



Universidad
Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

CARBONATO DE DIMETILO COMO ADITIVO EN MOTORES DIÉSEL PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE MATERIA PARTICULADA. ESTUDIO DE SU TENDENCIA A FORMAR HOLLÍN

Autor

Juan Salinas Salvador

Directora

Katiuska Alexandrino De Freitas

Ponente

María Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Año 2015

“La ciencia siempre está aproximadamente igual. Sus resultados son crónicamente de una pequeñez sensacional. Le diré más: la ciencia llega rarísimas veces a un resultado claro. Pero eso no quiere decir que tengamos que hablar de la miseria científica. Yo creo que lo que cuenta de la ciencia, amigo Vinyals, no son los resultados; lo que cuenta es la actitud. Ciertamente: es difícil resistirse a mirar a los sabios a través de la caricatura. Son señores de edad, generalmente atrabiliarios que quieren escalar los Alpes con los útiles de matar pulgas en la mano. Pero tanto da. Los sabios se encaran sin pestañear con el misterio y con su forma más baja, lo sentimental, y eso es lo que les da la grandeza que tienen. Al hombre, le conviene destruir la zafiedad, lo mágico, lo sentimental. La historia nos demuestra que una de las fuentes de dolor más frecuentes para la humanidad es el misterio y la irrealidad. Hombres y mujeres se matan y se atormentan por cosas fantásticas que no valen ni una bocanada de aire. La magia más vulgar vivifica la tiranía, y el sentimentalismo eterniza nuestra ignorancia espesa y total. Por eso es por lo que me gusta la ciencia, aunque crea que no llegará nunca a ningún sitio, y los sabios, aunque sean unos peregrinos de la nada llenos de infelicidad. Para la ciencia no hay nada reservado; todo está abierto de par en par. Y eso es lo esencial”

Josep Pla. La vida amarga. 1957.

CARBONATO DE DIMETILO COMO ADITIVO EN MOTORES DIÉSEL PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE LA MATERIA PARTICULADA. ESTUDIO DE SU TENDENCIA A FORMAR HOLLÍN.

RESUMEN

Las emisiones provenientes de los motores diésel representan un problema de salud pública, así como de eficiencia en la combustión. Para mitigar estas emisiones la Unión Europea ha legislado sobre las emisiones producidas por vehículos mediante la norma Euro. Existen diversas maneras de reducir las emisiones de los motores, una de ellas es la adición de moléculas orgánicas oxigenadas al combustible.

En el presente Proyecto Fin de Carrera se pretende averiguar si el carbonato de dimetilo (DMC, $C_3H_6O_3$) es un aditivo válido para los motores diésel y, efectivamente, reduce las emisiones, concretamente, de material particulado. Esta molécula posee características interesantes, como su alto porcentaje de oxígeno y su bajo número de carbonos. De hecho, otros autores han probado su función como aditivo, mostrando resultados prometedores.

Para el estudio del DMC como aditivo, se lleva a cabo la pirólisis de DMC en un reactor de flujo a presión atmosférica a dos concentraciones de DMC iniciales diferentes (33333 ppm y 50000 ppm) y a varias temperaturas (800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150 y 1200 °C). El hollín formado durante la pirólisis y los principales gases ligeros se cuantifican. De esta forma, se determina la influencia de la temperatura y la concentración inicial de DMC en la formación de hollín y gases ligeros.

En la bibliografía consultada se ha observado que en la formación del hollín intervienen como sus precursores los hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAH, los cuales además pueden encontrarse adsorbidos sobre la superficie del hollín. Por ello, se recogen los PAH a la salida del reactor para los experimentos con 50000 ppm de DMC, se extraen, se concentran y se analizan. Los PAH estudiados son los 16 de prioridad estipulados por la EPA.

Adicionalmente, se realizan, como método de caracterización, experimentos de reactividad con NO y O₂ de muestras de hollín seleccionadas procedentes de la pirólisis de DMC. Los experimentos se llevan a cabo con una concentración de 500 ppm de O₂ y 2000 ppm de NO a una temperatura de 1000 °C. La reacción se realiza en un reactor de flujo a presión atmosférica y la concentración de CO, CO₂ y NO, éste último cuando aplicable, es cuantificada por analizadores en continuo. Aplicando a los resultados el método de núcleo decreciente con control de la reacción química se puede determinar el tiempo de conversión completa, parámetro relacionado con la reactividad del hollín.

Además, las muestras de hollín sometidas a experimentos de reactividad se caracterizan mediante diversas técnicas instrumentales: análisis elemental, método BET, SEM, TEM, espectroscopía Raman y XRD.

Los resultados de los experimentos de pirólisis indican que la conversión de DMC aumenta con la temperatura. En cuanto a los rendimientos, el rendimiento a hollín aumenta con la temperatura, pudiéndose establecer una temperatura crítica, a partir de la cual se forma hollín de manera masiva (1050 °C). En relación a la influencia de la concentración inicial de DMC, a mayor concentración inicial de DMC, mayor es el rendimiento a hollín. El rendimiento a gas desciende con el aumento de la temperatura, sin observarse influencia de la

concentración inicial de DMC sobre la conversión a gases. Por último, el rendimiento a PAH experimenta un máximo a 1100 °C, temperatura inmediatamente superior a la temperatura crítica de formación de hollín.

Los PAH que se encuentran en mayor concentración son los que tienen entre 2 y 4 anillos. Además, los resultados apoyan la idea del carácter cancerígeno del hollín visto que la mayor concentración de PAH fue encontrada en esta fase.

Los resultados de los experimentos de reactividad realizados con O₂ indican que para las muestras obtenidas a la misma concentración inicial de DMC (50000 ppm) y diferente temperatura (1150 °C y 1200 °C), la muestra más reactiva es la obtenida a menor temperatura. Por otro lado, para muestras obtenidas a una misma temperatura (1200 °C) y diferente concentración inicial de DMC (33333 y 50000 ppm) la muestra más reactiva es la obtenida a mayor concentración.

Los resultados de los experimentos de reactividad realizados con NO indican que para las muestras obtenidas a la misma concentración inicial de DMC (50000 ppm) y diferente temperatura (1150 °C y 1200 °C) la muestra más reactiva es la obtenida a menor temperatura. Por otro lado, para muestras obtenidas a una misma temperatura (1200 °C) y diferente concentración inicial de DMC (33333 y 50000 ppm), la muestra más reactiva es la obtenida a menor concentración. Los tiempos de conversión completa del carbono, τ , indican que el hollín es más reactivo con el O₂ que con el NO.

En general, los resultados de la caracterización de las muestras indican que para aquellas obtenidas a la misma concentración inicial de DMC (50000 ppm) y diferente temperatura (1150 °C y 1200 °C), la muestra más reactiva es la obtenida a menor temperatura, mientras que las muestras obtenidas a una misma temperatura (1200 °C) y diferente concentración inicial de DMC (33333 y 50000 ppm), la muestra más reactiva es la obtenida a menor concentración.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1	INTRODUCCIÓN	1
1.2	OBJETIVOS	1
2.	ANTECEDENTES	3
2.1	MARCO DEL PROYECTO	3
2.2	ADITIVOS OXIGENADOS PARA MOTORES DIÉSEL. EL CARBONATO DE DIMETILO (DMC)	4
2.3	HOLLÍN E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH)	7
2.3.1	HOLLÍN	7
2.3.2	PAH	8
2.4	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE REACTIVIDAD DEL HOLLÍN	10
2.4.1	INTERACCIÓN DEL HOLLÍN CON OXÍGENO (O ₂)	10
2.4.2	INTERACCIÓN DEL HOLLÍN CON MONÓXIDO DE INTRÓGENO (NO)	10
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	12
3.1	PIRÓLISIS DE DMC	12
3.1.1	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL PARA LA FORMACIÓN DE HOLLÍN	12
3.1.2	SISTEMA EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LOS PAH	14
3.2	REACTIVIDAD DEL HOLLÍN	15
4.	CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL DEL HOLLÍN	17
4.1	ANÁLISIS ELEMENTAL	17
4.2	ADSORCIÓN CON NITRÓGENO A 77 K (MÉTODO BET)	17
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y DE TRANSMISIÓN (TEM)	17
4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	18
4.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	18
5.	RESULTADOS DE PIRÓLISIS Y REACTIVIDAD. DISCUSIÓN	19
5.1	PIRÓLISIS DEL DMC	19
5.1.1	CONVERSIÓN DEL DMC	19
5.1.2	HOLLÍN	21
5.1.3	GASES LIGEROS	23
5.1.4	PAH	28
5.2	REACTIVIDAD DEL HOLLÍN	32
5.2.1	INTERACCIÓN DEL HOLLÍN CON OXÍGENO (O ₂)	34
5.2.2	INTERACCIÓN DEL HOLLÍN CON MONÓXIDO DE NITRÓGENO (NO)	36
6.	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL DEL HOLLÍN Y DISCUSIÓN	40
6.1	ANÁLISIS ELEMENTAL	40
6.2	ADSORCIÓN CON NITRÓGENO A 77 K (MÉTODO BET)	40
6.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y DE TRANSMISIÓN (TEM)	42
6.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	46
6.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	47
7.	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	49
7.1	CONCLUSIONES	49
7.2	TRABAJOS FUTUROS	50
8.	BIBLIOGRAFÍA	51

ANEXO A: FORMACIÓN DE HOLLÍN	56
A.1 FORMACIÓN DE PRECURSORES DE HOLLÍN	56
A.1.1 PRECURSORES PRODUCIDOS DURANTE LA PIRÓLISIS: CADENAS CORTAS Y RADICALES	56
A.1.2 FORMACIÓN DEL PRIMER ANILLO AROMÁTICO	56
A.1.3 FORMACIÓN DE PAH POR CRECIMIENTO DE LOS AROMÁTICOS	57
A.2 NUCLEACIÓN DEL HOLLÍN	57
A.3 CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS DE HOLLÍN	58
A.3.1 CRECIMIENTO SUPERFICIAL	58
A.3.2 COAGULACIÓN	58
A.4 AGLOMERACIÓN	58
ANEXO B: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	59
B.1 PIRÓLISIS DE DMC	59
B.1.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL PARA LA FORMACIÓN DE HOLLÍN	59
B.1.1.1 SECCIÓN DE ALIMENTACIÓN DE GASES	59
B.1.1.2 SECCIÓN DE REACCIÓN	62
B.1.1.3 SECCIÓN DE RECOGIDA DE HOLLÍN	64
B.1.1.4 SECCIÓN DE RECOGIDA DE PAH	65
B.1.1.5 SECCIÓN DE ACONDICIONAMIENTO	65
B.1.1.6 SECCIÓN DE ANÁLISIS DE GASES	66
B.1.2 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LOS PAH	67
B.1.2.1 SECCIÓN DE EXTRACCIÓN DE LOS PAH	67
B.1.2.1 SECCIÓN DE CONCENTRACIÓN DE LOS PAH	69
B.1.2.3 SECCIÓN DE ANÁLISIS DE LOS PAH	69
B.2 REACTIVIDAD DE HOLLÍN	70
B.2.1 SECCIÓN DE ALIMENTACIÓN DE GASES	70
B.2.2 SECCIÓN DE REACCIÓN	71
B.2.3 SECCIÓN DE ACONDICIONAMIENTO	73
B.2.4 SECCIÓN DE ANÁLISIS DE GASES	74
ANEXO C: RESULTADOS	75
C.1 PIRÓLISIS	75
C.1.1 HOLLÍN	75
C.1.2 GASES LIGEROS	75
ANEXO D: MODELO DE NÚCLEO DECRECIENTE (MND)	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Molécula de DMC.	5
Figura 2.2. Proceso de formación de hollín.	8
Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental de pirólisis de DMC.	13
Figura 3.2. Esquema del sistema para el estudio de los PAH.	14
Figura 3.3. Esquema de la instalación experimental de reactividad del hollín.	15
Figura 5.1.A. Concentración de DMC [ppm] y conversión de DMC [%] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.	19
Figura 5.1.B. Concentración de DMC [ppm] y conversión de DMC [%] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	20
Figura 5.2. Masa de hollín formada [g] en función de la temperatura [°C] para 33333 y 50000 ppm de DMC.	21
Figura 5.3. Rendimiento a hollín [%] en función de la temperatura [°C] para 33333 y 50000 de DMC.	22
Figura 5.4. Concentración de etano, etileno y acetileno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.	23
Figura 5.5. Concentración de hidrógeno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.	24
Figura 5.6. Concentración de benceno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.	24
Figura 5.7. Sumatorio de la concentración de moléculas de 3 y 4 carbonos [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.	25
Figura 5.8. Concentración de metano [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.	25
Figura 5.9. Concentración de CO y CO ₂ [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.	26
Figura 5.10. Mecanismo de descomposición del DMC según Glaude y cols. (2005)	27
Figura 5.11. Rendimiento a gases ligeros [%] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm y 50000 ppm de DMC.	27
Figura 5.12. Concentración total de los PAH en todas las fases [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	28
Figura 5.13. Concentración total de los PAH en cada fase [ppm] (barras) y valores de KE (líneas), en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	29
Figura 5.14. Concentración total de cada PAH en todas las fases [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	31
Figura 5.15. Rendimiento a PAH [%] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	31
Figura 5.16. Conversión del carbono en función del tiempo [s] para la interacción de las muestras H-7, H-13 y H-14 con 500 ppm de O ₂ (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).	34
Figura 5.17. $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 500 ppm de O ₂ (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).	34
Figura 5.18. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c)^{2/3}$ [mg ^{1/3} /s] en función del W _c [mg] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 500 ppm de O ₂ (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).	35
Figura 5.19. $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 (de izquierda a derecha) con 500 ppm de O ₂ (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2) en los que $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ permanece constante.	35
Figura 5.20. Conversión del carbono en función del tiempo [s] para la interacción de las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).	36
Figura 5.21. $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).	37

Figura 5.22. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c)^{2/3}$ [$\text{mg}^{1/3}/\text{s}$] en función del W_c [mg] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).	37
Figura 5.23. $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 (de izquierda a derecha) con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2) en los que $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ permanece constante.	37
Figura 5.24. Conversión del NO en función del tiempo [s] para la interacción de las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).	39
Figura 6.1. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra de hollín H-7 (33333 ppm de DMC y 1200 °C).	42
Figura 6.2. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra de hollín H-13 (50000 ppm de DMC y 1150 °C).	43
Figura 6.3. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra de hollín H-14 (50000 ppm de DMC y 1200 °C).	43
Figura 6.4. Imágenes obtenidas mediante TEM de las muestras de hollín.	43
Figura 6.5. Estructura propuesta por Pahalagedara y cols. (2012) para una partícula.	44
Figura 6.6. Imagen obtenida mediante TEM de la muestra H-13.	44
Figura 6.7. Espectros Raman de las muestras de hollín caracterizadas y sus respectivas deconvoluciones.	46
Figura 6.8. Difractograma XRD de las muestras de hollín caracterizadas.	48
Figura A.1. Reacción de Diels-Alder.	56
Figura A.2. Reacción entre acetileno y radicales $n\text{-C}_4\text{H}_3$ y $n\text{-C}_4\text{H}_5$.	56
Figura A.3. Reacción de combinación de radicales propargilo.	57
Figura A.4. Crecimiento de los PAH a través de la ruta HACA.	57
Figura B.1. Manorreductor con indicador para botella de gas.	59
Figura B.2. Controlador másico para gas.	60
Figura B.3. Software de control de caudal (IQTMA 2002)	61
Figura B.4. Burbujímetro digital.	61
Figura B.5. Bomba HPLC.	62
Figura B.6. Reactor de pirólisis con cabeza soldada y sonda.	63
Figura B.7. Esquema del reactor de formación de hollín. a) Cabeza b) Reactor c) Sonda móvil.	63
Figura B.8. Horno que alberga el reactor.	64
Figura B.9. Módulo de control del horno.	64
Figura B.10. Portafiltros y filtro de la sección de recogida de hollín.	64
Figura B.11. Ordenamiento de la resina XAD-2 en el tubo de la sección de recogida de PAH.	65
Figura B.12. Portafiltros con filtro en su interior de la sección de acondicionamiento.	65
Figura B.13. Cromatógrafo de la sección de análisis de gases de la instalación de formación de hollín.	66
Figura B.14. Software ChemStation para el cromatógrafo de gases.	67
Figura B.15. Esquema de una extracción Soxhlet.	68
Figura B.16. Rotavapor de la sección de concentración de los PAH.	69
Figura B.17. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de la sección de análisis de los PAH.	70

Figura B.18. Software de control de caudal (IQTMA 2002).	71
Figura B.19. Esquema del reactor de la sección de reacción.	72
Figura B.20. Horno Hobersal utilizado en los experimentos de reactividad.	73
Figura B.21. Sistema de control de temperatura del horno utilizado en los experimentos de reactividad.	73
Figura B.22. Analizador de CO/CO ₂ de la sección de análisis de gases.	74
Figura B.23. Software utilizado para el registro de datos de los analizadores.	74
Figura C.1. Concentración de etano, etileno y acetileno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	76
Figura C.2. Concentración de hidrógeno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	76
Figura C.3. Concentración de benceno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	77
Figura C.4. Sumatorio de la concentración de moléculas de 3 y 4 carbonos [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	77
Figura C.5. Concentración de metano [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	78
Figura C.6. Concentración de metano [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas del DMC y del gasóleo.	6
Tabla 2.2. Los 16 PAH de prioridad marcados por la EPA.	9
Tabla 3.1. Condiciones experimentales para la pirólisis de DMC.	13
Tabla 3.2. Condiciones experimentales para la reactividad del hollín.	16
Tabla 5.1. Valores de TEF para cada PAH de prioridad de Nisbet y LaGoy (1992).	29
Tabla 5.2. Comparativa de los rendimientos a hollín y a PAH de compuestos sometidos a pirólisis en otros trabajos con los obtenidos en el presente estudio sobre el DMC.	32
Tabla 5.3. Tiempo de reacción completa, τ , [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 al interactuar con 500 ppm de O ₂ (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).	36
Tabla 5.4. Tiempo de conversión completa, τ , [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 al interactuar con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).	38
Tabla 6.1. Resultados del análisis elemental de las muestras de hollín caracterizadas.	40
Tabla 6.2. Valores de los parámetros BET de las muestras de hollín caracterizadas.	41
Tabla 6.3. Tamaño de partícula de las muestras de hollín caracterizadas.	45
Tabla 6.4. Parámetros espectroscópicos Raman de las muestras de hollín caracterizadas.	47
Tabla 6.5. Relación I_G/I_D correspondientes a las muestras de hollín caracterizadas.	47
Tabla C.1. Masa de hollín formada [g] para cada experimento de pirólisis.	75

MEMORIA

1. Introducción y objetivos

1.1. Introducción

El medio ambiente es hoy en día una de las mayores preocupaciones en las sociedades de todo el mundo. El crecimiento de la actividad humana ha producido diversas variaciones climáticas en la tierra: calentamiento del planeta, deshielos de las masas glaciales en los polos, destrucción de la capa de ozono, desordenes meteorológicos, etc. Estos desajustes ambientales se han convertido en un peligro para la humanidad permanente.

Uno de los objetivos de los ingenieros químicos de este siglo es contribuir a solucionar los problemas que afronta la humanidad en el campo medioambiental. Desde mejoras en el reciclaje o la producción hasta la innovadora captura de CO₂ o, como nos ocupa en este proyecto, la reducción de las emisiones de los vehículos diésel.

Una de estas emisiones es el material particulado (MP), procedente de la combustión, tanto industrial como del transporte. Estas emisiones contribuyen de manera decisiva a la contaminación atmosférica que atenaza las zonas urbanas y representa un grave problema en las ciudades superpobladas.

Existen diferentes maneras de reducir las emisiones de MP, ya que a priori no existen soluciones generales, ni universales a este problema; la solución se debe encontrar para cada actividad que produce contaminación. En el ámbito del transporte, la normativa sobre emisiones se está endureciendo y para cumplirla una solución podría ser añadir compuestos oxigenados a los combustibles convencionales que disminuyan la formación de MP, como alternativa al cambio del diseño del motor.

Un compuesto oxigenado propuesto es el carbonato de dimetilo (DMC, C₃H₆O₃) que es, en teoría, un aditivo adecuado para los vehículos diésel para reducir las emisiones de MP debido a su alto contenido en oxígeno.

En definitiva, este trabajo se centra en el estudio del DMC como aditivo en motores diésel para reducir las emisiones de MP, a través del estudio de su tendencia a formar hollín y de la reactividad de este hollín con O₂ y NO.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es estudiar la tendencia a formar hollín del carbonato de dimetilo (DMC) bajo diferentes condiciones experimentales y caracterizar el hollín formado con vistas a determinar si podría ser minimizado una vez formado.

Para alcanzar el objetivo principal del presente proyecto se deben cumplir los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar la pirólisis de DMC a presión atmosférica y a diferentes concentraciones iniciales de DMC y temperatura de reacción.
2. Cuantificar el hollín formado en los diferentes experimentos de pirólisis de DMC.
3. Identificar cualitativa y cuantitativamente los gases ligeros producidos durante la pirólisis de DMC.
4. Recoger, extraer, concentrar y analizar los PAH formados en experimentos seleccionados de la pirólisis.

5. Determinar los rendimientos a hollín, a gases ligeros y a PAH en la pirólisis de DMC.
6. Caracterizar los hollines mediante el estudio de la reactividad con O₂ y NO de hollines formados en experimentos seleccionados de la pirólisis.
7. Caracterizar los hollines formados con diferentes técnicas instrumentales: análisis elemental, adsorción con N₂ a 77 K (método BET), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD).
8. Interpretar los datos experimentales y obtener las principales conclusiones.

2. Antecedentes

2.1. Marco del proyecto

El reto que representa abastecer a una sociedad moderna e industrial de energía de una manera barata, eficiente y respetuosa con el medio ambiente y la salud humana es apasionante y necesario. Es, sin duda, uno de los principales temas de investigación y debate de la actualidad.

En nuestro contexto europeo, las políticas adoptadas por las instituciones comunitarias sobre energía, combustibles y emisiones evolucionan hacia el incremento de la eficiencia, la independencia de los combustibles fósiles y la reducción de emisiones. Un ejemplo de estas políticas son la directiva 2009/28/EC, que intenta fomentar el uso de energías renovables, o la normativa Euro, que establece máximos para las emisiones de vehículos.

Las políticas restrictivas en cuanto a emisiones de vehículos, se demuestran necesarias al conocer datos como el sector del transporte ha de reducir las emisiones de dióxido de carbono un 68 % entre 2010 y 2050 para cumplir el objetivo de la UE sin embargo, la reducción experimentada entre 2009 y 2010 sólo fue del 0,4% [Agencia Europea de Medio Ambiente, 2012]. Además, el transporte es la única fuente de emisiones que presentó un incremento (19 %) en el periodo que va de 1990 a 2011 [Biddle y Moll, 2013].

La normativa Euro restringe las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado (MP) e hidrocarburos inquemados (HC) en los vehículos nuevos vendidos en los Estados Miembros de la Unión Europea. La primera versión de la normativa, Euro 1, fue introducida en 1993.

La normativa Euro se ha ido endureciendo y renovando. Con el objetivo de desarrollar y cumplir las normativas más actuales, Euro 5 y Euro 6, el Parlamento Europeo y el Consejo de la unión Europea adoptaron en 2007 un reglamento sobre la homologación de los vehículos ligeros de motor y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos.

Este reglamento es de aplicación progresiva, en concreto la norma más restrictiva de las dos (Euro 6) entró en vigor a partir del 1 de septiembre de 2014 en lo que se refiere a homologación, y el 1 de septiembre de 2015 en cuanto a matriculación y venta de nuevos vehículos.

Los vehículos con motores diésel se emplean mayoritariamente debido a su alta eficiencia térmica, mayor rigidez y sencillez estructural y menor consumo de combustible que los motores de encendido por chispa (motores de gasolina). Sin embargo, este tipo de motor emite grandes cantidades de NO_x y MP. Es por esta razón que son considerados una de las mayores fuentes de contaminación atmosférica, sobre todo en áreas urbanas.

La cada vez más restrictiva normativa sobre emisiones ha servido de acicate para la progresiva mejora de los motores diésel y de los combustibles. Por ello existen varias estrategias para lograr la reducción de emisiones: las aplicadas durante la combustión, denominadas endomotrices, y las aplicadas en la zona de escape de gases, denominadas ecomotrices.

Dentro de las endomotrices coexisten medidas como: mejorar la geometría específica de los conductos de admisión y escape, desarrollar la combustión a altas presiones, hacer más eficiente la geometría de la cámara de combustión o recircular los gases de escape al colector

de admisión, mediante el dispositivo llamado EGR (*Exhaust Gas Recirculation*, recirculación del gas de escape) al colector de admisión.

Dentro de las ecomotrices, una de las medidas más conocidas, es el uso del convertidor catalítico, consistente en una malla cerámica de canales longitudinales revestidos de materiales nobles como Platino, Rodio y Paladio, sita en el escape, antes del silenciador. Este sistema oxida el CO a CO₂, oxida completamente los inquemados (C_xH_{2x+2}) y transforma los NO_x en nitrógeno libre.

Otra estrategia ecomotriz para la reducción de emisiones es el uso de la tecnología de Reducción Catalítica Selectiva (SCR). Esta tecnología requiere el uso de urea (CO(NH₂)₂) para reducir los NO_x. La urea inyectada en el escape reacciona con el agua y gracias a la elevada temperatura de los gases se obtiene amoníaco y CO₂ (la reacción es endotérmica). Posteriormente el amoníaco formado reacciona con los NO_x transformándose en nitrógeno libre.

En relación a la mejora de los combustibles, una opción es utilizar compuestos oxigenados como aditivos o como combustibles al 100 %. Esta medida para la reducción de emisiones es la que nos ocupa en este proyecto. Para ello, se estudia la tendencia a formar hollín del carbonato de dimetilo (DMC), un compuesto oxigenado pensado para usar en motores diésel, como aditivo o como combustible, para reducir la formación de MP (mayoritariamente hollín) y NO_x, sin perjudicar las condiciones de combustión. Adicionalmente, se caracterizan muestras de hollín mediante experimentos de reactividad con gases típicos presentes en la cámara de combustión, como son el O₂ y el NO, y mediante técnicas instrumentales.

2.2. Aditivos oxigenados para motores diésel. El carbonato de dimetilo (DMC)

El uso de aditivos oxigenados en los combustibles comenzó en los años veinte cuando se descubrió su cualidad de elevar el octanaje de las gasolinas entonces disponibles. Fue en los años setenta cuando se volvió a hablar de aditivos oxigenados, caídos en desuso, al aumentar el precio del barril tras la crisis del petróleo (1973). También influyó en su reaparición la necesidad de elevar el octanaje de las gasolinas debido a la prohibición del tetraetilo de plomo. Desde el punto de vista económico, los compuestos oxigenados han tenido un papel importante en estabilizar los precios del mercado del petróleo [Schifter y López, 1998].

En la actualidad, los compuestos oxigenados son considerados como una buena opción para reducir las emisiones de MP provenientes de los vehículos a motor ya que, debido al oxígeno presente en su estructura, se forman productos oxigenados durante la combustión, tales como, acetaldehído (C₂H₄O), formaldehído (CH₂O), CO, CO₂, etc., retirando carbono del medio de reacción que antes estaría disponible para formar precursores de formación de hollín.

Los compuestos oxigenados se pueden usar como aditivos, o como combustibles al 100 %, y se pueden clasificar según su estructura química: ésteres, éteres, glicoles, acetatos, carbonatos y alcoholes.

Estudios como el de Rounce y cols. (2010), han demostrado que el incremento de la cantidad de oxígeno en el combustible diésel puede reducir de manera efectiva las emisiones de hollín, al mejorar la combustión. También defienden que el efecto sobre las emisiones debido a la estructura y el tamaño de la molécula utilizada como aditivo es pequeño y que el verdadero factor crítico es la cantidad de oxígeno en la molécula.

Sin embargo, otros trabajos, como el de Pepiot-Desjardins y cols. (2008), concluyen que la estructura del combustible sí que influye en el proceso de formación de hollín. Su estudio sobre la tendencia a formar hollín según los grupos funcionales de los aditivos, reveló que existen dos efectos que intervienen en la tendencia de formar precursores de hollín: los radicales oxigenados contenidos en la molécula y el efecto de dilución, que sustituye los compuestos contribuyentes a formar hollín en el combustible base por hidrocarburos más limpios. En este trabajo se afirma que los grupos funcionales éter y alcohol son más eficaces en la reducción de emisiones que los ésteres para la misma cantidad de oxígeno en la mezcla de combustible. Otra conclusión es la altísima eficiencia de cetona y de los grupos aldehído, aunque estos tipos de moléculas rara vez se han utilizado en pruebas reales del motor.

Este trabajo fue continuado por McEnally y Pfefferle (2011), quienes concluyeron que para que un aditivo reduzca la formación de hollín, éste tiene que tener un número reducido de átomos de carbono, disponer de átomos de oxígeno intercalados en la cadena de carbono y no tener ramificaciones.

