



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

PIRÓLISIS DEL 2-METILFURANO: FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH) Y DE HOLLÍN.

Autor/es

Cristian Baena Juan

Director/es

Katiuska Alexandrino De Freitas

Ponente/s

María Ujué Alzueta Anía

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Año 2014

*A mis padres,
por todo su apoyo
y dedicación.*

RESUMEN

Pirólisis del 2-metilfurano: formación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH) y de hollín.

Las estrictas regulaciones de emisiones para el sector de transportes, así como el agotamiento de las reservas y los precios crecientes del petróleo crudo, han hecho aumentar el esfuerzo para desarrollar nuevos combustibles más sostenibles. Un nuevo combustible prometedor es el 2-metilfurano (2-MF). El 2-MF es un éter cíclico insaturado considerado de carácter renovable, donde la materia prima es la fructosa. Este biocombustible posee características interesantes como su gran densidad energética y un número de octano relativamente alto. Además, contiene oxígeno en su estructura.

En la práctica, ya se ha testado, tanto como combustible así como aditivo, en motores mostrando resultados prometedores.

En este contexto y con el objeto de contribuir con el estudio sobre este biocombustible, este trabajo tuvo como principal objetivo el de estudiar la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y de hollín en la pirólisis de 2-MF en un reactor de flujo a presión atmosférica durante 3 h en condiciones estacionarias variando la temperatura de operación ($T=700-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la concentración de 2-MF ($[2\text{-MF}] = 9000\text{ y }18000\text{ ppm}$).

De este modo, se identificó la influencia que ejerce la temperatura de operación y la concentración inicial de 2-MF en la formación de los productos de pirólisis de 2-MF: PAH, hollín y gases ligeros.

Los resultados experimentales indican que los 16 PAH prioritarios más relevantes en orden decreciente son: naftaleno, acenaftileno, pireno, fenantreno y fluoranteno. Mientras que la temperatura umbral para la formación de hollín ha sido $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, la descomposición de 2-MF se da a partir de temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ afectando al comienzo de formación de los productos de pirólisis (CO , CO_2 y H_2), en especial de los precursores de hollín (C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6).

La concentración inicial de 2-MF influye en gran medida sobre los productos de pirólisis (PAH, hollín y gases ligeros).

Como conclusión de todos los resultados se puede concluir que el aumento de la temperatura favorece la formación de hollín y disminuye el rendimiento de los gases y de los PAH; mientras que con el aumento de la concentración de 2-MF se produce un ligero aumento en el rendimiento a hollín.

Los resultados de este estudio proporcionan una prueba más de la importancia de la formación del primer anillo aromático en la formación de PAH. La interacción entre diferentes anillos aromáticos, en presencia de acetileno, parece ser particularmente importante para la formación de PAH más pesados y de hollín a altas concentraciones de combustible. También una vía más directa,

como es la formación de radicales aromáticos de 2-MF, parece contribuir para una mayor formación de PAH y hollín.

Sin embargo, los valores de rendimiento a hollín de 2-MF a 1200 °C (51,08% y 52,44%, a 45000 y 90000 ppm de carbono, respectivamente) quedan muy lejos de compuestos como el etileno (38,7% y 41,1% para 30000 y 100000 ppm y de carbono), el etanol (28,7% para 100000 ppm de carbono) y el metilformato (0% para 5030 ppm de carbono); lo que se determina que posiblemente el 2-MF no resulta una buena alternativa como biocombustible y/o aditivo para reducir las emisiones de hollín provenientes de los motores, en especial del diésel en las condiciones de operación trabajadas.

Sin embargo, para verificar la no viabilidad del uso de 2-MF como biocombustible y/o aditivo para reducir las emisiones de hollín resultantes de los combustibles convencionales, en especial del gasóleo, se propone como trabajos futuros:

1. Estudiar la formación de PAH y hollín en atmosferas oxidantes (O_2 , CO, CO_2 , NO_x).
2. Estudiar la formación de PAH y hollín a alta presión.

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. Introducción	1
1.1. Objeto y alcance	1
1.2. Descripción de la memoria.	2
2. Antecedentes.....	3
2.1. Combustibles convencionales de automoción y su problemática	3
2.2. Reformulación de combustibles convencionales: compuestos oxigenados.	4
2.3. El 2-Metilfurano (2-MF): C_5H_6O	5
2.4. Formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y hollín.	7
3. Metodología experimental	11
3.1. Descripción de la instalación experimental.	11
3.2. Método para la recuperación y cuantificación de los PAH.	13
3.3. Condiciones de operación de los experimentos.	14
4. Análisis de los resultados experimentales.	17
4.1. Formación de PAH	17
4.2. Formación de hollín	18
4.3. Formación de gases ligeros.....	21
5. Conclusiones	27
6. Bibliografía.....	31
ANEXO A: Revisión Bibliográfica.....	39
ANEXO B: Metodología experimental.....	57

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Fig. 3.1. Esquema del sistema experimental para la formación y recogida de PAH y hollín.	11
Fig. 3.2. Fotografía del sistema experimental para la formación y recogida de PAH y hollín.	12
Fig. 3.3. Esquema del método para la recuperación y cuantificación de los PAH.	14
Fig. 4.1. Concentración de los PAH formados en la pirólisis de 2-MF a 9000 y 18000 ppm, para 1000, 1100 y 1200 °C.....	17
Fig. 4.2. Distribución de los PAH totales en la pirólisis de 2-MF a 9000 y 18000 ppm, para 1000, 1100 y 1200 °C.....	18
Fig. 4.3. Cantidad de hollín recolectada (g) en función de la temperatura para [2-MF]= 9000 y 18000 ppm.	18
Fig. 4.4. Estado del reactor tras los experimentos: con condensados en los experimentos a 800 y 900 °C (Izqda.) y sin condensado a 700 °C (Dcha.).....	19
Fig. 4.5. Perfiles de concentración de los principales gases ligeros de pirólisis en función de la temperatura para [2-MF]=9000 y 18000 ppm:	22
Fig. 4.6. Rto. (%) de los gases ligeros, hollín y PAH productos en la pirólisis de 2-MF para [2-MF]= 9000 y 18000 ppm.....	25
Fig. A.1. Destilación fraccionada del crudo a nivel industrial.....	42
Fig. A.2. Curva destilación de la gasolina y gasóleo en función del porcentaje destilado (%).	44
Fig. A.3. Combustibles de referencia para determinar el número de octano.....	44
Fig. A.4. Concentración de contaminantes en función del dosado relativo.	51
Fig. A.5. Influencia del punto de encendido sobre los contaminantes.....	52
Fig. A.6. Reacción de Diels-Alder para la formación del primer anillo aromático (Frenklach, M. 1990).	54
Fig. A.7. Posibles mecanismos de reacción para la formación del primer anillo aromático vía (a) n-C ₄ H ₃ , y (b) n-C ₄ H ₅ (Wang, H. & Frenklach, M. 1994).	54
Fig. A.8. Mecanismo de formación del primer anillo aromático a través de la combinación de radicales de propargil [Miller, J.A. & Melius, C.F. 1992].....	55
Fig. A.9. Mecanismo HACA de formación de moléculas de PAH.....	55
Fig. B.1. Fotografía de la instalación experimental del Laboratorio de Reacciones en Combustión. Grupo de Procesos Termoquímicos. Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).	57
Fig. B.2. Bomba HPLC isocrática. Agilent Technologies serie 1200.	58
Fig. B.3. Conjunto de reguladores de flujo másico	59
Fig. B.4. Interfaz del programa de control de los reguladores de flujo másico. ..	60
Fig. B.5. Medidor de caudal volumétrico (burbujímetro digital).	61
Fig. B.6. Panel de válvulas.	61
Fig. B.7. Imagen (Izqda.) y esquema (Dcha.) del reactor de flujo. (a) Cabeza. (b) Cuerpo. (c) Sonda móvil.....	62
Fig. B.8. Fotografía del horno eléctrico ST16VC-1.....	64
Fig. B.9. Perfil de temperaturas. Longitud zona de reacción.....	65
Fig. B.10. Sistema de control de temperatura del horno.	65
Fig. B.11. Sistema de recogida de hollín.....	66
Fig. B.12- Esquema del tubo empacado con la resina XAD-2 para la recogida de PAH en el gas de salida	67

Fig. B.13. Portafiltros antepuesto al cromatógrafo de gases.	68
Fig. B.14. Cromatógrafo de Gases 6890N. Agilent Technologies.	68
Fig. B.15. Interfaz del software ChemStation usado en el CG 6890N.	69
Fig. B.16. Imagen (Izqda.) y esquema (Dcha.) del cartucho de celulosa empaquetado para la extracción Soxhlet.....	71
Fig. B.17. Esquema (Izqda.) e imagen (Dcha.) de la extracción Soxhlet.	71
Fig. B.18. Imagen del rotaevaporador para el concentrado de las muestras.	72
Fig. B.19. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS).....	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades de los combustibles (valores aproximados).	6
Tabla 2.2. Masa y estructura molecular de los 16 PAH prioritario (U.S. EPA).	8
Tabla 3.1. Condiciones experimentales en la pirólisis de 2-metilfurano.....	15
Tabla 4.1. Especies encontradas en el condensado a baja temperatura: Temperatura de ebullición a 1 atmósfera y estructura.	20
Tabla 4.2. Revisión bibliográfica de los rendimientos a hollín obtenidos en la pirólisis de diferentes compuestos a 1200 °C.	26
Tabla A.1. Clasificación de los hidrocarburos del petróleo según su contenido en carbono y su estructura molecular.	40
Tabla A.2. Composición de los combustibles derivados del petróleo.	40
Tabla A.3. Principales características de los combustibles.....	43
Tabla A.4. Combustibles de referencia para determinar el número de cetano. ..	45
Tabla A.5. Limite emisiones Euro 6.	49
Tabla A.6. Emisiones típicas de MEP y MEC de automoción, sin equipos de limpieza de gases. (Muñoz, M. & cols. 2008).	50

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la combustión se muestra como la mayor fuente de contaminantes atmosféricos presentando un grave impacto sobre el medio ambiente. Con el fin de evitar, reducir o controlar dicha contaminación, van surgiendo progresivamente políticas ambientales cada vez más agresivas que mantienen las emisiones e inmisiones o calidad del aire, en unos rangos adecuados para el medio ambiente de forma sostenible.

Por otro lado, otra problemática actual surge por el agotamiento de los combustibles fósiles. La mayoría de los recursos energéticos provienen principalmente de recursos no renovables como el petróleo, siendo éstos explotables de forma comercial hasta mediados del siglo XXI, según diversos estudios (Muñoz, M. & cols. 2008).

En este marco, y con vistas a minimizar el consumo de combustibles fósiles, así como disminuir las emisiones de contaminantes regulados que estos generan (CO , NO_x , material particulado (PM) (hollín) e hidrocarburos inquemados (HC)), hoy en día se plantea como una opción muy interesante la reformulación de los combustibles convencionales en automoción, tanto gasolina como gasóleo.

De este modo, los biocombustibles se consideran una posibilidad satisfactoria con el medio ambiente. En los últimos años, se han desarrollado diferentes estudios acerca del uso de compuestos oxigenados (alcoholes, éteres, ésteres, etc.) como biocombustibles o como aditivos para los combustibles convencionales. Estos compuestos oxigenados muestran un buen potencial para minimizar las emisiones de hidrocarburos inquemados y de hollín.

El hollín está compuesto fundamentalmente por carbono y generado en procesos de combustión en zonas con déficit de oxígeno (combustión incompleta). Éste es uno de los principales contaminantes atmosféricos emitido por los vehículos diésel. Por otro lado, existen otros contaminantes que están muy relacionados con el hollín debido a que juegan un papel importante para su formación y pueden aparecer adsorbidos en su superficie, siendo éstos los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Los PAH son compuestos formados por anillos de carbono unidos entre sí y originados por reacciones consecutivas que involucran el acetileno (C_2H_2) como la especie principal. El conjunto de hollín y PAH originan problemas ambientales y para la salud humana ya que tienen carácter cancerígeno y mutagénico (De Kok, T. & cols. 2006).

1.1. OBJETO Y ALCANCE

El presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se enmarca en las actividades experimentales llevadas a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). El objetivo concreto del presente trabajo es estudiar experimentalmente la formación de los 16 PAH clasificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como prioritarios debido a sus altos potenciales cancerígenos, y la formación de hollín en la pirólisis a presión atmosférica de 2-metilfurano (2-MF), un posible biocombustible y/o aditivo para los combustibles convencionales.

De este modo, el alcance del trabajo incluye:

1. Estudiar la formación de PAH y hollín a partir de la pirólisis de 2-MF usando un reactor de flujo de cuarzo, variando las condiciones de operación; más concretamente, la temperatura en un intervalo de 700 a 1200 °C y la concentración de 2-MF a 9000 y 18000 ppm.
2. Recoger y pesar el hollín formado en todos los experimentos de pirólisis.
3. Recoger los PAH formados en los experimentos a altas temperaturas.
4. Recuperar y cuantificar los PAH recogidos en los experimentos a altas temperaturas usando cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS).
5. Detectar y cuantificar los gases ligeros formados en todos los experimentos de pirólisis usando cromatografía de gases (GC).
6. Tratar e interpretar los datos y resultados.
7. Evaluar la capacidad de 2-MF como aditivo y/o biocombustible para su posible uso en motores alternativos de combustión interna para vehículos.

1.2. DESCRIPCIÓN DE LA MEMORIA.

La memoria de este trabajo se estructura en 5 capítulos. El primer capítulo corresponde a esta introducción con la que se pretende situar el presente trabajo en su contexto, así como mostrar su objetivo general y alcance. El segundo capítulo contiene los antecedentes, donde se muestra brevemente un estudio bibliográfico realizado sobre la progresiva sustitución de los combustibles convencionales por los combustibles alternativos (biocombustibles y aditivos), en especial del 2-MF, así como un estudio bibliográfico de la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y hollín. El tercer capítulo corresponde a la metodología experimental en la que se explica, de forma resumida, la instalación experimental utilizada, el método para la recuperación y cuantificación de los PAH así como las condiciones de operación y el procedimiento experimental. En el cuarto capítulo se muestran y se analizan los resultados obtenidos en la investigación mostrando la influencia que tienen las variables estudiadas sobre la pirólisis de 2-MF. Por último, el quinto capítulo recoge las conclusiones obtenidas después de realizar la investigación, así como la realización de posibles trabajos futuros.

Además, al final de la memoria se adjunta un conjunto de anexos en los que se amplía la información aportada en cada uno de los capítulos de la memoria.

2. ANTECEDENTES.

2.1. COMBUSTIBLES CONVENCIONALES DE AUTOMOCIÓN Y SU PROBLEMÁTICA

En la actualidad los motores alternativos de combustión interna (MACI), es decir, los motores de gasolina (motor de encendido provocado (MEP)) y diésel (motor de encendido por compresión (MEC)), pueden emplear combustibles líquidos, sólidos o gaseosos. Sin embargo, en la práctica sólo los combustibles líquidos y gaseosos satisfacen adecuadamente ciertos requisitos, detallados en el apartado de combustibles del Anexo A. Por otra parte, aunque los combustibles gaseosos presentan la mínima dificultad en el proceso de mezcla con el aire y su combustión deja relativamente pocos residuos, requieren grandes depósitos a presión para su almacenaje, por lo que su uso principal está en el campo de los motores estacionarios.

En la actualidad, la gasolina y el gasóleo, son los combustibles líquidos más empleados en los motores. Sin embargo, el creciente agotamiento del petróleo, de donde se derivan, y sus grandes emisiones de contaminantes atmosféricos regulados (monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógenos (NO_x), hidrocarburos inquemados (HC) y material particulado (PM) (hollín)), conllevan a que se busquen otras alternativas de combustibles mediante el empleo de energías renovables y reformulación de combustible.

Es de mencionar que el motor diésel emite menos cantidad de CO y HC. Esto es debido a que en su modo de funcionamiento, el combustible es inyectado en el cilindro, repleto de aire, en la cantidad justa que precisa cada momento, con lo cual, las combustiones son más completas y las tasas de emisión de hidrocarburos y monóxido de carbono son prácticamente despreciables.

Sin embargo, el motor diésel emite más cantidad de NO_x y hollín. La alta emisión de NO_x se debe a que los diésel funcionan con altas temperaturas y presiones, origen esencial de la formación de NO. Por otro lado, la alta emisión de hollín se debe a que los componentes de gasóleo poseen mayores pesos moleculares medios que los de una mezcla de gasolina, lo que implica una mayor temperatura de ebullición y condensación (Pulkbabek, W.W. 1997). A mayor cantidad de hidrocarburos pesados se forma mayor cantidad de PM, convirtiéndose en un grave problema en los motores diésel. Además la PM se forma en zonas localmente ricas en combustible, o con déficit de oxígeno, donde la relación molar entre carbono y oxígeno (C/O) es alta. Estas áreas, dentro de la cámara de combustión, pueden producir un entorno próximo a las condiciones de pirólisis debido al hecho de que algunas partículas de combustible no pueden encontrar suficiente oxígeno para reaccionar (Sánchez, N.E. & cols. 2012^b). En consecuencia, la PM procedente del cilindro dentro de la cámara de combustión es el resultado de un número de diferentes entornos causados por las concentraciones de gases, efectos de mezcla y diferentes condiciones de operación (presión, perfiles de temperatura y tiempos de residencia del gas).

Entre los combustibles de nuevo uso destacan los siguientes: gases licuados del petróleo (GLP), gas natural comprimido (GN), hidrógeno, aceites vegetales, biocombustibles, tales como, metanol, etanol y otros compuestos oxigenados.

Además de la reformulación del combustible, probablemente, sea necesaria la combinación de diferentes técnicas para conseguir los objetivos propuestos de reducción de emisiones contaminantes, y en concreto de las partículas de hollín, tales como la modificación del diseño y/o condiciones de operación del motor, introducción de catalizadores de oxidación total o la recirculación de los gases de escape.

Actualmente, en la Unión Europea existe un considerable interés por todo este tema teniendo como objetivo el de conseguir, con el consumo de combustible más reducido posible, grandes prestaciones y un comportamiento óptimo del funcionamiento del motor, la mínima emisión de elementos contaminantes. En este momento, la normativa vigente en la Unión Europea es la norma Euro 6, normativa que se detalla posteriormente en el apartado A.2.2 del Anexo A.

2.2. REFORMULACIÓN DE COMBUSTIBLES CONVENCIONALES: COMPUESTOS OXIGENADOS.

El uso de mezclas de combustibles, incluidos los compuestos oxigenados, es básicamente motivado por la reducción de las emisiones nocivas (Esarte, C. & cols. 2011), como el hollín procedente de los motores diésel. Además, los oxigenados mejoran el número de octano en la gasolina (sin plomo) y aumentan la capacidad de combustión. En la actualidad, existen dos biocombustibles comercializados: el biodiesel y el bioetanol. Pero debido a sus propiedades y/o precios, se requiere seguir investigando sobre otras alternativas de biocombustibles y/o aditivos. (Alexandrino, K. 2013).

Además, los compuestos oxigenados también dan lugar a la formación de hollín, ya que contienen grupos funcionales de hidrogeno y carbón que pueden llevar a la formación de precursores de hollín. Con todo, dado que entre los productos de la combustión de los compuestos oxigenados se encuentran especies oxigenadas, como aldehídos o CO, que no dan lugar a la formación de hollín, estos compuestos presentan una menor tendencia a la formación del mismo (McEnally, C.S. & Pfefferle, L.D. 2007). La composición del combustible es un factor importante en la formación de hollín: cuanto mayor es la relación C/H de un combustible, mayor tendencia muestra este a la formación de hollín. Otro factor es la relación C/O ya que cuanto menor es su relación se producen mayores procesos de oxidación que compiten con el proceso de formación de hollín. (Esarte, C. & cols. 2010).

Se ha informado sobre la acción de los compuestos oxigenados para actuar por tres maneras diferentes en la formación de hollín, a saber, (a) afectando a la temperatura, (b) eliminando el carbono de las vías de reacción dominantes que conducen a hollín, favoreciendo la formación de CO y CO₂, y (c) limitar la formación de precursores de hollín, ya que el compuesto oxigenado produciría otras especies diferentes que los típicos precursores de hollín (C₂H₂ y C₂H₄). (Esarte, C. & cols. 2011). Aunque no está completamente demostrado que estos factores dominen el efecto de supresión de hollín, parece claro que pueden tener un papel significativo y que la importancia de cada factor dependerá de las condiciones específicas de operación.

Un número de estudios han tratado en el pasado con experiencias prácticas relacionadas con la disminución de las emisiones de hollín en motores diésel usando compuestos oxigenados (Esarte, C. & cols. 2010). Entre ellos, el etanol y el dimetiléter (DME) se destacan como aditivos y sustitutos oxigenados apropiados para el gasóleo. La idoneidad de mezclas gasóleo-etanol se recogieron en varios estudios (Abu-Qudais, M. & cols. 2000; Satgé de Caro, P. & cols. 2001; Hoon Song, K. & cols. 2003; He, B.-Q. & cols. 2003; Hansen, A.C. & cols. 2005; Bo, Z. & cols. 2006; Lapuerta, M. & cols. 2007; Chen, H. 2007; Lapuerta, M. & cols. 2008; Huang, J. & cols. 2009; Wang, J. & cols. 2009), así como el correcto funcionamiento de motores diésel usando mezcla gasóleo-DME y DME únicamente, como sustitutos del gasóleo (Bo, Z. & cols. 2006; Wang, J. & cols. 2009; Sorenson, S.C. 2001; Ying, W. & cols. 2006; Ying, W. & cols. 2008; Arcoumanis, C. & cols. 2008; Xinling, L. & Zhen, H. 2009; Wook Park, S. 2009).

También existen a escala de laboratorio estudios experimentales y numéricos que comprenden la investigación de compuestos oxigenados en diferentes llamas de combustible, con el objetivo de analizar la influencia sobre la formación de hollín a partir de compuestos aromáticos. (Hoon Song, K. & cols. 2003; Inal, F. & Senkan, S.M. 2005; Wu, J.T. & cols. 2006; McEnally, C.S. & Pfefferle, L.D. 2007; Santamaría, A. & cols 2007; Yoon, S.S. & cols. 2008; Bennett, B.A.V. & cols. 2009).

En general, entre los distintos compuestos oxigenados que pueden ser utilizados como sustitutos y/o aditivos de los combustibles convencionales, los alcoholes, esteres y éteres destacan debido a sus propiedades físicas y químicas. En concreto, los alcoholes y los éteres, como el 2-MF, se consideran buenos combustibles debido a su capacidad calorífica, su miscibilidad y su baja tendencia de emisión de partículas.

2.3. EL 2-METILFURANO (2-MF): C_5H_6O .

El 2-metilfurano (2-MF) es un éter cíclico insaturado considerado de carácter renovable ya que, recientemente, se ha desarrollado un método de producción catalítico que convierte la fructosa (abundante y renovable) en 2-MF (Wang, C. & cols. 2013; Zhao, H. & cols. 2007; Roman-Leshkov, Y. & cols. 2010; Dumesic, J.A. & cols. 2007; Román-Leshkov, Y. 2009; Tian, G. & cols. 2011). Por ello, se cree que el 2-MF es uno de los biocombustibles candidatos más fuertes para presentarse como una alternativa al combustible convencional en un futuro próximo.

A pesar de la secuencia de producción desarrollada que puede permitir una producción en masa eficiente y rentable de 2-MF, todavía hay poco conocimiento sobre las características de este combustible cuando se quema en un motor de combustión interna.

Recientemente se realizó un análisis comparativo en motor de encendido por chispa o provocado mediante inyección directa entre el impacto generado por el 2-MF respecto a la gasolina, el etanol (Thewes, M. & cols. 2011) y el 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), otro candidato a ser usado como biocombustible y/o aditivo (Wang, C. & cols. 2013) y que es obtenido también en el mismo proceso catalítico de conversión de la fructosa a 2-MF. En ambos estudios, el nivel de NO_x es una gran preocupación debido a la alta temperatura de la llama

adiabática. No obstante, la ventaja del 2-MF radica en las menores emisiones de HC y mayor contenido de oxígeno en su molécula (Wang, C. & cols. 2013) emitiendo menor cantidad de PM, aunque en ningún caso tan bajas como las del etanol (Thewes, M. & cols. 2011).

