

**ANEXOS**

# Anexo A: Revisión bibliográfica

## **A.1 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs)**

Los procesos de combustión son la mayor fuente de contaminantes atmosféricos que, en su mayoría, están relacionados con efectos adversos sobre la salud. Entre ellos, tienen interés los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) (Sánchez, 2014).

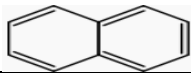
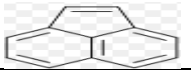
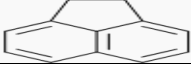
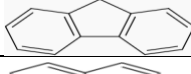
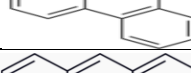
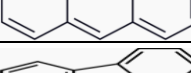

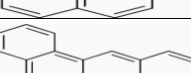
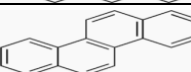
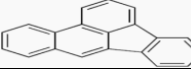
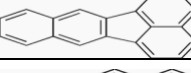
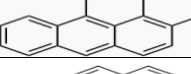
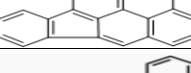
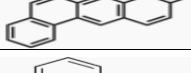
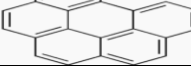

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) constituyen un amplio grupo de compuestos químicos. Se caracterizan por estar formados por átomos de carbono e hidrógeno, agrupados en anillos que contienen cinco o seis átomos de carbono. Los PAHs se forman durante la combustión incompleta del carbón, aceites, gases, madera, residuos domésticos y, en general, sustancias de origen orgánico. Se encuentran de forma natural en el petróleo, el carbón, depósitos de alquitrán y como productos de la utilización de combustibles, ya sean fósiles o biomasa. Como contaminantes, han despertado preocupación debido a que algunos compuestos han sido identificados como carcinógenos.

Tanto el grado de saturación como la configuración espacial de los PAHs (es decir, el número y forma de sus anillos) son importantes, pues determinan algunas de sus características químicas y biológicas y, en último término, su posible efecto sobre la salud.

Los PAHs incluyen cientos de compuestos aromáticos diferentes. Dieciséis de ellos han sido considerados por la “United State Environmental Protection Agency” como contaminantes prioritarios por el potencial cancerígeno de algunos de ellos y su frecuencia en la atmósfera (Sánchez, 2014). Estos PAHs se muestran en la Tabla A.1.

Continuando con estudios anteriores del Grupo de Procesos Termoquímicos (Sánchez, 2014), y dado que los procesos de formación de PAHs y hollín están estrechamente relacionados, los experimentos de pirólisis realizados en este trabajo se han utilizado para llevar a cabo un estudio paralelo sobre la formación de los PAHs prioritarios.

**Tabla A.1.** PAHs prioritarios.

PAHs prioritarios	Nº de carbonos	Fórmula	molécula
naphthalene	10	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	
acenaphthylene	12	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	
acenaphthene	12	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	
fluorene	13	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	
phenanthrene	14	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
anthracene	14	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
fluoranthene	16	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	
pyrene	16	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	
benzo(a)anthracene	18	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	
chrysene	18	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	
benzo(b)fluoranthene	20	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	
benzo(k)fluoranthene	20	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	
benzo(a)pyrene	20	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	
indeno(1,2,3-cd)pyrene	22	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	
dibenz(a,h)anthracene	22	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	
benzo(g,h,i)perylene	22	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	

## A.2 2,5-Dimetilfurano

El 2,5-dimetilfurano es un compuesto heterocíclico de fórmula  $C_6H_8O$ . Dado que recientemente se ha descubierto que es un compuesto que se puede obtener tanto de la fructosa como de la glucosa, se ha convertido en un compuesto atractivo como biocombustible.

El 2,5-DMF tiene numerosas utilidades como biofuel. Tiene una densidad de energía un 40% mayor que el etanol, lo cual hace que sea comparable a la gasolina. Es también químicamente estable y, disuelto en agua, no produce contaminación atmosférica. La evaporación del 2,5-dimetilfurano durante el proceso de producción requiere aproximadamente un tercio menos de energía de la necesaria para hacer evaporar al etanol, aunque tiene un punto de ebullición mayor que el del etanol ( $78^{\circ}C$ ).

Debido a este gran interés que ha suscitado en los últimos años, se han realizado diversos estudios tanto en condiciones reductoras como oxidantes.

### Estudio de la pirólisis del 2,5-dimetilfurano

De los estudios realizados por Lifshitz y cols. (1998), Simmie y Metcalfe (2011) y Grela y cols. (1985), se presentan diversas propuestas para los caminos de descomposición térmica del DMF (Figura A.1).

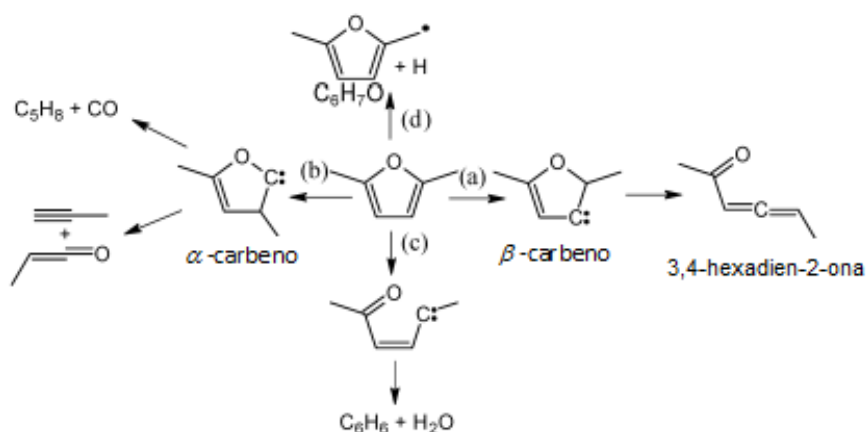


Figura A.1. Caminos de reacción de la pirólisis de 2,5-DMF.

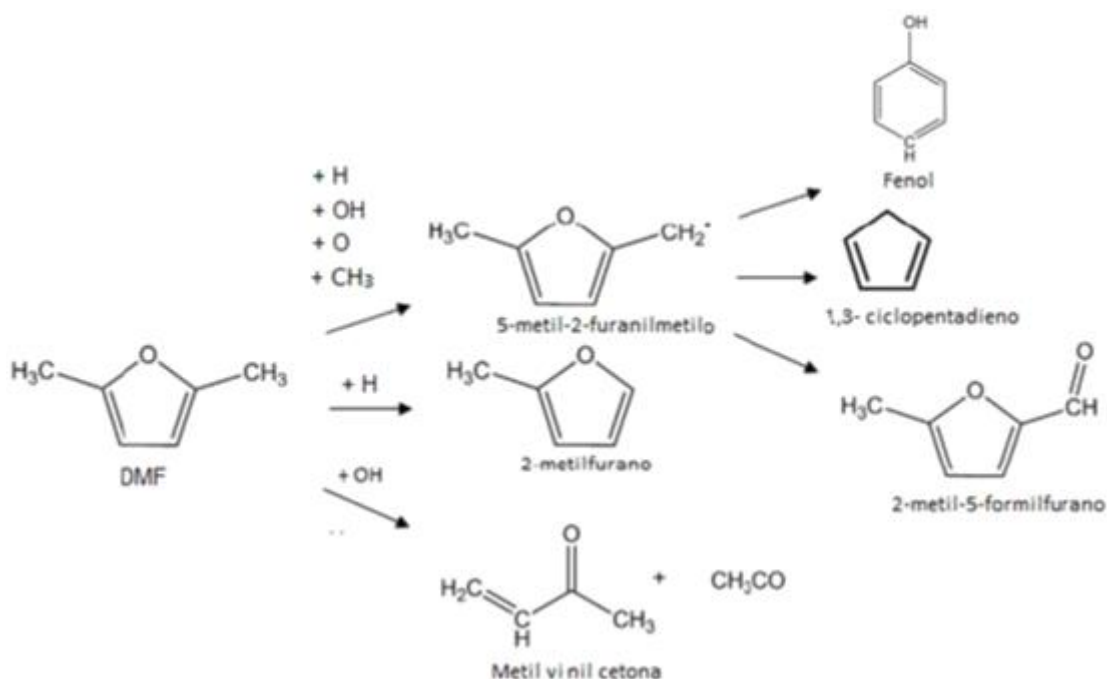
### Estudio de la combustión del 2,5-dimetilfurano

Sirjean y cols. (2013) propusieron un modelo cinético-químico para la descomposición y oxidación del DMF, que incluye reacciones con coeficientes de

velocidad a presión atmosférica (1 bar), 10 bar y límite de alta presión. Estos autores, sólo usaron los coeficientes de velocidad a presión atmosférica para validar el modelo y determinar los caminos de reacción de este compuesto. Las predicciones del modelo se asemejan a los resultados experimentales obtenidos tanto en la determinación del tiempo de retraso de ignición como en el estudio de pirólisis del DMF.

En su investigación, Sirjean y cols. (2013) detectaron que las especies que se encontraban en mayor cantidad eran:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$  y 2,5-DMF. Y entre algunos de los hidrocarburos intermediarios medidos se encontraron: diacetileno ( $C_4H_2$ ), vinilacetileno ( $C_4H_4$ ), metano ( $CH_4$ ), metilo ( $CH_3$ ), etileno ( $C_2H_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ) y acetileno ( $C_2H_2$ ).

En relación a los intermediarios oxigenados, el formaldehído ( $CH_2O$ ) y metilfurano ( $C_5H_6O$ ) fueron los que obtuvieron mayor fracción molar, siendo el fenol ( $C_6H_6O$ ) también un intermediario abundante.