El compuesto que nos ocupa en este proyecto es el carbonato de dimetilo (DMC), que es un compuesto orgánico de fórmula molecular $C_3H_6O_3$, cuya estructura molecular se muestra en la Figura 2.1. A temperatura ambiente es un líquido incoloro e inflamable y químicamente se considera un éster carbonato.

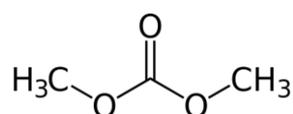


Figura 2.1. Molécula de DMC.

Uno de los aspectos que hacen del DMC una opción interesante para ser usado como aditivo es que su producción se puede llevar a cabo de una manera que respete el medio ambiente. Una de las rutas de producción es la que implica el uso de metanol bioderivado y CO_2 , procedente de la captura de emisiones industriales, como reactivos. En este caso, el metanol se obtiene en una biorrefinería a partir de biomasa siguiendo un proceso termoquímico de gasificación. La ventaja del uso de la biomasa es que su ciclo de carbono es 0, por lo que no existen emisiones netas tras su uso.

El DMC no es tóxico y es miscible al cien por cien con el combustible diésel. Sin embargo, como se observa en la Tabla 2.1, el DMC tiene menor número de cetano que el gasóleo (35-36 y 40-55, respectivamente) así como también es menor su capacidad calorífica (13,5 MJ/kg frente a los 42,5 del gasóleo). Definitivamente, es su alto porcentaje de oxígeno (53,3 % en peso) lo que lo hace un aditivo interesante. Además, no tiene enlaces carbono-carbono que aumenten las probabilidades de formación de hollín ya que, estos enlaces forman los precursores de hollín, como son el etileno, acetileno, etc. En cambio, sí que tiene enlaces C-O que favorecen la formación de CO y CO_2 . En definitiva, se considera al DMC como un aditivo para motores diésel interesante debido a su solubilidad con el diésel, su fácil manejo y su alto contenido de oxígeno [Zhang y cols. 2005]. A todo esto se añade que al tratarse de un compuesto líquido no es necesario modificar el diseño de los motores.

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas del DMC y del gasóleo.

ABREVIATURA	DMC	GASÓLEO
Fórmula	$C_3H_6O_3$	$C_{10.8}H_{18.7}$ [Singh y cols. 2013]
Fórmula semidesarrollada	$CO(OCH_3)_2$	
Peso molecular [g/mol]	90 [Singh y cols. 2013]	190-220 [Cheung y cols. 2005]
Contenido en oxígeno [% peso]	53,3 [Singh y cols. 2013]	0
Contenido en carbono [% peso]	40 [Singh y cols. 2013]	86 [Singh y cols. 2013]
Densidad del líquido [g/cm ³ , 20 °C]	1,0694 [Singh y cols. 2013]	0,86 [Singh y cols. 2013]
Viscosidad [mm ² /s]	0,625 [Cheung y cols. 2005]	4,4 [Cheung y cols. 2005]
Tensión superficial [N/m]	0,0319 [Cheung y cols. 2005]	0,031 [Cheung y cols. 2005]
Punto de ebullición [°C]	90 [Singh y cols. 2013]	154 [Singh y cols. 2013]
Temperatura de autoignición [°C]	220 [Cheung y cols. 2005]	250 [Cheung y cols. 2005]
Capacidad calorífica [MJ/kg]	13,5 [Singh y cols. 2013]	42,5 [Cheung y cols. 2005]
Número de cetano	35-36 [Singh y cols. 2013]	40-55 [Cheung y cols. 2005]

Uno de los primeros registros que hay sobre el uso de DMC como aditivo en gasóleo es el de la patente de Standard Oil Development Co. en 1943 [Gaylor, 1943], donde se declara que añadiendo un 3% en peso de DMC y carbonato de butilo ($C_5H_{10}O_3$) en combustibles diésel, se permite la mejora tanto de la inyección como de la vaporización al reducirse su tensión superficial.

Otra patente más reciente es la de Union Oil Co. en la que se explica cómo se pueden reducir emisiones de hollín de combustibles diésel con DMC [Kane e Iwamoto, 1990]. De hecho, se observó una disminución del 10-30 % en emisiones de partículas de hollín para gasóleos con alrededor del 5 % en peso en contenido de DMC. A pesar de plantearse como un posible aditivo del diésel, el proceso de oxidación del mismo no ha sido objeto de muchos estudios, y el conocimiento de los mecanismos involucrados en el mismo resulta de gran interés.

Singh y cols. (2013) concluyeron en su estudio sobre las emisiones de un motor de combustión interna alimentado con una mezcla de diésel y DMC que, el uso de DMC reduce significativamente las emisiones de CO al mejorar la oxidación en la llama durante la expansión del pistón, también reduce el dosado en zonas localmente ricas en combustible (que es donde se forma principalmente el CO), especialmente bajo condiciones de carga alta cuando la temperatura dentro del cilindro es mucho mayor que la que se da a cargas bajas. También se reducen las emisiones de HC gracias a una mayor oxidación de la mezcla, esto ocurre especialmente a bajas cargas cuando la temperatura en el interior del cilindro es baja, y también gracias al menor punto de ebullición e ignición del DMC comparados con los del gasóleo.

Contrariamente a estos resultados, Cheung y cols. (2005) muestran que el efecto del DMC añadido al gasóleo produce un incremento de emisiones de CO y de HC, y una ligera reducción de las emisiones de NO_x . Sin embargo concluyen que, los efectos adversos del porcentaje de DMC en la mezcla en las emisiones de gases son insignificantes en comparación con las ventajas que supone la reducción de MP. Con todo, los autores no encuentran una correlación entre esta reducción y el porcentaje de DMC añadido.

Por otro lado, en el estudio de Zhang y cols. (2005) se afirma que la adición de DMC al combustible diésel tiene como consecuencia una significativa reducción de las emisiones de NO_x , de hecho éstas se reducen cuanto más aumenta la concentración de DMC. También incide en la significativa reducción de MP al añadir DMC.

Como conclusión, se observa que el uso de DMC como aditivo en combustibles diésel puede reducir significativamente las emisiones de MP, y puede reducir también el resto de contaminantes regulados (CO, HC y NO_x), aunque esto depende mucho de las condiciones de operación del motor. Sin embargo, si el porcentaje de este aditivo es muy alto, el funcionamiento del motor se resiente debido a que tiene una menor capacidad calorífica que el gasóleo. Otro aspecto negativo de los aditivos oxigenados, incluyendo el DMC, es su precio y su escasa disponibilidad a día de hoy [Singh y cols. 2013].

2.3. Hollín e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)

2.3.1. Hollín

El hollín se define como partículas sólidas de tamaño muy pequeño, desde unos 100 nm hasta 5 µm, resultantes de la combustión incompleta de un combustible. En su mayoría están compuestas de carbono e hidrógeno. El hollín es un producto no deseado que se forma en zonas de la cámara de combustión donde la relación molar carbono/oxígeno (C/O) es alta y existen elevadas temperaturas. En estas áreas se puede llegar a reproducir un entorno próximo a las condiciones de pirólisis debido al hecho de que algunas partículas de combustible pueden no encontrar suficiente oxígeno para reaccionar.

En concreto, en un motor cuando se trabaja a cargas medias y bajas se inyecta muy poco combustible en comparación con el aire introducido en los cilindros, de modo que, en todo el volumen de la cámara hay una gran cantidad de oxígeno para completar la combustión. Sin embargo, cuando se hace trabajar al motor a plena carga (por ejemplo, en una aceleración), puede ocurrir que una parte de la gran cantidad de combustible inyectada no encuentre en sus inmediaciones un volumen suficiente de oxígeno como para terminar la oxidación, formándose el hollín.

El hollín cumple un papel positivo en el funcionamiento del motor debido a que su presencia mejora la transferencia de calor por radiación. Dado que las partículas de hollín son muy pequeñas, éstas se encuentran generalmente a la misma temperatura que el gas ambiente. Así, emiten radiación térmica, lo que mejora la transferencia de calor. Los estudios consultados han demostrado que la radiación procedente del hollín es a menudo considerablemente más fuerte que la radiación procedente de los gases de combustión. [Dombrovsky, 2010]

Sin embargo, este material particulado es un producto indeseable de la combustión ya que afecta al clima en la medida que intercepta y absorbe la luz del sol. También oscurece la nieve y el hielo cuando se deposita, provocando su deshielo, e influye en la formación de nubes [Redacción ambientum.com]. Además, está asociado con problemas de la salud humana debido a que en su superficie se pueden encontrar adsorbidos diferentes hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés), sustancias que han sido catalogadas como mutagénicas o cancerígenas [Bostrom y cols. 2002], especialmente 16 de ellos, clasificados por la agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos (EPA) como contaminantes prioritarios [Yan y cols. 2004].

Como primer paso para reducir estas emisiones, es necesario comprender el proceso de formación de hollín. Debido a su complejidad, este proceso todavía no está completamente definido. Sin embargo, el mecanismo más aceptado es el siguiente (estas etapas se encuentran más profusamente explicadas en el Anexo A):

1. Formación de precursores de hollín
 - a. Formación de precursores tras pirólisis: cadenas cortas y radicales

- b. Formación del primer anillo aromático
 - c. Formación de PAH por crecimiento de los aromáticos
2. Nucleación del hollín
3. Crecimiento de las partículas de hollín
 - a. Crecimiento superficial
 - b. Coagulación
4. Aglomeración

Conviene añadir que de forma paralela y en competencia con la formación de hollín, ocurre la oxidación del hollín. El proceso de formación de hollín se resume en la Figura 2.2.

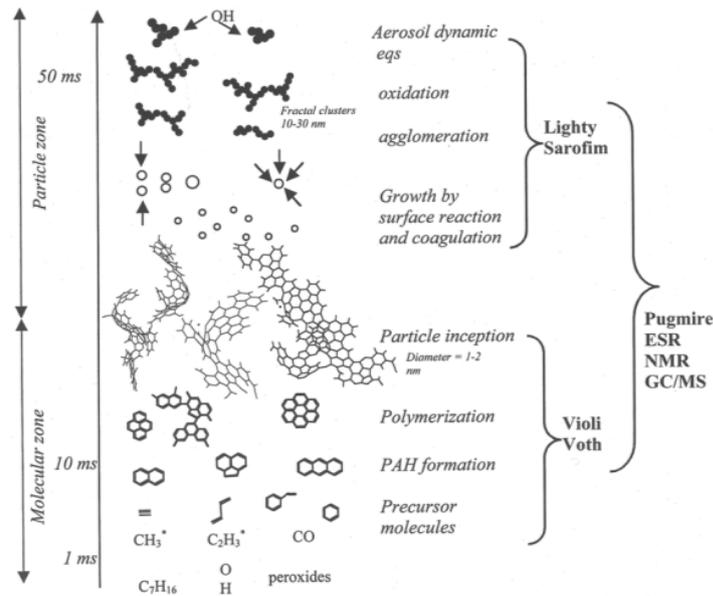


Figura 2.2. Proceso de formación de hollín.

2.3.2. PAH

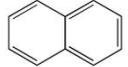
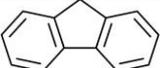
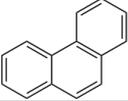
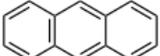
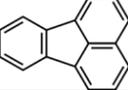
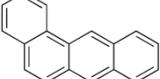
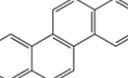
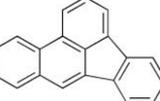
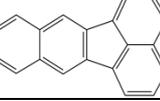
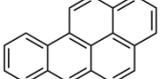
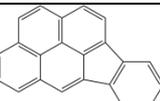
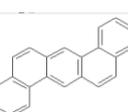
Los PAH constituyen una amplia clase de sustancias que se componen de dos o más anillos aromáticos fusionados y se consideran compuestos altamente carcinógenos y mutagénicos.

Como se indica en la etapa 1.c. del mecanismo de formación de hollín, los PAH juegan un papel importante como precursores en la formación de hollín, pudiendo también aparecer adsorbidos en la superficie del hollín, adsorbidos en las paredes del reactor, o estar presentes en la fase gas dependiendo de sus masas moleculares, presiones de vapor, de la temperatura ambiente, de la presión, de la concentración de PAH y de las características del hollín [Sánchez y cols. 2012b].

El mecanismo más aceptado para la formación y crecimiento de los PAH es la ruta HACA (*Hydrogen abstraction-C₂H₂ addition*) [Frenklach y cols. 1985]. Esta ruta implica una secuencia repetitiva de la abstracción de un átomo de hidrógeno del hidrocarburo por un átomo de hidrogeno gaseoso, y posterior adición de acetileno.

El presente estudio se focaliza en los 16 PAH que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) denomina de prioridad (Tabla 2.2). Esta agencia dependiente del gobierno de Estados Unidos, determinó la prioridad de estos 16 PAH debido a su toxicidad potencial en humanos y debido a la frecuencia de aparición en vertederos de residuos peligrosos.

Tabla 2.2. Los 16 PAH de prioridad marcados por la EPA.

Nombre PAH	Abreviatura PAH	Masa molecular [g/mol]	Estructura
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	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	I(123-cd)P	276	
Dibenzo(a,h)antraceno	DB(ah)A	278	
Benzo(g,h,i)perileno	B(ghi)P	276	

2.4 Caracterización mediante reactividad del hollín

Una manera de caracterizar el hollín formado durante la pirólisis de DMC es mediante estudios de la interacción de este hollín con diferentes compuestos gaseosos presentes en la cámara de combustión del motor diésel. Este estudio es interesante debido a la posibilidad de reducir a la vez las emisiones, tanto de gases como de material particulado. Por ello, en este trabajo, se ha llevado cabo el estudio de las interacciones hollín-O₂ y hollín-NO.

2.4.1 Interacción del hollín con oxígeno (O₂)

La oxidación del hollín es una de las posibilidades para conseguir la reducción de las emisiones de material particulado. Walker y cols. (1991) propusieron las siguientes interacciones entre carbono y oxígeno:



La interacción entre el sólido carbonoso y el oxígeno engloba el proceso de adsorción de oxígeno, la formación de complejos en la superficie del sólido y la formación de los productos (CO y CO₂), por desorción de los complejos superficiales C(O) y C(2O).

La proporción de CO y CO₂ depende del tipo de sólido carbonoso [Arnal, 2014], de la temperatura de oxidación [Gilot y cols. 1993 y Arnal, 2014] y de la concentración de O₂ [Arnal, 2014].

2.4.2 Interacción del hollín con monóxido de nitrógeno (NO)

Intentando buscar una solución para reducir las emisiones de hollín y las de NO_x se llega a la conclusión de que a través de la interacción entre estos dos productos no deseados de la combustión se pueden solucionar ambos problemas. Es decir, el hollín puede interaccionar in situ con NO y llevar a una reducción conjunta de ambos contaminantes. El carbono presente en el hollín se oxidaría y el NO se reduciría a nitrógeno libre.

Un modelo aceptado por varios autores es el siguiente [Smith y cols. 1959, Teng y cols. 1992, Li y cols. 1998]:



La Reacción R.2.6 además esta catalizada por la superficie del sólido carbonoso.

La interacción hollín-NO, se considera una quimisorción que implica: adsorción del NO, reacciones de superficie que forman complejos superficiales: C(O), C(NO) y C(N), formación de productos: N₂, CO y CO₂ y desorción de los mismos.

Los principales factores que influyen en la interacción de hollín con NO son las características del material carbonoso [Arnal, 2014], la temperatura de reacción [Arnal, 2014] y la concentración de NO [Arnal, 2014].

De entre los factores que influyen las interacciones hollín-O₂ y hollín-NO, se va a estudiar en este proyecto las características del material carbonoso (hollín), obtenido de la pirólisis de diferentes concentraciones iniciales de DMC y temperaturas de reacción.

3. Metodología experimental

La experimentación correspondiente a este proyecto se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones en Combustión (ReC) del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del I3A (Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón). Este laboratorio está situado en el Edificio de Institutos de Investigación del Campus Río Ebro, de la Universidad de Zaragoza.



En este capítulo se describen brevemente las instalaciones, condiciones y procedimientos experimentales utilizados durante este proyecto para estudiar la pirólisis de DMC (formación de hollín, gases ligeros y PAH) y la reactividad con O₂ y NO de una serie de hollines seleccionados, formados previamente durante la pirólisis.

Las instalaciones y la metodología experimental ya han sido utilizadas en trabajos anteriores del grupo de investigación obteniéndose resultados satisfactorios, por ejemplo, Esarte y cols. (2009) y Sánchez y cols (2013b) para la metodología de la pirólisis, Sánchez y cols. (2013b) para la metodología de análisis de los PAH y Esarte y cols. (2012) para la metodología de la reactividad.

3.1 Pirólisis de DMC

3.1.1. Instalación experimental para la formación de hollín

La instalación experimental en la que se lleva a cabo la pirólisis de DMC se muestra en la Figura 3.1. Esta instalación consta de seis secciones principales: sección de alimentación de gases, sección de reacción, sección de recogida de hollín, sección de recogida de PAH, sección de acondicionamiento y sección de análisis de gases.

- Sección de alimentación de gases: formada por las botellas de N₂ almacenado a alta presión (1), los tubos que conducen el gas, los controladores de flujo másico (2), un burbujímetro para comprobar los caudales iniciales de N₂ y una bomba HPLC isocrática (3) para alimentar el DMC en fase gas al reactor a través de una línea calefactada cuya temperatura está controlada (150 °C).
- Sección de reacción: comprende un reactor de flujo a presión atmosférica (4) fabricado en cuarzo que aloja la reacción y una sonda móvil (5) que define la zona de reacción. Además, consta de un horno controlado eléctricamente (6) para lograr unas condiciones isotermas y estacionarias durante la pirólisis, y un transductor de presión para controlar la presión dentro del reactor (7).
- Sección de recogida de hollín: consiste en un filtro de microfibras de vidrio introducido en un portafiltros de cuarzo (8) situado a la salida del reactor.
- Sección de recogida de PAH: consiste en un tubo de vidrio de 30 cm de largo y 0,4 cm de radio interno que aloja una resina polimérica Amberlita® XAD-2 (9) colocado a continuación de la sección de recogida de hollín. Este tubo cuenta con dos tramos: el primer tramo se denomina resina de *adsorción* y el segundo tramo resina *testigo*.
- Sección de acondicionamiento: comprende un portafiltro de acero inoxidable que aloja un filtro de microfibras de vidrio borosilicato (10) que impide el paso de partículas sólidas a la sección de análisis de gases.
- Sección de análisis de gases: consta de un cromatógrafo de gases (11) que detecta cuantitativamente los gases ligeros de salida del reactor. Este cromatógrafo dispone de dos tipos de detectores: TCD y FID.

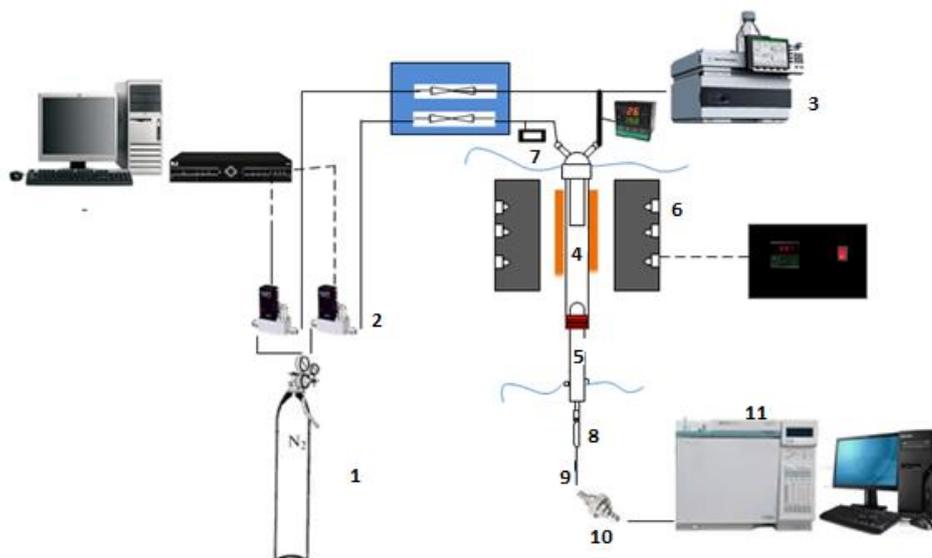


Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental de pirólisis de DMC.

Durante los experimentos, un flujo de DMC diluido en N₂ es alimentado al sistema de reacción a diferentes concentraciones iniciales (33333 y 50000 ppm). El flujo total que atraviesa el reactor es 1000 mL/min (NTP). La temperatura de reacción varía en el intervalo 800-1200 °C. La Tabla 3.1 resume las condiciones experimentales empleadas en los experimentos de pirólisis. Los valores de concentración fueron elegidos para poder comparar los resultados con otros trabajos del grupo. Al existir experimentos anteriores en el grupo de investigación de pirólisis de otros compuestos con 100000 ppm de carbono, se elige la concentración de 33333 ppm de DMC, que es equivalente a aproximadamente 100000 ppm de carbono. La concentración de 50000 ppm se elige porque a 33333 ppm casi no se recoge hollín.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales para la pirólisis de DMC.

Experimento	Concentración de DMC a la entrada [ppm]	Temperatura del reactor [°C]	Experimento	Concentración de DMC a la entrada [ppm]	Temperatura del reactor [°C]
H-1	33333	800	H-8	50000	800
H-2		900	H-9		900
H-3		1000	H-10		1000
H-4		1050	H-11		1050
H-5		1100	H-12		1100
H-6		1150	H-13		1150
H-7		1200	H-14		1200

Los experimentos se desarrollan durante 3 horas, tiempo adaptado para obtener una cantidad suficiente de hollín (> 1 g), para ser usada posteriormente en los experimentos de reactividad y en la caracterización instrumental, sin exceder durante el experimento de pirólisis un valor máximo de presión (1,300 bar), para no afectar el desarrollo de los experimentos.

3.1.2. Sistema experimental para el estudio de los PAH

Con el objeto de conocer la concentración de los 16 PAH prioritarios formados en la pirólisis de DMC, se realiza la recogida, extracción, concentración y análisis de los mencionados PAH en algunos experimentos seleccionados de la pirólisis (H-8 - H-14). En la Figura 3.2 se muestra un esquema del sistema experimental destinado al estudio de los PAH. El sistema consiste en tres secciones dedicadas a actividades diferenciadas: sección de extracción de los PAH, sección de concentración de los PAH y sección de análisis de los PAH.

- Sección de extracción de los PAH: se emplea la técnica Soxhlet para la extracción de los PAH de las muestras sólidas (hollín, resina de adsorción y resina testigo). Esta sección comprende una manta calorífica para matraces redondos, matraces redondos, diclorometano al 99,9 %, dedales de extracción, condensadores Friedrich, cartuchos de celulosa, refrigerante a 4 °C (agua y anticongelante) y una bomba para su impulsión a través del sistema.
- Sección de concentración de los PAH: formado por un rotavapor, una pipeta de Pasteur a la que se le introduce N₂ para realizar una microconcentración y diferentes muestras patrón.
- Sección de análisis de los PAH: formado por un cromatógrafo de gases (CG) acoplado a un espectrómetro de masas (MS).

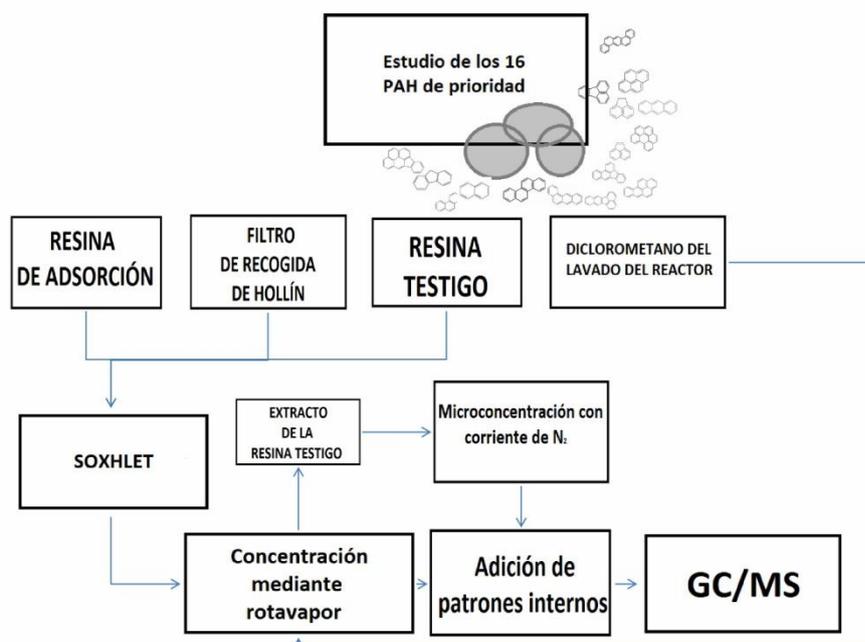


Figura 3.2. Esquema del sistema para el estudio de los PAH.

El filtro de recogida de hollín, la resina de adsorción y la resina testigo son introducidos en cartuchos de celulosa, añadiéndoles patrones internos (ver Anexo B para el modo de empaquetamiento). Los cartuchos se introducen en los dedales de extracción y se calienta el solvente, diclorometano, en los matraces. La extracción Soxhlet dura 24 horas con 4 ciclos por hora. Después de la extracción Soxhlet todas las muestras se someten a concentración mediante rotavapor. Adicionalmente, la muestra de la resina testigo se microconcentra con una corriente de N₂. Posteriormente, a todas las muestras se les adiciona patrones internos (los mismos adicionados en los cartuchos de celulosa).

Por otro lado, se lava con diclorometano el reactor y la sonda móvil. Esta muestra se concentra también mediante rotavapor, y se les adiciona patrones internos. Todas las muestras se analizan posteriormente en el cromatógrafo de gases acoplado a espectrofotómetro de masas (GC/MS).

3.2. Reactividad del hollín

Con el objeto de estudiar la reactividad con O_2 y NO del hollín formado en la pirólisis de DMC a diferentes condiciones experimentales, se seleccionaron tres muestras: H-7, H-13 y H-14 (Tabla 3.1), para ser sometidas a experimentación y así poder caracterizar las muestras. La instalación experimental destinada al estudio de la reactividad se muestra en la Figura 3.3 y consta de las siguientes secciones: sección de alimentación de gases, sección de reacción, sección de acondicionamiento y sección de análisis de gases.

- Sección de alimentación de gases: formado por las botellas de N_2 , NO y O_2 almacenados a alta presión (1), los tubos que conducen el gas, los controladores de flujo máscicos (2) y un burbujímetro para comprobar los caudales iniciales de los gases.
- Sección de reacción: comprende un reactor de flujo a presión atmosférica fabricado en cuarzo que aloja la reacción (3). Además, consta de un horno controlado eléctricamente para lograr unas condiciones isoterma y estacionarias durante la reacción (4), y un transductor de presión para controlar la presión dentro del reactor.
- Sección de acondicionamiento: comprende un portafltro de acero inoxidable que aloja un filtro de microfibra de vidrio borosilicato (5) que impide el paso de partículas sólidas a la sección de análisis de gases.
- Sección de análisis de gases: consta de un analizador en continuo de CO/CO_2 (6) y otro de NO (7), ambos de la marca Advance Optima ABB, que miden continuamente la concentración de estos gases a la salida del reactor.

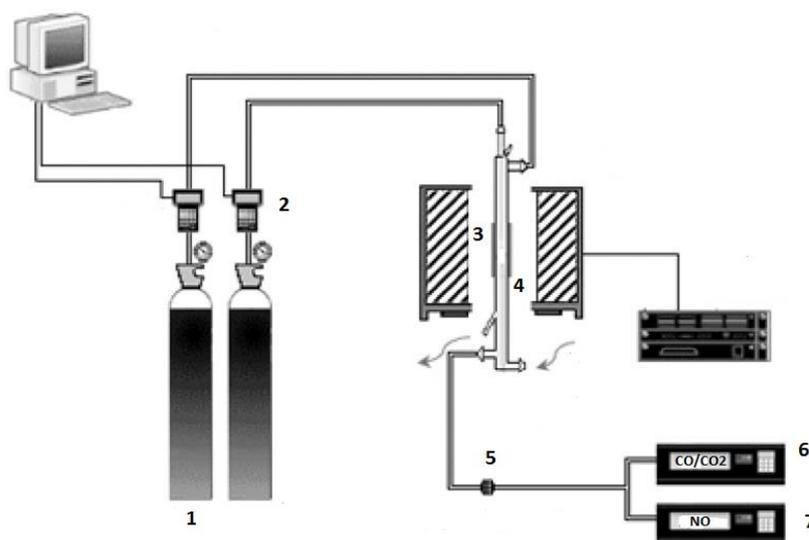


Figura 3.3. Esquema de la instalación experimental de reactividad del hollín.