La Tabla 2.1 muestra las características generales de 2-MF, en comparación con el gasóleo y la gasolina convencionales junto con el etanol y el 2,5-DMF. La definición de las propiedades de los combustibles vienen recogidas en el apartado de combustibles del Anexo A.

Tabla 2.1. Propiedades de los combustibles (valores aproximados).

	Unidades	Gasolina	Gasóleo	Etanol	2-MF	2,5-DMF
Fórmula química	-	C ₄ -C ₁₂	C ₁₂ -C ₃₄	C ₂ H ₆ O	C ₅ H ₈ O	C ₆ H ₈ O
H/C ratio	-	1,865	1,92	3	1,2	1,33
O/C ratio	-	2,67	-	0,5	0,2	0,17
%O	%	2,26	-	34,78	19,51	16,67
Air/fuel ratio stq.	-	14,46	14,3	8,95	10,05	10,72
Densidad @ 20 °C	kg/m ³	744,6	826	790,9	913,2	889,7
Viscosidad	mPa·s	~0,42	-	1,08	4,00	-
Research Octane Number (RON)	-	96,8	-	107	103	101,3
Motor Octane Number (MON)	-	85,7	-	89	86	88,1
Núm. Cetano	-	13-17	52,1	-	-	-
PCI	MJ/kg	42,9	43,1	26,9	31,2	32,89
PCI	MJ/L	31,9	35,86	21,3	28,5	29,3
Entalpía de vaporización	kJ/kg	40-200	270-397	912	358,4	92-94
T. ebullición	°C	32,8-173,5		78,4	64,7	92
T. autoignición	°C	310	180-360	-	-	333

A partir de la Tabla 2.1 se observa que, como biocombustible alternativo, el 2-MF presenta varias características atractivas. En primer lugar, tiene una densidad de energía de aproximadamente 40% mayor que el etanol, e incluso es mayor que la del 2,5-DMF, y es insoluble en agua. En segundo lugar, tiene un número de octano muy próximo al de la gasolina. Además, la producción de 2-MF utiliza solamente un tercio de la energía necesaria para la fermentación del etanol (Pan, M. & cols. 2014). Tales beneficios han ayudado a atraer la atención hacia el 2-MF, como potencial alternativa al gasóleo (Wang, C. & cols. 2013).

A pesar de que, según nuestro conocimiento, aun no se han realizado estudios de 2-MF en un motor diésel, estos estudios sobre la combustión de 2-MF en un motor de gasolina en conjunto con los estudios analizados en el apartado anterior relacionados con la disminución de las emisiones de hollín en motores diésel para diversos combustibles oxigenados, hacen plantearse la posibilidad de introducir al 2-MF como un sustituto y/o aditivo de garantías para el gasóleo. Por tanto, se necesita una investigación más detallada acerca de los procesos de formación de PAH y hollín, así como de las características de las emisiones antes de que pueda ser utilizado en aplicaciones comerciales.

En este contexto, se realiza el presente estudio en condiciones de pirólisis, ya que éstas son las más óptimas para la formación de PAH y hollín.

2.4. FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH) Y HOLLÍN.

El hollín es PM formada durante la combustión de combustibles como el gasóleo, carbón o biomasa, en condiciones que permiten reacciones de polimerización/condensación de compuestos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) (Ruiz, MP. & cols. 2007^c). Los PAH son compuestos formados por anillos de carbono conectados por medio de reacciones consecutivas que implican el acetileno (C_2H_2) como una de las principales especies conduciendo a la formación de anillos múltiples (Sánchez, N.E. & cols. 2012^b, Lahaye, J. 1992; Wang, H. & Frenklach, M. 1997; Miller, J. & Melius, C. 1992).

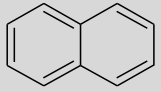
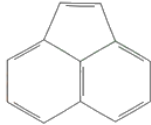
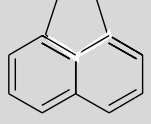
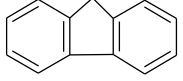
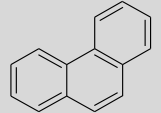
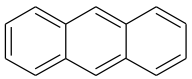
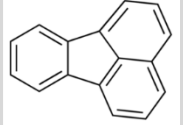
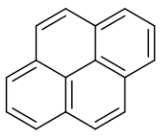
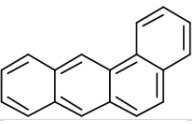
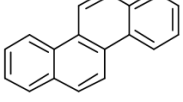
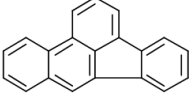
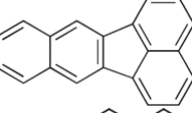
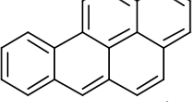
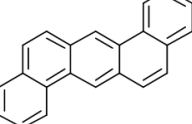
Los PAH son contaminantes peligrosos, especialmente en relación a sus posibles efectos perjudiciales para la salud humana, ya que son considerados compuestos cancerígenos y mutagénicos (Bostrom, C.E. & cols. 2002; Schneider, K. & cols. 2002; Tsai, W.T. & cols. 2009).

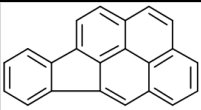
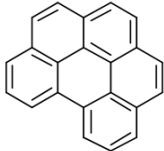
Estos compuestos aromáticos, además de participar en el proceso de formación de hollín, pueden aparecer adsorbidos en su superficie y en fase gas a la salida de las fuentes de emisión (De Kok, T. & cols. 2006). La adsorción de PAH en la superficie de hollín aumenta el riesgo de las fuentes de emisión, ya que el pequeño tamaño de las partículas de hollín permite que puedan ser fácilmente transpirables. Además, el análisis de los PAH adsorbidos en el hollín puede dar información sobre los principales compuestos aromáticos implicados en el crecimiento del hollín.

Hoy en día, la ruta HACA (*H-abstraction-C₂H₂-addition*) es uno de los mecanismos más conocidos y ampliamente utilizados para explicar la formación de PAH y de hollín en los procesos de combustión, que intervienen en condiciones ricas en combustible. Este mecanismo (Frenklach, M. & Wang, H., 1994) implica la abstracción consecutiva de hidrógeno y posterior adición de acetileno, cuyos primeros resultados en la formación molecular de PAH son seguidos por un crecimiento de la masa posterior. La interacción entre las grandes estructuras de los PAH tiende a la formación de partículas primarias de hollín. A pesar de los notables progresos logrados en la comprensión de la formación de PAH y hollín, algunos aspectos del proceso aún siguen siendo poco conocidos.

La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (U.S. EPA) clasificó 16 PAH como contaminantes prioritarios (U.S. EPA, 2002). Estos 16 PAH prioritarios incluyen un compuesto de 2 anillos (naftaleno [NAPH]), cinco de 3 anillos (acenaftileno [ACNY], acenafteno [ACN], fluoreno [FLUO], fenantreno [PHEN], antraceno [ANTH]), cuatro de 4 anillos (fluoranteno [FANTH], pireno [PYR], benzo(a)antraceno [B(a)A], criseno [CHR]), cuatro de los 5 anillos (benzo(b)fluoranteno [B(b)F], benzo(k)fluoranteno [B(k)F], benzo(a)pireno [B(a)P], dibenzo(ah)antraceno [DB(ah)A]) y dos de 6 anillos (indeno(1,2,3-c,d)pireno [I(123-cd)P] y benzo(g,h,i)perileno [B(ghi)P]). La masa y estructura molecular para cada PAH se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Masa y estructura molecular de los 16 PAH prioritario (U.S. EPA).

EPA-PAH	Abreviatura	Masa molecular (g/mol)	Estructura molecular
Naftaleno	NAPH	128	
Acenaftileno	ACNY	152	
Acenafteno	ACN	154	
Fluoreno	FLUO	166	
Fenantreno	PHEN	178	
Antraceno	ANTH	178	
Fluoranteno	FANTH	202	
Pireno	PYR	202	
Benzo(a)antraceno	B(a)A	228	
Criseno	CHR	228	
Benzo(b)fluoranteno	B(b)F	252	
Benzo(k)fluoranteno	B(k)F	252	
Benzo(a)pireno	B(a)P	252	
Dibenzo (ah) antraceno	DB(ah)A	278	

Indeno (1,2,3-cd) pireno	I(123-cd)P	276	
	B(ghi)P	276	

Dependiendo principalmente de su presión de vapor y peso molecular, un PAH puede existir en la fase gaseosa o condensado en superficies sólidas. En general, mientras que los PAH más volátiles son liberados en la fase de gas, los compuestos que contienen tres o más anillos aromáticos en su estructura se asocian principalmente con las emisiones de partículas (Mastral, A.M. & cols. 2003).

En condiciones de calor, los hidrocarburos tienden a emitir emisiones de partículas más altas en masa, lo que indica que las partículas resultantes se aglomeran a las partículas más grandes, es decir, que el hollín formado y su tasa de crecimiento dependen en gran medida de la temperatura de reacción (Thewes, M. & cols. 2011) así como que el rendimiento a hollín se promueve con el aumento de la concentración de hidrocarburo (Tesner, P.A. & Shurupov, S.V. 1997).

En este contexto, el presente trabajo analiza el efecto de diferentes temperaturas de reacción y concentraciones iniciales de 2-MF sobre la formación de los 16 PAH prioritarios y de hollín en la pirólisis de 2-MF.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la pirólisis de 2-MF se cuenta con una instalación diseñada para la formación y recogida de PAH y de hollín. De este modo, en este capítulo se explica de forma resumida la instalación experimental, el método para la recuperación y cuantificación de PAH, así como las condiciones experimentales utilizadas y el procedimiento experimental seguido. La información aportada en este capítulo se detalla en el anexo B.

3.1. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.

Los experimentos de la investigación se desarrollan en una instalación experimental cuyo esquema se ejemplariza en la Fig. 3.1:

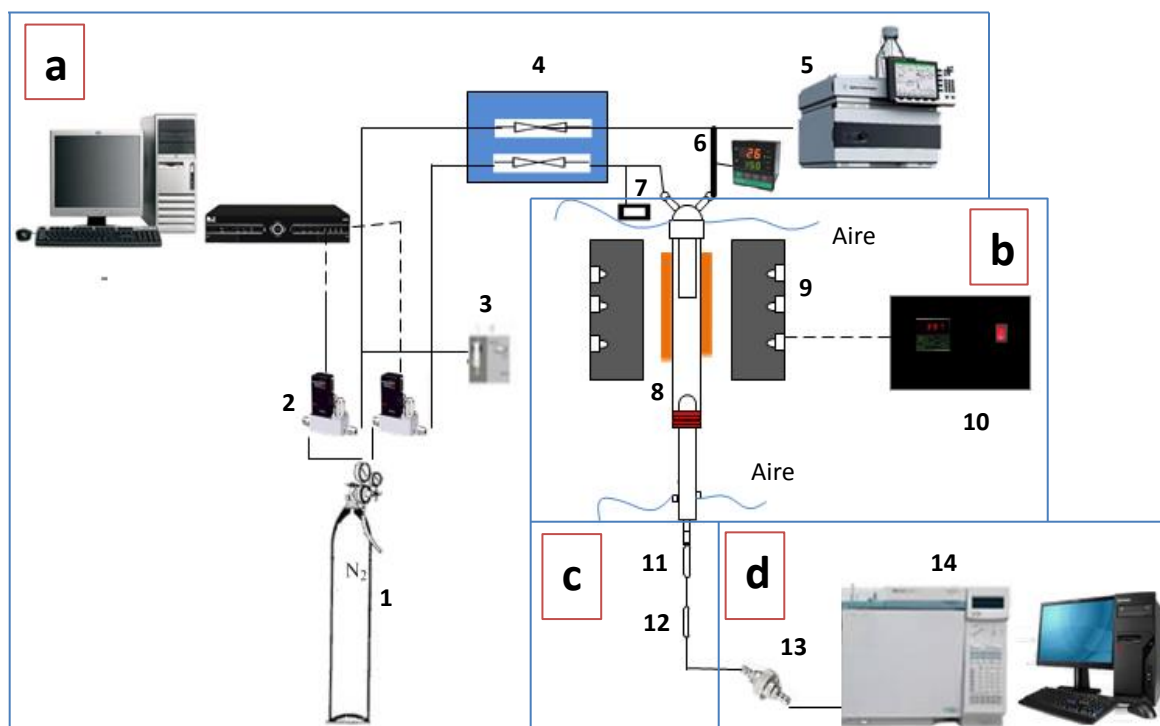


Fig. 3.1. Esquema del sistema experimental para la formación y recogida de PAH y hollín.

Como se puede observar, la instalación consta de cuatro sistemas:

- a. **Sistema de alimentación de gases:** Consta del sistema de inyección de 2-MF líquido (bomba HPLC isocrática) (5), controladores de flujo másico (2), medidor de caudal volumétrico (burbujímetro) (3) y panel de válvulas (4). En esta instalación, el 2-MF gas se produce a partir de la evaporación de un determinado caudal de 2-MF líquido usando una bomba HPLC (*High-performance Liquid Chromatography*) isocrática y una línea calorifugada (6) (conducción que va desde la salida de la bomba hasta la entrada del reactor) y nitrógeno como gas portador. A su vez, el nitrógeno proviene de la botella de alta presión (1) que se encuentra en las cacetas. Los caudales de nitrógeno son medidos usando un burbujímetro digital, y controlados mediante controladores de flujo másico. Después de los controladores de flujo, el nitrógeno es direccionado hacia un panel de válvulas, tras el cual los gases se dirigen hacia el reactor, equipos de medición o hacia el exterior.

- b. Sistema de reacción:** Consta del reactor de flujo de cuarzo de dos entradas superiores (8), horno eléctrico (9) y sistema de control de temperatura (10). Dicho reactor se compone de cabeza, cuerpo y sonda móvil; es isoterma y alcanza una temperatura máxima de 1200 °C. El 2-MF gas y el nitrógeno (usado para cerrar el balance), al salir de la línea calorifugada y del panel de válvulas, respectivamente, entran individualmente al reactor por las dos entradas superiores. Al final del cuerpo del reactor hay una sonda móvil dispuesta para controlar el perfil de temperatura. Precisamente, en la cabeza del reactor y en la sonda móvil, se hace pasar aire de refrigeración con el fin de controlar el perfil de temperatura dentro del reactor y así definir la zona de reacción (160 mm de longitud). En relación al horno, éste posee un elemento calefactorio eléctrico regulado por un controlador de temperatura. También se dispone de un transductor de presión (7) para controlar la presión del sistema.
- c. Sistema de recogida de hollín y PAH:** Esta sección incluye un sistema de recogida de hollín que consiste en un filtro colocado en un portafiltros de cuarzo (11). La recogida de PAH, además de hacerse en el hollín y en las paredes del reactor, se realiza también en los gases de salida utilizando un sistema de recogida que consiste en la resina polimérica Amberlita® XAD-2 colocada en un fino tubo de vidrio (12), situado a continuación del sistema de recogida de hollín.
- d. Sistema de acondicionamiento y análisis de gases:** Los gases productos de la pirólisis, al salir del reactor, y después de atravesar tanto el sistema de recogida de hollín así como el sistema de recogida de PAH de los gases de salida, pasan por un filtro (13) para retener posibles partículas sólidas que hayan podido quedar retenidas en dichos gases. Por último, entran al equipo de medición, es decir, al cromatógrafo de gases (14).



Fig. 3.2. Fotografía del sistema experimental para la formación y recogida de PAH y hollín.

3.2. MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PAH.

Los PAH seleccionados son los 16 clasificados por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (U.S. EPA) como contaminantes prioritarios debido a su alto potencial cancerígeno (U.S. EPA, 2002). Estos son 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], dibenzo(a,h)antraceno [DB(ah)A], indeno(1,2,3-cd)pireno [I(123-cd)P] y benzo(g,h,i)perileno [B(ghi)P].

El método para la recuperación de PAH toma como referencia la técnica 3540C de la EPA (U.S. EPA, 1996), mientras que el método para la cuantificación de PAH toma como referencia el método de la EPA número 8270D (U.S. EPA, 1998).

Teniendo en cuenta que los PAH pueden distribuirse en diferentes superficies (adsorbido en el hollín y en las paredes del reactor) así como encontrarse en la corriente de salida de gas, dependiendo principalmente de sus pesos moleculares y presiones de vapor, los métodos de recuperación y análisis utilizados para la determinación de los PAH se han desarrollado en base a estos aspectos.

En general, mientras que los compuestos más volátiles son liberados en fase gas, los compuestos que contienen tres o más anillos aromáticos en su estructura están asociados con las emisiones de partículas (Mastral, A. M. & cols., 2003). Consecuentemente, la recuperación de PAH en todas las partes del sistema se ha llevado a cabo mediante cuatro muestras: una muestra pertenece a los PAH adsorbidos en el hollín recogido en el filtro del sistema de recogida de hollín; dos muestras proceden de la resina XAD-2, una denominada resina de adsorción y otra resina testigo; y una muestra que pertenece a los PAH adsorbidos en las paredes del reactor (cuerpo del reactor y sonda móvil), denominada lavado.

Los equipos a utilizar para la recuperación de los PAH son un extractor Soxhlet y un rotaevaporador, mientras que para la cuantificación se emplea un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS).

La Fig. 3.3 representa el esquema elemental del procedimiento a seguir para la recuperación de los PAH en las diferentes partes del sistema, y para su cuantificación.

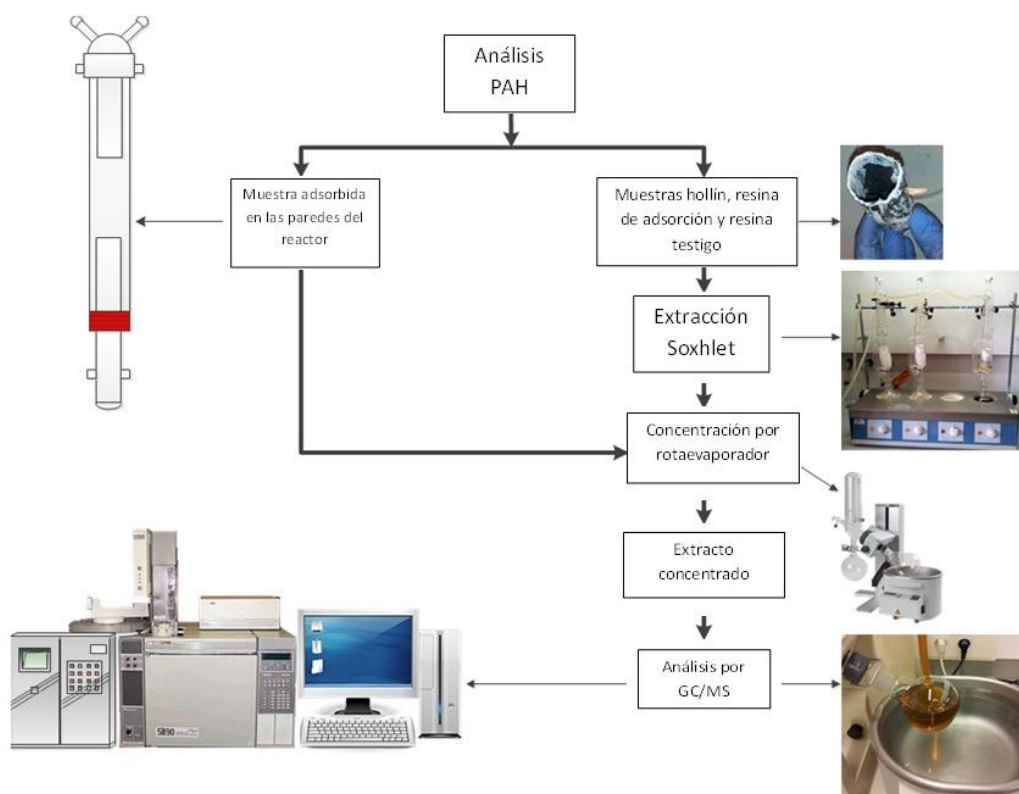


Fig. 3.3. Esquema del método para la recuperación y cuantificación de los PAH.

3.3. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS.

El objetivo general de este trabajo ha sido la investigación experimental de la formación de los 16 PAH prioritarios y del hollín formados en la pirólisis de 2-MF, usando un reactor de flujo y variando algunas de las principales variables de operación: temperatura ($T = 700\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y concentración de 2-MF ($[2\text{-MF}] = 9000$ y 18000 ppm).

Para alcanzar el objetivo planteado se han llevado a cabo 12 experimentos en total, en unas condiciones similares a las aplicadas en otros trabajos de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), en la pirólisis de 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) y de algunos precursores de hollín como el acetileno (C_2H_2) y etileno (C_2H_4). Especialmente con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con los trabajos realizados anteriormente.

Las condiciones experimentales se indican en la Tabla 3.1. Seis experimentos corresponden a una concentración de 9000 ppm de 2-MF y otros seis a una concentración de 18000 ppm de 2-MF. Los experimentos se realizan a una temperatura de operación de $700, 800, 900, 1000, 1100$ y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es de mencionar que inicialmente se planteó realizar los experimentos desde $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, tras los resultados obtenidos, de los cuales se hablarán en el cuarto capítulo, se decidió ampliar la investigación hasta los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. La recogida, recuperación y cuantificación de los PAH, para ambas concentraciones de 2-MF, se hace únicamente a las temperaturas más elevadas ($1000, 1100$ y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Tabla 3.1. Condiciones experimentales en la pirólisis de 2-metilfurano.

Experimento	[2-MF] (ppm)	T (°C)	Recogida y cuantificación de PAH
1	9000	700	
2		800	
3		900	
4		1000	✓
5		1100	✓
6		1200	✓
7	18000	700	
8		800	
9		900	
10		1000	✓
11		1100	✓
12		1200	✓

Los experimentos transcurren durante 3 horas en estado estacionario, sin dejar que la presión en el interior del reactor sobrepase 1,3 bar, con el objetivo de no producir perturbaciones en el sistema experimental.

El 2-MF se introduce al reactor en forma de gas a partir de un caudal líquido, usando una bomba HPLC, una línea calorifugada y nitrógeno como gas portador (la ecuación E-B.11 del anexo B es la que determina el caudal volumétrico de 2-MF líquido a introducir en la bomba para aportar el caudal de 2-MF gas deseado).

Para todos los experimentos, el caudal total de gas usado es de 1000 mL/min. Para cumplir con el balance, se introduce al reactor un caudal de nitrógeno correspondiente a la diferencia entre el caudal total y el caudal de 2-MF gas introducido (E-B.6 del anexo B). Al diluir con nitrógeno, se consigue que el calor liberado durante la reacción no sea muy alto, pudiéndose asumir condiciones isotermas.

La cantidad de hollín, que es arrastrado por los gases de pirólisis y que es recogido en el filtro, se determina pesando el filtro antes y después de cada experimento en una balanza. Además, el hollín que no es arrastrado se recoge de las paredes del reactor, usando un cepillo, y posteriormente se pesa.

En relación a la recogida de los PAH, ésta se realiza sobre las partículas de hollín, que se encuentran en el sistema de recogida de hollín; en la corriente de gas de salida del reactor; y en las paredes del reactor, lavándolas con diclorometano después de recoger el hollín. Una vez recogidos, éstos son recuperados, y posteriormente cuantificados usando un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC/MS). La cuantificación de los PAH incluye la determinación de sus pesos, utilizando las curvas de calibración para cada PAH prioritario. Posteriormente, este peso se convierte en ppm, por medio de la ecuación de gas ideal y el volumen total de gas en cada experimento.

4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Una vez descrita la metodología experimental, en este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la pirólisis de 2-metilfurano.

La temperatura de reacción así como la concentración de biocombustible son variables de gran influencia en los procesos de combustión. Por consiguiente, yuxtapuesto se realiza un análisis de los resultados obtenidos sobre la influencia que ejercen dichas variables en la formación de los productos de pirólisis de 2-MF: PAH, hollín y gases ligeros.

