental.	75
B.1 Descripción de las instalaciones experimentales.....	75
B.2 Procedimiento experimental de los experimentos de pirólisis..	91
B.3 Acondicionamiento de las muestras de hollín para el estudio de la reactividad.....	97
Anexo C: Resultados experimentales.....	98
C.1 Cálculo del rendimiento a hollín y a gases.....	98
C.2 Cálculo del rendimiento a PAHs.....	103
C.3 Cálculo de la superficie específica (BET).....	105
Bibliografía de anexos.....	107

1. Introducción y objetivos

Los procesos de combustión debidos a la automoción, son las principales causas de contaminación atmosférica.

Actualmente, la combustión interna en motores origina gases de escape que contienen una variedad de compuestos potencialmente perjudiciales para la salud y el medio ambiente. El hollín, los óxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono, los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los hidrocarburos ligeros, que no llegan a quemarse, son parte de los gases de escape que poseen estos efectos nocivos.

Con vista a reducir estas emisiones de compuestos nocivos, se pueden llevar a cabo varias estrategias. Entre las distintas posibilidades se incluyen el desarrollo de motores diésel de alta eficacia, mejoras del vehículo tales como los sistemas de inyección y mezcla o adaptar el motor para el uso de combustibles oxigenados sintéticos.

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, es la reducción de contaminantes en efluentes gaseosos, principalmente hollín y NO_x , actuando sobre el propio proceso. Esto requiere un conocimiento detallado de su proceso de formación, para lograr estrategias para su minimización.

En este contexto, el presente trabajo se va a centrar en el estudio de la formación de hollín en la pirólisis de dos compuestos oxigenados, considerados actualmente como posibles sustitutos o aditivos de los combustibles convencionales, 2,5-dimetilfurano y dimetoximetano. Posteriormente, con los hollines formados, se realizarán ensayos de reactividad con O_2 y NO y algunas pruebas de caracterización, 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 del proceso de su formación junto con la influencia de las distintas condiciones de operación, seguido de las posibles medidas que se pueden tomar para reducir las emisiones de hollín. En el **capítulo 3**, Metodología Experimental, se explican brevemente las instalaciones y equipos utilizados para la realización de los experimentos, así como el procedimiento experimental y las condiciones experimentales utilizadas en cada experimento y, finalmente, se da una pequeña explicación de las técnicas de caracterización utilizadas. En el **capítulo 4**, Análisis de Resultados, se realiza un análisis de los principales resultados obtenidos en los experimentos de formación de hollín estudiando la influencia de los distintos

parámetros. Seguidamente se presenta un análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de reactividad y en las pruebas de caracterización realizadas. Por último, en el **capítulo 5**, Conclusiones, se resumen y se analizan los principales resultados obtenidos.

2. Antecedentes

2.1 El hollín

El hollín es uno de los principales contaminantes atmosféricos que se genera en los procesos termoquímicos donde se tienen zonas con defecto de oxígeno (Haynes y Wagner, 1981; Frenklach y Wang, 1994). En estas condiciones se favorece la formación de hollín, encontrándose la mayor cantidad en condiciones de pirólisis (descomposición térmica en ausencia total de O_2) del combustible (Bozzano y cols., 2002).

El hollín está compuesto en su mayoría por carbono (>70% en peso), oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre, dependiendo de la procedencia del material carbonoso (Atribak y cols., 2010; Arnal, 2013). En ocasiones, también puede contener trazas de otros compuestos como calcio, hierro, fósforo..., que pueden modificar la reactividad del material carbonoso (Arnal, 2013).

Sobre la morfología y la estructura del hollín, normalmente sus partículas se encuentran en forma de aglomerados, un conjunto de partículas comúnmente de forma esférica, que según su estado de formación serán de un tamaño de 10-50 nm para las partículas de hollín primarias y de 0,1 a 1 μm para las partículas de hollín secundarias (Arnal, 2013). Estas partículas primarias son aquéllas que se generan en el proceso de nucleación, mientras que las partículas secundarias son aquéllas que se forman a partir de la coalescencia de las partículas primarias. Este fenómeno se podrá observar en las imágenes de FESEM que se presentan en el apartado 4.2.3.1. En cuanto a la estructura interna de las partículas de hollín, varios autores (Xi y Zhong, 2006; Atribak y cols., 2010) proponen un modelo de partícula primaria en las que se distinguen: un núcleo interno formado por varias capas de grafeno orientadas aleatoriamente y una capa externa con forma de caparazón, cuyas capas de grafeno están orientadas de manera paralela a la superficie externa de la partícula.

Algunos de los efectos que la materia particulada provoca sobre la salud pueden ser agravamiento de las enfermedades relacionadas con el sistema respiratorio como puede ser el asma, aumento en la frecuencia de cáncer pulmonar, silicosis o asbestosis, etc.^[1], sin tener en cuenta que también es un potenciador del calentamiento global. Por ello, es necesario reducir la emisión de hollín y, por tanto, es necesario estudiar el proceso de su formación.

2.1.1 Formación de hollín

A pesar de las décadas de investigación, aún no se conocen con exactitud los detalles de la formación del hollín, puesto que engloba procesos físicos y químicos bastante complejos.

Muchos autores (Richter y Howard, 2000; Smooke y cols., 2005; Richter y cols., 2005; Celnik, 2007; Wang, 2011) coinciden en que el proceso de formación de hollín se basa en 4 etapas propuestas por Frenklach y Wang (1994), las cuales se enuncian a continuación y se muestran en la Figura 2.1.

1. Formación del primer anillo aromático y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). La formación de este primer anillo aromático (benceno) sucede a través de diferentes rutas. Entre ellas, a través de la adición de un radical vinilo a una molécula de acetileno.
2. Crecimiento de los PAHs a través de la ruta HACA (H Abstraction C_2H_2 Addition).
3. Nucleación de las partículas de hollín mediante el crecimiento de los PAHs para formar estructuras tridimensionales.
4. Crecimiento de las partículas formadas, por coagulación y reacciones de superficie de las estructuras tridimensionales formadas.
5. Aglomeración de las partículas de hollín.

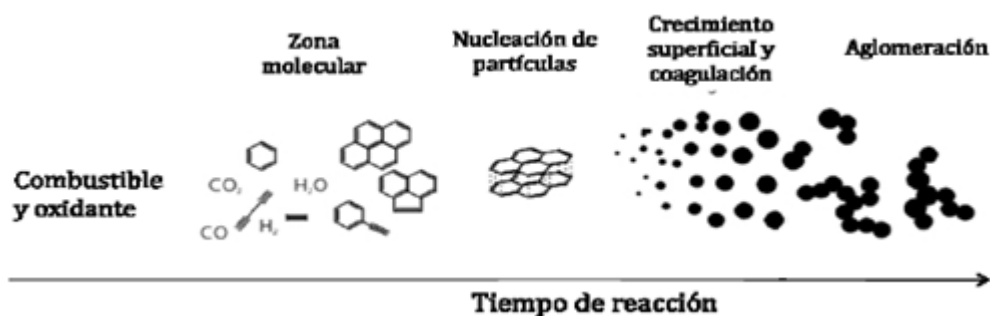


Figura 2.1. Esquema del proceso de formación de hollín en la combustión de hidrocarburos (Bockhorn, 1994).

Una de las etapas, que presenta varias teorías posibles, es la de la formación y crecimiento de los PAHs, donde se forman los precursores de hollín. Algunos investigadores (Frenklach y Wang, 1994; Appel y cols., 2000; Richter y cols., 2005) apoyan la teoría más aceptada de la formación inicial de PAHs a través de la ruta HACA, que postula que el crecimiento de los anillos aromáticos se produce por eliminación de un átomo de hidrógeno y adición de una molécula de acetileno. No obstante, hay otras teorías como la del modelo de los poliínicos (Haynes y Wagner, 1981) o la teoría iónica (Calcote, 1981). A continuación se profundizará sobre la teoría

más aceptada y que se considera que es la que mejor explica la formación de aromáticos y de hollín a partir de estos.

La pirólisis se define como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno y en condiciones de alta temperatura. El combustible, en estas condiciones de pirólisis, se descompone en compuestos de cadenas cortas como son el etileno (C_2H_4) y el acetileno (C_2H_2), considerados importantes precursores de hollín. Estos compuestos y diferentes radicales generados en la pirólisis reaccionan entre si formando moléculas que adoptan estructuras cíclicas en forma de anillos aromáticos (PAHs) (Monin, 2009).

La formación de los anillos aromáticos sucede a través de distintos caminos de reacción, en función de la composición del combustible y de las condiciones de operación del sistema de reacción, lo cual influye en la cantidad y en la morfología del hollín formado (Wang y Frenklach, 1997; Wang, 2011).

Algunos autores (Frenklach y Wang, 1994; Melius y cols., 1996; McEnally y cols., 2006) consideran que la etapa de formación de los primeros anillos aromáticos es de gran importancia, ya que puede ser un factor limitante en la formación y crecimiento de los PAHs y, por tanto, de la formación del hollín.

La etapa del crecimiento de los PAHs, como ya se ha citado antes, se produce mediante el mecanismo HACA, el cual explica que el primer anillo aromático (C_6H_6) es activado mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno, formando un radical que reaccionará con otras moléculas que son precursoras de hollín (C_2H_2 o C_2H_4), generadas también durante la pirólisis. De esta manera, se van adicionando átomos de carbono, permitiendo así el crecimiento de la molécula, tal y como se puede apreciar en la Figura 2.2 (Frenklach y cols., 1985; Miller y Melius, 1992).

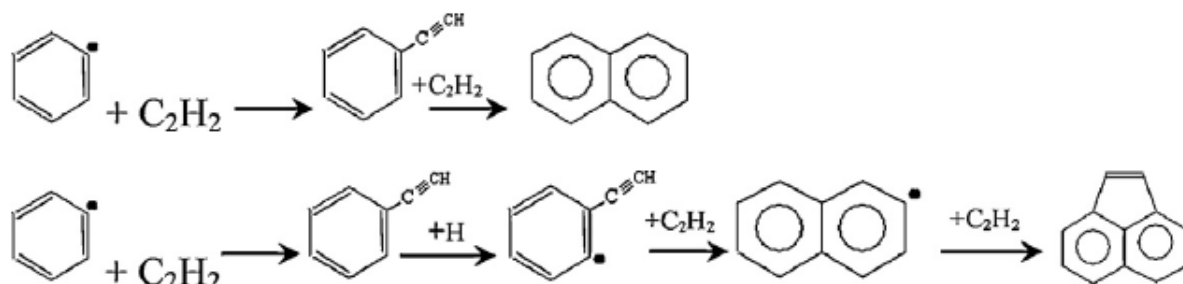


Figura 2.2. Esquema del crecimiento de los PAHs a través de la ruta HACA (Sánchez y cols., 2013).

Las moléculas de PAHs van creciendo, generándose especies aromáticas cada vez más grandes y conforme se van formando cada vez más PAHs, estos se agregan dando lugar a moléculas de mayor tamaño (Calcote, 1981). A este proceso se le llama nucleación.

Tras la nucleación, se puede considerar que las partículas de hollín ya están formadas, y una vez formadas entonces tienden a crecer. Primero por coagulación, que consiste en la colisión de las partículas de hollín dando lugar a otras de mayor tamaño (Frenklach, 2002), y segundo por aglomeración, donde las partículas se unen, pero mantienen sus identidades individuales (Svensson, 2005).

Es probable que no se llegue a conocer el mecanismo completo de la formación de hollín y, por tanto, no se consiga la eliminación de este compuesto en las reacciones de combustión, pero sí que es posible que se pueda llegar a un compromiso entre la eficiencia óptima de un sistema de combustión y la mínima emisión de materia particulada y otros contaminantes producto de la combustión (hidrocarburos quemados, NO_x ,...).

2.1.2 Influencia de distintas variables en la formación de hollín

2.1.2.1 *Influencia del tipo de combustible*

La tendencia a formar hollín varía entre los distintos combustibles debido a que durante su combustión, se generan distintas especies reactantes y radicales que muestran una mayor o menor proclividad para la formación de precursores de hollín (McEnally y cols., 2006; McEnally y Pfefferle, 2011).

Haynes y Wagner (1981), Frenklach y cols. (1985) y Svensson (2005) sugieren que la proporción C/H y C/O del combustible es fundamental para determinar la tendencia a formar hollín de dicho combustible, siendo más propenso a dicha formación, conforme mayor sean estas proporciones. Además, si los combustibles contienen enlaces dobles o triples en su estructura, y si contienen anillos aromáticos, tienen mayor tendencia a formar hollín.

Otras características estructurales que también determinan una mayor formación de hollín son: la longitud de la cadena de carbonos y las ramificaciones (Ladommatos y cols., 1996).

2.1.2.2 *Influencia de la temperatura*

Es el parámetro más influyente en la formación de hollín puesto que las velocidades de reacción implicadas en los procesos de pirólisis dependen de la temperatura (Haynes y Wagner, 1981).

Algunos investigadores consideran que la evolución de la formación de hollín en función de la temperatura presenta un perfil en forma de campana, siendo mayor la

formación a temperaturas entre los 1400 y los 1800°C, dependiendo del combustible (Frenklach y cols., 1985; Wang y Cadman, 1998).

2.1.2.3 Influencia de la concentración de combustible

Los estudios realizados por Mendiara (2006) y Ruiz (2007) mostraron que la concentración de hidrocarburo usado como combustible influye en la cantidad de hollín y de gases ligeros formados. Explican que al aumentar la concentración de combustible en el sistema de reacción, aumenta la cantidad de hollín formado y, por tanto, disminuye el rendimiento a gases.

En el estudio realizado por Tesner y Shurupov (1998), además de observar un incremento del rendimiento a hollín conforme aumenta la concentración inicial de combustible, también se observó como la superficie específica del hollín disminuía al aumentar la concentración inicial. Los autores atribuyen este hecho a que la rápida coalescencia de los precursores de hollín en las etapas iniciales de formación de hollín depende fuertemente de la concentración de combustible.

2.2 Posibles medidas para reducir las emisiones de hollín

Como ya se ha comentado, debido a su carácter nocivo, se considera importante la minimización de la formación de hollín. A este respecto, la legislación es cada vez más restrictiva, pretendiendo alcanzar emisiones muy bajas (“cero”) para el 2030 (Knecht, 2008). Para ello, se pueden adoptar diferentes estrategias que se pueden dividir en tecnologías preventivas y correctivas.

Dentro de las estrategias preventivas están:

- Modificar el diseño interno de la cámara de combustión del motor y/o las condiciones de combustión para prevenir la formación de contaminantes.
- Modificar el sistema de recirculación de gases de escape o EGR para disminuir la concentración de NO_x.
- Reformular los posibles combustibles.

Y entre las estrategias correctivas se encuentran:

- Los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) con amoníaco para la eliminación de NO_x.
- La utilización del filtro de partículas o DPF (Diesel Particulate Filter) para la disminución de emisiones de materia particulada.

Entre todas estas medidas, la utilización de biocombustibles se considera como la alternativa más acorde con el medio ambiente.

2.2.1 Reformulación de combustibles

Consiste en encontrar posibles compuestos que presenten unas propiedades físicas similares a las de los combustibles convencionales (gasolina y gasóleo), variando sólo su composición química, de manera que su descomposición térmica aporte una menor proporción de compuestos precursores de aromáticos y, consecuentemente, se forme menos cantidad de hollín.

La influencia del oxígeno como componente del combustible en la formación de hollín ha sido estudiada con anterioridad. Estos estudios mostraron que si se aumenta la cantidad de oxígeno en la composición del combustible, se reducen las emisiones de materia particulada (Miyamoto y cols., 2000; Demirbas, 2009). Una posible explicación de esta influencia es que la combustión de los compuestos oxigenados genera especies oxigenadas como aldehídos, que no dan lugar a la formación de hollín (McEnally y Pfefferle, 2011).

Entre los distintos grupos funcionales con oxígeno en su estructura, y que pueden ser utilizados como sustitutos o aditivos de combustibles convencionales, destacan los alcoholes, éteres y ésteres. Los alcoholes y los éteres son los grupos funcionales que resultan más atractivos para ser utilizados como sustitutos o como aditivos, debido a sus buenas propiedades físicas y químicas (alta capacidad calorífica, miscibilidad,...) (Svensson, 2005; Demirbas, 2009).

Estos compuestos oxigenados no sólo son atractivos por sus buenas propiedades como combustibles o por su capacidad para disminuir las emisiones de hollín, sino que además son una buena alternativa para disminuir la actual dependencia de los combustibles fósiles. También es importante destacar que algunos de estos compuestos oxigenados presentan la ventaja de ser obtenidos a partir de materias primas renovables (Agarwal, 2007; Nigam y Singh, 2010). Otro factor a considerar es encontrar un compuesto oxigenado que se pueda obtener de manera poco costosa, abaratando el precio del biocombustible para que pudiera competir con el mercado de los combustibles fósiles.

Algunos de los compuestos oxigenados que ya han sido estudiados por el grupo GPT son: etanol y dimetileter (Esarte, 2011), metilformato (Aranda, 2011), dimetoximetano (Monge, 2011), etc.

De los compuestos oxigenados, que en la actualidad están siendo estudiados por el GPT, se seleccionaron el 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) y el dimetoximetano (DMM),

para realizar en el presente trabajo el estudio de su posible contribución a la formación de hollín.

2.2.1.1 2,5-Dimetilfurano

Es un compuesto heterocíclico de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$ (2,5-DMF).

