



Universidad
Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

TRABAJO FIN DE MASTER

**FORMACIÓN DE HOLLÍN E HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH) DURANTE LA
PIRÓLISIS DE ETILENO EN MEZCLAS CON
AMONIACO**

*FORMATION OF SOOT AND POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS (PAH) DURING THE PYROLYSIS OF
ETHYLENE/AMMONIA MIXTURES*

AUTOR

MARÍA SOLER VALLÉS

DIRECTORES

FAUSTO VITERI MOYA

M^o UJUÉ ALZUETA ANÍA



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a M^a Ujué Alzqueta por su confianza en mí para realizar este trabajo así como a Fausto Viteri por ayudarme cada día y enseñarme todo lo que sabe. De igual forma me gustaría agradecer a mis compañeros de laboratorio y a las técnicas de laboratorio.

A mis amigos por apoyarme en todo momento.

Por último, agradecer a mi familia por apoyarme en todas y cada una de las decisiones que he tomado en mi vida.

RESUMEN

La investigación sobre combustibles libres de carbono está creciendo debido a las limitaciones en las emisiones contaminantes. Algunos estudios sugieren que el amoníaco podría ser un nuevo combustible, usándose en mezclas con combustibles fósiles para mejorar la combustión. Se ha reportado una reducción en la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) y hollín con el uso de amoníaco. Este trabajo estudia la influencia del amoníaco en la pirólisis del etileno y su impacto en la formación de PAH's y hollín, así como su influencia en el diámetro de partícula del hollín formado.

Se realizaron experimentos de pirólisis en un reactor de flujo de cuarzo, con tres temperaturas (1.000, 1.100 y 1.200°C) a presión atmosférica, usando una concentración constante de etileno (30.000 ppm) y diferentes concentraciones de amoníaco (0, 30.000, 60.000 y 100.000 ppm). Las mediciones de gases se hicieron en un cromatógrafo de gases y un microcromatógrafo de gases, y el hollín se recolectó en un filtro de fibra de vidrio. La cuantificación de los 16 PAH's considerados se realizó mediante extracción Soxhlet, evaporación rotatoria y análisis GC-MS.

Los resultados indican un rendimiento favorable de gas a través de varias temperaturas y concentraciones de amoníaco añadidas al etileno. Se observa que la reducción de hollín comienza a 30.000 ppm de amoníaco a 1.000°C, con una inhibición casi total de la formación de hollín en una concentración de amoníaco de 100.000 ppm y una temperatura de 1.200°C. En estas condiciones, los gases predominantes formados son HCN y H₂. De manera similar, se ha observado una disminución en los PAH's en función de la adición de amoníaco y de la temperatura; cuanto mayor es la temperatura para una concentración dada de amoníaco, mayor es la reducción en la concentración final de PAH's. Así mismo, al aumentar la concentración de amoníaco del diámetro de partícula tiende a ser menor.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.	1
2.	ANTECEDENTES.	3
2.1	Candidatos a usarse como combustibles libres de carbono.	3
2.2	Características y ventajas del amoniaco/producción sostenible.	4
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	5
3.1	Descripción de las instalaciones experimentales.	5
3.1.1	Descripción de la instalación donde se lleva a cabo el experimento.	6
3.1.2	Extracción y cuantificación de PAH's.	7
3.2	Condiciones de operación.	8
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	9
4.1	PAH's totales y hollín.	9
4.2	PAH's individuales de cada experimento.	11
4.3	Gases.....	14
4.4	Diámetro de partícula.....	17
5	BIBLIOGRAFÍA.....	20

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Este trabajo ha sido realizado en el marco del proceso de transición energética dentro del proyecto: “Uso de promotores en la conversión de un combustible libre de carbono: NH_3 (NH_3PROM)”, en el cual se desarrollan diversos experimentos con amoníaco, un combustible libre de carbono, junto con promotores de la combustión, para evaluar sus beneficios y limitaciones considerando su influencia en la formación de hollín, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH’s) y gases.

Se ha estudiado los PAH’s, debido a que, además de ser precursores en el proceso de la formación de hollín, son compuestos orgánicos generados por combustión incompleta y tienen una larga persistencia en el medio ambiente. Su elevado potencial cancerígeno ha impulsado numerosos estudios, dando lugar a una amplia investigación en los últimos años [1].

Los problemas asociados con las emisiones de PAH’s y la seguridad energética han incrementado el interés en los combustibles renovables y en aquellos con baja o nula propensión a generar hollín, posicionándolos como alternativas prometedoras a los combustibles fósiles convencionales [2]. Estudios apuntan a que el amoníaco está considerado como un aditivo de combustible prometedor para reducir la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos [3].

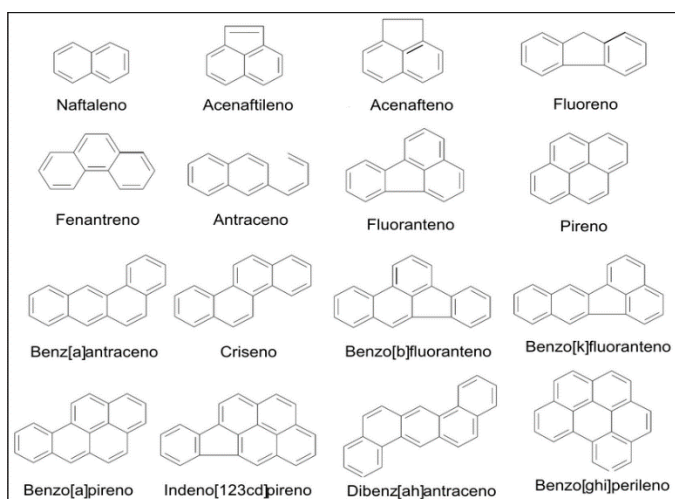


Figura 1.1. 16 PAH's principales.

En este estudio, el análisis de PAH's se enfoca en la cuantificación de los 16 PAH's prioritarios (Figura 1.1) según la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (EPA), debido a sus propiedades cancerígenas y mutagénicas, los cuales la EPA clasifica como contaminantes prioritarios [4]. Los 16 PAH's prioritarios analizados incluyen: naftaleno (NAPH), acenaftileno (ACNY), acenafteno (ACN), fluoreno (FLUO), fenantreno (PHEN), antraceno (ANTH), fluoranteno (FANTH), pireno (PYR), benzo[a]antraceno (B[a]A), criseno (CHR), benzo[b]fluoranteno (B[b]F), benzo[k]fluoranteno (B[k]F), benzo[a]pireno (B[a]P), indeno[1,2,3-cd]pireno (I[123-cd]P), dibenzo[ah]antraceno (DB[ah]A) y benzo[g,h,i]perileno (B[ghi]P).

Por otra parte, también se ha estudiado el hollín generado, que es un residuo carbonoso generado por la combustión incompleta de materiales ricos en carbono, como los combustibles fósiles. Constituido principalmente por partículas ultrafinas de carbono y PAH's, entre otros compuestos químicos. El hollín puede permanecer suspendido en el aire, ya que puede presentar tamaños de partícula de 0,1 a 1 μm de diámetro, donde representa un riesgo significativo para la salud humana y contribuye a la degradación ambiental [5]. Además, al absorber radiación solar, estas partículas incrementan el efecto de calentamiento global [6]. Por ello, el hollín es considerado un contaminante crítico en sistemas de combustión, y su reducción es una prioridad en investigaciones ambientales destinadas a mitigar sus efectos perjudiciales [7].

En este contexto, los objetivos de este trabajo son los siguientes:

1. Examinar las variables controladas de temperatura y concentración de reactivos para evaluar su influencia en la formación de hollín y PAH's.
2. Analizar la relación entre los PAH's formados y la cantidad de hollín, según las rutas HACA explicadas en el Anexo B.
3. Establecer cuáles son los gases mayoritarios a la salida del reactor para las diferentes condiciones.
4. Estudiar cómo la temperatura y la concentración de amoníaco influyen en el tamaño de las partículas de hollín generadas durante la pirólisis del etileno.