Antes de iniciar los experimentos de reactividad, se acondicionan las muestras de hollín seleccionadas a través de un tratamiento térmico, para eliminar los posibles compuestos orgánicos denominados fracción orgánica soluble, como los PAH y otros hidrocarburos inquemados adsorbidos en su superficie. Este tratamiento se lleva a cabo debido a que la presencia de los compuestos anteriormente citados puede alterar los resultados tanto de los experimentos de reactividad como de la caracterización instrumental. El acondicionamiento

consiste en calentar las muestras en una atmósfera inerte de N₂ durante una hora a la temperatura a la que se formó el hollín.

Durante los experimentos de reactividad del hollín con O₂ y NO, un flujo de O₂ diluido en nitrógeno, en el primer caso, y un flujo de NO diluido en nitrógeno, en el segundo caso, es introducido al reactor, con un flujo total de 1000 mL N/min. La temperatura de reacción es 1000 °C. Las condiciones experimentales de la reactividad se pueden observar en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales para la reactividad del hollín.

EXPERIMENTO	GAS DE INTERACCIÓN	CONCENTRACIÓN A LA ENTRADA [ppm]	MUESTRA	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA
R-1	O ₂	500	H-7	33333 ppm de DMC y 1200 °C
R-2			H-13	50000 ppm de DMC y 1150 °C
R-3			H-14	50000 ppm de DMC y 1200 °C
R-4	NO	2000	H-7	33333 ppm de DMC y 1200 °C
R-5			H-13	50000 ppm de DMC y 1150 °C
R-6			H-14	50000 ppm de DMC y 1200 °C

4. Caracterización instrumental del hollín

En el presente estudio se caracterizan las mismas muestras de hollín a las que se les realizaron los experimentos de reactividad (H-7, H-13 y H-14 (Tabla 3.1)) mediante distintas técnicas instrumentales.

A continuación, se presentan las distintas técnicas aplicadas para la caracterización, las cuales han sido realizadas por los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante y en la Universidad de Zaragoza.

4.1. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica de caracterización que permite determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de las muestras. Esta técnica se suele utilizar con los materiales carbonosos para determinar la relación C/H, parámetro importante para definir el número de sitios activos disponibles para la interacción con gases reactantes del material carbonoso [Arnal, 2011].

El análisis elemental ha sido llevado a cabo en la Universidad de Zaragoza, en el laboratorio de instrumentación del GPT con el equipo TruSpec Micro H/C/N de LECO.

4.2 Adsorción con nitrógeno a 77 K (método BET)

La adsorción de un gas es uno de los diversos métodos disponibles para la caracterización de materiales porosos según tamaño de poros y superficie. El procedimiento estándar más ampliamente aceptado y usado para la determinación de la superficie específica es el método de adsorción de gas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con N_2 a $-196^\circ C$ (77 K). El método BET realiza la derivada de la ecuación de la isoterma para la adsorción multimolecular (múltiples capas) por un método que es la generalización del tratamiento de Langmuir para una única capa unimolecular adsorbida.

El análisis elemental se ha llevado a cabo en la Universidad de Zaragoza, en el laboratorio del CREG.

4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica permite obtener información acerca de la estructura de las muestras a nivel micro y nano. Para muestras carbonosas, gracias a estas técnicas de caracterización se pueden observar la forma, el tamaño, la distribución de partículas y la orientación de las capas de grafeno.

En este estudio se han considerado dos tipos de microscopía (SEM, de sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*, y TEM, de sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*). En ambos un haz de electrones ilumina la muestra para luego obtener imágenes. Desde un punto de vista general, el SEM proporciona imágenes de morfología externa, mientras que el TEM se adentra en la estructura interna de los sólidos y analiza los detalles microestructurales.

Ambas técnicas han sido llevadas a cabo por los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante. Para el SEM se ha usado el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-840, mientras que para el TEM se ha empleado el microscopio electrónico de transmisión TEM-200, marca JEOL modelo JEM-2010.

4.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman proporciona información acerca de las vibraciones moleculares que pueden ser utilizadas para la identificación de la muestra y su cuantificación. La técnica consiste en proyectar la luz de una fuente de luz monocromática (láser) sobre una muestra y detectar la luz dispersada.

La espectroscopía Raman ha sido realizada por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante con el láser He:Ne (633 nm).

4.5 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica cristalográfica para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Más concretamente, en el caso de materiales carbonosos, la técnica de XRD es una técnica de caracterización muy importante, ya que permite no sólo poder llegar a diferenciar las estructuras cristalinas del carbono entre sí, sino también determinar el grado en que una determinada forma del carbono se aproxima a la estructura gráfica.

La difracción de rayos X ha sido realizada por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante.

5. Resultados de pirólisis y reactividad. Discusión

Para determinar la viabilidad del uso de DMC como aditivo para el gasóleo, con el objetivo de disminuir las emisiones de MP y caracterizar las muestras de hollín obtenidas, se realizan diferentes experimentos. En primer lugar, se lleva a cabo la pirólisis de DMC. En segundo lugar, se lleva a cabo experimentos de reactividad con O₂ y NO de algunos de los hollines formados en la pirólisis.

5.1. Pirólisis del DMC

A continuación se presentan los resultados y un análisis de la influencia de la temperatura y la concentración de DMC a la entrada del reactor sobre la conversión pirolítica del DMC (cantidad de hollín formada y de productos gaseosos (gases ligeros y PAH)).

Mediante el análisis de los datos, con la ayuda de los antecedentes y de la bibliografía se pretende conocer y analizar los procesos que tienen lugar durante la pirólisis de DMC.

Conversión del DMC

Con el objeto de analizar la cantidad de DMC que reacciona, es decir que se convierte en hollín o productos gaseosos, a cada temperatura estudiada, y cada concentración inicial de DMC, se presentan las Figuras 5.1.A y 5.1.B. En las figuras se observa cómo la concentración de DMC a la salida varía en función de la temperatura. Además, también se presenta la conversión del DMC calculada según la Ecuación E.5.1.

$$X_{DMC} = \frac{[DMC]_{inicial} - [DMC]_{final}}{[DMC]_{inicial}} \cdot 100 \quad E.5.1$$

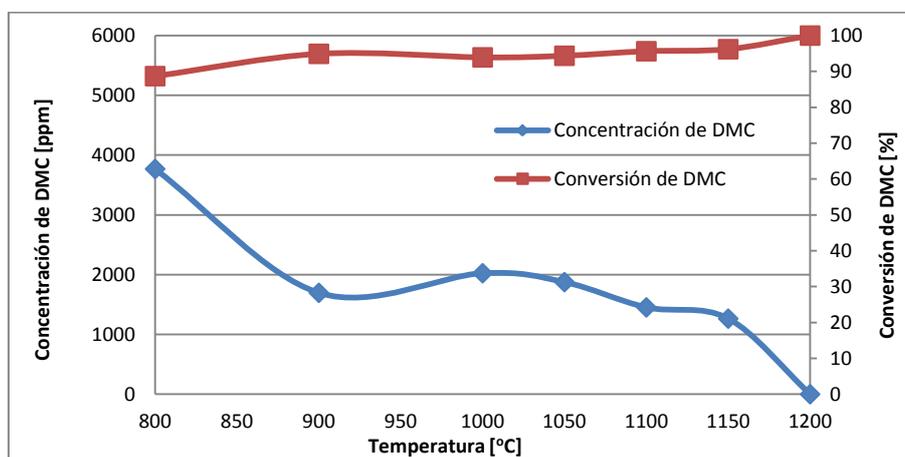


Figura 5.1.A. Concentración de DMC [ppm] y conversión de DMC [%] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.

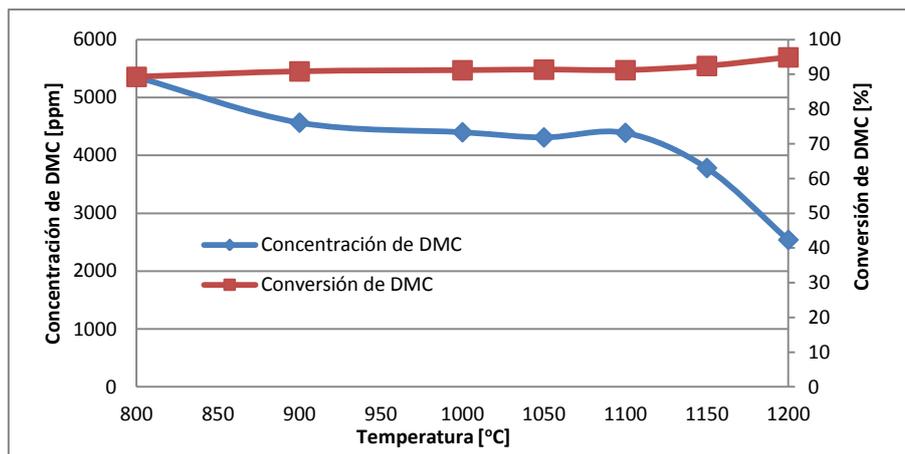


Figura 5.1.B. Concentración de DMC [ppm] y conversión de DMC [%] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

En estas figuras, se observa que la concentración de DMC a la salida disminuye, en términos generales, a medida que aumenta la temperatura a la que se lleva a cabo la pirólisis, mientras que la conversión aumenta (en el intervalo aproximado 89-100 %). Esto indica que a mayores temperaturas se produce una mayor conversión del reactivo hacia hollín o productos gaseosos.

Al observar conjuntamente las Figuras 5.1.A y 5.1.B se aprecia que para una menor concentración (Figura 5.1.A) la concentración desciende con la temperatura hasta cero, sin embargo para una concentración mayor (Figura 5.1.B) la concentración no llega a cero, posiblemente llegaría a cero para una temperatura ligeramente superior a 1200 °C. En consecuencia, la conversión para una menor concentración alcanza el 100%, cosa que no llega a ocurrir a una concentración más alta, aunque la tendencia es parecida para ambas concentraciones.

Hollín

La Figura 5.2 ilustra la masa de hollín formada, correspondiente a la suma del hollín recogido en el interior del reactor y al recogido en el filtro de microfibras de vidrio puesto a la salida del reactor, en función de la temperatura, para ambas concentraciones iniciales de DMC estudiadas. Se observa cómo la cantidad de hollín formada varía tanto con la concentración inicial de DMC como con la temperatura a la que se lleva a cabo la pirólisis.

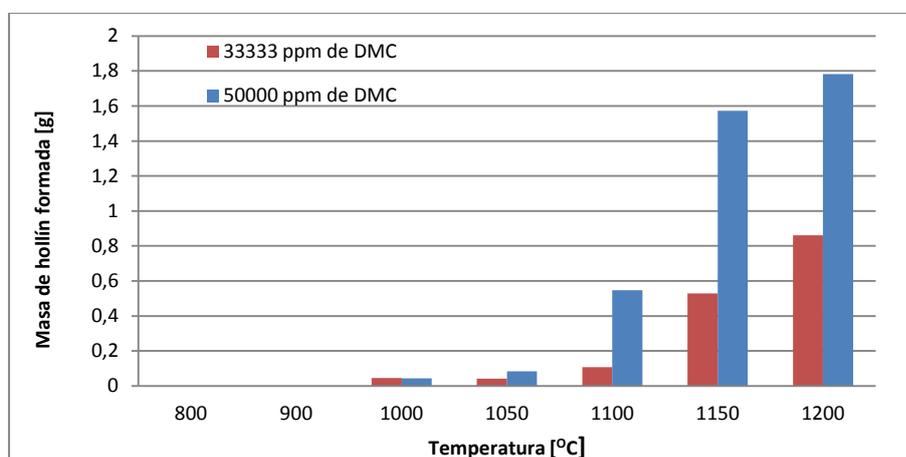


Figura 5.2. Masa de hollín formada [g] en función de la temperatura [°C] para 33333 y 50000 ppm de DMC.

Se observa que, a ambas concentraciones iniciales (33333 y 50000 ppm), no existe formación de hollín a 800 ni a 900 °C. Si no se forma hollín en condiciones de pirólisis, ausencia de oxígeno, a parte del inherente a la molécula, mucho menos se formará en condiciones de combustión, con más oxígeno disponible para la completa oxidación de DMC.

A 1000 y 1050 °C se forma hollín, pero en cantidades relativamente pequeñas si se comparan con el hollín formado a 1100, 1150 y 1200 °C. Se puede concluir de lo observado que, independientemente de la concentración de DMC estudiada, el DMC no forma hollín a temperaturas bajas (800 y 900 °C), mientras que para el resto de intervalo de temperatura (1000-1200 °C) a medida que se aumenta la temperatura, aumenta la formación de hollín. La temperatura a la que comienza el aumento de la formación de hollín es 1050 °C.

Con el objeto de analizar la cantidad de DMC que se convierte a hollín, aspecto clave en la determinación de la idoneidad del DMC como aditivo, se presenta la Figura 5.3, en la que se muestra el rendimiento del DMC a hollín, en porcentaje, en función de la temperatura para las dos concentraciones de DMC a la entrada del reactor: 33333 ppm y 50000 ppm. El rendimiento a hollín está definido como la relación entre la cantidad de carbono en el hollín respecto de la cantidad de carbono alimentada al reactor y se calcula mediante la Ecuación E.5.2.

$$\eta_{gas}[\%] = \frac{C_{hollin}}{C_{entrada\ al\ reactor}} \cdot 100 \quad E.5.2$$

Para una mayor concentración de hidrocarburo, DMC, se obtiene un mayor rendimiento a hollín, lo que concuerda con lo observado por Sánchez y cols. (2013a) en su estudio sobre la pirólisis de acetileno. El rendimiento a hollín, para ambas concentraciones, es casi nulo hasta 1050 °C, debido a que casi no se ha formado hollín, y aumenta fuertemente a partir de 1050 °C, al mismo tiempo que lo hace la cantidad de hollín formada.

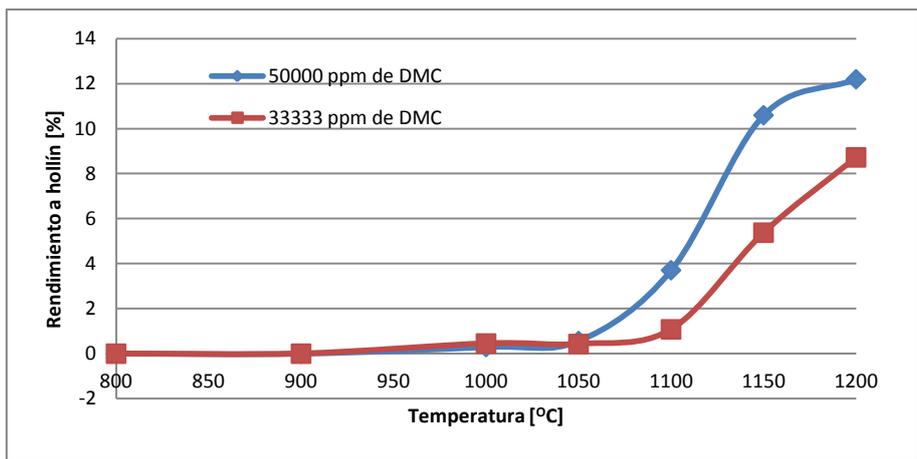


Figura 5.3. Rendimiento a hollín [%] en función de la temperatura [°C] para 33333 y 50000 de DMC.

Gases ligeros

Con el objeto de analizar la conversión del DMC y relacionarla con la formación de hollín, algunos gases ligeros producto de la pirólisis, tales como: monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂), etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), acetileno (C₂H₂), hidrógeno (H₂), metano (CH₄), benceno (C₆H₆), propano (C₃H₈), propileno (C₃H₆), propadieno (C₃H₄), tolueno (C₆H₅CH₃), etilbenceno (C₆H₅CH₂CH₃), iso-butano (C₄H₁₀) y 1,3-butadieno (C₄H₆), son analizados. Como ejemplo, los valores de concentración de dichos gases a la salida del reactor en los distintos experimentos con 33333 ppm de DMC, en función de la temperatura, se muestran en las Figuras 5.4-5.9. Los resultados para 50000 ppm de DMC a la entrada siguen las mismas tendencias pero con valores más elevados de concentraciones, y se muestran en las Figuras C.1 – C.6 del Anexo C.

Cada punto del gráfico es el resultado de la media de seis mediciones del cromatógrafo de gases durante las tres horas de experimento.

En la Figura 5.4 se presentan los resultados del etano, el etileno y el acetileno, tres especies relacionadas mediante la reacción de deshidrogenación (Reacciones R.5.1 y R.5.2).



Estas reacciones están influenciadas por la temperatura. Se aprecia que a más de 900 °C no se detecta etano a la salida del reactor, a partir de esta temperatura todo se ha convertido en etileno o acetileno. Es a partir de esa temperatura (900 °C) que la concentración de etileno emprende una trayectoria descendente a la vez que se forma cada vez más acetileno. Se observa también que la temperatura de consumo de acetileno (1050 °C) coincide con la temperatura a que empieza a aumentar la cantidad de hollín formada (Figura 5.2).

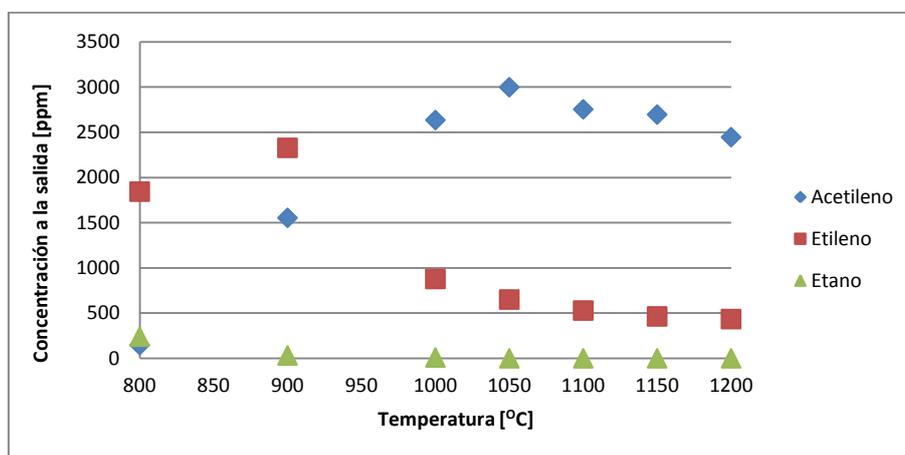


Figura 5.4. Concentración de etano, etileno y acetileno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.

En la Figura 5.5 se puede apreciar que el H₂ presenta concentraciones muy altas a la salida del reactor (26279,03-54075,38 ppm) aumentando con el aumento de la temperatura. Este hecho era de esperar ya que en casi todos los procesos que engloba la formación de hollín se libera H₂ como se puede apreciar en el Anexo A donde se detalla el proceso de formación de hollín.

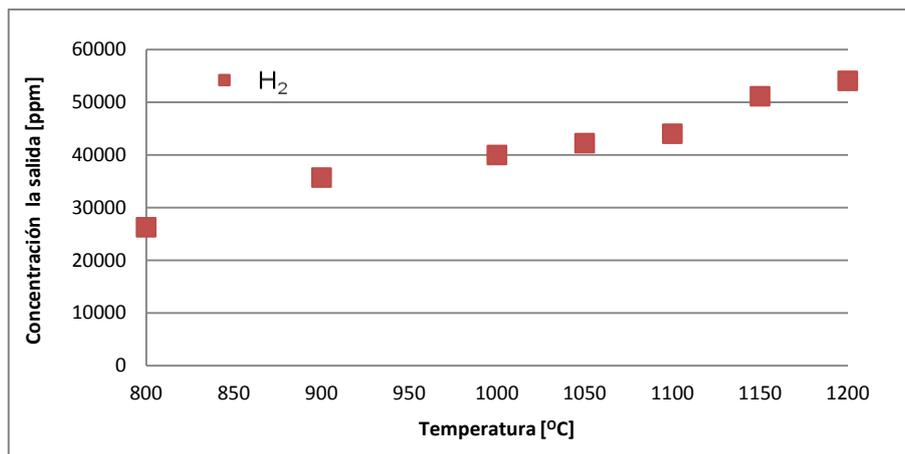


Figura 5.5. Concentración de hidrógeno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.

Al analizar conjuntamente la evolución de las concentraciones de acetileno (Figura 5.4) y de hidrógeno (Figura 5.5), se puede observar que, a partir de 1050 °C, temperatura a la que se produce el aumento de la formación de hollín (Figura 5.2), la concentración de acetileno a la salida disminuye y la de H₂ aumenta más rápido que a temperaturas inferiores. El consumo de acetileno y la mayor producción de hidrógeno, sugieren la participación directa del acetileno en la formación de hollín a partir del mecanismo *HACA*, en la que los anillos aromáticos crecen gracias a la liberación de H₂ y consumo de C₂H₂. Este mecanismo está explicado brevemente en el apartado 2.3 de la introducción y en más detalle en el apartado 1.2 del Anexo A.

En la Figura 5.6 se presentan los resultados del benceno, que es considerado el primer anillo aromático precursor de los PAH. Se aprecia que la concentración de benceno alcanza un máximo cerca de 1050 °C, temperatura a la que se comienza a aumentar la cantidad de hollín formado (Figura 5.2). El consumo de benceno a partir de los 1050 °C, posiblemente se deba a su participación en la formación de los PAH que posteriormente darán lugar a las partículas de hollín.

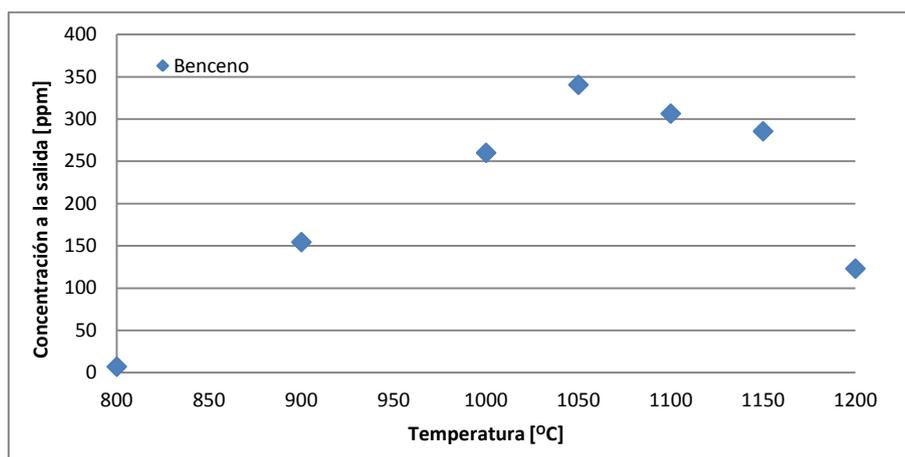


Figura 5.6. Concentración de benceno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.

En la Figura 5.7 se han agrupado los sumatorios de las moléculas de tres carbonos: propano, propileno, propadieno; y las de cuatro carbonos: iso-butano y 1,3-butadieno. Estas moléculas son más estables que las de dos carbonos y se consumen en el crecimiento de las moléculas de hollín. Se observa que a altas temperaturas, la concentración de las moléculas de

3 y 4 carbonos disminuye, por lo que se puede inferir que reaccionan para participar en el crecimiento del hollín.

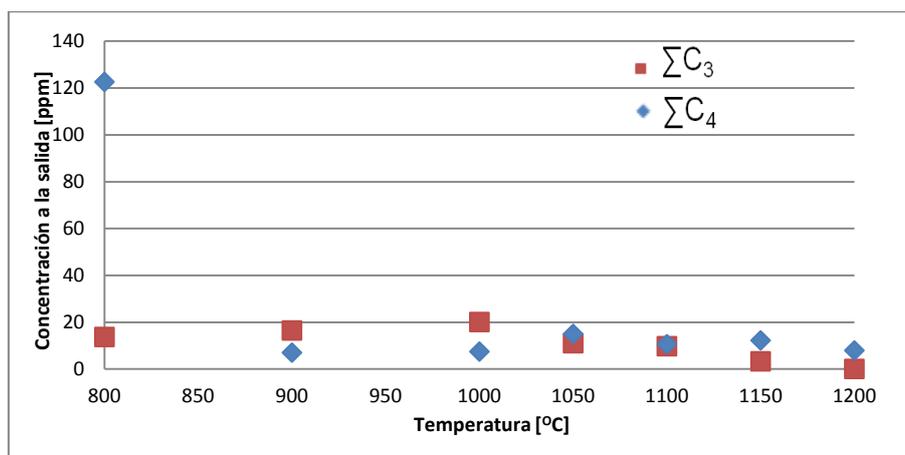


Figura 5.7. Sumatorio de la concentración de moléculas de 3 y 4 carbonos [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.

El metano es un producto muy estable en este tipo de experimentos (Esarte y cols. 2009), de ahí que su concentración sea una de las más altas de los gases con carbono analizados (6366,80 ppm - 28442,90667 ppm) (Figura 5.8). El metano se forma principalmente a través de la descomposición del DMC en radicales metilo (CH_3^\bullet), que luego reaccionan con hidrógeno atómico, una especie abundante en este proceso.

En la Figura 5.8 se observa que la concentración de metano desciende a medida que aumenta la temperatura, sin observarse ningún pico. No obstante se aprecia un descenso más acentuado del metano a partir de los 1050 °C, temperatura a la que se comienza a formar hollín más abundantemente (Figura 5.2), lo que puede significar que los radicales metilo se vean implicados en el crecimiento de las partículas de hollín, en vez de participar en la formación de metano.

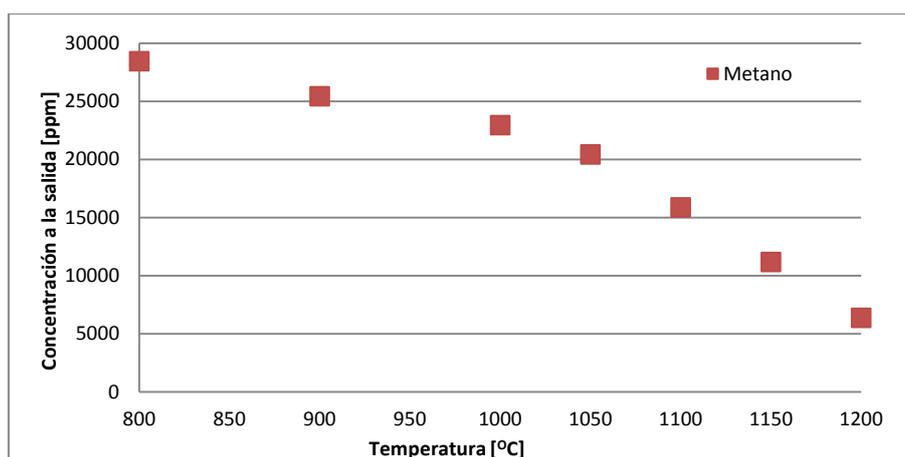


Figura 5.8. Concentración de metano [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.

La presencia de productos típicos de la combustión como el CO y el CO_2 a la salida del reactor en el que se lleva a cabo la pirólisis de DMC indica que se ha producido una reacción de combustión del carbono procedente del DMC. Como el experimento se lleva a cabo bajo condiciones de pirólisis, esto es, en ausencia de oxígeno, el único oxígeno presente en el medio

de reacción es el procedente del DMC ($C_3H_6O_3$). Esta situación de defecto de comburente, oxígeno, conlleva a una combustión incompleta y a una alta emisión de CO.

En trabajos anteriores del grupo de procesos termoquímicos sobre pirólisis de compuestos oxigenados (Esarte y cols. 2011, Baena, 2014, Alexandrino y cols. 2015) se ha observado que la concentración de CO aumenta con el aumento de la temperatura hasta mantenerse constante mientras que la concentración del CO_2 aumenta, de forma monótona, con el aumento de la temperatura, debido a la conversión del CO a CO_2 a través de la Reacción R.5.3 que se ve favorecida a altas temperaturas.



Sin embargo, en la pirólisis de DMC se observa otro comportamiento de estas especies. En la Figura 5.9 se aprecia que en el intervalo de temperatura 800-1050 °C la concentración de CO y CO_2 es aproximadamente constante con el aumento de la temperatura. Sin embargo, a partir de 1050 °C la formación de CO se ve favorecida (aumento de la concentración) y la de CO_2 desfavorecida (disminución de la concentración) a medida que aumenta la temperatura.

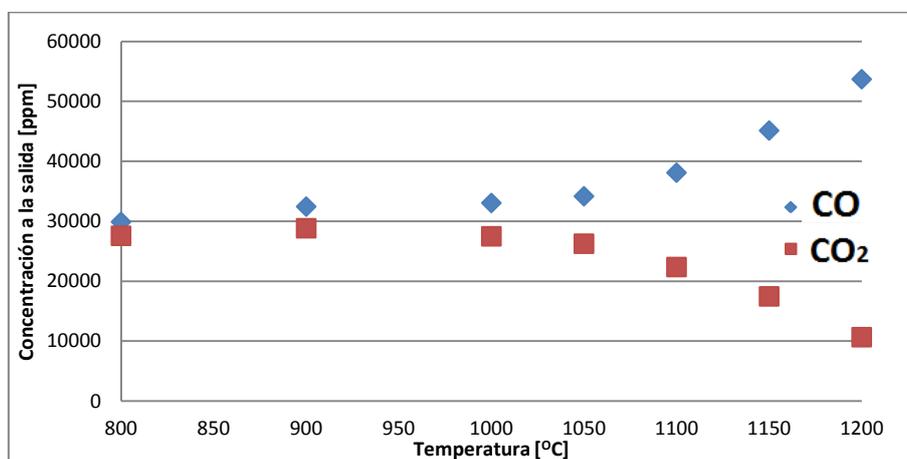


Figura 5.9. Concentración de CO y CO_2 [ppm] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm de DMC.