Román-Leshkov y cols. (2007), lograron sintetizar 2,5-DMF a partir de la deshidratación catalítica de la fructosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Lo cual hizo que el compuesto pasara a ser atractivo como biocombustible, abaratando mucho su método de síntesis, que antes se realizaba a partir de la deshidratación de la 2,5-hexanodiona en medio ácido^[2] como se puede apreciar en la Figura 2.3:

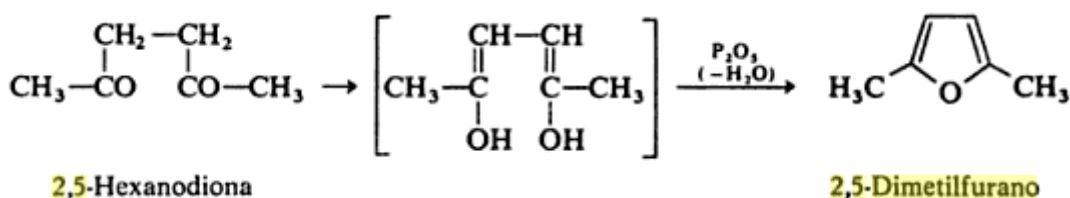
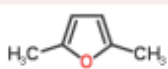


Figura 2.3. Síntesis de 2,5-DMF a partir de la 2,5-hexanodiona en medio ácido^[2].

Debido a este hallazgo y a sus buenas propiedades físicas (Tabla 2.1), se considera al 2,5-DMF un compuesto interesante para ser usado como biocombustible o como aditivo a la gasolina o al gasóleo.

Tabla 2.1. Principales propiedades físicas del 2,5-DMF (Tian y cols., 2011).

Fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	Densidad del líquido	$895,4 \text{ kg/m}^3$ (20 °C)
Estructura molecular		Densidad de vapor (aire=1)	3,31
Masa molecular	96,1289 g/mol	Viscosidad (1 atm, 20 °C)	0,65 cP
Solubilidad en agua	Insoluble < 1mg/ml (22,8 °C)	Número de octano	101,3 *
Punto de ebullición (1 atm)	93,0 °C	Calor de vaporización	332 kJ/kg
Entalpía de vaporización (20 °C)	31,91 kJ/mol	Poder calorífico inferior	33,7 MJ/kg
Entalpía de formación	-97,9 kJ/mol (25 °C)	Radio H/C	1,333*
Presión de vapor	7,2 kPa (22 °C)	Radio O/C	0,167*

Daniel y cols. (2011) estudiaron las emisiones que generaba el 2,5-DMF en motores y la compararon con las emisiones producidas cuando se utilizaba gasolina y etanol. Con

el 2,5-DMF observaron que las emisiones de CO y de hidrocarburos inquemados eran más bajas que con gasolina y etanol, pero sin embargo se generaban entre un 13-16% más de emisiones de NO_x.

2.2.1.2 Dimetoximetano

Es un compuesto con fórmula molecular CH₃OCH₂OCH₃ (DMM). Este compuesto también presenta unas propiedades idóneas como aditivo a los combustibles de motores diésel (Ren y cols., 2006). Entre las principales características que presenta para ser buen aditivo son:

- Alta fracción de O₂ en su composición.
- Alto número de cetano, lo que le proporciona una alta volatilidad y, por tanto, se mejora la combustión produciendo así menos emisiones contaminantes.
- Buena solubilidad con el diésel.
- Baja tensión superficial y viscosidad dinámica.

Las principales propiedades físicas del DMM se recopilan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Principales propiedades físicas del DMM (Ren y cols., 2006).

Propiedad	Dimetoximetano	Gasóleo
Fórmula química	C ₃ H ₈ O ₂	C _{10.8} H _{18.7}
Peso molecular	76,1	148,3
Densidad (g/cm ³)	0,865	0,86
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	22,4	42,5
Calor de vaporización (kJ/kg)	318,6	260
Temperatura de autoignición (°C)	237	200-220
Punto de ebullición (°C)	43	180
Viscosidad (mm ² /s)	0,34	
Número de cetano	30	45
C(% peso)	47,4	86
H(% peso)	10,5	14
O(% peso)	42,1	0

Ren y cols. (2006) realizaron estudios sobre el comportamiento de mezclas gasóleo-DMM en la combustión de un motor. Observaron que al añadir DMM disminuían las emisiones de materia particulada, sin aumentar por ello las de NO_x. En otro estudio similar, Huang y cols. (2006) llegaron a la misma conclusión, pero además observaron que se pueden conseguir reducciones en las emisiones de NO_x al trabajar con mezclas en DMM y empleando la técnica de recirculación de gases, sin aumentar por ello las emisiones de materia particulada.

Más información acerca de las características y de estudios realizados tanto para la combustión de 2,5-DMF como para del DMM, se puede encontrar en los Anexos A.2 y A.3.

2.3 Reactividad del hollín con O₂ y NO

Además de la reformulación del combustible, el estudio de la interacción de hollín con distintos compuestos gaseosos es otra medida interesante para intentar reducir la emisión de este contaminante.

En este proyecto, se van a realizar ensayos de oxidación de hollín (interacción de este con una corriente de O₂) que están enfocadas a disminuir las emisiones de materia particulada y pruebas de interacción de hollín con NO, con el fin de reducir de forma conjunta las emisiones de hollín y NO.

Según la estructura molecular del compuesto oxigenado, las propiedades físicas del hollín formado serán distintas y por ello, reaccionará de distinta manera con los diferentes gases (Al-Qurashi y Boehman, 2008).

Algunos estudios han demostrado que si aumenta la formación de hollín, se reducen las emisiones de NO debido a la combinación de dos efectos (Dagaut y cols., 1999; Miller y Klippenstein, 2003):

- Efecto térmico: La formación de hollín produce un aumento de la transferencia de calor por radiación, disminuyendo la temperatura, siendo menos favorable la formación de NO.
- Efecto químico: Debido a la competencia entre las reacciones involucradas que conllevan a la formación de hollín y la formación de NO. La formación de hollín consume acetileno, que es uno de sus principales precursores, lo que hace disminuir la concentración del radical CH y, por tanto, a su vez, hace disminuir la tasa de reacción de formación de HCN y, por tanto, de NO. A continuación se muestran las principales reacciones que se dan para la formación de NO^[3]:



De la última reacción (2.2) hay que destacar que no todo el N[·] inestable reacciona con O₂ para formar NO, sino que parte se recombina para volver a formar N₂.

2.3.1 Interacción con O₂

El proceso de oxidación es una de las alternativas planteadas para la reducción de las emisiones de materia particulada (hollín).

Este proceso ha sido estudiado por muchos autores (Cavaliere y cols., 1995; Aarna y Suuberg, 1999; Stanmore y cols., 2001; Xi y Zhong, 2006), aunque todavía no se conoce con totalidad el mecanismo de reacción, debido a que se han de considerar numerosos factores como el tamaño de partícula de hollín, su morfología, composición elemental, temperatura, presión, etc.

La interacción entre el sólido carbonoso y el oxígeno engloba los siguientes procesos de adsorción y desorción:

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.

Walker y cols. (1991) sugieren que cuando el carbono interacciona con oxígeno, se dan de forma simplificada las siguientes reacciones:



Cabe destacar, que tanto el CO como el CO₂ son los productos principales de la reacción de oxidación y que, además, la proporción CO/CO₂ depende tanto del tipo de sólido carbonoso como de la temperatura.

La cinética de la reacción de oxidación se ve influenciada por distintas variables como pueden ser la temperatura, la concentración de oxígeno a la entrada y las propiedades físico-químicas del sólido (Stanmore y cols., 2001).

2.3.2 Interacción con NO

La interacción entre el hollín y el NO suscita un interés especial debido a la capacidad del hollín para reducir las emisiones de NO_x a la atmósfera generándose N₂, además de que de esta manera también se reducen las de hollín. Por ello, esta

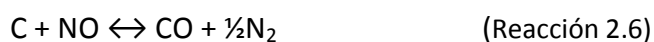
interacción ha sido estudiada por numerosos autores (Furusawa y cols., 1980; Molina y cols., 2000; Stanmore y cols., 2008; Arnal, 2013).

En cuanto a la cinética de la reacción, al igual que en la interacción del hollín con O₂, la velocidad de reacción depende de la nanoestructura y porosidad del sólido carbonoso y de las condiciones de operación (Li y cols., 2007). Algunos autores han podido observar que pequeñas cantidades de impurezas en el sólido pueden actuar como catalizadores de la reacción (Reichert y cols., 2008; Wang y cols., 2010).

Dado que el proceso de interacción C-NO es complejo, el mecanismo de reacción sigue sin conocerse completamente, aunque existen dos aspectos generalmente aceptados (Li y cols., 1998):

- El primer paso del proceso consiste en la quimisorción disociativa de NO sobre la superficie carbonosa.
- Los complejos superficiales oxigenados, C(O), son intermediarios importantes en el proceso de reducción de NO.

El proceso global de interacción de hollín con NO puede describirse según las siguientes reacciones globales (Reacciones 2.6-2.8) propuestas por Li y cols. (1998):



A bajas temperaturas (hasta los 300°C), los únicos productos que se forman de la interacción de hollín con NO son N₂ y N₂O, quedando el O₂ retenido en la superficie del hollín en forma de óxidos. Conforme aumenta la temperatura, la velocidad de reacción de NO con el hollín también aumenta y comienza a liberarse CO₂. Cuando se sobrepasan los 727°C, la cinética de reacción cambia, produciéndose mayoritariamente CO (aunque se sigue produciendo CO₂) (Teng y cols., 1992).

El CO, además de ser producto en la Reacción 2.6, puede actuar como agente reductor de las emisiones de NO en presencia de carbono que actuaría como catalizador (Reacción 2.8).

3. Metodología experimental

En este capítulo se describen brevemente las instalaciones experimentales utilizadas para llevar a cabo tanto el proceso de pirólisis de los compuestos oxigenados como el estudio de reactividad de los hollines generados en la pirólisis. Asimismo, se detalla la metodología de trabajo seguida y las condiciones experimentales para la realización de los experimentos. Una descripción más detallada se muestra en el Anexo B.

También se van a describir las técnicas empleadas para la caracterización de los hollines generados. Asimismo, se indicará dónde se han realizado las diferentes técnicas.

3.1 Descripción de las instalaciones experimentales

Para poder llevar a cabo los experimentos que se han realizado en este proyecto, se utilizaron 2 instalaciones distintas. La instalación de formación de hollín y la instalación para el estudio de la reactividad del hollín. Ambas instalaciones están localizadas en el Laboratorio de Reacciones en Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

3.1.1 Instalación de formación de hollín

Los experimentos de formación de hollín a partir de la pirólisis de los distintos compuestos oxigenados (2,5-DMF y DMM) se llevaron a cabo en la instalación experimental mostrada en la Figura 3.1. Esta instalación se divide en 3 partes diferenciadas:

- Sistema de alimentación de gases (a).
- Sistema de reacción (b) y de recogida del hollín (c).
- Sistema de detección y análisis de gases (d).

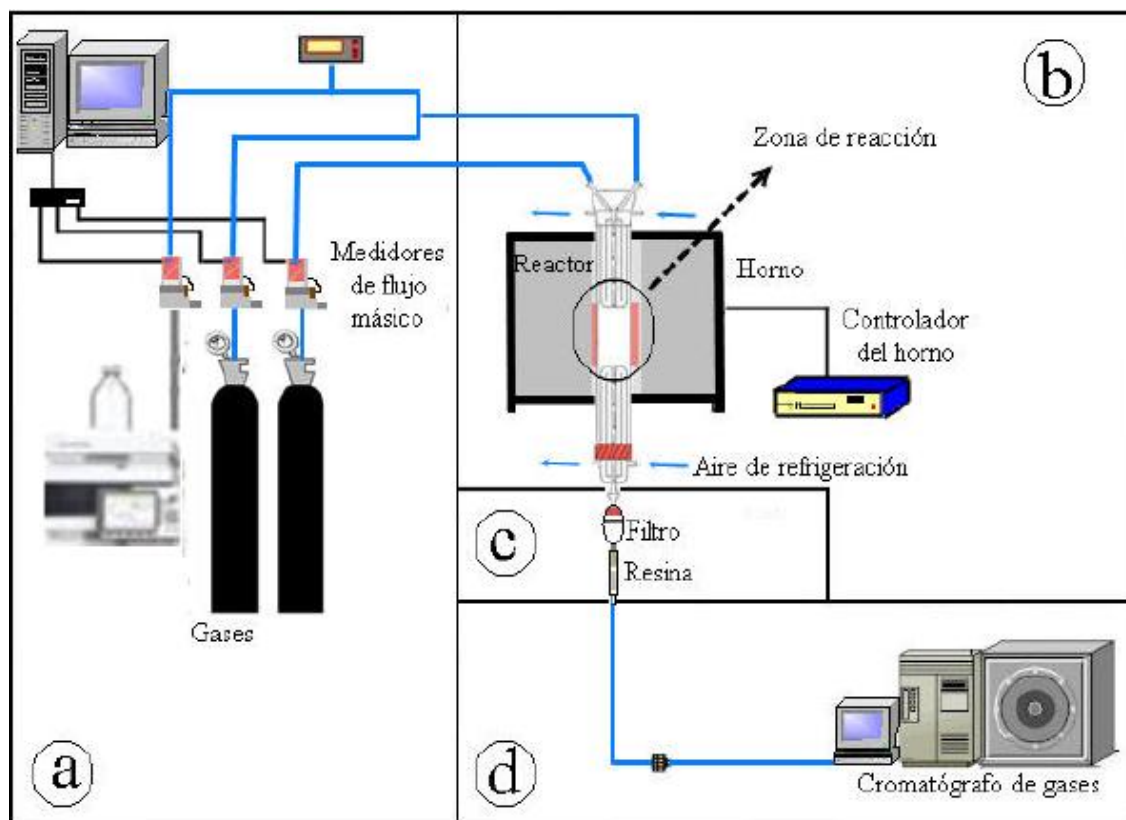


Figura 3.1. Esquema de la instalación para los experimentos de pirólisis.

El **sistema de alimentación de gases** está compuesto por los equipos que van a cuantificar, controlar y medir los caudales de los gases que se quieren introducir al sistema de reacción. Para los experimentos de pirólisis, se van a emplear unas corrientes de 2,5-DMF o de DMM que inicialmente se encuentran en fase líquida y que tendrán que inyectarse al reactor a través de una bomba HPLC isocrática. Dicha corriente será arrastrada por una corriente gaseosa de N_2 y será volatilizada al hacer pasar esta mezcla (compuesto oxigenado – N_2) por una línea calorifugada. El caudal que se ha de introducir en el sistema de reacción es 1000 mlN/min, por lo que esta corriente que se introduce a partir de la línea calorifugada tendrá que ir acompañada de una segunda corriente de N_2 que proporcione el caudal total de gas a alimentar. Para hallar el caudal que se ha de inyectar de líquido de manera que se obtenga en el sistema de reacción la concentración inicial deseada de compuesto oxigenado, se realizan una serie de cálculos que se muestran en el Anexo B.1.1.

El **sistema de reacción y de recogida del hollín**, consta de un horno eléctrico, con su correspondiente controlador de temperatura y de un reactor de flujo de cuarzo. El reactor consta de tres partes: la cabeza y el cuerpo que van unidos mediante una soldadura de cuarzo y una sonda móvil de salida (Figura 3.2), que determinará la longitud de la zona de reacción y, por tanto, el tiempo de residencia de los gases en

esta zona. El cálculo del tiempo de residencia del gas en la zona de reacción se muestra en el Anexo B.1.1. A continuación de la sonda, se coloca un portafiltros que contiene un filtro de microfibras de vidrio que servirá para recoger el hollín formado. Este filtro posee un diámetro de poro de $0,8\ \mu\text{m}$.

La cantidad de hollín retenido se calcula por la diferencia entre la masa del filtro antes y después de cada experimento.

El grupo GPT está realizando diferentes sobre la formación de PAHs y su relación con la formación de hollín en procesos de pirólisis. Los resultados obtenidos sobre los PAHs generados en la pirólisis de C_2H_2 y C_2H_4 , importantes precursores en la formación de hollín, se recogen en el estudio realizado por Sánchez (2014).

Continuando con esta línea de trabajo, y dado el creciente interés que suscitan los PAHs, en algunos experimentos se ha incorporado al sistema una resina tras el portafiltros para poder recoger los PAHs generados en estos experimentos y así cuantificarlos.

Aunque el presente trabajo no se centre en el estudio de los PAHs generados durante la pirólisis de 2,5-DMF y DMM, se ha considerado interesante indicar los PAHs analizados (Anexo A.1) y, a modo de ejemplo, algunos de los resultados obtenidos (Anexo C.2).

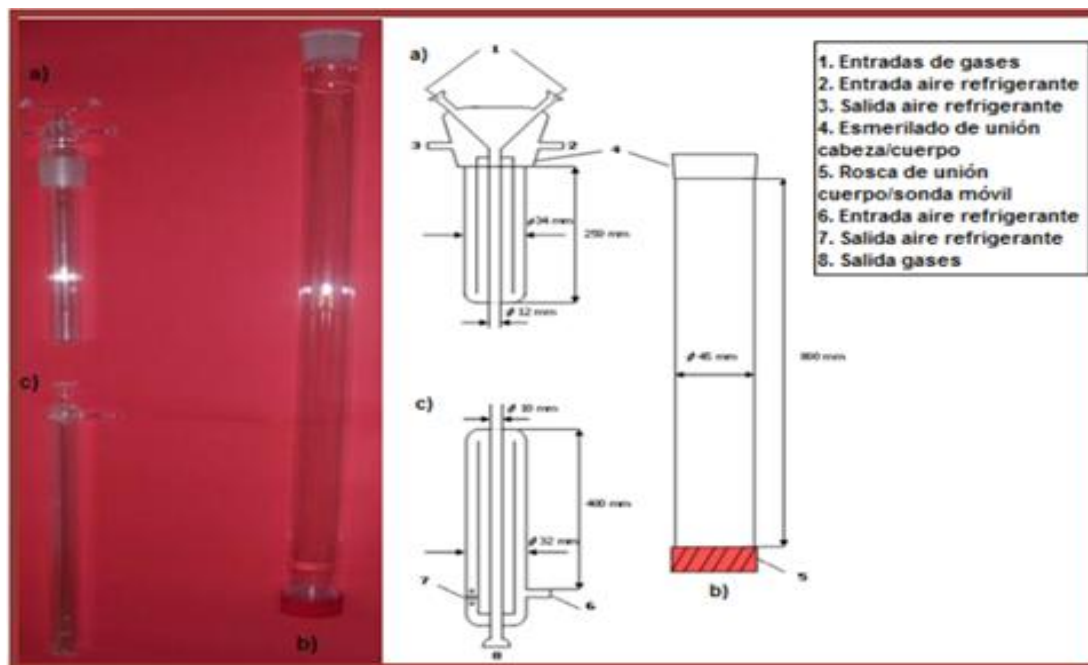


Figura 3.2. Esquema del reactor de la instalación de formación de hollín. a) cabeza, b) cuerpo, c) sonda.