2. ANTECEDENTES.

La búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles ha cobrado un impulso sin precedentes en los últimos años, impulsada por preocupaciones medioambientales, la dependencia energética y los objetivos de sostenibilidad. La creciente conciencia sobre el impacto ambiental de los combustibles tradicionales, especialmente en cuanto a la emisión de contaminantes como el monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y el hollín, ha llevado a explorar combustibles alternativos que puedan reducir la huella de carbono y minimizar las emisiones nocivas. Estos contaminantes no solo contribuyen al cambio climático, sino que también afectan directamente la calidad del aire y la salud humana, lo que ha motivado la implementación de políticas de control de emisiones a nivel mundial.

Como parte de este esfuerzo, la Unión Europea ha establecido el objetivo de alcanzar la neutralidad climática en el año 2050, impulsando la investigación y desarrollo de combustibles que puedan reemplazar gradualmente a los combustibles fósiles en sectores industriales y de transporte, los cuales son grandes emisores de contaminantes [8]. Estos esfuerzos han dado lugar a la experimentación con diferentes tipos de combustibles que no solo reduzcan la emisión de gases de efecto invernadero, sino que además mejoren la eficiencia energética de los motores de combustión.

2.1 Candidatos a usarse como combustibles libres de carbono.

En esta línea de investigación, el amoníaco (NH₃), los biocombustibles y las mezclas de combustibles con alcoholes de cadena larga han demostrado ser opciones prometedoras para reducir las emisiones en sistemas de combustión. En particular, el hidrógeno (H₂) ha sido identificado como un combustible de bajo impacto ambiental debido a que su combustión genera únicamente agua, lo cual lo hace atractivo para aplicaciones industriales y en el sector del transporte. Sin embargo, la combustión de hidrógeno en motores puede plantear algunos desafíos, como la posibilidad de aumentar la formación de hollín en ciertas condiciones de mezcla con combustibles carbonosos [9], entre otros.

Aunque el dióxido de azufre (SO₂) no se usa como combustible, su presencia en las zonas de combustión influye en la formación de hollín. Los estudios han mostrado que

el SO_2 tiene una acción dual: en algunas regiones de la llama, inhibe la nucleación de hollín, mientras que en otras facilita la agregación de partículas [10]. Estas características resaltan la importancia de estudiar no solo los nuevos combustibles, sino también la interacción de otros compuestos presentes en las reacciones de combustión, ya que algunos de estos pueden favorecer o inhibir la formación de contaminantes secundarios como el hollín.

Estos esfuerzos de experimentación con nuevos combustibles buscan no solo una mejora en el desempeño ambiental, sino también viabilizar una transición energética hacia fuentes más limpias. De manera particular, los estudios actuales han abordado la viabilidad del amoníaco como portador de hidrógeno libre de carbono y como aditivo en mezclas con hidrógeno y otros biocombustibles, así como la exploración de biocombustibles mezclados con alcoholes para reducir las emisiones de contaminantes en motores diésel [11].

2.2 Características y ventajas del amoníaco/producción sostenible.

El amoníaco (NH_3) es un compuesto sin carbono que, en los últimos años, ha ganado interés como potencial combustible en aplicaciones de combustión interna. Además de no producir dióxido de carbono (CO_2) durante su combustión, el amoníaco tiene la capacidad de almacenar hidrógeno, lo cual lo convierte en un portador de hidrógeno que podría facilitar el manejo de este elemento en sistemas energéticos. Sin embargo, su baja intensidad de combustión ha sido un obstáculo, ya que su uso requiere un cuidadoso control de las condiciones de operación en los motores de combustión para optimizar su eficiencia [12].

Diversos estudios han demostrado que, en condiciones adecuadas, el amoníaco produce menos óxidos de nitrógeno (NO_x) en comparación con otros combustibles, especialmente cuando se emplean mezclas ricas en combustible (donde hay un exceso de combustible en relación con el oxígeno). En estas condiciones, la producción de NO_x se ve limitada gracias a la presencia de radicales como el OH y otras especies intermedias que ayudan a reducir la generación de NO_x en los gases de combustión [12-13]. Esto sugiere que, con un control adecuado de la mezcla y las condiciones de combustión, el amoníaco tiene el potencial de ser un combustible limpio y eficiente. Para más información consultar Anexo A (punto A.1).

La producción sostenible de amoníaco es un área de investigación y desarrollo creciente, dado su papel fundamental en la agricultura (como fertilizante) y su potencial como combustible limpio y portador de hidrógeno. La producción convencional de amoníaco, principalmente a través del proceso Haber-Bosch, es intensiva en energía y emite una cantidad significativa de dióxido de carbono (CO₂). Por ello, se están explorando métodos alternativos que reduzcan la huella de carbono del amoníaco. Una detallada explicación se ha desarrollado en el Anexo A (punto A.2).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se realiza una breve descripción de las instalaciones utilizadas a lo largo de los experimentos de pirólisis realizados. El presente trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón (ISA).

3.1 Descripción de las instalaciones experimentales.

Para la realización de la parte experimental se han utilizado dos instalaciones diferenciadas; la primera, donde se realiza el experimento, y la segunda donde se realiza la extracción y cuantificación de PAH's. Las instalaciones se encuentran explicadas con más detalle en el Anexo C.

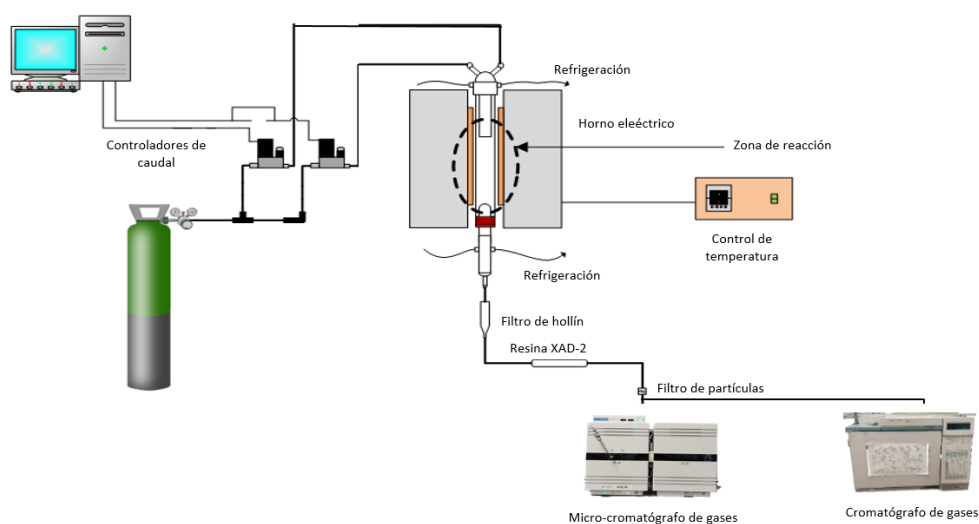


Figura 3.1. Esquema sistema experimental.

3.1.1 Descripción de la instalación donde se lleva a cabo el experimento.

Los experimentos han sido llevados a cabo en una instalación experimental Figura 3.1 dividida en cuatro partes principales:

- Alimentación de gases.
- Sistema de reacción.
- Recogida de hollín y PAH's.
- Detección y análisis de gases.

Alimentación de gases: el sistema de alimentación de gases cuenta con los dispositivos y accesorios necesarios para llevar a cabo el control y medición de los caudales con los que se va a trabajar. A este sistema de alimentación se conectan las botellas de gas, donde se encuentran almacenados el amoníaco y el etileno mediante un sistema de tuberías.