Estos resultados de CO y CO_2 se deben a la estructura química del DMC. Por ejemplo, Glaude y cols. (2005) dedujeron en su estudio sobre el mecanismo cinético químico del DMC que esta molécula se descompone principalmente en CO y CO_2 , debido a la formación y descomposición del radical formil metoxi (CH_3OC^*O) (Figura 5.10). La descomposición de este radical, principalmente en CO_2 (78%), conlleva a una alta concentración de CO_2 en el medio de reacción. La alta cantidad de CO_2 en el ambiente de reacción desplaza el equilibrio de la Reacción R.5.3 hacia los reactivos, produciéndose el aumento de la concentración de CO. A medida que aumenta la temperatura, aumentan las constantes cinéticas de las reacciones #24 y #25 (Figura 5.10) haciendo este fenómeno más intenso.

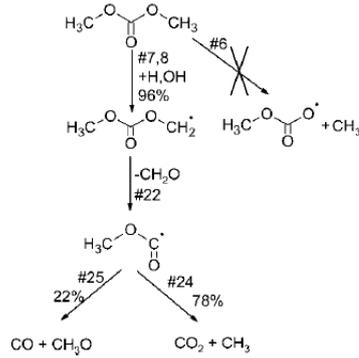


Figura 5.10. Mecanismo de descomposición del DMC según Glaude y cols. (2005)

En la Figura 5.11 se presenta el rendimiento del DMC a productos gaseosos, en porcentaje, en función de la temperatura para las dos concentraciones de DMC a la entrada del reactor: 33333 ppm y 50000 ppm. El rendimiento a gas está definido como la relación entre la cantidad de carbono en los gases respecto de la cantidad de carbono alimentada al reactor y se calcula mediante la Ecuación E.5.3.

$$\eta_{gas}[\%] = \frac{C_{gas\ de\ salida}}{C_{entrada\ al\ reactor}} \cdot 100 \quad E.5.3$$

Se aprecia que, para altas temperaturas (a partir de 1050 °C), el rendimiento a gas disminuye, lo que concuerda con la bibliografía estudiada [Esarte y cols. 2009 y Ruiz y cols. 2007b]. Esto se debe a que a partir de esta temperatura comienza a aumentar la cantidad de hollín formada (Figura 5.2). Por otro lado, no se observa una influencia apreciable de la concentración DMC a la entrada del reactor sobre el rendimiento a gases.

Si se compara la Figura 5.11 (rendimiento a gases) con la Figura 5.3 (rendimiento a hollín) se comprueba que a medida que aumenta la temperatura, asciende el rendimiento a hollín y disminuye el rendimiento a gas, es decir, un mayor porcentaje de carbono se convierte en hollín, habiendo menos carbono disponible para formar productos gaseosos o PAH.

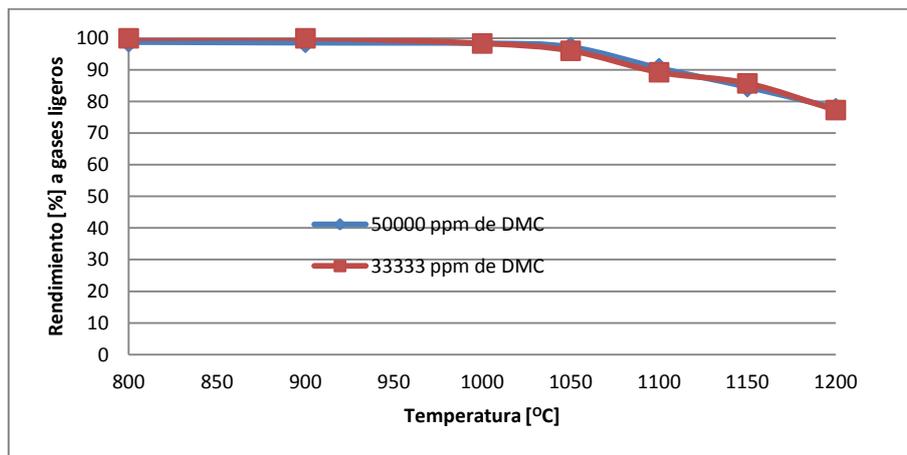


Figura 5.11. Rendimiento a gases ligeros [%] en función de la temperatura [°C] para 33333 ppm y 50000 ppm de DMC.

PAH

En este trabajo se realiza un análisis de los 16 PAH de prioridad, indicados en la Tabla 2.2, formados en la pirólisis de DMC con 50000 ppm de DMC a la entrada del reactor y a diferentes temperaturas (800-1200 °C) (Experimentos H-8 - H-14, Tabla 3.1). Así, se evalúa el efecto de la temperatura a la que se lleva a cabo la pirólisis de DMC sobre la concentración de los 16 PAH de prioridad. Los PAH formados durante la pirólisis de DMC se distribuyen en varias fases, una parte de ellos se recogen en la resina, otros quedan adsorbidos en el hollín que se encuentra en el filtro de microfibras y otros se obtienen del lavado de las paredes del reactor con diclorometano.

Para analizar la concentración de los PAH respecto de la temperatura, se presenta la Figura 5.12, en la que se muestra la concentración total de los PAH en todas las fases respecto de la temperatura. Se observa que la concentración total asciende a medida que aumenta la temperatura hasta un máximo a los 1100 °C, valor a partir del cual desciende acentuadamente. Si se relaciona la Figura 5.12 con la Figura 5.2, que analiza la masa de hollín formada respecto de la temperatura, se aprecia que a partir de 1100 °C la masa de hollín formada se incrementa fuertemente mientras que la concentración de PAH desciende debido a que los PAH son las moléculas precursoras de las partículas de hollín, según se explica en el apartado 2.3.1 del Capítulo 2.

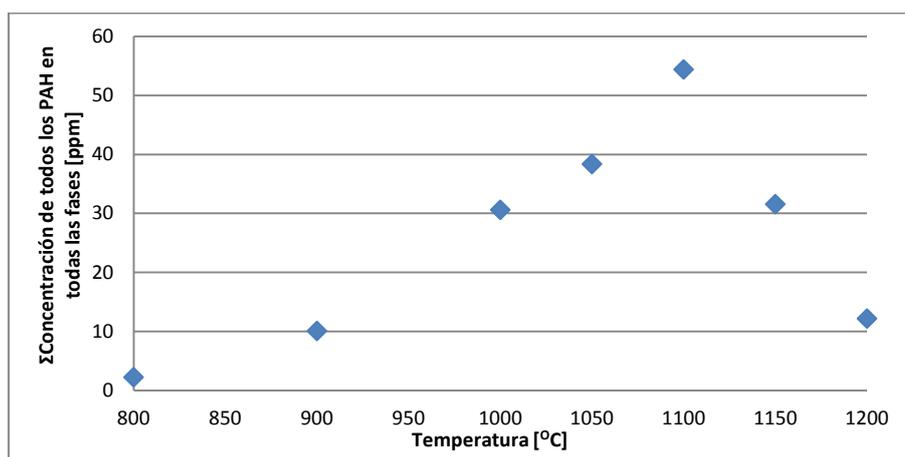


Figura 5.12. Concentración total de los PAH en todas las fases [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

Debido a la peligrosidad para la salud humana que se le atribuye al hollín a causa de los PAH que quedan adsorbidos en su superficie, en la Figura 5.13 se analizan las concentraciones totales de los PAH, en función de la temperatura, en las diferentes fases donde se pueden encontrar los PAH. Además, se presentan también los valores de KE en función de la temperatura, para cada fase. Este parámetro determina el potencial carcinogénico causado por inhalación de PAH. Para el cálculo de KE se usa un parámetro llamado *TEF* (factor equivalente de toxicidad) que caracteriza los efectos cancerígenos de los 16 PAH de prioridad. El *TEF* se define al comparar cada PAH con el B(a)P, que tiene el valor más alto de *TEF*. En este proyecto se utilizan los valores de *TEF* proporcionados por Nisbet y LaGoy (1992). La Tabla 5.1 muestra estos valores.

Tabla 5.1. Valores de TEF para cada PAH de prioridad de Nisbet y LaGoy (1992).

NOMBRE PAH	ABREVIATURA PAH	TEF
Naftaleno	NAPH	0,001
Acenaftileno	ACNY	0,001
Acenafteno	ACN	0,001
Fluoreno	FLUO	0,001
Fenantreno	PHEN	0,001
Antraceno	ANTH	0,01
Fluoranteno	FANTH	0,001
Pireno	PYR	0,001
Benzo(a)antraceno	B(a)A	0,1
Criseno	CHR	0,01
Benzo(b)fluoranteno	B(b)F	0,1
Benzo(k)fluoranteno	B(k)F	0,1
Benzo(a)pireno	B(a)P	1
Indeno(1,2,3-cd)pireno	I(123-cd)P	0,1
Dibenzo(a,h)antraceno	DB(ah)A	1
Benzo(g,h,i)perileno	B(ghi)P	0,01

Utilizando los valores de TEF es posible determinar un valor de KE para cada fase (hollín, resina y la pared del reactor). El valor KE se calcula como el sumatorio del valor de TEF de cada PAH multiplicado por la concentración de cada PAH en el experimento, como se muestra en la Ecuación E.5.4, donde i corresponde a cada uno de los 16 PAH prioritarios.

$$KE = \sum_{i=1}^{16} (TEF)_i \times [PAH]_i \quad E.5.4$$

En cuanto a los valores de KE, en la Figura 5.13, se aprecia claramente que el valor máximo corresponde a los PAH adsorbidos en el hollín a 1100 °C (2,18), lo que sugiere otro motivo para concentrar los esfuerzos de la investigación en la reducción del material particulado en los sistemas de combustión y pirólisis.

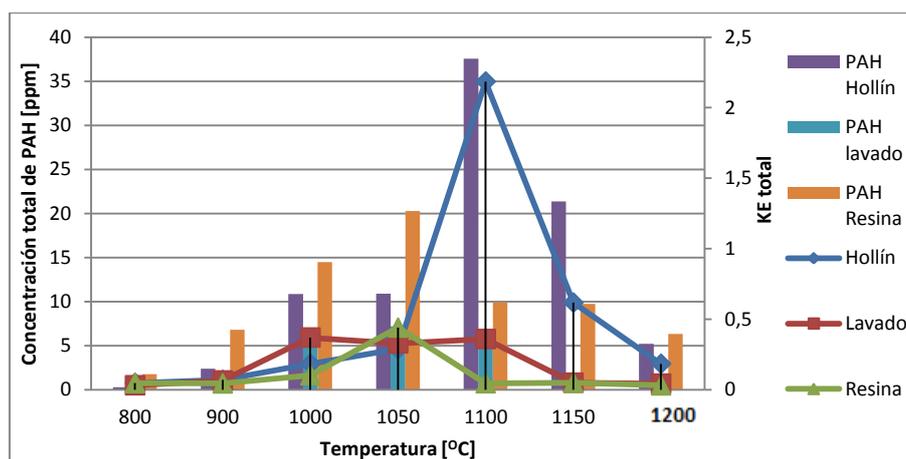


Figura 5.13. Concentración total de los PAH en cada fase [ppm] (barras) y valores de KE (líneas), en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

En la Figura 5.13 se observa que la concentración total de PAH adsorbidos en el hollín presenta un máximo a 1100 °C, este hecho puede deberse a que a temperaturas inferiores casi no se ha formado hollín por lo que los PAH no disponen de suficiente superficie para

adsorberse. A altas temperaturas (1150 y 1200 °C), la cantidad de PAH adsorbidos en el hollín desciende debido a que la mayoría de PAH se convierten en partículas de hollín.

También se aprecia que la concentración total de PAH adsorbidos en las paredes del reactor presenta un máximo entre 1000 y 1100 °C seguido de un fuerte descenso, hasta casi la nulidad. Esto puede deberse a que a partir de 1100 °C existe una gran cantidad de hollín dentro del reactor y este hollín puede impedir la adsorción de los PAH en las paredes del interior del reactor.

Además, se observa que la concentración total de PAH recogidos en la resina (tanto de adsorción como testigo) presenta un máximo a 1050 °C. Los PAH recogidos en la resina son los más ligeros y se entiende que, a medida que aumenta la temperatura, éstos se convierten en PAH más pesados que a su vez se convertirán en partículas de hollín. Se comprueba que la temperatura a la que se empieza a formar abundante hollín (Figura 5.2), y a desaparecer los PAH (Figura 5.12) es 1100 °C, por lo que la temperatura a la que se forman los PAH pesados y desaparecen los PAH ligeros debe ser inferior. Concretamente, de la Figura 5.13 se puede deducir que esta temperatura es 1050 °C.

Al comparar las diferentes fases, se observa que los valores de concentración más altos son los de PAH adsorbidos en el hollín (aproximadamente 38 ppm en su punto máximo).

Por otro lado, para identificar cuáles son los PAH más abundantes de los 16 PAH estudiados, se presenta en la Figura 5.14 la concentración total de cada PAH, definida como la suma de las concentraciones de cada PAH en la resina, en el hollín y en las paredes del reactor, para cada temperatura estudiada. Se observa que los PAH con concentraciones más altas son NAPH, ACNY, PYR, PHEN, FANTH, B(ghi)P, B(a)P, FLUO y ANTH. Excepto el B(ghi)P y el B(a)P, el resto de PAH tienen entre 2 y 4 anillos (ver Tabla 2.2), lo que corrobora lo observado por McGrath y cols. (2001) quienes en sus estudios sobre la pirólisis de biomasa apreciaron que la mayoría de PAH formados tenían entre dos y cuatro anillos aromáticos.

En cambio, la concentración de los PAH de mayor peso molecular: ACN, B(a)A, CHR, B(b)F, B(k)F, I(123-cdp)P, DB(ah)A, es muy baja. Este hecho corrobora lo observado por Wang y Cadman (1998), quienes explicaron en su estudio sobre la pirólisis de distintos hidrocarburos que los PAH de cinco o más anillos aromáticos estaban presentes en menores cantidades que los más ligeros. Los PAH pesados anteriormente citados presentan un máximo de concentración a 1100 °C, a partir de esa temperatura, su valor decrece drásticamente. Si se relaciona esta observación con el hecho de que a partir de 1100 °C la masa de hollín formada aumenta drásticamente (Figura 5.2), se puede deducir que los PAH pesados, son efectivamente, el último paso antes de la formación de la partícula de hollín.

Además se aprecia que al aumentar la temperatura, la concentración de ACNY aumenta hasta, prácticamente, igualar la de NAPH (1100 y 1150 °C). Esta observación puede ser explicada por una conversión del NAPH en ACNY favorecida a altas temperaturas ya observada por Sánchez y cols. (2012a).

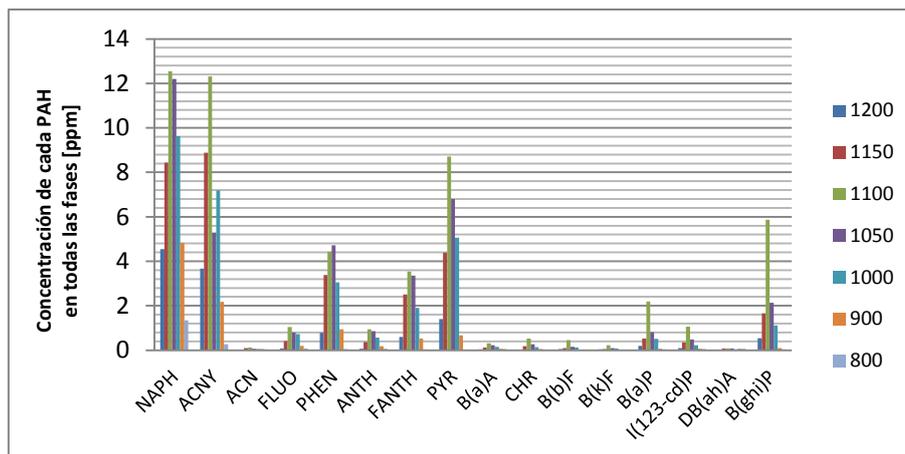


Figura 5.14. Concentración total de cada PAH en todas las fases [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

En la Figura 5.15 se presenta el rendimiento del DMC a PAH, en porcentaje, en función de la temperatura para una concentración de DMC a la entrada del reactor de 50000 ppm. El rendimiento a PAH está definido como la relación entre la cantidad de carbono de los 16 PAH de prioridad presentes en todas las fases, respecto de la cantidad de carbono alimentada al reactor y se calcula mediante la Ecuación E.5.5.

$$\eta_{PAH}[\%] = \frac{C_{PAH}}{C_{entrada\ al\ reactor}} \cdot 100 \quad E.5.5$$

El rendimiento a PAH presenta un máximo a 1100 °C y un posterior descenso, este hecho se puede explicar si se tiene en cuenta que el hollín formado aumenta fuertemente a partir de esta temperatura y que los PAH son precursores del hollín. Este aspecto ya fue observado por Sánchez y cols. (2012a).

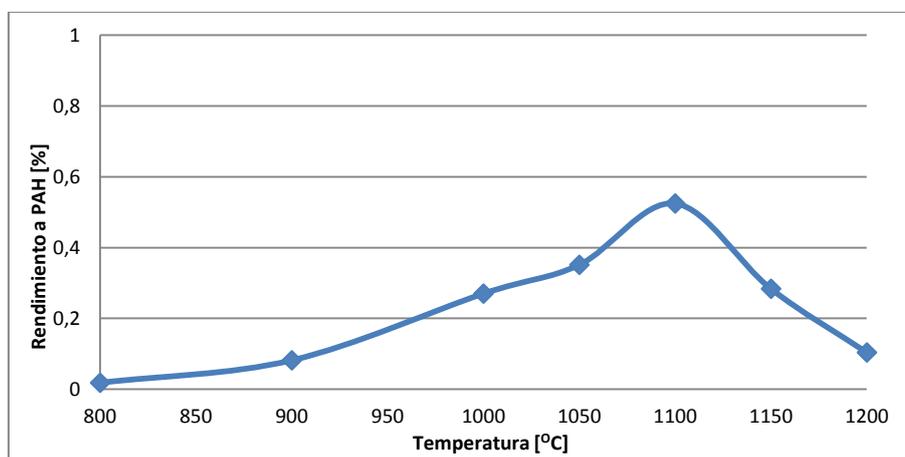


Figura 5.15. Rendimiento a PAH [%] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

A continuación se presenta la Tabla 5.2 en la que se comparan rendimientos a hollín y a PAH procedentes de otros trabajos sobre pirólisis de compuestos orgánicos con los rendimientos obtenidos en el presente estudio sobre la pirólisis de DMC. Todos los resultados recogidos en la Tabla 5.2 proceden de experimentos desarrollados a 1200 °C, por lo tanto para compararlos es necesario hacerlo, entre los que tengan la misma concentración de carbono a la entrada del reactor. Así, para los experimentos realizados con una concentración de carbono a la entrada de 100000 ppm, se observa que el rendimiento a hollín del DMC (8,73 %) es

mucho más bajo que el rendimiento a hollín del C₂H₂ (62,2 %), C₂H₄ (41,1 %), y del C₂H₅OH (28,7 %). Esto se debe, en el caso de C₂H₂ y C₂H₄, a la ausencia de oxígeno en las moléculas de estas especies, además, como se comenta anteriormente, son especies precursoras en la formación de hollín. Por otro lado, el DMC posee una relación C/O inferior a la del etanol (1 y 2, respectivamente), además carece de ligaciones carbono-carbono que benefician el proceso de formación de hollín, por lo cual tiene una menor tendencia a formar hollín. Entre los dos experimentos realizados con una concentración de carbono a la entrada de 150000 ppm, el DMC produce más hollín que el dimetoximetano (DMM) (12,20 % el DMC y 7,48% el DMM). En cuanto al rendimiento a PAH, el DMC produce menos PAH que el DMM (0,10 % el DMC y 0,34% el DMM).

Tabla 5.2. Comparativa de los rendimientos a hollín y a PAH de compuestos sometidos a pirólisis en otros trabajos con los obtenidos en el presente estudio sobre el DMC.

COMPUESTO	$\eta_{\text{HOLLÍN}}$ [%]	η_{PAH} [%]	CONCENTRACIÓN DEL COMPUESTO A LA ENTRADA DEL REACTOR [ppm]	CONCENTRACIÓN DE CARBONO A LA ENTRADA DEL REACTOR [ppm]	REFERENCIA
Acetileno (C ₂ H ₂)	62,2	-	50000	100000	Ruiz y cols. (2007b)
Etileno (C ₂ H ₄)	41,1	-	50000	100000	Ruiz (2008)
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	28,7	-	50000	100000	Esarte y cols. (2011)
DMC (C ₃ H ₆ O ₃)	8,73	-	33333	100000	Presente trabajo
DMM (C ₃ H ₈ O ₂)	7,48	0,34	50000	150000	Salvo (2014)
DMC (C ₃ H ₄ O ₃)	12,20	0,10	50000	150000	Presente trabajo

5.2. Reactividad del hollín

A continuación se presentan y analizan los resultados de los experimentos de reactividad, es decir, la tendencia a reaccionar de las muestras de hollín seleccionadas (Tabla 3.2) con O₂ y NO. El estudio de los resultados ayudará a caracterizar las muestras de hollín obtenidas durante la pirólisis de DMC. Estos resultados ayudan a discernir si el DMC es o no un buen aditivo para combustibles diésel. Lo será en tanto en cuanto produzca un hollín que sea muy reactivo y por tanto fácil de oxidar completamente.

El modelo para analizar los datos obtenidos en los experimentos de interacción de O₂ y NO con hollín es el Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química. Este modelo se encuentra detallado en el Anexo D.

La Ecuación E.5.6 relaciona el tiempo y la conversión, según el MND con control de la reacción química.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_c)^{1/3} \quad \text{E.5.6}$$

Donde:

t : tiempo [s]

τ : tiempo de conversión completa [s]

X_c : conversión del carbono calculada mediante la Ecuación E.5.7.

$$X_c = \frac{\text{masa de carbono que ha reaccionado}}{\text{masa de carbono inicial}} = \frac{W_{C_0} - W_C}{W_{C_0}} \quad \text{E.5.7}$$

Así, se representa $(1 - X_c)^{1/3}$ en función del tiempo, obteniéndose una recta cuya pendiente es $1/\tau$. El parámetro τ , tiempo de conversión completa, es el que da una idea aproximada de la reactividad de cada tipo de hollín.

Se puede calcular la conversión del carbono para cada tiempo sabiendo que el carbono que queda en el reactor (W_c) en cada tiempo se puede calcular con la Ecuación E.5.8. Los datos de concentración de CO y CO₂ son aportados por los analizadores [ppm], el tiempo se mide en segundos, M_c es el peso atómico del carbono [g/mol] y F_T es el flujo total que entra al reactor [mol/s]. La integral se realiza con el software *Origin*.

$$W_c = W_{c0} - M_c \times F_T \times 10^{-3} \int_0^t (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad \text{E.5.8}$$

La masa de carbono inicial, W_{c0} [mg], se puede calcular a partir de la Ecuación E.5.9, donde la integral de la suma de las concentraciones de CO y CO₂ corresponde para todo el tiempo de reacción.

$$W_{c0} = M_c \times F_T \times 10^{-3} \int_0^\infty (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad \text{E.5.9}$$

Según el MND con control de la reacción química, la velocidad de reacción está referida a la superficie externa de la partícula, S_{ext} , y puede ser descrita en función del peso de carbono que queda en el reactor mientras se lleva a cabo la reacción. Esta función es la Ecuación E.5.10.

$$-\frac{dW_c}{dt} \cdot \frac{1}{W_c^{2/3}} = C_b K_s C_{O_2} \text{ o } NO \quad \text{E.5.10}$$

El MND debe aplicarse en el intervalo de valores de W_c en el que la expresión $(-dW_c/dt)(1/W_c^{2/3})$, de la Ecuación E.5.10, permanece constante. En este intervalo se ajustará la recta en la Ecuación E.5.6 para obtener τ .

5.2.1. Interacción del hollín con oxígeno (O₂)

A continuación se presentan los resultados de los experimentos de reactividad de las muestras de hollín H-7, H-13 y H-14 con O₂ (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2). La Figura 5.16 muestra la evolución de la conversión del carbono respecto del tiempo. Se puede observar que para las muestras de hollín obtenidas con la misma concentración inicial de DMC (muestras H-13 y H-14), la reactividad es mayor cuanto menor es la temperatura de formación de hollín. En relación al hollín formado a diferentes concentraciones iniciales de DMC (muestras H-7 y H-14), se puede observar que cuanto mayor es la concentración inicial de DMC más reactivo es el hollín.

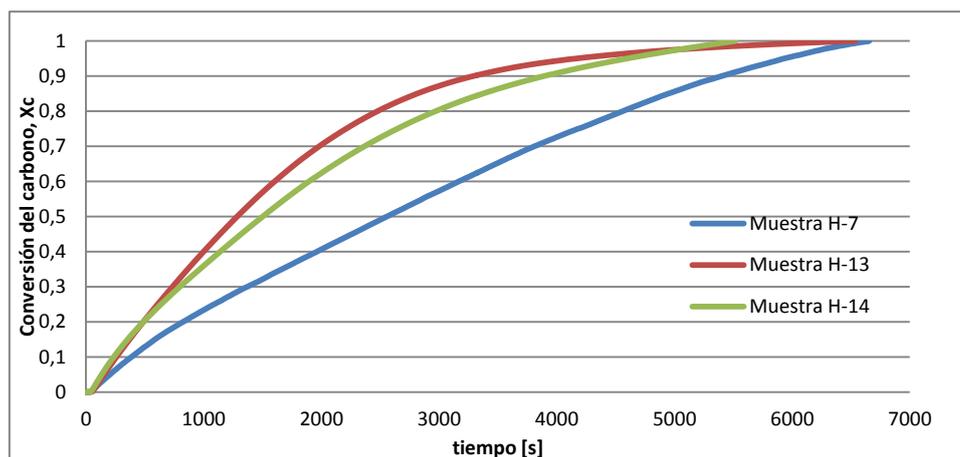


Figura 5.16. Conversión del carbono en función del tiempo [s] para la interacción de las muestras H-7, H-13 y H-14 con 500 ppm de O₂ (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).

En la Figura 5.17 se representa la Ecuación E.5.6 con todos los datos para cada experimento.

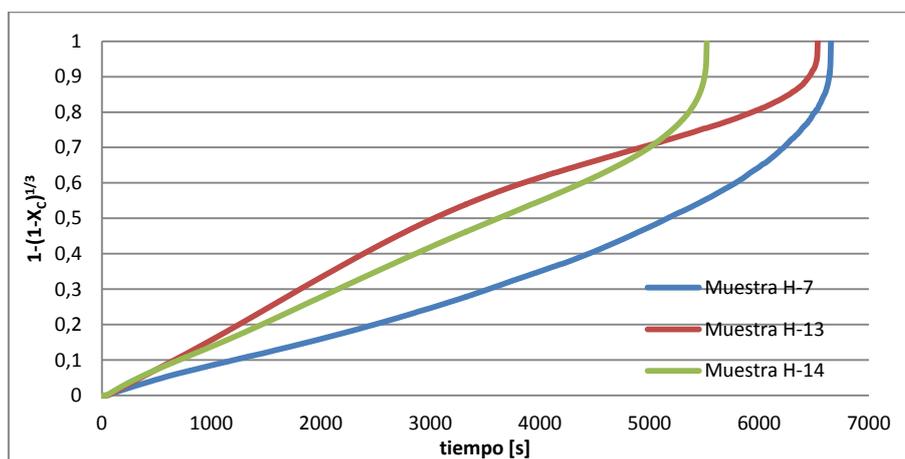


Figura 5.17. $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 500 ppm de O₂ (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).

En la Figura 5.18 se representa la evolución de los valores de $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ [$\text{mg}^{1/3}/\text{s}$] en función del carbono que queda en el reactor, W_c [mg], esto es, la Ecuación E.5.10, que es parte del MND.