4.1. FORMACIÓN DE PAH

La Fig. 4.1 muestra la concentración (en ppm) de los 16 PAH prioritarios individuales obtenidos en los experimentos de 9000 y 18000 ppm de 2-MF a las temperaturas de 1000, 1100 y 1200 °C. Los PAH que se encuentran en mayor concentración son, en orden decreciente: naftaleno, acenaftileno, pireno, fenantreno y fluoranteno. Estos compuestos pertenecen a compuestos de dos a cuatro anillos aromáticos, es decir, unos de los PAH más ligeros dentro de los 16 PAH prioritarios. En cambio, los PAH de mayor peso molecular fueron detectados en pequeñas concentraciones y adsorbidos exclusivamente en las paredes del reactor y en el hollín. Estos comportamientos coinciden con la tendencia observada en estudios anteriores sobre la pirólisis de biomasa (McGrath, T. & cols. 2001) y de diferentes hidrocarburos (Sánchez, N.E. & cols. 2012^a).

Para ambas concentraciones de 2-MF, se observa una clara disminución de la concentración de los PAH con el aumento de la temperatura. Por otro lado, para una temperatura fija, el aumento de la concentración de 2-MF aumenta la formación de PAH, debido al mayor contenido en carbono.

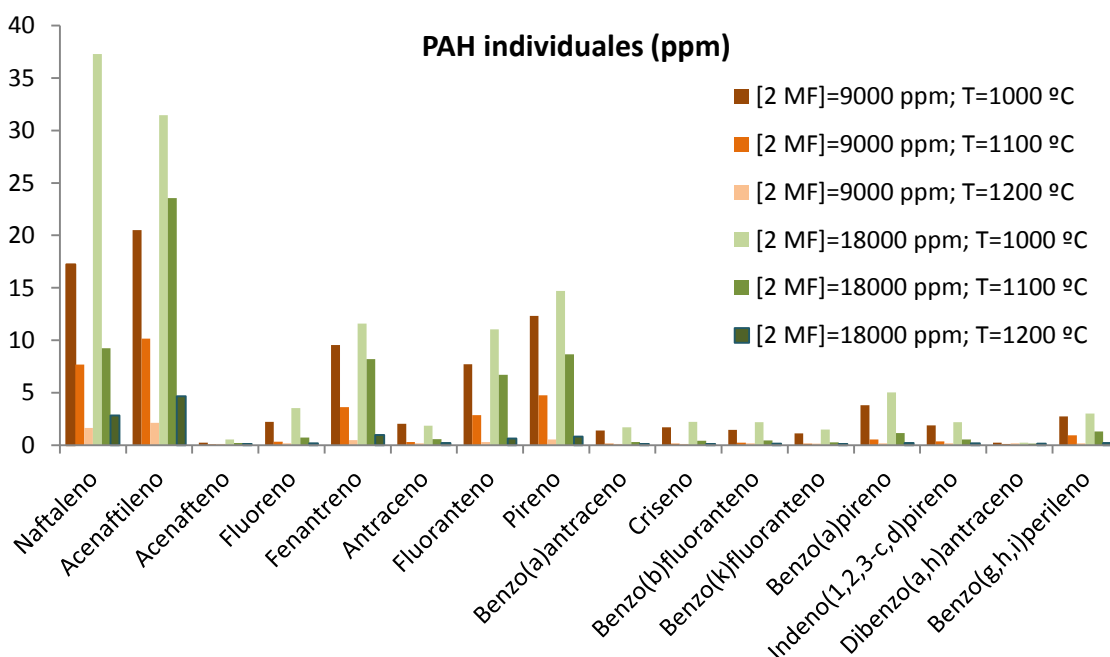


Fig. 4.1. Concentración de los PAH formados en la pirólisis de 2-MF a 9000 y 18000 ppm, para 1000, 1100 y 1200 °C.

Con objeto de conocer en qué zonas se encuentra la mayor cantidad de PAH, la Fig. 4.2 muestra la distribución de los PAH totales adsorbidos en el hollín y en la resina, así como los encontrados en el lavado. Se observa que, para todas las temperaturas y concentraciones de 2-MF, la mayor cantidad de PAH se encuentra adsorbido sobre las partículas de hollín, seguido por los adsorbidos en la resina (resina de adsorción y resina testigo) y en menor cantidad están los del lavado. Esto indica que la mayor parte de las emisiones de PAH queda retenida en las partículas de hollín, aumentado así la peligrosidad de la materia particulada generada.

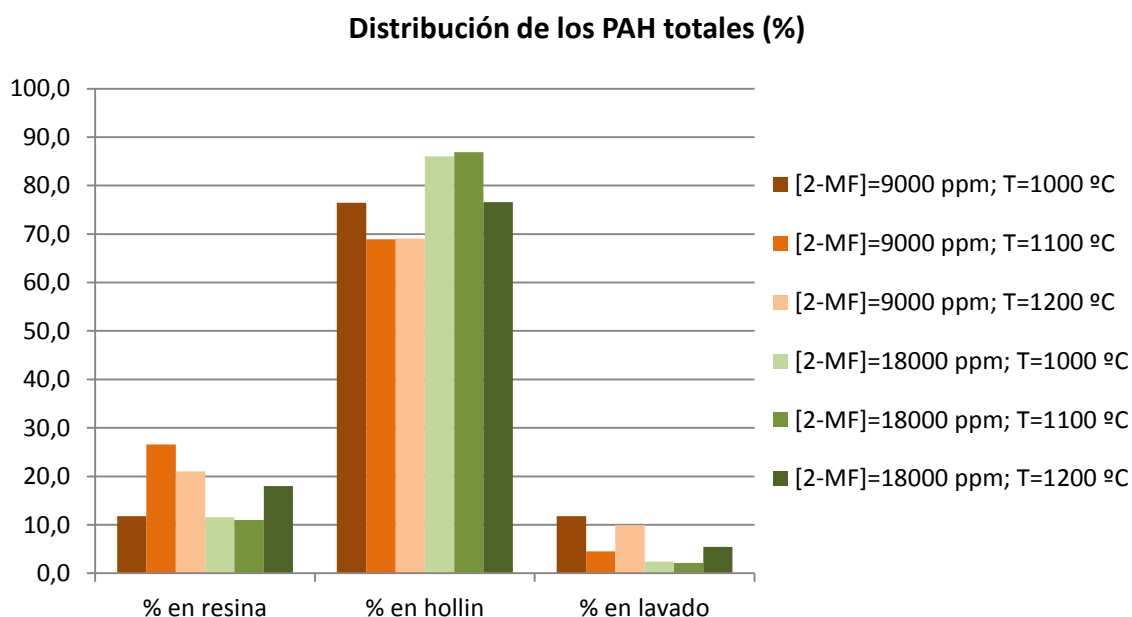


Fig. 4.2. Distribución de los PAH totales en la pirólisis de 2-MF a 9000 y 18000 ppm, para 1000, 1100 y 1200 °C.

4.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN

La Fig. 4.3 muestra la cantidad de hollín recogido en todos los experimentos.

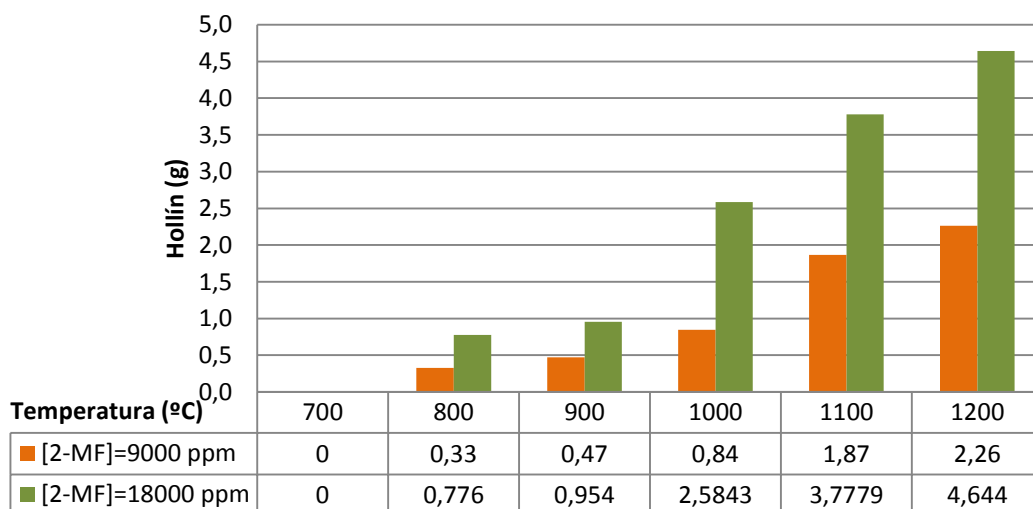


Fig. 4.3. Cantidad de hollín recolectada (g) en función de la temperatura para [2-MF]= 9000 y 18000 ppm.

Se destaca que, para cualquier concentración de 2-MF, la cantidad de hollín formado aumenta con el aumento de la temperatura, observándose una relación aproximadamente lineal a 1000, 1100 y 1200 °C. Sin embargo, a partir de 900 °C se rompe dicha relación. Este comportamiento también se observó en un estudio similar en la pirólisis de acetileno y etileno (Sánchez, N.E. & cols. 2012^a).

A 800 y 900 °C, y para ambas concentraciones de 2-MF, se observó una gran cantidad de condensado en las paredes del reactor (Fig. 4.4 Izqda.). Debido a esto, la cantidad de hollín indicada en la Fig. 4.3 para estas temperaturas puede no ser la apropiada ya que parte del condensado queda retenido en el filtro usado para recoger el hollín, interfiriendo en la cuantificación.

Cabe destacar que a 900 °C aún se logró cuantificar hollín en las paredes del reactor, mientras que a 800 °C no se recogió ninguna cantidad de hollín en las paredes del reactor. Esto puede sugerir que a 800 °C ya no se forma hollín, existiendo únicamente formación de condensado. En consecuencia, el estudio se amplió hasta los 700 °C con el objetivo de comprobar que a 800 °C ya no se formaba hollín; es más, a 700°C ni siquiera se formaba condensado en las paredes del reactor (Fig. 4.4 Dcha.). Por ende, la temperatura umbral para la formación de hollín se establece que es 900 °C; precisamente muy cercana a la encontrada recientemente en la pirólisis de diferentes hidrocarburos (Krestinin, A.V. & cols. 2000; Sánchez, N. E. & cols. 2013).

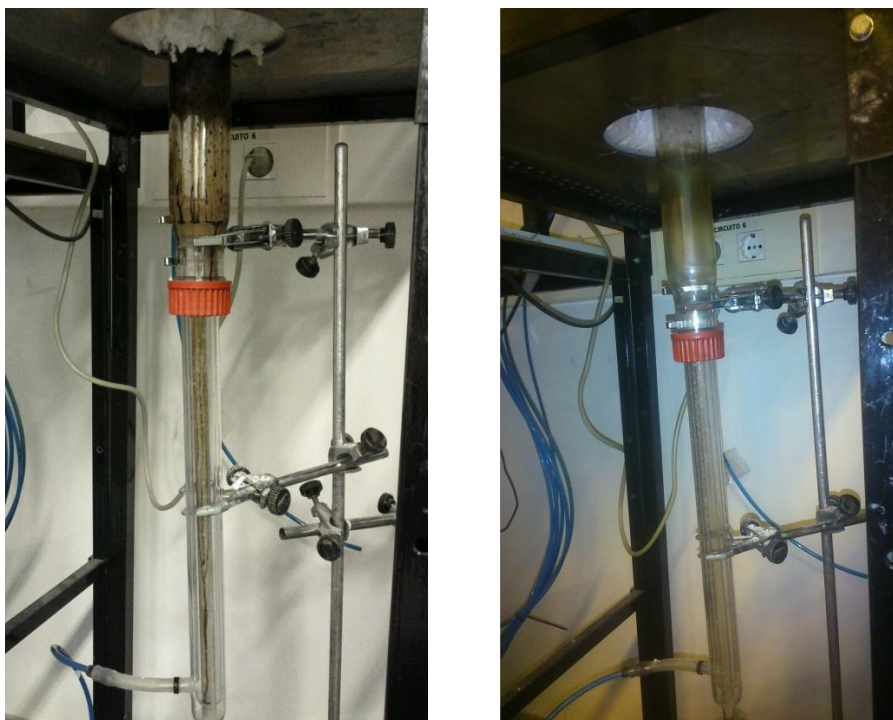
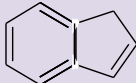
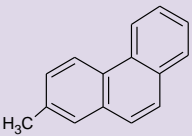
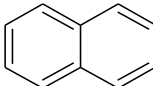
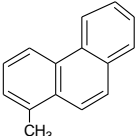
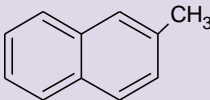
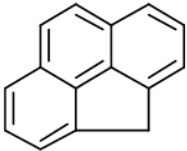
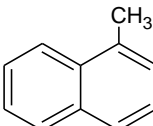
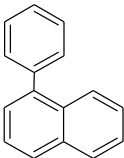
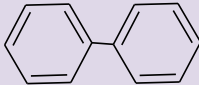
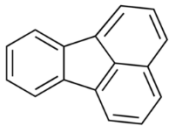
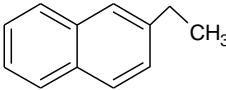
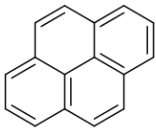
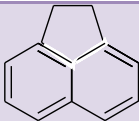
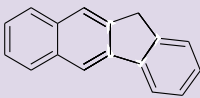
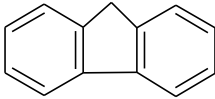
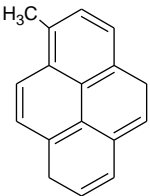
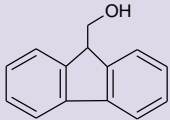
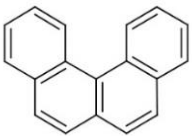


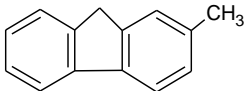
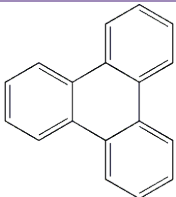
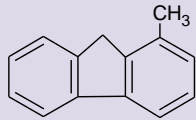
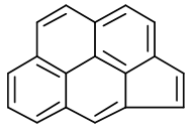
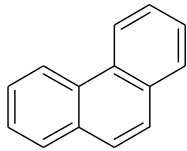
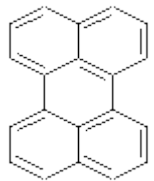
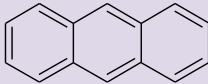
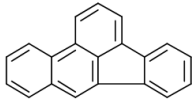
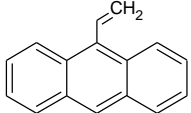
Fig. 4.4. Estado del reactor tras los experimentos: con condensados en los experimentos a 800 y 900 °C (Izqda.) y sin condensado a 700 °C (Dcha.).

Con el objeto de saber cuáles son las especies que podrían estar presentes en el condensado a bajas temperaturas, se realizó un análisis cualitativo en uno de los experimentos (9000 ppm de 2-MF, a 800 °C), usando GC/MS. Para ello, se tomó una pequeña muestra, lavando con diclorometano la parte inferior del reactor. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla Tabla 4.1.

De este modo, se puede observar que en el condensado se encuentran principalmente PAH ligeros, los cuales no tienen la temperatura de operación suficiente para que sigan en el proceso de formación de hollín y condensen.

Tabla 4.1. Especies encontradas en el condensado a baja temperatura: Temperatura de ebullición a 1 atmósfera y estructura.

Especie	T _{eb.} (°C)	Estructura química	Especie	T _{eb.} (°C)	Estructura Química
Indeno (C ₉ H ₈)	181,6		2-metil-fenantreno (C ₁₅ H ₁₂)	338,8	
Naftaleno (C ₁₀ H ₈)	218		1-metil-fenantreno (C ₁₅ H ₁₂)	353,5	
2-metil-naftaleno (C ₁₁ H ₁₀)	241-243		4H-Ciclopenta [def]fenantreno (C ₁₅ H ₁₀)	353	
1-metil-naftaleno (C ₁₁ H ₁₀)	240-243		2-fenil-naftaleno (C ₁₅ H ₁₂)	358	
Bifenil (C ₁₂ H ₁₀)	255		Fluoranteno (C ₁₈ H ₁₀)	375	
2-etenil-naftaleno (C ₁₂ H ₁₀)	135 ^(*)		Pireno (C ₁₆ H ₁₀)	393	
Acenafteno (C ₁₂ H ₁₀)	279		11H-benzo[b] fluoreno (C ₁₇ H ₁₂)	402	
Fluoreno (C ₁₃ H ₁₀)	295		1-metil-pireno (C ₁₇ H ₁₂)	372	
Fluoreno-9-metanol (C ₁₄ H ₁₂ O)	337		Benzo[c]fenantreno (C ₁₈ H ₁₂)	436	

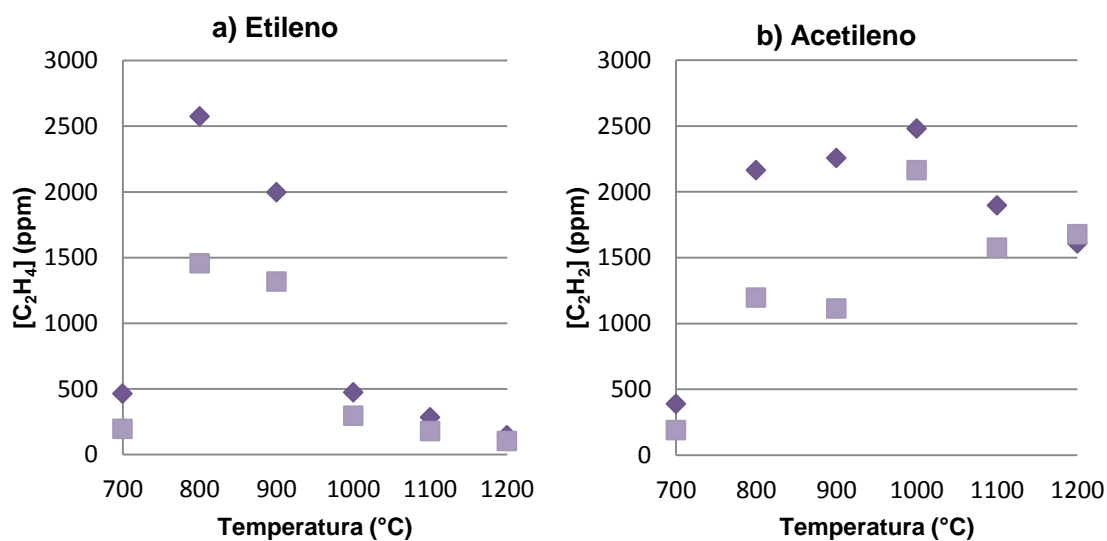
2-metil-9H-fluoreno ($C_{14}H_{12}$)	318		Trifenileno ($C_{18}H_{12}$)	438	
1-metil-9H-fluoreno ($C_{14}H_{12}$)	318		Ciclopenta [cd]pireno ($C_{18}H_{10}$)	438,3	
Fenantreno ($C_{14}H_{10}$)	332		Perileno ($C_{20}H_{12}$)	467,5	
Antraceno ($C_{14}H_{10}$)	340		Benzo[e]fluoranteno ($C_{20}H_{12}$)	357	
9-etenil-antraceno ($C_{16}H_{12}$)	63 ^(**)				

(*) Temperatura de ebullición a 18 mmHg.

(**) Temperatura ebullición a 10 torr.

4.3. FORMACIÓN DE GASES LIGEROS

Además de la cuantificación de los 16 PAH y del hollín, se detectaron y cuantificaron los principales gases ligeros de pirólisis. Sus perfiles de concentración para [2-MF]= 9000 y 18000 ppm, en función de la temperatura, se muestran en la Fig. 4.5.



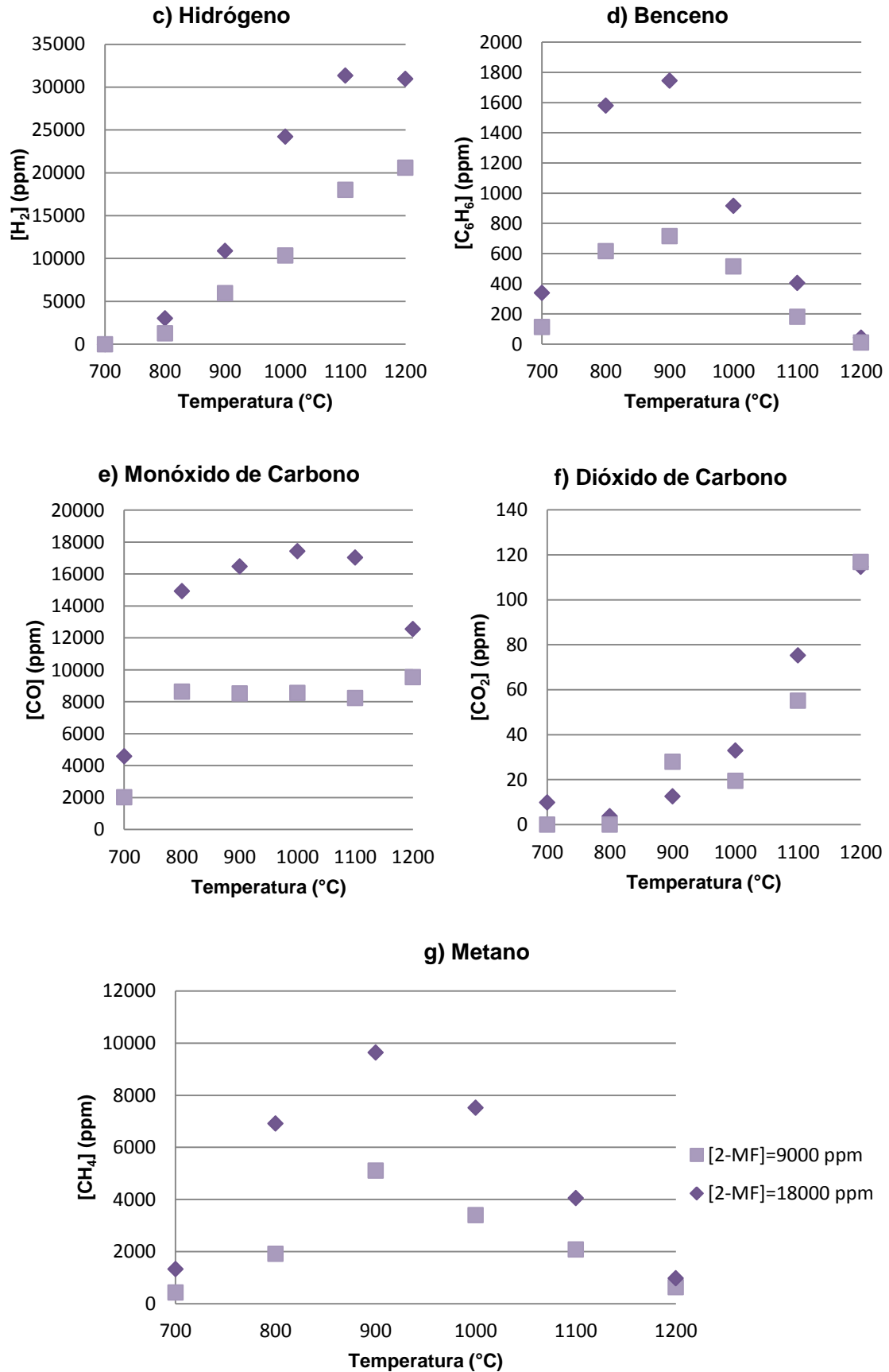


Fig. 4.5. Perfiles de concentración de los principales gases ligeros de pirólisis en función de la temperatura para [2-MF]=9000 y 18000 ppm:
a) C₂H₄, b) C₂H₂, c) H₂, d) C₆H₆, e) CO, f) CO₂, y g) CH₄.

Se observa en la Fig. 4.5(a) que la concentración de etileno (C_2H_4) disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual se puede considerar razonable ya que, en el rango de temperatura estudiado, se consume para dar acetileno (C_2H_2) y otros intermediarios.

En la Fig. 4.5(b), se observa el aumento de la concentración de acetileno (C_2H_2), hasta llegar a un valor máximo de concentración a los 1000 °C. Esta temperatura coincide con la temperatura donde hay una disminución brusca de la concentración de C_2H_4 (figura 4.4a), confirmando la hipótesis de que el C_2H_4 se consume para dar C_2H_2 (Murphy, D.B. & cols., 1997). A su vez, y teniendo en cuenta la Fig. 4.3 donde se observa que el hollín comienza a formarse en mayor cantidad a 1000 °C, apunta a que el consumo de C_2H_2 a 1000 °C se debe a su participación directa en la formación de hollín a partir del mecanismo HACA (*H-abstraction-C₂H₂-addition*), del cual se puede leer en el apartado A.3 del anexo A.

