

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la combustión de combustibles no convencionales (Fracking). El ciclopentadieno y la formación de hollín.

Autor

Sergio Nocito De Miguel

Directora

Dra. María Abián Vicén

Ponente

Dra. M^a Ujué Alzueta Anía

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a la Doctora M^a Ujué Alzueta por confiar en mi para realizar este proyecto de fin de grado, así como por su atención y consejos durante todos estos meses.

Igualmente, me gustaría agradecer a la Doctora María Abián toda su dedicación, paciencia y ganas, que me han enseñado a disfrutar de este proyecto desde el primer día.

A los compañeros y personal de laboratorio, en especial a Olga, por estar siempre dispuesta ante cualquier problema con la instalación. También dar las gracias a Fausto por su colaboración y ayuda durante varios experimentos.

A mis amigos y compañeros de carrera, por compartir conmigo tantas y tantas experiencias inolvidables durante todos estos años.

Por último, pero no por ello menos importante, gracias a mi familia y en especial a mis padres, por apoyarme en todas y cada una de las decisiones de mi vida.

Índice

1	Introducción y objetivos	1
2	Antecedentes	2
2.1	<i>Shale gas – shale oil y Fracking</i>	2
2.2	Hollín	2
2.2.1	Formación de hollín	3
2.2.2	Influencia de las condiciones de operación	4
2.2.3	Morfología del hollín	6
2.3	Ciclopentadieno	6
2.3.1	Presencia de ciclopentadieno en combustibles no convencionales	7
2.3.2	Influencia del ciclopentadieno en la formación de PAHs, hollín	7
3	Método experimental	8
3.1	Descripción de las instalaciones experimentales	8
3.1.1	Sistema de obtención de ciclopentadieno	8
3.1.2	Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de ciclopentadieno	9
3.2	Procedimiento experimental	11
3.2.1	Experimentos de pirólisis de ciclopentadieno	11
3.2.2	Condiciones de operación	12
4	Modelado cinético químico	14
4.1	Mecanismo cinético químico	14
4.2	Validación del mecanismo	14
5	Análisis de resultados	16
5.1	Pirólisis del ciclopentadieno	16
5.2	Influencia de la temperatura	17
5.2.1	Conversión de ciclopentadieno	17
5.2.2	Rendimiento a hollín	18
5.2.3	Rendimiento a productos	22
5.3	Influencia del tiempo de residencia de los gases	26
5.3.1	Conversión del ciclopentadieno	27
5.3.2	Rendimiento a hollín	28
5.3.3	Rendimiento a productos	28
5.4	Influencia de la concentración	29
5.4.1	Conversión del ciclopentadieno	29
5.4.2	Rendimiento a hollín	30
5.4.3	Rendimiento a productos	31

5.5	Cuantificación de PAH	32
6	Conclusiones	33
7	Bibliografía.....	34
Anexo A	Instalación experimental	37
A.1	Sistema experimental para la obtención de ciclopentadieno.....	37
A.2	Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de ciclopentadieno.....	38
A.2.1	Sistema de alimentación de gases.....	38
A.2.2	Sistema de reacción.....	41
A.2.3	Sistema de recogida de hollín.....	43
A.2.4	Sistemas de detección y análisis de gases	43
Anexo B	Procedimiento experimental para la obtención de PAH.....	45
Anexo C	Software informático CHEMKIN-II	46
Anexo D	Resultados experimentales	49
Anexo E	Técnicas de caracterización	51

1 Introducción y objetivos

Desde hace años la sociedad tiene una gran dependencia de los combustibles fósiles, por ello se sigue investigando en nuevas tecnologías para mejorar en este campo. Una de las últimas innovaciones es el “*fracking*” o fracturación hidráulica, que consiste en la extracción de gas natural o petróleo no convencional a partir de la ruptura hidráulica de la roca madre (esquisto bituminoso). Esta técnica da lugar a la obtención de combustibles no convencionales, denominados así por los métodos utilizados para su extracción.

La utilización de combustibles, ya sean convencionales o no, lleva consigo una serie de inconvenientes, entre los que destaca la emisión de contaminantes atmosféricos. Dicha emisión ha aumentado con el paso del tiempo debido al crecimiento industrial y tecnológico del planeta. Entre los principales contaminantes generados en estas actividades se pueden destacar los óxidos de nitrógeno y la materia particulada. Dentro de este último contaminante destaca el hollín, o *soot*, que será objeto de estudio en este trabajo debido a que genera problemas en las instalaciones y actúa como núcleo de condensación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, que presentan efectos cancerígenos, neurotóxicos y mutagénicos en los seres vivos.

La formación de hollín es característica de combustiones a elevadas temperaturas y atmósferas ricas en combustible, que pueden producirse en ciertos lugares del motor que presenten ausencia de oxígeno. Actualmente existen tecnologías para la reducción de este contaminante, entre las que destaca la reformulación de combustibles y los catalizadores de tres vías para motores de gasolina.

Debido a que la composición de los combustibles obtenidos por métodos no convencionales puede presentar en su composición alguna variación con respecto a los combustibles tradicionales, es interesante estudiar cómo afectan dichas variaciones a la conversión del combustible. En este caso, el ciclopentadieno es un importante compuesto intermedio generado en la conversión de aromáticos durante la combustión (benceno) [1, 2], que además puede estar presente en el propio combustible [3]. Por tanto, es interesante determinar la evolución de dicho compuesto en el proceso de conversión.

En este contexto, el objetivo principal del trabajo es estudiar la pirólisis del ciclopentadieno para distintas condiciones de operación, prestando especial interés a su tendencia de formación de hollín con la temperatura. Para ello, se han considerado una serie de objetivos específicos:

- Estudiar la conversión de ciclopentadieno durante su pirólisis analizando la influencia de la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración inicial del mismo.
- Evaluar el rendimiento a hollín producido durante la pirólisis y su evolución con la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración inicial de ciclopentadieno.
- Identificar los principales compuestos producidos durante la pirólisis de ciclopentadieno.
- Realizar un modelado cinético químico del proceso de pirólisis del ciclopentadieno mediante la utilización de un mecanismo cinético químico de reacción en fase gas.

2 Antecedentes

2.1 *Shale gas – shale oil y Fracking.*

Se denomina *shale gas* (gas de esquisto) y *shale oil* (petróleo de esquisto), al gas de origen natural y petróleo, respectivamente, que se encuentran almacenados en el interior de formaciones rocosas de grano fino. Estas formaciones rocosas son principalmente pizarras y se conocen como yacimientos no convencionales.

Hasta el momento los yacimientos más explotados para la obtención de petróleo y gas natural han sido los yacimientos convencionales. Éstos se formaron debido a la migración de los hidrocarburos desde la roca madre hasta zonas de estratos porosos y permeables, para finalmente acabar recubiertos por rocas impermeables que actúan como sello y permiten la formación del yacimiento. Su posición y fácil acceso permitieron la extracción por medio de métodos convencionales (pozos de perforación) del petróleo y gas natural.

Sin embargo, no todos los hidrocarburos se encuentran almacenados en yacimientos convencionales. Como se citaba anteriormente, existen otro tipo de yacimientos, denominados no convencionales, que desde hace unos años están siendo explotados. Estos yacimientos contienen menores cantidades de hidrocarburos y necesitan métodos especiales para su explotación, pero cada vez cobran mayor importancia. Uno de los métodos más importantes para la extracción de estos hidrocarburos es el *fracking*, o fracturación hidráulica, que consiste en la ruptura hidráulica de la roca madre mediante la inyección de fluidos, formados principalmente por agua, arena y algún producto químico. Estas inyecciones generan tensiones en la pizarra que dan lugar a la apertura de las fracturas existentes y a la creación de otras nuevas, mejorando la permeabilidad del esquisto para su extracción [4].

Aunque las características generales de los combustibles no convencionales (obtenidos a partir de la práctica de la fractura hidráulica) se pueden considerar asimilables a las de los combustibles tradicionales, la composición de los combustibles puede verse modificada. En este sentido, es especialmente interesante el hecho de que los combustibles de esquistos pueden presentar un mayor contenido de hidrocarburos aromáticos [3], y por tanto, es previsible que la conversión y la formación de hollín tampoco sea la misma para ambos casos. El ciclopentadieno es un cicloalqueno que se genera durante la conversión de aromáticos más pesados (e.g. benceno) [1], y por ello puede estar presente en el proceso de combustión. Dado que diferentes compuestos aromáticos están presentes en las gasolinas, es interesante determinar la evolución de los mismos durante el proceso de oxidación del combustible.

2.2 Hollín

El hollín, o *soot*, se define como la materia carbonosa particulada generada en los procesos de combustión de hidrocarburos. La formación de esta materia particulada, característica de sistemas de combustión a elevadas temperaturas y atmósferas ricas en combustible, es consecuencia de la combustión incompleta del combustible. Los efectos de la emisión de hollín son bien conocidos, por el contrario el mecanismo de formación sigue siendo motivo de debate para la comunidad científica debido a la complejidad del proceso [5, 6].

Los primeros estudios relacionados con la formación de hollín se llevaron a cabo debido a sus aplicaciones y a las ventajas que éste presentaba, ya que mejoraba la transferencia de calor por radiación [7]. Actualmente el término hollín hace referencia al contaminante

medioambiental, sin embargo si se habla de negro de humo se encuentra alguna aplicación interesantes, como la producción de neumáticos.

Hoy en día, los estudios relacionados con el hollín se centran en evitar su formación durante los procesos de combustión [8], ya que es considerado un contaminante medioambiental, que afecta a la calidad de la atmósfera, reduce la visibilidad y contribuye al calentamiento global. Además, supone un gran problema para el ser humano, no solo por el pequeño tamaño de las partículas que lo componen, capaces de penetrar en el sistema respiratorio del ser humano, sino por los compuestos que puede adsorber, como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que son altamente cancerígenos [9].

2.2.1 Formación de hollín

Durante los últimos años se han llevado a cabo varios estudios que intentan explicar los mecanismos de formación de hollín. Uno de los más importantes es el realizado por Haynes y Wagner en 1981 [6], que desarrollaron un mecanismo de formación de hollín a partir de la pirolisis de hidrocarburos. Dicho estudio se basa en dos etapas, en la primera tiene lugar la formación de hidrocarburos aromáticos a partir de los hidrocarburos de cadena corta formados en la descomposición. En la siguiente etapa se produce el crecimiento de dichas especies aromáticas por adición de otros hidrocarburos aromáticos y especies más pequeñas, dando lugar a hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) cada vez más grandes [5, 10].

Actualmente existen varias hipótesis que intentan explicar la formación y el crecimiento de las partículas de hollín. La más importante y la más aceptada por la comunidad científica es la teoría propuesta en 1994 por Frenklach y Wang, basada en cuatro etapas [11]:

- Formación de los primeros PAH.
- Crecimiento de los PAH por medio de la ruta HACA (*Hydrogen Abstraction Carbon Addition*).
- Nucleación de las partículas de hollín mediante el crecimiento de PAH para formar estructuras tridimensionales.
- Crecimiento de las partículas por coagulación a través de reacciones de la superficie de las estructuras tridimensionales y las partículas.