Sistema de reacción: en el sistema de reacción tiene lugar la pirólisis, está formado por un reactor tubular de cuarzo, un horno eléctrico y una sonda móvil. El reactor y la sonda constan de un sistema de refrigeración por aire.

Recogida de hollín y PAH's: Este sistema consiste en un filtro de microfibra de vidrio ubicada en el interior de un portafiltros de cuarzo a la salida del reactor. Tras el sistema de recogida de hollín se encuentra el sistema para recoger los PAH's en fase gas mediante un tubo de vidrio lleno de una resina polimérica, XAD-2. Y los PAH's que se encuentren adheridos a la superficie interna del reactor, son recolectados con diclorometano (DCM) al finalizar cada experimento.

Detección y análisis de gases: el último sistema de la instalación es el sistema de detección y análisis de gases cuyo objetivo es determinar cuantitativamente la concentración de gases a la salida del reactor. Para ello se hace pasar la corriente de salida por un filtro de partículas y posteriormente, por un cromatógrafo y un microcromatógrafo de gases.

3.1.2 Extracción y cuantificación de PAH's.

Como se mencionó previamente, se han estudiado los 16 PAH's considerados como contaminantes prioritarios por parte de la EPA, y que se pueden observar en la Figura 1.1.

La presión de vapor de los PAH's disminuye cuanto más aumenta su masa molecular [14]. Los PAH's más pesados están adsorbidos en la superficie del reactor o absorbidos en el hollín, mientras que los PAH's más ligeros se encuentran en la salida de gas del reactor y son adsorbidos en la resina.

Para llevar a cabo la extracción y cuantificación de los PAH's se toman cuatro muestras, la primera perteneciente al filtro donde se ha depositado el hollín, las dos siguientes pertenecientes a la resina de adsorción XAD-2 donde una se denomina resina testigo, y la otra resina de adsorción. Y, por último, una muestra que pertenece al lavado con diclorometano del reactor y la sonda.

Las tres primeras muestras se llevan a extracción Soxhlet y posteriormente se realiza un concentrado con rotavapor, mientras que la última simplemente se lleva a concentración (Figura 3.2).

Las muestras concentradas posteriormente se llevan a análisis en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS), con la finalidad de identificar y cuantificar los 16 PAH's estudiados. El Anexo D se encuentra la explicación del método con más detalle.

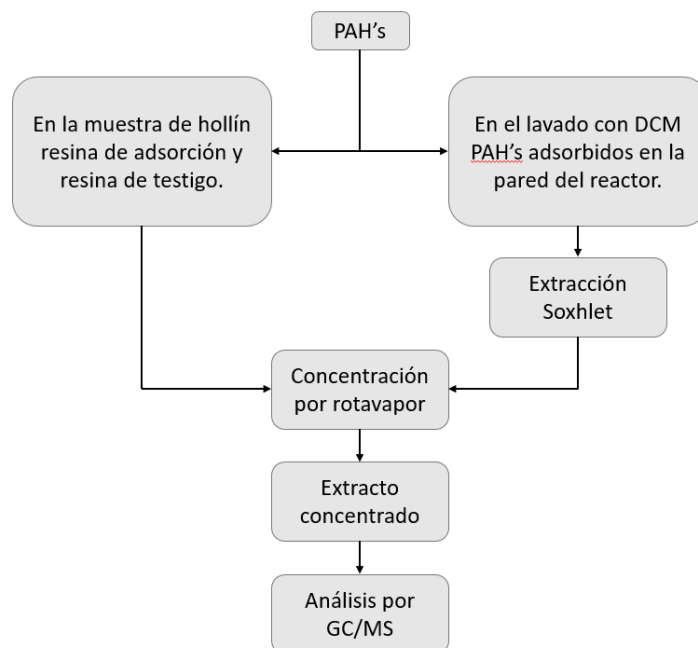


Figura 3.2. Esquema del método seguido para la extracción y cuantificación de PAH's.

3.2 Condiciones de operación.

En este apartado se explican brevemente las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos. Para tener una información más detallada sobre los procesos experimentales llevados a cabo, ir al Anexo E.

Los experimentos se han llevado a cabo en condiciones de pirólisis, es decir, en ausencia de oxígeno y a presión atmosférica. La concentración de etileno utilizada en cada experimento ha sido constante, y variando la concentración de amoníaco y la temperatura como se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de operación de los diferentes experimentos realizados.

Experimento	[C ₂ H ₄] (ppm)	[NH ₃] (ppm)	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)
1	30.000	0	1.000	3,27
2	30.000	0	1.100	3,03
3	30.000	0	1.200	2,83
4	30.000	30.000	1.000	3,27
5	30.000	30.000	1.100	3,03
6	30.000	30.000	1.200	2,83
7	30.000	60.000	1.000	3,27
8	30.000	60.000	1.100	3,03
9	30.000	60.000	1.200	2,83
10	30.000	100.000	1.000	3,27
11	30.000	100.000	1.100	3,03
12	30.000	100.000	1.200	2,83

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Con el fin de evaluar los efectos del NH₃ como combustible libre de carbono, durante la pirólisis de etileno, se llevan a cabo diferentes experimentos utilizando la metodología experimental previamente explicada. En este sentido, este apartado presenta y analiza los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de etileno en mezclas con amoníaco.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto que produce la adición de amoníaco durante la pirólisis de etileno. En los resultados se analiza la influencia de las distintas condiciones de operación sobre la formación de hollín, PAH's y gases. De esta manera, se ha estudiado la influencia de las variables controladas, que son la temperatura y la concentración de amoníaco utilizado.

4.1 PAH's totales y hollín.

En primer lugar, en la Figura 4.1 se muestran los resultados de la cantidad de hollín que se ha obtenido para los diferentes experimentos, así como de los PAH's totales que se analizarán individualmente más adelante.