El **sistema de detección y análisis de gases**, está compuesto por un cromatógrafo de gases al que llegan los gases de salida del reactor para así poder cuantificarlos. Los gases analizados dependen del compuesto oxigenado con el que se vaya a realizar el compuesto, aunque los principales gases de salida que se analizan para ambos compuestos son: CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , CO , CO_2 , H_2 y C_6H_6 .

3.1.2 Instalación de reactividad del hollín con NO y O_2

El estudio de la reactividad de los hollines formados en los experimentos de pirólisis con O_2 y NO se ha llevado a cabo en la instalación que se muestra en la Figura 3.3.

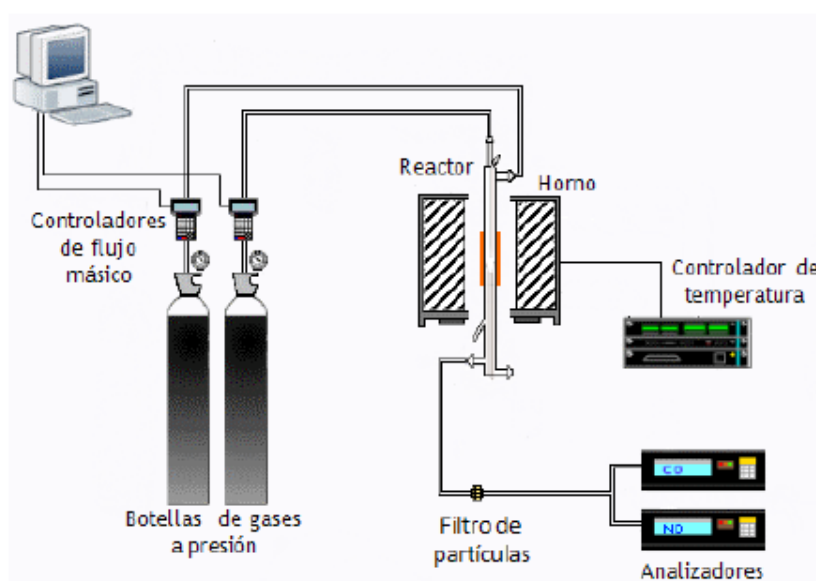


Figura 3.3. Esquema de la instalación para los experimentos de reactividad.

De la misma manera que la instalación de formación de hollín, también está compuesta por los mismos tres sistemas. Un sistema de alimentación de gases, un sistema de reacción y un sistema de detección y análisis de gases.

El **sistema de alimentación de gases** incluye los elementos, equipos y accesorios que permiten preparar y controlar el flujo de gases utilizado en cada experimento. Los gases que se quieren introducir al sistema para que interaccionen con el hollín están en botellas de gas, por lo que para la alimentación sólo se necesita conectar estas botellas a los controladores de flujo másicos y estos a su vez al panel de válvulas. Del panel de válvulas salen los conductos que se conectan a la entrada del reactor.

Al igual que en los experimentos de pirólisis, se tienen que ajustar los caudales de las corrientes de O_2 o NO con los de N_2 para obtener la concentración inicial que se desea de estos compuestos y a su vez introducir un caudal total de 1000 mlN/min.

El **sistema de reacción** de esta instalación está compuesto por un reactor, un horno y su sistema de control de temperatura. El reactor para esta instalación es distinto del anterior. Este consta de dos partes, cabeza y cuerpo, unidas entre sí por un esmerilado. En el cuerpo del reactor hay un estrechamiento en el cual se deposita lana de cuarzo para formar el lecho en el que se deposita la muestra de hollín.

Además, en la esquina del cuerpo del reactor donde se introduce la refrigeración y se tiene el conducto por donde salen los gases de salida, hay un hueco por el cual se introduce un termopar para medir y controlar la temperatura de la zona de reacción.

El **sistema de detección y análisis de gases** consiste en un analizador de CO/CO₂ para los experimentos de interacción de hollín con O₂, así como de un analizador de NO que se utiliza en los experimentos de interacción de hollín con NO.

Estos equipos permiten determinar de forma continua la concentración de CO y de CO₂ del gas de salida del reactor y adicionalmente la concentración de NO. Los gases introducidos en la celda de análisis son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de su concentración en CO y CO₂. La energía resultante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer la concentración en ppm en la pantalla del equipo.

Para los experimentos de reactividad, es necesaria la toma de datos de manera continua y automática por lo que, a través de un software proporcionado por ABB (Advanced Optima), se recogen los datos cada 5-20 segundos, según la duración de los experimentos.

3.2 Procedimiento experimental

En este apartado se va a describir brevemente la metodología experimental que se ha llevado a cabo en los distintos experimentos realizados, exponiendo las condiciones utilizadas en cada uno de ellos. En el Anexo B.2 se muestra una explicación más detallada del procedimiento que se sigue para los experimentos de pirólisis.

3.2.1 Experimentos de pirólisis

El primer paso es realizar tanto el montaje de la instalación como la calibración del cromatógrafo de gases (hacer blancos con N₂). Posteriormente, se introducen las corrientes de los gases reactantes y de dilución (N₂), con el caudal adecuado para lograr la concentración final (Tabla 3.1) requerida en el experimento, aportando además un caudal total de 1000 mlN/min. Se comprueba que no existan fugas.

Esa corriente de gas, a una temperatura lo suficientemente baja como para que no reaccione, se analiza a la salida del reactor en el cromatógrafo de gases para verificar que la concentración de entrada del compuesto oxigenado sea efectivamente la requerida.

Una vez realizada esta comprobación inicial, se procede con el experimento. Se enciende el horno y se introduce la consigna de temperatura deseada. Alcanzada esa temperatura, se empieza a inyectar el reactante de nuevo y a contar el tiempo de experimentación. A lo largo del experimento se realizan varios análisis de los gases de salida en el cromatógrafo de gases, que se guardarán para a posteriori realizar la cuantificación de la concentración de estos gases y así poder obtener los valores de rendimiento a gases (Anexo C.1).

La duración del experimento es de 3 horas, que es el tiempo establecido en anteriores estudios de pirólisis realizados por el GPT, para así poder realizar la comparación de resultados entre estos experimentos y los realizados con anterioridad. Pasado ese tiempo, el siguiente paso consiste en la recogida del hollín generado. Se recogerá el hollín ubicado tanto en el filtro como en las paredes del reactor y la punta de la sonda. Este hollín se cuantifica en una balanza de precisión por diferencia entre el peso del filtro antes y después del experimento.

Hay que tener cuidado con no mezclar el hollín con el carbón pirolítico formado inevitablemente por reacciones paralelas a las de formación de hollín (Oberlin, 2002), para no obtener valores erróneos en la pesada.

Finalizada la recogida de las muestras, se procede a limpiar el reactor de la manera explicada en el Anexo B.2.

Las condiciones de los experimentos, que se han llevado a cabo para el análisis de la influencia de las distintas variables en la pirólisis de los compuestos oxigenados considerados (2,5-DMF y DMM), se recogen en la Tabla 3.1.

Además, se consideró interesante analizar la reactividad y realizar la caracterización de algunos hollines obtenidos en los experimentos de pirólisis. Por ello, primero se llevó a cabo el acondicionamiento de las muestras de hollín (según se indica en el Anexo B.3) y después se guardaron distintas cantidades de hollín para las pruebas de caracterización (por un lado, para la determinación de la superficie específica con el método BET y el análisis elemental y, por otro, para la realización de los análisis de FESEM y TEM) y para las pruebas de reactividad con O_2 y NO.

Tabla 3.1. Condiciones de los experimentos de pirólisis realizados.

Experimentos	[2,5-DMF] (ppm)	[DMM] (ppm)	Temperatura (°C)
1 FH	15000	0	1200
2 FH			1100
3 FH			1000
4 FH			950
5 FH			900
6 FH			800
7 FH	7500	0	1200
8 FH			1100
9 FH			1000
10 FH	0	15000	1200
11 FH		30000	1200
12 FH		50000	1100
13 FH			1200
14 FH			1100

3.2.2 Experimentos de reactividad

El primer paso, como se ha mencionado anteriormente, es acondicionar el hollín formado en los experimentos de pirólisis antes de realizar las pruebas de reactividad y caracterización. El proceso consiste en un tratamiento de purificación (*Annealing*) con el objetivo de producir la desorción de distintos compuestos que pueden estar adsorbidos en la superficie del hollín y que pueden alterar los resultados obtenidos en las pruebas de reactividad y caracterización. Esta purificación se basa en calentar la muestra de hollín a la temperatura a la que se ha llevado a cabo el experimento de pirólisis que ha formado ese hollín durante una hora con una corriente de N₂. En el Anexo B.3 se describe como se lleva a cabo este proceso.

En la Tabla 3.2, se muestran los hollines seleccionados (véase Tabla 3.1) para el estudio de su reactividad con O₂ y NO, además de las condiciones empleadas en los experimentos de reactividad.

Tabla 3.2. Condiciones de los experimentos de reactividad.

Experimentos	[O ₂] (ppm)	[NO] (ppm)	Temperatura (°C)
1 RH / 1 FH	500	2000	1000
2 RH / 2 FH	500	2000	1000
3 RH / 7 FH	500	2000	1000
4 RH / 13 FH	500	2000	1000

El procedimiento que se sigue para los experimentos de reactividad comienza depositando 150 mg de lana de cuarzo en el estrechamiento existente en el cuerpo del reactor y que se empleará como soporte de los sólidos introducidos. Sobre la lana de cuarzo se deposita una mezcla de 10 mg de hollín con 300 mg de arena de sílice. La

mezcla hollín/arena, en proporción 1/30 en masa, facilita la introducción del hollín en el cuerpo del reactor, evitando tanto posibles aglomeraciones como pérdidas de hollín por deposición en las paredes del embudo y/o reactor, aunque éstas son a veces inevitables.

A continuación se monta el reactor en el horno con las conexiones de alimentación de gases, salida de gases y refrigeración y, además, se introduce el termopar de control de la temperatura.

Posteriormente, se fija el caudal total de gases que atraviesa el lecho de hollín/arena, pasando primero sólo N_2 , mientras se calienta el reactor a la temperatura de trabajo. El caudal total que se utiliza en todo momento es de 1000 mL/min. Simultáneamente, se calibran los analizadores de CO/CO_2 y de NO .

Una vez está a punto el sistema de reactividad, se comienza a introducir la corriente del gas reactante (O_2 o NO) y se empiezan a tomar los valores de concentración, que los analizadores en continuo transmiten a los softwares instalados en los ordenadores. Cuando los valores de concentración se han estabilizado, se puede considerar que la reacción ha concluido.

3.3 Técnicas de caracterización

Para tratar de conseguir la eliminación del hollín, es interesante conocer su comportamiento ante cualquier gas presente en la cámara de combustión. Este comportamiento está fuertemente relacionado con la composición elemental, configuración estructural y características morfológicas del hollín. Por lo tanto, su caracterización es de gran interés, ya que cuanto más reactivo sea el hollín, la velocidad de su consumo será mayor y, por lo tanto, se emitirá una menor cantidad de partículas al medio ambiente.

Para analizar las muestras de hollín seleccionadas de los experimentos de pirólisis, se han empleado distintas técnicas de caracterización. Algunas de ellas se han realizado en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza y otras utilizando los equipos del propio Grupo de Procesos Termoquímicos.

- Análisis elemental

Es una técnica que proporciona el contenido total de C, H, N y S mediante la completa e instantánea oxidación de la muestra con oxígeno puro a una temperatura aproximada de $1000^{\circ}C$ ^[4]. Los productos de la combustión se separan y detectan por

un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona la cantidad de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Respecto a la cantidad de oxígeno presente en el material carbonoso, una mayor reactividad del mismo se suele atribuir a una mayor cantidad de oxígeno en su composición (Atribak y cols., 2010).

- Análisis de superficie específica con N₂ (BET)

La determinación de la superficie específica en sólidos se realiza generalmente mediante la adsorción de N₂, con el clásico método BET (Brunnauer, Emmett y Teller). 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 ^[5].

Este método, aunque está ampliamente difundido, tiene limitaciones de exactitud en sólidos con valores de superficie específica inferiores a 10 m²/g.

Para llevar a cabo estas mediciones, se ha utilizado el equipo BET localizado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

- Microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (FE-SEM)

El FESEM es una nueva técnica que mejora las prestaciones del SEM. Para describir su funcionamiento, primero se va a explicar en que consiste el SEM.

El SEM es un método óptico que permite visualizar la estructura porosa y la textura de sólidos carbonosos. Esta técnica consiste esencialmente en hacer incidir un haz de electrones en vez de un haz de luz para formar una imagen. Es necesario por tanto acelerar los electrones en un campo eléctrico mediante una diferencia de potencial, de forma que adquieren energía cinética que se deposita sobre la muestra por acción del bombardeo de los electrones y su disipación produce una variedad de señales. Dichas señales son captadas con detectores que proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra ^[6].

Los equipos de FESEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial,

minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles ^[8].

El equipo empleado se encuentra en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

- **Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM)**

Es una técnica que se emplea para la nano-caracterización estructural y analítica de materiales, pues dispone de un cañón de electrones de emisión de campo (FEG) que permite obtener haces muy intensos y de tamaño sub-nanométrico ^[7].

Se puede obtener información sobre la naturaleza de una muestra, incluyendo morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.

El equipo empleado se encuentra en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

4. Análisis de resultados

En este capítulo se van a analizar los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de los compuestos oxigenados considerados (2,5-DMF y DMM). Además, se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio de la interacción de los hollines seleccionados con O₂ y NO para analizar su reactividad, así como también los datos obtenidos de la caracterización realizada para estos hollines.

4.1 Pirólisis de los compuestos oxigenados

Como ya se ha comentado previamente, uno de los objetivos del presente estudio es analizar la influencia de diferentes condiciones de operación sobre los productos obtenidos en la pirólisis de los distintos compuestos oxigenados con los que se va a trabajar. Por ello, se ha analizado:

- **La influencia de la temperatura.** Se han realizado experimentos en el intervalo de temperaturas desde los 800°C hasta los 1200°C, aunque como se pudo observar en los experimentos, el límite inferior de temperatura para la formación de hollín se encontró a partir de los 950°C para el caso del 2,5-DMF y de 1000°C para el DMM.
- **La influencia de la concentración inicial de compuesto oxigenado.** Dependiendo del compuesto oxigenado, se trabajó con unas concentraciones u otras. Para el 2,5-DMF, se realizaron experimentos a 15000 ppm y a 7500 ppm. Con el DMM, se realizaron experimentos a 15000, 30000 y 50000 ppm.

En primer lugar, se mostrarán los resultados de rendimiento a hollín y rendimiento a gases y, posteriormente, los resultados obtenidos en cada experimento de la concentración de los principales gases de salida (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, CO, CO₂, H₂ y C₆H₆).

El rendimiento a hollín se define como el porcentaje de la cantidad de carbono que pasa a formar hollín (C_{hollín}) respecto del carbono presente en los gases de entrada al reactor (C_{entrada}):

$$Y_{\text{hollín}} = C_{\text{hollín}} / C_{\text{entrada}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

El rendimiento a gases se define como el porcentaje de la cantidad de carbono presente en los gases de salida (C_{gases_salida}) respecto del carbono presente en los gases de entrada.

$$Y_{\text{gases}} = C_{\text{gases_salida}} / C_{\text{entrada}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

El cálculo de estos rendimientos se detallará en el Anexo C.1.

En algunos de los experimentos realizados, se ha colocado tras el portafiltros una resina XAD-2 que permite la retención de los PAHs generados durante la pirólisis del compuesto oxigenado considerado, para poder analizarlos posteriormente según la metodología desarrollada por Sánchez (2014).

Aunque este trabajo no se centra en el estudio de los PAHs, a modo de ejemplo, en el Anexo C.2, se muestran algunos de los resultados obtenidos.

4.1.1 Pirólisis del 2,5-dimetilfurano

Las condiciones de los experimentos de pirólisis de 2,5-DMF se han mostrado en la Tabla 3.1.

Los resultados obtenidos de rendimiento a hollín y a gases en la pirólisis de 2,5-DMF se muestran en función de la temperatura en las Figuras 4.1 y 4.2, respectivamente. Para observar también la influencia de la concentración inicial de 2,5-DMF, se han representado los resultados obtenidos para las dos concentraciones estudiadas de 2,5-DMF (7500 y 15000 ppm).

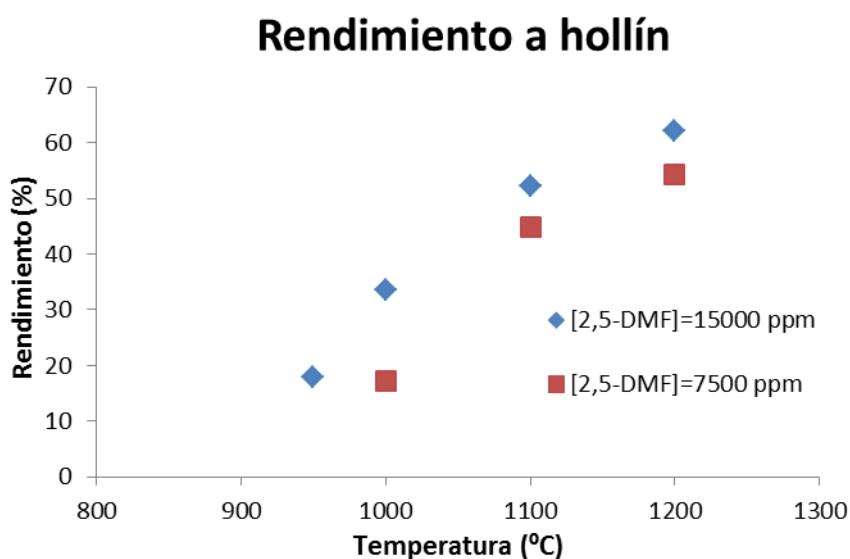


Figura 4.1. Rendimiento a hollín en los experimentos de pirólisis de 2,5-DMF realizados a diferentes temperaturas, para las concentraciones de 2,5-DMF estudiadas.