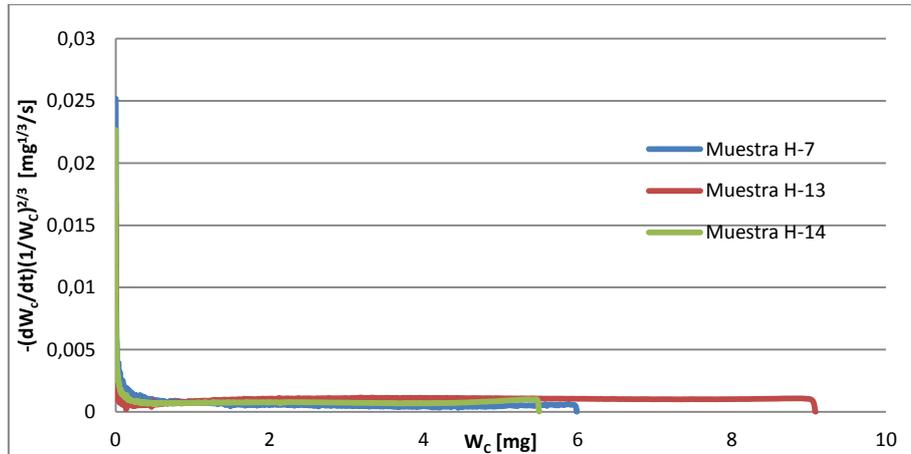


Figura 5.18. $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ [$\text{mg}^{1/3}/\text{s}$] en función de W_c [mg] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 500 ppm de O_2 (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).

Obtenido el intervalo de W_c en los que $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ permanece constante (0,297 -8,9) se busca el tiempo al que estos valores de W_c corresponden para ajustar la Ecuación E.5.6 a una línea recta. El intervalo de datos y el ajuste se presentan en la Figura 5.19.

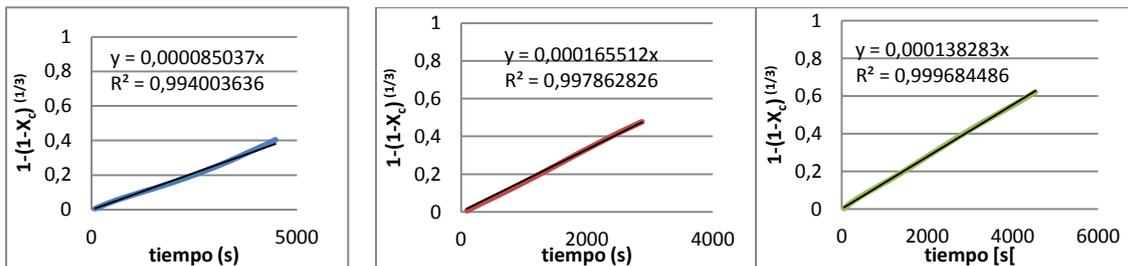


Figura 5.19. $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 (de izquierda a derecha) con 500 ppm de O_2 (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2) en los que $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ permanece constante.

En la Tabla 5.3 se resumen los valores de τ de las muestras seleccionadas. Se aprecia que para la misma concentración inicial de DMC (muestras H-13 y H-14) la muestra más reactiva, es decir, la de menor tiempo de conversión completa, es la obtenida a menor temperatura (6041,86 de H-13 frente a 7231,55 de H-14). Esto se debe a que a mayor temperatura de formación se eliminan los defectos de la superficie y disminuyen las posibilidades de que el gas reactante encuentre sitios activos para la reacción. Por otro lado, cuando se comparan muestras de hollín obtenidas a la misma temperatura con diferentes concentraciones iniciales de DMC (muestras H-7 y H-14), se extrae de los datos que la más reactiva es la obtenida a mayor concentración (7231,55 s de H-14 frente a 11722,37 s de H-7).

Tabla 5.3. Tiempo de conversión completa, τ [s], para las muestras H-7, H-13 y H-14 al interactuar con 500 ppm de O_2 (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).

MUESTRA	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	TIEMPO DE CONVERSIÓN COMPLETA, τ [s]
H-7	33333 ppm y 1200 °C	11722,37
H-13	50000 ppm y 1150 °C	6041,86
H-14	50000 ppm y 1200 °C	7231,55

5.2.2. Interacción del hollín con monóxido de nitrógeno (NO)

A continuación se presentan los resultados de los experimentos de reactividad de las muestras de hollín H-7, H-13 y H-14 con NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2). La Figura 5.20 muestra la evolución de la conversión del carbono respecto del tiempo. Se puede apreciar que la muestra de hollín obtenida en la pirólisis de DMC para la misma concentración inicial de DMC (muestras H-13 y H-14), es más reactiva cuanto menor es la temperatura de formación de hollín. En relación al hollín formado a diferentes concentraciones iniciales de DMC (muestras H-7 y H-14), se puede observar que cuanto mayor es la concentración inicial de DMC menos reactivo es el hollín.

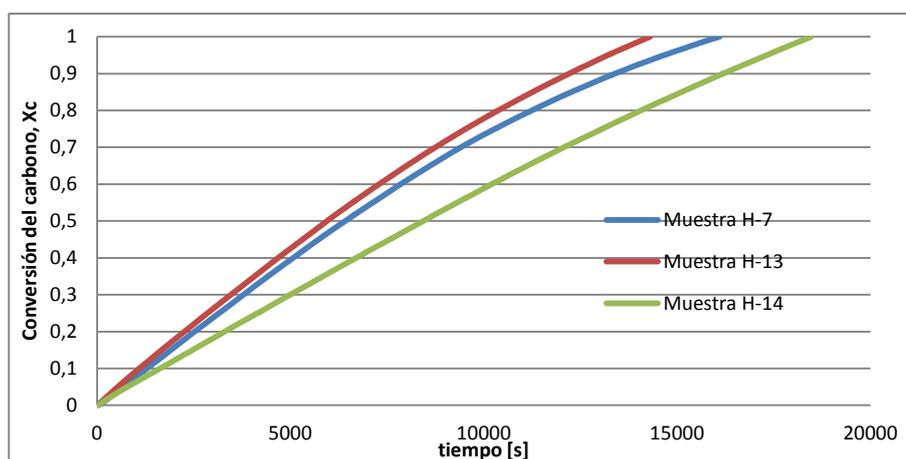


Figura 5.20. Conversión del carbono en función del tiempo [s] para la interacción de las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).

En la Figura 5.21 se representa la Ecuación E.5.6 con todos los datos para cada experimento.

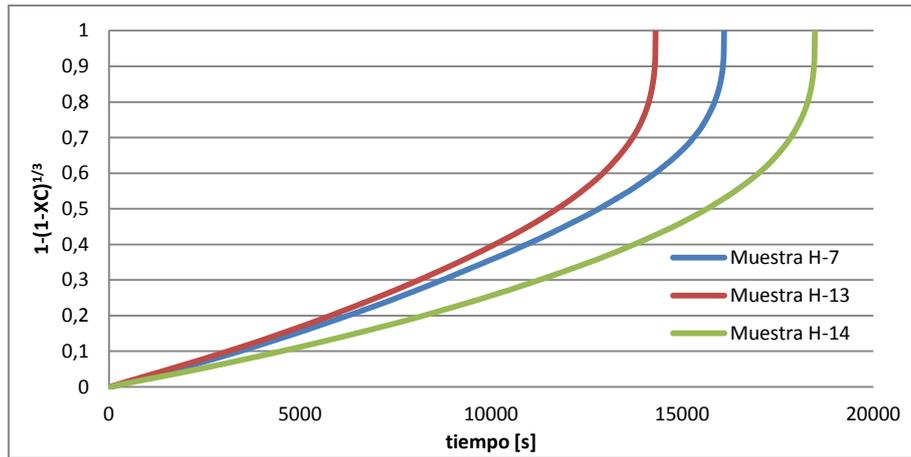


Figura 5.21. $1-(1-X_C)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).

En la Figura 5.22 se representa la evolución de los valores de $(dW_C/dt)(1/W_C)^{2/3}$ [$\text{mg}^{1/3}/\text{s}$] en función del carbono que queda en el reactor, W_C [mg], esto es, la Ecuación E.5.10, que es parte del MND.

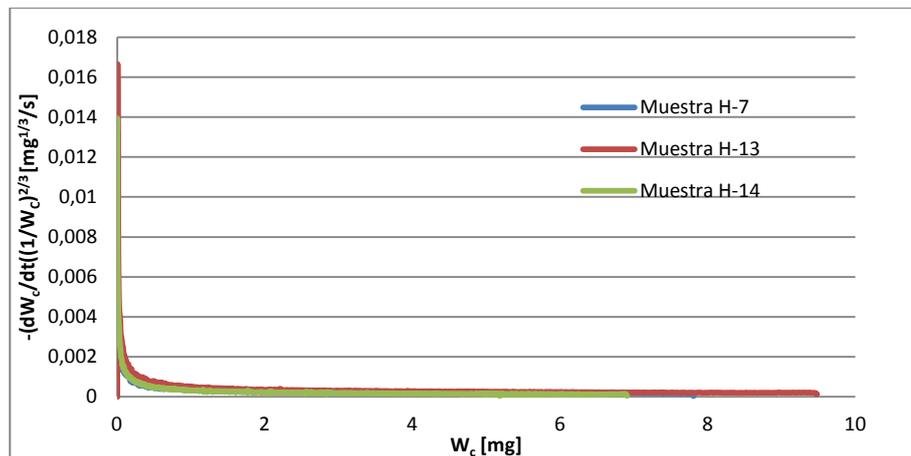


Figura 5.22. $-(dW_C/dt)(1/W_C)^{2/3}$ [$\text{mg}^{1/3}/\text{s}$] en función de W_C [mg] para las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de O_2 (Experimentos R-3 - R-6, Tabla 3.2).

Obtenido el intervalo de W_C en los que $(-dW_C/dt)(1/W_C)^{2/3}$ permanece constante (1,0-9,0) se busca el tiempo al que estos valores de W_C corresponden para ajustar la Ecuación E.5.6 a una línea recta. El intervalo de datos y el ajuste se presentan en la Figura 5.23.

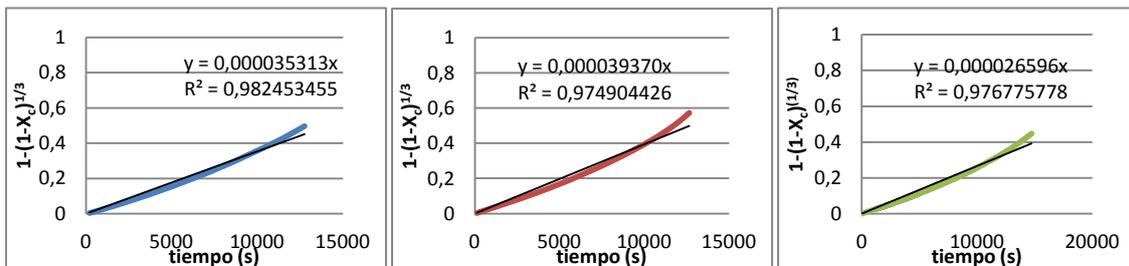


Figura 5.23. $1-(1-X_C)^{1/3}$ en función del tiempo [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 (de izquierda a derecha) con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2) en los que $(-dW_C/dt)(1/W_C)^{2/3}$ permanece constante.

En la Tabla 5.4 se resumen los valores de τ de las muestras seleccionadas. Se aprecia que para la misma concentración (muestras H-13 y H-14) la muestra más reactiva, es decir, la de menor tiempo de conversión completa, es la obtenida a menor temperatura (25400,05 s de H-13 frente a 37599,64 s de H-14). Esto se debe a que a mayor temperatura de formación se eliminan los defectos de la superficie y disminuyen las posibilidades de que el gas reactante encuentre sitios activos para la reacción. Por otro lado, cuando se comparan muestras de hollín obtenidas a la misma temperatura con diferentes concentraciones iniciales de DMC (muestras H-7 y H-14), se extrae de los datos que la más reactiva es la obtenida a menor concentración (28318,18 s de H-7 frente a 37599,64 s de H-14).

Además se observa que los valores de τ correspondientes a los experimentos de interacción con NO son mayores (un orden de magnitud mayor) que los valores de τ de los experimentos de interacción con O₂ (Tabla 5.3). Es decir, la reactividad con NO es mucho menor que con O₂.

Tabla 5.4. Tiempo de conversión completa, τ , [s] para las muestras H-7, H-13 y H-14 al interactuar con 2000 ppm de NO (Experimentos R-1 - R-3, Tabla 3.2).

MUESTRA	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	TIEMPO DE CONVERSIÓN COMPLETA, τ [s]
H-7	33333 ppm y 1200 °C	28318,18
H-13	50000 ppm y 1150 °C	25400,05
H-14	50000 ppm y 1200 °C	37599,64

A continuación se expone (Figura 5.24) la evolución de la conversión del carbono, calculado con la Ecuación E.5.11, en función del tiempo [s] para los experimentos de interacción con 2000 ppm de NO de las muestras H-7, H-13 y H-14.

$$X_{NO} = \frac{C_{NO\ inicial} - C_{NO\ a\ la\ salida}}{C_{NO\ a\ la\ salida}} \quad E.5.11$$

En la Figura 5.24 se aprecia que los valores de conversión de NO son bajos (0,025 como máximo), este hecho es indicador de que la interacción con NO de las muestras de hollín, independientemente de las condiciones de su obtención, casi no tiene lugar. También se observa que para las muestras obtenidas a la misma concentración inicial de DMC pero a distinta temperatura (H-13 y H-14) la conversión de NO es mucho menor para la muestra obtenida a mayor temperatura (H-14), que de hecho casi no se ve influenciada por el tiempo. Esta observación puede significar que la muestra obtenida a mayor concentración y temperatura, casi no reacciona con el NO. Para las muestras obtenidas a la misma temperatura pero a distinta concentración inicial de DMC (H-7 y H-14) la conversión de NO es mucho menor para la muestra obtenida a mayor concentración (H-14).

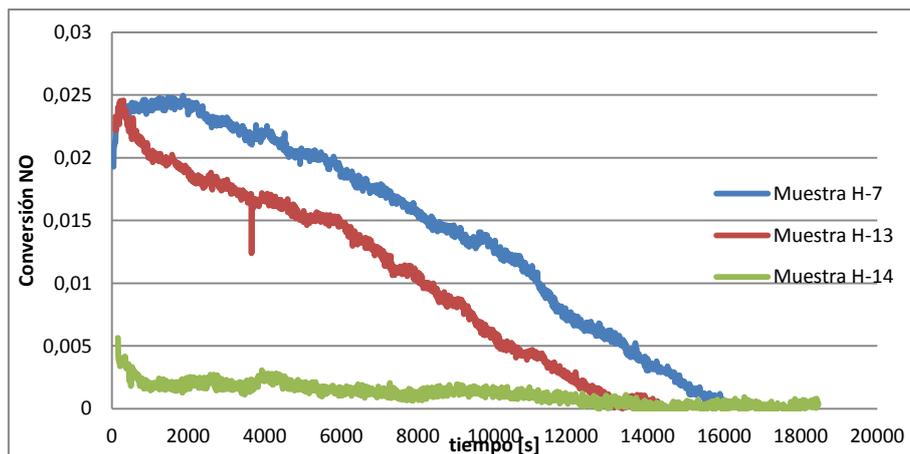


Figura 5.24. Conversión del NO en función del tiempo [s] para la interacción de las muestras H-7, H-13 y H-14 con 2000 ppm de NO (Experimentos R-4 - R-6, Tabla 3.2).

Los valores de τ [s] obtenidos en el presente estudio para los experimentos de interacción de la muestra H-7 (obtenida a 1200°C y 33333 ppm de DMC a la entrada, es decir 100000 ppm de carbono) con 500 ppm de O_2 y 2000 ppm de NO son comparables a los obtenidos en otros trabajos. Por ejemplo se pueden comparar a los obtenidos por Esarte y cols. (2011) para la interacción de una muestra, obtenida a la misma temperatura y con la misma concentración de carbono que la H-7, de etanol con 500 ppm de O_2 y 2000 ppm de NO. En esta comparación el tiempo de conversión completa para la interacción, tanto con O_2 como con NO, de la muestra de etanol, Esarte y cols. (2011), es aproximadamente la mitad del que resulta de la interacción con una muestra de DMC, presente estudio (6990 s frente a 11722,37 s para O_2 y 14940 s frente a 28318,18 s para NO). Es decir que el hollín formado a partir de DMC es menos reactivo que el obtenido a partir de etanol, para las mismas condiciones.

6. Resultados de la caracterización instrumental del hollín y discusión

Las mismas muestras de hollín seleccionadas para la caracterización con experimentos de reactividad (H-7, H-13 y H-14 (Tabla 3.1)) también se someten a diversas técnicas de caracterización instrumental: análisis elemental, adsorción con N₂ a 77 K (método BET), microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD). Los resultados obtenidos con estas técnicas sirven para analizar la morfología, estructura, composición, etc. del hollín.

6.1 Análisis elemental

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados del análisis elemental de los hollines seleccionados.

Tabla 6.1. Resultados del análisis elemental de las muestras de hollín caracterizadas.

MUESTRA	H-7	H-13	H-14
%C [peso]	97,75	97,52	98,12
%H [peso]	1,117	1,140	0,6257
C/H [molar]	7,292	7,129	13,079

Como se aprecia en la Tabla 6.1, los hollines están compuestos fundamentalmente por carbón (aproximadamente 98 % (peso)) y, en menor medida, por hidrógeno (0,6257-1,140 % (peso)). El contenido en carbono se asocia con el carácter grafítico de la muestra y la presencia de hidrógeno se asocia a la existencia de grupos funcionales que funcionan como sitios activos disponibles para la interacción con gases reactantes [Alfè y cols. 2009] por lo que, teóricamente, las muestras con mayor contenido en hidrógeno y menor contenido en carbono serán más reactivas.

Debido a lo explicado anteriormente, se ha calculado la relación C/H en base molar, para determinar el número de sitios activos disponibles del hollín para la interacción con un gas reactante. Así, a medida que aumenta la relación C/H aumenta el carácter grafítico y disminuyen los sitios activos disponibles, y por tanto la reactividad [Alfè y cols. 2009]. Según lo observado en la Tabla 6.1, cuanto mayor es la temperatura de formación de hollín (muestras H-13 y H-14), menor es el porcentaje de hidrógeno en la muestra y mayor es la relación C/H, lo que corrobora lo observado por Ruiz y cols. 2007a. En cuanto a la concentración de DMC a la entrada del reactor en la formación de hollín (muestras H-7 y H-14), a medida que ésta incrementa, la relación C/H aumenta.

6.2. Adsorción con nitrógeno a 77 K (método BET)

Es interesante realizar la adsorción con N₂ de las muestras de hollín para obtener la superficie específica (S_{BET} , o área superficial por unidad de peso) de cada muestra. La superficie específica tiene influencia en la posible reactividad del hollín, ya que la quimisorción del gas se da en los sitios activos de la superficie, y éstos son más numerosos cuanto más superficie específica hay, por lo que la muestra será más reactiva. [Pahalagedara y cols. 2012]. Se aplica el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para obtener la superficie específica de las muestras analizadas.

Así, se aplica la Ecuación E.6.1:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{c-1}{v_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{E.6.1}$$

Siendo,

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

Si se representa $\frac{P}{v(P_0 - P)}$ respecto de $\frac{P}{P_0}$ se obtiene una recta con pendiente $c - 1/v_m C$ y un origen en ordenadas igual a $1/v_m C$. Así, se pueden calcular v_m , útil para el cálculo del área superficial (S_{BET}) y C , que da una idea de la fiabilidad del resultado.

Los datos que se representan para obtener las constantes deben estar, teóricamente, en el intervalo $\frac{P}{P_0} = 0,05 - 0,30$ para que los datos se ajusten a una recta. Sin embargo, en el estudio realizado el límite máximo es 0,20, valor que proporcionaba un mejor ajuste.

La superficie específica, S_{BET} , se calcula mediante la Ecuación E.6.2

$$S_{\text{BET}} = n_m \cdot L \cdot a_m \quad \text{E.6.2}$$

Siendo,

- $n_m = \frac{v_m [\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \text{STP}]}{22400 [\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}]} = \text{moles adsorbidos en la monocapa [mol]}$
- $L = \text{número de Avogadro} = 6,023 \cdot 10^{23} [\text{moléculas/mol}]$
- $a_m = \text{área cubierta por una molécula de } \text{N}_2 \text{ adsorbida a } 77 \text{ K} = 1,62 \cdot 10^{-19} [\text{m}^2/\text{molécula}]$

En la Tabla 6.2 se muestran los valores de C , V_m y de S_{BET} determinados a partir de las Ecuaciones E.6.1 y E.6.2 para cada una de las diferentes muestras de hollín seleccionadas. Al aumentar la temperatura de formación de hollín, disminuye la S_{BET} (32,8765 de H-13 frente a 18,9999 de H-14), esto es lógico ya que a una mayor temperatura de formación de la muestra, disminuyen los defectos y las partículas se vuelven más gráficas. En cuanto a la concentración inicial de DMC, la S_{BET} disminuye al aumentar la concentración de DMC a la entrada del reactor.

Tabla 6.2. Valores de los parámetros BET de las muestras de hollín caracterizadas.

MUESTRA	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	C	v_m [cm^3/g STP]	SUPERFICIE ESPECÍFICA, S_{BET} [m^2/g]
H-7	33333 ppm, 1200 °C	146,3878	6,2640	27,2683 ± 0,0308
H-13	50000 ppm, 1150 °C	264,8033	7,5523	32,8765 ± 0,1342
H-14	50000 ppm, 1200 °C	183,7542	4,3646	18,9999 ± 0,0110

La teoría BET se basa en una extensión simplificada del mecanismo de Langmuir para la adsorción de múltiples capas. Para obtener un valor fiable de v_m es necesario que la constante BET, C , no sea menor que 100 [Rouquerol y cols. 1994]. Como se puede corroborar en la Tabla 6.2, el valor de C cumple con esta condición.

6.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica de un sólido. La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona información sobre la organización espacial de las partículas de hollín en las muestras y también aporta distintos parámetros para analizar la estructura de las mismas.

Las Figuras 6.1 a 6.3 muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de las muestras de hollín seleccionadas. En las Figuras 6.1.a y 6.2.a se aprecia que la morfología de los diferentes tipos de hollines es muy similar: las partículas de hollín se organizan en forma de aglomerados, a su vez compuestos de subpartículas. Estas subpartículas se encuentran adheridas entre sí debido a fuerzas de superficie [Stanmore y cols. 2001]. La mayoría de estas partículas son prácticamente esféricas, aunque se pueden encontrar un pequeño número de formas menos regulares.

Se observa que al aumentar la temperatura de formación del hollín, las partículas se vuelven apreciablemente más grandes (Figura 6.2.b frente a Figura 6.3.b). Del mismo modo, al aumentar la concentración de DMC a la entrada del reactor, aumenta el tamaño de partícula y disminuye el número de partículas (Figura 6.1.b frente a Figura 6.3.b). Este fenómeno se debe a fenómenos de aglomeración y fusión de las partículas, explicados en el Anexo A que versa sobre formación de hollín.

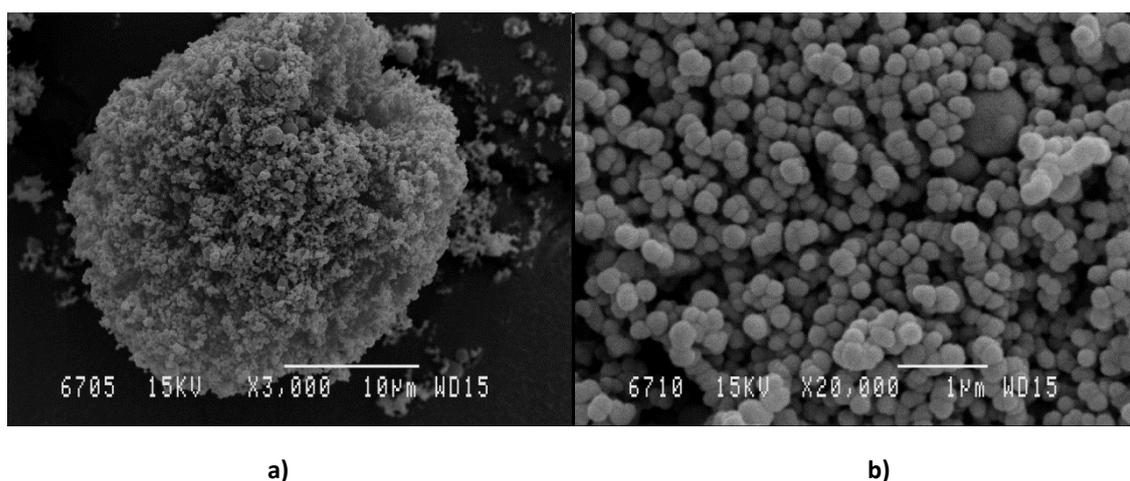
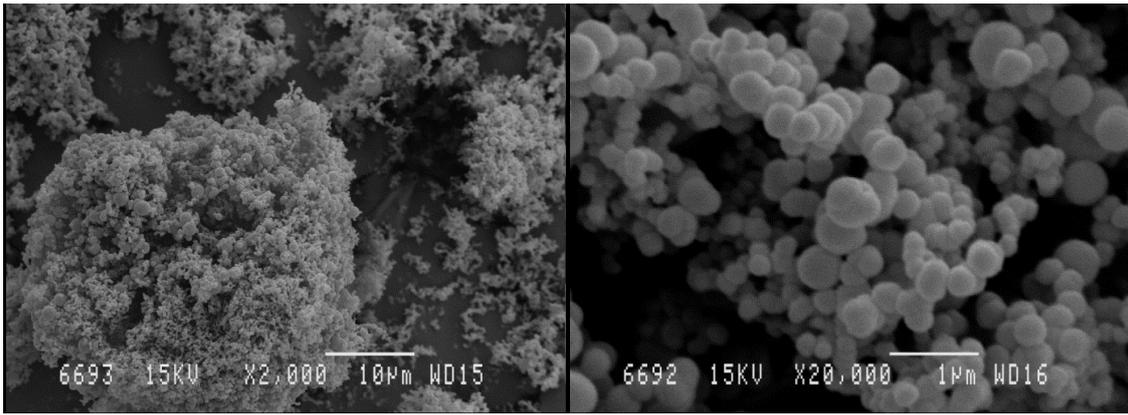


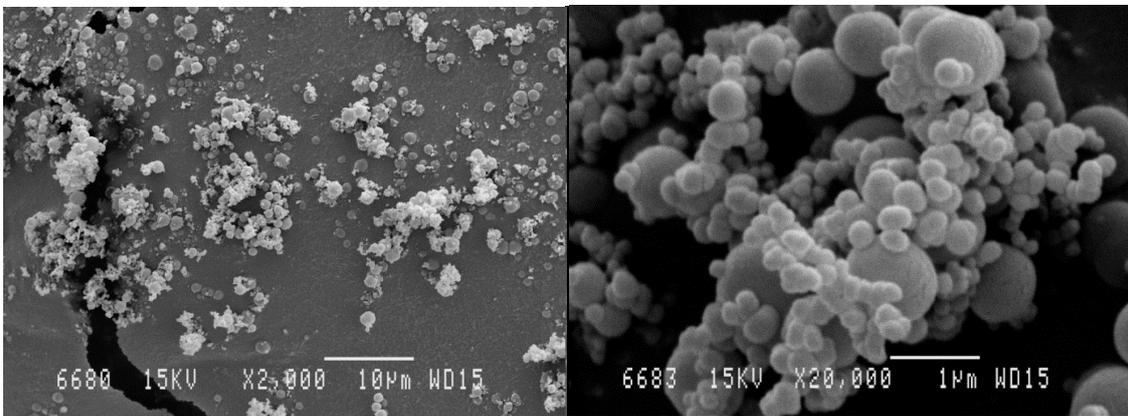
Figura 6.1. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra de hollín H-7 (33333 ppm de DMC y 1200 °C).



a)

b)

Figura 6.2. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra de hollín H-13 (50000 ppm de DMC y 1150 °C).

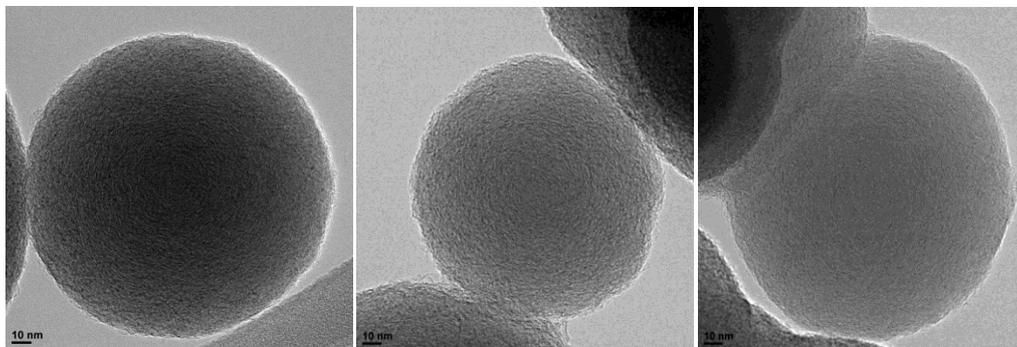


a)

b)

Figura 6.3. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra de hollín H-14 (50000 ppm de DMC y 1200 °C).

En la Figura 6.4 se muestran las imágenes obtenidas mediante TEM de las muestras de hollín seleccionadas



a) H-7

b) H-13

c) H-14

Figura 6.4. Imágenes obtenidas mediante TEM de las muestras de hollín.