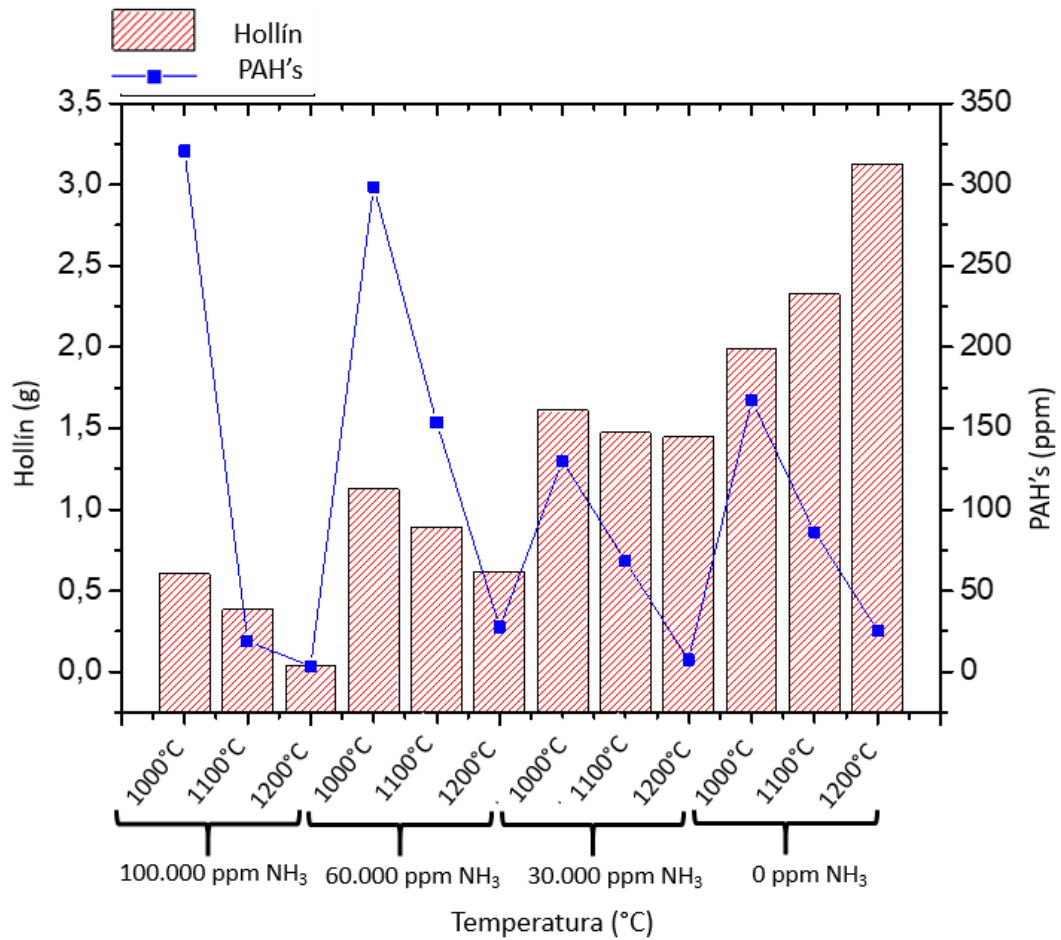


Figura 4.1. Hollín y PAH's en las diferentes condiciones de operación experimentales.

En la Figura 4.1 se puede observar que al aumentar la concentración de amoníaco hay una reducción en la formación de hollín, hasta obtener una inhibición casi total en la formación de hollín con una concentración de 100.000 ppm de NH₃ y 1.200°C. Esto es debido a que se produce una menor formación de PAH's pesados, como se explica posteriormente en la Figura 4.3 que son los precursores en la formación del hollín [19]. Para la primera concentración de amoníaco aplicada, 30.000 ppm, se puede ver una reducción considerable cuando se aumenta la temperatura hasta 1.200°C.

Se observa, en la pirólisis de etileno en ausencia de amoníaco que el hollín formado aumenta con la temperatura. De acuerdo a la bibliografía, puede no seguir siempre esta tendencia ya que hay estudios que observan una evolución en la formación del hollín con la temperatura siguiendo un perfil de campana que tiene un máximo entre 1400-1800°C [15-18], a partir del cual el hollín disminuye con la temperatura. Así mismo,

cabe destacar que dicho perfil puede variar según el hidrocarburo de partida. Dado que, en el presente trabajo, solo se considera el intervalo de temperatura de 1.000 a 1.200 °C, es posible que los resultados obtenidos se encuentren en el “extremo izquierdo” del perfil de campana mencionado.

Si se observan los datos de los PAH's se puede ver que los picos de los PAH's, cuando se ha añadido amoníaco, se encuentran donde la formación de hollín es mayor, ya que los PAH's son los precursores en la formación del hollín, como se detalla en el Anexo B El pico más grande de PAH's se encuentra en el experimento en el que la concentración de amoníaco es del 100.000 ppm y con una temperatura de 1.000°C. Se observa que, a medida que aumenta la concentración de entrada de NH₃ incrementa la formación de PAH's. Este efecto puede deberse a que las rutas de formación de hollín se ven interrumpidas, incrementando así la generación de PAH's que son sus compuestos precursores [19].

Así mismo, si se observan los datos de formación de PAH's para una misma temperatura, se puede observar que la concentración de PAH's disminuye a medida que aumenta la concentración de NH₃. Esta tendencia puede deberse a una interrupción de las diferentes rutas de formación de hollín, como la ruta HACA y la de recombinación del radical propargilo, inhibiendo la nucleación del hollín y disminuyendo la formación de PAH's. Otros estudios han observado la misma disminución en la formación de PAH's al agregar NH₃ [7, 20]

4.2 PAH's individuales de cada experimento.

Con el fin de analizar los distintos PAH's formados en las diferentes condiciones de operación, se representa el estudio de los datos de los diferentes PAH's obtenidos.

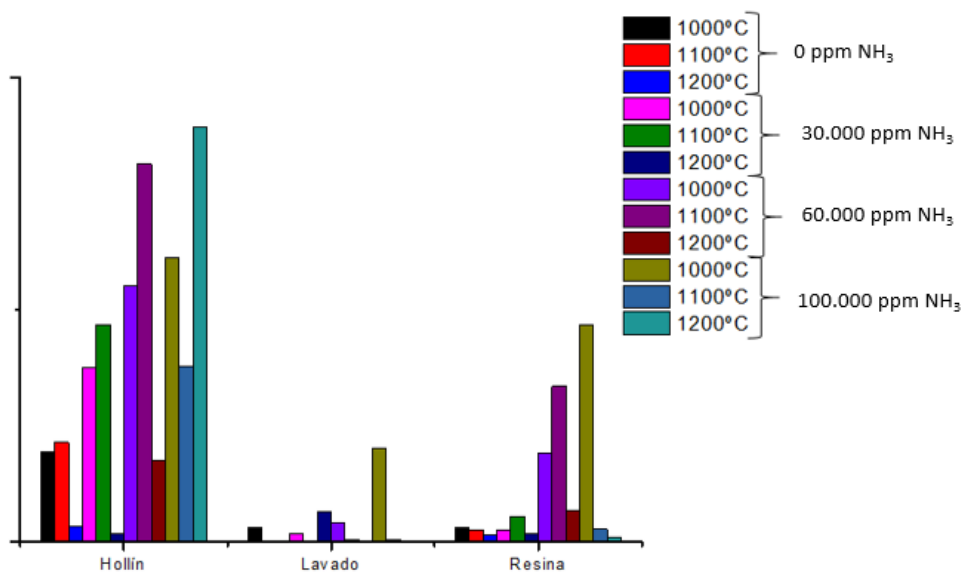


Figura 4.2. PAH's en hollín, lavado y resina.

En la Figura 4.2 se muestra la presencia de PAH's en los diferentes lugares donde se recolectan los PAH's en el proceso experimental.

En la Figura 4.2, se observa que, para todas las temperaturas y concentraciones de amoníaco, la mayor cantidad de PAH's adsorbidos se encuentra sobre las partículas de hollín y la resina de adsorción. Solo una pequeña parte se halla en el lavado realizado a las paredes del reactor.

El proceso de formación de hollín comienza con la pirólisis del combustible, donde este se descompone térmicamente en hidrocarburos más simples, como el acetileno (C_2H_2), que es el hidrocarburo dominante en atmósferas reductoras. A partir de aquí, el crecimiento de los PAH's ocurre principalmente a través del mecanismo HACA, como se detalla en el Anexo B. Este mecanismo inicia con la creación del primer anillo aromático, el benceno, que se forma cuando se libera un átomo de hidrógeno; luego, con la presencia de acetileno, se impulsa el crecimiento molecular. Este proceso se repite sucesivamente, generando estructuras aromáticas cada vez más grandes con múltiples anillos, lo que conduce a la formación de partículas de hollín [15, 22].

Este hecho hace indicar que gran parte de las emisiones de PAH's quedan retenidas en las partículas de hollín, aumentando de este modo la peligrosidad de la materia particulada generada en la combustión.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados de los diferentes PAH's para las diferentes condiciones estudiadas, considerando una concentración constante a la entrada de C_2H_4 (30.000 ppm), tres temperaturas, 1.000, 1.100 y 1.200°C, y tres concentraciones de NH_3 a la entrada: A) 0 ppm NH_3 , B) 30.000 ppm de NH_3 , C) 60.000 ppm de NH_3 , y D) 100.000 ppm de NH_3 .