La siguiente figura (Figura 2.1) muestra el esquema del proceso:

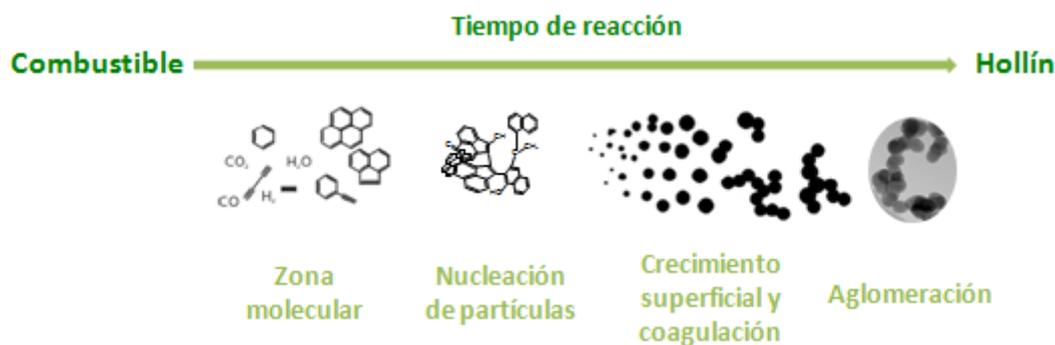


Figura 2.1 Formación de hollín en la combustión de hidrocarburos.

Debido a la gran cantidad de estudios realizados, existen otras teorías para explicar la formación y el crecimiento de las moléculas precursoras de las partículas de hollín. Entre ellas destaca la que consideran como precursores de hollín a los poliíinos, explicada en 1981 por

Haynes y Wagner [6], o la teoría iónica, explicada por Calcote en 1981 [12]. Sin embargo, la más respaldada por la comunidad científica es la teoría que considera a los PAHs como precursores del hollín por medio de la ruta HACA [11, 13, 14, 15], que será explicada a continuación junto con el proceso completo.

El proceso de formación de hollín comienza con la pirólisis del combustible, que da lugar a su descomposición térmica, formando hidrocarburos más pequeños como el acetileno (C_2H_2) y el etileno (C_2H_4). A continuación tiene lugar la formación de los anillos aromáticos (PAH), etapa crítica en el proceso de formación de hollín.

Como se adelantaba anteriormente, el crecimiento de los PAHs tiene lugar mediante el mecanismo HACA. Este mecanismo comienza con la formación del primer anillo aromático, el benceno, que se activa por la pérdida de un átomo de hidrógeno para formar un radical. Este radical reacciona con moléculas precursoras de hollín, dando lugar al crecimiento progresivo de los PAHs. En la Figura 2.2 se puede observar el esquema de dicho mecanismo.

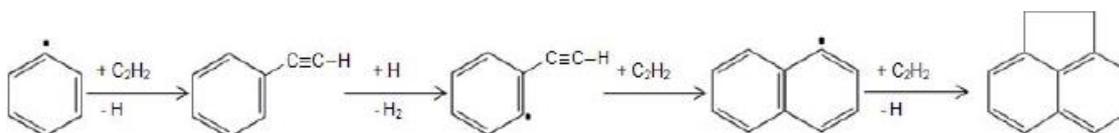


Figura 2.2 Esquema del mecanismo de crecimiento de PAHs (ruta HACA) [16].

Mientras se produce el crecimiento de los PAHs, tiene lugar la nucleación, que consiste en la agregación de los PAHs de elevado tamaño que se están formando, dando lugar a moléculas tridimensionales de mayor tamaño que condensan. Una vez finalizada esta etapa, se considera que la partícula de hollín ya está formada.

Una vez formada la partícula de hollín, esta comienza a crecer por medio de colisiones con otras partículas, dando lugar a partículas más grandes. Finalmente cuando la partícula tiene un tamaño considerable, se une con otras partículas por aglomeración manteniendo sus propiedades individuales.

2.2.2 Influencia de las condiciones de operación

La formación de hollín, y las características del mismo, dependen en gran medida de las condiciones de operación, por lo que se debe estudiar con detenimiento como afecta cada una de ellas al proceso de formación. Entre ellas destacan: el tipo de combustible, la concentración de combustible, la temperatura, la atmósfera de reacción, la presión y el tiempo de residencia de los gases. Es importante señalar, que en el presente trabajo se prestara especial atención a la evolución de la formación de hollín con la temperatura.

2.2.2.1 Influencia de la temperatura

La temperatura, es uno de los parámetros más influyentes sobre la formación de hollín. Su influencia en la velocidad de reacción hace que la formación de hollín aumente conforme lo hace la temperatura. La evolución de la formación de hollín con la temperatura es independiente de las demás variables. Dicha evolución presenta un perfil de temperatura en forma de campana, con un máximo entre el intervalo de 1700 y 2100 K [6, 16]. En el presente estudio se

evaluará la formación de hollín en un rango de temperatura menor, por lo que probablemente no se observará dicho máximo, pero servirá para identificar el umbral de formación de hollín a partir de la pirólisis de ciclopentadieno en las condiciones consideradas.

2.2.2.2 Influencia de la composición de la atmósfera reaccionante

Otro de los parámetros importantes en la formación de hollín es la composición de la atmósfera de reacción. Dependiendo de la cantidad de oxígeno presente se pueden distinguir tres tipos de atmósferas mediante el parámetro λ , conocido como relación de exceso de aire.

$$\lambda = \frac{\text{Aire}_{\text{real}}}{\text{Aire}_{\text{estequimétrico}}} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

- Atmósfera reductora ($\lambda < 1$)
- Atmósfera en condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$)
- Atmósfera oxidante ($\lambda > 1$)

En el presente trabajo, los experimentos se realizarán en condiciones de atmósfera reductora, rica en combustible, ya que es favorable para la formación de hollín. En concreto se llevarán a cabo en condiciones de pirólisis ($\lambda = 0$). En el caso de que se trabajara en condiciones oxidantes o estequiométricas, la formación de hollín se vería reducida debido a que los precursores de hollín se oxidan antes de dar lugar al hollín.

2.2.2.3 Influencia de la presión

Es interesante destacar que se han realizado estudios que demuestran el aumento de la formación de hollín al aumentar la presión [17, 18], sin embargo no se conoce dicha relación. Aunque es importante tener en cuenta el efecto de la presión en la formación de hollín, en este trabajo la presión no será objeto de estudio, ya que todos los experimentos se realizarán a presión atmosférica.

2.2.2.4 Influencia del tipo de combustible

El tipo de combustible es un aspecto muy importante en la formación de hollín, ya que varía dependiendo de las características del combustible. Esto es debido a que se pueden modificar los mecanismos de reacción, produciendo diferentes cantidades de precursores de hollín [19].

La relación C/H y C/O del combustible es una de las características más relevantes a la hora de estudiar la formación de hollín. Al aumentar la composición de carbono en el combustible, aumenta dicha formación de hollín. Además, la presencia de insaturaciones en los hidrocarburos y de anillos aromáticos también supone un aumento de la formación de hollín [6, 20].

Por último, es importante destacar otras características estructurales que afectan a la producción de hollín, como son la longitud de la cadena de carbonos, la posición y longitud de las cadenas laterales y la cantidad de anillos [20].

2.2.3 Morfología del hollín

El hollín se compone fundamentalmente por carbono en un porcentaje superior al 90% en peso, hidrógeno y oxígeno. Además, también puede contener azufre y pequeñas cantidades de otros elementos como calcio o hierro, dependiendo de la procedencia de dicho hollín.

La estructura del hollín se caracteriza por la unión de las partículas de hollín primarias formadas en el proceso de nucleación, dando lugar a aglomerados de partículas con estructura esférica desordenada [21]. Es importante destacar que la estructura varía dependiendo de la naturaleza de los compuestos de partida, el caudal de combustible y el tiempo de residencia. Por ejemplo, al trabajar con caudales elevados (bajos tiempos de residencia) de acetileno y benceno, se obtiene un hollín con estructura desordenada, mientras que si embargo trabajando con caudales bajos (elevados tiempos de residencia) se obtiene un hollín con estructura grafitica [22].

2.3 Ciclopentadieno

El ciclopentadieno (C_5H_6) es un hidrocarburo doblemente insaturado. Es líquido, incoloro y presenta un olor característico. Una de sus principales características es que a temperatura ambiente tiende a dimerizar, por medio de la reacción Diels-Alder, dando lugar al compuesto dicitlopentadieno ($C_{10}H_{12}$). Debido a esto, el ciclopentadieno se encuentra normalmente en su forma dímera. Sin embargo, el monómero puede ser obtenido nuevamente por calentamiento, mediante la reacción inversa retro-Diels-Alder, esquematizada en la Figura 2.3.

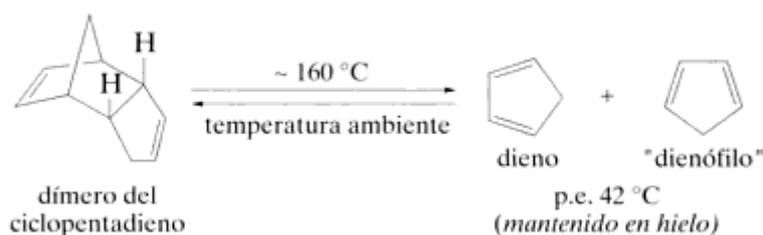


Figura 2.3 Reacción retro-Diels-Alder [23].

El ciclopentadieno se encuentra presente en pequeñas cantidades en el alquitrán de hulla, entre 15 y 25%, en fracciones de C_5 de las mezclas de craqueo de nafta. En la actualidad la falta de demanda de este compuesto hace que su producción no sea elevada, sin embargo tiene alguna aplicación industria como precursor del ciclopenteno y monómeros relacionados para la producción de polímeros. Además, se utiliza para la síntesis de metalocenos, como el ferroceno, y se emplea cada vez más en la fabricación de resinas [23, 24].

En la Tabla 2.1 se presentan las principales propiedades del ciclopentadieno.

Tabla 2.1 Propiedades físico químicas del ciclopentadieno.

Propiedad	Ciclopentadieno
Fórmula química	C ₅ H ₆
Peso molecular (g/mol)	66,10
Densidad (kg/m ³)	786
Punto de inflamación (°C)	< 0
Punto de ebullición (°C)	42,5
Punto de fusión (°C)	-85
Solubilidad	Soluble en alcohol, benceno, disolventes org.

2.3.1 Presencia de ciclopentadieno en combustibles no convencionales

Como se indicaba anteriormente, en la actualidad la explotación de yacimientos no convencionales es una práctica cada vez más habitual. Dichos combustibles de esquistos obtenidos mediante métodos no convencionales (*fracking*) pueden presentar un mayor contenido en hidrocarburos aromáticos y compuestos cíclicos [4], y por tanto, es previsible que la formación de hollín no sea la misma.

El ciclopentadieno, en este caso, es un importante compuesto generado durante la conversión del combustible debido a la presencia de aromáticos pesados como el benceno [1], además este compuesto puede estar presente en el propio combustible, por lo que es interesante analizar su influencia en el proceso de formación de hollín.

2.3.2 Influencia del ciclopentadieno en la formación de PAHs, hollín

La formación de hollín y los hidrocarburos aromáticos policíclicos son áreas de investigación muy importantes debido a su importancia práctica. En este aspecto, el ciclopentadieno juega un papel clave, ya que es considerado como un contribuyente muy importante para la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Esto se debe, en gran medida, al radical ciclopentadienilo [2].

Los primeros estudios realizados relacionados con la descomposición térmica del ciclopentadieno fueron en 1950, cuando Szwarc estudió la energía de disociación del enlace entre el átomo de hidrógeno y el ciclopentadieno para dar lugar al radical ciclopentadienilo [25]. Más adelante, Spielman y Cramers estudiaron el papel del ciclopentadieno y derivados en la formación de productos aromáticos [26].