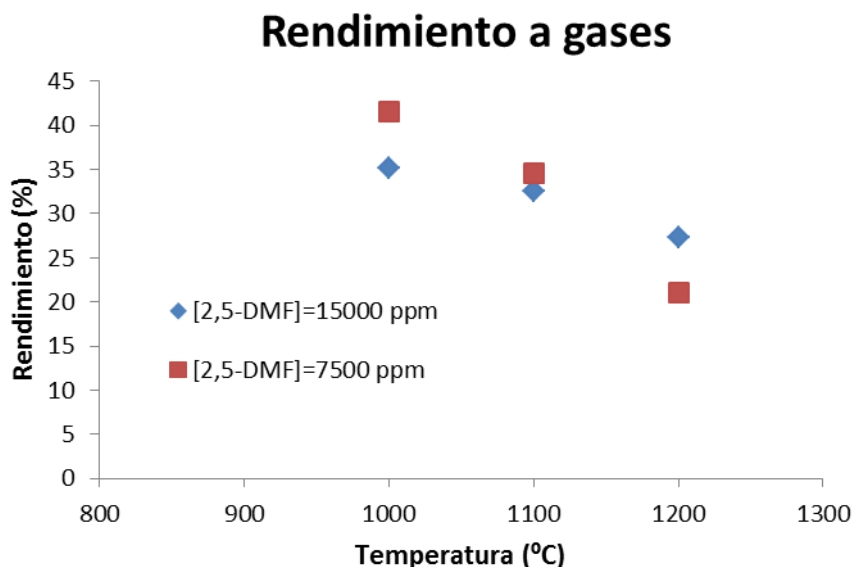


Figura 4.2. Rendimiento a gases en los experimentos de pirólisis de 2,5-DMF realizados a diferentes temperaturas, para las concentraciones de 2,5-DMF estudiadas.

En la Figura 4.1 se puede observar como el rendimiento a hollín aumenta con la temperatura, de acuerdo con la bibliografía (Haynes y Wagner, 1981; Ruiz, 2007; Esarte, 2011; Sánchez, 2014). Algunos autores apoyan la idea de que la dependencia de la formación de hollín con la temperatura presenta un perfil en forma de campana, es decir, que hay una temperatura donde el rendimiento a hollín es máximo y al aumentar más la temperatura el rendimiento disminuye (Frenklach y cols., 1985; Wang y Cadman, 1998). Este hecho no se ha observado en este trabajo, probablemente porque se ha trabajado en un intervalo de temperaturas relativamente bajo, y no se ha llegado a alcanzar ese máximo en la formación de hollín.

El límite inferior de temperaturas encontrado en este trabajo para la formación de hollín (alrededor de 950°C, 1223 K) para el 2,5-DMF, coincide con el observado por otros autores (Krestinin y cols., 2000; Sánchez, 2014), quienes estudiaron la pirólisis de diferentes hidrocarburos en un reactor tubular de cuarzo y encontraron que la temperatura umbral para la formación de hollín era aproximadamente de 1200K.

Tanto el experimento realizado a 950°C, como el realizado a 900°C, presentaron complicaciones debido a los productos que se formaron que generaban una sobrepresión en el reactor que no permitió realizar los experimentos en las condiciones planteadas, es decir, no se pudo dejar el experimento las 3 horas establecidas de manera que el rendimiento a hollín que se pudiera generar en estos experimentos no es representativo, además de que los productos que se formaron a esas temperaturas, más que hollín parecían alquitrán puesto que se encontró que el

tanto el filtro como la cabeza del portafiltros contenían un líquido negro como se puede apreciar en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Fotografía del portafiltros tras un experimento de pirólisis a 950°C.

Este fenómeno tiene sentido puesto que cuando se disminuye la temperatura en los experimentos de pirólisis se desfavorece el rendimiento a hollín mientras que la formación de compuestos intermedios (PAHs) se ve favorecida. El rendimiento a la formación de estos compuestos, al igual que el hollín, también presenta un perfil en forma de campana en función de la temperatura, eso sí, en un intervalo de temperaturas más bajas (Aracil y cols., 2005; Sánchez, 2014).

En el experimento realizado a 800°C, no se generó alquitrán y los efectos de sobrepresión no se observaron hasta casi pasadas las 3 horas de experimento. No se observó formación de hollín, pero sin embargo se detectaron una gran cantidad de compuestos en el cromatógrafo que no se consiguieron identificar. En el Anexo C.1 se mostrará un cromatograma (Figura C.4) de este experimento.

Otra característica que se observa es que al aumentar el rendimiento a hollín con la temperatura, Figura 4.1, lo inverso le ocurre al rendimiento a gases, Figura 4.2, que disminuye al aumentar la temperatura, al igual que ocurre en otros estudios (Ruiz, 2007; Sánchez, 2014).

También se puede apreciar en las Figuras 4.1 y 4.2 como la influencia de la concentración inicial de 2,5-DMF sigue la misma tendencia que la influencia de la temperatura. Al aumentar la concentración inicial de compuesto oxigenado, en general, se favorece el rendimiento a hollín y disminuye el rendimiento a gases.

Los resultados de concentración de los principales gases obtenidos en la pirólisis de 2,5-DMF se pueden observar en la Tabla 4.1 y las Figuras 4.4 y 4.5.

Los gases que se analizan en los experimentos de pirólisis de 2,5-DMF son: CH₄, C₂H₂, C₂H₄, CO, CO₂, H₂, benceno (C₆H₆), tolueno (C₇H₈), etilbenceno (C₈H₁₀), m-xileno (C₈H₁₀) y 2,5-DMF.

Tabla 4.1. Resultados de concentración de los gases de salida obtenidos en la pirólisis de 2,5-DMF para distintas condiciones de temperatura y concentración del compuesto oxigenado.

Experimentos	[2,5-DMF] (ppm)	Temperatura (°C)	[CH ₄] (ppm)	[C ₂ H ₂] (ppm)	[C ₂ H ₄] (ppm)	[CO] (ppm)	[CO ₂] (ppm)	[C ₆ H ₆] (ppm)	[H ₂] (ppm)	[2,5-DMF] (ppm)	[C ₇ H ₈] (ppm)	etilbenceno (ppm)	m-xileno (ppm)
1 FH	15000	1200	2253	2009	285	16522	97	71	50513	147	0	0	0
2 FH		1100	4899	1967	290	14836	83	574	36721	299	0	0	0
3 FH		1000	6921	2264	460	11915	31	1178	20055	27	10	36	9
4 FH		950	7944	1942	753	11444	29	127	15264	25	0	0	0
7 FH	7500	1200	412	1271	56	5663	79	8	14586	84	1	1	2
8 FH		1100	2183	1753	128	7779	33	254	19989	18	3	6	2
9 FH		1000	3576	2157	267	6967	19	498	10346	16	5	8	2

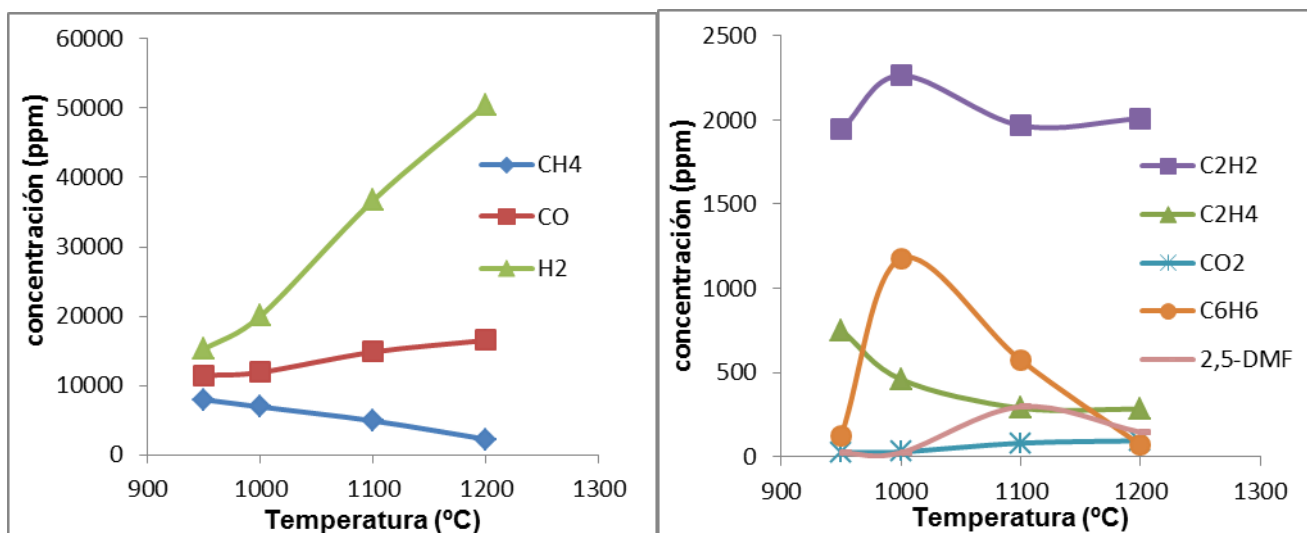


Figura 4.4 a) Concentración de CH₄, CO y H₂; b) Concentración de C₂H₂, C₂H₄, CO₂, C₆H₆ y 2,5-DMF, en los experimentos de pirólisis de 2,5-DMF realizados a diferentes temperaturas, con [2,5-DMF] = 15000 ppm.

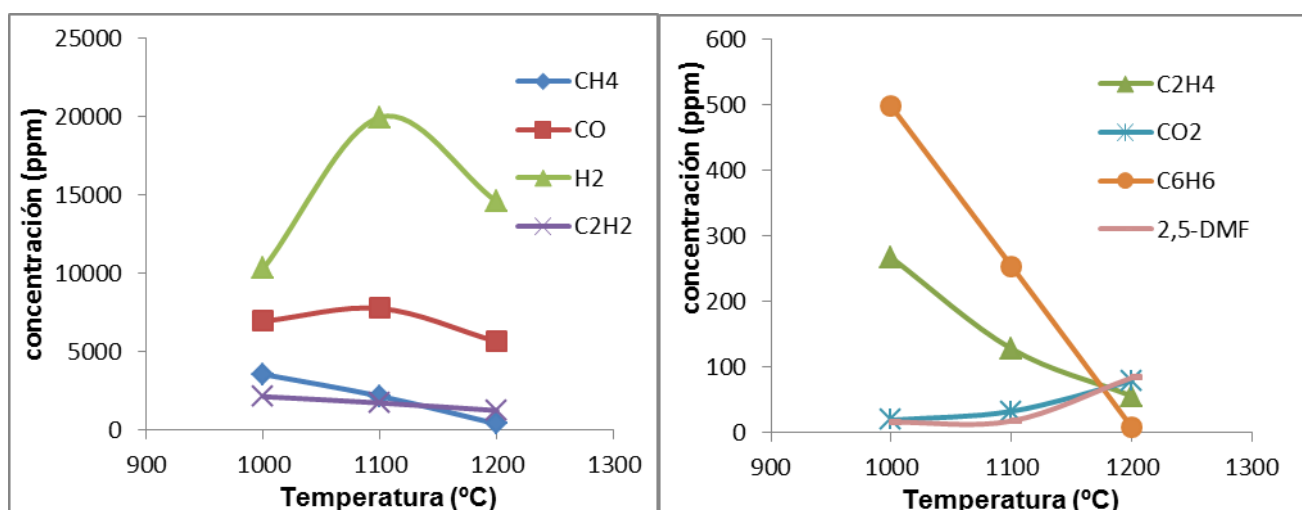


Figura 4.5. a) Concentración de CH₄, CO, H₂ y C₂H₂; b) Concentración de C₂H₄, CO₂, C₆H₆ y 2,5-DMF, en los experimentos de pirólisis de 2,5-DMF realizados a diferentes temperaturas, con [2,5-DMF] = 7500 ppm.

Respecto a los gases que se generan en la pirólisis, las Figuras 4.4 y 4.5 muestran que para las dos concentraciones de 2,5-DMF estudiadas, los gases que se forman en mayor proporción son CH₄, CO, H₂ y C₂H₂. El H₂ es el principal producto de la pirólisis del 2,5-DMF y su formación se ve favorecida por el aumento de la temperatura para la mayor concentración de 2,5-DMF. Sin embargo, para los experimentos realizados con 7500 ppm, presenta un máximo a 1100°C.

En cuanto al resto de gases que se forman, algunos tienden a formarse en más cantidad conforme disminuye la temperatura (CH₄, C₂H₄ y C₆H₆), mientras que la

concentración de otros apenas se ve influenciada por la temperatura (C_2H_2), puesto que son compuestos intermedios de reacción.

Por otro lado, hay otros compuestos que sin embargo su concentración aumenta al aumentar la temperatura. Esto sucede con el CO y el CO_2 (además del H_2 que ya se ha comentado anteriormente).

La razón por la que las concentraciones de algunos compuestos aumenta y la de otros disminuye conforme se aumenta la temperatura de pirólisis, no se puede proporcionar con certeza puesto que no se conocen exactamente cuáles son las rutas de la descomposición térmica del 2,5-DMF. En el Anexo A.2, se muestra cuáles pueden ser estos caminos de reacción.

La influencia de la concentración inicial de 2,5-DMF en los gases formados durante su pirólisis se puede apreciar tanto en la Tabla 4.1 como en las Figuras 4.4 y 4.5.

4.1.2 Pirólisis del dimetoximetano

De la misma manera que se ha analizado la pirólisis del 2,5-DMF, se presentan los resultados de la pirólisis del DMM.

Los resultados obtenidos de rendimiento a hollín y a gases en la pirólisis de DMM en función de la temperatura se muestran en las Figuras 4.6 y 4.7 respectivamente. En estas figuras se representan asimismo los resultados correspondientes a las distintas concentraciones iniciales de DMM estudiadas.

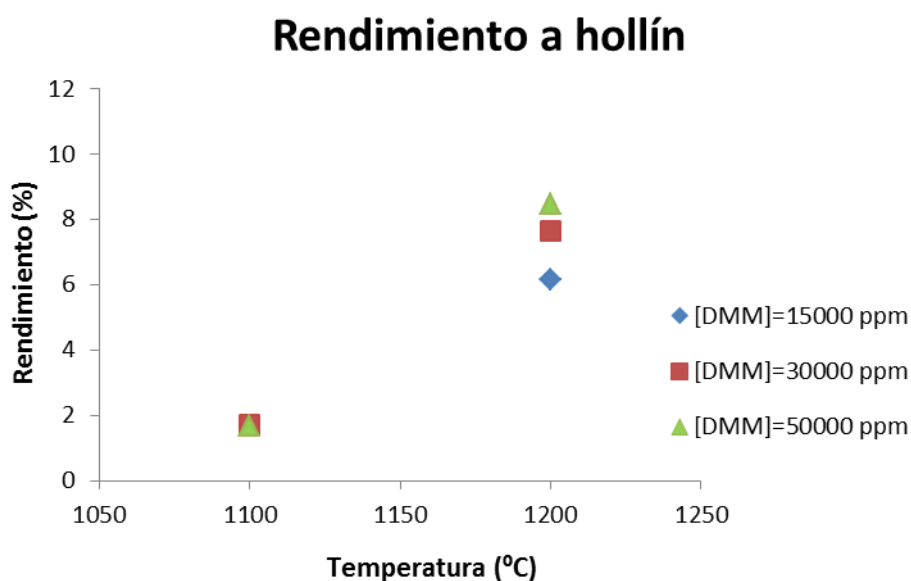


Figura 4.6. Rendimiento a hollín en los experimentos de pirólisis de DMM realizados a diferentes temperaturas, para las concentraciones de DMM estudiadas.

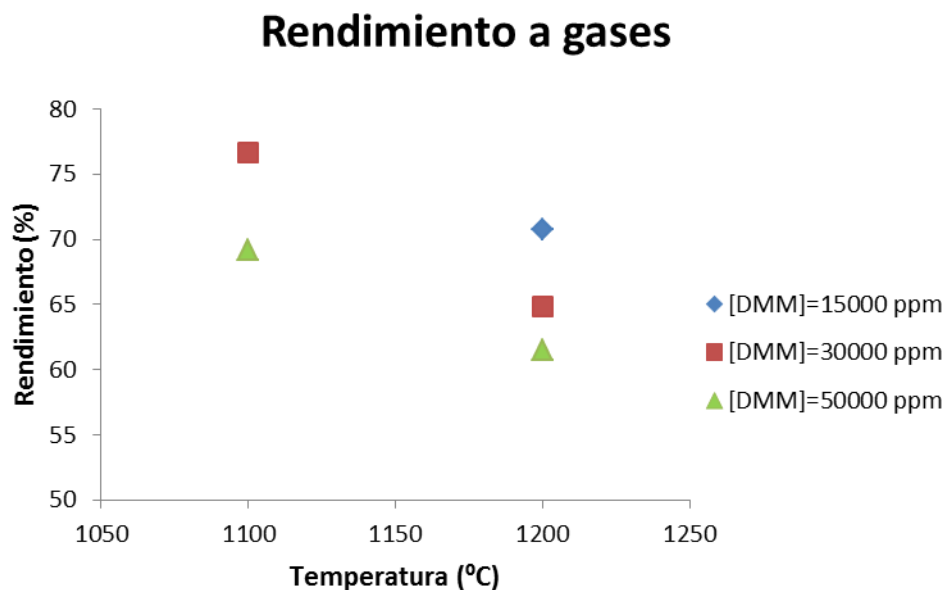


Figura 4.7. Rendimiento a gases en los experimentos de pirólisis de DMM realizados a diferentes temperaturas, para las concentraciones de DMM estudiadas.