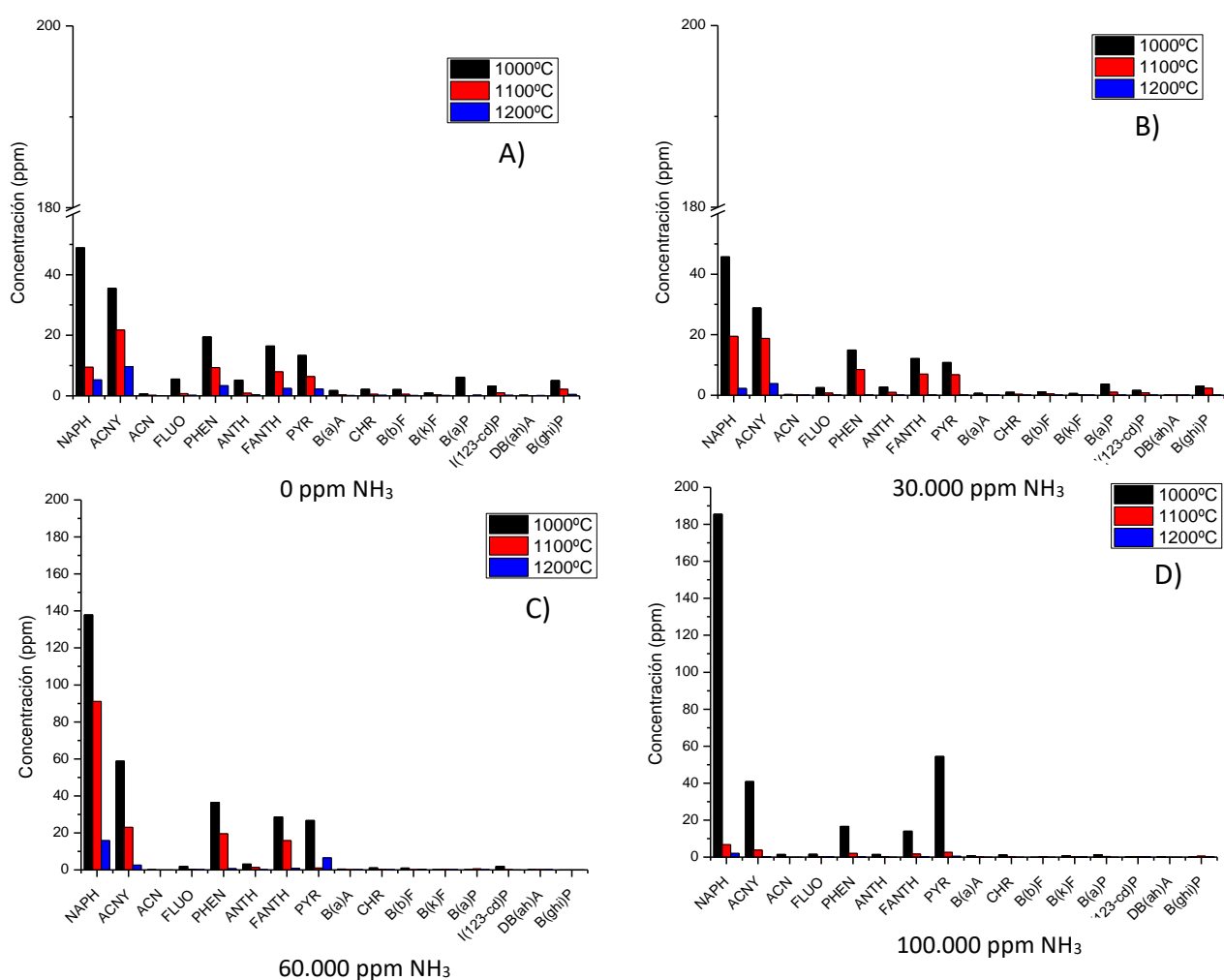


Figura 4.3. PAH's individuales formados a diferente temperatura y concentración de entrada de NH_3 .

En la Figura 4.3 se pueden observar los 16 PAH's y su concentración para las tres temperaturas estudiadas en cada una de las cuatro concentraciones de NH_3 a la entrada del reactor, que se han llevado a cabo durante los experimentos. Los compuestos en mayor concentración son el naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluorantreno y pireno.

Estos se encuentran entre los PAH's de menores anillos (de 2 a 4 anillos aromáticos). En general, los PAH's con mayor número de anillos (de 5 a 6 anillos aromáticos) presentan menor concentración.

4.3 Gases.

En la Figura 4.43 se muestran los resultados de los diferentes gases a la salida del reactor para las diferentes condiciones estudiadas, considerando una concentración constante a la entrada de C_2H_4 (30.000 ppm), tres temperaturas, 1.000, 1.100 y 1.200°C y tres concentraciones de NH_3 a la entrada: A) 0 ppm NH_3 , B) 30.000 ppm de NH_3 , C) 60.000 ppm de NH_3 , y D) 100.000 ppm de NH_3 .

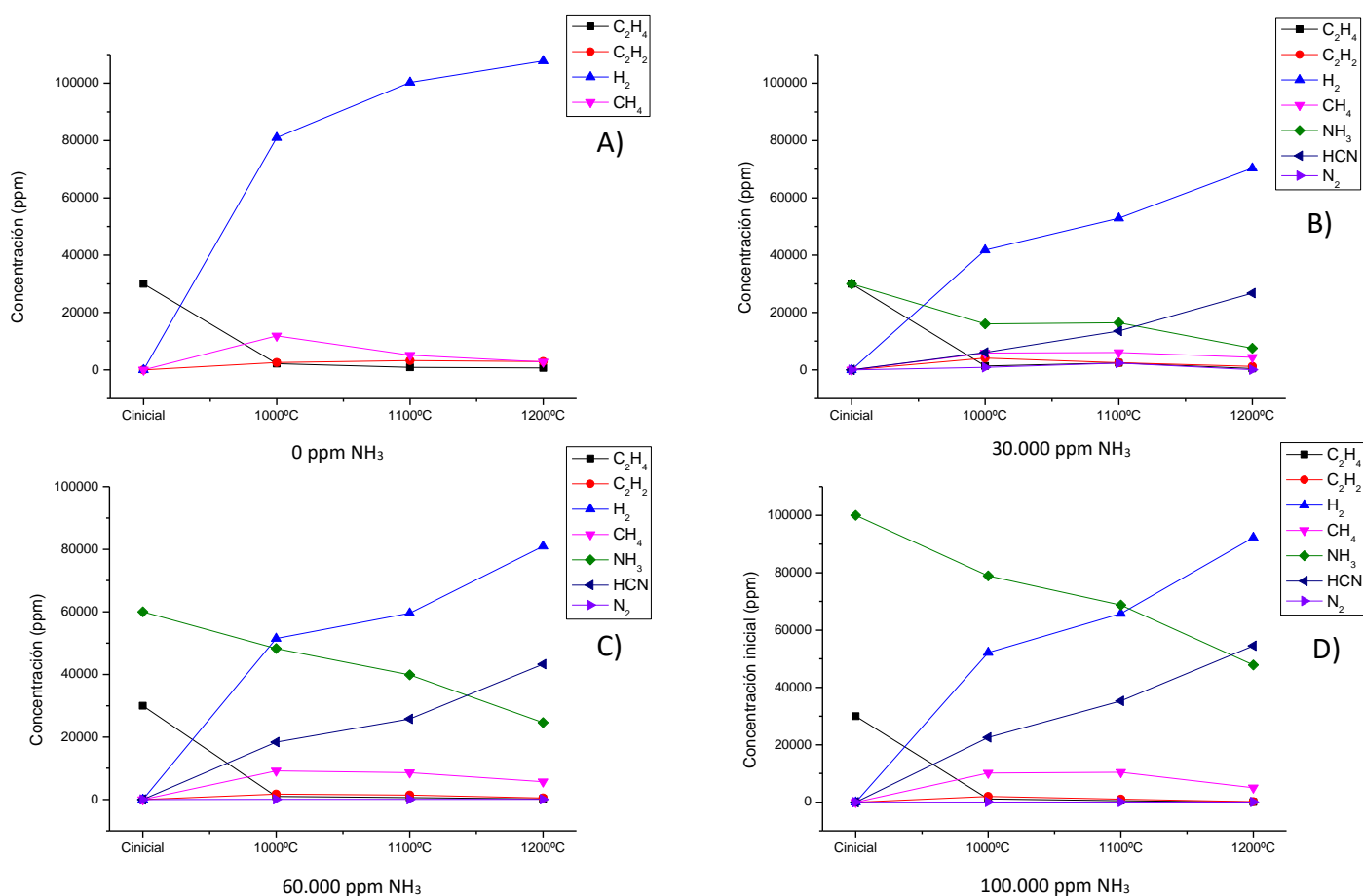


Figura 4.4. Gases formados a diferente temperatura y concentración de entrada de NH_3 .