En la actualidad, existen estudios que se centran en la importancia del ciclopentadieno y su radical ciclopentadienilo en el crecimiento de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Uno de los más relevantes es el estudio realizado por Djokic y colaboradores [2], que propone un modelo cinético para la descomposición térmica del ciclopentadieno y analiza los productos más destacados de la pirolisis junto con las conversiones del ciclopentadieno.

En dicho estudio se observa que en condiciones de trabajo muy severas ($T > 1120\text{ K}$), hasta el 84% del ciclopentadieno se convierte, dando lugar a una cantidad de PAHs a la salida superior al 65% en peso. Dentro de estos PAHs destacan el benceno, indeno y naftaleno, que aumentan linealmente con la conversión de ciclopentadieno. Con todo esto se puede afirmar que el ciclopentadieno juega un papel relevante en la formación de PAHs, y por tanto, en la formación de hollín [2].

3 Método experimental

En este capítulo se realizará una breve descripción de las instalaciones utilizadas a lo largo de los experimentos de pirólisis del ciclopentadieno y obtención del ciclopentadieno. Dicho trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Además se explicará la metodología de trabajo seguida y las condiciones experimentales en las que se han realizado los experimentos.

3.1 Descripción de las instalaciones experimentales.

Para la realización de la parte experimental de este proyecto se han utilizado dos instalaciones, el sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de ciclopentadieno y el sistema experimental para la obtención de ciclopentadieno a partir de su dímero. Dichas instalaciones se encuentran explicadas con más detalle en el Anexo A.

3.1.1 Sistema de obtención de ciclopentadieno

Uno de los aspectos más importantes a la hora de trabajar con ciclopentadieno es su reactividad. Este compuesto no es estable a temperatura ambiente, sino que existe como dímero de Diels-Alder, es decir, como dicitopentadieno. Debido a esto, será necesario obtener el ciclopentadieno a partir del dímero mediante una reacción retro-Diels-Alder, utilizando el sistema experimental mostrado en la Figura 3.3.



Figura 3.3 Sistema de obtención de ciclopentadieno.

Para obtener el ciclopentadieno, se parte del dímero previamente calentado (entre 30 y 40 °C) para alcanzar el estado líquido y facilitar su manejo. A continuación, se utiliza un rotavapor como el que aparece en la Figura 3.3, que posee un baño termostático lleno de silicona, para alcanzar las temperaturas requeridas por esta reacción. La temperatura necesaria para realizar la destilación es de 200 °C, de este modo se logra en, primer lugar, la descomposición del dímero (160 °C) y posteriormente la evaporación total del ciclopentadieno. El líquido recogido (parte derecha de la foto) es el ciclopentadieno puro, que debe ser conservado a 6 °C, para evitar la dimerización.

3.1.2 Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirolisis de ciclopentadieno

Esta instalación (Figura 3.1) es la más importante del estudio, ya que en ella se han llevado a cabo todos los experimentos de formación de hollín a partir de la pirólisis del ciclopentadieno, que suponen la mayor parte del trabajo experimental de este trabajo. La instalación se puede dividir en cuatro partes fundamentales:

- Sistema de alimentación de gases
- Sistema de reacción
- Sistema de recogida de hollín
- Sistema de análisis de gases

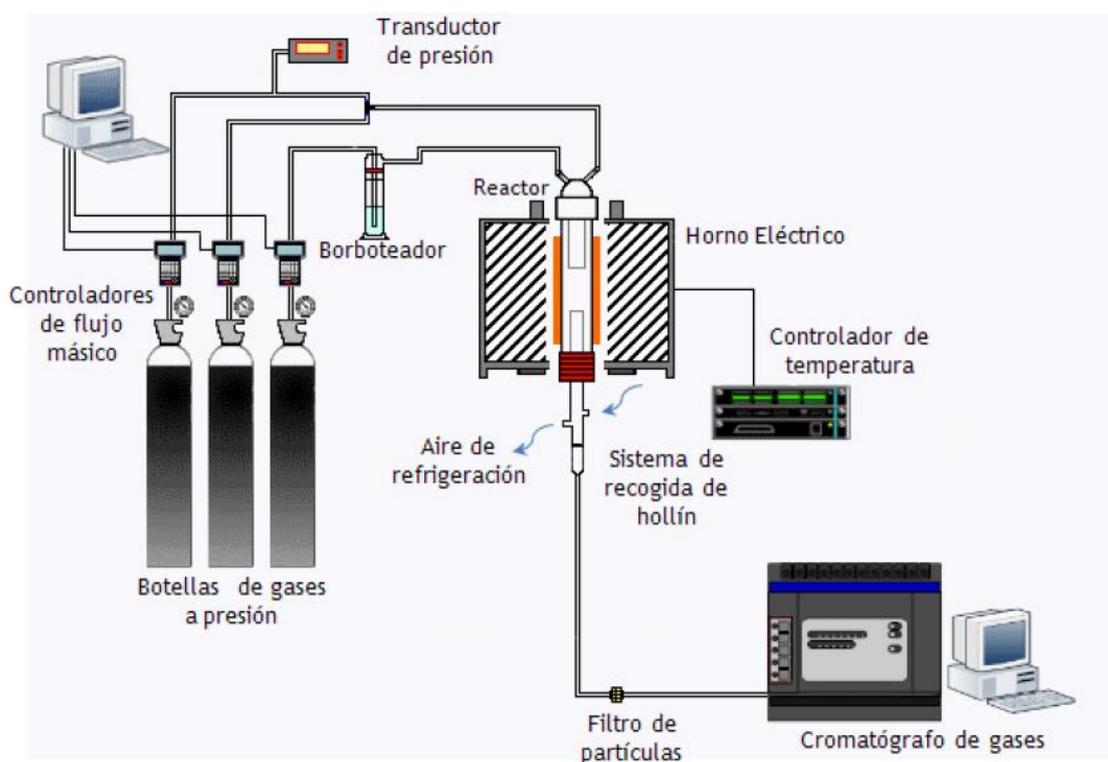


Figura 3.1 Esquema de la instalación experimental para el estudio de la formación de hollín [16].

Sistema de alimentación de gases: Este sistema engloba los accesorios y aparatos necesarios para medir y controlar todos los caudales con los que se va a trabajar. En primer lugar, el nitrógeno se encuentra almacenado en una botella de gas a presión, conectada por medio de tuberías con los controladores. Estos controladores son la parte más importante del sistema de alimentación, ya que se encargan de ajustar los caudales de cada línea. Para la alimentación del ciclopentadieno será necesario utilizar un borboteador, por el cual se hará circular el caudal de nitrógeno necesario para arrastrar la cantidad deseada de este compuesto.. Por último, es importante destacar la presencia de un transductor de presión, que permite visualizar la presión de la instalación.

Sistema de reacción: En este sistema tienen lugar todas las reacciones del proceso. Consta de un reactor tubular de cuarzo (Figura 3.2), un horno eléctrico con su correspondiente controlador de temperatura y una sonda móvil con refrigeración por aire, para conseguir las condiciones isotermas en la zona de reacción y el tiempo de residencia deseado.

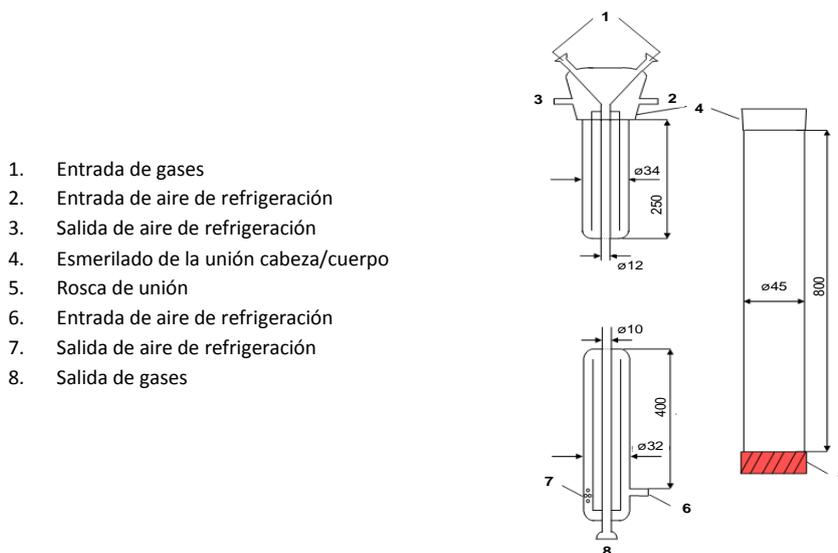


Figura 3.2 Esquema del reactor tubular de cuarzo [16].

Sistema de recogida de hollín: Este sistema se encarga de la recogida del hollín formado durante la reacción, para ello utiliza un filtro de microfibra de vidrio que se encuentra en el interior de un portafiltros de cuarzo a la salida del reactor. Además se coloca un pequeño filtro para evitar posibles pérdidas de hollín que generen algún problema en la instalación.

Sistema de análisis de gases: Este sistema es la parte final de la instalación y sirve para determinar cuantitativamente la concentración de los gases de salida del reactor. Para ello se utiliza un cromatógrafo de gases.

Es importante destacar que esta instalación experimental fue montada y utilizada previamente por compañeros del grupo de investigación [e.g. 16, 27].

3.2 Procedimiento experimental

En este apartado se realizara una breve descripción de la metodología llevada a cabo a la hora de realizar los distintos experimentos y trabajos en el laboratorio. Además, en el Anexo B se explica el procedimiento experimental de un experimento realizado con la resina XAD-2, para el análisis de PAH.

3.2.1 Experimentos de pirolisis de ciclopentadieno

El primer paso de los experimentos de pirolisis, es el montaje del reactor en la instalación. A continuación se comprueba que dicho montaje es correcto y se procede a realizar el blanco de nitrógeno en el cromatógrafo. Una vez realizado esto, se preparan los caudales de nitrógeno necesarios en cada una de las líneas, para lo cual es necesario utilizar los controladores de flujo másico y un burbujímetro. En todos los experimentos se trabaja con un caudal total de 1000 mlN/min.

Cuando los caudales de todas las líneas se encuentran preparados, se procede a introducir dichos caudales a la instalación, para ello se da paso a todas las líneas utilizando las llaves que se encuentran bajo el reactor. Tras esto, se comprueba que no exista ninguna fuga en la instalación. Después de confirmar que la instalación no tiene ninguna fuga se procede a la instalación del borboteador de ciclopentadieno. Una vez instalado dicho borboteador, se comprueba que no existan fugas en él. En este caso es muy importante asegurar que no haya ninguna fuga, tanto por el experimento como por los posibles problemas que pudiera ocasionar la fuga de ciclopentadieno.

A continuación se conecta la salida del reactor con el cromatógrafo para realizar un pinchazo a temperatura ambiente, que nos asegure la concentración de ciclopentadieno deseada. Si esta concentración no fuera la requerida, sería necesario modificar los caudales hasta conseguir dicha concentración.

Tras conseguir la concentración deseada, se cierra el paso de la corriente que contiene el ciclopentadieno y se procede a subir la temperatura del reactor. Para ello se introduce la consigna de temperatura deseada en el horno, mediante pasos pequeños para evitar que dicha temperatura se descontrola. Cuando se alcanza la temperatura requerida, se inicia el experimento dando paso al ciclopentadieno.

El experimento tiene una duración de una 1 hora y 45 minutos, debido a la gran cantidad de hollín producido, y durante él se realizan tres pinchazos en el cromatógrafo de gases para analizar la composición de los gases de salida del reactor. Transcurrido el tiempo de reacción, se cierra el paso de ciclopentadieno al reactor y se da por finalizado el experimento. A continuación se apaga el horno y se espera a que la temperatura disminuya para continuar con el trabajo. Una vez que el sistema experimental se ha enfriado, se procede a la recogida del hollín, tanto en el filtro como en las paredes del reactor que quedan fuera del horno y de la sonda. El hollín recogido durante este proceso, se cuantifica en una balanza de precisión.