**Figura A.2.** Caminos de reacción para la oxidación de 2,5-DMF (Togbé y cols., 2013).

### Estudio del 2,5-dimetilfurano en motores

- Gasolina → Una de las primeras investigaciones del uso de 2,5-DMF como biocombustible en motores fue llevada a cabo por Daniel y cols. (2011). Ellos estudiaron las emisiones que se producían al usar 2,5-DMF y lo compararon con las emisiones de la gasolina y el etanol, en un motor de un único cilindro de inyección directa de encendido por chispa (DISI). Los resultados demostraron que, debido a la similitud entre las propiedades fisicoquímicas del 2,5-DMF y de

la gasolina, el 2,5-DMF tiene similares características en relación a emisiones y al proceso de combustión que la gasolina.

- Gasóleo → Zhang y cols. (2013) estudiaron la combustión de una mezcla de 20% y 40% en volumen de 2,5-DMF con gasóleo y las emisiones que se generaban, en un motor diésel de un único cilindro a baja temperatura. Obtuvieron que, con la mezcla de 40%, las emisiones de hollín eran casi nulas y las emisiones de NO<sub>x</sub> aumentaban ligeramente. Verificaron también que con la adición del 2,5-DMF las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados no se veían casi afectadas.

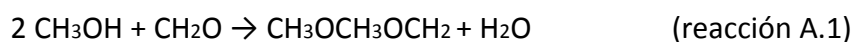
### **A.3 DMM**

El dimetoximetano, también conocido como metilal, formaildehído dimetilacetal o formal, es un compuesto orgánico de la familia de los éteres con fórmula  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ .

El DMM es un líquido incoloro y es 100 % miscible en el gasóleo. El DMM contiene un 42 % oxígeno en peso, no tiene enlace atómico carbono-carbono y tiene una relación relativamente alta de hidrógeno/carbono que produce una muy baja formación de hollín durante la combustión de la llama de difusión.

El DMM es producido actualmente en pequeñas cantidades y con grados de pureza muy buenos. Se usa como disolvente en el hogar y en sprays industriales, como un agente fundente para espumas de poliuretano, y en la producción de resinas de intercambio iónico. La alta pureza del DMM es usada en cosméticos y farmacéuticas. Es biodegradable y tiene un buen perfil de ecotoxicidad.

En volúmenes de producción pequeños, el DMM se sintetiza con rendimientos cuantitativos por la vía de la reacción catalizada de metanol con formaldehído:



Para la producción a gran escala, el metanol, para la reacción A.1, podría ser sintetizado desde gas natural y formaldehído por deshidrogenación oxidativa de metanol. También el DMM podría ser producido por oxidación del DME (dimetil éter) o a través de la co-producción y reacción de DME y metanol por un proceso en dos pasos. El coste de la producción del DMM depende de la economía de la producción del metanol, formaldehído y/o DME.

#### **Estudios a escala de laboratorio**

Molera y cols. (1974) investigaron la oxidación del DMM en fase gaseosa, en un intervalo de temperatura de 190 a 460°C, a presiones inferiores a la atmosférica. Determinaron los límites de explosión y las llamas a bajas temperaturas. Además, también determinaron la energía de activación de la reacción a baja temperatura.

Algunos de los productos de la oxidación del DMM son el metil formato, agua e hidrógeno. Otros productos son los peróxidos (como el peróxido de hidrógeno) que se forman a una presión de 0,25 atm de una mezcla equimolar inicial a 218 y 204°C.

Los hidroperóxidos son probablemente los agentes principales de la cadena de ramificación para la oxidación del DMM a baja temperatura.

En otra investigación, también llevada a cabo por Molera y cols. (1974), se estudió la reacción de las mezclas de DMM-oxígeno con una pequeña proporción del segundo en un intervalo de temperaturas de 329 a 412°C. La presión a la que se trabaja es de 0,1 atm para el DMM y de 0,005 a 0,3 atm para el oxígeno. Se obtuvo que el orden de la reacción es inferior a la unidad y disminuye al aumentar la temperatura. La energía de activación para una mezcla de 20/1 de DMM/oxígeno es de 176.5 +/- 6.3 kJ/mol, que es superior a la determinada a baja temperatura. Los resultados indican la importancia de la descomposición del DMM sensibilizada por oxígeno en las condiciones experimentales descritas.

Los productos que se obtienen en pequeñas cantidades, cuando la relación es de 20/1 de DMM/oxígeno son: dimetil éter, metiletil éter, acetaldehído, dimetil acetal y etano a una temperatura de 372°C, mostrando la presencia en la reacción de diferentes radicales como metil, etil, metoxil y dimetoximetil. Esto es un indicativo de que el mecanismo de craqueo está operativo.

El metano, hidrógeno y monóxido de carbono son productos que principalmente se forman en grandes cantidades cuando se trabaja en pirólisis de DMM.

El formaldehído se encuentra en grandes cantidades en los experimentos que se llevan a cabo a una temperatura de 372°C. Esta formación indica que puede haber una etapa a baja temperatura de descomposición de DMM.

### **Estudios en motores**

Vertin y cols. (1999) investigaron las mezclas de gasóleo-DMM y DMM para el uso en motores de ignición-compresión. Se demostró que se producía una reducción de materia particulada en las mezclas en las que se adicionó DMM entre un 10 % a un 30 % al gasóleo, y en las que se utilizó un 20 % de DMM, se demostró que se reducía en un 50 % la opacidad del humo.

Lu y cols. (2008) analizaron los beneficios de adicionar dimetoximetano en la alimentación junto con el combustible, aprovechando la rápida mezcla entre ambos. Con esta técnica se consiguen reducciones de la materia particulada mayores al 30% y de los NO<sub>x</sub> en torno al 30% con un 15-20% de DMM adicionado.



# Anexo B: Metodología y procedimiento experimental

## **B.1 Descripción de las instalaciones experimentales**

Para poder llevar a cabo todos los experimentos descritos en la memoria, se utilizaron 2 instalaciones distintas: la instalación de formación de hollín y la instalación para el estudio de la reactividad y el tratamiento de purificación (*annealing*). 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).

Ambas instalaciones están compuestas por 3 sistemas fundamentales:

- Sistema de alimentación de gases.
- Sistema de reacción.
- Sistema de detección y análisis de gases.

### **B.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 B.1.



**Figura B.1.** Fotografía de la instalación para los experimentos de pirólisis.

## - Sistema de alimentación de gases

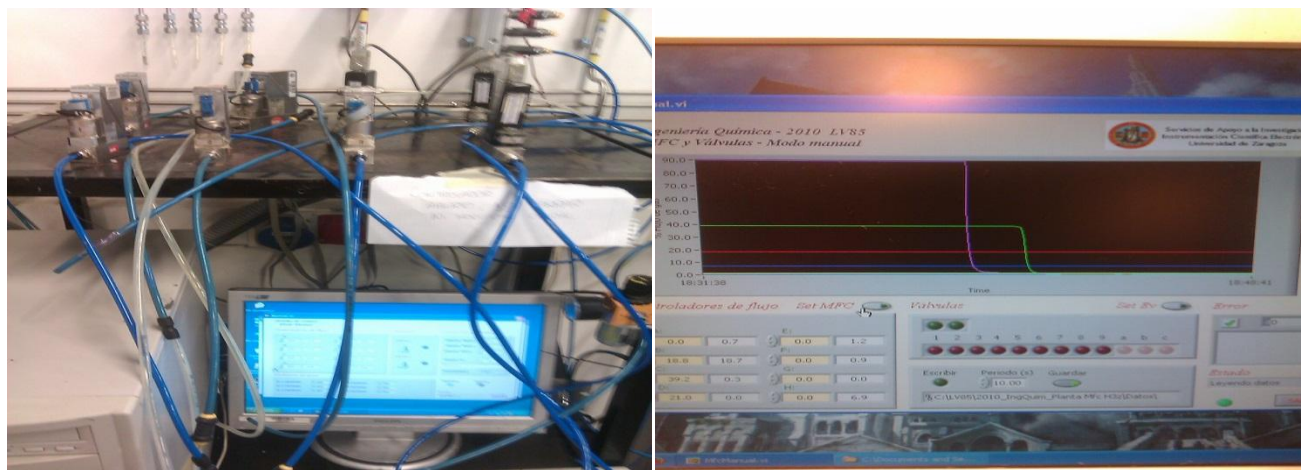
En este sistema se incluyen los controladores de flujo másico, la bomba HPLC, las líneas de alimentación (conductos y conexiones rápidas), el panel de válvulas, el medidor de caudal volumétrico (burbujímetro) y por supuesto los reactantes.

### 1. Controladores de flujo másico:

Tienen como objetivo medir, controlar y mantener constante el caudal de gas que llega al sistema de reacción. Por lo tanto, constan de un sensor de caudal, de una válvula de control y de un sistema de control electrónico integral.

Los controladores que dispone la instalación tienen diferentes capacidades de flujo másico, desde 100 mL/min hasta 2000 mL/min, funcionando adecuadamente en el intervalo entre el 10-90% de su capacidad.