En la Figura 4.4 se puede observar que se tiene una alta conversión de etileno, siendo casi del 100 % en todos los experimentos, mientras que al observar las concentraciones de amoníaco, se puede ver que cuanto mayor es la temperatura de pirólisis, más cantidad de amoníaco reacciona. Se tiene una conversión entorno al 50%

en los experimentos realizados con amoníaco. En definitiva, se puede observar que hay una alta conversión en los reactivos.

En los datos obtenidos, el hidrógeno es el gas predominante en los productos de la pirólisis, tanto en los experimentos realizados con amoníaco como en los realizados sin amoníaco, siendo en estos últimos donde se encuentra una mayor concentración del mismo. Así mismo, la concentración de hidrógeno a la salida es dependiente a la temperatura de reacción.

Se observa que el H_2 aumenta su concentración a medida que aumenta la temperatura. Así mismo, se puede observar que al aumentar la concentración de NH_3 se puede ver que la concentración de hidrógeno aumenta, probablemente porque se forma tanto por la descomposición térmica del etileno como del amoníaco. Se advierte que una fracción significativa de C_2H_4 y/o NH_3 se convierte en H_2 , alcanzando concentraciones entre 40.000 y 80.000 ppm a la temperatura más baja y entre 70.000 y 110.000 ppm a $1.200^\circ C$. Este comportamiento es lógico bajo condiciones de pirólisis [22] y es similar a lo que ocurre durante la pirólisis de C_2H_4 , en la cual se acompaña la formación de hollín [23].

En la Figura 4.4, se observa que, bajo las condiciones de estos experimentos, la formación de C_2H_2 se favorece a medida que disminuyen la concentración de NH_3 y la temperatura, debido a la influencia del NH_3 en los radicales H en la descomposición del C_2H_4 . Así, se genera una baja formación de C_3H_3 , lo cual afecta la baja formación de intermediarios para la formación de hollín [18].

Sin embargo, en el caso del metano, un aumento en la concentración de NH_3 resulta en un incremento en los niveles de concentración de CH_4 , en particular para las dos temperaturas más bajas consideradas, como se muestra en la Figura 4.4. Este fenómeno está relacionado con la estabilidad del metano una vez formado, el cual solo disminuye a temperaturas elevadas que favorecen su descomposición en radicales CH_3 . Estos radicales posteriormente se recombinan para formar C_2H_6 y eventualmente revertir a C_2H_4 . Esto está relacionado con el carácter estable del metano una vez formado, disminuyendo solo cuando la temperatura es lo suficientemente alta como

para favorecer su descomposición en radicales CH_3 , seguidos de su recombinación a C_2H_6 y de regreso a C_2H_4 [24].

Observando los datos, también se puede ver que el amoníaco añadido al sistema de reacción, éste reacciona dando principalmente cianuro de hidrógeno, y unas concentraciones bajas de nitrógeno. Las concentraciones más altas de HCN se encuentran en las temperaturas más elevadas ya que el amoníaco que reacciona es mayor. Esto sugiere que hay una interacción efectiva entre el amoníaco (NH_3) y el etileno (C_2H_4), o sus productos derivados, lo que confirma que el NH_3 tiene un efecto químico en la formación de hollín. La aparición de HCN significa que parte del carbono, que normalmente contribuiría a formar hollín, se desvía hacia la formación de HCN. Este cambio de ruta en el carbono es común cuando hay ciertos compuestos presentes en la mezcla. Una vez que el HCN se forma, tiende a oxidarse para transformarse principalmente en N_2 o en gases como NO o N_2O . Además, cuanto mayor es la concentración inicial de amoníaco, más HCN se produce; también, a mayor temperatura, se incrementa la cantidad de HCN. Esto sucede porque la conversión de NH_3 es más alta a temperaturas elevadas [25].

La producción de estas grandes cantidades de HCN tiene implicaciones adicionales. Se ha descubierto, como reportaron Liu et al.[3], que el HCN puede reducir la formación de PAH's y, por tanto, de hollín. En su estudio sobre la pirólisis de C_2H_2 , observaron que en presencia de HCN, se reduce la formación de PAH's, tanto si el HCN está presente desde el inicio como si se forma durante el proceso.

4.4 Diámetro de partícula.

Las muestras de hollín se han con un microscopio electrónico de barrido Inspect F50, operado a un voltaje acelerado de 10 kV, para capturar imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) analizadas por Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Universidad de Zaragoza. Las imágenes de microscopía se han procesado con el software ImageJ. La distribución del tamaño de partículas de hollín se ha calculado, para cada experimento, a partir de las imágenes SEM midiendo unas 200 partículas por muestra. Además, una porción de las muestras de hollín recolectadas se ha caracterizado mediante análisis elemental utilizando un Analizador Elemental LECO TruSpec® Micro. Se ha obtenido el diámetro promedio de las partículas y su desviación estándar para concentraciones de NH₃ de entrada de 0, 30000 y 60000 ppm, siendo imposible la realización del estudio para las muestras que contienen un 100.000 ppm de NH₃ como reactivo ya que presentan una baja cantidad de hollín Figura 4.5.

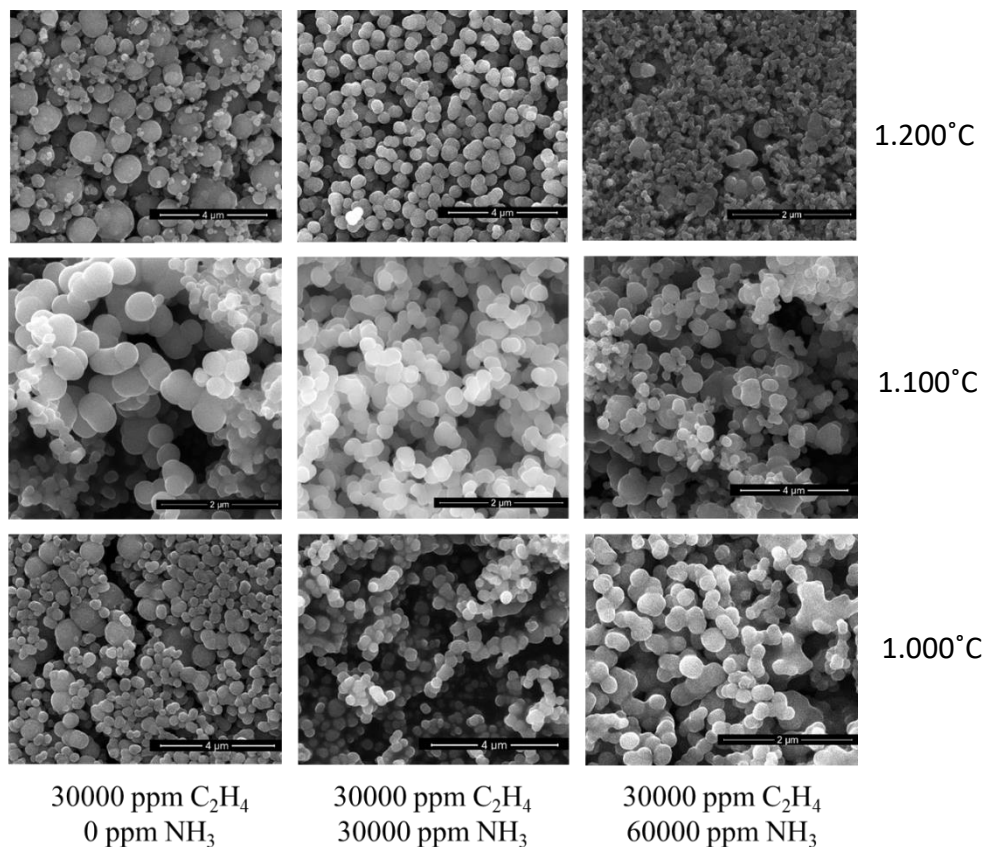


Figura 4.5. Imágenes de SEM de muestras de hollín para las diferentes condiciones experimentales de pirólisis evaluadas.