Brevemente, el mecanismo HACA es uno de los mecanismos más aceptados para la formación de hollín (Frenklach, M. & Wang, H.; 1994). Según este modelo, los PAH se forman a partir de hidrocarburos de cadena corta, como el C_2H_2 que reaccionan con radicales H y OH. Una vez formados, estos PAH sufren un proceso físico y químico de coagulación por el cual se crean los núcleos del hollín.

El hidrógeno (H_2) también está ampliamente relacionado con la formación de PAH y de hollín mediante el mecanismo HACA. La Fig. 4.5(c) muestra su perfil de concentración en función de la temperatura. Se observa que con el aumento de la temperatura se aumenta la concentración de H_2 , siendo ésta la especie formada en mayor concentración. La tendencia de su formación es coherente con la Fig. 4.3, debido a que, según el mecanismo HACA, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la formación de hollín y mayor es la cantidad de H_2 liberado.

El benceno (C_6H_6) es otro compuesto clave en la formación de PAH y de hollín ya que, según algunos estudios (Frenklach, M., 2002; Bettner, J.D. & Howard, J.B., 1981), es el primer anillo aromático formado y, por ende, de gran interés para el análisis de los resultados. En este contexto, la Fig. 4.5(d) muestra la concentración de C_6H_6 a la salida del reactor. Se observa un máximo en su concentración a 900 °C. A temperaturas elevadas, la concentración de C_6H_6 es baja, debido a su consumo para producir PAH más grandes y formar hollín.

Debido a que los compuestos oxigenados contienen oxígeno en su estructura, es de esperar que se formen cantidades de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2) durante su pirólisis. De este modo, la Fig. 4.5(e) y Fig. 4.5(f) muestran los perfiles de concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. El CO es formado por la descomposición térmica del 2-MF, y a partir de los 900 °C su concentración se mantiene aproximadamente constante, debido a su interacción con los radicales OH para dar CO_2 y radicales H. Por ello, a 900 °C se comienza a formar CO_2 , mostrando su concentración un crecimiento monótono. De este modo, la oxidación hacia CO_2 se favorece a altas temperaturas, mientras que la concentración de CO se mantiene constante. La formación de CO y de CO_2 disminuye la cantidad de PAH y hollín

formado ya que la presencia de estos compuestos implica que el carbono presente no es partícipe en los procesos de formación de PAH y de hollín.

Por último, el metano (CH_4), es un hidrocarburo bastante no reactivo, por lo que en las condiciones experimentales de este trabajo, aparece a la salida del reactor. La figura Fig. 4.5(g) indica su perfil de concentración observándose un máximo a 900 °C. A partir de esa temperatura, la concentración de CH_4 puede estar disminuyendo debido a que, a altas temperaturas, las especies involucradas en su formación se consumen, no para formar CH_4 sino, para formar PAH y consecuentemente hollín.

En relación a la influencia de la concentración inicial de 2-MF sobre la concentración de los productos de gases ligeros, se observa que ésta ejerce una mayor influencia sobre las concentraciones de etileno, acetileno y benceno a $T= 800$ y 900 °C, mientras que para metano la influencia es apreciable también a 1000 °C. Por otro lado, la concentración de hidrógeno se ve influenciada por la concentración inicial de 2-MF a $T=1000$, 1100 y 1200 °C, mientras que la concentración de monóxido de carbono se ve influenciada en todo el rango de temperatura estudiada y sobre la concentración de dióxido de carbono no hay casi influencia.

Por otro lado, en la Fig. 4.6 se presenta el rendimiento de los gases totales producto de la pirólisis de 2-MF, en conjunto con los rendimientos de los PAH y del hollín. El rendimiento se define como el porcentaje de la cantidad de carbono en los gases, en los PAH o en el hollín, en relación con la cantidad total de carbono a la entrada del reactor.

$$Y_{gas} = \left(\frac{C_{gas}(g)}{C_{entrada}(g)} \right) \quad Y_{PAH} = \left(\frac{C_{PAH}(g)}{C_{entrada}(g)} \right) \quad Y_{soot} = \left(\frac{C_{hollin}(g)}{C_{entrada}(g)} \right) \quad [E-4.1]$$

Cabe enfatizar que el rendimiento de los gases se calcula considerando no sólo los principales gases ligeros analizados, sino también otros gases formados como el etano (C_2H_6), 1,3-butadieno (C_4H_6), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), isobutano (C_4H_{10}), etilbenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$), propadieno (C_3H_4), propileno (C_3H_6) y propano (C_3H_8). También señalar que la mayoría de estos gases se formaron únicamente a 700 y 800 °C. Además, el rendimiento de los PAH se calcula considerando la suma de todos los 16 PAH prioritarios encontrados en las diferentes zonas, es decir, los del hollín, la resina XAD-2 y los del lavado.

Se observa en la Fig. 4.6 que el rendimiento a hollín aumenta con el aumento de la temperatura, mientras que el rendimiento a gases ligeros y a PAH disminuye con el aumento de la temperatura. Este comportamiento es muy similar al identificado en estudios anteriores (Mathieu, O. & cols. 2007; Sánchez, N.E. & cols. 2012^b).

Asimismo, se puede observar que el aumento de la concentración de 2-MF provoca un ligero aumento en el rendimiento a hollín para las diferentes temperaturas evaluadas. Estos resultados sobre la producción de hollín es acorde a estudios anteriores donde se manifestaron que el rendimiento a hollín se promueve con el aumento de la concentración de hidrocarburo (Tesner, P.A. & Shurupov, S.V. 1997).

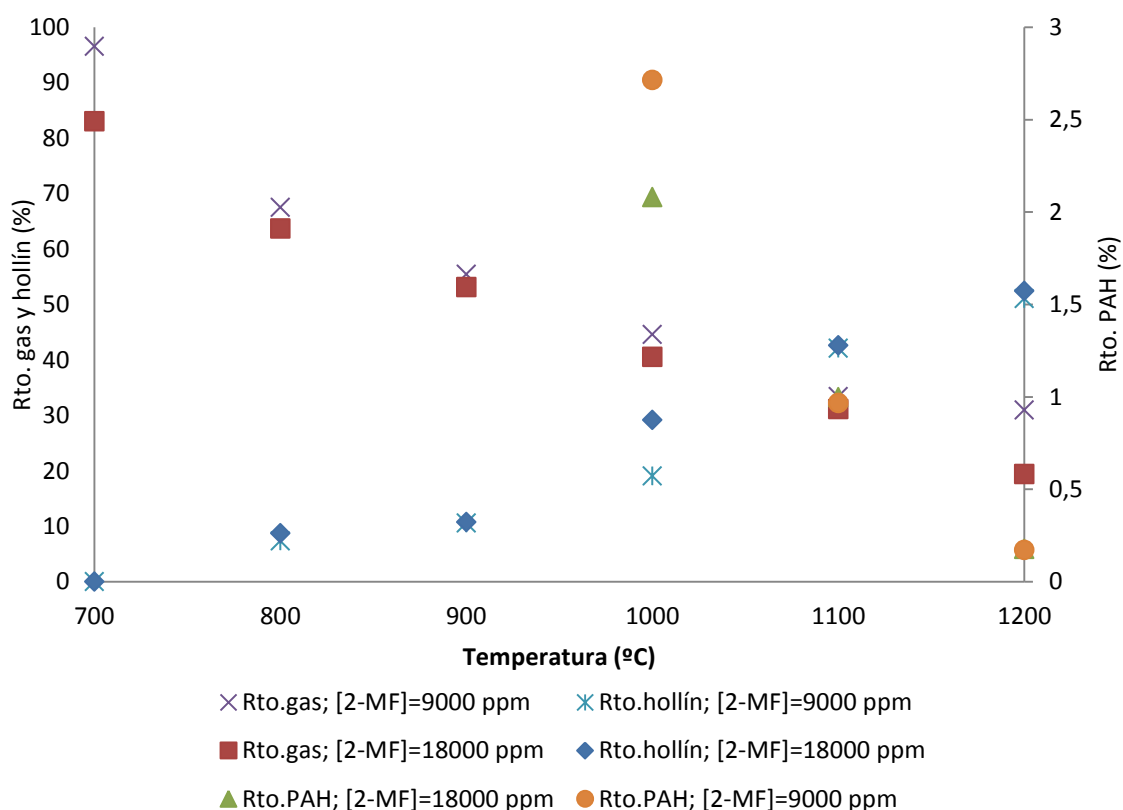


Fig. 4.6. Rto. (%) de los gases ligeros, hollín y PAH productos en la pirólisis de 2-MF para [2-MF]= 9000 y 18000 ppm.

Por otra parte, los resultados obtenidos también son coherentes con lo planteado por el mecanismo HACA para la formación y crecimiento de PAH. No obstante, debido a la alta cantidad de hollín formado a altas temperaturas (Fig. 4.3), el mecanismo HACA no es, posiblemente, el único camino para la formación de PAH, sino que puede deberse también a un camino más directo, como es la formación de radicales aromáticos. En un estudio computacional anterior sobre la combustión y descomposición de 2-MF (Davis, A.C. & Mani, S. 2013) se detalla las diferentes vías de iniciación dominantes dependiendo de la colocación entre sí del OH y O₂ en el anillo aromático, bien cis o trans.

Cabe mencionar que el sumatorio de los rendimientos a gas, PAH y hollín no suma el 100 %, debido a la formación de subproductos que no se cuantifican como, por ejemplo, alquitrans y carbón pirolítico.

Con el objetivo de evaluar si el 2-MF sería una buena opción como biocombustible y/o como aditivo para reducir las emisiones de hollín, en la Tabla 4.2 se exponen los rendimientos a hollín obtenidos en la pirólisis a 1200 °C, de diferentes compuestos.

Se observa que en los experimentos que presentan una concentración de carbono idéntica (2-MF frente a 2,5-DFM), el rendimiento a hollín es ligeramente considerable para una concentración de 45000 ppm de C (C₅ x 9000 ppm de 2-MF) y en torno a un 10% menor para 90000 ppm de C.

Sin embargo, los valores de rendimiento a hollín de 2-MF quedan muy lejos de compuestos como el etileno, el etanol y el metilformato, tanto a altas como a bajas concentraciones de carbono.

Tabla 4.2. Revisión bibliográfica de los rendimientos a hollín obtenidos en la pirólisis de diferentes compuestos a 1200 °C.

Compuesto		Concentración (ppm)	τ_r (s)	Rto. a hollín (%)	Referencias
2-MF	C_5H_6O	9000	2,83	51,08	Presente trabajo
		18000	2,83	52,44	
Acetileno	C_2H_2	15000	2,70	43,3	Ruiz, M.P. & cols. 2007 ^a
		50000	1,16	62,2	
Etileno	C_2H_4	15000	3,09	38,7	Ruiz, M.P. & cols. 2007 ^a
		50000	1,16	41,1	
Etanol	C_2H_5OH	50000	1,16	28,7	Esarte, C. & cols. 2011
Metilformato	$C_2H_4O_2$	2515	2	0	Alzqueta, M.U. & cols. 2013
2,5-DMF	C_6H_8O	7500	2,83	52,92	Salvo, P. 2014
		15000	2,83	61,32	

Por tanto, podemos concluir tras la investigación que, en las condiciones de operación trabajadas, el 2-MF parece no resultar una buena alternativa como biocombustible y/o aditivo para reducir las emisiones de hollín en los motores diésel. No obstante, se debe persistir en la búsqueda de la sostenibilidad económica y ambiental. Por lo que se propone, como continuación, el estudio de la formación de PAH y hollín en atmosferas oxidantes (O_2 , CO, CO_2 , NO_x) para el 2-MF, así como el de la formación de PAH y hollín a alta presión.

5. CONCLUSIONES

Este trabajo se ha realizado con el objeto de contribuir a las investigaciones sobre el 2-metilfurano (2-MF), un posible compuesto a usar como biocombustible y/o como aditivo en gasolina y sobre todo en gasóleo, para disminuir sus emisiones a la atmósfera, en concreto de PAH y materia particulada (hollín).

En este contexto, se ha estudiado la pirólisis de 2-MF, catalogando y cuantificando los principales productos de pirólisis (PAH, hollín y gases ligeros) a presión atmosférica (≈ 1 bar), en condiciones estacionarias durante 3 h, y variando las principales variables de operación: temperatura de reacción ($T = 700\text{-}1200$ °C) y concentración de 2-MF ($[2\text{-MF}] = 9000$ y 18000 ppm).

Del trabajo de investigación se extraen diversas conclusiones. Así, la influencia que ejercen las variables estudiadas sobre los productos de pirólisis son:

✓ Formación de PAH.

1. Para cualquier concentración de 2-MF, la concentración de los PAH disminuye con el aumento de la temperatura.
2. La concentración de PAH aumenta con la concentración inicial de 2-MF y, tanto a 9000 como a 18000 ppm, los 16 PAH prioritarios más relevantes en orden decreciente son: naftaleno, acenaftileno, pireno, fenantreno y fluoranteno.
3. Para todas las temperaturas y concentraciones de 2-MF estudiadas, la mayor cantidad de PAH se encuentra adsorbido sobre las partículas de hollín, seguido por los adsorbidos en la resina y en menor cantidad están los del lavado. Esto indica el aumento de la peligrosidad de la materia particulada generada.

✓ Formación de hollín.

4. Para cualquier concentración inicial de 2-MF, la cantidad de hollín formado aumenta con el aumento de la temperatura.
5. La cantidad de hollín formado a 18000 ppm de 2-MF dobla, aproximadamente, a la de 9000 ppm, es decir, la masa de hollín formada es directamente proporcional a la concentración de 2-MF introducido.
6. A 800 y 900 °C, y para ambas concentraciones de 2-MF, el condensado formado, el cual consta fundamentalmente de PAH muy ligeros, interfiere en la cuantificación del hollín. Sin embargo, debido a la aparición de hollín en las paredes del reactor aún a 900 °C, se establece esta temperatura como la umbral para la formación de hollín.

✓ Formación de gases ligeros.

8. La concentración de etileno (C_2H_4) formado disminuye con el aumento de la temperatura ya que se consume para dar acetileno (C_2H_2) y otros intermediarios.
9. La concentración de acetileno (C_2H_2) se ve incrementada hasta 1000 °C, momento en el que se manifiesta su participación directa en la

formación de hollín a partir del mecanismo HACA, por lo que su concentración disminuye.

10. El hidrógeno (H_2) es la especie que presenta una mayor concentración y aumenta con la temperatura ya que, según el mecanismo HACA, cuanto mayor es la formación de hollín, mayor es la cantidad de H_2 liberado.
11. El benceno (C_6H_6) presenta un máximo en su perfil de concentración a 900 °C, ya que a temperaturas superiores se consume para producir PAH más grandes.
12. El CO es el compuesto carbonoso formado en mayor concentración en la pirólisis de 2-MF, y a partir de los 900 °C su concentración se mantiene constante debido a que a altas temperaturas se favorece su oxidación a CO_2 .
13. La formación de CO y de CO_2 disminuye la cantidad de PAH y hollín ya que el carbono presente en ellos no es partícipe en los procesos de formación de PAH y de hollín.
14. El metano (CH_4), al igual que el CO y CO_2 , limita la generación de precursores de PAH y hollín a bajas temperaturas.
15. En relación a la influencia de la concentración inicial de 2-MF sobre la concentración de los productos de gases ligeros, se observa que ésta ejerce una mayor influencia sobre las concentraciones de etileno, acetileno y benceno a $T = 800$ y 900 °C, mientras que para metano la influencia es apreciable también a 1000 °C. Por otro lado, la concentración de hidrógeno se ve influenciada por la concentración inicial de 2-MF a $T = 1000$, 1100 y 1200 °C, mientras que la concentración de monóxido de carbono se ve influenciada en todo el rango de temperatura estudiada y sobre la concentración de dióxido de carbono no hay casi influencia.

Como conclusión de todo lo anterior, se puede concluir que el aumento de la temperatura favorece la formación de hollín y disminuye el rendimiento de los gases y de los PAH; mientras que con el aumento de la concentración de 2-MF se produce un ligero aumento en el rendimiento a hollín.

Los resultados de este estudio proporcionan una prueba más de la importancia de la formación del primer anillo aromático en la formación de PAH. La interacción entre diferentes anillos aromáticos, en presencia de acetileno, parece ser particularmente importante para la formación de PAH más pesados y de hollín a altas concentraciones de combustible. También una vía más directa, como es la formación de radicales aromáticos del 2-MF, parece contribuir para una mayor formación de PAH y hollín.

Sin embargo, los valores de rendimiento a hollín de 2-MF a 1200 °C (51,08% y 52,44%, a 45000 y 90000 ppm de carbono, respectivamente) quedan muy lejos de compuestos como el etileno (38,7% y 41,1% para 30000 y 100000 ppm de carbono), el etanol (28,7% para 100000 ppm de carbono) y el metilformato (0% para 5030 ppm de carbono); por lo que se determina que posiblemente el 2-MF no resulta ser una buena alternativa como biocombustible y/o aditivo para reducir las emisiones de hollín provenientes de los motores, en especial del diésel, en las condiciones de operación trabajadas.

Para finalizar, concluir que se han logrado conseguir de forma satisfactoria tanto el objeto general del trabajo como su alcance. Sin embargo, para verificar la no viabilidad del uso de 2-MF como biocombustible y/o aditivo para reducir las emisiones de hollín resultantes de los combustibles convencionales, en especial del gasóleo, se propone como trabajos futuros:

1. Estudiar la formación de PAH y hollín en atmosferas oxidantes (O_2 , CO, CO_2 , NO_x).
2. Estudiar la formación de PAH y hollín a alta presión.

6. BIBLIOGRAFÍA

Abu-Qudais, M.; Haddad, O.; Qudaisat, M. *The effect of alcohol fumigation on diesel engine performance and emissions.* Energy Consers. Manage. 2000, 41, 389–399.

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

Alzueta, M.U.; Aranda, V.; Monge, F.; Millera, A.; Bilbao, R. *Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide.* Combust. Flame 2013, 160, 853–860.

Arcoumanis, C.; Bae, C.; Crookes, R.; Kinoshita, E. *The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review.* Fuel 2008, 87, 1014–1030.

Bennett, B.A.V.; McEnally, C.S.; Pfefferle, L.D.; Smooke, M.D.; Colket, M.B. *Computational and experimental study of the effects of adding dimethyl ether and ethanol to nonpremixed ethylene/air flames.* Combust. Flame 2009, 156, 1289–1302.

Bettner, J.D.; Howard, J.B. *Composition profiles and reaction mechanism in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame.* Proc. Combust. Inst. 1981, 18, 1105–1116.

Bo, Z.; Weibiao, F.; Jingsong, G. *Study of fuel consumption when introducing DME or ethanol into diesel engine.* Fuel 2006, 85, 778–782.

BOE. *Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.* BOE. núm. 275, de 16/11/2007.

Bostrom, C.E.; Gerde, P.; Hanberg, A.; Jernstrom, B.; Johansson, C.; Kyrklund, T. *Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air.* Environ Health Perspect 2002, 110, 451–88.

Chen, H.; Shi-Jin, S.; Jian-Xin, W. *Study on combustion characteristics and PM emission of diesel engines using ester-ethanol-diesel blended fuels.* Proc. Combust. Inst. 2007, 31, 2981–2989.

Chuang, J.C.; Steve, W.H.; Wilson, N. *Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons.* Environ Sci. Technol. 1987, 21, 798–804.

Davis, A.C.; Many, S. *Computational Study of the combustion and atmospheric decomposition of 2-Methylfuran.* J. Phys. Chem. A. 2013, 117, 7670-7685.

De Kok, T.; Driee, H.; Hogervorst, J.; Briedé, J. *Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies.* Mutat. Res 2006; 613, 103-22.

Dumesic, J.A.; Roman-Leshkov, Y.; Chheda, J.N. *Catalytic process for producing furan derivatives from carbohydrates in a biphasic reactor.* US: World Intellectual Property; 2007.

Esarte, C. *Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos.* Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España, 2011.

Esarte, C.; Peg, M.; Ruiz, M.P.; Millera, A.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. *Pyrolysis of ethanol: gas and soot products formed.* Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 4412–4419.

Esarte, C.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. *Effect of ethanol, dimethylether, and oxygen, when mixed with acetylene, on the formation of soot and gas products.* Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 6772-6779.

Frenklach M. *Detailed mechanism and modelling of soot formation.* Conference on mechanism of non-uniform combustion. Extended abstracts, Tokio. 1990.

Frenklach, M. *Reaction mechanism of soot formation in flames.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 2028-2037.

Frenklach, M.; Wang, H. *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models.* Ed. Bockhorn, H., 1994, 162-190.

Hansen, A.C.; Zhang, Q.; Lyne, P.W.L. *Ethanol-diesel fuel blends: A review.* Bioresour. Technol. 2005, 96 (3), 277–285.

He, B.-Q.; Shuai, S.-J.; Wang, J.-X.; He, H. *The effect of etanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine.* Atmos. Environ. 2003, 37, 4965–4971.

Hoon Song, K.; Nag, P.; Litzinger, T. A.; Haworth, D. C. *Effects of oxygenated additives on aromatic species in fuel-rich, premixed ethane combustion: a modeling study.* Combust. Flame 2003, 135, 341–349.

Huang, J.; Wang, Y.; Li, S.; Roskilly, A.P.; Yu, H.; Li, H. *Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol-diesel blends.* Appl. Therm. Eng. 2009, 29, 2484–2490.

Inal, F.; Senkan, S.M. *Effects of oxygenate concentration on species mole fractions in premixed n-heptane flames.* Fuel 2005, 84, 495–503.

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

Lahaye, J. *Particulate carbon from the gas phase.* Carbon 1992, 30, 309-14.

Lapuerta, M.; Armas, O.; García-Contreras, R. *Stability of dieselbioethanol blends for use in diesel engines.* Fuel 2007, 86, 1351–1357.

Lapuerta, M.; Armas, O.; Herreros, J. M. *Emissions from a diesel-bioethanol blend in an automotive diesel engine.* Fuel 2008, 87, 25–31.

Lifshitz, A.; Tamburu, C.; Shashua, R. *Decomposition of 2-methylfuran. Experimental and modeling study.* J. Phys. Chem. A. 1997, 101, 1018-1029.

Mastral, A.M.; López, J.M.; Callén, M.S.; García, T.; Murillo, R.; Navarro, M.V. *Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain.* Sci. Total Environ. 2003, 307, 111–124.

Mathieu, O.; Franche, G.; Djebaili-Chaumeix, N.; Paillard, CE.; Krier, G.; Muller, J.-F.; Douce, F.; Manuelli, P. *Characterization of adsorbed species on soot formed behind reflected shock waves.* Proc. Combust. Inst. 2007, 31, 511-9.

McEnally, C. S.; Pfefferle, L.D. *The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames.* Proc. Combust. Inst. 2007, 31, 603–610.

McGrath, T.; Sharma, R.; Hajaligol, M. *An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials.* Fuel 2001, 80, 1787-97.

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

Monin, C. *Caracterización del proceso de formación de hollín en una llama de difusión diésel de baja temperatura.* Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. 2009.

Muñoz, M.; Payri, F. *Motores de combustión interna alternativos.* Servicio de Publicaciones. Universidad Politécnica de Valencia. UPV. 1983.

Muñoz, M.; Moreno, F.; Morea, J.F., *Motores alternativos de combustión interna.* Pressas Universitarias de Zaragoza. UZ. 2008.

Murphy, D.B.; Carroll, R.W.; Klonowski, J.E. *Analysis of products on high-temperature pyrolysis of various hydrocarbons.* Carbon. 1997, 35, 1819-1823.

Pan, M; Shu, G; Pan, J; Wei, H; Feng, D; Guo, Y; Liang, Y. *Performance comparison of 2-methylfuran and gasolina on a spark-ignition engine with cooled exhaust gas recirculation.* Fuel 2014, 132, 36-43.

Pulkrabek, W.W. *Engineering fundamentals of the internal combustion engine.* Wisconsin. Prentice Hall, 1997.