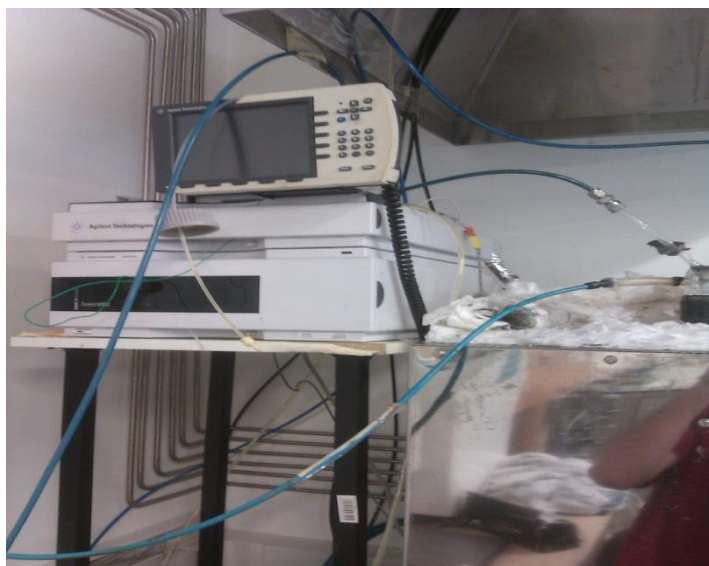
El grado de apertura del medidor se regula mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza (MFC manual), el cual se puede apreciar en la Figura B.2 junto a los controladores de flujo másico. Este programa permite que el usuario fije el porcentaje de apertura de la válvula, mostrándolo en pantalla. Ese porcentaje de apertura se elige teniendo en cuenta la capacidad del controlador de flujo y el caudal de gas que se quiera tener a la salida del controlador.



**Figura B.2.** Fotografía del sistema de alimentación de gases.

### 2. Bomba HPLC:

Se trata de una bomba HPLC isocrática de Agilent Technologies, serie 1200 (Figura B.3).



**Figura B.3.** Fotografía de la bomba HPLC isocrática de la instalación experimental.

Para los experimentos de formación de hollín se requiere este equipo, puesto que no se dispone de botellas de gas para las concentraciones deseadas de los reactantes (7500, 15000, 30000 y 50000 ppm).

Los reactantes en fase líquida, se alimentan al sistema y se evaporan. Para ello, se usa una línea calorifugada y como gas portador nitrógeno.

La línea calorifugada consiste en un tubo de teflón, el cual se encuentra recubierto por cinta de fibra de vidrio y por cinta de papel aluminio, e incluye una resistencia, un termopar tipo T y un regulador PID de temperatura (serie BS-2300); evitando así la condensación del reactante ya en fase gas.

Para inyectar el líquido al sistema de reacción, se siguen los siguientes pasos:

1. Introducir en una botella el compuesto oxigenado en fase líquida que se va a emplear.
2. Encender y cebar la bomba. Para ello, se abre la válvula de purga, la cual está situada en la parte frontal, girándola en el sentido opuesto a las manecillas del reloj. Dependiendo de cómo esté la bomba, si hace mucho que no se emplea y hay aire o si se ha empleado hace poco pero con otro compuesto, el cebado se hará de una manera u otra.

Si en la bomba hay aire, entonces el sistema deberá ser purgado con isopropanol, para eliminar las burbujas de aire. A esta operación es a lo que realmente se llama cebar la bomba.

Si se ha empleado hace poco con otro compuesto, entonces primero se deberá purgar con agua destilada para eliminar las trazas del producto anterior y luego purgar con nuestro producto actual.

3. Para fijar el caudal deseado, se aprieta el botón METHOD en la pantalla principal y con las flechas bajar hasta llegar a FLOW. Una vez allí, presionar EDIT y escribir con las teclas numerales el caudal (se recomienda un intervalo de caudal de 3-5 ml/min para el cebado/purgado). En seguida surge un aviso donde se pregunta si se desea guardar los cambios realizados. Presionar YES. Posteriormente, presionar ESC (botón que se encuentra al lado de los botones de flechas) para volver a la pantalla principal.

4. Para poner la bomba en marcha, se selecciona CONTROL→SYSTEM: ON/OFF →ENTER→ON Hay que esperar unos segundos hasta que la bomba se pone en marcha. Una vez ya puesta en marcha, aparece en la pantalla "Isocratic Pump ON". Normalmente se debe dejar circular el líquido entre 10-15 min para una óptima purga.

5. Una vez cebada, se apaga la bomba pulsando OFF (en el mismo lugar donde aparecía la opción ON) y se cierra la válvula de purga. Posteriormente, hay que volver a la pantalla principal presionando ESC y repetir los pasos 4 y 5, pero esta vez con el caudal de líquido que se desea introducir al sistema para dejar la bomba preparada para el experimento.

6. Para saber el caudal que se debe introducir, se hacen unos cálculos previos que se indican a continuación.

Pongamos el ejemplo de que se quiere introducir una concentración de 15000 ppm de 2,5-DMF al sistema y se tiene una botella de líquido al 99,9% de concentración.

15000 ppm equivale a una concentración de un 1,5% de 2,5-DMF a la entrada. Cuando se quiere tener un caudal de 1000 mL/min de gas a la entrada, entonces **15 mL/min** deberían ser de 2,5-DMF en fase gas.

Sabiendo que en condiciones normales, 1 mol equivale a 22,4 L, se puede calcular:

$$15 \text{ mL/min} \cdot (1 \text{ mol} / 22,4 \text{ L}) \cdot (1 \text{ L} / 1000 \text{ mL}) = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

Conociendo el peso molecular del 2,5-DMF = 96,13 g/mol: **0,064 g/min**

Y puesto que también se conoce la densidad del compuesto = 0,8897 g/mL

$$Q_{\text{líquido}} = 0,064 \text{ (g/min)} / 0,8897 \text{ (g/mL)} = \underline{\underline{0,0724 \text{ mL/min}}}$$

El caudal de líquido que se ha de inyectar para conseguir una concentración de 15000 ppm de 2,5-DMF en el sistema de reacción corresponde a 0,0724 mL/min.

### 3. Conductos de alimentación (tubos y conexiones rápidas):

Las conducciones de la planta consisten en tubos flexibles de poliuretano de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno (Figura B.4). En todas las instalaciones, las uniones se realizan con racores de acero inoxidable lineales, de codo y tipo T, y con conexiones rápidas lineales y tipo T (Figura B.4).



**Figura B.4.** Conducciones y uniones empleados en la instalación experimental.

Todas las uniones de entrada y salida de gases a los sistemas de reacción se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo. De esta forma, se evita la rotura por tensión debida a la dilatación y las posibles fugas por unión entre los elementos.

### 4. Panel de válvulas:

Los gases, al salir de los controladores de flujo másico, y antes de entrar al reactor, pasan por un panel de válvulas *todo o nada*. El panel consta de siete válvulas de bola de tres vías (Figura B.5).

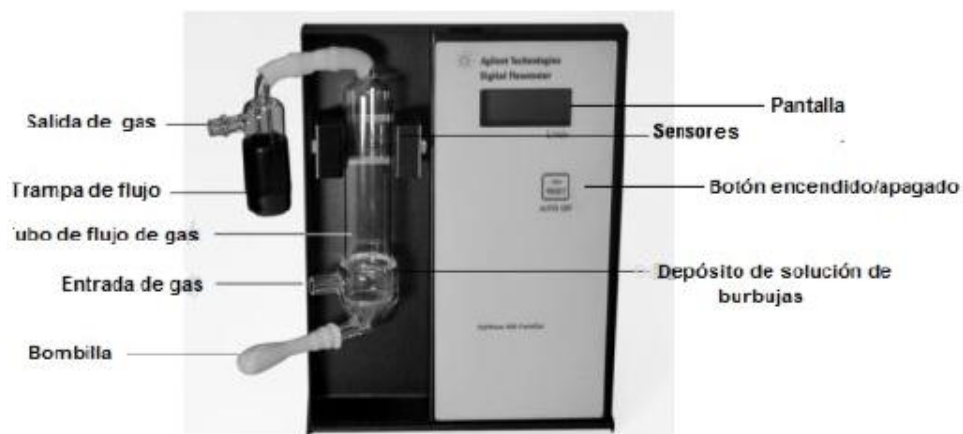


**Figura B.5.** Fotografía del panel de válvulas de la instalación de pirólisis.

Cinco de estas líneas pueden ser empleadas para introducir los gases necesarios al reactor, por una pasa una el aire de refrigeración de la sonda que también proviene de los controladores (línea 4) y, por la última, pasa la mezcla de gases (gases de salida del reactor). Con la válvula de mezcla de gases, es posible hacer pasar la mezcla hacia los equipos de medición o hacia el exterior.

#### 5. Medidor de caudal volumétrico (burbujímetro):

Para verificar que realmente se trabaja con el caudal de gas deseado (aquel que definimos con el programa que trabajan los controladores de flujo másico), se mide el caudal de salida de los controladores utilizando un burbujímetro digital, modelo Optiflow 650 de Agilent Technologies (Figura B.6).



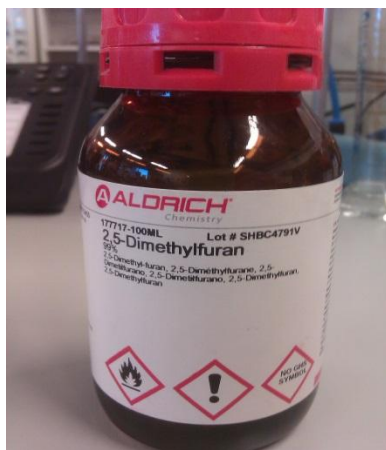
**Figura B.6.** Burbujímetro digital.

El caudal volumétrico del gas se determina mediante la generación de una burbuja de jabón que asciende por el burbujímetro con la velocidad que le proporciona el gas. La medición es automática, es decir, el usuario simplemente debe hacer la burbuja de jabón presionando la bombilla y esperar a que ésta ascienda por el tubo de flujo de gas y aparezca en la pantalla el valor del caudal volumétrico (L/min).