Las partículas de hollín, según el modelo propuesto por Pahalagedara y cols. (2012), están formadas por dos partes: un núcleo interior compuesto de partículas finas y de varias capas de carbono con una estructura desordenada y un caparazón compuesto de cristalitas con una orientación como la de las capas de grafeno. El modelo de Pahalagedara y cols. (2012) se esquematiza en la Figura 6.5.

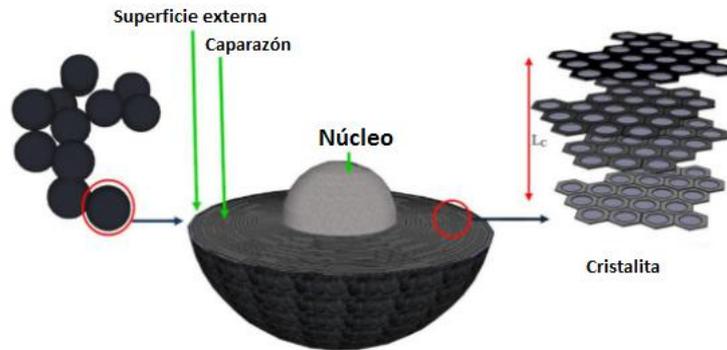


Figura 6.5. Estructura propuesta por Pahalagedara y cols. (2012) para una partícula.

La descripción de Pahalagedara y cols. (2012) de la partícula se corresponde con lo observado en las imágenes de TEM de las muestras. En las Figuras 6.4a, b y c se puede observar una estructura gráfica a lo largo del perímetro de la partícula, con una distribución de las capas de grafeno más caótica en el núcleo, algo similar a lo encontrado por Hays y Vander Wal (2007) en su hollín de gasóleo.

En cuanto a la organización espacial de las partículas se aprecia que se distribuyen en forma de cadena, como en la Figura 6.6. Este es un comportamiento típico en muestras carbonosas similares [Arnal, 2011].

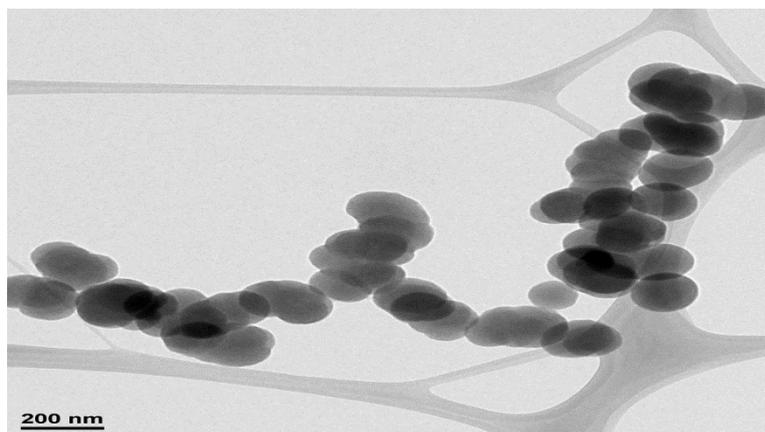


Figura 6.6. Imagen obtenida mediante TEM de la muestra H-13.

Para determinar el tamaño de las partículas de hollín, se ha realizado el tratamiento digital de las imágenes TEM suministradas por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante. Para ello, se ha utilizado el software *ImageJ* que ya ha sido utilizado previamente en estudios similares [Arnal, 2011]. Para obtener el tamaño de partícula medio, se miden todas las partículas posibles y se descartan los resultados más alejados de los otros resultados. Los resultados de diámetro de partícula se encuentran en la Tabla 6.3. Según el

criterio de tamaños de partículas de Pahalagedara y cols. (2012), las tres muestras analizadas son partículas secundarias (de 100 nm a 1 μ m).

Tabla 6.3. Tamaño de partícula de las muestras de hollín caracterizadas.

MUESTRA	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	INTERVALO DE DIÁMETRO [nm]	DIÁMETRO MEDIO [nm]
H-7	33333 ppm y 1200 °C	99-144	114,77
H-13	50000 ppm y 1150 °C	100-188	139,55
H-14	50000 ppm y 1200 °C	111-188	137,00

6.4 Espectroscopía Raman

En las muestras carbonosas, los datos más interesantes del espectro Raman se encuentran en la región llamada de primer orden, que se localiza en el intervalo entre 1000 y 1800 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión de carbonos de las capas aromáticas. En esta región se advierten picos, o bandas, importantes: el pico D y el pico G. El pico D se localiza en el intervalo 1330 [Arnal, 2014]- 1360 cm^{-1} [Sato y cols. 2006] y se corresponde con las vibraciones de los anillos aromáticos, no de cadenas. Este pico nunca aparece en grafitos perfectos, por lo que su presencia se asocia a muestras de bajo ordenamiento. Por otro lado, el pico G, se localizan en el intervalo 1580 [Sato y cols. 2006]- 1600 cm^{-1} [Ferrari y Robertson, 2000] y se debe a las vibraciones de los enlaces sp^2 entre carbonos tanto de cadenas como de anillos y es el único pico visible en los grafitos perfectos. Así, el pico D está relacionado con el carbono amorfo, mientras que el pico G está relacionado con el carbono gráfico.

Del espectro Raman se pueden extraer parámetros espectroscópicos para caracterizar las propiedades de los materiales carbonosos. Estos parámetros son: posición e intensidad del pico, anchura de pico (FWHM, de sus siglas en inglés *Full Width at Half Maximum*, correspondiente a la anchura del pico en $I_{\max}/2$) y área del pico. No obstante, para poder extraer estos parámetros se necesita realizar previamente un ajuste matemático de los datos. Este ajuste se realiza mediante una deconvolución gracias al software *SciDAVis* utilizando dos picos Lorentzianos (Picos G y D). En la Figura 6.7 se muestran los espectros de las muestras de hollín y sus respectivas deconvoluciones, mientras que en la Tabla 6.4 se resumen los valores de los parámetros espectroscópicos de las muestras.

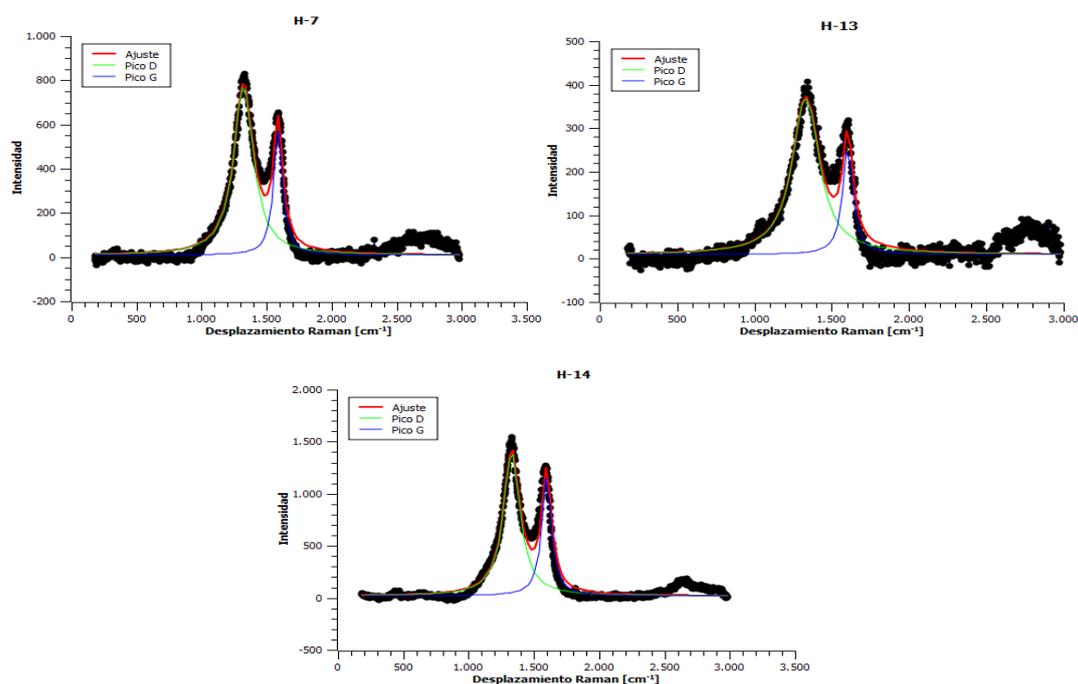


Figura 6.7. Espectros Raman de las muestras de hollín caracterizadas y sus respectivas deconvoluciones.

Tabla 6.4. Parámetros espectroscópicos Raman de las muestras de hollín caracterizadas.

PICO D	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	POSICIÓN TEÓRICA [cm ⁻¹]	POSICIÓN REAL [cm ⁻¹]	ANCHURA DE PICO (FWHM)	INTENSIDAD (I)	ÁREA
H-7	33333 ppm, 1200 °C	1360	1332,217	181,264	771,285	219607,842
H-13	50000 ppm, 1150 °C		1343,881	205,445	362,507	116985,664
H-14	50000 ppm, 1200 °C		1329,786	157,214	1393,738	344187,513
PICO G	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	POSICIÓN TEÓRICA [cm ⁻¹]	POSICIÓN REAL [cm ⁻¹]	ANCHURA DE PICO (FWHM)	INTENSIDAD (I)	ÁREA
H-7	33333 ppm, 1200 °C	1580-1600	1588,587	86,704	572,368	77953,554
H-13	50000 ppm, 1150 °C		1597,617	84,091	258,889	34196,888
H-14	50000 ppm, 1200 °C		1588,908	88,818	1167,549	162891,713

Teóricamente se afirma que la relación I_G/I_D está directamente relacionada con el ordenamiento estructural del material, y por consiguiente, con la reactividad del hollín [Ruiz y cols. 2007a]. Los valores de la relación I_G/I_D de las muestras analizadas se muestran en la Tabla 6.5.

En la Tabla 6.5 se observa que, para la misma concentración inicial de DMC, a mayor temperatura de pirólisis, mayor es la relación I_G/I_D (0,714 de la muestra H-13 frente a 0,838 de la muestra H-14). Los resultados observados concuerdan con la bibliografía consultada [Ruiz y cols. 2007a]. A una mayor temperatura de formación, se eliminan los defectos y aumenta la cristalinidad, por lo que aumenta el ordenamiento, la relación I_G/I_D y el carácter gráfico de la muestra.

En relación al efecto de la concentración inicial de DMC, cuanto mayor es esta concentración, mayor es la relación I_G/I_D (0,742 de la muestra H-7 vs. 0,838 de la muestra H-14) y mayor es el carácter gráfico de la muestra

Tabla 6.5. Relación I_G/I_D correspondientes a las muestras de hollín caracterizadas.

MUESTRA	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	I_G/I_D
H-7	33333 ppm, 1200 °C	0,742
H-13	50000 ppm, 1150 °C	0,714
H-14	50000 ppm, 1200 °C	0,838

Estos datos están sujetos a incertidumbre, ya que la muestra presentaba bastante fluorescencia. El ruido del espectro es debido a este fenómeno que representa el mayor problema en la espectroscopía Raman.

6.5 Difracción de rayos X (XRD)

La aplicación de esta técnica a las muestras seleccionadas de hollín permite la representación de los difractogramas, en los que se muestra la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra, en cuentas por segundo (Cps), en función del ángulo de incidencia (5-90°). Las fracciones amorfas no son visibles en el difractograma porque no son capaces de reflejar la radiación formando ondas constructivas.

El hollín está formado por aglomerados de partículas compuestas de fracciones cristalinas y amorfas. En los difractogramas obtenidos tras analizar las muestras seleccionadas se observan dos picos (Figura 6.8). El pico más grande, denominado (002), se debe a la

reflexión de Bragg y se sitúa alrededor de 25° (en el eje X, 2θ). Este pico se relaciona con la fracción más gráfica del hollín [Esarte y cols. 2012]. El ensanchamiento del pico (002) aumenta al disminuir el tamaño de las cristalitas perpendiculares a las capas aromáticas, por lo que cuanto más estrecho sea el pico (002) la cristalita será más grande y el orden estructural del material aumentará [Arnal, 2014]. En los difractogramas discutidos la simetría teórica del pico (002) es impedida por la aparición, a su izquierda, de un pico llamado γ . El pico γ está asociado a la presencia de cadenas alifáticas en los laterales de las cristalitas [Esarte y cols. 2012]. Finalmente aparece un pico, denominado (100), característico del plano de simetría 2D a lo largo de la capa de grafeno y que suele aparecer en materiales altamente cristalinos. Teóricamente aparece alrededor de los $42,3^\circ$, sin embargo en el difractograma aparece entre 40 y 50° , lo que es índice de una muestra desordenada [Arnal, 2014]

La intensidad del pico (002) es más elevada para la muestra H-14 que para las otras dos muestras, lo que indica que esta muestra, obtenida a mayor temperatura (1200°C) y con una mayor concentración inicial de DMC (50000 ppm), es más gráfica que el resto. El pico (100) es, también, más elevado para la muestra H-14, lo que indica un mayor carácter cristalino que para las otras muestras. En conclusión, según esta técnica, la muestra H-14 es la menos reactiva.

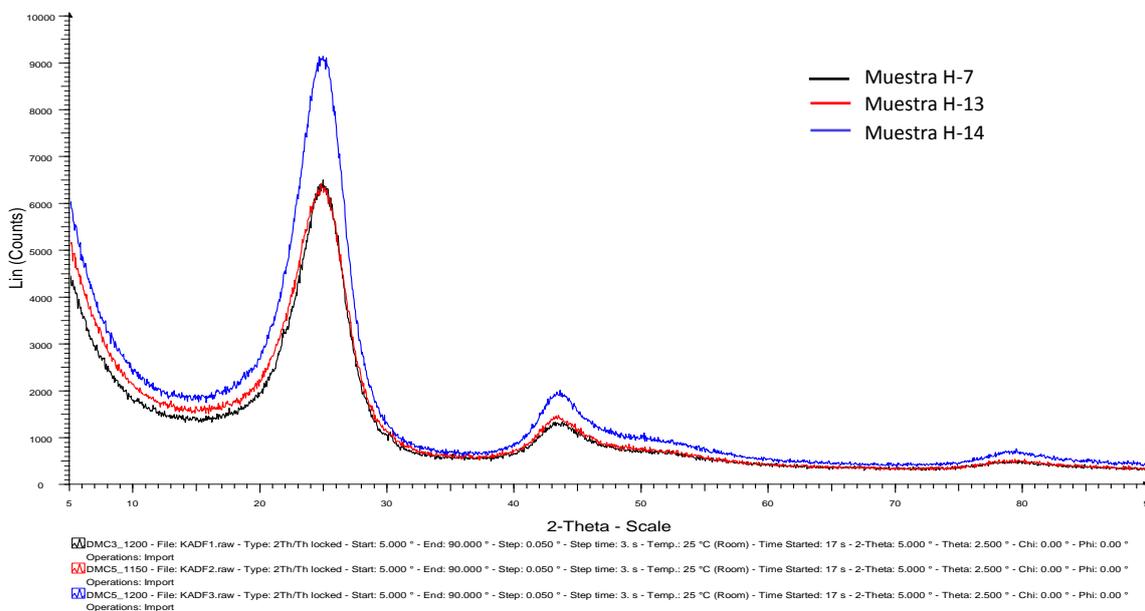


Figura 6.8. Difractograma XRD de las muestras de hollín caracterizadas.

7. Conclusiones y trabajos futuros

7.1 Conclusiones

Las principales conclusiones sobre la tendencia a formar hollín del DMC y la caracterización de las muestras obtenidas mediante experimentos de reactividad y análisis instrumental se presentan a continuación:

La conversión de DMC a productos (hollín, gases ligeros y PAH) aumenta al aumentar la temperatura a la que se llevan a cabo los experimentos de pirólisis (800-1200 °C).

En el caso del hollín, la cantidad formada depende fuertemente de la temperatura. El hollín se forma en pequeñas cantidades a partir de 1000 °C y a partir de 1050 °C, la cantidad de hollín comienza a aumentar, consecuentemente el rendimiento a hollín del DMC aumenta con la temperatura. La concentración de DMC a la entrada del reactor influye la formación de hollín en el sentido de que, para la misma temperatura, a mayor concentración de DMC, mayor es la cantidad de hollín recogida y mayor es el rendimiento a hollín.

Al estudiar los gases ligeros producidos en la pirólisis se aprecia que el rendimiento a gases disminuye con la temperatura y lo hace más pronunciadamente a partir de los 1050 °C, temperatura a la que comienza a aumentar la cantidad de hollín formada. En cuanto a la concentración de DMC a la entrada, no se aprecia efecto sobre el rendimiento a gases. Se observa que existe una relación entre el acetileno y el H₂, lo que indica que el crecimiento de los PAH se da a través del mecanismo *HACA*. La concentración de benceno disminuye a partir de 1050 °C, lo que señala su participación en la formación de PAH, que posteriormente formarán el hollín. La concentración de metano disminuye con la temperatura y más pronunciadamente a partir de 1050 °C, lo que puede significar que los radicales metilo participan en el crecimiento de hollín.

El perfil de la concentración de CO y de CO₂, en función de la temperatura, arroja resultados diferentes a los obtenidos por el grupo de investigación en otros trabajos sobre la pirólisis de compuestos oxigenados. En estos trabajos, la concentración de CO aumenta con el aumento de la temperatura hasta mantenerse constante mientras que la concentración del CO₂ aumenta de forma monótona con la temperatura. Sin embargo, en el presente proyecto se observa que la concentración de CO permanece constante hasta 1050 °C para luego aumentar con la temperatura, algo similar ocurre con la concentración de CO₂, sólo que a partir de los 1050 °C la concentración disminuye. Este hecho se explica si se tiene en cuenta que la descomposición del DMC es mayoritaria hacia el CO₂ lo que desplaza el equilibrio de la reacción de transformación de CO en CO₂ hacia los reactivos, aumentando la concentración de CO.

Los PAH (sustancias con propiedades cancerígenas y mutagénicas) son los precursores inmediatos del hollín. En el presente trabajo se estudian los 16 PAH de prioridad que marca la EPA. Su recogida, extracción, concentración y análisis se lleva a cabo mediante un método optimizado por el grupo. La concentración de PAH tiene un máximo a los 1100 °C, justo la temperatura a la que la cantidad de hollín aumenta drásticamente. El rendimiento a PAH del DMC presenta un máximo a 1100 °C, seguido de un fuerte descenso. Los PAH que se encuentran en mayor concentración son: NAPH, ACNY, PYR, PHEN, FANTH, todos formados por entre 2 y 4 anillo aromáticos. La mayor concentración de PAH se encuentra adsorbida en el hollín. También en el hollín se observa el valor más elevado del potencial carcinogénico causado por inhalación de PAH (KE), lo que proporciona un mayor interés para reducir las emisiones de este contaminante.

El rendimiento a hollín del DMC es menor que los rendimientos a hollín correspondientes a la pirólisis del acetileno, etileno y etanol. Sin embargo es mayor que el rendimiento a hollín del DMM. El rendimiento a PAH del DMC es menor que el que presenta el DMM.

A los resultados obtenidos de los experimentos de reactividad con O₂ y NO de las muestras seleccionadas se les aplica el método de núcleo decreciente con control de la reacción química. Se observa que para los experimentos con O₂ las muestras de hollín obtenidas a menor temperatura (manteniendo igual concentración inicial de DMC) y mayor concentración inicial de DMC (manteniendo igual temperatura) son más reactivas. Sin embargo, para los experimentos de reactividad con NO la muestra más reactiva es la obtenida a menor temperatura (manteniendo igual concentración inicial de DMC) y menor concentración inicial de DMC (manteniendo igual temperatura). Los tiempos de conversión completa del carbono, τ , indican que el hollín es más reactivo con el O₂ que con el NO.

Las técnicas de caracterización instrumentales a las que se someten las muestras seleccionadas muestran que, generalmente, la reactividad desciende a medida que aumenta la temperatura y la concentración de DMC a la entrada en los experimentos de obtención de la muestra (pirólisis).

En mi opinión el DMC es un buen aditivo, si nos fijamos en los objetivos del estudio. Tiene muy bajo rendimiento a hollín que es uno de los principales objetivos (en el propio título del proyecto habla de reducir las emisiones de MP). De hecho, su rendimiento a hollín es mucho más bajo que el del acetileno, etileno o etanol y muy cercano, aunque un poco superior al del DMM. Su rendimiento a PAH es menor que el de DMM por lo que además se está evitando esa parte tóxica del hollín. Sin embargo no es muy reactivo y puede que haya que buscar otros métodos para favorecer la eliminación del hollín. Por otro lado, en ingeniería siempre hay que tener en cuenta el coste y la manera de producir el aditivo, en este caso el DMC. Este factor es importante a la hora de decidir si es buen aditivo o no y debe ser investigado.

7.2 Trabajos futuros

A partir de los principales resultados, observaciones y conclusiones obtenidas en este trabajo, se proponen los siguientes trabajos futuros:

1. Estudiar la influencia del tiempo de residencia sobre la pirólisis de DMC.
2. Desarrollar un modelo cinético-químico en fase heterogénea que abarque la formación, crecimiento y oxidación de PAH y hollín.
3. Estudiar la pirólisis de mezclas de DMC con algún precursor de la formación de hollín como por ejemplo la mezcla DMC-acetileno.
4. Investigar la manera más eficiente y barata de producir DMC.

8. Bibliografía

- **Agencia Europea de Medio Ambiente.** La contaminación del tráfico sigue siendo nociva para la salud en muchas partes de Europa [en línea] 2012 [Consulta: 7 de abril de 2015] Disponible en: <http://www.eea.europa.eu/es/pressroom/newsreleases/la-contaminacion-del-trafico-sigue>.
- **Alexandrino, K.,** Millera, A., Bilbao, R. Alzueta, M.U. Influence of the temperature and 2,5-dimethylfuran concentration on its sooting tendency. Aceptado para su presentación en el Ninth Mediterranean Combustion Symposium. Rhodes, Greece. 2015.
- **Alfè, M.,** Apicella, B., Barbella, R., Rouzaud, J.N., Tregrossi, A., Ciajolo, A. Structure-property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames. Proc. Comb. Inst. 32 (2009) 697-704.
- **Arnal, Cristina.** Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes topos de hollines representativos de motor diésel. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. 2014.
- **Baena, C.** Pirólisis del 2-metilfurano: Formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y de hollín. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Zaragoza. 2014
- **Biddle D., Moll S.** Energy, transport and environment indicators, 2013 edition, European Commission, 2013.
- **Bostrom, C.E.,** Gerde, P., Hanberg, A., Jernstrom, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerhom, R. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. Environ Health Persp. 110 (Suppl 3) (2002) 451–488.
- **Cheung, C.S.,** Lui, M.A., Lee, S.C., Pan. K.Y. Experimental study on emission characteristics of diésel engines with diésel fuel blended with dimethyl carbonate. HKIE Transactions, 12(3) (2005) 15-20.
- **Dombrovsky, L.A.,** *Radiative properties of soot particles.* Thermopedia [en línea]. [Consulta: 17 de febrero de 2015]. Disponible en: <http://www.thermopedia.com/content/148>.
- **Esarte, C.,** Callejas, A., Millera, Á., Bilbao, R., Alzueta, M.U. Characterization and reactivity with NO/O₂ of the soot formed in the pyrolysis of acetylene–ethanol mixtures. J. Anal. Appl. Pyrol. 94 (2012) 68-74.
- **Esarte, C.,** Millera, Á., Bilbao, R., Alzueta, M.U. Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene–ethanol blends under flow reactor conditions. Fuel Process. Technol. 90 (2009) 496–503.
- **Esarte, C.,** Peg, M., Ruiz, M.P., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M.U. Pyrolysis of Ethanol: Gas and Soot Products Formed. Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 4412–4419.
- **Flynn, P.F.,** Durrett, R.P., Hunter, G.L., Loye, zur A.O., Akinyemi, O.C., Dec., J.E., Westbrook, C.K. Diésel combustion: an integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation. Society of Automotive Engineers International Congress and Exposition (1999).
- **Frenklach, M.,** Clary, D.W., Gardiner, J.W.C., Stein, S.E. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. Proc. Comb. Inst. 20 (1985) 887-901.
- **Gaylor P.J.** Standard Oil Development Co., US Patent 2, 331, 336, 1943.
- **Gilot, P.,** Bonnefoy, F, Prado, G. Determination of kinetic data for soot oxidation. Modelling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis. Combust. Flame 95 (1993) 87-100.
- **Glaude, P.A.,** Pitz, W.J., Thomson, M.J. Chemical Kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame. Proc. Comb. Ins. 30 (2005) 1111–1118.

- **Hays**, M.D. y **Vander Wal**, R.L. Heterogeneous soot nanostructure in atmospheric and combustion source aerosols. *Energy Fuels* 21(2) (2007) 801-811.
- **Kane** D.M., **Iwamoto** R.Y. Union Oil, US Patent 4, 904, 279, 1990.
- **Levenspiel**, O. (1999) *Chemical reaction engineering*, 3a ed., John Wiley & Sons, NewYork.
- **Li**, Y.H.; **Lu**, G.Q.; **Rudolph**, V. The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 1-26.
- **McEnally**, C.S. y **Pfefferle**, L.D. Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames. *Enviro. Sci. Technol.* 45 (2011) 2498-2503.
- **McGrath**, T., **Sharma**, R., **Hagaligol**, M. An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials. *Fuel* 80 (2001) 1787-1797.
- **Moldoveanu**, S. (2005) *Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers*. Amsterdam: Elsevier Science.
- **Monin**, C. Caracterización del Proceso de Formación de Hollín en una Llama de Difusión Diésel de Baja Temperatura. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. 2009.
- **Morrison**, R. T. y **Boyd**, R. N. (1992) *Organic Chemistry*. Cliffs: Prentice-Hall.
- **Nisbet** I.C.T., **LaGoy** P.K. Toxic equivalency factor (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharm.* 16 (1992) 290-300.
- **Pepiot-Desjardins**, P., **Pitsch**, H., **Malhotra**, R., **Kirby**, S.R., **Boehman**, A.L. Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels. *Combust. Flame* 154 (2008) 191–205.
- **Raj**. A., **Al Rashidi**, M. J., **Chung**, S.H., **Sarathy**, S.M. PAH growth initiated by propargyl addition: mechanism development and computational kinetics. *J. Phys. Chem.* 118(16) (2014) 2665-2685.
- **Redacción ambientum.com** [en línea] 2011 [Fecha de consulta: 17 de febrero de 2015]. Disponible en: <http://www.ambientum.com/boletino/noticias/Evitar-hollin-podria-frenar-aumento-temperatura-global.asp>.
- **Richter**, H., **Howard**, J.B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energ. Combust.* 26 (2000) 565–608.
- **Rounce**, P., **Tsolakis**, A., **Leung**, P., **York**, A.P.E. A comparison of diésel and biodiésel emissions using dimethyl carbonate as an oxygenated additive. *Energy Fuels* 24 (2010) 4812-4819.
- **Ruiz**, M.P. Formación y caracterización del hollín producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. 2008.
- **Ruiz**, M.P., **Callejas**, A., **Millera**, A., **Alzueta**, M.U., **Bilbao**, R. Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007a) 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 C₂H₂ pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007b) 7550-7560.
- **Salvo**, P. Formación de hollín en la pirólisis de diferentes biocombustibles oxigenados. Proyecto Final de Carrera. Universidad de Zaragoza. 2014.
- **Sánchez**, N.E., **Callejas**, A., **Millera**, Á., **Bilbao**, R., **Alzueta**, M.U. Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures. *Energy* 43 (2012a) 30-36.
- **Sánchez**, N.E., **Callejas**, A., **Millera**, Á., **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* 26 (2012b) 4823–4829.

- **Sánchez**, N.E., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M.U. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), soot and light gases formed in the pyrolysis of acetylene at different temperatures: Effect of fuel concentration. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 103 (2013a) 126–133.
- **Sánchez**, N.E., Salafranca, J., Callejas, A., Millera, Á., Bilbao, R., Alzueta, M.U. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). *Fuel* 107 (2013b) 246–253.
- **Schifter**, I. y **López**, E. Uso y abuso de las gasolinas [en línea] México: FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, 1998. [Consulta: 17 de febrero de 2015]. Disponible en: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/159/htm/sec_7.htm.
- **Singh**, S., Kumar, A., Mahla, S.K., Batth, G.S. Experimental study on emission analysis of oxygenated fuels dimethyl carbonate (DMC) and dibutyl maleate (DBM) in a CI engine. *IJRET* 2, issue 10 (2013).
- **Smith**, R.N., Swinehart, J., Lesnini, D. The oxidation of carbon by nitric oxide. *J. Phys. Chem.* 63(4) (1959) 544-547.
- **Stanmore**, B.R., Brillhac, J.F., Gilot, P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 39 (2001) 2247-2268.
- **Teng**, H.S.; Suuberg, E.M.; Calo, J.M. Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the nitric oxide-carbon gasification reaction. *Energy Fuels* 6(4) (1992) 398-406.
- **Walker**, P.L., Taylor, R.L., Ranish, J.M. An update on the carbon-oxygen reaction, *Carbon* 29 (1991) 411-421.
- **Wang** H. y **Frenklach** M. Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radical. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11465-11489.
- **Wang**, R. y **Cadman**, P. Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves. *Combust. Flame* Vol. 112, Issue 3 (1998) 359-370.
- **Yan**, J., Wang, L., Fu, P.P., Yu, H. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutat Res.* 557(1) (2004) 99-108.
- **Zhang**, G.D., Liu, H., Xia, X.X., Zhang, W.G., Fang, J.H., Effects of dimethyl carbonate fuel additive on diesel engine performances. *Proc. Inst. Mech. Eng.* Vol. 219 Part D (2005) 219-897.