En general, se puede observar un aumento del rendimiento a hollín conforme aumenta la temperatura a la que se realiza el experimento de pirólisis y, de la misma manera, conforme aumenta la concentración inicial de combustible, Figura 4.6. En los experimentos realizados a 1100°C, no se observa diferencia entre el rendimiento a hollín obtenido en el experimento realizado con 30000 ppm iniciales de DMM y el obtenido en el experimento realizado con 50000 ppm iniciales. Es decir, que salvo en este caso concreto, se observa que con el DMM se sigue la misma tendencia que con el 2,5-DMF y, por tanto, los resultados obtenidos están de acuerdo con la bibliografía (Haynes y Wagner, 1981; Ruiz, 2007; Esarte, 2011).

El rendimiento a gases disminuye al aumentar la temperatura, además de con el aumento de concentración inicial de DMM, Figura 4.7, siguiendo la misma tendencia que el 2,5-DMF, Figura 4.2.

Los resultados de concentración de los principales gases obtenidos en los diversos experimentos de pirólisis de DMM, se pueden observar en la Tabla 4.2 y en las Figuras 4.8 y 4.9. En este caso, se han obtenido algunos gases que no se obtuvieron en la pirólisis de 2,5-DMF. Así, en cantidades minoritarias aparecen propano (C_3H_8), propadieno (C_3H_4), n-butano (C_4H_{10}), iso-butadieno (C_4H_6) y el metilformato (MF).

Tabla 4.2. Resultados de concentración de los gases de salida obtenidos en la pirólisis de DMM para distintas condiciones de temperatura y concentración del compuesto oxigenado.

Experi mentos	[DMM]i (ppm)	Temper atura (°C)	[CH ₄] (ppm)	[C ₂ H ₂] (ppm)	[C ₂ H ₄] (ppm)	[CO] (ppm)	[CO ₂] (ppm)	[C ₆ H ₆] (ppm)	[H ₂] (ppm)	[C ₃ H ₈] (ppm)	[C ₃ H ₄] (ppm)	[C ₇ H ₈] (ppm)	[C ₄ H ₁₀] (ppm)	[C ₄ H ₆] (ppm)	[DMM] (ppm)	[MF] (ppm)
10 FH	15000	1200	2861	1993	235	23686	361	27	36229	0	0	0	5	15	63	30
11 FH	30000	1200	5786	2629	685	44213	595	68	76374	0	0	3	10	12	124	101
12 FH		1100	15629	2491	647	44494	1255	150	58082	3	4	0	9	11	51	83
13 FH	50000	1200	15200	3163	1473	84003	1201	149	157559	3	3	2	12	10	152	112
14 FH		1100	25580	2940	944	65505	1970	391	96564	8	6	0	13	10	64	120

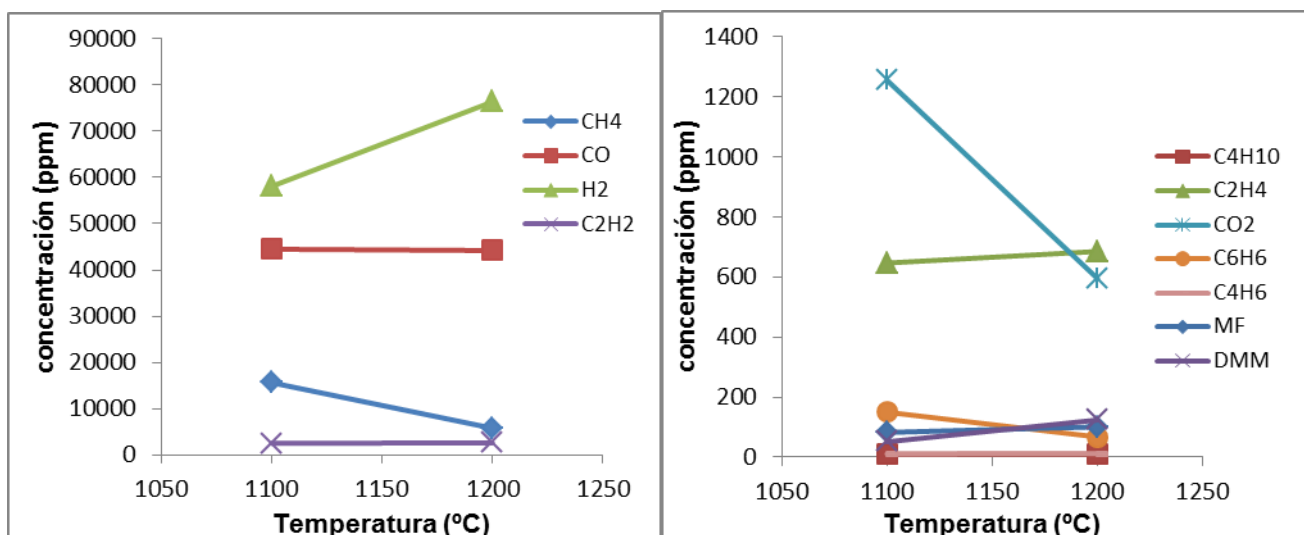


Figura 4.8. a) Concentración de CH₄, C₂H₂, CO y H₂; b) Concentración de C₂H₄, CO₂, C₆H₆, C₄H₁₀, C₄H₆, MF y DMM, en los experimentos de pirólisis de DMM realizados a diferentes temperaturas, con [DMM] = 30000 ppm.

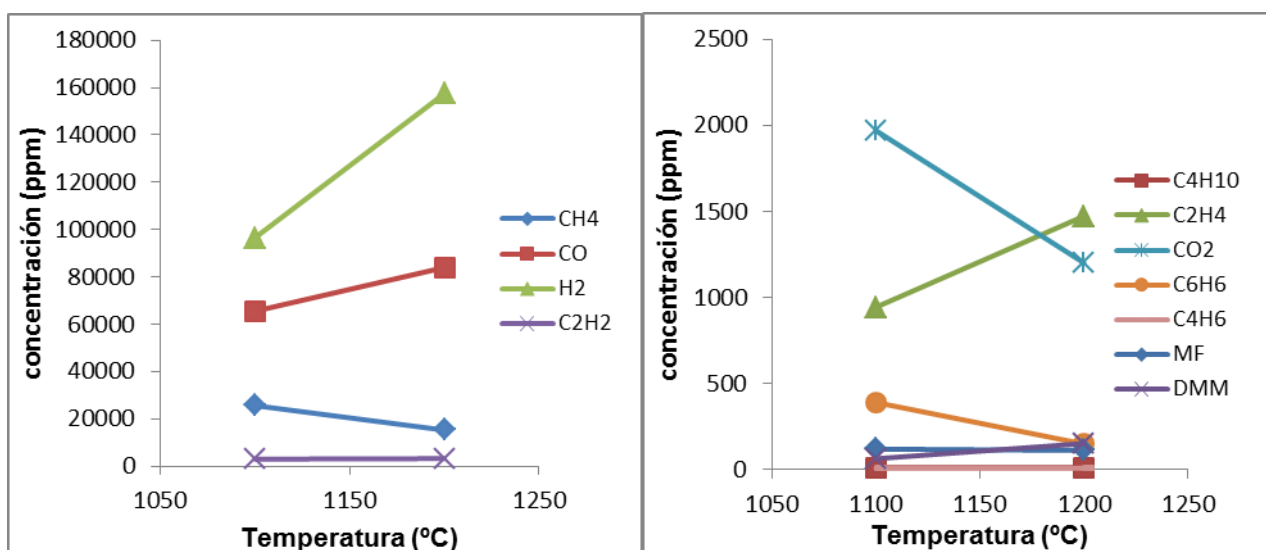


Figura 4.9. a) Concentración de CH₄, C₂H₂, CO y H₂; b) Concentración de C₂H₄, CO₂, C₆H₆, C₄H₁₀, C₄H₆, MF y DMM, en los experimentos de pirólisis de DMM realizados a diferentes temperaturas, con [DMM] = 50000 ppm.

En cuanto a la concentración de los gases de salida, se puede observar en las Figuras 4.8 y 4.9 algo similar a lo visto con el 2,5-DMF, que al aumentar la temperatura la concentración de algunos gases (H₂ y CO) aumenta, la de otros disminuye (CH₄ y C₆H₆), mientras que la concentración de algunos intermedios de reacción, como son el acetileno, el etileno y el metilformato (MF), no se ve prácticamente influenciada por la temperatura.

Para una misma concentración de DMM, la formación de CO₂ está desfavorecida a altas temperaturas, contrariamente a lo que ocurría en el caso del 2,5-DMF.

4.1.3 Comparación de resultados de la pirólisis de 2,5-DMF y DMM

La diferencia entre los resultados de la pirólisis de 2,5-DMF y de DMM se observa en la Tabla 4.3 para los experimentos realizados con 15000 ppm de cada compuesto y a 1200°C.

Tabla 4.3. Comparación de los resultados de la pirólisis de 2,5-DMF y DMM a 1200°C y 15000 ppm de concentración inicial para cada compuesto.

	2,5-DMF	DMM
m_{hollín} (g)	5,43	0,2662
Y_{hollín} (%)	62,01	6,13
Y_{gases} (%)	27,27	70,74
[H₂] (ppm)	50513	36229
[CO] (ppm)	16522	23686
[CO₂] (ppm)	96	361
[CH₄] (ppm)	2253	2861

Si se comparan los resultados obtenidos de rendimiento a hollín entre ambos compuestos oxigenados, se puede afirmar que el 2,5-DMF tiene mayor tendencia a formar hollín que el DMM. Analizando dos experimentos, uno de cada compuesto con las mismas condiciones de operación (experimento con 15000 ppm a 1200°C), se puede apreciar la gran diferencia que hay en el rendimiento a hollín. Siendo del 62% para el experimento con 2,5-DMF y del 6% para el DMM. Sólo con estos datos ya se puede apreciar que de partida el DMM va a resultar un compuesto oxigenado mucho más atractivo para lograr el objetivo que se persigue que es encontrar un compuesto que minimice las emisiones de hollín.

Además, si se compara el rendimiento a hollín obtenido en estas condiciones con otros estudios similares realizados en el GPT se puede apreciar que el 2,5-DMF da peor resultado que la pirólisis de acetileno y de etileno en las mismas condiciones (15000 ppm a 1200°C), cuyos rendimientos a hollín son más bajos (44,3% y 38,7% respectivamente) (Ruiz, 2007).

En cuanto al rendimiento a gases, como la formación de hollín está mucho menos favorecida con el DMM, el rendimiento a gases es mayor con este compuesto (En las condiciones expuestas anteriormente, 70,7% para el DMM y del 27,3% para el 2,5-DMF).

Como ya se explicó en el apartado 2.1.2.1, cuanto más oxígeno tiene en su composición el compuesto oxigenado, menor es la tendencia a formar hollín. En realidad, cuanto menor sea la relación C/O, menor será el rendimiento a hollín. Una mayor presencia de oxígeno, y un menor valor de la relación C/O, en las moléculas de DMM respecto del 2,5-DMF, supone una variación en las rutas de reacción, viéndose favorecidas las reacciones de oxidación que compiten con las de formación de hollín (Miyamoto y cols., 2001; Demirbas, 2009), por esta razón también se ve una mayor concentración de CO y de CO₂ en los gases de salida de la pirólisis del DMM.

Otro factor que también influye en la formación de hollín es la estructura de las moléculas. Los enlaces C-C están directamente relacionados con la tendencia que presentan los compuestos a formar precursores de hollín (Ogawa y cols., 2003). Si se observa la estructura del 2,5-DMF y la de DMM (apartados 2.2.1.1 y 2.2.1.2), se puede apreciar otra razón por la que la formación de hollín está más favorecida con 2,5-DMF, una estructura cíclica y con dobles enlaces C=C, lo que también favorece el rendimiento a hollín.

En cuanto a la concentración de CO y CO₂ a la salida se puede observar cómo es mayor en el DMM. Al tener más oxígeno en su composición, se ven más favorecidas las reacciones de oxidación en el DMM que en el 2,5-DMF y, por tanto, se genera más CO y más CO₂.

Se considera interesante señalar que no se han encontrado en la bibliografía estudios de la pirólisis de 2,5-DMF y DMM, en condiciones de formación de hollín. Sí hay estudios sobre su oxidación en diferentes condiciones, que incluyen el modelado cinético del proceso en fase gas, así como los caminos de reacción involucrados (Monge, 2011; Alexandrino, 2014).

Por lo tanto los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se pueden considerar novedosos y, además, de interés ya que permiten seleccionar al DMM frente al 2,5-DMF como aditivo a los combustibles de automoción con vistas a minimizar las emisiones de hollín.

4.2 Técnicas de caracterización

Puesto que las propiedades estructurales y morfológicas de un material carbonoso suelen tener una influencia directa sobre su reactividad (Vander Wal y Tomasek, 2003 y Seong y Boehman, 2010), se ha considerado de gran importancia realizar la caracterización de los diferentes hollines utilizando diversas técnicas.

En este apartado se van a mostrar los resultados de la caracterización de los hollines seleccionados (Tabla 3.2), que se han formado en la pirólisis de los compuestos

oxigenados considerados, 2,5-DMF y DMM. Se pretende conseguir información acerca de su composición y estructura. Para ello se han empleado las distintas técnicas descritas en el apartado 3.3.

Se eligieron los hollines mostrados en la Tabla 3.2 puesto que lo que se quiere analizar es la influencia tanto de la temperatura y de la concentración inicial de compuesto, además de la influencia de la composición de los distintos compuestos, tanto en el rendimiento a la formación de hollín, como en las características que presenta para ser más o menos reactivo.

4.2.1 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que ha permitido determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno de las muestras. Los valores de oxígeno se han obtenido calculando el resto de lo que no se identifica como carbono, nitrógeno o hidrógeno.

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental. Como se puede observar sólo se tienen datos de dos de las 4 muestras de hollín que en un principio se intentaron caracterizar, pero debido a problemas relacionados con el elevado porcentaje a carbono que presenta el hollín, para dos de las cuatro muestras, no se proporcionaron resultados fiables (porcentajes de carbono mayores del 100%).

Esta técnica se emplea para determinar la relación H/C, que es importante para definir el número de sitios activos C-H disponibles para su ataque ante una oxidación o ante cualquier otro gas reactante sobre el material carbonoso (Alfè y cols., 2009). Una relación H/C baja suele indicar una naturaleza gráfica (estructura ordenada) y una mayor resistencia a la oxidación (Alfè y cols., 2009), es decir, una menor reactividad.

4.2.2 Análisis de superficie específica con N₂ (BET)

Para medir la superficie específica, se realiza un proceso de adsorción a temperatura constante donde se puede medir la disminución en la presión del gas y/o el incremento en la masa de adsorbente.

La cantidad de gas adsorbido depende de la temperatura y la presión a la que se condicione el equipo de medición, además de la naturaleza del gas empleado (en este caso N₂) y de la estructura del hollín a analizar.

A partir de los datos de la disminución de presión y del incremento de la masa, se calculan los valores de superficie específica a través de varias ecuaciones que se mostrarán en el Anexo C.3.

Tabla 4.4. Resultados obtenidos en el análisis elemental y valores de superficie específica (S_{BET}) de las muestras de hollín seleccionadas.

Muestra hollín	Análisis elemental				BET
	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	S_{BET} (m ² /g)
2,5-DMF (15000 ppm) a 1200°C	x	x	x	x	48,41
2,5-DMF (15000 ppm) a 1100°C	x	x	x	x	25,71
2,5-DMF (7500 ppm) a 1200°C	97,07	0,08	0,16	2,69	21,53
DMM (50000 ppm) a 1200°C	99,4	0	0,16	0,44	30,18

En este estudio, se han obtenido valores de superficie específica entre 20-50 m²/g (Tabla 4.4). Valores relativamente bajos, pero que concuerdan con los obtenidos para hollines generados a partir de otros compuestos estudiados por el Grupo de Procesos Termoquímicos (Ruiz, 2007; Esarte, 2011 y Arnal, 2013).

Si se comparan los valores de S_{BET} de las muestras de hollín formados por pirólisis de 2,5-DMF, se observa que al aumentar la temperatura del compuesto oxigenado incrementa la superficie específica. El efecto de la temperatura puede ser explicado por la formación continua de microporos (Chen y Tang, 2001).

4.2.3 Técnicas de microscopía electrónica

Hay diversas técnicas de microscopía electrónica que se utilizan para el análisis de la estructura y morfología de diversos materiales. Para los hollines considerados en este estudio, se analizará la morfología y la macroestructura empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y, por otro lado, la microestructura de las partículas de hollín, empleando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Para poder tomar imágenes FESEM, puesto que los hollines que se van a caracterizar no son conductores, las muestras se tuvieron que colocar sobre un recubrimiento de carbono (material conductor).

Se decidió tomar imágenes de FESEM en vez de simplemente SEM, porque en estudios anteriores del GPT (Arnal, 2013), se observó que con las imágenes de SEM no se distinguía bien entre partículas de hollín primarias y partículas de hollín secundarias, de manera que no era fácil medir el tamaño de partícula de hollín.

Las Figuras 4.10 y 4.11, muestran cómo es la macroestructura del hollín y si se aprecian cambios en ésta cuando las condiciones de los experimentos de pirólisis son distintas. Se han tomado algunas imágenes con menor número de aumentos para ver la forma de los aglomerados de hollín que se forman y otras, con mayor número de aumentos, para poder apreciar el tamaño de las partículas de hollín y su morfología.