Las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 muestran el número de partículas de cada diámetro que se han encontrado en las muestras a 1.000°C, 1.100°C y 1.200°C, respectivamente, para las diferentes concentraciones de amoniaco estudiadas.

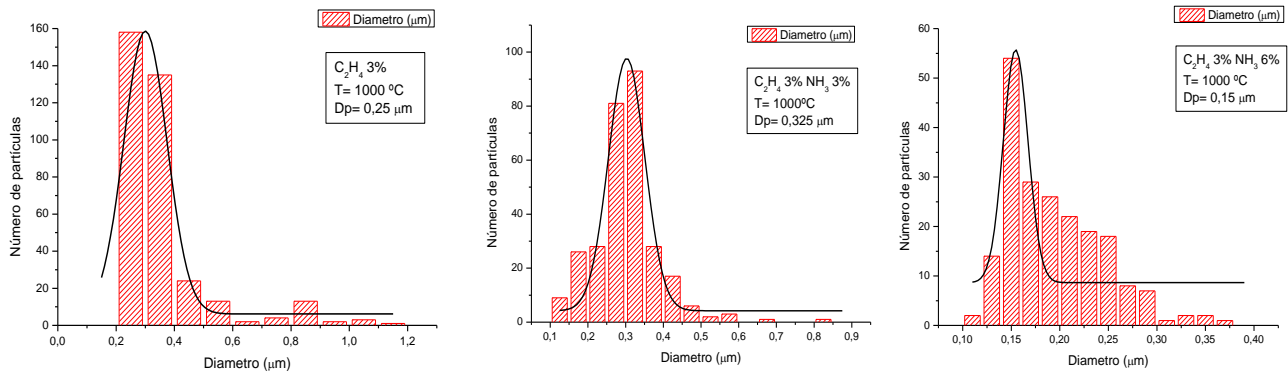


Figura 4.6. Diámetro de partícula a temperatura constante de 1.000 °C.

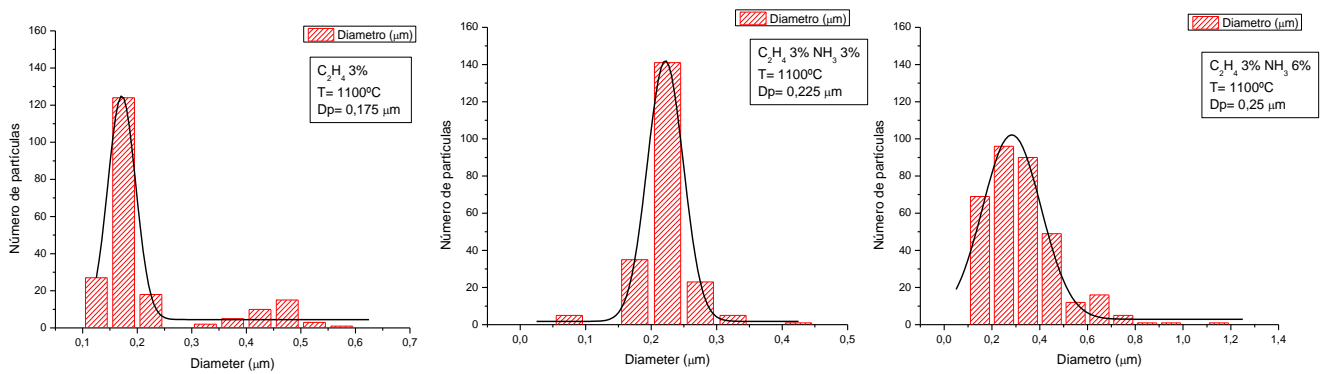


Figura 4.7. Diámetro de partícula a temperatura constante de 1.100 °C.

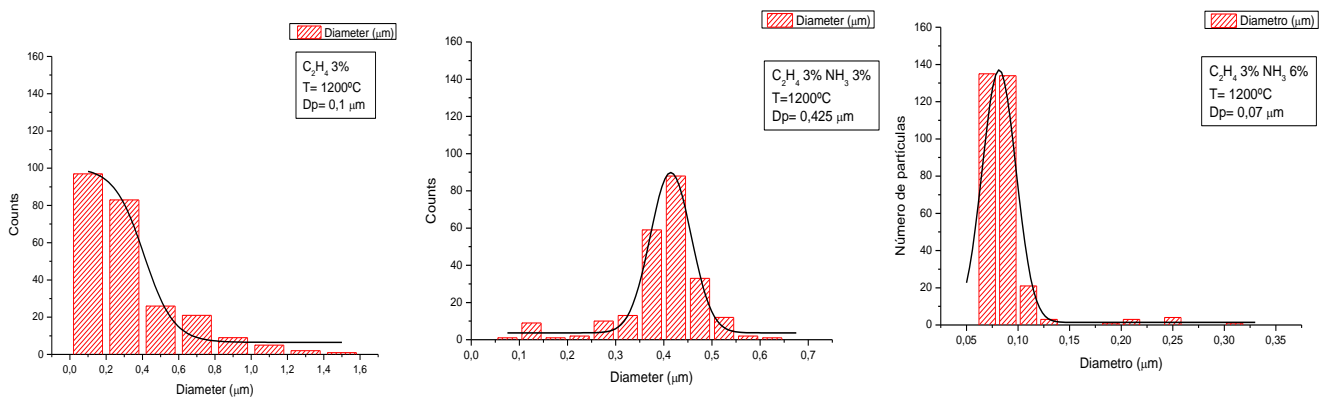


Figura 4.8. Diámetro de partícula a temperatura constante de 1.200 °C.

Observando los datos de la distribución del tamaño de las partículas primarias de hollín, los resultados estadísticos muestran que los histogramas se ajustan a una distribución Gaussiana en la mayoría de los casos analizados. Un ejemplo claro de la distribución es la gráfica que representa el diámetro de partículas para 1.100°C con una concentración de NH₃ del 30.000 ppm.

La pirólisis de 30.000 ppm de C₂H₄ y 0 ppm de NH₃ (Figura 4.6) presenta una alta variabilidad del diámetro de las partículas. Se observa que a la temperatura más alta de 1.200°C (Figura 4.8) se encuentran las partículas con un diámetro más grande, teniendo partículas que van desde 0,05 µm a 1,6 µm de diámetro. Si se observan los datos de partículas con una mayor cantidad de NH₃, con 60.000ppm y a esa misma temperatura de 1.200°C (Figura 4.8) se observa que el diámetro de partícula es mucho menor, con diámetros de partículas entre los 0,05 µm hasta 0,32 µm. Esta tendencia, en la que se observan menor tamaño de partículas de hollín, ha sido reportada previamente por Feng. et al [26] en experimentos con llamas. En consecuencia, la reducción del tamaño de las partículas de hollín puede suponer un problema a la hora de realizar una filtración de las partículas de hollín para controlar las emisiones.