#### 6. Reactantes:

- **2,5-DMF**. Botella líquido de reactivo puro (concentración del 99%) (Figura B.7).
- **DMM**. Botella líquido de reactivo puro (concentración del 99%).





**Figura B.7.** Fotografía de la botella de 2,5-DMF empleada en esta experimentación.

Ambos compuestos se inyectan a través de la bomba HPLC y se evaporarán a través de la línea calorifugada.

- **N<sub>2</sub>.** 100% puro para crear en nuestros experimentos la atmósfera en ausencia de oxígeno.
- **Aire sintético.** Se emplea para realizar la combustión de los residuos sólidos que pueden quedar en el reactor y, por tanto, limpiar el reactor después de cada experimento de pirólisis.

#### - Sistema de reacción y de recogida de hollín

La instalación consta de un sistema de reacción compuesto por un reactor de cuarzo, un horno eléctrico y su correspondiente controlador de temperatura. El sistema de recogida de hollín consta de un filtro de microfibra de vidrio, un portafiltros de cuerpo que va unido al cuerpo del reactor y un filtro de partículas.

- Sobre el sistema de reacción:

##### 1. Reactor:

Los reactores que se emplean para esta experimentación son dos:

- El habitual que se emplea normalmente en los experimentos de pirólisis que consiste en un reactor tubular de cuarzo, lo que le hace ser inerte a las reacciones que tienen lugar en su interior. Consta de 3 partes: cabeza, cuerpo y sonda móvil, tal y como se observa en la Figura B.8.



**Figura B.8.** Fotografía del reactor montado en el sistema experimental.

- Y otro reactor que también es de cuarzo y que morfológicamente es igual y se diferencia en las mismas 3 partes que el anterior, sólo que en este caso, la cabeza está sellada al cuerpo debido a los problemas de sobrepresión en los experimentos en los que se emplean las resinas para analizar los PAHs.

La cabeza del reactor consiste en un tubo de 250 mm de longitud y 35 mm de diámetro con doble encamisado de refrigeración, que permite el control del perfil de temperaturas en el interior del reactor. Los gases reactantes se introducen al reactor por dos entradas independientes, permitiendo así, que haya una buena mezcla de los distintos gases.

El cuerpo consiste en un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro interno en el cual se alcanza la temperatura de trabajo y reaccionan los gases. Este se une a la cabeza mediante un esmerilado que al igual que en todas las uniones de las partes de cuarzo del reactor, se sella untándolo bien con grasa de grafito para así evitar fugas de gas en la instalación. A la salida del cuerpo del reactor se encuentra una rosca de poliamida con una junta tórica que permite fijar la sonda móvil a la salida del reactor.

Dicha sonda está formada por un tubo de 300 mm de longitud y 32 mm de diámetro externo y 12 mm de diámetro interno. La sonda presenta una doble camisa de refrigeración con el fin de controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor (al igual que la cabeza) y detener la reacción. La salida de la sonda consta de una rótula que permite la unión ésta con el portafiltros de cuarzo donde se recoge el hollín.

La posición de la sonda en el reactor, delimita la zona de reacción haciéndola más pequeña cuanto más metida en el reactor se halla. En este proyecto vamos a trabajar



colocando la sonda siempre en la misma posición (sonda sacada), dejando siempre la una longitud de zona de reacción de 16 cm. Lo que resulta en fijar un tiempo de residencia del gas en el reactor que se puede hallar a través de la ecuación B.1:

$$t_r = \frac{V_r}{Q_t} = \frac{V_r}{Q_t} \quad (\text{Ecuación B.1})$$

$Q_t (P_{sr}, T_{sr})$ : Caudal total de gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (mL/min)

## 2. Horno:

Se dispone para estos experimentos de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado con potencia de 9 kW modelo ST16VC-1, fabricado por Forns Hobersal y que se puede observar en la Figura B.8.

El reactor se coloca en su interior de manera que puede estar aislado gracias a que el horno está reforzado con aislante de baja densidad, que recubre el interior del horno. Además, se coloca lana de vidrio en los extremos del horno. Se pueden evitar pérdidas de calor y así obtener isothermicidad en la zona de reacción.

El horno cuenta con una única zona calefactora (250 mm de longitud) con seis resistencias en forma de U, de disilicio de molibdeno. Estas seis resistencias se distribuyen desde arriba hasta abajo de la caja del horno, agrupadas en dos grupos de tres resistencias en serie. La temperatura máxima de trabajo del horno es 1323°C. Sin embargo, se aconseja no trabajar por encima de 1200°C, debido al alto desgaste que pueden sufrir las resistencias si se trabaja a temperaturas tan elevadas.

## 3. Sistema de control de Temperatura del horno:

El sistema de control posee:

1. Sensor (termómetro), que determina el estado del sistema.
2. Controlador (PID), que genera la señal que gobierna al actuador.
3. Actuador (resistencia eléctrica), que modifica el sistema de manera controlada.

El sensor proporciona una señal de la temperatura del horno al controlador, la cual representa el *punto actual* en el que se encuentra el sistema. A su vez, el controlador lee una señal externa que representa el valor que se desea alcanzar (información que se proporciona al sistema. Temperatura que se quiere alcanzar). Esta señal recibe el nombre de *set point* (o punto de consigna o punto de referencia).



**Figura B.9.** Fotografía del sistema de control de temperatura del horno de la instalación de pirólisis.

Luego, el controlador resta la señal de *punto actual* a la señal de *set point*, obteniendo así la señal de error, que determina en cada instante la diferencia que hay entre el valor deseado (consigna) y el valor medido. Con esta diferencia se proporciona la señal de salida al actuador para eliminar el error y, de esta manera, regular la temperatura del horno.

- Sobre el sistema de recogida de hollín:

El hollín formado en el interior del reactor es arrastrado por la corriente de gases y retenido en el filtro de microfibra de vidrio, que se halla contenido dentro del portafiltros de cuarzo que se une al cuerpo del reactor (Figura B.10). Este filtro tiene unas dimensiones de 26 mm de diámetro externo, 60 mm de longitud, 3,6 mm de espesor y el diámetro de poro es de 0,8  $\mu\text{m}$ .



**Figura B.10.** Fotografía del portafiltros con el filtro tras un experimento de pirólisis.

La salida del portafiltros está conectada a un filtro de partículas (Figura B.11), con el fin de evitar que éstas, arrastradas por la corriente gaseosa, puedan llegar a los equipos

de detección y análisis de gases, lo cual podría obturar las válvulas y estropear los equipos.



**Figura B.11.** Fotografía del filtro de partículas empleado en la instalación de pirólisis.

- Sobre el sistema de detección y análisis de gases:

Los gases que se generan en la pirólisis se analizan en un cromatógrafo de gases (Figura B.12).

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte.



**Figura B.12.** Fotografía del cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo de gases que se emplea para esta experimentación es de marca Agilent Technologies, modelo 6890N (Figura B.12). Consta de dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID). En la Tabla B.1 se puede ver como funcionan estos detectores y que gases son detectados por cada detector cuando el equipo se calibra a través de las botellas de gases patrón:

**Tabla B.1.** Configuración de los detectores del cromatógrafo.

Detector	Columnas	Dimensiones	Gases detectados
TCD	HP-PLOT MoleSieve	15 m x 0,53 mm x 25 $\mu$ m	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , i- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , 1,3- butadieno
	HP-PLOT Q	30 m x 0,53 mm x 40 $\mu$ m	
FID	HP-PONA	50 m x 0,2 mm x 0,5 $\mu$ m	Benceno, etilbenceno, tolueno y xileno

El gas portador que emplea el equipo para arrastrar los gases de la pirólisis por la columna es helio.

El análisis cromatográfico de las muestras gaseosas se realiza según las siguientes características de operación:

- Inicialmente el horno del cromatógrafo se encuentra a 40°C y se mantiene así durante 8 minutos.
- Posteriormente, se programa una rampa de temperatura de 20°C/min hasta alcanzar una temperatura de 230°C.
- Una vez alcanzados los 230°C, se mantiene dicha temperatura durante 4 minutos.

Para que el cromatógrafo cuantifique con exactitud la concentración de los gases que queremos analizar, es necesario crear previamente un método analítico y realizar unas calibraciones.

### B.1.2 Instalación de reactividad del hollín con NO y O<sub>2</sub>

El estudio de la interacción o reactividad de los hollines formados en los experimentos de pirólisis con O<sub>2</sub> y NO se ha llevado a cabo en la instalación mostrada en la Figura B.13:



**Figura B.13.** Fotografía de la instalación experimental de reactividad del hollín.

Esta instalación también se puede dividir en 3 sistemas:

- El de alimentación. Se compone de los reactantes que provienen de las botellas de gas, de los controladores de flujo másico y los conductos y válvulas, que poseen las mismas características que los componentes descritos en la otra instalación.
- El de reacción. Consta de un reactor de cuarzo, un horno y su sistema de control.
- El de detección y análisis de gases. Consta de un filtro de partículas y de un analizador en continuo de CO/CO<sub>2</sub> y otro de NO.

- Sistema de reacción:

Puesto que tanto el horno como el sistema de control de temperaturas del horno son similares a los de la instalación anterior, sólo vamos entonces a describir el reactor empleado en esta instalación.