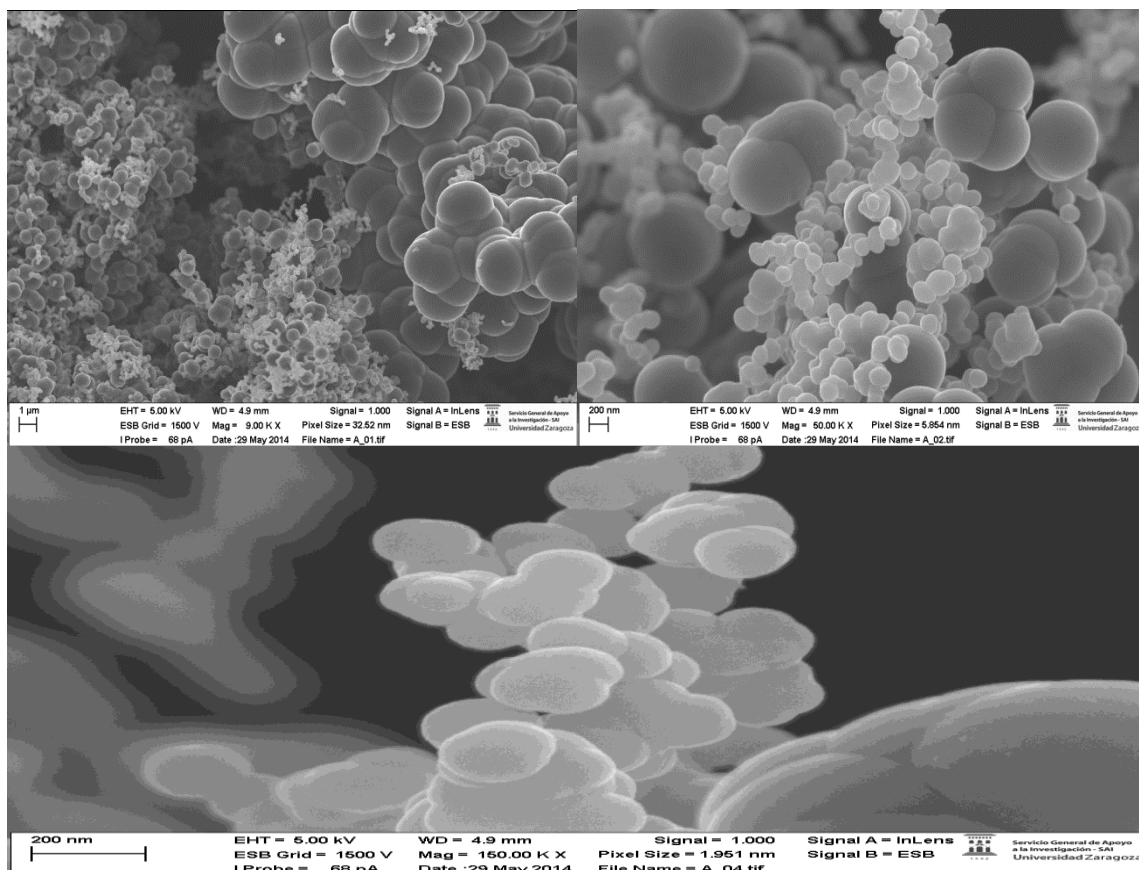


Figura 4.10. Imágenes FESEM del hollín producido con [2,5-DMF] = 15000 ppm a 1100°C.

A través de las imágenes es posible analizar varias características, como es el tamaño de partícula. Como se puede apreciar (sobre todo en la Figura 4.10), hay mucha diversidad de tamaños. Por ello hay que distinguir entre los distintos tipos de partícula que ya se han establecido. Se pueden observar aglomerados de hasta 150 μ m, partículas secundarias con un tamaño de partícula de 0,3 a 1 μ m y partículas primarias con un tamaño desde los 20 a los 100 nm.

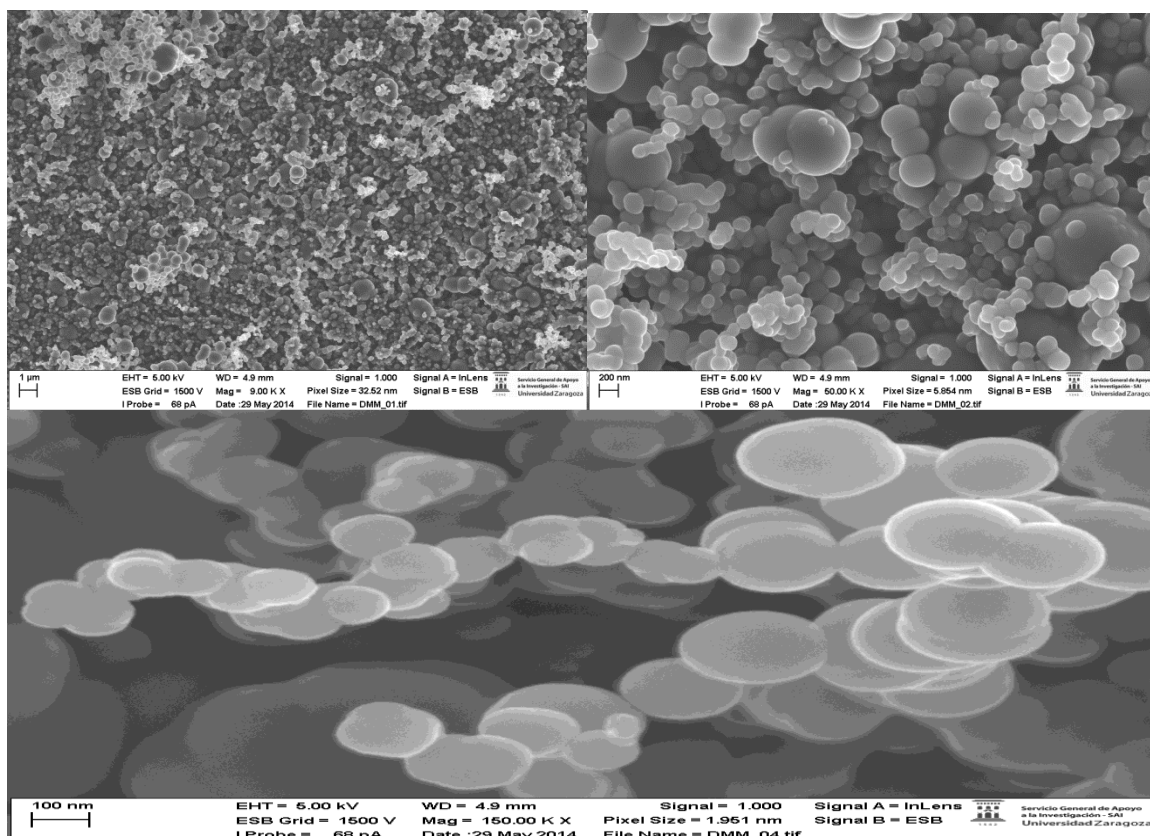


Figura 4.11. Imágenes FESEM del hollín producido con [DMM] = 50000 ppm a 1200°C.

La mayoría de las partículas primarias son esféricas. Éstas se agregan para formar partículas secundarias y éstas, además, se agregan para formar los aglomerados. Esto se debe a las fuerzas superficiales que poseen las partículas influenciadas por los compuestos que lleven adsorbidos debido a las condiciones en las que se ha desarrollado la coagulación de las partículas de hollín (Stanmore y cols., 2001). Por esta razón, se observan diferencias entre las imágenes de los hollines. De hecho, el proceso de coagulación se puede ver perfectamente y se puede apreciar como en una partícula más grande se nota las marcas de la unión de diversas partículas de hollín más pequeñas.

4.2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El proceso de preparación de las muestras de hollín ha consistido en poner una pequeña cantidad de hollín en suspensión en etanol e introducirla en un baño de ultrasonidos para que se disperse bien. De ahí se toma una gota, que se deposita sobre una rejilla de cobre, para que el conjunto sea conductor.

Las Figuras 4.12 y 4.13 muestran cómo son los agregados de las partículas de hollín y, con las imágenes realizadas a mayores aumentos, se puede observar cómo es la

estructura interna de las partículas primarias de hollín, su dimensión y la orientación de las capas gráficas.

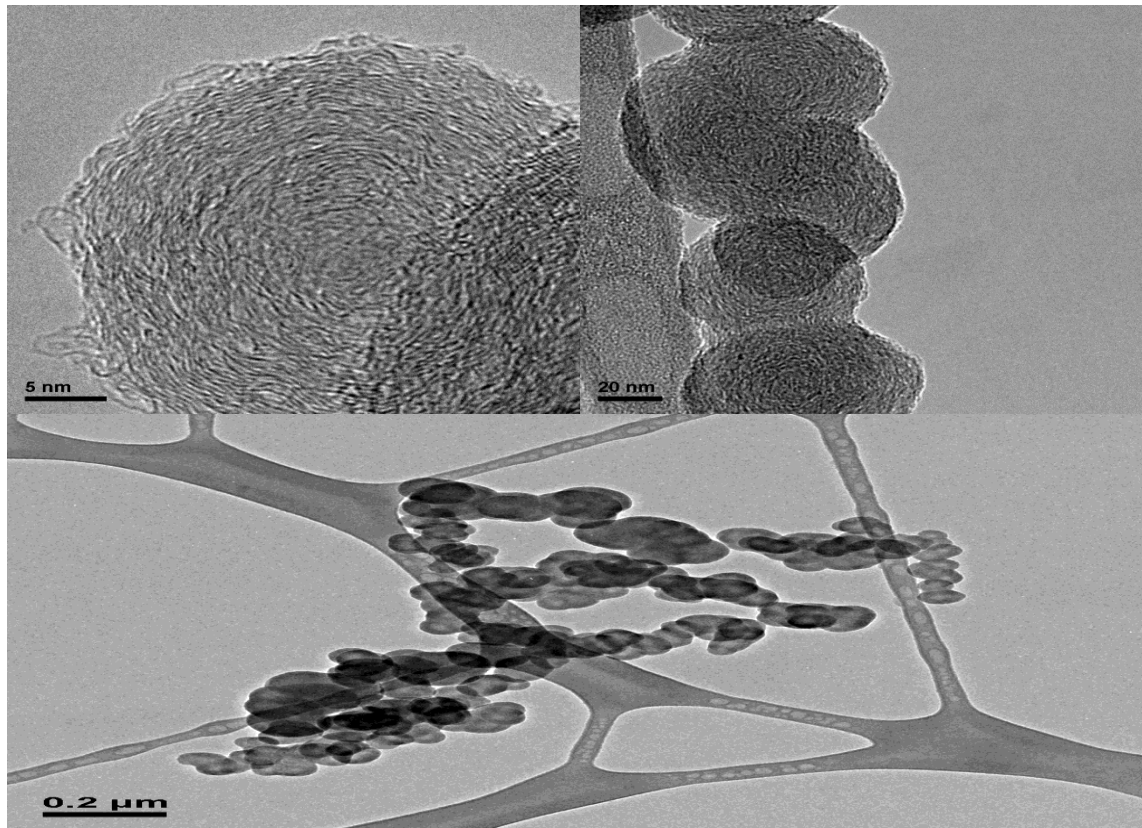


Figura 4.12. Imágenes TEM del hollín producido con [2,5-DMF] = 7500 ppm a 1200°C.

En el análisis del FESEM se ha observado que las partículas de hollín tienden a formar grandes aglomerados, lo que no se ha observado en el TEM debido a que la muestra a analizar se ha colocado en una suspensión y se ha dispersado a través del baño de ultrasonidos. Sin embargo, lo que se ha podido observar es que las partículas de hollín cuando comienzan a aglomerarse, presentan una apariencia de agregados en forma de cadenas, que pueden ser más o menos ramificadas, lo que concuerda con los resultados de otros autores (Xi y Zhong, 2006 y Atribak y cols., 2010).

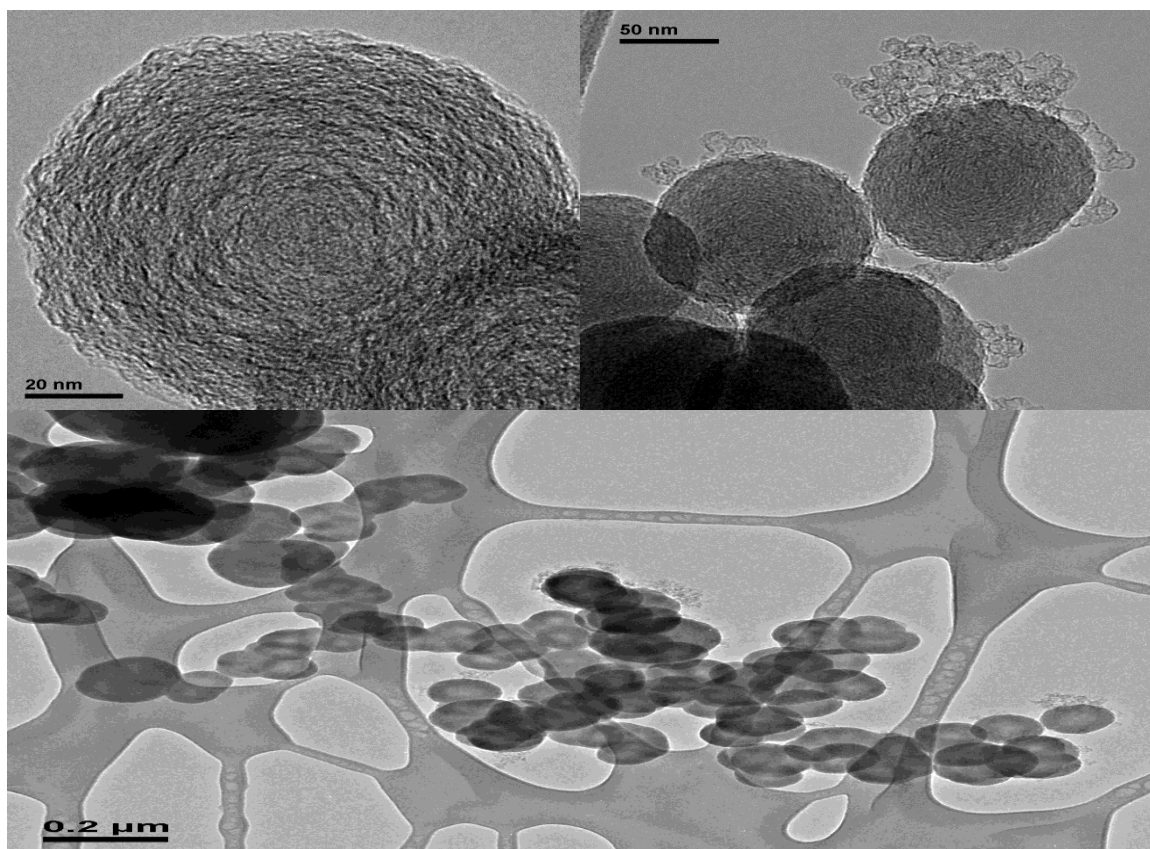


Figura 4.13. Imágenes TEM del hollín producido con [DMM] = 50000 ppm a 1200°C.

También se observa en las imágenes TEM la esfericidad de las partículas primarias y su estructura interna, compuesta por un núcleo y unas capas externas, denominadas “caparazón”, que está constituido por micro-cristalitas en las que las capas de grafeno están orientadas paralelamente a la superficie externa.

Estas características de las muestras de hollín también se han observado en otros estudios realizados por el GPT en hollines generados a partir de otros compuestos (Ruiz, 2007 y Arnal, 2013), y concuerda con los modelos de partícula primaria que proponen Xi y Zhong (2006) (Figura 4.14):

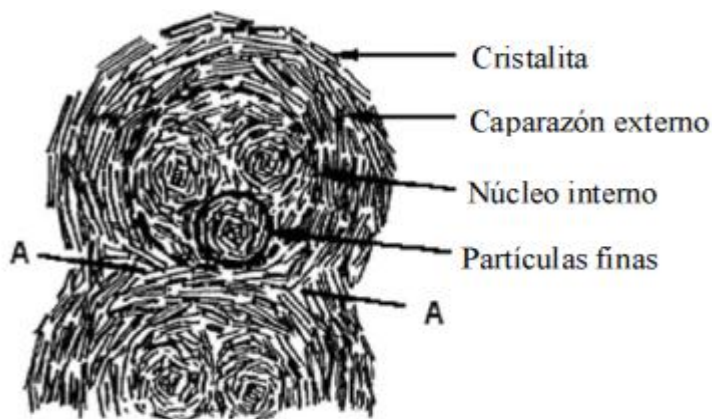


Figura 4.14. Estructura de partícula primaria de hollín propuesta por Xi y Zhong (2006).

4.3 Reactividad del hollín

En este apartado se va a analizar la reactividad de los hollines obtenidos con O₂ y NO, considerando la influencia de las distintas condiciones estudiadas durante su formación (temperatura, concentración y tipo de compuesto oxigenado).

Los procesos globales que ocurren en las interacciones de hollín con O₂ y NO son los que se pueden observar en las siguientes ecuaciones estequiométricas (Reacción 4.1 y Reacción 4.2) (Arnal, 2013).



siendo b, c y d coeficientes estequiométricos.



donde b, c, d y e son coeficientes estequiométricos.

Observando cuales son los productos que se tienen en la interacción del hollín con O₂ y NO, el análisis de los resultados se realiza asumiendo que el carbono se libera básicamente en forma de CO y CO₂.

La manera más sencilla para calcular la conversión hubiera sido a partir de la masa introducida, pero como ese dato no es realmente conocido, puesto que parte de la muestra se pierde al quedarse adherida en las paredes del reactor y del embudo, entonces se recurre a otro método.

A través del programa M-DDEdemo, instalado en los ordenadores que están conectados a los distintos analizadores, se han recopilado los valores de la concentración de CO y de CO₂ en los gases de salida del reactor de forma continua.