Román-Leshkov, Y. *Biomass-derived furanic compounds for the production of fuels and chemical intermediates.* Presentation. 2009.

Roman-Leshkov, Y.; Barrett C.J; Liu, Z.Y.; Dumesic, J.A. *Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates.* Nature 2010, 447, 982–6.

Ruiz, M.P.; Callejas, A.; Millera, A.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. *Soot formation from C_2H_2 and C_2H_4 pyrolysis at different temperatures.* J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007^a, 79, 244-251.

Ruiz, M.P.; Guzmán de Villoria, R.; Millera, A.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. *Influence of different operation conditions on soot formation from C_2H_2 pyrolysis.* Eng. Chem Res. 2007^b, 46, 7550–7560.

Ruiz, M.P.; Guzmán de Villoria, R.; Millera, A.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R. *Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C_2H_2 pyrolysis.* Chem. Eng. J. 2007^c, 127, 1-9.

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

Salvo, P. *Formación de hollín en la pirólisis de diferentes biocombustibles oxigenados.* Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España, 2014.

Sánchez, N.E.; Callejas, A.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) and Soot Formation in the Pyrolysis of Acetylene and Ethylene: Effect of the Reaction Temperature.* Energy Fuels, 2012^a, 26, 4823-4829.

Sánchez, N.E.; Callejas, A.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. *Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures.* Energy 2012^b, 43, 30-36.

Sánchez, N.E.; Millera, A.; Bilbao, R.; Alzueta, M.U. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH), soot and light gases formed in the pyrolysis of acetylene at different temperatures: Effect of fuel concentration.* J. Anal. Appl. Pyrol. 2013, 103, 126-133.

Santamaría, A.; Eddings, E.G.; Mondragón, F. *Effect of ethanol on the chemical structure of the soot extractable material of an ethylene inverse diffusion flame.* Combust. Flame 2007, 151, 235–244.

Satgé de Caro, P.; Mouloungui, Z.; Vaitilingom, G.; Berge, J.C. *Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines.* Fuel 2001, 80, 565–574.

Schneider, K.; Roller, M.; Karberlah, F.; Schhmacher-Wolz, U. *Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixtures.* J Appl Toxicol. 2002, 22, 73-83.

Sorenson, S. C. *Dimethylether in diesel engines: Progress and perspectives.* J. Eng. Gas Turb. Power 2001, 123, 652–658.

Tesner, P.A.; Shurupov, S.V. *Soot formation during pyrolysis of naphthalene anthracene, pyrene.* Combust. Sci.Tech. 1997, 126, 139–151.

Thewes, M; Muether, M; Pischinger, S; Budde, M; Brunn, A; Sehr, A; Adomeit, P; Klankermayer, J. *Analysis of the Impact of 2-Methylfuran on Mixture Formation and Combustion in a Direct-Injection Spark-Ignition Engine.* Energy Fuels 2011, 25, 5549-5561.

Tian, G.; Xu, H.; Daniel, R. *Biofuel production-recent developments and prospects, chapter “DMF-A new biofuel candidate.* 2011.

Tsai, W.T.; Mi, H.H.; Chang, J.H.; Chang, Y.M. *Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bio-oils from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges.* J. Anal. Appl. Pyrol. 2009, 86, 364-8.

U. S. Environmental Protection Agency. *Soxhlet extraction, method 3540C,* [CD-ROM]. Cincinnati: EPA; 1996.

U. S. Environmental Protection Agency. *Determination of semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), method 8270D* [CD-ROM]. Cincinnati: EPA; 1998.

U. S. Environmental Protection Agency *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, method TO-13A.* Report No.: EPA/625/R-96/010b. Cincinnati: (EPA); 1999 Jan.

U.S. Environmental Protection Agency. *Health assessment document for diesel engine exhaust.* Report No.: EPA/600/8e90/057F. Washington (DC):

National Center for Environmental Assessment, Environmental Protection Agency (EPA); 2002 May.

Wang, H.; Frenklach, M. *Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radical.* J. Phys. Chem., 1994, 98, 11465-11489.

Wang, H; Frenklach M. *A detailed kinetic modelling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames.* Combust Flame 1997, 110, 173-221.

Wang, C.; Xu, H.; Daniel, R.; Ghafourian, A.; Herreros, J.M.; Shuai, S.; Ma, X. *Combustion characteristic and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine.* Fuel 2013, 103, 200-211.

Wang, J.; Wu, F.; Xiao, J.; Shuai, S. *Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions.* Fuel 2009, 88, 2037–2045.

Wook Park, S. *Numerical study on optimal operating conditions of homogeneous charge compression ignition engines fuelled with dimethyl ether and n-heptane.* Energ. Fuel. 2009, 23, 3909–3918.

Wu, J.T.; Song, K.H.; Litzinger, T.; Lee, S.Y.; Santoro, R.; Linevsky, M. *Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of dimethyl ether.* Combust. Sci. Technol. 2006, 178, 837–863.

Xinling, L; Zhen, H. *Emission reduction potential of using gas-to-liquid and dimethyl ether fuels on a turbocharged diesel engine.* Sci. Total Environ. 2009, 407, 2234–2244.

Ying, W.; Genbao, L.; Wei, Z.; Longbao, Z. *Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine.* Fuel Process. Technol. 2008, 89, 1272–1280.

Ying, W.; Longbao, Z.; Hewu, W. *Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blends fuels.* Atmos. Environ. 2006, 40, 2313–2320.

Yoon, S.S.; Anh, D.H.; Chung, S.H. *Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation.* Combust. Flame 2008, 154, 368–377.

Zhao, H.; Holladay, J.E.; Brown, H.; Zhang, Z.C. *Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural.* Science 2007, 316, 1597–600.

ANEXOS

ANEXO A: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

A.1. Los combustibles en la actualidad.

A.1.1. Introducción y clasificación.

La obtención de energía mecánica en los motores alternativos de combustión interna (MACI) se logra como resultado del proceso de combustión del combustible con aire. Obviamente, la combustión no es continua sino intermitente, y en los motores rápidos hay muy poco tiempo para que se lleve a cabo (a 3000 rpm la combustión se desarrolla en un tiempo aproximado de 2-3 ms). Por ello, los combustibles deben cumplir una serie de requisitos para satisfacer adecuadamente estas y otras exigencias:

- En motores de encendido provocado (MEP), o motor a gasolina, el combustible debe evaporarse fácilmente y formar una mezcla homogénea con el aire aspirado.
- En motores de encendido por compresión (MEC), es decir, los motores diésel, el combustible debe permitir una buena pulverización.
- El combustible debe facilitar un arranque rápido y seguro del motor, independientemente de la temperatura ambiente.
- La combustión debe llevarse a cabo sin la formación de depósitos sobre las paredes de la cámara de combustión.
- El combustible debe contribuir a disminuir el desgaste y corrosión de las partes internas del motor.

Los MACI pueden emplear combustibles líquidos (gasolina, gasóleo, etanol, etc.), sólidos (carbón pulverizado, etc.) o gaseosos (gas natural, gases licuados del petróleo GLP, etc.).

No obstante, en la práctica sólo los combustibles líquidos y gaseosos satisfacen adecuadamente los requisitos mencionados anteriormente. Por otra parte, aunque los combustibles gaseosos presentan la mínima dificultad en el proceso de mezcla con el aire y su combustión deja relativamente pocos residuos, requieren grandes depósitos a presión para su almacenaje, por lo que su uso principal está en el campo de los motores estacionarios.

Los combustibles líquidos derivados del petróleo son la principal fuente de energía en los motores: proporcionan gran cantidad de energía por unidad de volumen y permiten un elevado grado de seguridad durante el manejo, almacenamiento y transporte. En la actualidad los combustibles líquidos más empleados en motores proceden, en un porcentaje muy elevado, de la destilación del petróleo y consisten en una mezcla de diversos hidrocarburos.

A.1.1.1. Los combustibles derivados del petróleo.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos (HC) diversos más un pequeño porcentaje de nitrógeno, oxígeno y azufre. La Tabla A.1 muestra una clasificación muy básica de los HC atendiendo a su contenido en carbono y estructura molecular.

Tabla A.1. Clasificación de los hidrocarburos del petróleo según su contenido en carbono y su estructura molecular.

Parafinas ($C_n H_{2n+2}$)	Todos los enlaces de la cadena son muy simples.
Olefinas ($C_n H_{2n}$)	Poseen algún enlace doble entre dos átomos de carbono.
Naftenos ($C_n H_{2n}$)	Tienen estructura de anillo, con todos los enlaces simples entre carbonos.
Aromáticos ($C_n H_{2n-6}$)	Su estructura es de anillo, con un núcleo bencénico que posee tres enlaces dobles y tres simples.

En general, cuanto más compacta sea la molécula del HC mayor es su resistencia a la autoinflamación, caracterizada por el número de octano (apartado A.1.3.4 del Anexo A).

En las gasolinas se prefieren emplear iso-parafinas porque poseen menor tendencia a la autoinflamación que las n-parafinas. Los HC aromáticos son los más resistentes a la autoinflamación, por lo que son los principales constituyentes de las gasolinas actuales. Sin embargo, conviene resaltar que los aromáticos poseen una elevada tendencia a la formación de hollín.

En cuanto al combustible de los motores diésel (gasóleo), hay que destacar que las n-parafinas son los componentes más adecuados por poseer una temperatura de autoinflamación más baja. Además, puesto que la temperatura de autoinflamación disminuye con el aumento de las dimensiones de la molécula, en los gasóleos se emplean fracciones más pesadas del petróleo.

En la Tabla A.2 se refleja la composición genérica de los principales combustibles derivados del petróleo.

Tabla A.2. Composición de los combustibles derivados del petróleo.

Combustible	Composición aprox. (Núm. de carbonos)	Intervalo de destilación	Aplicación
Gases licuados del petróleo (GLP)	C_1 a C_4	-5 a 20 °C	Combustibles.
Gasolina	C_4 a C_{12}	20 a 200 °C	Automóviles.
Queroseno	C_{12} a C_{16}	180 a 315 °C	Aviación y calefacción.
Gasóleo (diésel)	C_{16} a C_{34}	220 a 350 °C	Automóviles, camiones, calefacción.

A.1.1.2. Combustibles alternativos.

Para evitar la fuerte dependencia de la gasolina y el gasóleo, la investigación de combustibles no convencionales es uno de los campos más abiertos en la actualidad. Entre los combustibles de nuevo uso destacan los siguientes:

- ✓ Gases licuados del petróleo (GLP).
 1. El rendimiento del motor disminuye como consecuencia del menor poder calorífico (PC) de este combustible.
 2. Aplicación general en motores de encendido provocado (MEP), es decir, aquellos que utilizan gasolina.
 3. Existe riesgo de explosión en accidente.

4. El motor emite menos hidrocarburos (HC) inquemados y NO_x pero más CO_2 y CO, por lo que requiere catalizador.
- ✓ Gas natural comprimido (GN).
 1. Combustible muy abundante.
 2. El rendimiento del motor disminuye como consecuencia del menor poder calorífico de este combustible.
 3. La contaminación es reducida.
 4. Gran riesgo de explosión en accidente
 5. Requiere catalizador al producirse formol en la combustión.
 - ✓ Hidrógeno.
 1. Existe en grandes cantidades (electrólisis del agua)
 2. Es el combustible ideal al ser su combustión limpia y fácil, permitiendo trabajar con mezclas muy pobres.
 3. Su empleo como combustibles es especialmente idóneo en el motor Wankel.
 4. El problema es el de almacenamiento. A presión y temperatura ambiente se almacena en forma de hidruros, lo que motiva que los depósitos sean pesados y voluminosos.
 - ✓ Aceites vegetales.

Los aceites vegetales y ciertos derivados (ésteres metílicos) pueden ser empleados como combustible en motores diésel. Actualmente, en la Unión Europea existe un considerable interés por este tema.
 - ✓ Metanol.
 1. Muy abundante y fácil de obtener.
 2. Puede emplearse solo o mezclado con gasolina.
 3. Es muy corrosivo.
 4. Produce muy mal control de transitorios y arranque en frío.
 5. El rendimiento indicado es mayor que con gasolina, sobre todo al trabajar con exceso de aire.
 6. Frecuente llenado de depósito
 7. La contaminación es reducida, sobre todo en cuanto a óxido nítrico.
 - ✓ Etanol.
 1. Es menos tóxico que el metanol.
 2. Frecuente llenado de depósito.
 3. Mal control de transitorios y arranque en frío del motor.
 4. Es poco contaminante.

Los aceites obtenidos de las especies oleaginosas se pueden emplear como aditivo en un motor diésel convencional o se pueden utilizar como único combustible en motores especiales. No obstante, debido a los inconvenientes técnicos que estas opciones plantean, habitualmente se transforman químicamente mediante una reacción de esterificación del aceite con un alcohol (generalmente metanol) en un éster metílico que se denomina biodiesel. Este biodiesel se puede emplear directamente o como aditivo del diésel tradicional en los motores convencionales.

Por otra parte, los alcoholes obtenidos de la fermentación de especies ricas en azúcares se pueden utilizar como aditivo en un motor de gasolina convencional o se pueden emplear como único combustible en motores especiales, pero

como en el caso de biodiesel, lo más usual es que se usen una vez transformados químicamente mediante su combinación con un reactivo orgánico (isobuteno) en lo que se denomina habitualmente como ETBE (etil-ter-butil éter). Este compuesto se puede utilizar como aditivo de las gasolinas sin plomo sustituyendo al MTBE (metil-ter-butil éter) que normalmente se obtiene de un combustible fósil.

A.1.2. Obtención de combustibles: destilación y otras técnicas

Una de las propiedades que caracteriza a los HC es la de poseer un punto de ebullición propio (Tabla A.2). Esto permite hacer posible la separación de los distintos componentes del petróleo gracias a la destilación fraccionada de éste. La destilación a nivel industrial (Fig. A.1) consiste en calentar gran cantidad de petróleo crudo a una temperatura de 350 °C provocando la vaporización de la mayor parte de las cadenas de HC. Los productos más ligeros se extraen por la parte superior de la torre de fraccionamiento denominada cabeza, mientras que las fracciones más pesadas se extraen por la parte inferior denominada cola.



Fig. A.1. Destilación fraccionada del crudo a nivel industrial.

No obstante, la gran demanda de gasolina excede mucho al contenido natural de gasolina del petróleo crudo (aproximadamente un 20%). En consecuencia, se desarrollaron otros procedimientos que permitiesen obtener un mayor número de moléculas que posean las características que demandan la gasolina o el gasóleo; a destacar, craqueo (catalítico y térmico), polimerización, *reforming*, hidrogenación, isomerización, alquilación, hidrodesulfuración.

Por tanto, tanto la gasolina como el gasóleo no responden a un producto con cualidades homogéneas. Sin embargo, deben cumplir en determinado grado ciertas especificaciones respecto a las siguientes características: poder calorífico, volatilidad, calor latente de vaporización y comportamiento respecto a la combustión.

A.1.3. Características de los combustibles.

Vistos los fundamentos básicos de los combustibles derivados del petróleo, en este apartado se enumeran las principales características de los combustibles. Además, la Tabla A.3 incluye los valores típicos que presentan cada uno de los combustibles más representativos vistos hasta el momento.

Tabla A.3. Principales características de los combustibles.

	Metanol	Etanol	ETBE	MTBE	Gasolina	Gasóleo
Densidad a 15,5 °C (kg/m³)	796	794	747	745	735-768	825-845
T_{ebulición} (°C)	65	78	71	55	30-198	180-360
PCI (kJ/kg)	20000	26800	36000	35200	43900	43500
Calor latente vaporización (kJ/kg)	1100	854	310	337	289	180
Núm. Octano (RON)	106	106	114	117	97-99	-
Núm. Octano (MON)	99	99	107	104	87-91	-
Núm. Cetano	0-3	5	<0	<0	10	50

A.1.3.1. Poder calorífico.

El poder calorífico superior (PCS) o poder calorífico inferior (PCI) es la cantidad de calor o energía desprendida en la combustión completa de un combustible por unidad de masa, en condiciones determinadas.

A.1.3.2. Volatilidad

La volatilidad es una de las principales características del combustible y se define como la tendencia que tiene una sustancia a evaporarse. Cuanto más reducida sea la temperatura de vaporización de un producto más volátil puede considerársele. La volatilidad de un combustible se determina por su curva de destilación (vaporización) ASTM, que indica en % el volumen de combustible vaporizado en función de la temperatura (Fig. A.2)

El gasóleo de automoción tiene menos volatilidad y más viscosidad que la gasolina. Dado que el gasóleo se inyecta sobre aire que está a elevada presión y temperatura, no es tan importante como en MEP la posición de la curva de vaporización (Fig. A.2) sino más bien la temperatura a la que termina la vaporización (los componentes menos volátiles no vaporizan bien).

En general, tanto la volatilidad como la viscosidad afectan a las características del chorro en el inyector del motor, por lo que también pueden influir en la potencia y en el rendimiento para un dosado dado. Cuando aumenta la volatilidad aumenta la vaporización de combustible y, por tanto, la velocidad de mezcla del combustible con el aire. Por otra parte, al disminuir la viscosidad es más fácil producir pequeñas gotas en el chorro del inyector; sin embargo, si la viscosidad del combustible es demasiado baja, sus propiedades lubricantes pueden no ser suficientes para mantener bien lubricada la bomba de inyección. Ahora bien, cuando se incrementa la volatilidad disminuye la viscosidad, por lo que en los gasóleos se debe alcanzar una solución de compromiso entre el valor de ambos parámetros.

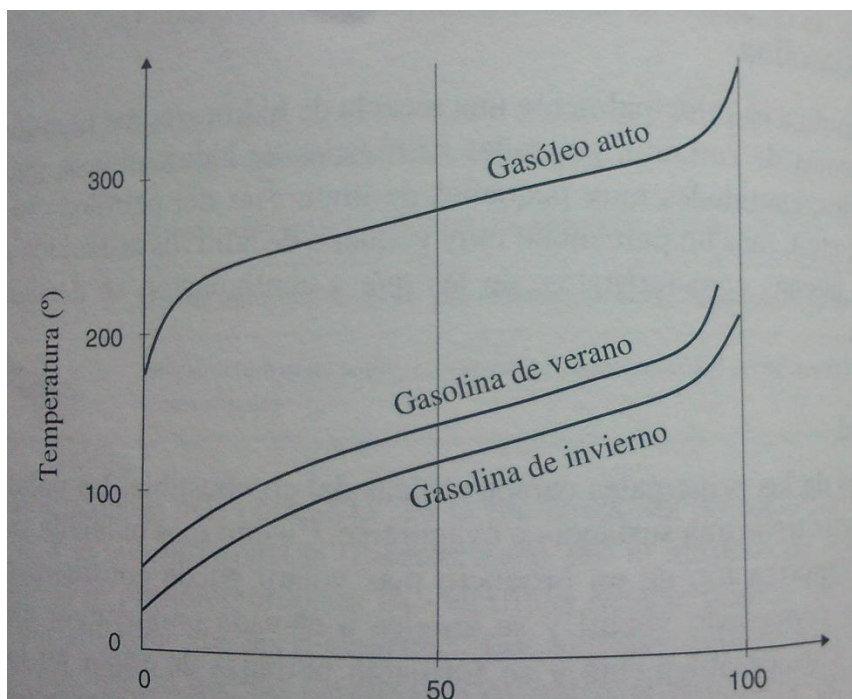


Fig. A.2. Curva destilación de la gasolina y gasóleo en función del porcentaje destilado (%).

A.1.3.3. Calor latente de vaporización.

Cuando una sustancia se evapora absorbe una determinada cantidad de energía (al contrario cuando condensa). El calor latente de vaporización es la cantidad de energía que hay que aportar a una sustancia por unidad de masa para transformarla de líquido saturado en vapor saturado. Como consecuencia de estos, cuando se vaporiza la gasolina en un MEP disminuye la temperatura de la mezcla combustible-aire, mejorando así el rendimiento del motor.

A.1.3.4. Número de Octano.

Los combustibles empleados en motores de gasolina (MEP) deben poseer una baja tendencia a la autoinflamación, que les permita resistir presiones superiores a 60 – 70 bar sin que se manifieste la autoinflamación, pudiendo llegar a la detonación.

MOTOR	GASOLINA
Propiedad	NO DETONAR
Compuesto	Núm. Octano
n-heptano	0
Hexano	59
Ciclohexano	77
Benceno	97
Iso-octano	100

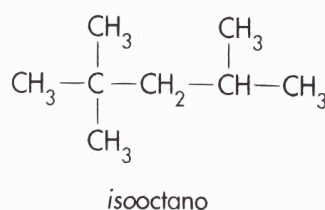
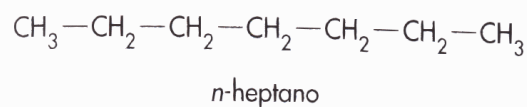


Fig. A.3. Combustibles de referencia para determinar el número de octano.

La mayor o menor tendencia a la detonación de un combustible para MEP se mide por el número o índice de octano (NO). A mayor NO, mayor es la resistencia del combustible a la detonación. El NO se mide en una escala de 0 a 100 (Fig. A.3): al n-heptano (C_7H_{16}) se le asigna un valor de NO igual a cero (muy detonante), y al iso-octano (C_8H_{18}) un valor de NO igual a 100 (poco detonante).

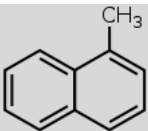
Para medir el NO se utilizan dos procedimientos diferentes: el método RON (*Research Octano Number*) y el método MON (*Motor Octane Number*). Ambos procedimientos recurren al ensayo comparativo frente a los combustibles de referencia, iso-octano y n-heptano.

A.1.3.5. Número de Cetano.

Para lograr un funcionamiento suave del motor diésel (MEC) es deseable una inflamación lo más rápida posible del combustible conforme éste se va introduciendo; así se evita la acumulación de combustible. La facilidad de ignición se determina mediante el parámetro denominado número de cetano (NC) y está íntimamente relacionado con el tiempo de retraso (tiempo transcurrido entre el comienzo de la inyección y el aumento de la presión debido a la combustión). Como en el caso anterior, para determinar el NC también se recurre a la comparación de un gasóleo bajo condiciones normalizadas respecto a unos combustibles de referencia (Tabla A.4): al metilnaftaleno ($C_{10}H_7CH_3$) se le asigna un NC igual a cero (es decir, posee alta resistencia a la autoinflamación) y el n-hexadecano (cetano, $C_{16}H_{34}$) se le asigna un NC igual a 100 (posee alta facilidad de ignición).

Como es de esperar, los combustibles con elevado número de cetano tienen bajo número de octano.

Tabla A.4. Combustibles de referencia para determinar el número de cetano.

MOTOR DIESEL		
Compuesto	Cetano (n-hexadecano)	Metilnaftaleno
Núm. Cetano	100	0
Estructura	$CH_3 - (CH)_{14} - CH_3$	

A.1.4. Dosado o exceso de la mezcla.

El dosado o exceso de la mezcla es la relación de caudal másico entre combustible y aire. Para definir las condiciones de operación de un motor es más frecuente emplear el dosado relativo, relación entre el dosado real y estequiométrico.

$$\left. \begin{aligned} F &= \frac{\dot{m}_{fuel}}{\dot{m}_{aire}} \\ F_{stq} &= \left(\frac{\dot{m}_{fuel}}{\dot{m}_{aire}} \right)_{stq} = \frac{1}{14,5} \end{aligned} \right\} F_R = \frac{F}{F_{stq}} = \frac{1}{\lambda}$$

- Si $F_R < 1$, hay defecto de combustible. La mezcla es pobre.
- Si $F_R = 1$, la mezcla es la estequiométrica.
- Si $F_R > 1$, hay exceso de combustible. La mezcla es rica.

En MEP se utilizan unos F_R próximos a la unidad, mientras que en MEC $0,2 < F_R < 0,85$. ($F_R < 0,7 \rightarrow$ dosado límite de humos en diésel).

A.2. La contaminación en la actualidad.

A.2.1. Introducción a la contaminación atmosférica.

La Ley 34/2007 de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera define a la contaminación atmosférica como la presencia en el aire de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza (BOE, 2007).