Finalizada la recogida del hollín, se limpia la instalación. Para ello es necesario retirar cada uno de los componentes del reactor y limpiarlos individualmente con jabón y acetona. Es importante destacar que para la limpieza del cuerpo del reactor es necesario realizar una combustión del carbón pirolítico de las paredes del mismo, para ello se utilizará el horno, que se colocara a 850 °C, circulando un caudal de aire de 1000 mlN/min aproximadamente durante 1 hora.

3.2.2 Condiciones de operación

Como se explicaba anteriormente, en estos experimentos se pretende evaluar la influencia de ciertas variables de operación en la formación de hollín y los gases de salida. En todos los experimentos se trabajó sin oxígeno ($\lambda = 0$), es decir, en condiciones de pirólisis.

Las variables que han sido estudiadas son:

- **La temperatura:** Para ello se han realizado varios experimentos con la concentración de ciclopentadieno fijada en aproximadamente 9000 ppm y se ha variado la temperatura desde 775 K hasta 1475 K. Esto ha permitido evaluar la influencia del aumento de temperatura en la formación de hollín y en la composición de los gases de salida.
- **La concentración de ciclopentadieno:** En este caso se han realizado experimentos con la temperatura fijada en 1375 K y se ha variado la concentración de ciclopentadieno para ver cómo afecta a las variables deseadas.
- **El tiempo de residencia:** En este último caso, se han llevado a cabo dos experimentos a la misma temperatura (1375 K), pero variando el tiempo de residencia. Para ello se ha introducido la sonda refrigerada en uno de los dos experimentos una longitud determinada, de esta manera se reduce el tiempo de residencia de los gases en el reactor. Dichos tiempos de residencia, obtenidos con la Ecuación 3.1, corresponden a 3,31 s para la sonda en la posición más externa posible y 1,24 s para la sonda introducida en el reactor.

El tiempo de residencia en el reactor viene definido por la siguiente expresión:

$$t_r = \frac{V_{reacción}}{Q_t(P, T)} \text{ (s)} \text{ (Ecuación 3.1)}$$

Donde,

- t_r : Tiempo de residencia (s)
- Q_t : Caudal total de los gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (ml/min)
- $V_{reacción}$: Volumen de reacción.

En este caso se ha trabajado con dos posiciones de la sonda móvil, correspondientes al experimento realizado con la sonda en la posición más externa posible y en la más interna posible.

$$t_r = \frac{4550}{T(K)} = 3,31 \text{ (s)} \text{ Para la sonda en la posición más externa posible}$$

$$t_r = \frac{1706}{T(K)} = 1,24 \text{ (s)} \text{ Para la sonda en la posición más interna posible}$$

En la Tabla 3.1 se presentan todos los experimentos que se han llevado a cabo con sus condiciones de operación:

Tabla 3.1 Experimentos de pirólisis de ciclopentadieno (P_{atm} y 1000 mlN/min).

Experimento	$T_{reacción}$ (°C)	$T_{reacción}$ (K)	$[C_5H_6]$ (ppm)	t_r (s)
1	500	773	8444	5,88
2	600	873	8444	5,21
3	700	973	11087	4,67
4	800	1073	11087	4,24
5	900	1173	8757	3,88
6	900	1173	7614	3,88
7	1000	1273	8801	3,57
8	1100	1373	8975	3,31
9	1100	1373	16244	1,24
10	1100	1373	4999	3,31
11	1100	1373	12798	3,31
12	1200	1473	8420	3,09

4 Modelado cinético químico

Como se comentó anteriormente, en el presente trabajo se ha realizado un modelado cinético químico para el proceso de pirólisis del ciclopentadieno. Para ello, se ha utilizado el código SENKIN [28], software diseñado para describir el comportamiento de un reactor flujo pistón ideal y que forma parte del paquete de cinética química CHEMKIN [29, 30]. CHEMKIN es un programa informático que facilita la simulación de sistemas cinéticos grandes, ya que es capaz de calcular la evolución temporal de una mezcla de gases homogénea en un sistema cerrado. Además se puede utilizar para realizar análisis de velocidad de reacción y de sensibilidad. En el Anexo C se describe con más detalle dicho *software*.

4.1 Mecanismo cinético químico

El modelo cinético químico utilizado en el presente trabajo para la simulación de la pirólisis de ciclopentadieno, está compuesto por varios submecanismos de reacción tomados de la literatura:

- Un mecanismo cinético-químico en fase gas para la conversión de hidrocarburos y su interacción con el NO, desarrollado por Glarborg y cols. (1998) [31], y posteriormente modificado por Alzueta y cols. (2008) [32].
- Un mecanismo cinético-químico en fase gas para la oxidación de etanol [33].
- Un mecanismo cinético-químico en fase gas para la oxidación de benceno [1].

El mecanismo resultante ha sido progresivamente modificado y actualizado por el grupo de investigación [34, 35], de modo que dicho mecanismo, usado en el presente trabajo, está constituido por 880 reacciones y 156 especies químicas.

4.2 Validación del mecanismo

Debido a que el mecanismo explicado con anterioridad ha sido modificado ligeramente, para incluir el ciclopentadieno, se ha realizado una validación del nuevo mecanismo a partir de los datos experimentales de un estudio de oxidación de ciclopentadieno [36]. En dicho trabajo, se realizaron experimentos de oxidación de ciclopentadieno con oxígeno y vapor de agua, variando la estequiometría como se muestra en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1 Condiciones experimentales de los experimentos de oxidación de ciclopentadieno [36].

Exp	t _r (s)	P (mbar)	λ	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	C ₅ H ₆ (ppm)
A	196,7/T(K)	976	42,3	8,74	4	318
B	197,4/T(K)	975	5,4	1,53	5,35	434

En las Figura 4.1 se representan la comparación entre resultados experimentales (símbolos) y de modelado (líneas) obtenidos con el mecanismo cinético-químico de reacción y tras la oxidación del ciclopentadieno para estas condiciones (Tabla 4.1). A la izquierda aparece representada la comparación del modelo y los resultados experimentales para condiciones muy oxidantes ($\lambda = 42,3$), mientras que a la derecha se encuentra la comparación de las condiciones menos oxidantes ($\lambda = 5,4$).

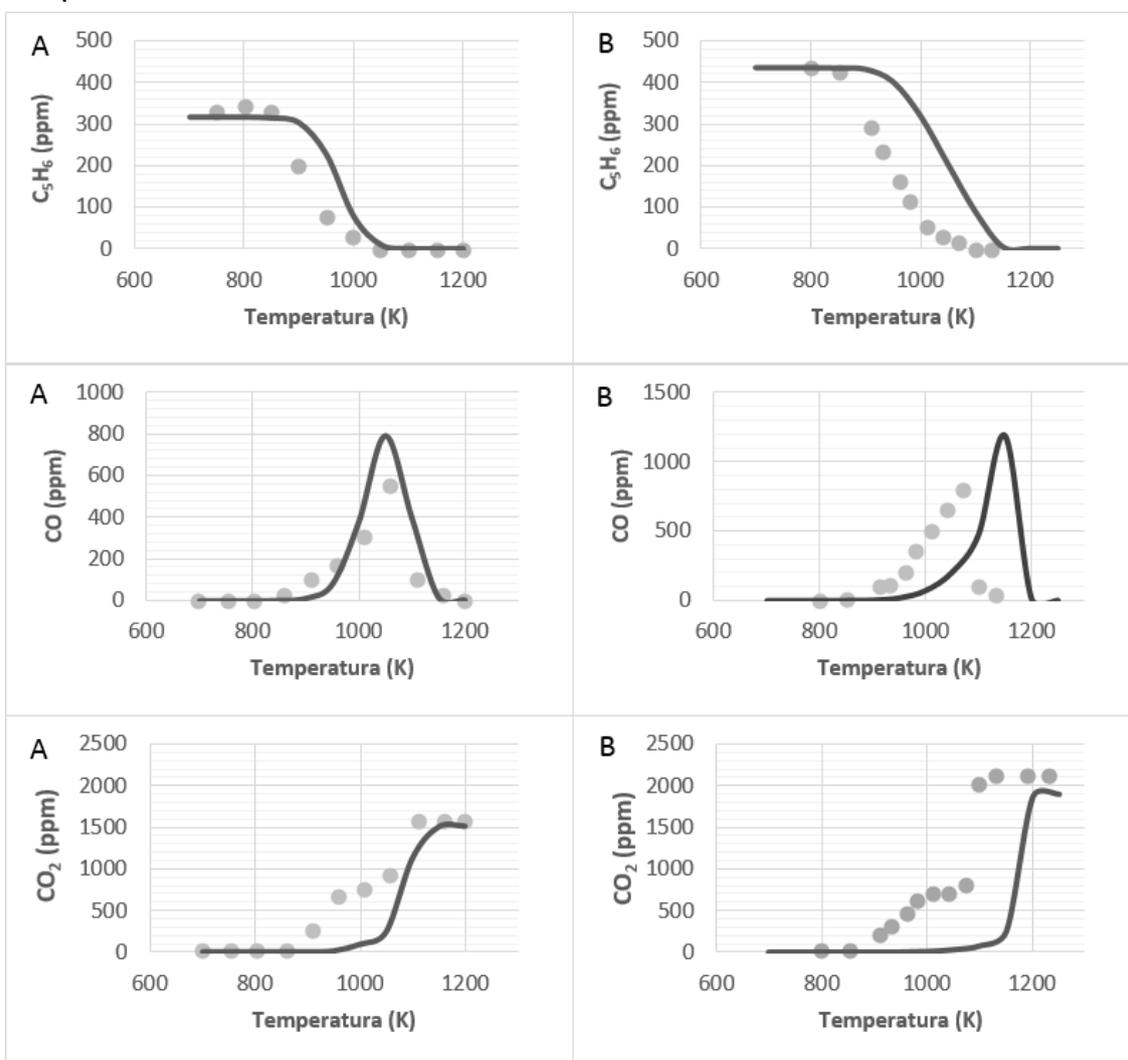


Figura 4.1 Evolución de la concentración de ciclopentadieno, monóxido de carbono y dióxido de carbono con la temperatura para diferentes condiciones y su comparación con los valores obtenidos por el modelo. A ($\lambda = 42,3$) y B ($\lambda = 5,4$).

Como se puede observar en la Figura 4.1, la predicción del modelo es más precisa para condiciones oxidantes. Sin embargo, por lo general el modelo predice bastante bien la tendencia seguida por los valores experimentales, sobretudo la conversión del ciclopentadieno durante su oxidación. Por ello, se puede afirmar que el mecanismo describe en general bien dicho proceso.

5 Análisis de resultados

Una vez explicado el modelo cinético químico, las instalaciones y la metodología experimental, en este apartado se presentan y analizan todos los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de ciclopentadieno, así como los resultados del estudio de modelado. En el análisis de los resultados experimentales se ha prestado especial atención a la formación de hollín y a los productos generados, teniendo en cuenta la influencia de algunos parámetros como la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración inicial de reactivo. En el Anexo D se recogen los resultados de concentración de los productos gaseosos cuantificados.

Además, los resultados experimentales correspondientes a la pirólisis de ciclopentadieno, han sido comparados con otros estudios de pirólisis de otros compuestos realizados en el grupo de investigación.