De esta manera se puede obtener la masa de carbono en el reactor a un tiempo t (W_C) o mejor dicho, la masa de carbono remanente a un tiempo t, que se calcula como la variación temporal de las concentraciones de CO y CO₂ en ppm. Así pues, la cantidad total inicial de carbono en el reactor (W_{C0}) se calcula según la Ecuación 4.3:

$$W_{C0} = M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \int_0^{\infty} (C_{CO} + C_{CO2}) dt \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

donde M_C es el peso atómico del carbono, las unidades de la integral son ppm·s y F_T es el flujo de gas de salida en moles de gas total por segundo y se calcula a través de la Ecuación 4.4.

$$F_T = \frac{Q \cdot P}{R \cdot g \cdot T} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

siendo Q el caudal de gas a la entrada del reactor (m^3/s), P la presión del reactor (Pa), R_g la constante universal de los gases ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$) y T la temperatura del reactor (K).

La masa de carbono en el reactor a un tiempo t (W_C) se ha calculado como se puede observar en la Ecuación 4.5.

$$W_C = W_{CO} - M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \int_0^t (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

Una vez que ya se tienen calculados los valores de W_C y W_{CO} , entonces ya se puede calcular la conversión a partir de la Ecuación 4.6:

$$X_C = \frac{W_{CO} - W_C}{W_{CO}} \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

Como lo que se quiere comparar es la reactividad de los distintos hollines que se han formado en los experimentos de pirólisis, en función de las distintas condiciones de operación estudiadas, se van a representar los resultados obtenidos de $\text{CO} + \text{CO}_2$ frente a la masa remanente (W_C).

Para una masa de carbono determinada, cuanto mayor es la generación de $\text{CO} + \text{CO}_2$, mayor es la velocidad de consumo de carbono. Pero esto no es realmente un indicador de que el hollín sea más reactivo.

Para estudiar la reactividad del hollín, los datos calculados de conversión de carbono se analizan mediante el Modelo de Núcleo Decreciente (Levenspiel, 1999), que es adecuado para describir la reacción sólido-gas no catalítica para este tipo de muestras de hollín (Esarte, 2011; Arnal, 2013). Utilizando las ecuaciones del Modelo del Núcleo Decreciente, asumiendo el control de la reacción química, la Ecuación 4.7, permite determinar el tiempo total de conversión total del carbono (τ) a partir de los datos experimentales. Los valores de τ serán considerados como un indicador de la reactividad del material. De tal forma, que cuanto mayor sea el valor de τ , menos reactivo será el hollín.

$$1 - (1 - X_C)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

4.3.1 Interacción del hollín con O_2

Como ya se ha indicado en el apartado 3.2.2, se han llevado a cabo 4 experimentos de oxidación correspondientes a 4 hollines generados en distintas

condiciones, introduciendo una corriente de 500 ppm de O_2 , tal y como se indicó en la Tabla 3.2.

En la Figura 4.15 se va a mostrar los datos obtenidos de $CO+CO_2$ frente a la masa de carbono remanente de los 4 experimentos realizados de interacción del hollín con O_2 .

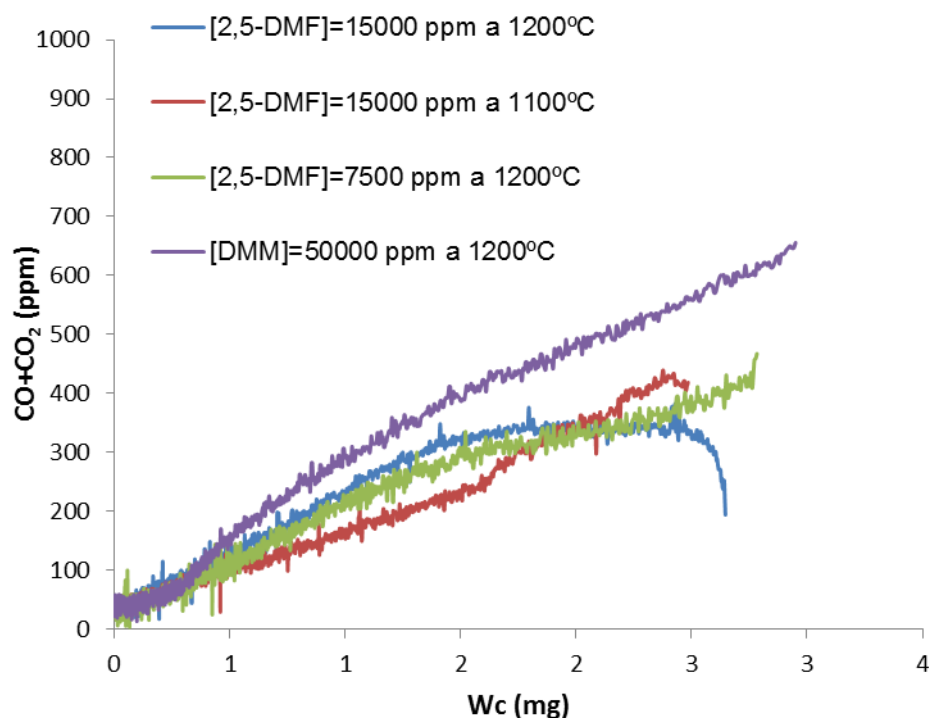


Figura 4.15. Evolución de la concentración de $CO+CO_2$ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los diferentes tipos de hollín estudiados en la interacción con O_2 .

En la Figura 4.15 se observa como el hollín generado en la pirólisis de DMM posee una velocidad de consumo de carbono mayor que el resto de hollines y, por tanto, este hollín es más reactivo que el generado a partir de 2,5-DMF.

Las diferencias de reactividad del hollín de un compuesto frente a otro, pueden deberse a que cada compuesto sigue caminos de reacción distintos para la formación de hollín en su pirólisis, formando un hollín con una nanoestructura distinta (Vander Wal y Tomasek, 2003).

Las características del sólido que más pueden influir sobre la reactividad del hollín son su configuración estructural y su composición elemental.

Sobre la configuración estructural, cuanto mayor es el desorden en una estructura carbonosa, mayor es la reactividad del material carbonoso hacia cualquier gas reactante (Al-Qurashi y Boehman, 2008; Atribak y cols., 2010). Del mismo modo,

cuanto más pequeño es el tamaño de las láminas de grafeno que componen la partícula primaria de hollín, más reactivo es dicho sólido (Pahalagedara y cols., 2012).

En cuanto a la composición elemental de los sólidos carbonosos, según Skokova y Radovic (1997), cuanto menor sea la cantidad de complejos estables oxigenados, mayor va a ser la reactividad del material carbonoso con O_2 . Además, contemplan que una medida representativa de la cantidad de complejos estables oxigenados puede ser la obtenida a través del análisis elemental. En el apartado 4.2.1 (análisis elemental), analizando la Tabla 4.4, se puede apreciar que el hollín formado a partir de DMM muestra un porcentaje menor de O en el análisis elemental realizado y, por tanto, este hollín puede presentar una menor cantidad de complejos estables oxigenados, lo que le hace ser más reactivo tal y como se aprecia en la Figura 4.15.

Si se observan en la Figura 4.15 los resultados de los hollines formados en la pirólisis de 2,5-DMF con distinta concentración, se puede apreciar que ambos hollines presentan una velocidad de consumo de carbono similar. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios (Ruiz, 2007), donde se ha observado que la variación de concentración inicial de compuesto usado en la formación de hollín apenas influía en la reactividad del hollín.

En cuanto a los hollines de los experimentos de pirólisis realizados con un mismo compuesto, con una misma concentración pero a distinta temperatura, se puede observar en la Figura 4.15 que la velocidad de consumo de carbono parece mayor en el experimento a $1200^{\circ}C$, pero puesto que se entrecruzan y parece que sea mayor, para valores de W_C altos, para el hollín generado a $1100^{\circ}C$, no se puede saber con seguridad que hollín es más reactivo.

Utilizando la ecuación 4.7 correspondiente al Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química, se van a determinar los valores del tiempo de conversión completa de carbono (τ). La representación de los datos de $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo se muestra en la Figura 4.16.

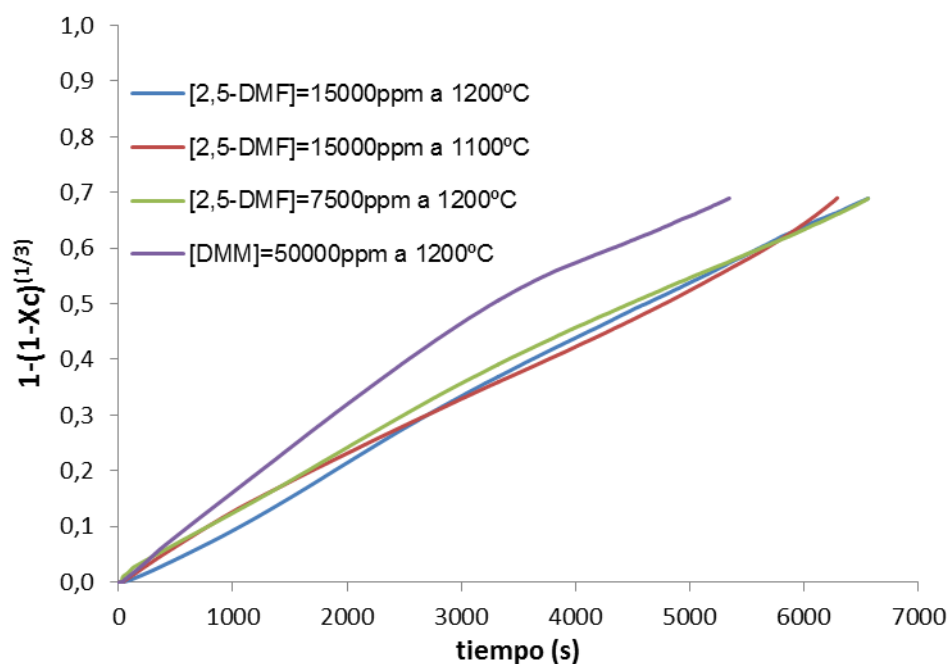


Figura 4.16. Representación de la Ecuación 4.7 basada en el MND para la obtención de τ en los experimentos de interacción con O_2 .

A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ , cuyos valores serán mostrados en la siguiente Tabla 4.5. El intervalo tenido en cuenta en la Figura 4.16, corresponde a una conversión de carbono, X_C , aproximadamente entre 0-0,97.

Tabla 4.5. Valores de τ obtenidos en la interacción de los distintos tipos de hollines en su interacción con O_2 .

Muestra de hollín	τ (s)
[2,5-DMF]=15000 ppm a 1200°C	9507
[2,5-DMF]=15000 ppm a 1100°C	9116
[2,5-DMF]=7500 ppm a 1200°C	9521
[DMM]=50000 ppm a 1200°C	7746

Los resultados obtenidos y reflejados en esta tabla, indican que el hollín generado a partir de DMM es el más reactivo de todos, como ya se había indicado anteriormente (Figura 4.15).

En cuanto a los hollines formados a partir de 2,5-DMF, al haber aplicado el MND, ahora se puede observar la diferencia de reactividad entre un hollín y otro. El hollín generado a 1100°C es más reactivo que los otros dos formados a partir de 2,5-DMF a 1200°C,

coincidiendo con lo observado en otros estudios del GPT (Ruiz, 2007; Esarte, 2011) dónde también se observa en sus experimentos un aumento de la reactividad con la disminución de la temperatura a la que se ha llevado a cabo la formación de hollín.

En cuanto a los hollines generados con diferentes concentraciones iniciales de 2,5-DMF, tal y como se apreció en la Figura 4.15, en la Tabla 4.5 también se observa que el tiempo de conversión completa es muy parecido.

4.3.2 Interacción del hollín con NO

Para el estudio de la interacción de los hollines con NO también se han llevado a cabo 4 experimentos, introduciendo 2000 ppm de NO (Tabla 3.2). Utilizando los analizadores en continuo de CO/CO₂ y NO, se registran las concentraciones de CO, CO₂ y NO en los gases de salida del reactor, de manera que así se puede determinar el NO que reacciona con el hollín y que gases genera.

Al igual que en la interacción de los hollines con O₂, se va a analizar la influencia de la temperatura, la concentración y el tipo de combustible.

En la Figura 4.17 se muestran los datos obtenidos de CO+CO₂ frente a la masa de carbono remanente de los 4 experimentos realizados de interacción del hollín con NO.

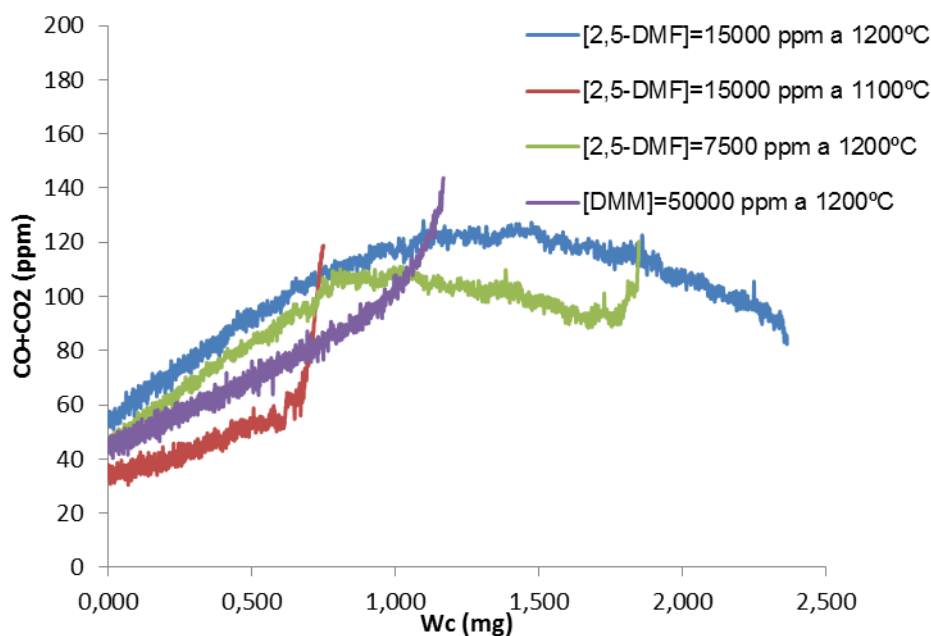


Figura 4.17. Evolución de la concentración de CO+CO₂ en función de la masa de carbono remanente en el reactor para los diferentes tipos de hollín estudiados en la interacción con NO.

En la Figura 4.17, no se puede observar que hollín es más reactivo, puesto que a mayores valores de W_c las tendencias de las concentraciones de $CO+CO_2$ (la velocidad de consumo de carbono) se cruzan. Por tanto, para poder determinar la reactividad de los distintos hollines, se va a emplear el Modelo de Núcleo Decreciente de la misma manera que se utilizó en la interacción con O_2 .

Para determinar la reactividad de los hollines con NO , se emplea la Ecuación 4.7 y su correspondiente representación (Figura 4.18).

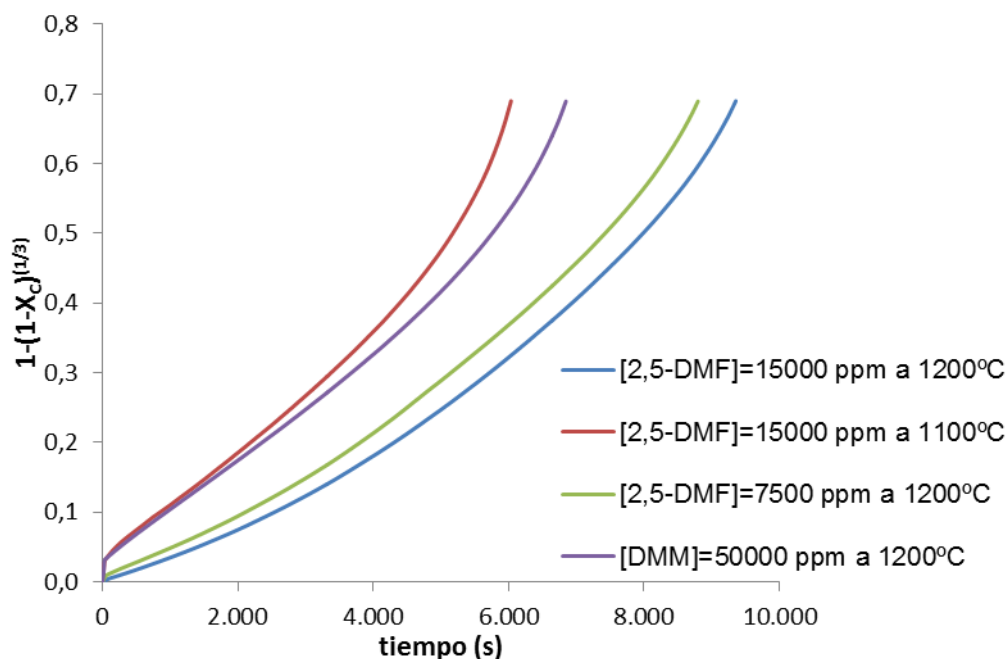


Figura 4.18. Representación de la Ecuación 4.7 basada en el MND para la obtención de τ en los experimentos de interacción con NO .

A partir del valor de la pendiente ($1/\tau$), se determina el tiempo de conversión completa, τ , estos valores se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Valores de τ obtenidos en la interacción de los distintos tipos de hollines en su interacción con NO .

Muestra de hollín	τ (s)
[2,5-DMF]=15000 ppm a 1200°C	13558
[2,5-DMF]=15000 ppm a 1100°C	8746
[2,5-DMF]=7500 ppm a 1200°C	12756
[DMM]=50000 ppm a 1200°C	9935

Los valores de τ permiten observar la diferencia de reactividad entre una muestra y otra.

En las mismas condiciones de temperatura de formación de hollín, el hollín obtenido a partir de DMM es más reactivo que el formado a partir de 2,5-DMF, como ocurrió en la interacción con O_2 .

Sin embargo, en la interacción con NO, se ha obtenido que la reactividad del hollín formado a partir de 2,5-DMF a 1100°C es mayor que la del hollín de DMM, lo cual difiere de lo hallado en los experimentos de interacción con O_2 .