La legislación básica vigente determina que los principales contaminantes atmosféricos son óxidos de azufre y otros compuesto de azufre, óxidos de nitrógeno y otros compuestos de nitrógeno, óxidos de carbono, ozono (O_3), compuestos orgánicos volátiles (COVs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y compuestos orgánicos persistentes (COPs), metales y sus compuestos, material particulado (hollín) (incluidos PM10 y PM2,5, es decir, MP inferior a 10 y 2,5 μm , respectivamente), amianto (partículas en suspensión, fibras), halógenos y sus compuestos, cianuros, policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos, sustancias y preparados respecto de los cuales se haya demostrado o existan indicios razonables de que poseen propiedades cancerígenas, mutágenas, xenoestrógenas o puedan afectar a la reproducción a través del aire, y sustancias que agotan la capa de ozono.

Entre las actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera, definidas en el anexo del RD 100/2011, destacan la combustión en la producción y transformación de energía, plantas de combustión no industrial o calderas domésticas y de combustión industrial, y el transporte por carretera.

En particular, el motor de un automóvil desprende a la atmósfera una importante cantidad de compuestos, tales como hidrocarburos inquemados (HC), monóxido de carbono (CO), aldehídos, material particulado (MP) (hollín), dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), entre otros, que contribuyen a la contaminación atmosférica suponiendo un peligro para la salud. Por ello, los gobiernos de los diferentes países cada vez dictan normas de obligado cumplimiento que controlan la cantidad y la naturaleza de los gases nocivos emitidos por el escape. Actualmente, en la Unión Europea se encuentra en vigor la norma Euro 6, normativa que se detalla posteriormente en el apartado A.2.2, cuyo objetivo es reducir drásticamente las emisiones de cuatro contaminantes proveniente de los vehículos: el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos inquemados (HC), los óxidos de nitrógeno (NO_x), y las partículas de hollín. Esto ha obligado a los fabricantes a adoptar grandes medidas tendentes a reducir la contaminación, limitando el porcentaje de gases nocivos emitidos por el escape, introduciendo modificaciones en los sistemas de alimentación de combustible, encendido y escape. También los investigadores han buscado opciones para cumplir con la legislación.

Las medidas encaminadas a reducir las emisiones de elementos contaminantes tienen el objetivo de conseguir, con el consumo de combustible más reducido posible, grandes prestaciones y un comportamiento óptimo del funcionamiento del motor, con la mínima emisión de elementos contaminantes.

La contaminación producida por los automóviles provienen de tres fuentes distintas: gases del cárter del motor, vapores de gasolina y gases de escape. La primera de ellas hace necesario establecer un circuito de recirculación, evitando la evacuación al exterior de los vapores que se producen en el cárter del motor, con lo cual se elimina prácticamente este foco contaminante, como es sabido. La contaminación por vapores de gasolina, procedentes del carburador y depósito de combustible precisa de un sistema capaz de tratar adecuadamente estos vapores, que posteriormente son reciclados hacia los cilindros del motor en determinadas condiciones de funcionamiento de éste. La contaminación debida a los gases de escape es la más importante y requiere un tratamiento especial antes de ser vertidos a la atmósfera, por lo que posteriormente se dedica un apartado especialmente dedicado (A.2.4 del Anexo A).

A.2.2. Normativa Euro 6

Desde el 1 de septiembre de 2014 ha entrado en vigor la norma Euro 6 correspondiente al REGLAMENTO DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos (R (UE) nº 136/2014 de la Comisión, de 11 de febrero de 2014).

La normativa anticontaminación Euro 6 supone grandes cambios en el mundo de la automoción. Esta normativa, al igual que las cinco anteriores, regula los límites de gases nocivos que pueden emitir los vehículos de combustión comercializados en la Unión Europea.

Las normativas Euro contemplan las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos (HC), monóxidos de carbono (CO) y partículas (PM), y se aplican a los turismos de las categorías M1, M2 y a los vehículos comerciales ligeros N1 y N2 (Tabla A.5). Con el paso de las normativas se han ido añadiendo más parámetros a las restricciones y se ha diferenciado entre los motores de gasolina y diésel.

Como es evidente, la normativa Euro 6 resulta ser la más estricta y complicada para superar por parte de los fabricantes. Los más perjudicados serán los motores diésel, que deberán aplicar más sistemas anticontaminación para cumplir una normativa que exige una cantidad muy baja de óxidos de nitrógeno. Esto repercutirá en los costes de adquisición y mantenimiento de los coches equipados con estas mecánicas.

Más concretamente, los motores diésel tendrán la obligación de reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno a menos de 80 mg/km, cuando la normativa Euro 5 fijaba el límite en 180 mg/km, lo que representa una reducción superior al 50%. Las emisiones combinadas de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno tendrán que reducirse a 170 mg/km, frente a los 230 mg/km de la normativa Euro 5. Por último, el límite de emisiones de material particulado (PM) se encuentra en 5 mg/km.

Tabla A.5. Limite emisiones Euro 6.

		Valores limite													
Masa de referencia (MR) (kg)		Masa de monóxido de carbono (CO)		Masa total de hidrocarburos (HCT)		Masa de hidrocarburos no metanos (HCNM)		Masa de óxidos de nitrógeno (NOx)		Masa combinada de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno totales (HCT + NOx)		Masa de partículas (PM)		Número de partículas ⁽¹⁾ (P)	
		L ₁ (mg/km)		L ₂ (mg/km)		L ₃ (mg/km)		L ₄ (mg/km)		L ₂ + L ₄ (mg/km)		L ₅ (mg/km)		L ₆ (#/km)	
Categoría	Clase	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI ⁽²⁾	CI	PI	CI
M	—	1000	500	100	—	68	—	60	80	—	170	5,0	5,0		
	N ₁	1000	500	100	—	68	—	60	80	—	170	5,0	5,0		
II		1810	630	130	—	90	—	75	105	—	195	5,0	5,0		
III		2270	740	160	—	108	—	82	125	—	215	5,0	5,0		
N ₂		2270	740	160	—	108	—	82	125	—	215	5,0	5,0		

Clave: PI = encendido por chispa, CI = encendido por compresión

⁽¹⁾ Se establecerá una norma relativa al número para esta etapa.

⁽²⁾ Las normas sobre normas de masa de partículas de los vehículos de encendido por chispa se aplican únicamente a los vehículos con motores de inyección directa.

A.2.3. Influencia de las condiciones de diseño y de operación en las emisiones de los vehículos.

La cantidad de emisiones de los vehículos depende, entre otros factores, del diseño del motor y de las condiciones de operación, pero como valores típicos en un motor MEP pueden considerarse los siguientes: NO_x , 20 g/kg combustible; CO, 200 g/kg combustible; y HC, 25 g/kg combustible. En cuanto a los motores diésel, las emisiones de NO_x son mayores que en los MEP y las emisiones de hidrocarburos son notablemente menores que en los MEP. La mayor fuente de contaminación en diésel es la materia particulada (hollín), en tanto que la emisión de CO es poco significativa. En la Tabla A.6 se recogen los valores típicos de las emisiones contaminantes en MEP y MEC, sin contar con equipos de limpieza de gases.

Tabla A.6. Emisiones típicas de MEP y MEC de automoción, sin equipos de limpieza de gases. (Muñoz, M. & cols. 2008).

	Ralentí		Aceleración		Vel. Cte.		Deceleración	
	MEP	MEC	MEP	MEC	MEP	MEC	MEP	MEC
CO ₂ (%)	9,5	1,0	10,5	11	12,5	7	9,5	--
CO (%)	2	0,4	2	0,2	0,4	0,05	2	--
HC (ppm de CH ₄)	4000	1000	2500	600	2000	400	20000	1000
NO _x (ppm de NO)	100	100	1500	2000	1000	1000	100	100

En la Fig. A.4 se representa la evolución cualitativa de las emisiones contaminantes en MEP y MEC en función de una de las variables de mayor influencia: el dosado relativo. La curva pone de manifiesto la dificultad que existe para controlar eficazmente las emisiones en todas las condiciones de funcionamiento del motor, puesto que, aunque los MEP trabajan con $F_R \approx 1$, existen diversos estados transitorios (arranque en frío, aceleración y deceleración) en los que el dosado experimenta un cambio no despreciable. Por otra parte, también se puede destacar los siguientes aspectos:

- La concentración de CO en MEP es pequeña en la zona de mezclas pobres, aumentando notablemente con mezclas ricas. En MEC la concentración de CO es muy baja y crece mucho cerca del límite de humos.
- La concentración de NO_x en MEP presenta un máximo para $F_R \approx 0,95$ disminuyendo considerablemente tanto para mezclas ricas como pobres. En MEC la concentración de NO_x va aumentando con el dosado, alcanzando el máximo en el límite de humos.
- La concentración de HC en MEP presenta un mínimo para $F_R \approx 0,85$, aumentando cuando la mezcla se enriquece o empobrece a partir de este valor. En MEC la concentración de HC se mantiene bastante constante con el dosado, descendiendo para dosados relativos próximos al de plena carga.
- La concentración de partículas de hollín es muy baja en MEC para $F_R < 0,5$, pero crece muy rápido para dosados relativos mayores.

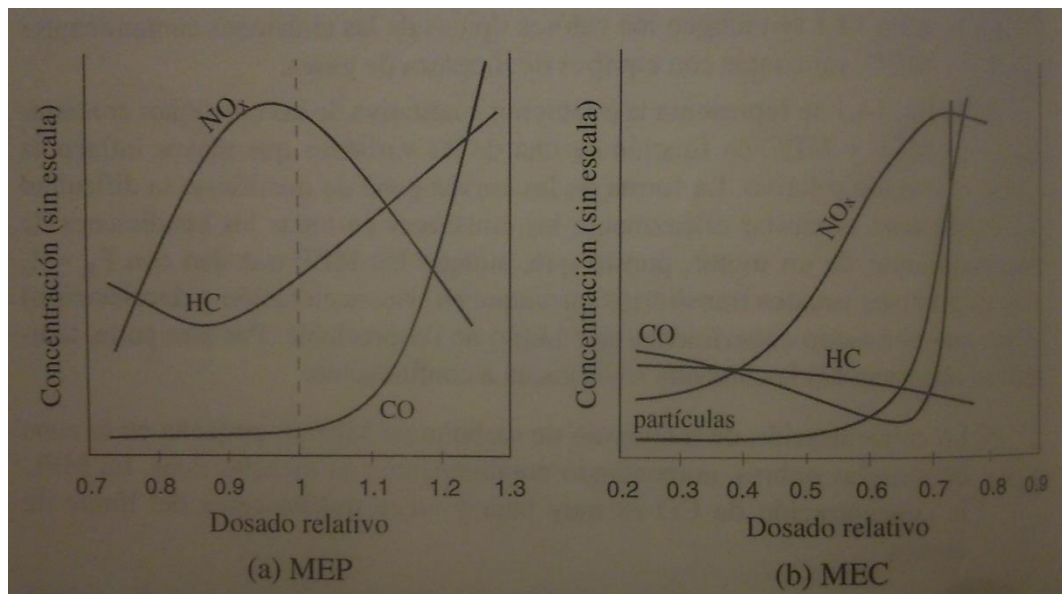


Fig. A.4. Concentración de contaminantes en función del dosado relativo.

A.2.4. Técnicas de reducción de las emisiones contaminantes de los vehículos.

A.2.4.1. Sobre el combustible: reducción del número de cetano.

El número de cetano es un parámetro adimensional para cuantificar el retraso de un combustible, de tal forma que, para elevados números de cetano, los retrasos son pequeños. Reduciendo el número de cetano disminuye la emisión de partículas, puesto que hay más retraso y el combustible tiene más tiempo para mezclarse con el aire, efectuándose el proceso de oxidación.

Sin embargo, la reducción del número de cetano presenta una serie de inconvenientes. Por una parte, aumenta la emisión de NO_x , puesto que la cantidad de combustible inyectada en el retraso es mayor y por tanto las presiones finales en el proceso de combustión a volumen constante son mayores, así como las temperaturas medias a lo largo del ciclo. Por otra parte, en motores diésel ultrarrápidos (4000-5000 rpm), el número de cetano del combustible no puede disminuirse excesivamente, puesto que el ángulo de retraso tomaría valores inadmisibles a elevadas revoluciones.

A.2.4.2. Sobre los parámetros de diseño.

Cuando un motor se sobrealimenta, crecen las presiones, las temperaturas máximas y las medias a lo largo del ciclo, aumentando en consecuencia las emisiones de NO_x . Este efecto se compensa en parte por la disminución del dosado, práctica habitual al sobrealimentar un motor.

Las emisiones de CO y HC disminuyen por varias razones. Por una parte, la mayor turbulencia; por otra, la disminución del efecto pared debido al incremento de la presión y temperatura, y finalmente debido a los procesos de oxidación en el escape, posibles gracias a la mayor temperatura de los gases de salida del motor.

En cuanto al material particulado, en general puede afirmarse que disminuyen debido al aumento de la turbulencia del aire, que mejora el proceso de combustión al mezclarse mejor el oxidante y el combustible.

A.2.4.3. Sobre el proceso de inyección.

La Fig. A.5 muestra la dependencia de las emisiones de escape con el punto de inyección para un MEC de inyección directa.

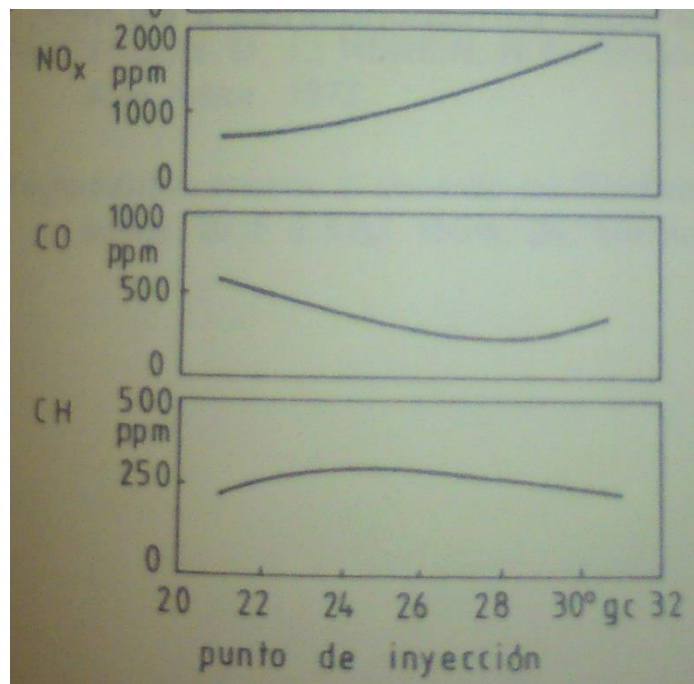


Fig. A.5. Influencia del punto de encendido sobre los contaminantes.

Retrasando el comienzo de la inyección, es decir, acercándolo al punto muerto superior (PMS), disminuye el retraso, con lo que para una ley de inyección dada se inyecta menos combustible en el retraso y las presiones y temperaturas máximas disminuyen. Esto disminuya la concentración de NO_x, pero aumenta la de CO y fundamentalmente aumenta la emisión de hollín y el consumo específico. Un retraso excesivo conlleva a un aumento de la tasa de HC no deseado. Los sistemas de gestión electrónica de las bombas de inyección diésel son capaces de adaptar el punto de inyección al valor más conveniente en cada una de las condiciones de funcionamiento del motor

En la actualidad, prácticamente todos los esfuerzos se concentran en este proceso, donde para un determinado punto de inyección se ha de elegir un compromiso entre el contenido de las emisiones y el consumo de combustible.

A.2.4.4. Sobre el proceso de combustión.

Las soluciones que actúan sobre el proceso de combustión son la adición de agua en la carrera de compresión del motor y la recirculación de gases de escape (EGR), ya que ambos son inhibidores del proceso de combustión y reducen las presiones y temperaturas máximas del proceso. Con estas medidas, aunque los rendimientos se mantienen prácticamente constantes, la potencia sí que se ve mermada. Sus efectos sobre los contaminantes son los siguientes:

✓ Exhaust Gas Recirculation (EGR)

El EGR es uno de los sistemas para la disminución de NO_x . Sin embargo, un exceso de recirculación de gases conlleva a un incremento de las tasas emitidas de HC y CO, por lo cual, la gestión de la válvula de reciclado de gases debe estar controlada electrónicamente. Consecuentemente, la emisión de PM se verá influenciada por la tasa de HC emitida.

El EGR sólo es utilizado a cargas parciales, ya que a plena carga no es deseable la disminución de potencia que se produciría al llenarse el cilindro con una cantidad menor de carga fresca, y en vacío existirían fallos de encendido. Es más, la utilización de este sistema hace necesario el reajuste del punto de encendido para obtener el mínimo consumo específico.

✓ Inyección de agua

La emisión de NO_x se ve reducida y, en general, aumentan las emisiones de HC y CO.

A.2.4.5. Sobre los gases de combustión.

Dado que los motores diésel emiten una cantidad importante de partículas, actualmente se dispone en el sistema de escape unos filtros de partículas, que son de estructura similar a los monolitos de los catalizadores, con la diferencia de que las paredes de los canales longitudinales de cerámica son porosas y tienen un extremo cerrado para obligar a los gases a pasar a través de dichas paredes, reteniendo en ellas las partículas sólidas presentes en el gases de escape, así como los sulfatos combinados con ellas.

La utilización de los filtros de partículas presenta el inconveniente de que las partículas de hollín e hidrocarburos pesados quedan acumuladas en el interior del filtro obstruyendo poco a poco el paso del gas, y generando una contrapresión en el escape que resta potencia al motor. Cuando esta contrapresión llega a valores excesivos se hace necesario sustituir el filtro de partículas, o bien proceder a un tratamiento especial del mismo con el que se queman dichas partículas.

En lo que se refiere a catalizadores, los utilizados en los motores diésel operan de forma distinta a los usados en los motores de gasolina, dadas las diferentes temperaturas de trabajo de unos y otros, sensiblemente más bajas en los diésel, en los cuales, los gases de escape salen a temperaturas comprendidas entre 150 y 450 °C. Por esta causa resulta imposible la utilización de catalizadores de tres vías para eliminar los tres contaminantes principales (CO, HC y NO_x). En los diésel se utilizan catalizadores de dos vías para eliminar los HC y CO y se aplican otros procedimientos para reducir las emisiones de NO_x , como la utilización de sistemas de recirculación de los gases de escape (EGR). Los óxidos de azufre que se producen en la combustión son reducidos en el catalizador diésel utilizando la alúmina como catalizador.

En resumen, la función principal de un catalizador diésel es la de reducir la fracción orgánica soluble, ya que la fracción sólida es esencialmente carbón y la temperatura de trabajo del catalizador diésel no permite su oxidación.

A.3. Proceso de formación de hollín a partir del mecanismo HACA.

Uno de los mecanismos más aceptados para la formación de hollín es el (Frenklach, M. & Wang, H., 1994) conocido como mecanismo HACA (*H-abstraction-C₂H₂-addition*). Según este modelo, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) se forman a partir de hidrocarburos de cadena corta, como el C₂H₂ que reaccionan con radicales H y OH. Una vez formados, estos PAH sufren un proceso físico de coagulación por el cual se crean los núcleos del hollín. Así, se consideran el acetileno y los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) como las especies precursoras directas para la formación de hollín (Monin, C. 2009).

Para la formación de PAH se han planteado varios mecanismos químicos en fase gaseosa a través de los cuales los pequeños fragmentos de hidrocarburos de combustible dan lugar al primer anillo aromático:

1. Reacción de ciclación Diels-Alder: la molécula de acetileno reacciona con butadieno (C₄H₆) para formar benceno.

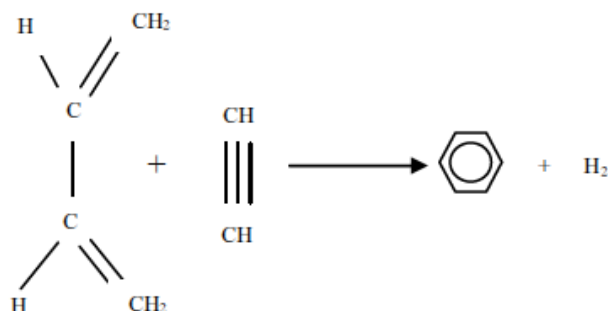


Fig. A.6. Reacción de Diels-Alder para la formación del primer anillo aromático (Frenklach, M. 1990).

2. Ataque de acetileno (C₂H₂) sobre el radical n-C₄H₃ o el radical n-C₄H₅ (Wang, H. & Frenklach, M. 1994)

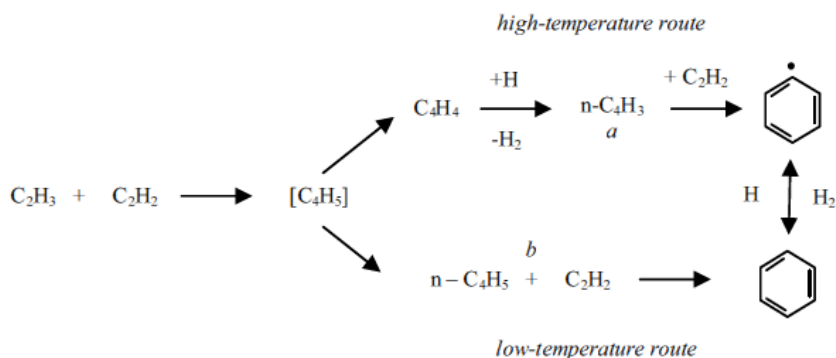


Fig. A.7. Posibles mecanismos de reacción para la formación del primer anillo aromático vía (a) n-C₄H₃, y (b) n-C₄H₅ (Wang, H. & Frenklach, M. 1994).

3. Combinación de radicales de propargil.

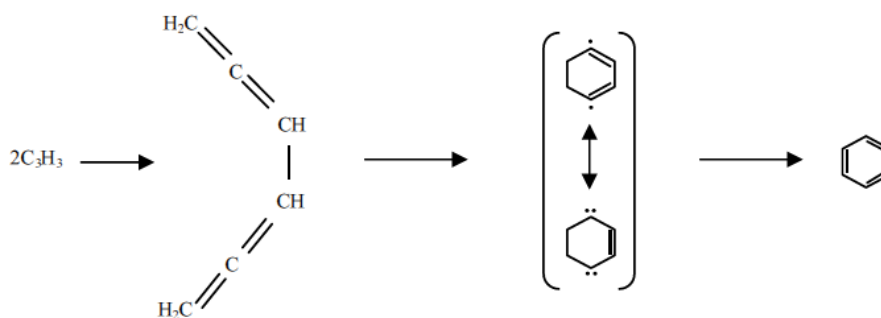


Fig. A.8. Mecanismo de formación del primer anillo aromático a través de la combinación de radicales de propargil [Miller, J.A. & Melius, C.F. 1992]

Una vez el primer anillo formado, se forman especies aromáticas formadas de 2 o más anillos. El crecimiento de esos hidrocarburos policíclicos aromáticos puede darse por un aumento del número de anillos a través del mecanismo HACA. [Miller, J.A. & Melius, C.F. 1992].

El mecanismo HACA consta de un proceso secuencial de dos pasos para la formación de los anillos aromáticos: en primer lugar ocurre la liberación de un hidrógeno, que activa las moléculas aromáticas, seguido de la adición de acetileno, lo que promueve el crecimiento molecular y la ciclación del PAH. La repetición del proceso HACA puede dar lugar así a estructuras aromáticas de un número elevado de anillos (Fig. A.9).

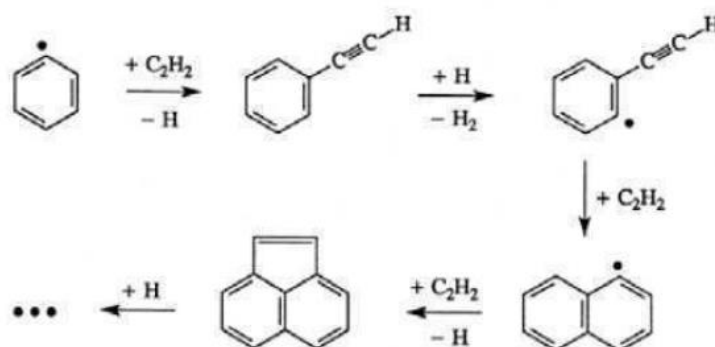


Fig. A.9. Mecanismo HACA de formación de moléculas de PAH.