5.1 Pirólisis del ciclopentadieno

Como ya se ha comentado previamente, el objetivo principal de este proyecto es el estudio de la pirólisis de ciclopentadieno. Con los resultados obtenidos en dicho estudio se pretende analizar la influencia de diferentes condiciones de operación sobre la formación de hollín y los productos obtenidos en dicha pirólisis. Por ello, se ha estudiado:

- **La influencia de la temperatura.** Es la variable principal a estudiar en el presente proyecto. Para ello se han llevado a cabo ocho experimentos en el intervalo de temperaturas desde los 775 K hasta 1475 K (experimentos 1-8 y 12 en Tabla 3.1), que han permitido conocer la evolución de la formación de hollín y de los productos de reacción con la temperatura.
- **La influencia del tiempo de residencia.** Para su análisis, se ha reducido la zona de reacción para disminuir el tiempo de residencia de los gases (experimentos 8 y 9 en Tabla 3.1).
- **Concentración inicial de ciclopentadieno.** Debido a que todos los experimentos realizados para evaluar la influencia de la temperatura se han llevado a cabo con una concentración inicial de aproximadamente 9000 ppm, en este caso se han realizado dos experimentos adicionales a 1375 K para conocer la influencia de la concentración inicial. Estos experimentos se realizaron con 5000 ppm y 13000 ppm respectivamente (experimentos 8, 10 y 11 en Tabla 3.1).

Es importante destacar que debido a la dificultad que presentaba el ciclopentadieno para mantener constante su concentración inicial en todos los experimentos, el estudio de los gases de salida se ha llevado a cabo, teniendo en cuenta dicha concentración. De esta forma, es posible comparar los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados. Para ello se ha calculado el rendimiento a cada uno de los compuestos en función de la concentración inicial de ciclopentadieno de cada experimento según la Ecuación 5.1:

$$Y_{gas} = \frac{[Gas\ salida] (ppm)}{[C_5H_6] (ppm)} \quad (Ecuación\ 5.1)$$

Además de todos estos experimentos, ha sido necesario realizar un análisis elemental (Anexo E) para conocer la composición de una sustancia amarilla formada en el experimento realizado a 800°C y 11000 ppm. Por último, es importante destacar que en el experimento a 1100°C y 5000 ppm, se ha colocado una resina XAD-2 para la retención de PAHs (ANEXO B).

5.2 Influencia de la temperatura

En este apartado se analiza la influencia de la temperatura sobre la conversión de ciclopentadieno, el rendimiento a hollín y la formación de productos.

5.2.1 Conversión de ciclopentadieno

En primer lugar se estudia la evolución de la conversión del ciclopentadieno en función de la temperatura. A continuación, en la Figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos en la pirólisis de este reactivo.

El valor de la conversión para cada uno de los experimentos y para el modelo se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$X_{C_5H_6} (\%) = \frac{[C_5H_6]_i - [C_5H_6]_s}{[C_5H_6]_i} * 100 \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

Siendo la concentración inicial de los experimentos, la especificada en la tabla resumen 2.2, mientras que el modelado se ha realizado con 9000 ppm para todas las temperaturas.

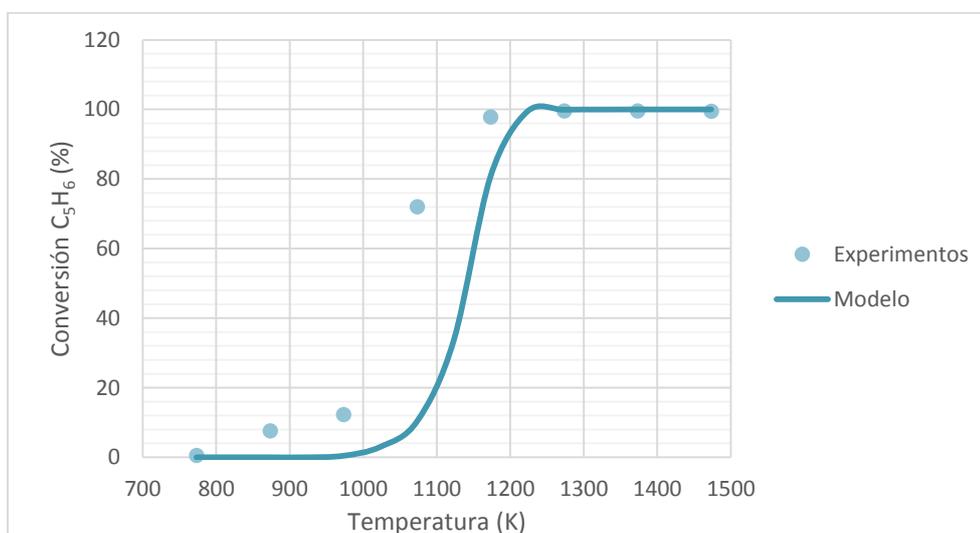


Figura 5.1 Influencia de la temperatura en la conversión de ciclopentadieno (Ecuación 5.2) durante su pirólisis ($\lambda = 0$). Comparación entre los datos experimentales (●) y las predicciones del modelo. Experimentos 1-8 y 12 en Tabla 3.1.

En la Figura 5.1 se observa que la conversión de ciclopentadieno aumenta con la temperatura, ajustándose bastante bien a la predicción del modelo cinético químico. En el modelo la reacción comienza a 973 K, temperatura a la que hay una conversión de 12 % en los experimentos. Por otro lado, se observa que la conversión completa se alcanza a 1173 K para el estudio experimental y a 1223 K para el modelo.

5.2.2 Rendimiento a hollín

La temperatura es uno de los parámetros de operación que más influyen en el rendimiento a hollín. Por ello, para conocer la evolución de dicho rendimiento en función de la temperatura, se han realizado 8 experimentos en un intervalo que va desde 773 K hasta 1473 K.

El rendimiento a hollín se ha obtenido mediante la Ecuación 5.3, como el porcentaje que representa la masa de carbono presente en el hollín ($C_{Hollín}$) frente a la masa de carbono introducida en los gases de entrada al reactor ($C_{Gas\ de\ entrada}$). Para la obtención de este rendimiento ha sido necesario conocer dichas cantidades de carbono. En primer lugar, la masa de carbono presente en el hollín se ha obtenido mediante su pesado al final de cada experimento, mientras que la masa de carbono presente en los gases de entrada se obtiene a partir del caudal de ciclopentadieno y el tiempo de reacción, como detalla la Ecuación 5.4.

$$\eta (\%) = \frac{C_{Hollín}}{C_{Gas\ de\ entrada}} * 100 \quad (Ecuación\ 5.3)$$

$$C_{Gas\ de\ entrada} = \frac{Q_{Total} * P_{MC} * t_{reac}}{1000} = \frac{Q_{C_5H_6 * n}}{22.4} * P_{MC} * t_{reac} \quad (mg) \quad (Ecuación\ 5.4)$$

Siendo:

- Q_{Total} : Caudal molar de ciclopentadieno a la entrada (mol/min).
- $Q_{C_5H_6}$: Caudal de ciclopentadieno a la entrada (ml/min).
- n : Numero de carbonos en una molécula de ciclopentadieno.
- t_{reac} : Tiempo de reacción (min).
- P_{MC} : Peso molecular del carbono (g/mol).

Finalmente, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.1:

Tabla 5.1 Rendimiento a hollín en la pirólisis de ciclopentadieno.

T (K)	773	873	973	1073	1173	1273	1373	1473
η (%)	0	0	0	0	32,8	48,1	60,7	73,4

A continuación se muestran, en la Figura 5.2, una gráfica con los resultados presentados en la Tabla 5.1. En ella se puede evaluar con más detalle la evolución del rendimiento a hollín con la temperatura.

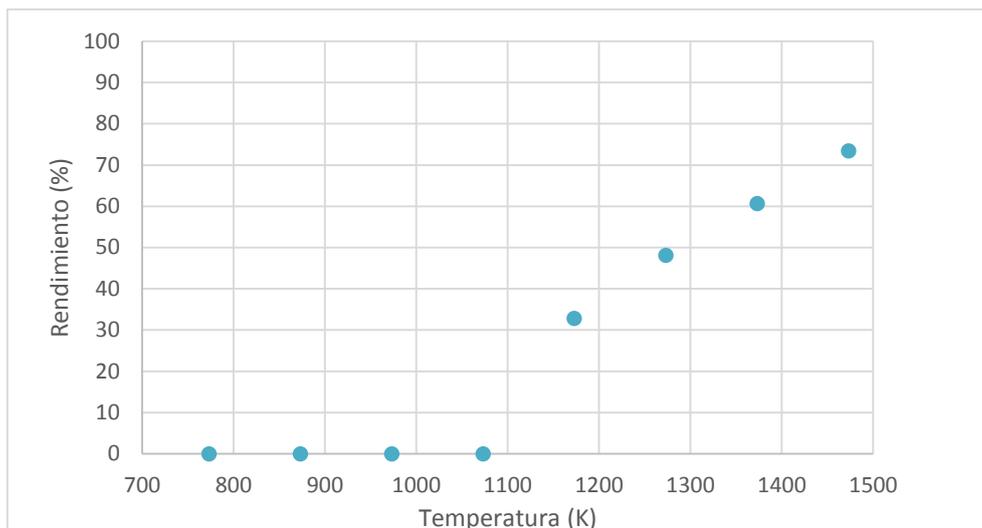


Figura 5.2 Influencia de la temperatura en el rendimiento a hollín durante la pirólisis del ciclopentadieno ($\lambda = 0$). Experimentos 1-8 y 12 en Tabla 3.1.

Como se puede observar, el rendimiento a hollín aumenta con la temperatura, de acuerdo con la bibliografía [2, 6, 10, 16]. Sin embargo, esta tendencia no es siempre así, ya que varios estudios confirman que la evolución de la formación de hollín con la temperatura presenta un perfil con forma de campana, con un máximo entre 1700 K y 2100 K [6, 20, 37], que depende del hidrocarburo de partida, y a partir del cual el rendimiento a hollín disminuye con la temperatura. En este caso, no se llega a observar dicho perfil con forma de campana debido a que el intervalo de temperaturas de trabajo es relativamente bajo, sin llegar a alcanzar dicho máximo.

Uno de los aspectos clave es analizar la temperatura a partir de la cual comienza a formarse hollín, que en este caso sería en torno a 1173 K. Dicho valor es ligeramente inferior al obtenido en otros trabajos de pirólisis en reactor de flujo de cuarzo de diferentes hidrocarburos como el acetileno [38, 39], que observaron que el límite inferior de temperatura para el cual comienza la formación de hollín se encuentra alrededor de 1273 K.

Es importante destacar que durante la realización del experimento a 1173 K (900 °C) surgieron complicaciones debidas a que los productos generados en la reacción taponaban la instalación (Figura 5.3), lo que daba lugar a una sobrepresión que impedía mantener el experimento los 105 minutos. El experimento en cuestión fue repetido, dando lugar al mismo problema. Debido a esto, el cálculo del rendimiento tuvo que realizarse con un tiempo de reacción menor al del resto de experimentos, sin embargo el valor obtenido se ajusta bastante bien con los demás.

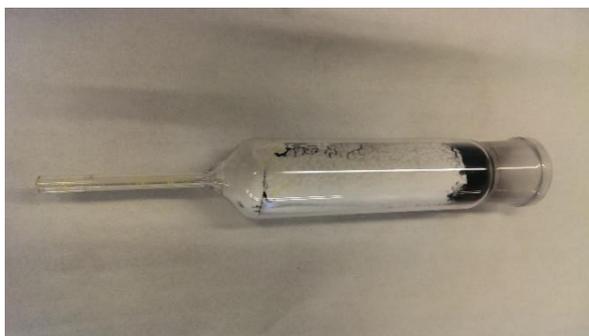


Figura 5.3 Portafiltros tras experimento de pirólisis a 1173 K (900 °C).