Es un reactor tubular de cuarzo que consta de dos partes, cabeza y cuerpo, unidas entre sí por un esmerilado (Figura B.14). Los sólidos, hollín y arena de sílice (material inerte), se mezclan para favorecer la introducción del hollín en el reactor y para asegurar que no se forman agregados entre las partículas de hollín. Al introducir la

mezcla, ésta se deposita sobre un soporte de lana de cuarzo situada en el estrechamiento existente en el interior del cuerpo del reactor.



**Figura B.14.** Fotografía del reactor empleado en la instalación de reactividad.

La cabeza del reactor dispone de dos entradas de gases independientes, lo cual hace que la mezcla de los gases se produzca justo cuando estos entran en contacto con el hollín a analizar, minimizando así las reacciones homogéneas en fase gas.

El termopar que controla la temperatura de la zona de reacción se sitúa justo debajo del soporte de lana de cuarzo, introduciéndose por un hueco que deja el reactor.

Posteriormente, los productos de la reacción atraviesan la zona de refrigeración donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases.

- Sistema de detección y análisis de gases:

Los productos de la reacción pasan por un filtro de partículas idéntico al de la instalación anterior antes de conducirlos hacia dos analizadores distintos:

1. Analizador de CO/CO<sub>2</sub>

Su función es analizar la concentración de CO y CO<sub>2</sub> a la salida del reactor. El equipo utilizado es un analizador modular (Uras 14) de gases en continuo de la marca ABB Advance Optimacon (Figura B.15). El uso de este equipo es de gran facilidad y rapidez,

pues permite observar y registrar directamente de la pantalla el valor de las concentraciones (en ppm) de estos gases en cada experimento.



**Figura B.15.** Fotografía del analizador de CO/CO<sub>2</sub>.

Los gases que entran al analizador son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración de CO y CO<sub>2</sub>. La energía restante es devuelta y transformada en corriente eléctrica.

Antes de cada experimento, es necesario calibrar el equipo. Para ello, se usa una corriente de nitrógeno y se sigue el procedimiento explicado a continuación:

1. Preparar la corriente de nitrógeno para el calibrado. Siempre se empleara el mismo conducto, sólo para la corriente de N<sub>2</sub>, para evitar posibles residuos de otros gases.
2. Verificar que la bomba del analizador se encuentra apagada. Para ello: Menú → Mantenimiento/Prueba → Enter → Ajuste especif/anlz → bomba. En este punto, hay que comprobar que ponga que está en modo service. En caso contrario, presionar la opción Auto/servicio e introducir la clave solicitada.
3. Presionar la tecla “Means” para volver a la pantalla inicial. Una vez que hemos verificado que todo está bien, nos ponemos en marcha con la calibración: Menú → Calibrar → CO → Calibración manual → Gas cero → Enter. En ese mismo instante, se conecta la corriente de N<sub>2</sub> a la purga del analizador. Importante tener en cuenta que la calibración se realiza por la purga y no por la entrada del analizador.
4. Dejar que el valor se estabilice en cero y presionar Enter. Repetir este paso tres veces más seleccionando la opción repetir. Una vez estabilizado el valor, seleccionar Enter en vez de repetir.
5. Una vez calibrado el Gas cero, seleccionar Cubetas de calibración. Dejar que el valor se estabilice hasta el valor de la consigna ubicado en la parte superior derecha de la pantalla. Presionar Enter. Repetir este paso también tres veces.



6. Repetir los pasos 3, 4 y 5, pero ahora para el CO<sub>2</sub>.

7. Una vez que se realice la última repetición del calibrado de cubetas de CO<sub>2</sub> (último paso de la calibración del equipo) y se presione Enter en vez de repetir, desconectar inmediatamente la conducción de nitrógeno de la purga del equipo.

## 2. Analizador de NO

Su función es analizar la concentración de NO a la salida del reactor en los experimentos donde se estudia su interacción con el hollín de los distintos compuestos oxigenados. La marca del equipo es ABB Advance Optimacon con módulo analizador Uras 14 (Figura B.16).

Funciona de la misma manera que el analizador de CO/CO<sub>2</sub> e incluso el procedimiento que se lleva a cabo para la calibración también es el mismo.



**Figura B.16.** Fotografía del analizador de NO.



## **B.2 Procedimiento experimental de los experimentos de pirólisis**

Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en la instalación descrita en el apartado B.1.1. Lo primero que se comprobó es que todos los instrumentos requeridos para la experimentación estuvieran en perfectas condiciones, decidiendo sobre todo, que reactor se iba a emplear con su cabezal, su sonda y su portafiltros (puesto que es importante que siempre se empleen las mismas piezas para evitar que los parámetros cambien por las posibles pequeñas variaciones de las dimensiones de las piezas o simplemente que no encajen a la perfección y se produzcan fugas).

Una vez que se eligieron las piezas, se llevó a cabo el montaje tal y como se puede ver en la Figura B.17. Para enlazar y sellar bien con el reactor todas las piezas esmeriladas, hay que aplicar grasa de grafito, de manera que así se puede asegurar que en el sistema no hay fugas.



**Figura B.17.** Fotografía del montaje de la instalación de la pirólisis.

Antes de empezar el experimento se han de seguir los siguientes pasos:

1. Verificar que se dispone de todos los reactivos necesarios para el experimento. Es decir, que las líneas de alimentación de  $N_2$  (como gas de arrastre del compuesto oxigenado), aire sintético (para quemar y limpiar el reactor a posteriori) y helio (como gas portador en el cromatógrafo) funcionan correctamente. Y que además se dispone de una cantidad más que suficiente del compuesto oxigenado que se va a emplear.

2. Se comprueba que la posición en la que se sitúa el reactor respecto del horno es la misma siempre (como ya se comentó en el apartado B.1.1). El tiempo de residencia del combustible en la zona de reacción es un parámetro que no se va a estudiar y, por tanto, se considerará constante. Por ello, el posicionamiento del reactor dentro del horno, junto también con la posición de la sonda respecto del reactor que también siempre se colocará a la misma distancia, delimita la zona de reacción.
3. Se comprueba que todas las líneas y conductos están bien conectados y que las válvulas estén giradas en la dirección correcta permitiendo el flujo hacia donde se quiera guiar (tener especial cuidado con la válvula de salida del reactor que permite mandar los gases al cromatógrafo o al exterior).
4. Encender la campana de extracción de gases. Muchos gases que se generan en la pirólisis son perjudiciales para la salud, así que más vale asegurarse de que todos los gases salen al exterior sin permanecer en la atmósfera del laboratorio.
5. Se verifica que el reactor está limpio y también las líneas de conducción de gases. Para ello, se hará pasar una corriente de  $N_2$  por el reactor y toda la instalación hasta llegar al cromatógrafo donde se realizará un análisis para comprobar que los gases de salida no contienen residuos de otros experimentos (comprobar que sólo sale  $N_2$ ).
6. Se calcula la cantidad que se debe inyectar de compuesto oxigenado líquido, para que con la corriente de arrastre en fase gas se obtenga la concentración deseada de combustible, puesto que la botella de líquido del compuesto oxigenado es de una concentración del 99%.
7. Al montar el portafiltros, se debe montar ya con el filtro de microfibras de vidrio que debe ser pesado previamente para que después se pueda medir la cantidad de hollín que se ha retenido tras el experimento. El filtro debe ser introducido con delicadeza, tratando de pegarlo bien a las paredes del portafiltros para que haya la menor cantidad de huecos y dobles por donde se pueda escapar el hollín.
8. Determinar los caudales de gases que se van a introducir al sistema por las distintas entradas, teniendo en cuenta que el caudal total de gases es de 1000 mL/min. Se medirá antes de empezar el experimento la temperatura de la sala, para calcular el caudal real total a introducir. El caudal total será:

$$Q_T(\text{ml/min}) = Q_{TN}(\text{mlN/min}) \cdot (T^{\text{a sala}}(\text{K}) / 273(\text{K}))$$

Una vez hallado el caudal total, habrá que manipular los controladores para dividir el caudal total de  $\text{N}_2$  en dos líneas, una que arrastre el combustible inyectado, que habrá que tener en cuenta en el caudal de gas que proporciona el balance total, y la otra línea de  $\text{N}_2$  que entra directo al reactor.

9. Enchufar la resistencia de la línea calorifugada para que el producto líquido se evapore antes de entrar al reactor y así poder realizar bien el experimento y que el sistema sea homogéneo.
10. Encender el horno y ponerlo a  $200^{\circ}\text{C}$ . Antes de realizar el experimento habrá que calibrar y verificar que la concentración del compuesto oxigenado que se está inyectando con la bomba HPLC es la adecuada. Se debe tener el sistema lo suficientemente caliente para que no condense el reactivo, pero que a la vez se consiga que no reaccione el combustible.
11. Abrir las líneas de refrigeración. También es importante para delimitar la zona de reacción, ya que de esta manera se mantienen la cabeza y la sonda frías mientras que el reactor está a la temperatura adecuada.
12. Tapar el espacio hueco que queda entre el reactor y el horno con lana de cuarzo para evitar posibles pérdidas de calor.
13. Ahora ya se podrían hacer los análisis de calibración de la concentración de reactivo. Puede que tarde dos o tres análisis el cromatógrafo para que se llegue a ver la concentración que se desea tener en el sistema. El sistema tarda en estabilizarse y homogeneizarse.
14. Una vez que ya se tiene la concentración deseada, se parará la inyección de combustible y se calentará el sistema hasta la temperatura de reacción. A la hora de elevar la temperatura del horno considerando el *set point*, es bueno que se vayan introduciendo ligeros incrementos de temperatura, porque de la otra manera se están forzando mucho las resistencias del horno y pueden estropearse. Una vez que se alcance dicha temperatura se volverá a inyectar el líquido y ya estará en marcha el experimento.