Estas diferencias en el orden de reactividad resultante con O_2 o NO pueden ser debidas a las propiedades estructurales (orden/desorden, tamaño de lámina de grafeno), físicas (como la superficie específica) y químicas (composición elemental) de cada muestra.

En cuanto a la comparación con el resto de muestras, en la Figura 4.18, se observa la misma tendencia que se observó en la Figura 4.16 de interacción con O_2 . El hollín generado a menos temperatura es más reactivo y los hollines generados para el mismo compuesto a la misma temperatura, pero con diferente concentración inicial de compuesto en la formación de hollín, presentan una reactividad similar.

Comparando las Figuras 4.15 y la 4.17, se puede observar que la generación de CO y CO_2 es mucho más baja en las interacciones del hollín con NO respecto del hollín con O_2 . Esto nos indica que el hollín es más reactivo con O_2 que con NO.

Respecto a la capacidad de reducción de NO de los diferentes hollines, la definición de la conversión de NO viene dada por la Ecuación 4.8.

$$X_{NO} = \frac{CNO_{entrada} - CNO_{salida}}{CNO_{entrada}} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

En la Figura 4.19 se ha representado la conversión de NO frente a la masa de carbono remanente en el reactor, W_C . Esta figura sigue una tendencia similar a la observada en la representación de $CO+CO_2$ en la Figura 4.17. Los hollines de DMM y el formado a partir de 2,5-DMF a 1100°C, al desorber más $CO+CO_2$ presentan un mayor número de centros activos libres y, por tanto, son los hollines con una capacidad de reducción de NO mayor (Arnal, 2013).

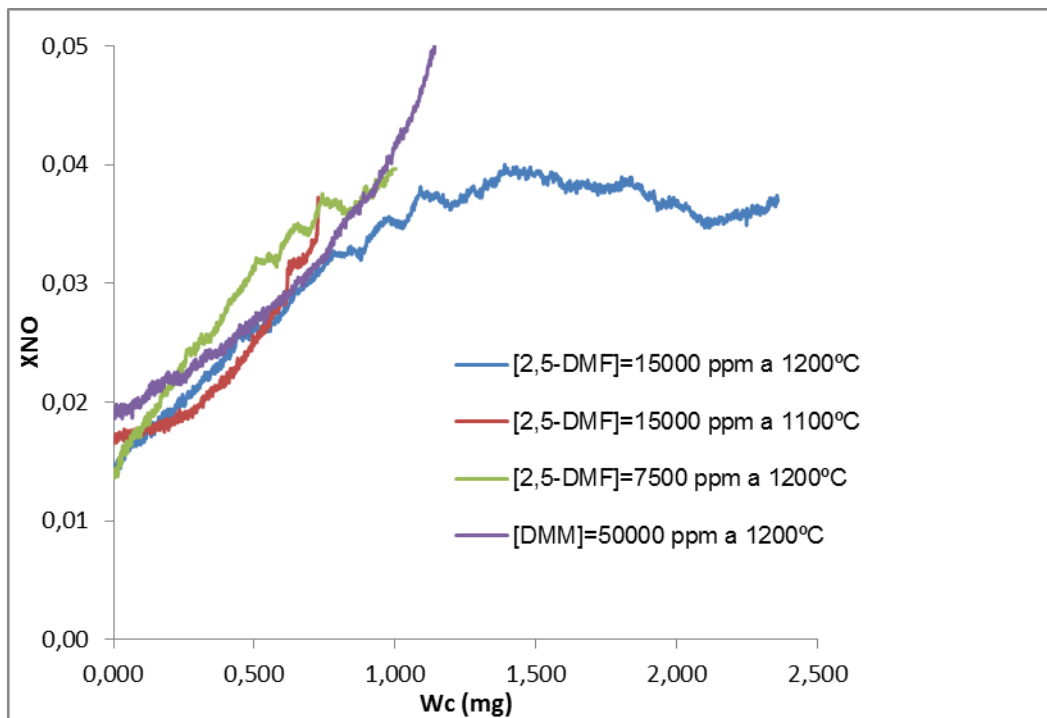


Figura 4.19. Evolución de la conversión de NO en función de la masa de carbono remanente en el reactor, para la interacción de diferentes hollines con NO.

5. Conclusiones

A continuación se presentan las principales conclusiones que se extraen de este trabajo, clasificadas en función de los experimentos realizados.

- Experimentos de pirólisis:

Al aumentar la temperatura y la concentración inicial de compuesto oxigenado en la pirólisis, el rendimiento a hollín incrementa con ambos compuestos oxigenados, 2,5-DMF y DMM, y el rendimiento a gases disminuye.

En las mismas condiciones de operación durante su pirólisis, el 2,5-DMF tiene mayor tendencia a formar hollín que el DMM.

La formación de hollín comienza a temperaturas más bajas (900-950°C) en la pirólisis de 2,5-DMF, que en la de DMM (1000°C).

El DMM genera una mayor concentración de CO y de CO₂ en los gases de salida, puesto que el hecho de contener más oxígeno en su molécula hace que se favorezcan las reacciones de oxidación durante el proceso de pirólisis.

- Experimentos de reactividad de los hollines con O₂ y NO:

Al aumentar la temperatura de pirólisis, el hollín que se genera es menos reactivo, tanto si interacciona con O₂ como con NO.

La concentración inicial de compuesto oxigenado en la pirólisis no influye de forma significativa en la reactividad de los hollines formados.

La reactividad del hollín generado en la pirólisis de DMM, para las mismas condiciones de operación, es más reactivo que el formado en la pirólisis de 2,5-DMF, tanto en la interacción con O₂ como con NO.

En general, también se puede observar una mayor reactividad de los hollines con O₂ que con NO.

- Caracterización de los hollines:

En el análisis elemental se ha observado un elevado porcentaje de carbono en la composición de los distintos hollines (entre el 97 y el 99%).

Los valores de superficie específica BET, son significativamente bajos pero pertenecen al intervalo de valores de área BET que presentan la mayoría de los hollines (10-80 m²/g).

Las técnicas de microscopía electrónica (FESEM y TEM) han permitido observar la morfología esférica de las partículas de hollín, como forman cadenas que acaban generando aglomerados (FESEM), así como la estructura interna de las partículas primarias con su núcleo y su caparazón (TEM).

Considerando estos resultados, así como la menor formación de hollín, se puede decir que el DMM resulta más atractivo como aditivo a los combustibles convencionales.

6. Bibliografía

- **Revistas científicas, tesis doctorales y proyectos:**

Aarna, I. y Suuberg, E.M. *Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation*. Proceedings of the Combustion Institute 27, 2933-2939, 1999.

Agarwal, A.K. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science 33, 233-271, 2007.

Alexandrino, K. *Oxidación del 2,5-dimetilfurano y su interacción con el óxido de nitrógeno*. Trabajo de fin de máster, Universidad de Zaragoza, 2013.

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 46, 2059-2066, 2008.

Al-Qurashi, K. y Boehman, A.L. *Impact of exhaust gas recirculation (EGR) on the oxidative reactivity of diesel engine soot*. Combustion and Flame 155, 675-695, 2008.

Appel, J., Bockhorn, H. y Frenklach, M. *Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons*. Combustion and Flame 121, 122-136, 2000.

Aracil, I., Font, R. y Conesa, J.A. *Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74, 465-478, 2005.

Aranda, V. *Oxidación de metilformato en un reactor de flujo*. Trabajo de fin de máster, Universidad de Zaragoza, 2011.

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, 2013.

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 157, 2086-2094, 2010.

Bozzano, G., Dente, M., Faravelli, T. y Ranzi, E. *Fouling phenomena in pyrolysis and combustion processes*. Applied Thermal Engineering 22, 919-927, 2002.

Calcote, H.F. *Mechanisms of soot nucleation in flames. A critical review*. Combustion and Flame 42, 215-242, 1981.

Cavaliere, A.; Barbella, R.; Ciajolo, A.; D'Anna, A.; Ragucci, R. *Fuel and soot oxidation in diesel-like conditions*. Proceedings of the Combustion Institute 25, 167-174, 1995.

Celnik, M. *On the numerical modelling of soot and carbon nanotube formation*. PhD Thesis, Universidad de Cambridge (Reino Unido), 2007.

Chen, W.Y. y Tang, L. *Variables kinetics and mechanisms of heterogeneous reburning*. AIChE Journal 47, 2781-2797, 2001.

Dagaut, P., Daly, C., Simmie, J.M. y Cathonnet, M. *The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500-1600K): Experiments and kinetic modelling*. Proceedings of the Combustion Institute 27, 361-369, 1998.

Daniel, R., Tian, G., Xu, H., Wyszynski, M.L. y Wu, X. *Effect of spark timing and load on a DISI engine fuelled with 2,5-Dimethylfuran*. Fuel 90, 449-458, 2011.

Demirbas, A. *Biofuels securing the planet's future energy needs*. Energy Conversion and Management 50, 2239-2249, 2009.

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.

Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, J.W.C y Stein, S.E. *Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene*. Proceedings of the combustion Institute 20, 887-901, 1985.

Frenklach, M. y Wang, H. *Detailed mechanism and modeling of soot particle formation, in: Soot formation in Combustion. Mechanisms and models*. Ed.: Springer-Verlag, Heidelberg. 165-192, 1994.

Frenklach, M. *Reaction mechanism of soot formation in flames*. Physical Chemistry Chemical Physics 4, 2028-2037, 2002.

Furusawa, T.; Kunii, D.; Oguma, A.; Yamada, N. *Rate of reduction of nitric oxide by char*. International Chemical Engineering 20, 239-244, 1980.

Haynes, B.S. y Wagner, H.G. *Soot formation*. Progress in Energy and Combustion Science 7, 229-273, 1981.

Huang, Z.H., Ren, Y. y Jiang D. *Combustion and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with diesel-dimethoxy methane blends*. Energy conversion and management 47, 1402-1415, 2006.

Kampa, M. y Castanas, E. *Human health effects of air pollution*. Environmental Pollution 151, 362-367, 2008.

Krestinin, A.V., Kislov, M.B., Raevskii, A., Kolesova, O.I. y Stesik, L.N. *On the mechanism of soot particle formation*. Kinetics and Catalysis 41, 90–98, 2000.

Ladommatos, N., Rubenstein, P. y Bennett, P. *Some effects of molecular structure of single hydrocarbons on sooting tendency*. Fuel 75, 114-124, 1996.

Li, Y.H., Lu, G.Q. y Rudolph, V. *The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion*. Chemical Engineering Science 53, 1-26, 1998.

Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Chaos, M., Dryer, F.L. y Scire, J.J. *A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O and CH₃OH combustion*. International Journal of Chemical Kinetics 39, 109-136, 2007.

McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B. y Kohse-Höinghaus, K. *Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap*. Progress in Energy and Combustion Science 32, 247-294, 2006.

McEnally, C.S., Pfefferle, L.D. *Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames*. Environmental Science & Technology 45, 2498-2503, 2011.

Melius, C.F., Colvin, M.E., Marinov, N.M., Pitz, W.J. y Senkan, S.M. *Reaction mechanism in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅ cyclopentadienyl moiety*. Proceedings of the Combustion Institute, 26, 685–692, 1996.

Mendiara, T. *Oxidación de hollín (soot) obtenido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos y su interacción con NO*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2006.

Miller, J.A. y Melius, C.F. *Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels*. Combustion and Flame 91, 21-39, 1992.

Miller, J.A. y Klippenstein, S.J. *The recombination of propargyl radicals and other reactions on a C₆H₆ potential*. The Journal of Physical Chemistry 107, 7783-7799, 2003.

Miyamoto, N., Ogawa, H. y Nabi, M.N. *Approaches to extremely low emissions and efficient diesel combustion with oxygenated fuels*. International Journal of Engine Research 1, 71-85, 2000.

Molina, A.; Eddings, E.G.; Pershing, D.W.; Sarofim, A.F. *Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers*. Progress in Energy and Combustion Science 26, 507-531, 2000.

Monge, F. *Oxidación de dimetoximetano en un reactor de flujo*. Trabajo de fin de máster, Universidad de Zaragoza, 2011.

Monin, C. *Caracterización del proceso de formación de hollín en una llama de difusión diesel de baja temperatura*. PhD Tesis. Universidad de Valencia, 2009.

Neoh, K.G., Howard, J.B. y Sarofim, A. *Particulate carbon formation during combustion*. Plenum Press, New York, 1981.

Nigam, P.S. y Singh, A. *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Progress in Energy and Combustion Science 37, 52-68, 2010.

Oberlin, A. *Pyrocarbons*. Carbon, 40, 7-24, 2002.

Ogawa, H., Miyamoto, N. y Yagi, M. *Chemical-kinetic analysis on PAH formation mechanisms of oxygenated fuels*. SAE Transactions 112, 2413-2421, 2003.

Pahalagedara, L., Sharma, H., Kuo, C.H., Dharmarathna, S., Joshi, A., Suib, S.L. y Mhadeshwar, A. *Structure and oxidation activity correlations for carbon blacks and diesel soot*. Energy and Fuels 26, 6757-6764, 2012.

Raj, A.; Yang, S.Y.; Cha, D.; Toyono, R.; Chung, S.H. *Structural effects on the oxidation of soot particles by O₂ : Experimental and theoretical study*. Combustion and Flame 160, 1812-1826, 2013.

Reichert, D., Bockhorn, H. y Kureti, S. *Study of the reaction of NO_x and soot on Fe₂O₃ catalyst in excess of O₂*. Applied Catalysis B: Environmental 80, 248-259, 2008.

Ren, Y., Huang, Z., Jiang, D., Liu, L., Zeng, K., Liu, B. y Wang, X. *Combustion characteristics of a compression-ignition engine fuelled with diesel-dimethoxymethane blends under various fuel injection advance angles*. Applied Thermal Engineering 26, 327-337, 2006.

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 26, 565-608, 2000.

Richter, H., Granata, S., Green, W.H. y Howard, J.B. *Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame*. Proceedings of the Combustion Institute 30, 1397-1405, 2005.

Román-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z. y Dumesic, J.A. *Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates*. Nature 447, 982-985, 2007.

Ruiz, M.P. *Formación y caracterización del soot producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2008.

Sánchez, N.E., Millera, A., Alzueta, U. y Bilbao, R. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), soot and light gases formed in the pyrolysis of acetylene at different*

temperatures: Effect of fuel concentration. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 103, 126-133, 2013.

Sánchez, N.E. *Estudio de la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en la pirólisis de acetileno y etileno*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2014.

Skokova, K. y Radovic, L.R. *Role of carbon-oxygen complexes in the CO/CO₂ ratio during carbon oxidation*. American Carbon Society, 23rd Biennial Conference on Carbon. The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, 414-415, 1997.

Smooke, M.D., Long, M.B., Connelly, B.C., Colket, M.B. y Hall, R.J. *Soot formation in laminar diffusion flames*. Combustion and Flame 143, 613-628, 2005.

Stanmore, B.R., Brilhac, J.F. y Gilot, P. *The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models*. Carbon 39, 2247-2268, 2001.

Stanmore, B.R.; Tschamber, V.; Brilhac, J.F. *Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O*. Fuel 8, 131-146, 2008.

Svensson, K.I. *Effects of fuel molecular structure and composition on soot formation in direct-injection spray flames*. PhD Thesis. Brigham Young University (USA), 2005.

Teng, H., Suuberg, E.M. y Calo, J.M. *Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the nitric oxide-carbon gasification reaction*. Energy & Fuels 6, 398-406, 1992.

Tesner, P.A. y Shurupov, S.V. *Soot formation during isothermal pyrolysis of carbon tetrachloride and methane-carbon tetrachloride mixture*. 27th Symposium on the Combustion Institute, 1581-1588, 1998.

Tian, G., Xu, H. y Daniel, R., *DMF - A new biofuel candidate Biofuel*. En línea "Production-recent developments and prospects" Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/biofuelproduction-recent-developments-and-prospects>. 2011.

Vander Wal, R.L. y Tomasek, A.J. *Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure*. Combustion and Flame 134, 1-9, 2003.

Walker Jr, P.L., Taylor, R.L. y Ranish, J.M. *An update on the carbon-oxygen reaction*. Carbon 29, 411-421, 1991.

Wang, H. y Frenklach, M.A. . *Detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames*. Combustion and Flame 110, 173-221, 1997.

Wang, H. y Cadman, P. *Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves*. Combustion and Flame 112, 359-370, 1998.

Wang, K., Qian, L., Zhang, L., Liu, H. y Yan, Z. *Simultaneous removal of NO_x and soot particulates over La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ prevskite oxide catalysts*. Catalysis Today 158, 423-426, 2010.

Wang, H. *Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames*. Proceedings of the Combustion Institute 33, 41-67, 2011.

Xi, J. y Zhong, B.J. *Soot in diesel combustion systems*. Chemical Engineering and Technology 29, 665-673, 2006.

- **Páginas web consultadas:**

[1] <http://www.oocities.org/es/ecored2000/hollin.html>

[2] <http://books.google.es/books?id=0hLx1I8UQ5sC&pg=PA1068&lpg=PA1068&dq=m%C3%A9todos+de+s%C3%ADntesis+de+2,5+dimetilfurano&source=bl&ots=Gd0kKExiS5&sig=khURjLVcVSurLWSRdiB7kTRZy8&hl=es&sa=X&ei=MO5DUOsOrOu7AaP6oDYCA&ved=0CDkQ6AEwAQ#v=onepage&q=m%C3%A9todos%20de%20s%C3%ADntesis%20de%202%2C5%20dimetilfurano&f=false>

[3] http://www.thermal.cl/prontus_thermal/site/artic/20110602/asocfile/20110602102250/articulo_reduccion_nox_en_calderas.pdf

[4] <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/AQ.htm>

[5] <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/posadas/trabajos/0402.pdf>

[6] http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido

[7] <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859044normalc.html>

[8] <http://www.icmm.csic.es/divulgacion/posters/TECMicroscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>