ANEXO B: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

B.1. Sistema experimental.

La investigación se lleva a cabo en una instalación de formación y recogida de PAH y hollín que se encuentra en el laboratorio de Reacciones en Combustión perteneciente al Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), el cual está situado en el Edificio de Institutos de Investigación del Campus Río Ebro.

La instalación experimental utilizada (Fig. B.1) consta de un sistema de alimentación de gases, un sistema de reacción, un sistema de recogida de PAH y hollín, y un sistema de acondicionamiento y análisis de gas.



Fig. B.1. Fotografía de la instalación experimental del Laboratorio de Reacciones en Combustión. Grupo de Procesos Termoquímicos. Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Los sistemas que componen la instalación se explican con detalle a continuación.

B.1.1. Sistema de alimentación de gases.

Esta sección comprende los equipos e instrumentos necesarios para medir, controlar y alimentar los flujos de gases al sistema de reacción. Incluye los compuestos, bomba HPLC, controladores de flujo másico, medidor de caudal volumétrico (burbujímetro), panel de válvulas, conexiones y líneas.

B.1.1.1. Compuestos

Los compuestos utilizados en los experimentos de pirólisis son el 2-MF líquido y el nitrógeno gas. El nitrógeno proviene de las cacetas (depósitos), mientras que el 2-MF gas es alimentado al sistema usando una bomba HPLC y una línea calorifugada, usando nitrógeno como gas portador.

La presión de salida de nitrógeno se regula mediante un manorreductor localizado en el laboratorio. Para garantizar la estabilidad del flujo, la presión de alimentación tiene que ser superior a la presión a la que se encuentra la instalación. De esta manera, la presión de alimentación de nitrógeno es de 5 bar.

B.1.1.2. Bomba HPLC isocrática

Como ya se ha referido anteriormente, el 2-MF gas se alimenta al sistema evaporando 2-MF líquido mediante una bomba HPLC (*High-performance Liquid Chromatography*) isocrática de Agilent Technologies serie 1200 (Fig. B.2), una línea calorifugada y nitrógeno como gas portador. Este sistema de alimentación se implementa al no disponer de una botella de 2-MF gas con la concentración deseada (9000 y 18000 ppm).



Fig. B.2. Bomba HPLC isocrática. Agilent Technologies serie 1200.

La bomba se basa en un diseño en serie de dos émbolos y dos canales. Las dos unidades de émbolos son prácticamente iguales. La bomba incluye: una válvula de entrada activa de cartucho recargable y una válvula de salida; una unidad de amortiguación conectada entre las dos cámaras de los émbolos y una válvula de purga que contiene una frita PTFE (filtro en cromatografía) disponible a la salida de la bomba para cebar convenientemente la cabeza de la bomba. Para obtener mayor información sobre el funcionamiento de esta bomba consultar el manual del usuario.

La salida de la bomba va conectada a una conexión rápida tipo T. También a esta conexión va conectado un tubo de acero inoxidable, 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) (la temperatura máxima de trabajo es 260°C). De este modo, la línea se mantiene calorifugada evitando así la condensación del 2-MF gas. En el otro extremo de la línea calorifugada se encuentra una rótula macho, la cual se une y sella con grasa de grafito a una de las entradas del reactor. Por la otra entrada de la conexión rápida se introduce el caudal de gas portador, que en este caso es el nitrógeno. El gas portador es usado para facilitar el arrastre del 2-MF. Cabe mencionar que antes de iniciar con el experimento se recomienda hacer circular la corriente de nitrógeno por el interior del reactor caliente (aproximadamente 10 min.) de modo a que las paredes del mismo se calienten y evitar la posible condensación del 2-MF gas sobre ellas.

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

1. Introducir en el recipiente de disolvente el líquido a usar, el 2-metilfurano en este caso.
2. Encender el sistema de bombeo con el botón que se encuentra ubicado en la parte frontal inferior izquierda.

3. Cebiar 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. Tener cuidado de no abrirla demasiado porque se suelta y parte del líquido podría no salir por el tubo de purga.
4. Hacer circular el líquido. Para ello, se fija el caudal seleccionando METHOD en la pantalla principal y con las flechas bajar hasta llegar a FLOW. Una vez allí, presionar EDIT y escribir con el teclado numérico el caudal (se recomienda un rango de caudal de 3-5 ml /min para el cebado). En seguida surge un aviso donde se pregunta si se desea guardar los cambios realizados. Presionar YES. Posteriormente, presionar ESC para volver a la pantalla principal.
5. Poner la bomba en marcha. Para ello seleccionar CONTROL → SYSTEM: ON/OFF → ENTER → ON. Hay que esperar unos segundos hasta que la bomba se inicialice. Una vez inicializada, aparece en la pantalla “Isocratic Pump ON”. Dejar circular el líquido entre 10-15 min.
6. Una vez cebada, apagar la bomba en OFF (botón opción ON/OFF) y cerrar la válvula de purga. Posteriormente, volver a la pantalla principal presionando ESC y repetir los pasos 4 y 5 pero de esta vez con el caudal de líquido que se desea introducir al sistema. El rango de caudal que se puede introducir es 0,001-10 ml/min. En este caso se introduce un caudal de 0,036 ml/min y de 0,071 ml/min para 9000 ppm y 18000 ppm de 2-MF, respectivamente.

B.1.1.3. Controladores de flujo másico.

Los 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 reguladores de la instalación son modelo 5850 TR de Brooks Instruments y de Bronkhorst High-Tech (Fig. B.3).



Fig. B.3. Conjunto de reguladores de flujo másico

Los controladores de los que dispone esta instalación tienen una capacidad desde 100 mlN/min hasta 2000 mlN/min, funcionando adecuadamente en el intervalo 10-90% de su capacidad. En este caso, se utilizan dos controladores,

uno para controlar el nitrógeno usado como gas portador del 2-MF y el otro para controlar el nitrógeno usado para cerrar el balance y que es introducido por una de las dos entradas del reactor.

El grado de apertura del controlador se regula mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. La interfaz de este programa (Fig. B.4) permite al usuario fijar el porcentaje de apertura de la válvula, mostrándolo en pantalla. Ese porcentaje de abertura 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. Consecuentemente, se debe medir el caudal de nitrógeno a la salida del controlador con el fin de verificar si el caudal real de gas que está saliendo es el deseado.

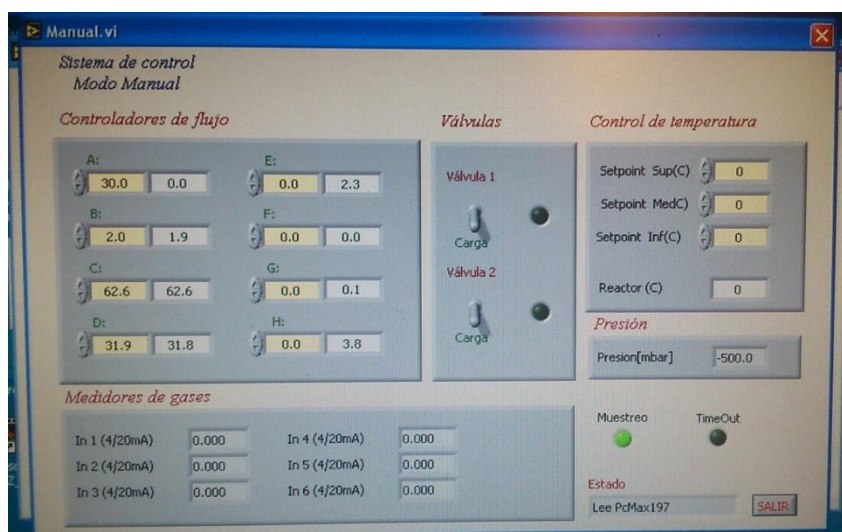


Fig. B.4. Interfaz del programa de control de los reguladores de flujo másico.

B.1.1.4. Medidor de caudal volumétrico (burbujímetro).

Con el propósito de comprobar que realmente se trabaja con el caudal de nitrógeno deseado, se mide el caudal de salida de los controladores de flujo utilizando un burbujímetro digital, modelo Optiflow 650 de Agilent Technologies (Fig. B.5). El caudal volumétrico del gas se determina por la formación de una burbuja de jabón que asciende por el burbujímetro con la misma velocidad que lleva el gas. La medición es automática, es decir, el usuario simplemente debe hacer formar 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). La medición de los caudales volumétricos de nitrógeno puede realizarse a la salida de los controladores de flujo másico o en el panel de válvulas. Además, al final de la instalación, es decir, a la entrada del equipo de medición de gases, se mide el caudal total para comprobar que no existan fugas en la instalación.

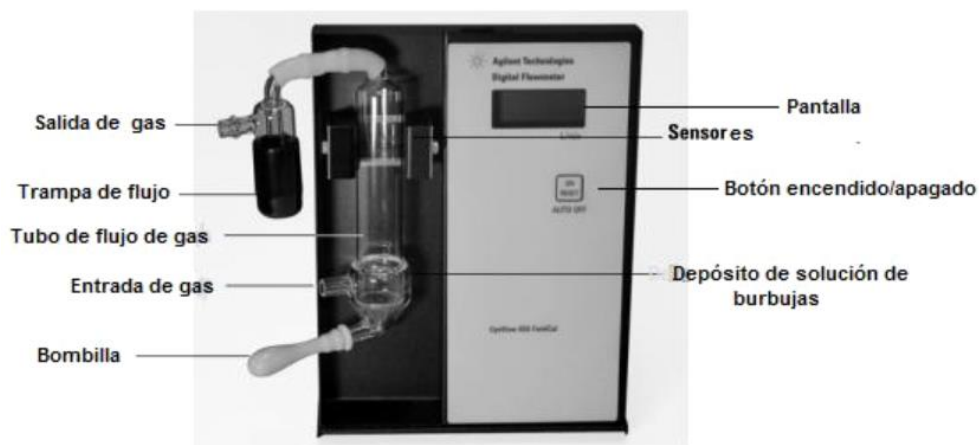


Fig. B.5. Medidor de caudal volumétrico (burbujímetro digital).

B.1.1.5. Panel de válvulas.

El nitrógeno, al salir de los controladores de flujo másico, y antes de entrar al reactor, pasa por un panel de válvulas *todo o nada*. El panel consta de siete válvulas de bola de tres vías (Fig. B.6). Por seis de ellas pasan los gases individuales (gases a entrar al reactor), y por la primera pasa la mezcla de gases (gases de salida del reactor). Con las válvulas individuales es posible hacer pasar el gas hacia el reactor o hacia el venteo. Asimismo, con la válvula de mezcla de gases, es posible hacer pasar la mezcla hacia el equipo de medición o hacia venteo. En este caso, se utilizan únicamente dos válvulas de entrada, correspondientes a las líneas 3 y 5, por la cual circula el nitrógeno introducido directamente al reactor y el nitrógeno usado como gas portador del 2-MF, respectivamente.

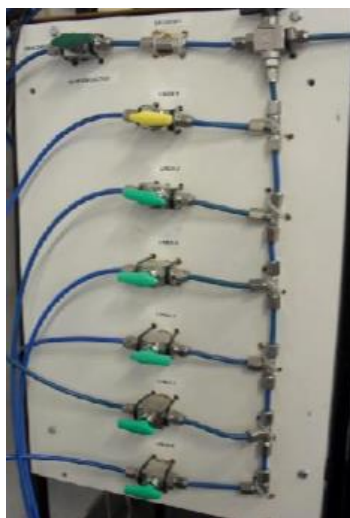


Fig. B.6. Panel de válvulas.

B.1.1.6. Conexiones y líneas.

El nitrógeno, el cual proviene de las cacetas, llega al laboratorio a través de tubos de acero inoxidable de diferentes tamaños. En cambio, el recorrido que hace el nitrógeno desde que sale del manorreductor, ubicado en el laboratorio, hasta que llega a los equipos de medición, está hecho mediante tubos flexibles de poliuretano de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno,

suministrado por Parker. Todas las uniones se realizan con racores de acero inoxidable lineales, de codo y tipo T, y con conexiones rápidas lineales y tipo T.

B.1.2. Sistema de reacción.

Esta sección comprende los equipos necesarios para que la reacción se lleve a cabo. Incluye el reactor, el horno y el sistema de control de temperatura del horno.

B.1.2.1. Reactor.

El reactor usado para los experimentos es un reactor de flujo de cuarzo elaborado por la empresa APLITEC y está situado dentro de un horno eléctrico. El reactor se compone de tres partes: cabeza, cuerpo y sonda móvil. En la Fig. B.7 se puede observar una fotografía del reactor, así como un esquema del mismo.

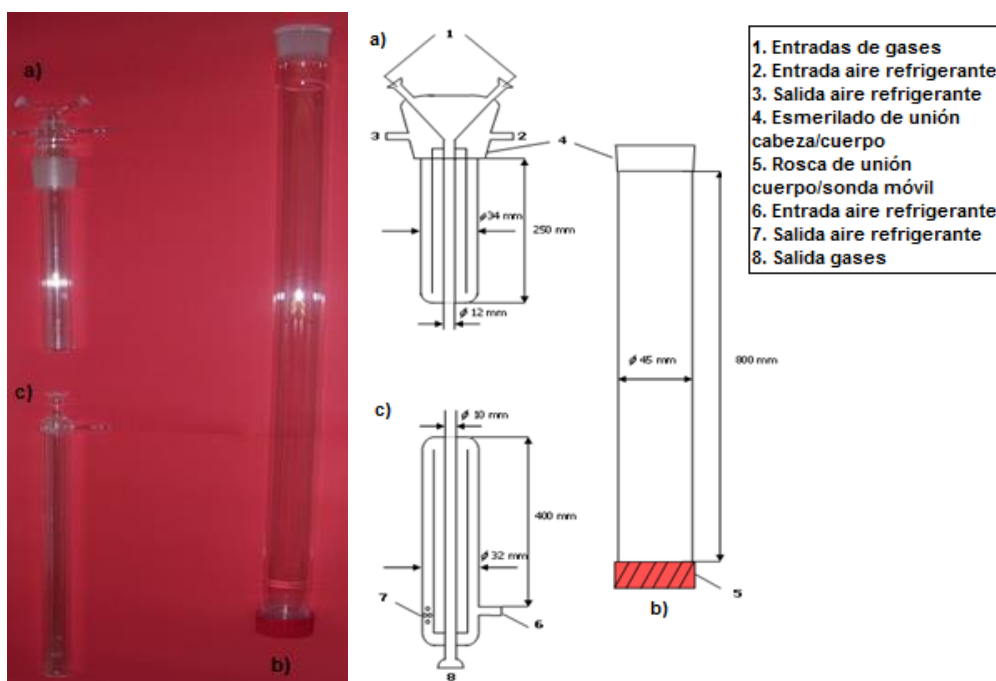


Fig. B.7. Imagen (Izqda.) y esquema (Dcha.) del reactor de flujo. (a) Cabeza. (b) Cuerpo. (c) Sonda móvil

La cabeza del reactor (a), donde se encuentra la entrada de los gases (1) y del aire de refrigeración (2), está formada por un tubo de 250 mm de longitud y 34 mm de diámetro, con doble camisa de refrigeración, dejando un tubo interno central de 12 mm por donde viajan los gases.

Por otro lado, el cuerpo del reactor (b) es un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro interno. A la salida del cuerpo hay una rosca de poliamida con una junta tórica (5) que permite unir la sonda móvil (c) a la salida del reactor. Esta sonda móvil está formada por un tubo de 400 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con doble camisa de refrigeración, que permite controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor y modificar el tiempo de residencia. A la salida de la sonda móvil (8) hay una rótula de cuarzo móvil, la cual se une al sistema de recogida de hollín.

En este caso, el reactor utilizado posee la cabeza soldada al cuerpo con el fin de evitar que la cabeza salte, a causa de la posible subida de presión que puede ocurrir durante el experimento, y así evitar cualquier fuga de los gases que están dentro del reactor.

Las entradas del reactor se unen y sellan con grasa de grafito a sus respectivas conducciones, mediante rótulas móviles de cuarzo.

Cabe destacar que la temperatura máxima de trabajo de este reactor es de 1200 °C.

Tiempo de residencia.

El tiempo de residencia (τ), de los gases en la zona de reacción, puede ser calculado aplicando la ecuación E-B.1.

$$\tau(s) = \frac{V_{sr}}{Q_T(P_{sr}, T_{sr})} \quad [E-B.1]$$

Donde:

V_{sr} : Volumen del sistema de reacción (cm^3); P_{sr} : Presión del sistema de reacción (mbar); T_{sr} : Temperatura del sistema de reacción (K); $Q_T(P_{sr}, T_{sr})$: Caudal total del gases a la presión y temperatura del reactor (ml/min)

Este tiempo de residencia es función de la posición del cuerpo del reactor y de la sonda móvil dentro del horno, ya que colocándolos en una posición u otra, se modifica la longitud de reacción. En los experimentos realizados, la sonda móvil se encuentra en su posición más externa, por lo que la longitud de la zona isoterma es, aproximadamente, 160 mm.

Por ende, el volumen de la zona de reacción corresponde al volumen de un cilindro. La zona de reacción tiene 160 mm de altura (h) y 45 mm de diámetro interno (D) (Fig. B.9), así:

$$V_{sr} = \frac{\pi}{4} D^2 h = \frac{\pi}{4} \cdot 4,5^2 \cdot 16 = 81\pi \text{ cm}^3 = 254,469 \text{ cm}^3 \quad [E-B.2]$$

El caudal total de gases, en condiciones actuales, se puede determinar con la ecuación E-B3.

$$Q_T(\text{ml/min}) = Q_N \frac{T_{sr}}{273} \frac{1013,25}{P_{sr}} \quad [E-B.3]$$

Donde:

$Q_N = 1000 \text{ mlN/min}$ (Caudal total de gases, en condiciones normales, en los experimentos) y $P_{sr} = 1013,25$ (presión atmosférica).

De este modo, sustituyendo las ecuaciones E-B.2 y E-B.3 en E-B.1, se obtiene:

$$\tau(s) = \frac{254,469}{\frac{1000}{60 \cdot 273} T_{sr}(K)}$$

$$\tau(s) = \frac{4168,2}{T_{sr}(K)} \quad [E-B.4]$$

Observando la ecuación E-B.4 se puede concluir que el tiempo de residencia de los gases dentro de la zona de reacción depende únicamente de la temperatura en la zona de reacción.

B.1.2.2. Horno.

En la instalación se emplea un horno eléctrico de tubo vertical cerrado con potencia de 9 kW modelo ST16VC-1, fabricado por Forns Hobersal (Fig. B.8).

Este horno aporta una zona isoterma en la zona de reacción y 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 es regulada por un controlador PID. La temperatura máxima de trabajo del horno es 1600 °C. Sin embargo, se aconseja no trabajar por encima de 1500 °C, debido al alto desgaste que pueden sufrir las resistencias si se trabaja a temperaturas tan elevadas.



Fig. B.8. Fotografía del horno eléctrico ST16VC-1.

Para comprobar que las resistencias del horno funcionan correctamente, y que aporta una zona isoterma de reacción, antes de iniciar los experimentos, es fundamental realizar un perfil de temperatura. Se considera la zona isoterma como siendo aquella donde se mantiene $\pm 25^{\circ}\text{C}$ la temperatura deseada. Observando la Fig. B.9 se puede verificar que la longitud de la zona de reacción es, aproximadamente, 16 cm de longitud.

Además, para evitar pérdidas de calor, el horno está reforzado con dos aislantes diferentes. Un aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y una lana de vidrio que se coloca en la parte interna superior e inferior del horno para cubrir la holgura que existe entre el horno y el reactor.

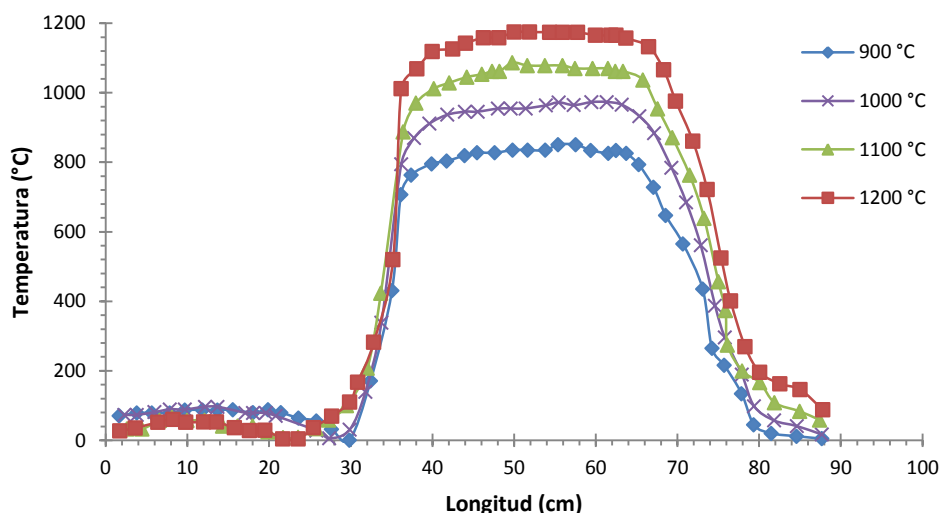


Fig. B.9. Perfil de temperaturas. Longitud zona de reacción.

B.1.2.3. Sistema de control de temperatura del horno.

La temperatura del horno es controlada por un sistema de control fabricado por Forns Hobersal (Fig. B.10), mediante un controlador proporcional integral derivativo (PID). En el programador digital se introduce el *set point* correspondiente a la temperatura que se quiere tener en el horno.



Fig. B.10. Sistema de control de temperatura del horno.

El sistema de control contiene:

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

De esta forma, el sensor proporciona una señal 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. Esta señal recibe el nombre de *set point* (o punto de consigna o punto de referencia), la cual es de la misma naturaleza y tiene el mismo rango de valores que la señal que proporciona el sensor. 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 (referencia) y el valor medido. La señal de error es utilizada por cada uno de los

tres componentes del controlador PID, parte proporcional, parte integral y parte derivativa. El sumatorio de las tres señales compone la señal de salida que el controlador va a utilizar para actuar sobre la resistencia eléctrica. Sin embargo, esta señal resultante de la suma de estas tres no se aplica directamente sobre el actuador, sino que debe ser transformada para ser compatible con el actuador utilizado.

B.1.3. Sistema de recogida de hollín y PAH.

B.1.3.1. Sistema de recogida de hollín.

Parte del hollín que se forma durante el proceso de pirólisis queda retenido en las paredes del reactor mientras que el resto es arrastrado por la corriente de gas y retenido en el sistema de recogida de hollín. Este sistema está constituido por un portafiltros de cuarzo sellado con grasa de grafito a la salida de la sonda móvil mediante una rótula. En el interior del portafiltros se introduce un filtro de microfibra de vidrio de 26 mm de diámetro interior, 60 mm de longitud, 3,6 mm de espesor y 1 μm de tamaño de poro, fabricado por la empresa Albet. En la Fig. B.11 se muestra una fotografía del portafiltros y filtro empleados.



*Fig. B.11. Sistema de recogida de hollín.
Portafiltros (Izqda.) y filtro (Dcha.)*

B.1.3.2. Sistema de recogida de PAH.

Con el objetivo principal de recolectar los PAH durante los experimentos, se aplica un método desarrollado y optimizado por el grupo de investigación donde se ha realizado este trabajo. Así, el procedimiento experimental utilizado, tiene en cuenta el hecho de que los 16 PAH prioritarios analizados abarcan un amplio espectro de presiones de vapor, y pueden ser distribuidos tanto en el gas de salida como en las superficies sólidas, tales como del hollín y de las paredes del reactor. A continuación se explica el procedimiento para la recogida de los PAH en las diferentes fases:

✓ PAH adsorbidos sobre la superficie del hollín

La recogida de los PAH adsorbidos sobre la superficie del hollín se realiza con la propia recogida del hollín.