La duración de cada experimento es de 3 horas, el tiempo que se ha establecido como apropiado para este tipo de pruebas y que, además, es el que se ha empleado en el

resto de estudios experimentales sobre formación de hollín en este grupo de investigación, de manera que así los resultados se puedan comparar.

Durante los primeros 15 minutos del experimento no se toma ningún cromatograma; se deja que el sistema se estabilice y, a partir de entonces, se empiezan a coger muestras con el cromatógrafo (6 en total). A lo largo del experimento sólo hay que estar atento de la posible generación de sobrepresión (se mide la sobrepresión generada para comprobar que no se producen fugas) y de analizar estas muestras.

Una vez pasadas las 3 horas, lo primero que hay que hacer es apagar la bomba HPLC, para dejar de introducir combustible al reactor y paso seguido bajar el *set point* del horno a temperatura ambiente para que deje de calentar (no apagar de primeras el horno puesto que esto puede dañar las resistencias). Mientras se sigue dejando fluir la corriente de  $N_2$  y se mantiene la refrigeración encendida. Se apaga también la resistencia de la línea calorifugada.

Se dejan pasar unos minutos hasta que el sistema se enfríe un poco para poder retirar la lana de cuarzo. Así se permite que el aire entre mejor al horno y se refrigere más rápidamente.

Una vez que ya se ha enfriado lo suficiente el reactor, se pueden cerrar las líneas de  $N_2$ , primero cerrando las válvulas que permiten el paso del gas y, cuando ya se ha vaciado la línea, se pone a cero el controlador para evitar sobrepresiones en la línea. También se cierran las líneas de refrigeración.

Se apaga el horno y se desmonta la instalación empezando con el sistema de recogida del hollín:

1. Se saca el portafiltros, se abre y se limpia (de la grasa de grafito) para que al sacar luego el filtro, la grasa no se quede adherida al filtro y nos de un peso mayor del real.
2. Se saca el filtro con cuidado y se pesa, de manera que la diferencia entre lo que pese ahora y el peso inicial antes del experimento será de hollín. Anotar estos valores para después sacar la masa total del hollín formado.
3. A continuación, se saca la sonda del reactor con cuidado, puesto que puede tener hollín en la parte que estaba introducida en el cuerpo del reactor, además del que puede haber por el interior de la sonda por donde circulan los gases y el hollín que es arrastrado hasta el filtro. Una vez sacado, se coloca sobre la mesa un vidrio de reloj limpio previamente pesado y se limpia el hollín de la sonda con las escobillas preparadas para este fin, de manera que caiga sobre el vidrio y así poder recogerlo y cuantificarlo. Una vez limpio, se pesa el hollín recogido sobre el vidrio de reloj. Anotar la diferencia.

4. Después de la sonda sólo queda cuantificar el hollín que queda en el reactor, pero para poder sacarlo, primero se deben quitar y limpiar las conexiones de la grasa de grafito.
5. Ya sólo nos queda por retirar el reactor del horno, con mucho cuidado se coloca papel de plata en el hueco por donde se introduce la sonda para no perder hollín. Una vez sacado del horno, se observa como se ve el interior del tubo de cuarzo. Hasta que punto hay hollín y a partir de donde hay carbón pirolítico. Es importante tener cuidado de no sacar carbón pirolítico a la vez que hollín puesto que es sumamente engorroso separarlo y, además, supone un problema a la hora de cuantificar el hollín formado. Por ello, para poder separar el hollín del carbón pirolítico, se coloca un colador de tamiz pequeño para que pasen las partículas de hollín al vidrio de reloj y el carbón pirolítico quede retenido. Una vez que se tiene todo el hollín sobre el vidrio de reloj, se pesa y se calcula la diferencia entre el vidrio lleno y el vidrio vacío. El carbón pirolítico es apartado.

Una vez cuantificado todo el hollín, se recoge en un bote etiquetado para los posibles posteriores experimentos a realizar (reactividad y caracterización) como se puede ver en la Figura B.18.



**Figura B.18.** Fotografía de los botes donde se guarda el hollín obtenido.

Terminado ya el experimento sólo queda llevar a cabo la limpieza de todas las piezas del reactor y del material empleado durante el experimento. Sobre todo en cuanto al

reactor y todas sus partes que son las piezas con mayor cantidad de residuos, hollín y carbón pirolítico. Para una buena limpieza de estas piezas es necesario:

1. Un lavado con acetona para arrastrar la mayor parte de los residuos. Es importante lavar estas piezas con acetona y no sólo con agua y jabón puesto que hay compuestos como el carbón pirolítico que no se quitan bien con agua puesto que se encuentran adheridos a las paredes internas del reactor.
2. Lavar con agua y jabón a conciencia para que todo lo que no ha podido arrastrar la acetona, lo haga el agua. Si pueden ser varios enjuagues, mejor.
3. Eliminar los residuos que queden en el reactor, introduciendo una corriente de aire a 950°C durante 1 h.

Ya sólo queda recopilar los resultados obtenidos en las distintas fases del experimento.

Por un lado, se analizarán los resultados obtenidos en el cromatógrafo:

1. Integrar correctamente todos los picos que se observan en el cromatograma y que se corresponden con los gases calibrados en nuestro método analítico.
2. Hacer una tabla de excel donde recoger los valores por cada experimento, de la concentración de los distintos gases formados en la reacción.
3. Hacer una media entre los experimentos repetidos que den resultados similares. Un cromatograma en el que la concentración de casi todos los gases ha salido mucho más baja o alta quiere decir que el análisis ha salido mal y, por lo tanto, no se tendrá en cuenta en los cálculos.
4. Una vez que se tiene la concentración media de cada componente, se hará un balance al carbono total que se tiene en los gases, multiplicando la concentración del gas, por el número de carbonos que posee la molécula y haciendo la suma total entre todos los compuestos.

Por otro lado, se hará un sumatorio de todo el hollín cuantificado y se hará un balance al carbono total (Anexo C.1).

### **B.3 Acondicionamiento de las muestras de hollín para el estudio de la reactividad**

Para poder llevar a cabo los experimentos de reactividad, los hollines formados en los experimentos de pirólisis de los distintos compuestos oxigenados, han de ser tratados puesto que pueden tener adsorbidos en su superficie distintos compuestos, tales como PAHs, que pueden alterar los resultados obtenidos a través de los ensayos de reactividad o de las técnicas de caracterización.

Por ello, este acondicionamiento consiste en un proceso de purificación que favorece la desorción de estas sustancias. Este proceso consiste en el calentamiento de la muestra de hollín en atmósfera inerte de  $N_2$  durante 1 hora.

Este tratamiento se lleva a cabo en la misma instalación donde se realizan los ensayos de reactividad.

La temperatura de trabajo depende de la temperatura a la que se haya realizado el experimento de formación de hollín. Es decir, que para los experimentos de pirólisis que se han realizado a  $1200^{\circ}C$ , el acondicionamiento (*annealing*) se hará a  $1200^{\circ}C$  y el experimento en el que la pirólisis se realizó a  $1100^{\circ}C$ , el acondicionamiento se realizará a la misma temperatura. El acondicionamiento se realiza a la misma temperatura para evitar alteraciones en la estructura molecular del hollín.

Para llevar a cabo el proceso, primero se colocan 150 mg de lana de cuarzo sobre el estrechamiento existente en el cuerpo del reactor, de manera que esta actúe como soporte. A continuación se coloca sobre este soporte unos 100 mg de muestra de hollín. Se introduce el reactor en el horno y se conectan y sellan los distintos conductos de entrada y salida de gases.

Se introduce al reactor una corriente de 1000 mL/min de  $N_2$  puro y se procede al calentamiento de la muestra hasta la temperatura deseada. Una vez alcanzada esta temperatura, se dejará transcurrir durante 1 hora el proceso de purificación. Pasado ese tiempo, se dejará enfriar el reactor y se extraerá la muestra de hollín purificada. Se guardarán distintas cantidades repartidas en varios botes para las distintas pruebas de reactividad y caracterización.

# Anexo C: Resultados experimentales

## C.1 Cálculo del rendimiento a hollín y a gases

En este apartado se va a mostrar al detalle cómo se ha desarrollado el cálculo de los rendimientos a hollín y gases para cada experimento de pirólisis.

Primero se va a mostrar cómo y cuáles han sido los datos recopilados para poder desarrollar los cálculos.

Los datos recopilados para calcular el rendimiento a hollín son la masa de hollín recogida en los distintos elementos:

- El hollín retenido en el filtro se obtiene por diferencia de pesada antes y después del experimento.
- El hollín que se queda pegado a la sonda y al reactor, se recoge en vidrios de reloj y por diferencia de pesada, se obtiene la masa de hollín retenida en estos elementos.

Sumando la masa recogida en cada elemento, se obtiene la masa total de hollín en el experimento que equivale a la masa total de carbono que pasa a formar hollín ( $C_{\text{hollín}}$ ).

Para saber la cantidad de carbono total introducido al sistema ( $C_{\text{entrada}}$ ), hay que realizar unos cálculos a partir de la cantidad de compuesto oxigenado que se inyecta en fase líquida al reactor al reactor.

Como ya se vió en el Anexo B.1, el caudal de 2,5-DMF puro que se ha de inyectar a través de la bomba HPLC al reactor es 0,073 mL/min, cuando se quiere obtener una concentración inicial de 15000 ppm de 2,5-DMF.