Este fenómeno tiene una explicación lógica, ya que al disminuir la temperatura de trabajo la producción de hollín lo hace consigo, sin embargo esta disminución de temperatura da lugar a la formación de compuestos intermedios como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Según algunos estudios, la evolución de estos compuestos intermedios con la temperatura tiene un comportamiento similar al hollín, pero en un intervalo de temperaturas más bajo [40].

Otro de los experimentos a destacar, es el realizado a 1073 K. En dicho experimento no se formó hollín, pero sí que se generó una sustancia, de color amarillo y con un olor muy similar al alquitrán, que recubrió todas las paredes de la sonda y taponó ligeramente la instalación (Figura 5.4). Es importante destacar que en el experimento a 1173 K aparecieron pequeñas cantidades de esta sustancia, que fueron cubiertas por el hollín generado durante todo el experimento.

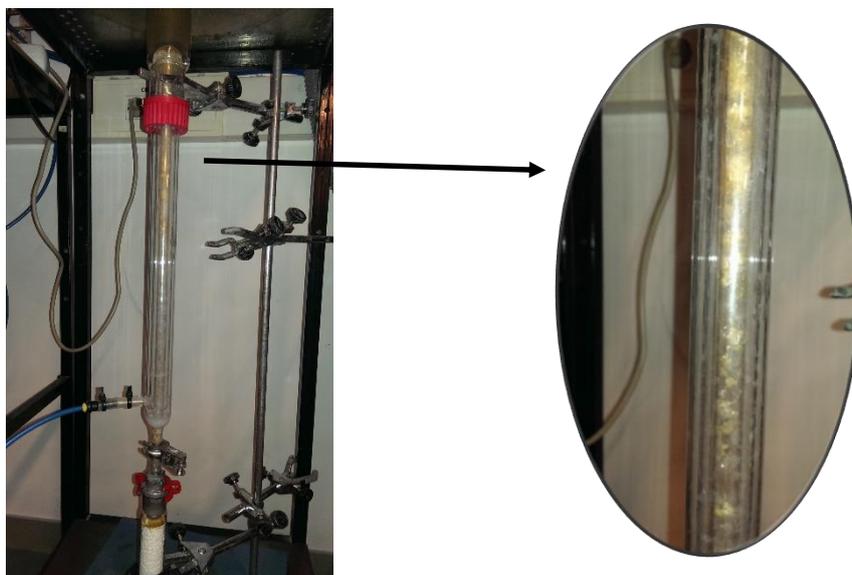


Figura 5.4 Instalación tras el experimento realizado a 1073 K (800 °C).

Para conocer la composición de esta sustancia se le realizó un análisis elemental, explicado en el Anexo E, gracias al cual se pudo confirmar que casi su totalidad estaba formada por carbono (92%) y una pequeña parte de hidrógeno (6%).

Tabla 5.2 Composición de los productos sólidos de la pirólisis de ciclopentadieno a 1073 K (800 °C)

Compuesto	Carbono	Hidrógeno
Composición (% en peso)	92,11	6,42

Si se compara la composición de esta sustancia con la composición media de los hollines obtenidos a temperaturas superiores (Tabla 5.3), se observa que estos hollines contienen mayor cantidad de carbono y menor cantidad de hidrógeno que dicha sustancia.

Tabla 5.3 Composición media de los hollines obtenidos a temperaturas superiores a 1073 K (800 °C).

Compuesto	Carbono	Hidrógeno
Composición (% en peso)	99,03	1,27

Sin embargo, la composición de la sustancia obtenida en la pirólisis de ciclopentadieno a 1073 K se ajusta más a la composición teórica que tendría un polímero formado por ciclopentadieno, 90,9 % de carbono y 9 % de hidrógeno, por lo que se podría pensar que dicha sustancia es un polímero formado a partir de ciclopentadieno.

Debido a que el ciclopentadieno es un importante compuesto intermedio generado en la conversión de aromáticos, se espera que su rendimiento a hollín sea muy elevado [1, 2]. Para observar esto, se ha comparado el rendimiento a hollín del ciclopentadieno con el de otros reactivos estudiados en otros trabajos, tales como el acetileno (principal precursor de la formación de hollín) y el 2, 5 - dimetilfurano. La comparación entre ambos se muestra en la Figura 5.5.

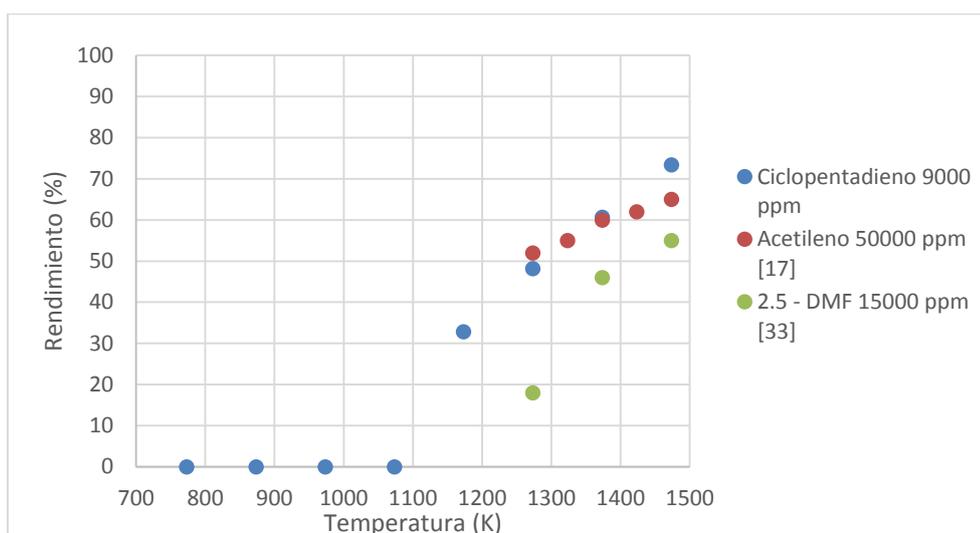


Figura 5.5 Comparación del rendimiento a hollín del ciclopentadieno con el acetileno y el 2,5-DMF.

Analizando la gráfica detenidamente se observa que el rendimiento a hollín del ciclopentadieno es notablemente superior al del 2, 5 – DMF para todo el rango de temperaturas. Sin embargo, con el acetileno no ocurre lo mismo, ya para temperaturas inferiores a 1373 K el rendimiento a hollín del acetileno es mayor. En esta comparación es importante tener en cuenta que la cantidad de carbono presente en los distintos experimentos es diferente, siendo mucho mayor en el caso del acetileno. Por ello, estos datos se pueden utilizar como una primera aproximación, ya que hay que tener en cuenta el efecto de la concentración inicial de ciclopentadieno (Apartado 5.4.2).

5.2.3 Rendimiento a productos

Durante la pirólisis de ciclopentadieno, además de hollín, se producen varios productos de especial interés. En este apartado se estudia su evolución con la temperatura, a partir de los datos experimentales, y se compara dicha evolución con las predicciones del modelo cinético. En este caso, los principales productos obtenidos durante la pirólisis de ciclopentadieno, y que por tanto han sido objeto de estudio en el presente trabajo son: acetileno, hidrógeno, etileno, metano, tolueno, m-xileno, isobutano y etilbenceno. Debido a que el mecanismo utilizado solo incluye reacciones en fase gas y no tiene en cuenta las reacciones involucradas en la formación de hollín, solo se podrán comparar los cinco primeros, ya que los 4 últimos no los tiene en cuenta. Sin embargo, es importante destacar que las concentraciones de estos cuatro últimos son muy bajas respecto a los demás.

Por el mismo motivo, el modelo predice la formación de otros compuestos que no han sido analizados por el cromatógrafo, como son el diacetileno, el grupo metilo, el grupo ciclopentadienilo y el ciclobutadieno.

Como se comentaba anteriormente, los resultados de los productos se presentan en función de la concentración inicial de ciclopentadieno de cada experimento (Ecuación 5.1), ya que todos los experimentos no tienen la misma concentración inicial. Por otro lado, en la simulación se ha trabajado con una concentración constante de 9000 ppm para todos los casos, por lo que las concentraciones de salida serán divididas por dicha concentración para poder compararlas con los valores experimentales.

A continuación se presentan en las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 los resultados experimentales de concentración de acetileno, hidrógeno, etileno, metano y benceno, y su comparación con los resultados del modelado.

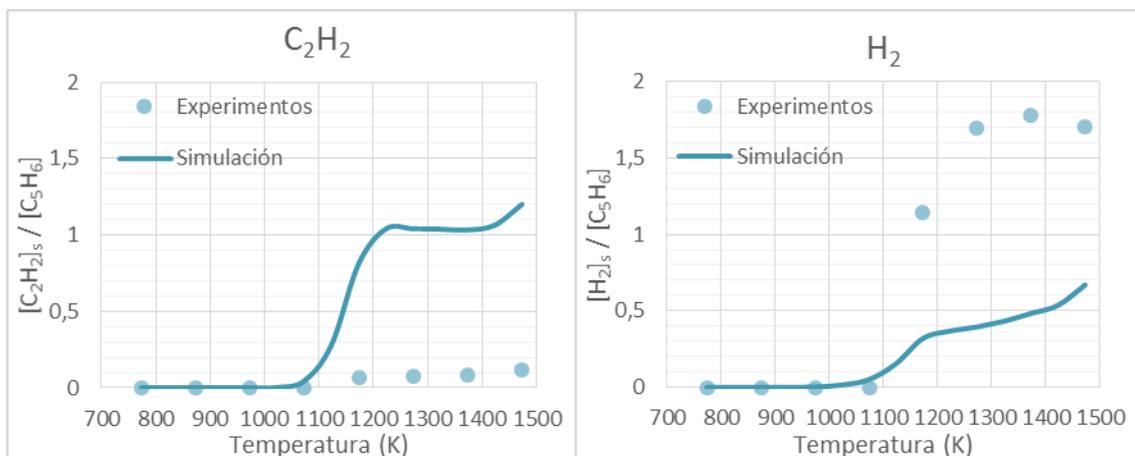


Figura 5.6 Evolución con la temperatura del rendimiento a acetileno e hidrógeno en la pirólisis de ciclopentadieno y su comparación con los resultados obtenidos en el modelo. Experimentos 1-8 y 12 en Tabla 3.1.

En primer lugar, al comparar los resultados experimentales del acetileno con la predicción del modelo, Figura 5.6, se observa una gran discrepancia a partir de 1073 K. El modelo predice unas concentraciones de acetileno a la salida mucho mayores que las obtenidas experimentalmente, sin embargo, esta discrepancia tiene sentido, ya que el modelo no tiene en cuenta los procesos de formación de hollín, en donde el acetileno juega un papel fundamental [16]. Además, se observa que la temperatura a partir de la cual la diferencia entre ambos valores comienza a crecer coincide con la temperatura de inicio de formación de hollín (1173 K aproximadamente).