✓ PAH presentes en el gas de salida

Los PAH ligeros son los que se encuentran en el gas de salida y su recogida se realiza por medio de la resina polimérica Amberlita® XAD-2, suministrada por Supelco. Esta resina tiene una alta eficacia en la adsorción de compuestos de 2 o 3 anillos aromáticos como el naftaleno (Chuang, J.C. & cols., 1987). Los compuestos adsorbidos sobre otros tipos de material, tal como espuma de poliuretano (PUR), se pierden más fácilmente que los compuestos adsorbidos

en la resina XAD-2. Además, la posterior desorción y recuperación del analito es fácil de realizar en matrices polares como el diclorometano. El uso de esta resina está recomendada por el método TO-13A de la EPA para el análisis de los PAH (U.S EPA, 1999).

La resina se coloca en un tubo delgado de vidrio de 300 mm de longitud y diámetro externo de 10 mm, colocado inmediatamente después del sistema de recogida de hollín. Las dimensiones del tubo garantizan un contacto eficaz entre la superficie de la resina y el gas de salida del proceso. El tubo cuenta con dos tramos: en el primer tramo se colocan 3 g de resina (denominada como resina de adsorción), cantidad suficiente para recolectar todos los PAH de interés. El segundo tramo, en el cual se colocan 2 g de resina, actúa como testigo, es decir, la no aparición de PAH en este tramo garantiza que la totalidad de compuestos generados en el experimento quedan retenidos en el primer tramo. Ambos tramos están separados entre sí por lana de cuarzo.

También se coloca lana de cuarzo en los dos extremos del tubo con el fin de evitar que la resina se salga del tubo. En la Fig. B.12 se muestra una representación del tubo empaquetado con la resina XAD-2.

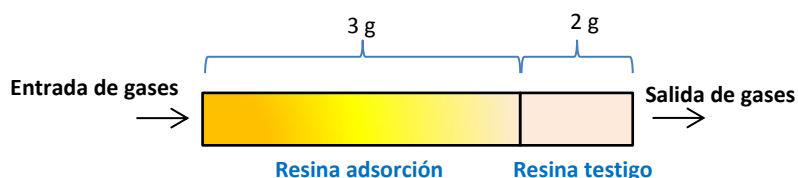


Fig. B.12- Esquema del tubo empaquetado con la resina XAD-2 para la recogida de PAH en el gas de salida

✓ PAH condensados en las paredes del reactor

Tras dejar enfriar el reactor, se recolectan los PAH condensados en las paredes del reactor y en la sonda móvil lavándolas con un volumen total de 150 ml de diclorometano.

B.1.4. Sistema de acondicionamiento y análisis de gases.

Esta sección comprende los accesorios necesarios para condicionar los gases de pirólisis así como el equipo para analizarlos. Incluye un portafiltros intermedio y el equipo de medida, es decir, el cromatógrafo de gases.

Destacar que no es necesaria la incorporación de un condensador pues en las condiciones estudiadas no se produce agua durante la reacción. En caso de la existencia de agua, el condensador tiene la finalidad de condensar el agua de los gases de salida para que éstos puedan ser analizados sin provocar daños en los equipos de medida y sin interferir en los resultados.

B.1.4.1. Portafiltros.

Los gases que salen del reactor, después de pasar por el sistema de recogida de hollín y PAH, atraviesan un filtro con el objetivo de retener posibles partículas sólidas que hayan podido formarse durante la pirólisis del 2-MF y que no hayan sido retenidas anteriormente. De esta forma se evita el depósito de partículas en las celdas de análisis.

Este filtro es colocado en un portafiltros de acero inoxidable de 47 mm de anchura. Los papeles de filtros empleados son de microfibras de vidrio borosilicato con 0,45 mm de espesor y 0,7 μm de tamaño de poro. La Fig. B.13 muestra el portafiltros empleado para filtrar los gases de salida del reactor.



Fig. B.13. Portafiltros antepuesto al cromatógrafo de gases.

B.1.4.2. Cromatógrafo de gases.

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. Definiendo como elución al proceso para extraer, mediante un líquido apropiado, una sustancia del medio sólido que la ha absorbido. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Como posible aclaración, en química analítica, analito es un componente (elemento, compuesto o ión) de interés analítico de una muestra. Es una especie química cuya presencia o contenido se desea conocer, identificar y cuantificar, mediante un proceso de medición química.

El cromatógrafo de gases utilizado es 6890N GC de Agilent Technologies (Fig. B.14) equipado con detectores TCD (detector de conductividad térmica) y FID (Detector de ionización de llama). El gas portador utilizado por el equipo es el helio.



Fig. B.14. Cromatógrafo de Gases 6890N. Agilent Technologies.

El detector TCD funciona en conjunto con una columna tipo HP-PLOT Q (30 m x 0,53 mm x 40 μ m) y un tamiz molecular (HP-PLOT MoleSieve, 15 m x 0,53 mm x 25 μ m). El cromatógrafo está calibrado para que en este detector se identifiquen y cuantifiquen gases tales como: hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4), propadieno (C_3H_4), propileno (C_3H_6), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), 1,3-butadieno (C_4H_6), 2-metilfurano (2-MF).

El detector FID consta de una columna HP-PONA (50 m x 0,2 mm x 0,5 μ m). El cromatógrafo está calibrado para que en este detector se identifiquen y cuantifiquen los gases tales como: benceno (C_6H_6), etilbenceno (C_8H_{10}), tolueno (C_6H_8) y xileno (C_8H_{10}).

Para el adecuado análisis de los gases, se debe definir un método de cuantificación con las especificaciones adecuadas. De este modo, se utiliza un método cromatográfico en el que el horno del cromatógrafo se mantiene inicialmente a 40 °C durante 8 min. Tras este tiempo comienza una rampa de 20 °C/min hasta alcanzar 230 °C, temperatura que se mantiene durante 4 min. Esto resulta en un tiempo total de análisis de 21,5 min por muestra. Además, cuando el análisis ha terminado, el equipo vuelve a las condiciones iniciales. Para que la temperatura final baje hasta la temperatura inicial, suele tardar unos 5-10 min, según la temperatura del laboratorio. Luego, el equipo está nuevamente listo para realizar otro análisis. Como la duración del experimento es de 3 h, el número total de análisis es de 6 por experimento.

La entrada al cromatógrafo está en forma de T para evitar que todo el caudal que sale del reactor llegue al equipo y así evitar que el tubo de entrada se desconecte debido a la sobrepresión. El tubo de salida también está conectado a venteo. La muestra a analizar debe fluir durante 10-15 min previos al momento de análisis. Pasado ese tiempo, se corta la entrada de gases (girando la válvula correspondiente) y se pincha en el botón *Run* del propio equipo. En ese momento empieza el análisis. Al minuto, ya se puede girar nuevamente la válvula cerrada anteriormente y así dejar pasar muestra al equipo para el siguiente análisis.

El uso del cromatógrafo se realiza a través del software ChemStation cuya interfaz se muestra en la Fig. B.15.

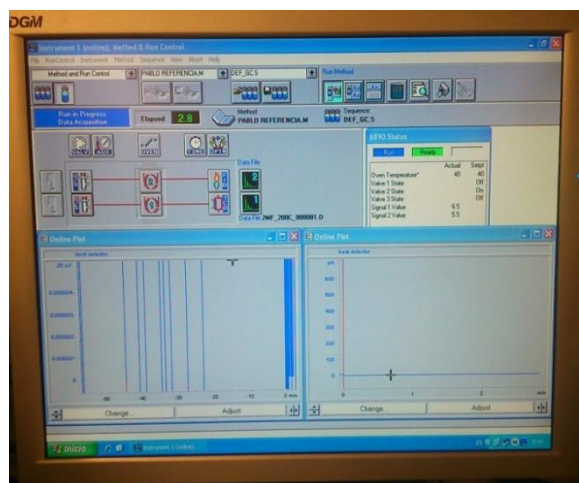


Fig. B.15. Interfaz del software ChemStation usado en el CG 6890N.

B.2. Método para la recuperación y cuantificación de PAH.

El método para la recuperación toma como referencia la técnica 3540C de la EPA (U.S. EPA, 1996) para compuestos orgánicos semivolátiles contenidos en matrices sólidas, en el cuál se recomienda la extracción Soxhlet como un procedimiento que asegura el íntimo contacto entre la matriz a extraer y el disolvente.

El método para la cuantificación de PAH toma como referencia el método de la EPA número 8270D (U.S. EPA, 1998), para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases acoplados a masas (GC/MS) y para análisis de compuestos tóxicos en el ambiente.

Como ya se ha mencionado anteriormente en el apartado B.1.3.2., los PAH se recolectan en diferentes zonas: en el hollín (mediante un portafiltros), en la corriente de gas de salida (usando la resina XAD-2) y en las paredes del reactor (lavando con diclorometano). De este modo, los PAH que se encuentran en la fase sólida, es decir, en el hollín y en la resina de adsorción y testigo, son desorbidos mediante la extracción Soxhlet usando como disolvente diclorometano, y posterior concentración del extracto en un rotaevaporador de acuerdo con el método de la EPA 3540C. La muestra obtenida se analiza usando cromatografía de gases acoplada a análisis de espectrometría de masas (GC/MS).

Igualmente, las muestras de condensados en las paredes del reactor (lavado), se analizan mediante el mismo método, pero sin el procedimiento de extracción Soxhlet.

Como síntesis a lo anterior, el análisis de los PAH queda desglosado en cuatro partes, a saber, hollín, resina de adsorción, resina testigo y lavado. A continuación se explica de forma más detallada los diversos procesos para llevar a cabo la recuperación y cuantificación de los PAH.

B.2.1. Extracción de los PAH.

Para la extracción de los PAH de la fase sólida se emplea el método por extracción Soxhlet. Cada muestra sólida a introducir en dicha extracción (hollín, resina de adsorción y resina testigo) se coloca en un cartucho de celulosa cuyo empaquetado (Fig. B.16) consiste en una fracción de lana de cuarzo colocada en la parte inferior, seguido por 3 g de sulfato de sodio anhidro con el propósito de eliminar la humedad de la muestra. Posteriormente, y separados por lana de cuarzo, se pone la muestra y se le añade 10 µl de una disolución patrón interno 4000 mg/l de seis estándares deuterados, disueltos en benceno-diclorometano suministrados por el Dr. Ehrenstorfer-Shafer. Los estándares deuterados son 1,4 diclorobenceno-d4, acenafteno-d10, criseno-d12, naftaleno-d8, perileno-d12 y fenantreno-d10, utilizados con fines de cuantificación (U.S. EPA, 1998). Finalmente, se cubre el cartucho con lana de cuarzo para evitar la pérdida de muestra durante los ciclos de extracción.

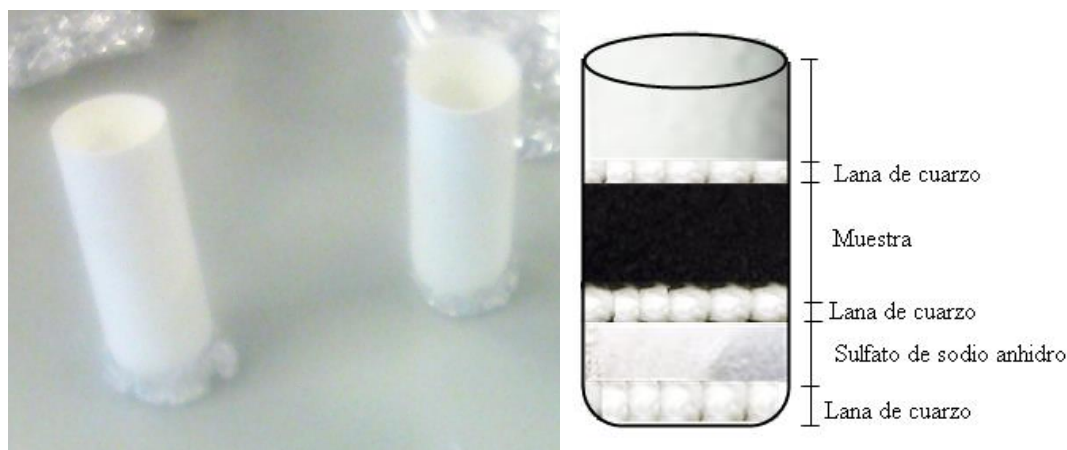


Fig. B.16. Imagen (Izqda.) y esquema (Dcha.) del cartucho de celulosa empaquetado para la extracción Soxhlet

Cada cartucho con la muestra sólida se coloca en el interior de los dedales del extractor Soxhlet.

Además, se añade 250 ml de diclorometano a tres matraces, uno por cada muestra sólida, los cuales se ensamblan al Soxhlet. Todo el conjunto se lleva a una manta de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 40 °C. En la Fig. B.17 se muestra un esquema y la imagen de la extracción Soxhlet.

El tiempo de extracción que se fija es de 24 h, establecido por la temperatura a la que cada matraz es sometido por una manta térmica ($\approx 220^{\circ}\text{C}$), y 4 ciclos de extracción por hora.



Fig. B.17. Esquema (Izqda.) e imagen (Dcha.) de la extracción Soxhlet.

B.2.2. Concentración de las muestras.

Los extractos de las muestras de hollín, resina de adsorción y lavado, se concentran en un rotaevaporador hasta obtener un volumen de aproximadamente 18-30 ml (Fig. B.18). Por otro lado, el extracto de la muestra de resina testigo se concentra en el mismo rotaevaporador hasta un volumen

de 5 ml, posteriormente, este volumen se somete a una micro-concentración adicional utilizando una corriente de nitrógeno para arrastrar el diclorometano, hasta un volumen final de 1,5 ml. Este método conduce a resultados muy satisfactorios con volúmenes de extracto pequeños.



Fig. B.18. Imagen del rotaevaporador para el concentrado de las muestras.

Una vez que las muestras se concentran hasta el volumen óptimo deseado, se llevan a un vial donde se añade 5 μL de un patrón de recuperación de antraceno- d_{10} (Dr. Ehrenstorfer-Shäfers) con una concentración 2000 mg/l. Este patrón de recuperación se utiliza para determinar las variaciones significativas en la señal del cromatógrafo como respuesta a posible contaminación en la columna o efecto matriz de la muestra, además de la eficiencia general del método de análisis. Además, se añaden a los viales, excepto al del concentrado de resina testigo, 10 μL de la solución patrón interno mencionada anteriormente en el apartado B.2.1.

B.2.3. Cuantificación de los PAH.

Tras la concentración de las muestras, éstas se analizan por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS), Fig. B.19.

Se define la cromatografía de gases y su acoplamiento con la espectrometría de masas como técnicas que constituyen una herramienta potente para separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350 - 400 $^{\circ}\text{C}$. En cambio, cuando los compuestos a analizar son poco volátiles y/o termolábiles, la técnica separativa adecuada suele ser la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El cromatógrafo (GC) de gases empleado en el presente trabajo es de Agilent Modelo 7890A, equipado con una columna capilar DB-17Ms de sílice, 60 m de longitud (0.25 mm de diámetro interno y espesor de película de 0.25 μm). Este GC está acoplado a un espectrómetro de masas (MS) 5975C con analizador de cuádrupolo y detector de multiplicador de electrones. Las muestras se inyectan

(1 μ l) en el modo *splitless*. La temperatura del horno se mantiene en 353 K durante 15 min, luego aumenta hasta 563 K a 5 K/min, manteniéndose en 563 K durante 35 min, seguido por una rampa de velocidad de 1,5 K/min hasta 593 K y se mantiene a esta temperatura durante 5 min. Se utiliza helio como gas portador.



Fig. B.19. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS).

Todos los análisis se realizan en el modo de control de iones seleccionados (SIM) del MS, con el fin de mejorar la selectividad y la sensibilidad del método. El equipo está calibrado con una solución estándar diluida que contiene los 16 PAH estudiados. Por ello, los PAH en los cromatogramas son identificados por medio de los tiempos de retención de cada uno de ellos y por la biblioteca de espectro de masas NIST 2.0.

Con la solución estándar se realizan las curvas de calibración de las que se obtienen los factores de respuesta de acuerdo con el método 8270D de la EPA (U.S. EPA, 1998). Con los factores de respuesta se determina la masa de cada PAH, la cual se convierte en partes por millón (ppm) usando la ecuación de gases ideales y considerando el volumen total de gas de cada experimento. Se usa ppm y no masa para coincidir con las unidades usadas para los gases ligeros producto de la pirólisis.

B.3. Procedimientos experimentales.

El objetivo general de este TFG ha sido el estudio de la formación de PAH y de hollín en la pirólisis del 2-MF, usando un reactor de flujo, variando dos de las principales variables, temperatura de reacción (T) y concentración de 2-MF ([2-MF]), y manteniendo presión aproximadamente a valor atmosférico.

Para ello, en todos los experimentos se debe seguir una serie de pasos antes, durante y después de su realización. A continuación, se indican los pasos a seguir.

B.3.1. Antes del experimento.

1. Medir el perfil de temperaturas. Es importante hacerlo pues con ello se verifica el correcto funcionamiento de las resistencias del horno y se garantiza una zona isoterma en el reactor.
2. Comprobar que se dispone de todos los compuestos necesarios y que haya la cantidad necesaria para el experimento.
3. Calibrar el cromatógrafo de gases con los compuestos que se quieren analizar, usando una botella patrón.
4. Determinar el caudal volumétrico de 2-MF a utilizar en el experimento a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Q_{2-MF,gas}(mlN/min) = Q_T \left(\frac{mlN}{min} \right) \cdot \frac{[2-MF]_{exp}}{[2-MF]_{botella}} \quad [E-B.5]$$

Donde:

$Q_{2-MF,gas}$: Caudal de 2-MF gas en condiciones normales (mlN/min); Q_T : Caudal total de gases en condiciones normales (mlN/min); $[2-MF]_{exp}$: Concentración teórica inicial de 2-MF en el experimento (ppm); $[2-MF]_{botella}$: Concentración de 2-MF líquido en la botella que se considera del 100%, es decir, 10^6 ppm.

Por otro lado, para llegar al caudal total de gases se introduce nitrógeno. Así, el valor del caudal de nitrógeno que se necesita introducir para cerrar el balance viene dado por la diferencia entre el caudal total normal y el caudal de 2-MF gas normal introducido (E-B.6).

$$Q_{N_2}^{Total}(mlN/min) = Q_T(mlN/min) - Q_{2-MF,gas}(mlN/min) \quad [E-B.6]$$

En este caso, el caudal de nitrógeno introducido por la línea 5 permite arrastrar el 2-MF, ya en fase gas, por la línea calorifugada y conducirlo hasta el reactor. En los diferentes experimentos, este caudal se mantiene constante, el cual es de 300 mlN/min. Por ende, se debe cerrar el balance con el nitrógeno que se introduce directamente al reactor por la línea 3.

$$Q_{N_2}^{Reactor}(mlN/min) = Q_{N_2}^{Total}(mlN/min) - 300 (mlN/min) \quad [E-B.7]$$

El caudal normal se usa con el objetivo de utilizar siempre un mismo sistema de referencia. Sin embargo, la medida del caudal volumétrico se realiza en las condiciones del laboratorio. Por ende, se debe aplicar la ecuación E-B.8 para convertir el valor normal a las condiciones actuales del laboratorio.

$$Q_{gas} \left(\frac{ml}{min} \right) = Q_{gas} \left(\frac{mlN}{min} \right) \cdot \frac{T_{lab}(K)}{273.15} \cdot \frac{760}{P_{lab}(mm\ Hg)} \quad [E-B.8]$$

Por último, el caudal volumétrico de 2-MF líquido se calcula a partir del caudal volumétrico de 2-MF gas, usando las siguientes ecuaciones:

$$Q_{2-MF,gas} \left(\frac{mol}{min} \right) = Q_{2-MF,gas} \left(\frac{mlN}{min} \right) \cdot \frac{1}{22,4} \left(\frac{mol}{l\ N} \right) \cdot \frac{1}{1000} \left(\frac{l}{ml} \right) \quad [E-B.9]$$

$$Q_{2-MF,gas} \left(\frac{g}{min} \right) = Q_{2-MF,gas} \left(\frac{mol}{min} \right) \cdot PM \left(\frac{g}{mol} \right) \quad [E-B.10]$$

$$Q_{2-MF,liq} \left(\frac{ml}{min} \right) = Q_{2-MF,gas} \left(\frac{g}{min} \right) \cdot \frac{1}{\rho} \left(\frac{ml}{g} \right) \quad [E-B.11]$$

Donde la densidad de 2-MF es $\rho=0,927$ (g/ml).

5. Colocar el cuerpo del reactor y la sonda móvil en la posición adecuada para garantizar la zona isoterma deseada, así como comprobar que las entradas y salidas del reactor están selladas a sus respectivas conducciones sin ninguna pérdida o fuga. Para el sellado se utilizará grasa de grafito.
6. Asegurar que la holgura entre el horno y el reactor está cubierta por la lana de cuarzo con el objetivo de evitar pérdidas de calor.
7. Pesar el filtro del sistema de recogida de hollín y los vidrios de reloj usados para recoger el hollín que queda retenido en el interior del reactor durante el experimento y, así, poder cuantificarlo.
8. Preparar el tubo con resina para adsorber los PAH que se arrastran por los gases ligeros que salen del reactor.
9. Conectar la salida del reactor con el sistema de recogida de hollín, éste con el sistema de recogida de PAH y, a su vez, éste último al portafiltros que intercalamos antes del equipo de medida, el cromatógrafo de gases.
10. Simultáneamente, se debe realizar una limpieza inicial del cromatógrafo de gases para eliminar posibles trazas de gases de muestras de otro día. Para ello se utiliza aproximadamente 1000 mL/min de nitrógeno. Inicialmente, el cromatógrafo se encuentra en método de REPOSO. Para llevar a cabo tanto la limpieza inicial como las medidas durante el experimento se debe cargar el método de análisis definido.

B.3.2. Durante el experimento.

1. Abrir la campana de succión de la instalación para que los gases de reacción salgan hacia el exterior y no queden concentrados dentro del laboratorio.
2. Abrir el aire de refrigeración.
3. Cargar el método de análisis en el cromatógrafo de gases.
4. Medir los caudales de nitrógeno a la entrada del reactor y al final de la instalación para confirmar que no existen fugas.
5. Encender la línea calorifugada. *Set point* definido en 120 °C para evitar la condensación del 2-MF gas.
6. Aumentar la temperatura del horno a 200°C. Esperar 10 minutos mientras circula N₂ y, posteriormente, encender la bomba con el caudal de líquido de 2-MF.
7. Tomar las medidas en el cromatógrafo de gases para determinar la concentración inicial de 2-MF. Una vez obtenida, apagar la bomba y esperar 5 minutos.
8. Aumentar la temperatura del horno a las condiciones del experimento. Una vez alcanzado el *set point* ($\Delta T \leq 5$ °C), volver a encender la bomba. A partir de este momento, la duración del experimento es de 3 h.

B.3.3. Después del experimento.

1. Apagar la bomba HPLC (modo OFF). En este momento queda concluido el experimento.
2. Bajar la temperatura del horno al *set point* inicial, 25 °C.
3. Desconectar la línea calorifugada de la red eléctrica.
4. Cerrar la alimentación de los gases y dejar que las líneas se vacíen. Una vez vacías, cerrar las válvulas de los controladores de flujo.
5. Limpiar el cromatógrafo con nitrógeno.
6. Poner el cromatógrafo de gases en el método REPOSO.
7. Cerrar las campanas y el aire de refrigeración.
8. Apagar el sistema de control de temperatura del horno.
9. Realizar la recogida de hollín formado. Para ello, se desmonta el reactor y se recoge el hollín que no es arrastrado por los gases y que queda retenido en las paredes del mismo, usando unos cepillos. Este hollín es recogido en un vidrio de reloj ya pesado con anterioridad. Luego, se prosigue con el pesado del vidrio de reloj con hollín y del filtro del sistema de recogida de hollín (aquí se deposita el hollín que es arrastrado por los gases). Por último, se determina la cantidad de hollín formado:

$$\begin{aligned} A &= \text{Masa de hollín en el reactor} \\ &= \text{Vidrio de reloj con hollín} - \text{Vidrio de reloj sin hollín} \\ B &= \text{Masa de hollín en el sistema de recolección de hollín} \\ &= \text{Filtro con hollín} - \text{Filtro sin hollín} \end{aligned}$$

$$\text{Masa total de hollín} = A + B$$

10. Retirar la resina XAD-2 del sistema experimental y seguir el método para la recuperación y cuantificación de PAH descrito en el apartado B.2. de este anexo.
11. Dejar el sistema experimental en condiciones adecuadas para el próximo experimento.