ANEXOS

ANEXO A: Formación de hollín

A.1 Formación de precursores de hollín

A.1.1. Precursores producidos durante la pirólisis: cadenas cortas y radicales.

Las cadenas de hidrocarburos del combustible se fracturan y se deshidrogenan debido a las altas temperaturas, resultando en cadenas cortas como el etileno (C_2H_4), el acetileno (C_2H_2) o el propargilo (C_2H_3), entre otros. Estas cadenas, a pesar de ser térmicamente estables, son altamente reactivas [Flynn y cols. 1999]. Estas reacciones dan lugar también a otros productos como H_2 , CO y CH_4 y acarrea la formación de radicales libres [Moldoveanu, 2005]. Los hidrocarburos de cadena corta formados, reaccionan para dar origen a los precursores de hollín, siendo que, la hipótesis más aceptada es la que considera los precursores de hollín los PAH.

A.1.2. Formación del primer anillo aromático.

Los hidrocarburos de cadena corta reaccionan para formar un primer anillo bencénico, considerado el primer anillo aromático, que dará origen a las macromoléculas PAH. Existen diferentes hipótesis de mecanismos para el proceso de formación de benceno:

- Reacción de condensación (Diels-Alder) cuando la reacción se da entre especies moleculares. Esta reacción está considerada una cicloadición 1,4-1,2 y se produce entre un dieno conjugado y un alqueno sustituido que cumple el papel de dienófilo. Es espontánea o, en el peor de los casos, muy poco endotérmica [Morrison y Boyd, 1992].

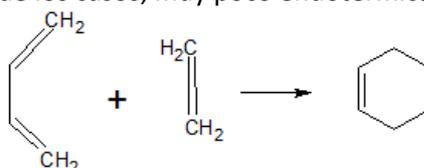


Figura A.1. Reacción de Diels-Alder.

La reacción da como resultado un ciclohexeno, que continua reaccionando por eliminación hasta formar un anillo de benceno.

- Reacciones entre radicales libres y moléculas neutras también conducen a un incremento en el peso molecular y a la ciclación. Por ejemplo, la reacción entre acetileno y el radical $n-C_4H_3$ o el radical $n-C_4H_5$ como describen Wang y Frenklach (1994).

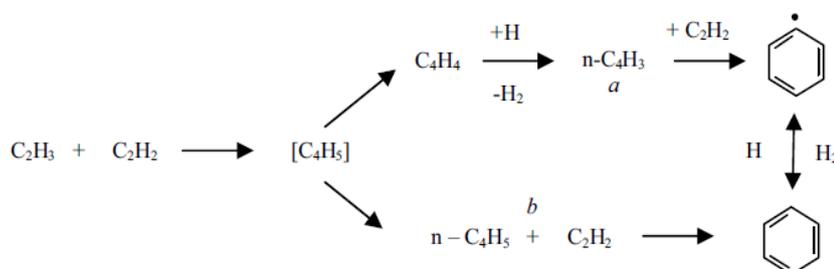


Figura A.2. Reacción entre acetileno y radicales $n-C_4H_3$ y $n-C_4H_5$.

- En otras ocasiones, pequeños radicales libres, típicamente el $H\cdot$, $CH_3\cdot$ y el $C_2H_5\cdot$, formados durante la pirólisis, reaccionan con moléculas más grandes liberando hidrógeno y creando un radical más grande que el original, que suele ser más estable.

Estos grandes radicales interaccionan para formar moléculas a través de diferentes procesos.

- Reacción de combinación de radicales de propargilo (C_3H_3). El propargilo es un grupo funcional alquilo procedente del 2-propinil, que procede a su vez del propino. Se considera a este compuesto como un precursor del benceno [Raj y cols. 2014]

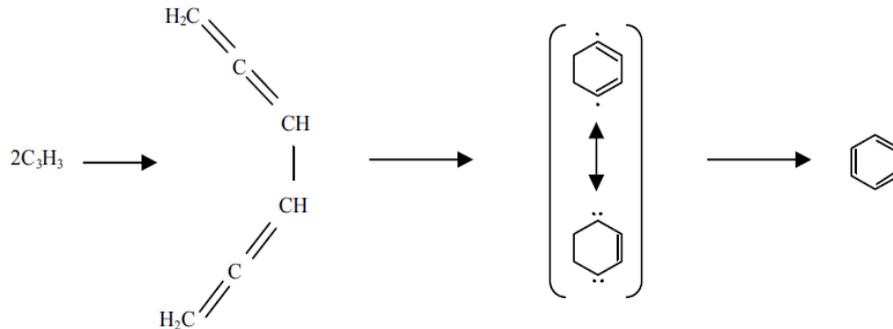


Figura A.3. Reacción de combinación de radicales propargilo.

A.1.3. Formación de PAH por crecimiento de los aromáticos.

Las reacciones continúan a partir del primer anillo bencénico, produciéndose un crecimiento molecular que desembocará en la formación de PAH. Estos PAH tienen un peso desde 50 hasta 100 μm . La teoría más aceptada es la que establece que el crecimiento de los aromáticos ocurre a través de la ruta HACA (*Hydrogen abstraction- C_2H_2 addition*), desarrollada por Frenklach y cols. (1985). Esta ruta implica una secuencia repetitiva de reacciones de dos pasos

1. Liberación de Hidrógeno que activa el anillo
2. Adición de acetileno en fase gas

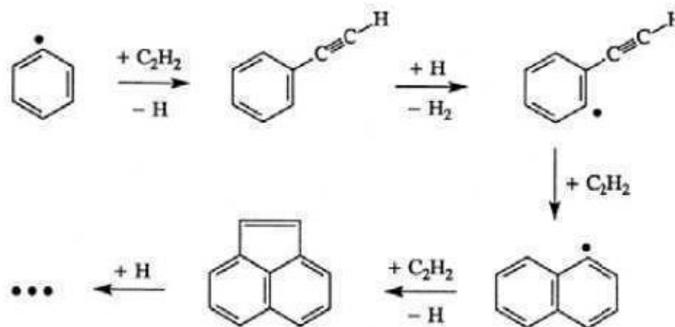


Figura A.4. Crecimiento de los PAH a través de la ruta HACA.

A.2 Nucleación del hollín

En este proceso la masa pasa del sistema molecular al de partículas, es decir, ocurre la transición de las moléculas largas de PAH en fase gas a partículas sólidas. En general se cree que los núcleos de hollín se forman por la colisión y condensación de líquido de varias moléculas de PAH pesadas. Esto ocurre cerca de las zonas de pirólisis donde la temperatura y

las concentraciones de radicales son más altas [Monin, 2009]. Durante este proceso, las moléculas se transforman en sistemas de partículas con una masa molecular de 2000 uma, aproximadamente, y un diámetro efectivo de alrededor de 1,5 nm [Richter y Howard, 2000]

Los núcleos formados se pueden definir como partículas carbonosas estructuradas en redes cristalinas con un 1 % de Hidrógeno en peso. La función de estos núcleos es proporcionar sitios para el crecimiento superficial de la partícula [Monin, 2009].

A.3 Crecimiento de las partículas de hollín

El crecimiento del hollín se produce a través de dos mecanismos: crecimiento superficial y coagulación. Este crecimiento másico se produce casi de forma simultánea a la nucleación.

A.3.1. Crecimiento superficial.

Consiste en reacciones químicas de adición que se dan en la superficie de la partícula de especies en fase gas, como el acetileno y los PAH. En este tipo de crecimiento sólo aumenta la masa de las partículas, no su número, que permanece constante. Crecen desde 1-2 nm hasta 10-30 nm [Monin, 2009] Durante este proceso el tiempo de residencia es un factor importante.

A.3.2. Coagulación.

En este proceso las partículas se unen físicamente para dar lugar a una partícula cuya masa es la suma de las masas de las dos partículas originarias. Este proceso aumenta el tamaño de las partículas, a la vez que desciende el número total de partículas pero sin cambiar la masa total [Monin, 2009]

A.4 Aglomeración

Se da cuando las partículas de hollín colisionan para formar aglomerados (macropartículas de hasta 200 partículas primarias), es decir, cuando se pegan unas a otras formando estructuras en forma de cadena.

Paralelamente al proceso de formación de hollín se produce la oxidación de los PAH y de las partículas de hollín. En el motor el oxígeno necesario para la oxidación proviene del comburente (aire) inyectado. Y durante la pirólisis el oxígeno es aportado por el combustible oxigenado, en el caso del presente compuesto DMC.

En la oxidación los PAH y las partículas de hollín reaccionan con especies oxidantes como el grupo hidróxilo (OH), el O₂ o el oxígeno atómico para formar CO y CO₂, lo que disminuye la masa de PAH y hollín. La temperatura necesaria para que se produzca la oxidación debe ser mayor que 1100 K [Monin, 2009], si es inferior se produce bloqueo térmico.

ANEXO B: metodología experimental

B.1 Pirólisis de DMC

B.1.1 Instalación experimental para la formación de hollín.

La instalación experimental en la que se lleva a cabo la pirólisis de DMC consta de seis secciones principales:

- Sección de alimentación de gases.
- Sección de reacción.
- Sección de recogida de hollín.
- Sección de recogida de PAH.
- Sección de acondicionamiento.
- Sección de análisis de gases.

B.1.1.1 Sección de alimentación de gases

En esta sección se incluyen todos los elementos, equipos y accesorios necesarios que permiten preparar y controlar el flujo de gases utilizado para cada experimento.

Gases

El gas utilizado para los experimentos de pirólisis es el N_2 , éste se encuentra almacenado en botellas situadas fuera del laboratorio a una presión de 150 bares. La salida del N_2 se controla mediante una válvula y dos manorreductores acoplados a la botella, uno de baja y otro de alta presión, con sus correspondientes indicadores. El manómetro de alta presión indica la presión del gas en la botella y el de baja permite regular la presión del gas que se conduce al controlador másico.

Lo habitual es mantener una presión de 4 bares aproximadamente en el manorreductor de baja presión, que es un valor adecuado. En la Figura B.1 se muestra un manorreductor con indicador, similar a los usados en los experimentos.



Figura B.1. Manorreductor con indicador para botella de gas.

Los caudales de N_2 usados en los experimentos se obtienen sabiendo que se tiene un caudal total a través del reactor de 1000 mL N_2 /min. A partir de ese dato se deben calcular los caudales de N_2 de arrastre para el DMC líquido (Q_{arrastre}), de N_2 de calentamiento ($Q_{\text{calentamiento}}$) y de N_2 de dilución del DMC durante el experimento ($Q_{\text{experimento}}$). El caudal real total, a las condiciones del laboratorio, se calcula con la ecuación E.B.1.

$$\frac{Q_{real\ total} \text{ mL/min}}{T_{lab. K}} = \frac{1000 \text{ mL N/min}}{273 K} \rightarrow Q_{real\ total} \quad \text{E.B.1}$$

Durante la etapa de calentamiento se usa el caudal de N₂ de “arrastre” y el de “calentamiento”, que se calculan con las Ecuaciones E.B.2 y E.B.3, respectivamente.

$$Q_{arrastre} = \frac{Q_{real\ total}}{2} [\text{mL} / \text{min}] \quad \text{E.B.2}$$

$$Q_{calentamiento} [\text{mL} / \text{min}] = Q_{experimento} + Q_{DMC\ gas\ real} \quad \text{E.B.3}$$

Donde, $Q_{experimento}$ se calcula con la Ecuación E.B.4 y $Q_{DMC\ gas\ real}$ se calcula con las Ecuaciones E.B.5 y E.B.6.

$$Q_{experimento} [\text{mL N} / \text{min}] = Q_{real\ total} - Q_{arrastre} - Q_{DMC\ gas} \quad \text{E.B.4}$$

$$Q_{DMC\ gas} [\text{ml N/min}] = \frac{Q_{total} \cdot C_{DMC\ deseado}}{C_{DMC\ en\ botella}} \quad \text{E.B.5}$$

$$\frac{Q_{DMC\ gas\ real}}{T_{sala K}} = \frac{Q_{DMC\ gas} \text{ mL N/min}}{273 K} \rightarrow Q_{DMC\ gas\ real} [\text{mL/min}] \quad \text{E.B.6}$$

Durante el experimento el caudal de N₂ de “calentamiento” se sustituye por el caudal de N₂ de “experimento”.

Controladores de flujo másico

Cada línea de alimentación de gas dispone de un medidor de flujo másico de alta precisión (Figura B.2) conectado a una unidad de control que permite mantener constante el caudal de gas.



Figura B.2. Controlador másico para gas.

El control de caudal se realiza por control remoto mediante la utilización de una unidad CPU y software de control (IQTMA 2002) diseñado por el Servicio de Instrumentación Científica Electrónica de la Universidad de Zaragoza, su interfaz se muestra en la Figura B.3.



Figura B.3. Software de control de caudal (IQTMA 2002).

Para realizar los distintos estudios experimentales se dispone de controladores de flujo másico de 100, 200, 500, 1000, 2000 y 5000 mlN (N₂)/min. El intervalo adecuado de uso de estas unidades se sitúa entre el 10-90 % del intervalo de medida señalado. Teniendo en cuenta este hecho y el caudal de gas necesario en cada experimento, se asignan los medidores de flujo más adecuados para cada gas.

Burbujímetro digital

Los medidores de flujo másico de las plantas están calibrados con nitrógeno y en condiciones normales de presión y temperatura. Sin embargo, cuando se trabaja en distintas condiciones, como la consigna indicada en el controlador viene dada en términos de flujo volumétrico, ésta representa tan sólo un valor aproximado del caudal introducido. Por este motivo, para poder conocer el caudal real alimentado, se dispone de un burbujímetro digital (Figura B.4). El caudal volumétrico de gas se determina a partir del tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer un volumen conocido.



Figura B.4. Burbujímetro digital.

Es importante señalar que no sólo debe medirse el caudal individual de cada gas y de mezcla reactante, sino que además es necesario comprobar el caudal de salida del reactor y de los equipos de análisis de gases, para comprobar que no existan fugas que afecten a los resultados obtenidos.

Conducciones

Los tubos para la conducción de gases que posee la planta son de 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interno. Las uniones se realizan con racores de acero inoxidable lineales y de tipo T, y con conexiones rápidas. Los tubos se encargan de conducir los gases hacia el reactor. Todas comienzan en los medidores de flujo.

Bomba HPLC

La bomba HPLC (*High-performance Liquid Chromatograph*) isocrática de Agilent Technologies serie 1200 (Figura B.5) inyecta el DMC líquido hacia la línea calefactada. Se usa N_2 como gas portador.



Figura B.5. Bomba HPLC.

Para calcular el caudal de líquido de DMC que debe inyectar la bomba, de modo a obtener el caudal de DMC gas necesario, se utilizan las ecuaciones E.B.7-E.B.10.

$$Q_{DMC} [mL N/min] = \frac{Q_{total} \cdot C_{DMC \text{ deseado}}}{C_{DMC \text{ en botella}}} \quad \text{E.B.7}$$

$$\frac{Q_{DMC} \text{ ml N/min}}{1000} = Q_{DMC} [L N/min] \quad \text{E.B.8}$$

$$Q_{DMC} \frac{L N}{min} \times \frac{1 \text{ mol}}{22,4 L N} = F_{DMC} \text{ mol/min} \quad \text{E.B.9}$$

$$F_{DMC} \text{ mol/min} \times M_{DMC} \frac{g}{mol} \times \left(\frac{1}{\rho_{DMC} \frac{g}{mL}} \right) = Q_{DMC \text{ inyecta la bomba}} \text{ mL/min} \quad \text{E.B.10}$$

La salida de la bomba va a una conexión tipo T y por la otra entrada se introduce el caudal de gas de arrastre, N_2 (calculado con la ecuación E.B.3). Cabe mencionar que antes de iniciar con el experimento se recomienda hacer circular esta corriente de nitrógeno por el interior del reactor caliente (aproximadamente 10 min, a 200°C), junto con el caudal de nitrógeno de “calentamiento” (calculado con la ecuación E.B.2), por la otra entrada del reactor. De este modo las paredes del mismo se calienten y se evita la posible condensación del DMC sobre ellas. La salida de la conexión tipo T se encuentra recubierto por cinta de fibra de vidrio y por cinta de papel aluminio para su calefacción e incluye una resistencia, un termopar tipo T y un regulador PID de temperatura (serie BS-2300) (la temperatura de trabajo es 1200°C). De este modo, la línea se mantiene calefactada evitando así la condensación del DMC. En el otro extremo de la línea calefactada se encuentra una rótula macho, la cual se une y sella con grasa de grafito a una de las entradas del reactor.

B.1.1.2 Sección de reacción

En la sección de reacción se produce la pirólisis y está compuesta de un reactor y de un horno.

Reactor

El reactor usado en los experimento de pirólisis (Figura B.6) es de flujo y funciona a presión atmosférica. El reactor está fabricado en cuarzo por la casa APLITEC y formado por tres partes bien diferenciadas: cabeza, cuerpo y sonda móvil, que permite ajustar la zona de

reacción, en este estudio la zona de reacción es de 16 cm. Tanto la cabeza como la sonda están refrigeradas mediante aire comprimido cuando se está llevando a cabo un experimento. Cabe destacar que el reactor empleado en los experimentos tiene la cabeza soldada al cuerpo para evitar que haya fugas debido a la subida de presión al poner la resina para recoger los PAH.

Como se puede apreciar en la Figura B.6, en la cabeza del reactor existen dos entradas de gases (en diagonal) que permiten que los mismos se mezclen a la temperatura del reactor y reaccionen instantáneamente. También hay una entrada y una salida para el aire de refrigeración (en horizontal). Las rótulas se sellan con grasa de grafito.



Figura B.6. Reactor de pirólisis con cabeza soldada y sonda.

En la Figura B.7 se presentan las principales medidas del reactor y se indican sus partes más importantes.

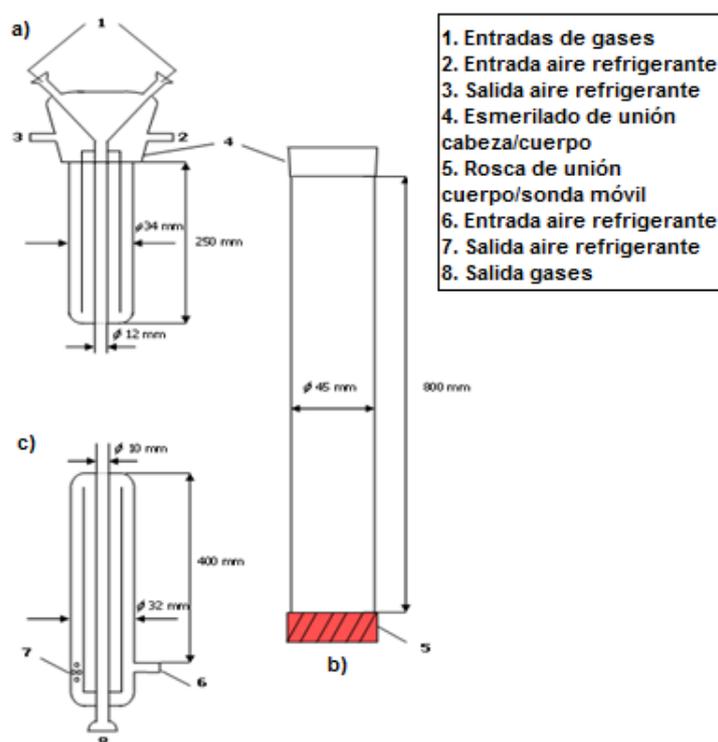


Figura B.7. Esquema del reactor de formación de hollín. a) Cabeza b) Reactor c) Sonda móvil.

Horno eléctrico

El reactor se localiza dentro de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado modelo ST16VC-1 de la marca FORNS HOBERSAL de 9 kW de potencia que permite alcanzar una temperatura máxima de 1500 °C (Figura B.8). 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.



Figura B.8. Horno que alberga el reactor.

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 controlada por un módulo de control fabricado por Fornis Hobersal (Figura B.9) mediante un controlador proporcional integral derivativo (PID). La temperatura máxima de trabajo del horno es 1600 °C.



Figura B.9. Módulo de control del horno.

B.1.1.3 Sección de recogida de hollín

El hollín formado durante la pirólisis puede quedar dentro del reactor o ser arrastrado por los gases exhaustos, en el segundo caso es recogido en esta sección. La sección de recogida de hollín consta de 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 Figura B.10 se muestra una fotografía del portafiltros y filtro empleados.



Figura B.10. Portafiltros y filtro de la sección de recogida de hollín.

El hollín que queda dentro del reactor se recoge a un vidrio de reloj con ayuda de cepillos y se pesa.

B.1.1.4 Sección de recogida de PAH

Esta sección, dispuesta a continuación de la sección de recogida de hollín, consta de un tubo (300 mm de longitud y 80 mm de diámetro interno) en el cual se introduce resina XAD-2. La resina XAD-2 se eligió porque puede adsorber PAH con mayor eficiencia que otro tipo de resinas o estructuras parecidas. De hecho este tipo de resinas se utilizan para atrapar los gases aromáticos en muchos estudios, especialmente los que se hacen para verificar la calidad del aire respirable en algunas ciudades. La resina en el tubo se ordena de la siguiente manera, 3 gramos de resina (resina de adsorción) y, separado mediante lana de cuarzo, 2 gramos de resina que sirve como testigo para asegurar que todos los PAH hayan sido previamente adsorbidos en la resina. El ordenamiento de la resina XAD-2 en el tubo aparece en la figura B.11.

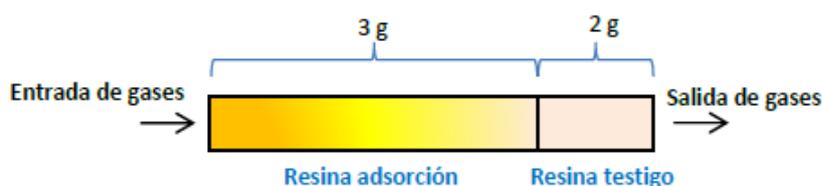


Figura B.11. Ordenamiento de la resina XAD-2 en el tubo de la sección de recogida de PAH.

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.1.1.5 Sección de acondicionamiento

Los gases de salida del reactor son detectados y analizados para determinar cuantitativamente su concentración, en la sección de análisis de gases (B.1.1.6). Por lo tanto, para evitar el deterioro de los equipos de medida por condensación o depósito de partículas en las celdas de análisis y eliminar interferencias que puedan perturbar los resultados, es necesario acondicionar previamente la corriente de los gases de salida.

En la instalación experimental se dispone de un portafiltros metálico (Figura B.12), colocado a continuación de la sección de recogida de PAH, con un filtro de partículas en su interior de soporte de nylon, de 0,47 mm de diámetro externo y tamaño de poro de 0,7 μm , de la marca MAGNA.



Figura B.12. Portafiltros con filtro en su interior de la sección de acondicionamiento.

B.1.1.6 Sección de análisis de gases

Los gases ligeros producidos durante la pirólisis se analizan mediante técnicas cromatográficas. En esta técnica, la muestra gaseosa se volatiliza y se hace pasar por una columna cromatográfica para que los analitos se eluyan en diferentes tiempos y sean analizados mediante detectores.

El cromatógrafo de gases utilizado es 6890N GC de Agilent Technologies (Figura B.13) 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.



Figura B.13. Cromatógrafo de la sección de análisis de gases de la instalación de formación de hollín.

El detector TCD funciona en conjunto con una columna tipo HP-PLOT Q (30 m x 0,53 mm x 40 μm) y un tamiz molecular (HP-PLOT MoleSieve, 15 m x 0,53 mm x 25 μm). El detector FID consta de una columna HP-PONA (50 m x 0,2 mm x 0,5 μm).

La entrada al cromatógrafo es en forma de T para evitar que todo el caudal que sale del reactor llegue al equipo y posibles casos de sobrepresión. El tubo de salida está conectado a venteo. La muestra a analizar debe fluir durante 10 minutos previamente a la inyección para asegurar que toda la columna está llena de la muestra. 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 Figura B.14.

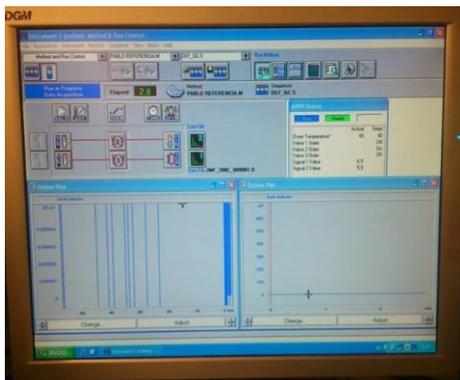


Figura B.14. Software ChemStation para el cromatógrafo de gases.

B.1.2 Sistema experimental para el estudio de los PAH

Para el estudio de los PAH se siguen métodos optimizados capaces de estudiar compuestos aromáticos. La validez de estos métodos en cuanto a la recuperación de las muestras y su cuantificación ha sido demostrada en otros proyectos del grupo de investigación [Sánchez y cols. 2013]

Los PAH se distribuyen en diferentes fases del sistema, unos quedan adsorbidos en el hollín (recogidos en el filtro junto con el hollín), otros quedan en la corriente de gases exhaustos (recogidos en la resina de adsorción, y testigo) y otros quedan adheridos a las paredes del reactor, éstos últimos se recogen mediante un lavado del reactor con 150 mL de diclorometano.

Las muestras procedentes del hollín, la resina de adsorción y la resina testigo se someten a extracción y a concentración. La muestra procedente del lavado del reactor sólo se somete a concentración. Todas las muestras, finalmente, se analizan usando cromatografía de gases acoplada a análisis de espectrometría de masas (GC/MS).

De esta forma, el sistema experimental para el estudio de los PAH se compone de las siguientes secciones:

- Sección de extracción de los PAH
- Sección de concentración de los PAH
- Sección de análisis de los PAH

B.1.2.1 Sección de extracción de los PAH

El método para la extracción tiene como referencia la técnica 3540C de la EPA 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.

De esta forma, cada muestra sólida (filtro con hollín, resina de adsorción y resina testigo) se introduce en un cartucho de extracción. El empaquetamiento se realiza de la

siguiente forma: se pone lana de cuarzo en el fondo; se cubre de 3 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar la humedad de la muestra, y por encima, se dispone otra capa de lana de cuarzo. A continuación se posiciona la muestra y se le adiciona 10 μL de una disolución patrón interno 4000 mg/l de seis estándares deuterados, disueltos en benceno-diclorometano. Los estándares deuterados son: 1,4-diclorobenceno- d_4 , acentafteno- d_{10} , criseno- d_{12} , naftaleno- d_8 , perileno- d_{12} y fenantreno- d_{10} . Las características de los patrones internos son muy parecidas a las de los PAH, por lo que al añadirlos estamos evaluando la pérdida de PAH debido al calor producido durante la extracción Soxhlet. La misma pérdida se puede evaluar en la inyección en el CG-MS, en donde la temperatura llega a 280 $^{\circ}\text{C}$. El cartucho es finalmente cubierto con lana de cuarzo para prevenir la pérdida de muestra durante la extracción.

Cada cartucho con la muestra sólida, en total tres, se coloca en el interior de los dedos 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 $^{\circ}\text{C}$. En la Figura B.15 se muestra un esquema de la extracción Soxhlet.



Figura B.15. Esquema de una extracción Soxhlet.

El tiempo de extracción que se fija es de 24 h y la velocidad es de 4 ciclos de extracción por hora.

B.1.2.2 Sección de concentración de los PAH

Los extractos de las muestras de hollín, resina de adsorción y lavado, se concentran en un rotavapor (Figura B.16) hasta obtener un volumen de aproximadamente 25 mL. Por otro lado, el extracto de la muestra de resina testigo se concentra en un rotavapor hasta obtener un volumen de aproximadamente 5 mL. Posteriormente, a esta muestra, se le realiza una microconcentración usando una corriente de N_2 , con ayuda de una pipeta *pasteur*, hasta un valor de 1 mL.



Figura B.16. Rotavapor de la sección de concentración de los PAH.

Una vez que las muestras se concentran hasta el volumen deseado, se llevan a un vial donde se añade 5 μ L 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 μ l de la solución patrón interno mencionada anteriormente en el apartado B.1.2.1.

B.1.2.3 Sección de análisis de los PAH

El método para la cuantificación de PAH tiene como referencia el método de la EPA número 8270D 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.

Tras la concentración de las muestras, éstas se analizan por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS). La GC/MS permite separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350 - 400 $^{\circ}$ C.