En el caso del hidrógeno (gráfica de la derecha) ocurre lo contrario, la concentración de hidrógeno a la salida es mucho mayor en los experimentos que en la simulación. Como sucedía con el acetileno, el punto de inflexión está a 1073 K, a partir del cual comienza a aumentar la diferencia entre los valores teóricos y experimentales. Este suceso también está relacionado con la formación de hollín, ya que según la ruta HACA, apoyada por la mayoría de la comunidad científica [11, 13, 14], la formación de hollín va ligada a una liberación de hidrógeno. En este caso se observa cómo se cumple dicha teoría a partir de la temperatura de inicio de formación de hollín. Además, es importante destacar que para temperaturas superiores a 1200 K el rendimiento a hidrógeno por molécula de ciclopentadieno se estanca en un valor de 1,5, lo cual significa que se están produciendo 1,5 moléculas de hidrógeno por cada molécula de ciclopentadieno que entra al reactor.

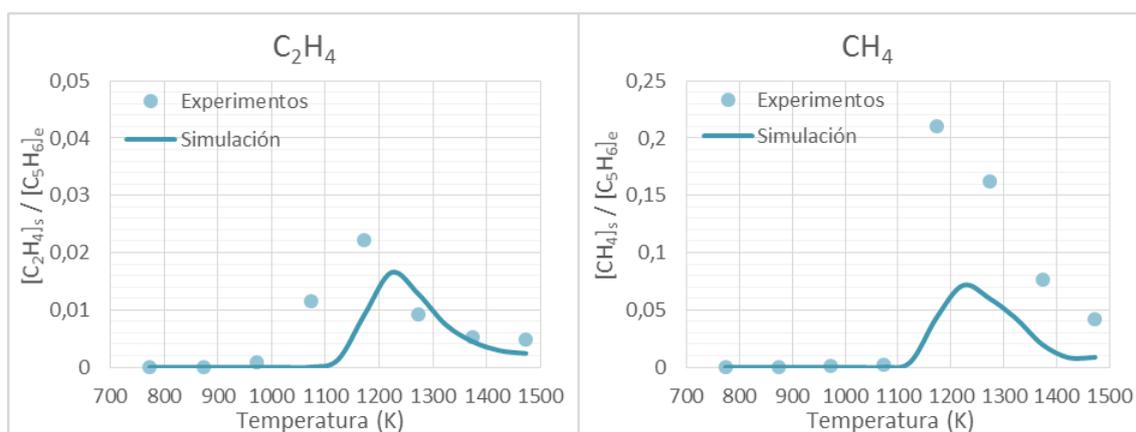


Figura 5.7 Evolución con la temperatura del rendimiento a etileno y metano en la pirólisis de ciclopentadieno y su comparación con los resultados obtenidos en el modelo. Experimentos 1-8 y 12 en Tabla 3.1.

En la Figura 5.7 se representan la evolución de los rendimientos a etileno y metano. En este caso, la escala utilizada es diferente para cada uno de ellos, por lo que la comparación visual puede llevar a errores. Sin embargo, se observa que a pesar de la diferencia de escala ambos compuestos presentan un máximo experimental a 1173 K. En el caso del etileno, dicho máximo corresponde a un rendimiento de 0,022 moléculas por molécula de ciclopentadieno. Este máximo se acerca bastante al estimado por el modelo, que se encuentra desplazado 50 K a la derecha. A pesar de ello, se puede apreciar que el modelo reproduce satisfactoriamente los valores y tendencias experimentales. La tendencia decreciente del etileno a partir de 1173 K tiene como explicación la formación de compuestos aromáticos policíclicos (PAHs).

Por otro lado, la presencia de metano en los productos puede ser debida a la reacción del radical metilo, formado durante la pirólisis, con ciclopentadieno. Sin embargo el camino de formación más común del metano es la reacción del radical metilo con hidrógeno. En la Figura 5.7, se observa una gran discrepancia entre los valores experimentales y teóricos del rendimiento a metano. Esto puede ser debido a que el modelo no es capaz de predecir la liberación de hidrógeno durante la formación de hollín, lo cual supone una mayor reacción de este hidrógeno con el radical metilo para dar lugar a metano.

Por último, el benceno, considerado uno de los compuestos más importantes en las reacciones de crecimientos de PAHs, ya que es el primer anillo aromático que se genera. En la Figura 5.8 se observa que para temperaturas bajas, la concentración de benceno es prácticamente cero, sin embargo a partir de 1073 K el modelo no es capaz de predecir la tendencia experimental. Como ocurría con el acetileno, el modelo no contempla que a

temperaturas tan bajas el benceno se consume en los procesos de formación de PAHs, por esto predice un aumento hasta 1223 K aproximadamente. A partir de esta temperatura la concentración estimada por el proceso permanece constante, para finalmente disminuir por las reacciones de formación de PAHs. Por otro lado se observa que los rendimientos experimentales alcanzan un máximo para 1173 K, a partir del cual la concentración de benceno comienza a disminuir.

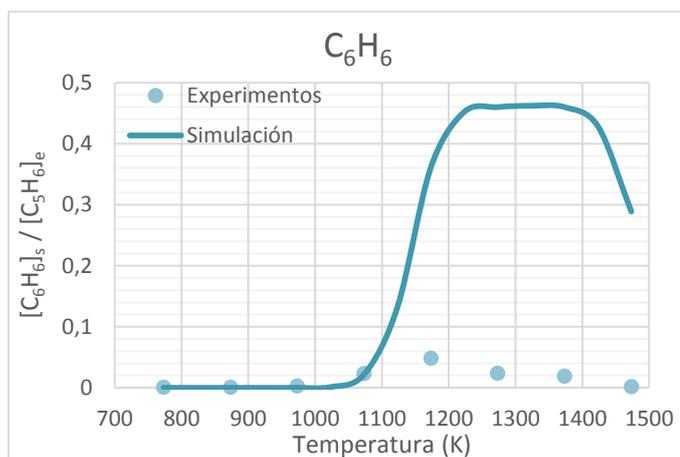


Figura 5.8 Evolución con la temperatura del rendimiento a benceno en la pirólisis de ciclopentadieno y su comparación con los resultados obtenidos en el modelo. Experimentos 1-8 y 12 en Tabla 3.1.

A continuación, en la Figura 5.9, se presentan otros productos comentados anteriormente, que no han sido contemplados por el modelo debido a que este solo tiene en cuenta las reacciones en fase gas, y no las de formación de hollín. Este es el caso del tolueno, m-xileno, isobutano y etilbenceno. Como se puede apreciar, el rendimiento de ciclopentadieno a estos compuestos es mucho menor que los anteriores, sin embargo es interesante observar su evolución.

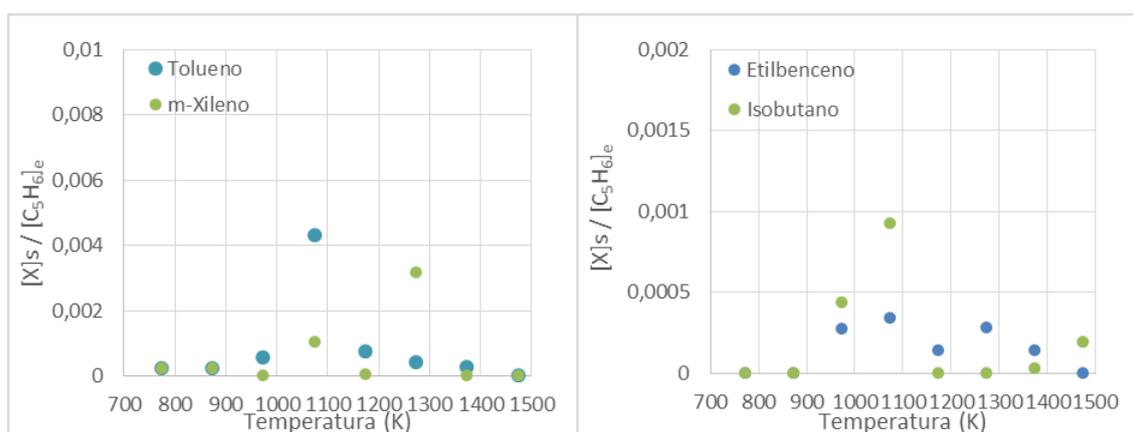
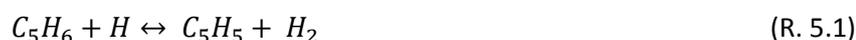


Figura 5.9 Evolución con la temperatura del rendimiento a tolueno, m-xileno, isobutano y etilbenceno en la pirólisis de ciclopentadieno. Experimentos 1-8 y 12 en Tabla 3.1.

Como se puede observar en la Figura 5.9, el tolueno y el isobutano tienen un máximo para 1073 K (800 °C), sin embargo el rendimiento a tolueno, a pesar de ser bajo, es superior al de isobutano. Una vez superado este máximo las concentraciones de ambos son prácticamente cero. Por otro lado, el m-xileno comienza a formarse a 1073 K y alcanza su rendimiento máximo a 1273 K, a partir del cual su rendimiento es cero. Finalmente, el etilbenceno tiene un comportamiento diferente a los demás, ya que no alcanza ningún máximo claro.

Una vez conocida la evolución de los productos con la temperatura, merece la pena detenerse y estudiar los principales caminos de reacción que tienen lugar en la pirólisis de ciclopentadieno. Para ello, se ha realizado un análisis de velocidades de reacción con el software CHEMKIN y el modelo cinético químico propuesto en este proyecto. En la Figura 5.10, se muestra el resultado de dicho análisis mediante un esquema que representa las principales vías de conversión del ciclopentadieno, los compuestos intermedios y los productos finales.

Analizando la Figura 5.10 detenidamente, se observa que hay una ruta principal de reacción para la pirólisis de ciclopentadieno. Dicha ruta comienza con la formación del radical ciclopentadienilo (C_5H_5), que tiene lugar por tres caminos:



De estas tres primeras reacciones, destaca la hidrogenación del ciclopentadieno (R.5.3), ya que en ella se consume alrededor del 50 % del ciclopentadieno independientemente de la temperatura. Por otro lado, al aumentar la temperatura, la descomposición térmica del ciclopentadieno (R.5.2) cobra más importancia en detrimento de la reacción R.5.3.

Una vez formado el C_5H_5 , este reacciona para dar el compuesto intermedio $CHCCHCH.C.H$, que se descompone formando H_2CCCH y C_2H_2 . Tras esta reacción, el H_2CCCH reacciona consigo mismo para formar C_6H_5 . Hay que tener en cuenta que como ya se ha indicado anteriormente, estos compuestos son intermedios de reacción en la formación de hollín y que por tanto continuarían reaccionando para dar lugar a la formación del mismo.

El acetileno, es uno de los compuestos más importantes en la pirólisis del ciclopentadieno. Este compuesto se hidrogena para formar C_2H_3 (R.5.4), reacción que tiene lugar para tiempos de residencia bajos. Cuando el tiempo de residencia aumenta, esta reacción disminuye su importancia en favor de la reacción R.5.5, que también se ve favorecida por la temperatura.



Finalmente, ambos caminos llevan a la producción de etileno, ya que el C_2H_3 reacciona con hidrógeno para formar etileno. Una vez formado el etileno, el modelo predice que seguiría reaccionando con hidrógeno para dar C_2H_5 y C_2H_6 , sin embargo las velocidades de reacción son despreciables y en la práctica no se observa la formación de estos compuestos, ya que tiene lugar la ruta HACA.

Por último, es importante destacar que otro de los caminos que sigue el ciclopentadieno en su pirólisis, es la reacción con el radical metilo. Este camino aparece en color naranja ya que solo se produce a elevados tiempos de residencia. En dicho camino, tiene lugar la reacción R.5.6, que explica la formación de metano.



Como se puede observar, el análisis de las principales rutas de reacción explica la formación de los productos obtenidos experimentalmente, representados en color verde.