A modo de ejemplo, para reflejar estos cálculos, se van a mostrar los resultados obtenidos para el experimento realizado con 2,5-DMF con 15000 ppm a 1200°C.

Al inyectar un caudal de 0,073 mL/min, a las 3 horas de experimento se ha proporcionado un volumen total de **13,14 mL** de 2,5-DMF.

Conociendo la densidad del 2,5-DMF, se puede obtener los gramos de compuesto que se han introducido al sistema:

$13,14 \text{ (mL)} \cdot 0,8897 \text{ (g/mL)} = \mathbf{11,69 \text{ g}}$  de 2,5-DMF introducidos al sistema.

Con el peso molecular del 2,5-DMF (96,13 g/mol) se calculan los moles de 2,5-DMF: **0,1216 moles** de 2,5-DMF.



Por equivalencia a moles de carbono, 1 mol de 2,5-DMF son 6 moles de carbono:  
**0,7297 moles de carbono totales.**

Y con el peso molecular del carbono, se halla la cantidad total de carbono introducido al sistema.

$$\underline{C_{\text{entrada}} = 8,7561 \text{ g}}$$

Para este experimento, la masa total de carbono que pasa a formar hollín es:

$$\underline{C_{\text{hollín}} = 5,43 \text{ g}}$$

Con estos datos, ya se puede calcular el rendimiento a hollín a partir de la Ecuación 4.1:

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

Ahora se va a mostrar cómo se calcula el rendimiento a gases. Este cálculo es algo más complicado puesto que se requieren los datos obtenidos por el cromatógrafo de gases. Y que además, para poder obtener estos resultados, previamente se ha tenido que trabajar mucho en la calibración del equipo.

El método analítico estaba ya creado, habiéndose definido para experimentos anteriores las rampas de temperatura necesarias junto a muchos otros factores que permiten poder obtener resultados de los gases que se quieren analizar.

En cuanto a la calibración, previo a poder realizar los experimentos de pirólisis, se tuvo que calibrar, a través de botellas patrón y botellas de gas de compuestos específicos, el cromatógrafo, para poder obtener luego en los experimentos de pirólisis el valor exacto de concentración que se está obteniendo de cada compuesto generado en la pirólisis.

Para obtener unas medidas más exactas de la concentración de los compuestos gaseosos generados en la pirólisis, se realizaron todos los análisis posibles a lo largo del experimento, para hacer una media de los valores obtenidos y así proporcionar unos resultados más fiables.

En la Figura C.1, se muestra un cromatograma del experimento realizado a partir de 15000 ppm de 2,5-DMF a 1200°C.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\2013-10-15\EXPERIMENTO3022.D  
Sample Name: EXPERIMENTO

1° experimento: 2,5-DMF con 15000 ppm y 1200°C (3)

```
=====
Injection Date : 15/10/2013 17:24:23
Sample Name    : EXPERIMENTO
Acq. Operator  : Pablo
Acq. Instrument : Instrument 1
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\PABLO.M
Last changed   : 15/10/2013 12:36:32 by Pablo
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\PABLO.M
Last changed   : 17/10/2013 10:41:40 by Pablo
                (modified after loading)
=====
```

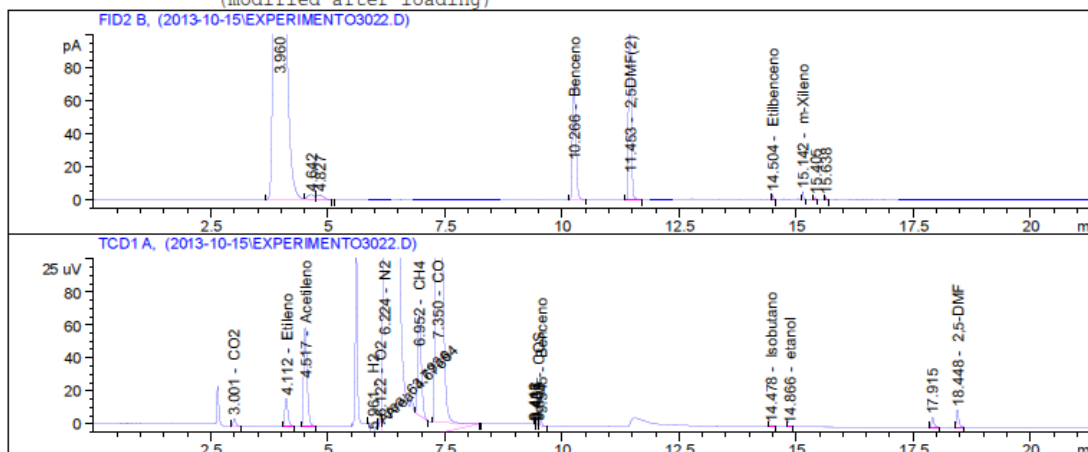


Figura C.1. Cromatograma del experimento de pirólisis de 2,5-DMF con 15000 ppm y 1200°C.

En cada análisis se obtenía un reporte que proporcionaba una figura que mostraba los picos de los compuestos analizados en los distintos detectores a cada tiempo de retención (Figura C.1) y además también se proporcionaban los resultados de concentración de cada compuesto en función del área del pico registrado (Figura C.2).

RetTime [min]	Sig	Type	Area	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
3.001	2	BB	19.94620	5.18738	0.010810		CO2
4.112	2	BB	79.23203	5.47785	0.045345		Etileno
4.517	2	BB	308.43597	6.95644	0.224166		Acetileno
5.265	2		-	-	-		Etano
5.961	2	MM N	63.79364	1107.29895	7.380042		H2
6.122	2	MM	4.67694	7.70514	0.003765		O2
6.224	2	VB S	1.20665e5	7.10658	89.589935		N2
6.952	2	VB X	339.17419	9.98875	0.353957		CH4
7.350	2	BB X	3214.32690	7.00129	2.351175		CO
8.619	1		-	-	-		DMC
9.503	2	VV b	2.33346e-1	4.46531	0.000109		COS
10.266	1	BB	360.50479	1.84117e-1	0.006935		Benceno
11.453	1	BB	576.88116	2.63401e-1	0.015875		2,5DMF(2)
12.676	2		-	-	-		HCN
12.774	1		-	-	-		Tolueno
14.092	2		-	-	-		1,3 Butadieno
14.478	2	BB	2.28369	2.16575	0.000517		Isobutano
14.504	1	BB	4.83949	3.45344e-1	0.000175		Etilbenceno
14.866	2	BB	1.12243	7.60655	0.000892		etanol
15.142	1	VB	8.82600	2.87235e-1	0.000265		m-Xileno
15.622	2		-	-	-		CS2
18.448	2	BB	34.97097	4.38971	0.016038		2,5-DMF

Figura C.2. Resultados de concentración reflejados en el reporte del experimento de pirólisis.

Una vez que se tienen los datos de concentración de cada compuesto gaseoso generado tras la pirólisis, ya sólo queda realizar unos sencillos cálculos para determinar la cantidad de carbono presente en los gases de salida ( $C_{\text{gases\_salida}}$ ).

Multiplicando la concentración individual de cada compuesto por el número de carbonos que posee en cada molécula, haciendo el sumatorio total de estas, se obtiene la concentración total de carbono en los gases de salida: **24766,378 ppm**

Las unidades de ppm equivalen a  $\mu\text{L/L}$  total en función del caudal total introducido (1000 mL/min) y puesto que el experimento dura 3 horas, entonces se tiene:

$24766,378 \mu\text{L} / L_{\text{totales}} \cdot 180 L_{\text{totales}} = 4457948,04 \mu\text{L totales de carbono} = 4,458 \text{ L de carbono.}$

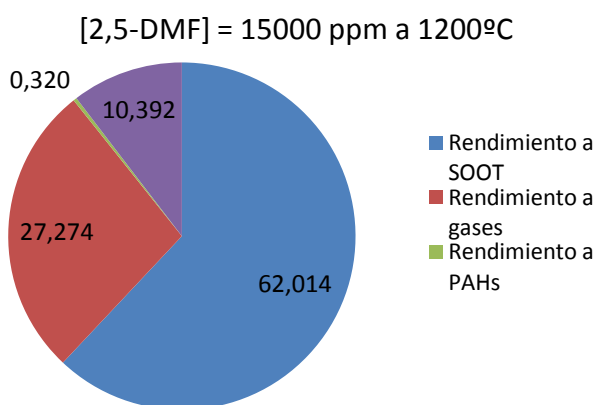
Que en condiciones normales equivalen a **0,199 moles** de carbono.

Que en masa son:  **$C_{\text{gases\_salida}} = 2,3882 \text{ g de carbono.}$**

Con estos datos, ya se puede calcular el rendimiento a gases a partir de la Ecuación 4.2:

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

Con estos resultados y con los obtenidos en el Anexo C.2 acerca del rendimiento a PAHs, se pueden mostrar en un diagrama, los rendimientos que se obtienen de los diversos tipos de productos generados en la pirólisis (Figura C.3).