El cromatógrafo de gases (GC) empleado en el presente trabajo es de Agilent Modelo 7890 (Figura B.17), 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 μ m). Este GC está acoplado a un espectrómetro de masas (MS) 5975C con analizador de cuadrupolo 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.



Figura B.17. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de la sección de análisis de los PAH.

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. Con los factores de respuesta se determina la masa de cada PAH, la cual se convierte en partes por millón 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.2 Reactividad de hollín

La instalación destinada a estudiar la reactividad de hollín está compuesta de las siguientes secciones:

- Sección de alimentación de gases
- Sección de reacción
- Sección de acondicionamiento
- Sección de análisis de gases

B.2.1 Sección de alimentación de gases

Gases

Los gases utilizados para los experimentos de reactividad son el O_2 y el NO , como gases reactantes y el N_2 , como gas de dilución. El N_2 se encuentra almacenado en botellas situadas fuera del laboratorio a una presión de 150 bares. El O_2 y el NO se almacenan en botellas dentro del laboratorio. La salida de los gases se controla igual que lo explicado en la sección B.1.1.1.

Los caudales usados en los experimentos se obtienen sabiendo que se tiene un caudal total a través del reactor de 1000 mL N/min. A partir de ese dato se deben calcular los caudales de gas reactante (O_2 o NO) ($Q_{\text{gas reactante}}$), de N_2 para calentamiento ($Q_{\text{calentamiento}}$) y de N_2 de dilución durante el experimento (Q_{dilucion}). El caudal real total ($Q_{\text{real total}}$), a las condiciones de la sala, se calcula con la Ecuación E.B.1.

Durante la etapa de calentamiento se usa el caudal de N_2 de “dilución” y el caudal de N_2 de “calentamiento” que se calculan con las ecuaciones E.B.11 y E.B.13, respectivamente.

$$Q_{\text{dilución}} [\text{mL}/\text{min}] = Q_{\text{real total}} - Q_{\text{gas reactante}} \quad \text{E.B.11}$$

Donde $Q_{\text{gas reactante}}$ (O_2 o NO) se calcula mediante las ecuaciones E.B.5 y E.B.6.

$$Q_{\text{calentamiento}} [\text{mL}/\text{min}] = Q_{\text{gas reactante}} \quad \text{E.B.13}$$

Durante el experimento el caudal de “calentamiento” se sustituye por el caudal del gas reactante.

Controladores de flujo másico

Los controladores de flujo másico se explican en la sección B.1.1.1.

El control de caudal se realiza por control remoto mediante la utilización de una unidad CPU y software de control (IQTMA 2002) diseñado por el Servicio de Instrumentación Científica Electrónica de la Universidad de Zaragoza, su interfaz se muestra en la Figura B.18.

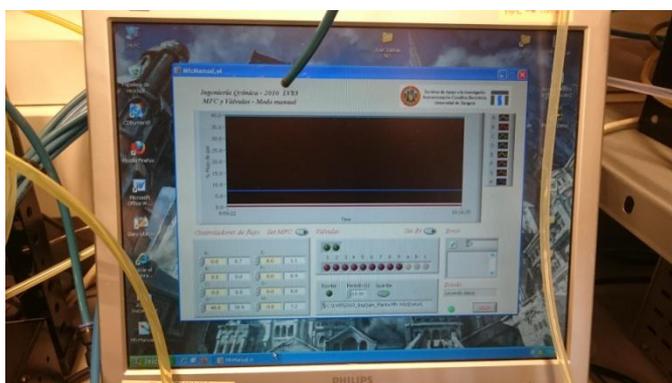


Figura B.18. Software de control de caudal (IQTMA 2002).

Burbujímetro digital

Ver sección B.1.1.1.

B.2.2 Sección de reacción

Primero la muestra de hollín que va participar en la reacción de interacción se somete a un proceso de acondicionamiento (*annealing*). Se pesan aproximadamente 150 mg de lana de vidrio y se hace con ella una bolita, la cual se introduce hasta el estrechamiento del reactor. A continuación se pesa un crisol y se apunta su masa, para después tarar la balanza y pesar aproximadamente 100 mg de hollín, también se anota el peso de un embudo largo. El hollín se vierte dentro del reactor usando el embudo largo. Finalmente se pesan el crisol del hollín y el embudo para saber cuánta muestra se ha perdido en el proceso. Durante el proceso de *annealing* sólo se usan los caudales de N_2 calentamiento y de dilución (1000 mL N/min en total). La temperatura a la que se lleva a cabo este proceso es igual a la temperatura a la que fue obtenido el hollín en la pirólisis. Cuando se alcanza la temperatura deseada (Con una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), se dejan pasar 1 hora.

Para el experimento de reactividad, se prepara el lecho fijo, el cual se sitúa hacia la mitad del reactor, se pesan, 300 mg de sílice, de entre 150 y 250 μm de diámetro de partícula en un crisol. A continuación se pesa otro crisol y se apunta su masa, para después tarar la balanza y pesar aproximadamente 10,5 mg de hollín. También se apunta la masa de un embudo largo. Se pesan aproximadamente 150 mg de lana de vidrio y se hace con ella una bolita, la cual se introduce hasta el estrechamiento del reactor. La sílice se vierte en el crisol donde está depositado el hollín y se mezcla para después verter el contenido sobre la lana de cuarzo que ya se ha introducido anteriormente en el reactor, usando el embudo largo.

Finalmente se pesan el crisol de la mezcla hollín/sílice y el embudo para saber cuánta muestra se ha perdido en el proceso.

Reactor

Los experimentos de reactividad se realizan en un reactor tubular de lecho fijo construido por el Servicio de Soplado y Vidrio de la Universidad de Zaragoza. Para minimizar reacciones catalíticas promovidas por las superficies sólidas del reactor se ha construido en cuarzo, material relativamente inerte. El reactor se encuentra cerrado por una pieza móvil en su extremo superior denominada *cabeza*. En la Figura B.19 se muestran el esquema y las dimensiones del reactor utilizado.

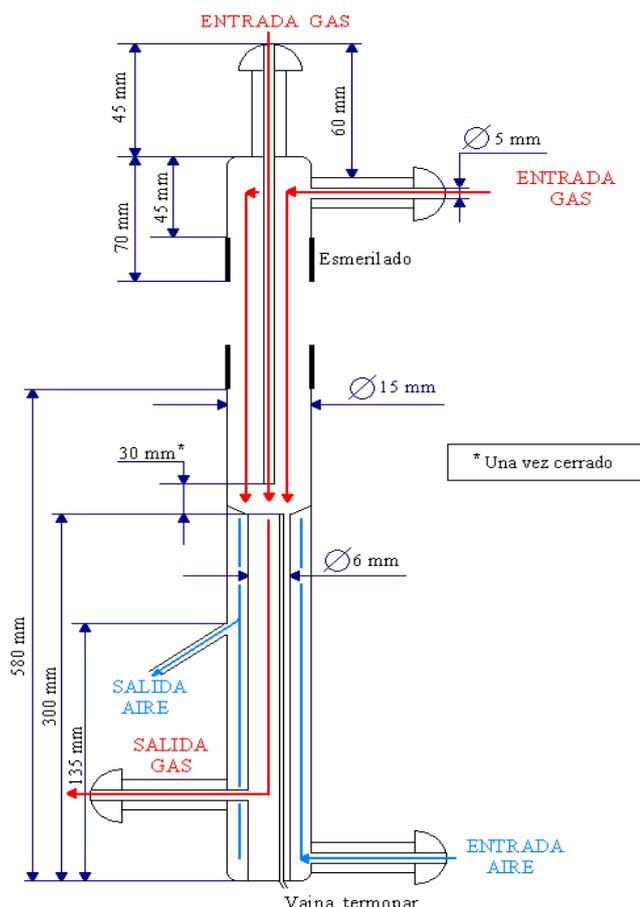


Figura B.19. Esquema del reactor de la sección de reacción.

La temperatura de reacción es medida por un termopar (tipo K) justo en la zona de reacción. A continuación del lecho fijo, donde se lleva a cabo la reacción, los productos de la reacción heterogénea no catalítica atraviesan la zona de refrigeración donde se produce un rápido enfriamiento o *quenching* de los productos, gracias al flujo de aire que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases.

La cabeza del reactor dispone de dos entradas de gases independientes. De esta forma, se consigue que la mezcla de los gases reactantes se produzca justo a la altura de los sólidos depositados sobre la lana de cuarzo, evitando así posibles reacciones homogéneas en fase gas.

Las uniones de las entradas del reactor y salida con sus respectivas conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo que evitan las roturas por tensión debidas a la

dilatación. Para evitar fugas en estos elementos de unión, se aplica grasa de alto vacío (grasa de grafito).

Es fundamental asegurarse de que la zona de reacción coincide con la zona calefactora del horno que proporciona temperatura constante, con el objetivo de asegurar condiciones isotermas en toda la zona de reacción.

Horno

En los experimentos de reactividad del hollín se ha utilizado un horno de alta temperatura especialmente diseñado para el tipo de reactor que se utiliza en estos experimentos. Se trata de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado modelo ST-16 de 5 kW de potencia fabricado por la casa comercial HOBERSAL. Consta de un orificio central de 50 mm de diámetro por donde se introduce el reactor. Durante la realización de los experimentos, este orificio se cubre tanto en la parte inferior como en la superior con lana de cuarzo para evitar fugas de calor. La Figura B.20 muestra este horno.



Figura B.20. Horno Hobersal utilizado en los experimentos de reactividad.

Sistema de control de temperatura del horno

El sistema de control del horno, Figura B.21, permite programar una rampa de calentamiento para que el horno alcance la temperatura deseada para la reacción, 1000 °C. En este trabajo la rampa utilizada es de 10 °C/min. La temperatura se controla desde el termopar situado en el interior del reactor. Además, en la zona de las resistencias se encuentra situado un termopar de alarma que detiene el calentamiento si se alcanza una temperatura mayor al valor de temperatura fijado como límite.



Figura B.21. Sistema de control de temperatura del horno utilizado en los experimentos de reactividad.

B.2.3 Sección de acondicionamiento

Ver sección B.1.1.5.

B.2.4 Sección de análisis de gases

Se dispone de dos analizadores en continuo de infrarrojo. Para los experimentos de reactividad con O_2 sólo se utiliza el analizador de CO/CO_2 (Figura B.22), mientras que para los experimentos de reactividad con NO , el analizador de CO/CO_2 se conecta en paralelo a un analizador de NO .



Figura B.22. Analizador de CO/CO_2 de la sección de análisis de gases.

Ambos analizadores son de la marca ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14 y permiten determinar cuantitativamente, en ppm, y de forma continua la concentración de CO , CO_2 y NO del gas de salida del reactor. Los gases introducidos en la celda de análisis son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración de la sustancia en el gas. La energía resultante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer la concentración en ppm en la pantalla del equipo. Los datos de concentración se registran con el Optima M-DDE Labview cuya interfaz se muestra en la Figura B.23.

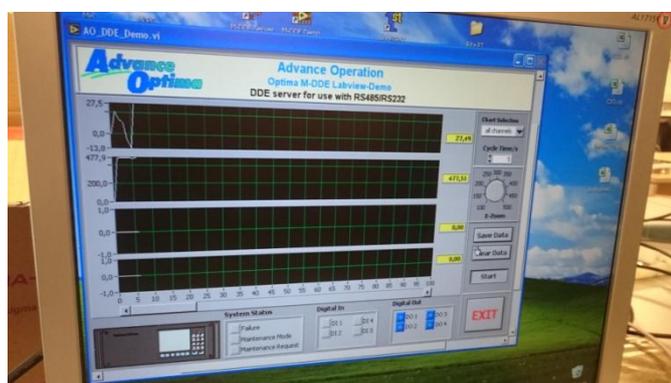


Figura B.23. Software utilizado para el registro de datos de los analizadores.

Es importante destacar que todos estos equipos de análisis de gases deben calibrarse al comienzo de cada experimento. Para ello, los analizadores disponen de gases patrón para su autocalibrado. El cero se calibra pasando un caudal de N_2 .

ANEXO C: resultados

C.1 Pirólisis

C.1.1 Hollín

EXPERIMENTO	TEMPERATURA [°C]	CONCENTRACIÓN DE DMC A LA ENTRADA [ppm]	Hollín formado [g]
H-1	800	33333	0
H-2	900	33333	0
H-3	1000	33333	0,0446
H-4	1050	33333	0,0424
H-5	1100	33333	0,1063
H-6	1150	33333	0,5294
H-7	1200	33333	0,8609
H-8	800	50000	0
H-9	900	50000	0
H-10	1000	50000	0,0432
H-11	1050	50000	0,0836
H-12	1100	50000	0,5476
H-13	1150	50000	1,5725
H-14	1200	50000	1,7825

Tabla C.1. Masa de hollín formada [g] para cada experimento de pirólisis.

El experimento H-5 se desarrolló durante 55 minutos en vez de 3 horas debido a un súbito aumento de la presión hasta el valor máximo estipulado (1,30 bar) que obligó a detener el experimento. El peso de hollín obtenido durante los 55 minutos fue extrapolado a 3 horas para poder compararlo con el resto de experimentos.

C.1.2 Gases ligeros

Los valores de concentración de los siguientes gases: monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂), etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), acetileno (C₂H₂), hidrógeno (H₂), metano (CH₄), benceno (C₆H₆), propano (C₃H₈), propileno (C₃H₆), propadieno (C₃H₄), tolueno (C₆H₅CH₃), etilbenceno (C₆H₅CH₂CH₃), iso-butano (C₄H₁₀) y 1,3-butadieno (C₄H₆) a la salida del reactor en los distintos experimentos con 50000 ppm de DMC, en función de la temperatura, se muestran en las Figuras C.1 – C.6.

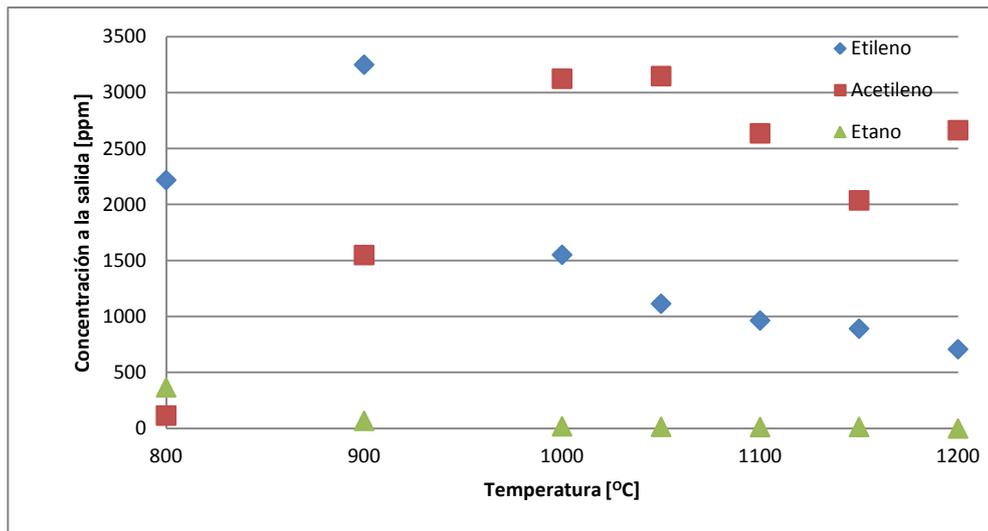


Figura C.1. Concentración de etano, etileno y acetileno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

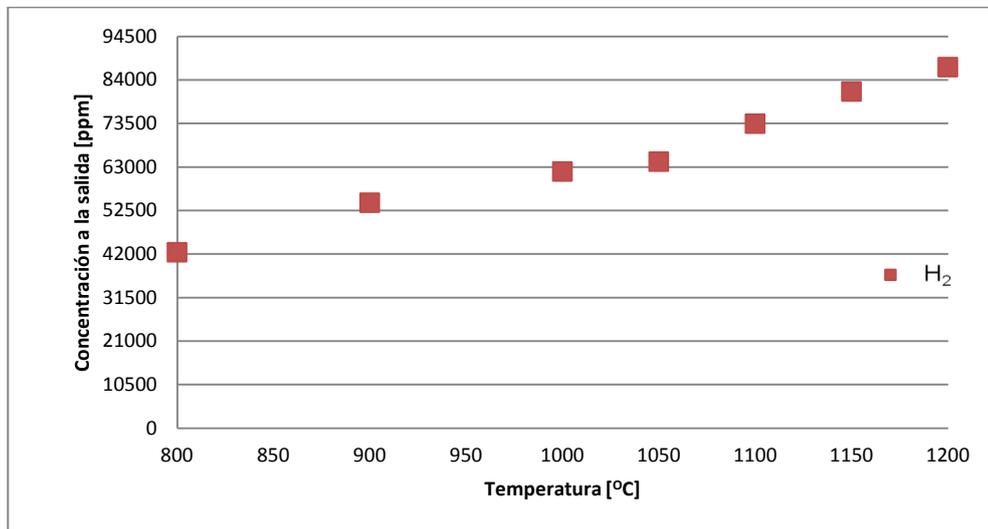


Figura C.2. Concentración de hidrógeno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

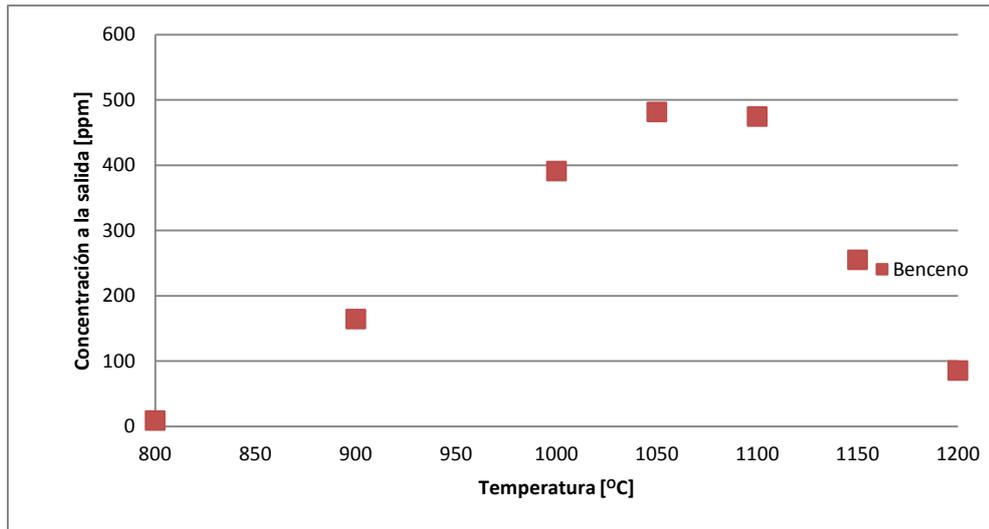


Figura C.3. Concentración de benceno [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

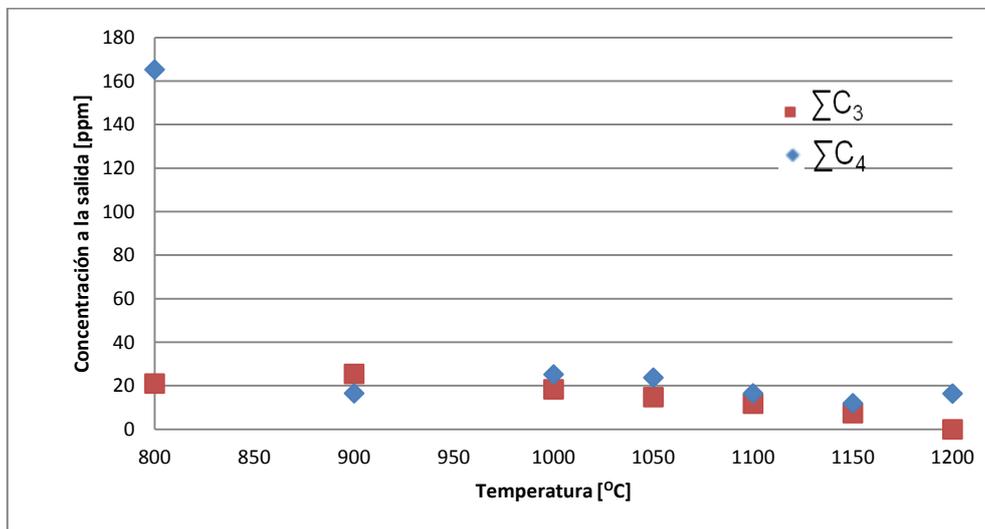


Figura C.4. Sumatorio de la concentración de moléculas de 3 y 4 carbonos [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

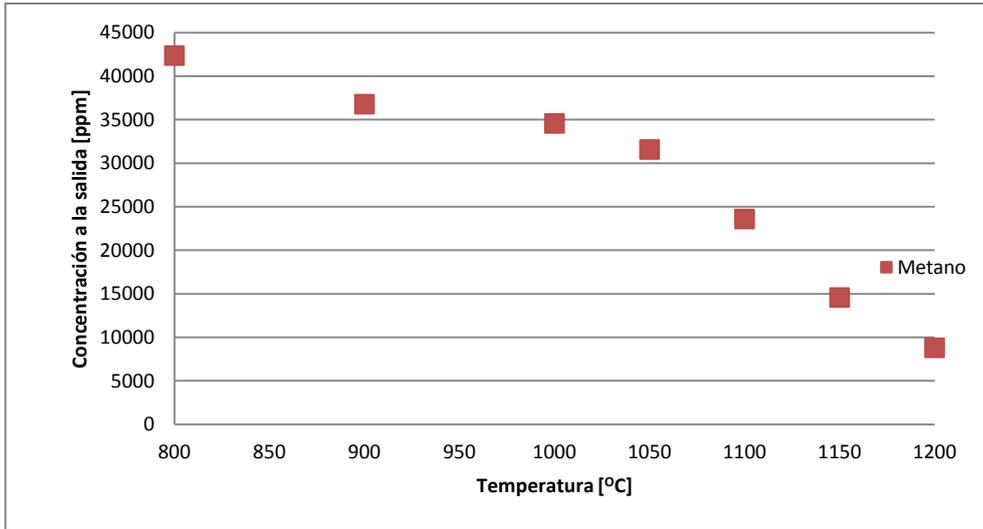


Figura C.5. Concentración de metano [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

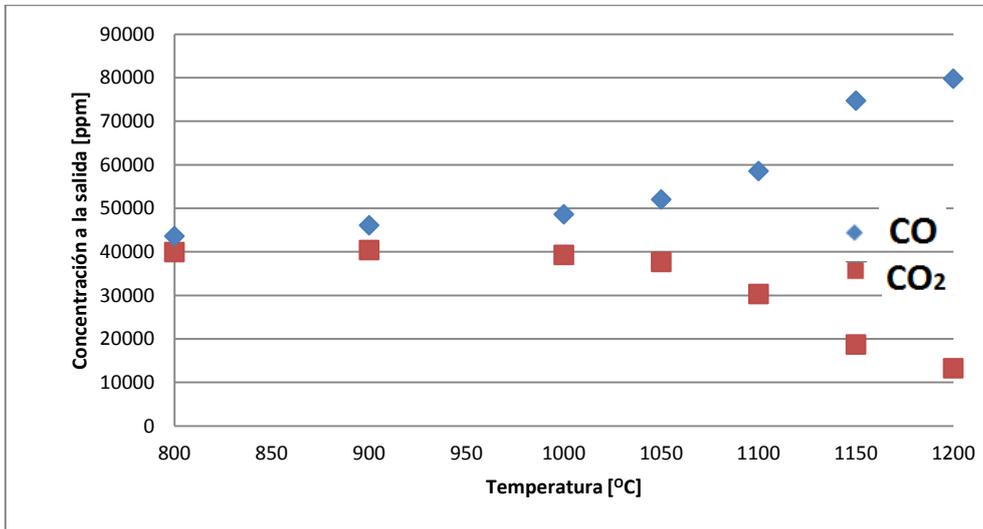


Figura C.6. Concentración de metano [ppm] en función de la temperatura [°C] para 50000 ppm de DMC.

ANEXO D: modelo de núcleo decreciente (MND)

El Modelo de Núcleo Decreciente, desarrollado por Yagi y Kunii, considera que durante la reacción se presentan cinco etapas sucesivas (Levenspiel, 1999):

1. Difusión del reactivo gaseoso (A) a través de la película gaseosa que rodea a la partícula hasta la superficie de ésta.
2. Penetración y difusión de (A) a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
3. Reacción del reactivo gaseoso (A) con el sólido (B) en esta superficie de reacción.
4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.
5. Difusión de los productos gaseosos a través de la película gaseosa de regreso al cuerpo principal del fluido.

En ciertas ocasiones no existe alguna de estas etapas. Por ejemplo, si no se forman productos gaseosos, las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia a la reacción. Las resistencias de las distintas etapas generalmente varían en gran medida entre sí, así que se considera la etapa controlante de la velocidad total de la reacción la etapa que presente mayor resistencia.

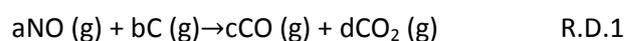
Cuando no se forma ceniza, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción y finalmente desaparece. Una reacción de este tipo es la que se considera para el estudio de la reactividad que se realiza en este trabajo. Además, siendo el sólido utilizado en este trabajo poco poroso se deben solamente considerar las etapas:

1. Difusión del reactivo gaseoso (A) desde el cuerpo principal del gas a través de la película gaseosa hasta la superficie del sólido (B).
2. Reacción sobre la superficie entre el reactivo gaseoso (A) y el sólido (B).
3. Difusión de los productos de reacción desde la superficie del sólido (B) a través de la película gaseosa hasta el cuerpo principal del gas (como no hay capa de ceniza, no puede ofrecer resistencia alguna y no existen las etapas 4 y 5).

La ecuación cinética de la que parte el Modelo de Núcleo Decreciente es la Ecuación E.D.1.

$$-r_B = -\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad \text{E.D.1}$$

Siendo S_{ext} la superficie externa de la partícula y N_B el número de moles del sólido. Teniendo en cuenta que por estequiometría de la reacción global R.D.1 para el caso de interacción de hollín con NO.



Por lo que E.D.1 se puede reescribir como indica la Ecuación E.D.2

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_{carbono}}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_{carbono}}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} \quad \text{E.D.2}$$

Siendo b el coeficiente estequiométrico de la reacción global R.D.1, R el radio inicial de la partícula y N_A el número de moles de gas reactante, NO o O_2 .

Como en este trabajo se supone como la etapa controlante la reacción química, se asume esta hipótesis y se continúa desarrollando el MND. En concreto, en este proyecto el progreso de la reacción no se ve afectado por la presencia de ninguna capa de ceniza, por lo que la velocidad es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por lo tanto, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, r_C , para la estequiometría de la R.D.1 es:

$$-\frac{b}{4\pi r_C^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{Ag}^n \quad \text{E.D.3}$$

Siendo K_s la constante cinética para la reacción superficial, C_{Ag} la concentración de gas reactante (O_2 o NO) y n el orden de reacción. Si se escribe N_b en función del radio decreciente del núcleo, dado por la Ecuación E.D.4, se obtiene la Ecuación E.D.5.

$$-dN_B = -b \cdot dN_A = \rho_B \cdot dV = \rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r_C^3\right) = -4\rho_B \pi \cdot r_C^2 dr_C \quad \text{E.D.4}$$

$$-\frac{b}{4\pi r_C^2} 4\rho_B \pi \cdot r_C^2 \frac{dr_C}{dt} = -\rho_B \frac{dr_C}{dt} bk_s C_{Ag}^n \quad \text{E.D.5}$$

Siendo ρ_B la densidad molar de la partícula.

Por integración, se transforma la E.D.5 en la Ecuación E.D.6, también expresada como E.D.7.

$$-\rho_B \int_R^{r_C} dr_C = bk_s C_{Ag}^n \int_0^t dt \quad \text{E.D.6}$$

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}^n} (R - r_C) \quad \text{E.D.7}$$

Siendo R el radio inicial de la partícula.

El tiempo que se requiere para la conversión completa de la partícula, τ [s], en este caso del carbono, se obtiene cuando $r_C = 0$. Esta condición se expresa en la Ecuación E.D.8.

$$\tau = \frac{\rho_{carbono} R_0}{bk_s C_{Ag}^n} \quad \text{E.D.8}$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión de la partícula en función de τ se halla combinando las ecuaciones E.D.7 y E.D.8, obteniendo de esta forma la Ecuación E.D.9.

$$\frac{\tau}{t} = 1 - \frac{r_C}{R_0} = 1 - (1 - X_{carbono})^{1/3} \quad \text{E.D.9}$$

Por lo que las ecuaciones cinéticas características del Modelo de Núcleo Decreciente con disminución del tamaño de partícula con control de la reacción química son las ecuaciones E.D.8 y E.D.9.

Expresando la velocidad de reacción en función del peso sólido (B , carbono) remanente en el reactor durante el experimento queda la Ecuación E.D.10:

$$-\frac{1}{W_{\text{carbono}}^{2/3}} \frac{dW_{\text{carbono}}}{dt} = C b k_S C_{C_{Ag}}^n \quad \text{E.D.10}$$

Siendo C una constante.