El presente trabajo que incluye el análisis de la mezcla de etileno a concentración constante (30.000 ppm) y amoníaco en diferentes concentraciones (0, 30.000, 60.000 y 100.000 ppm) y temperaturas (1.000, 1.100 y 1.200 °C), permite obtener las siguientes conclusiones:

Las variables temperatura y concentración afectan en la formación de las partículas de hollín, de forma que, si no hay una concentración de amoníaco a la entrada del reactor, al aumentar la temperatura aumentará la formación de hollín. Así mismo, se ha concluido que la formación de hollín disminuye al aumentar la concentración de NH₃ y la temperatura de reacción.

La concentración y temperatura afectan a la formación de PAH's haciendo que la concentración de éstos aumente conforme aumenta la concentración de amoníaco y la temperatura, siendo naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluorantreno y pireno los PAH's formados en mayor concentración.

Hay una relación entre los PAH's formados y la cantidad de hollín generada, ya que cuando disminuye la cantidad de hollín formado aumenta la cantidad de PAH's. Se observa que la reducción de hollín, en las condiciones probadas, comienza a 30.000 ppm de amoníaco a 1.000°C, con una inhibición casi total de la formación de hollín en una concentración de amoníaco de 100.000 ppm y una temperatura de 1.200°C.

El gas mayoritario a la salida del reactor es el HCN junto con el hidrógeno. La presencia de HCN indica que el amoníaco interacciona de forma efectiva con carbono presente en el combustible de entrada.

Por último, la temperatura de reacción y la concentración de amoníaco influyen en el tamaño de las partículas de hollín generadas durante la pirólisis del etileno, de manera que cuanto mayor sea la cantidad de amoníaco y la temperatura, la partícula de hollín tiene a reducir su diámetro.

5 BIBLIOGRAFÍA.

[1] Sopian, N. A., Jalaludin, J., Abu Bakar, S., Hamedon, T. R., & Latif, M. T. (2021). Exposure to particulate PAHs on potential genotoxicity and cancer risk among school children living near the petrochemical industry. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 2575. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052575>

[2] Li, Y., Zhang, Y., Yang, G., Fuentes, A., Han, D., Huang, Z., & Lin, H. (2022). A comparative study on PAH characteristics of ethanol and ammonia as fuel additives in a premixed flame. *Journal of the Energy Institute*, 101, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.12.008>

[3] Li, Y., Zhang, Y., Zhan, R., Huang, Z., & Lin, H. (2020). Effects of ammonia addition on PAH formation in laminar premixed ethylene flames based on laser-induced fluorescence measurement. *Energy*, 213, 118868. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118868>

[4] U.S. Environmental Protection Agency. (2002). Health assessment document for diesel engine exhaust (final 2002). <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=29060> (Consultado: September 2024).

[5] Francisco Javier, M. R., Magín, L. A., Gema, M. G., & Alberto, P. S. (2024). Modelado de las colisiones de partículas primarias de hollín dentro de la cámara de combustión de un motor diésel. IX Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8100639>

[6] Ministerio de agricultura, A. y. M. G. de E. (2013). Mejores técnicas disponibles de referencia europea en el ámbito de las grandes instalaciones de combustión (C. Europea, Ed.). ISBN 978-84-491-1332-1. https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/MTD%20Grandes%20instalaciones%20de%20Combusti%C3%B3n_tcm30-185066.pdf

[7] Liu, L., Chen, W., Zhu, Q., & Ren, H. (2023). Inhibitory mechanisms of ammonia addition on soot formation during n-decane pyrolysis. *Fuel*, 350, 128695. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128695>

[8] Aszódi, A., Biró, B., Adorján, L., Dobos, Á. C., Illés, G., Tóth, N. K., Zagyi, D., & Zsiborás, Z. T. (2021). Comparative analysis of national energy strategies of 19 European countries in light of the green deal's objectives. *Energy Conversion and Management: X*, 12, 100136. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100136>

[9] Bockhorn, H., Fetting, F., Meyer, U., Reck, R., & Wannemacher, G. (1981). Measurement of the soot concentration and soot particle sizes in propane oxygen flames. *Symposium International on Combustion*, 18, 1137–1147. [https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(81\)80118-x](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(81)80118-x)

[10] Viteri, F., Abián, M., Millera, Á., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2016). Ethylene–SO₂ interaction under sooting conditions: PAH formation. *Fuel*, 184, 966–972. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.069>

[11] Ramalingam, K., Vellaiyan, S., Kandasamy, M., Chandran, D., & Raviadaran, R. (2024). An experimental study and an analysis of utilizing ammonia as a hydrogen carrier by real-time emulsion fuel injection to promote cleaner combustion. *Results in Engineering*, 21, 101946. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.101946>

[12] Duynslaegher, C., Jeanmart, H., & Vandooren, J. (2010). Ammonia combustion at elevated pressure and temperature conditions. *Fuel*, 89, 3540–3545. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.008>

[13] Hayakawa, A., Goto, T., Mimoto, R., Kudo, T., & Kobayashi, H. (2015). NO formation/reduction mechanisms of ammonia/air premixed flames at various equivalence ratios and pressures. *Mechanical Engineering Journal*, 2, 14-00402-14-00402. <https://doi.org/10.1299/mej.14-00402>

[14] Ghetu, C. C., Moran, I. L., Scott, R. P., Tidwell, L. G., Hoffman, P. D., & Anderson, K. A. (2024). Concurrent assessment of diffusive and advective PAH movement strongly affected by temporal and spatial changes. *The Science of the Total Environment*, 912, 168765. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168765>

[15] 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.

[16] Martin, J. W., Salamanca, M., & Kraft, M. (2022). Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 88, 100956. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100956>

[17] Ruiz, M. P., Callejas, A., Millera, A., Alzueta, M. U., & Bilbao, R. (2007). Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.012>

[18] Djokic, M. R., Van Geem, K. M., Cavallotti, C., Frassoldati, A., Ranzi, E., & Marin, G. B. (2014). An experimental and kinetic modeling study of cyclopentadiene pyrolysis: First growth of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 161, 2739–2751. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.04.013>

[19] Esarte, C., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2011). Influence of the concentration of ethanol and the interaction of compounds in the pyrolysis of acetylene and ethanol mixtures. *Fuel*, 90, 844–849. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.051>

[20] Ren, F., Cheng, X., Gao, Z., Huang, Z., & Zhu, L. (2022). Effects of NH₃ addition on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in C₂H₄ co-flow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 241, 111958. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111958>

[21] Richter, H., & Howard, J. B. (2000). 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.
[https://doi.org/10.1016/s0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/s0360-1285(00)00009-5)

[22] Benés, M., Pozo, G., Abián, M., Millera, Á., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2021). Experimental study of the pyrolysis of NH₃ under flow reactor conditions. *Energy & Fuels*, 35, 7193–7200. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03387>

[23] Ruiz, M. P., Callejas, A., Millera, A., Alzueta, M. U., & Bilbao, R. (2007). Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.012>

[24] Punia, A., Tatum, J., Kostiuik, L., Olfert, J., & Secanell, M. (2023). Analysis of methane pyrolysis experiments at high pressure using available reactor models. *Chemical Engineering Journal*, 471, 144183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144183>

[25] Esarte, C., Millera, Á., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2009). Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene–ethanol blends under flow reactor conditions. *Fuel Processing Technology*, 90, 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.011>

[26] Feng, S., Hong, R., Qi, J., Dong, W., Qiu, B., Yan, X., & Chu, H. (2023). Effect of NH₃ addition on soot morphology and nanostructure evolution in laminar ethylene diffusion flame. *Fuel*, 350, 128845. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128845>