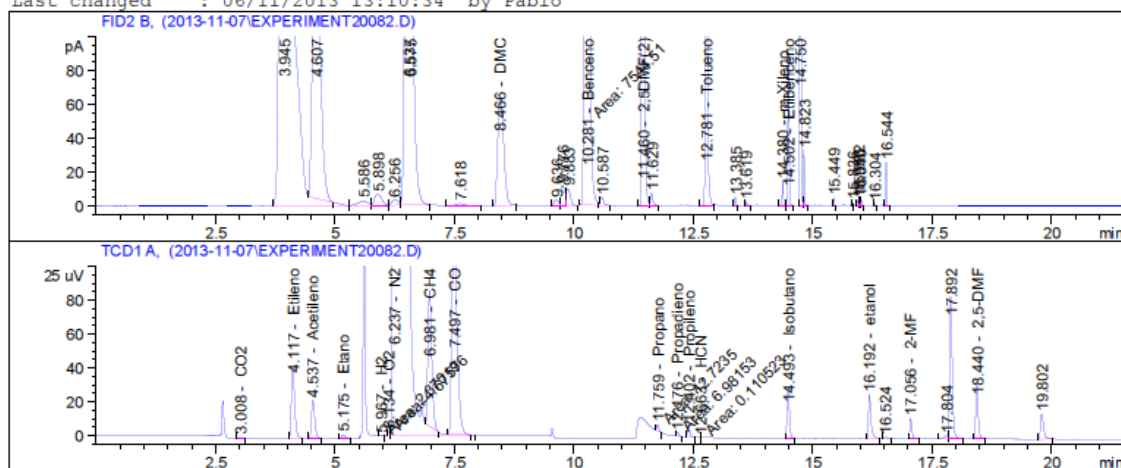
**Figura C.3.** Diagrama de los rendimientos obtenidos en el experimento realizado con 15000 ppm de 2,5-DMF a 1200°C.

También se va a mostrar un cromatograma del experimento realizado 800°C (Figura C.4), donde se puede apreciar el aumento de la concentración de la mayoría de los gases, puesto que no hay rendimiento a hollín, además de que se pueden observar picos correspondientes a otros compuestos que se generan y que no se observaban en el resto de experimentos.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\2013-11-07\EXPERIMENT20082.D  
Sample Name: experiment

experimento 2 a 800°C de 15000ppm de 2,5-DMF

```
=====
Injection Date : 07/11/2013 12:09:02
Sample Name : experiment
Acq. Operator : Pablo
Acq. Instrument : Instrument 1
Method : C:\CHEM32\1\METHODS\PABLO.M
Last changed : 06/11/2013 13:10:34 by Pablo
Location : Vial 1
Inj : 1
Inj Volume : Manually
```



**Figura C.4.** Cromatograma correspondiente al experimento realizado con 15000 ppm de 2,5-DMF a 800°C.

## **C.2 Cálculo del rendimiento a PAHs**

Paralelamente al desarrollo de este proyecto, se está realizando un estudio de la formación de PAHs a partir de la pirólisis de distintos compuestos oxigenados, que coinciden con los estudiados en este trabajo (el 2,5-DMF y el DMM).

Por esta razón, en algunos de los experimentos de pirólisis, se acopló una resina XAD-2 a continuación del portafiltros, que permite retener los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).

El análisis de estos productos fue llevado a cabo por Fausto Viteri, empleando la metodología experimental definida por Nazly Sánchez, cuya descripción se puede encontrar en su tesis doctoral (Sánchez, 2014).

Del cromatógrafo de gases masa se obtuvieron los siguientes resultados reflejados en la tabla C.1:

**Tabla C.1.** Resultados de algunos PAHs analizados para los experimentos de pirólisis de DMM.

Duración experimentos	ppm DMM	°C	Naphthalene (ppm)	Acenaphthylene (ppm)	Acenaphthene (ppm)
3 horas	15000	1200	2,488	2,535	0,021
3 horas	30000	1200	4,125	3,473	0,036
3 horas	30000	1100	8,950	7,308	0,038
3 horas	50000	1200	4,382	5,530	0,071
2 horas	50000	1100	13,262	11,308	0,094

En la Tabla C.1, a modo de ejemplo, sólo se han reflejado 3 de los 16 PAHs analizados. Los 16 PAHs analizados son los descritos en el Anexo A.1.

Para conocer la cantidad de PAHs que se forman en comparación con el resto de productos obtenidos tras la pirólisis, se hace un balance a carbono, de la misma manera que se ha hecho en el Anexo C.1, para calcular los rendimientos a hollín y gases mostrados en la memoria.

El rendimiento a PAHs totales se define como el porcentaje de la cantidad de carbono presente en los PAHs totales, en relación a la cantidad de carbono presente en los gases de entrada al reactor, como se muestra en la Ecuación C.3

$$Y_{\text{PAHs}} = C_{\text{PAHs}} / C_{\text{entrada}} \times 100 \quad (\text{Ecuación C.3})$$

La cantidad de carbono  $C_{PAHs}$  se calcula considerando la masa de los 16 PAHs prioritarios (Anexo A.1). Esta masa se calcula a partir de la concentración total de los PAHs adsorbidos sobre las partículas de hollín y en las paredes del reactor, además de sobre las partículas de hollín y en las paredes del reactor, además de la concentración presente en la fase gas (PAHs retenidos en la resina).

A partir de los valores de concentración de cada compuesto, se puede realizar el balance a carbono, de la misma manera con la que se ha calculado el rendimiento a gases, tal y como se muestra en el Anexo C.1.

### **C.3 Cálculo de la superficie específica (BET)**

Para un gas adsorbido en un sólido dado, a una temperatura fija, la cantidad adsorbida ( $x$ ) es función de la presión relativa del adsorbato,  $P/P_0$ , según la Ecuación C.1:

$$x = \left( \frac{P}{P_0} \right)^T \quad (\text{Ecuación C.4})$$

donde  $P$  es la presión parcial del adsorbato y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción (en torr). Representando  $x$  frente a  $P/P_0$ , se puede obtener la isoterma de adsorción.

El método BET realiza la derivada de la ecuación de la isoterma para la adsorción multimolecular (múltiples capas) por un método que es la generalización del tratamiento de Langmuir para una única capa unimolecular adsorbida (Brunauer y cols., 1938).

A partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$ , se ha utilizado la ecuación BET (Ecuación 4.2) para calcular el superficie específica ( $S_{BET}$ ) de las muestras estudiadas:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{1}{c} + \frac{c-1}{c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación C.5})$$

donde,

- $v$  = volumen total de gas adsorbido en condiciones estándar ( $\text{cm}^3$ ).
- $v_m$  = volumen de gas adsorbido cuando toda la superficie de adsorbente está cubierta con una capa unimolecular (o monocapa) en condiciones estándar ( $\text{cm}^3$ ).
- $c$  = constante BET que es función de la temperatura y del sistema gas-sólido.

Representando,  $P/v(P_0-P)$  vs  $P/P_0$ , se obtiene una línea recta cuya pendiente es  $(c-1)/(v_m \cdot c)$  y la ordenada en el origen es  $1/(v_m \cdot c)$ .

Por lo tanto, de la pendiente y de la ordenada en el origen se pueden obtener las dos constantes  $v_m$  y  $c$ .

La Ecuación 4.2 sólo es aplicable (validez de la linealidad) para valores de  $P/P_0$  entre 0,05-0,30 (Chen y Tang, 2001), por lo que únicamente se han tomado medidas en ese intervalo de valores.

El área superficial ( $A_s$ , en  $m^2$ ) del adsorbente (Ecuación 4.3) se puede calcular a partir de los moles adsorbidos en la monocapa:  $n_m = v_m (cm^3)/22400 (cm^3/mol)$ , siendo conocida el área cubierta por una molécula de  $N_2$  adsorbida  $a_m (1,62 \cdot 10^{-19} m^2/molécula)$  (Sing y cols., 1985; Rouquerol y cols., 1994).

$$A_s = n_m \cdot L \cdot a_m \quad \text{(Ecuación C.6)}$$

donde  $L$  es el número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  moléculas/mol). La superficie específica ( $S_{BET}$ , en  $m^2/g$ ) está referida por unidad de masa de adsorbente ( $m$ , en gramos) (Sing y cols., 1985; Rouquerol y cols., 1994) según se observa en la Ecuación 4.4:

$$S_{BET} = \frac{A_s}{m} \quad \text{(Ecuación C.7)}$$



# Bibliografía de anexos

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

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

Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319, 1938.

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

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.

Grela, M.A., Amorebieta, V.T. y Colussi, A. J. *Very low pressure of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. The stability of the furan ring*. J. Phys. Chem., 89, 38-41, 1985.

Lifshitz, A., Tamburu, C. y Shashua, R. *Thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran. Experimental results and computer modeling*. J. Phys. Chem., 102, 10655-10670, 1998.

Lu, X., Ji, L. Ma, J., Huang y Z. *Improved NOx and smoke emission characteristics of a biodiesel fueled engine with the port fuel injection of various premixed fuels*. Energy and Fuels, 22, 3798-3805, 2008.

Molera, M.J., García-Dominguez, J.A. y Santiuste, J.M. *Cool flames and explosions in methylal oxidation*. Anales de química, 70, 764-767, 1974.

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

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W. y Unger, K.K. *Recommendations for the characterization of porous solids*. Pure and Applied Chemistry 66, 1739-1758, 1994.

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.

Simmie, J. M. y Metcalfe, W. K. *Study of the Decomposition of 2,5-Dimethylfuran*. J. Phys. Chem., 115, 8877-8888, 2011.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. y Siemieniewska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special*

*reference to the determination of the surface-area and porosity.* Pure and Applied Chemistry 57, 603-619, 1985.

Sirjean, B., Fournet, R., Glaude, P., Battin-Leclerc, F., Wang, W. y Oehlschlaeger, M.A. *Shock tube and chemical kinetic modeling study of the oxidation of 2,5-dimethylfuran.* J. Phys. Chem., 1371-92, 2013.

Zhang, Q., Chen, G., Zheng, Z., Liu, H., Xu, J. y Yao, M. *Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran addition on a diesel engine with low temperature combustion.* Fuel, 103, 730-735, 2013.