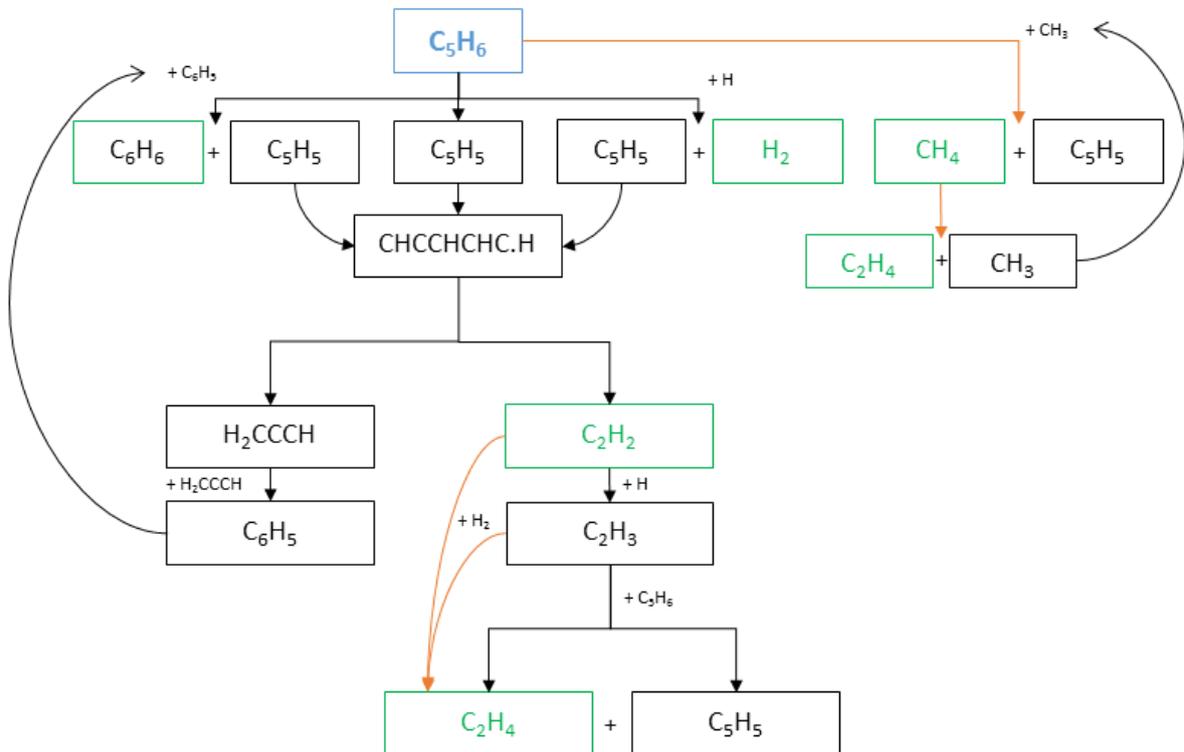


Figura 5.10 Principales caminos de reacción del ciclopentadieno en su pirólisis.

5.3 Influencia del tiempo de residencia de los gases

Finalizado el estudio de la influencia de la temperatura, en este apartado se analiza la influencia del tiempo de residencia de los gases sobre las mismas variables, la conversión del ciclopentadieno, el rendimiento a hollín y el rendimiento a productos. Para ello, se ha realizado un experimento adicional a 1373 K con la sonda introducida en el reactor, lo que supone una disminución del tiempo de residencia.

En este caso se trabaja con dos tiempos de residencia, obtenidos con la Ecuación 3.1 y que corresponden al experimento realizado con la sonda en la posición más externa posible y al de la sonda introducida en el reactor.

$$t_r = \frac{4550}{T(K)} = 3,31 \text{ (s) Para la sonda en la posición más externa posible}$$

$$t_r = \frac{1706}{T(K)} = 1,24 \text{ (s) Para la sonda en la posición más interna posible}$$

5.3.1 Conversión del ciclopentadieno

El primer aspecto a evaluar es la variación de la conversión del ciclopentadieno con el tiempo de residencia en el reactor. Esta conversión, ha sido calculada con la misma expresión que en el estudio de la temperatura, Ecuación 5.2.

En la Tabla 5.4 se presentan los datos experimentales de la concentración de entrada y salida de ciclopentadieno para cada uno de los experimentos junto con su conversión.

Tabla 5.4 Datos de la conversión de ciclopentadieno en función del tiempo de residencia (Experimentos 9 y 11 en Tabla 3.1).

t_r (s)	$[C_5H_6]_s$	$[C_5H_6]_e$	$X_{C_5H_6}$ (%)
1,24	355	16244	97,8
3,31	90	12798	99,3

Si representamos estos valores de conversión (Figura 5.11), se observa como al aumentar el tiempo de residencia la conversión de ciclopentadieno también aumenta ligeramente. Este comportamiento tiene sentido ya que el compuesto está más tiempo en el reactor y por tanto reacciona más, sin embargo la diferencia es menor al 2 %.

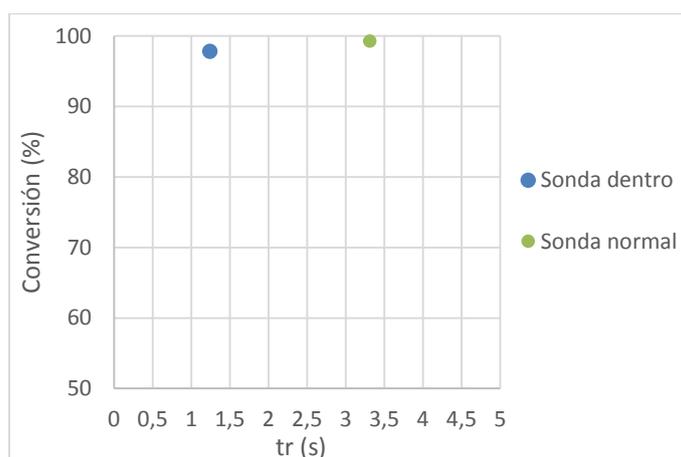


Figura 5.11 Evolución de la conversión del ciclopentadieno en su pirólisis en función del tiempo de residencia. Experimentos 9 y 11 en Tabla 3.1.

5.3.2 Rendimiento a hollín

Una vez confirmado que el rendimiento a hollín aumenta con la temperatura dentro del intervalo de 773 K a 1473 K, se evaluará el comportamiento de este rendimiento al variar el tiempo de residencia. Para la obtención de dicho rendimiento se utilizará la Ecuación 5.3.

En la Figura 5.12 se presentan los datos experimentales del rendimiento a hollín en la pirólisis de ciclopentadieno en función del tiempo de residencia de los gases. Como se puede observar, al aumentar el tiempo de residencia, también aumenta el rendimiento a hollín. En este caso la diferencia es bastante significativa. Esto se debe a que al aumentar el tiempo de residencia los intermedios de reacción y los PAH tienen más tiempo para continuar reaccionando y dar lugar a una mayor formación de hollín.

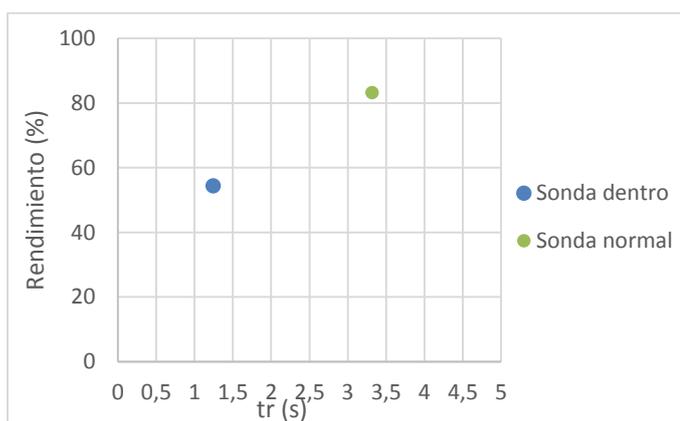


Figura 5.12 Evolución del rendimiento a hollín del ciclopentadieno en su pirólisis en función del tiempo de residencia de los gases. Experimentos 9 y 11 en Tabla 3.1.

5.3.3 Rendimiento a productos

En este apartado, se estudia la influencia del tiempo de residencia de los gases en la formación de los principales productos gaseosos obtenidos durante la pirólisis de ciclopentadieno. Los valores de los productos se presentan como rendimientos, en función de la concentración de ciclopentadieno a la entrada.

En primer lugar, se presenta la evolución de los rendimientos de acetileno, metano e hidrógeno ya que se encuentran en un rango similar (Figura 5.13).

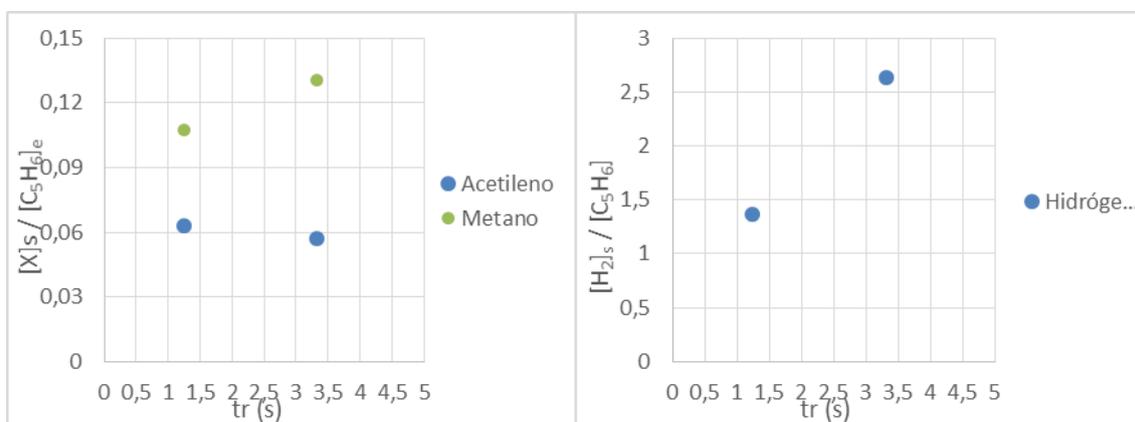


Figura 5.13 Evolución del rendimiento a acetileno, metano e hidrógeno en función del tiempo de residencia de los gases. Experimentos 9 y 11 en Tabla 3.1.

Como se puede observar en la Figura 5.13, la evolución de los rendimientos a metano y acetileno no es la misma. En el caso del acetileno, al aumentar el tiempo de residencia, disminuye el rendimiento a este compuesto. El acetileno juega un papel fundamental en la formación de hollín, por lo que al aumentar el rendimiento a hollín con el tiempo de residencia, se consume una mayor cantidad de acetileno en dicho proceso. Por otro lado, con el metano ocurre lo contrario, al aumentar el tiempo de residencia su rendimiento aumenta. Este resultado está de acuerdo con la ruta de reacción, que estimaba la producción de metano para elevados tiempos de residencia (ver Figura 5.10).

De forma similar al acetileno, el rendimiento a hidrógeno aumenta con la temperatura. Dicha tendencia se debe a que al aumentar el tiempo de residencia, aumenta la cantidad de hollín producido, lo que supone una mayor liberación de hidrógeno durante dicho proceso.

Por último, en la Figura 5.14 se representa la evolución de los rendimientos a etileno y a benceno con el tiempo de residencia. En ella, se observa como tanto el etileno como el benceno aumentan su rendimiento con el tiempo de residencia, debido a que ambos tienen más tiempo para producirse durante la pirólisis.

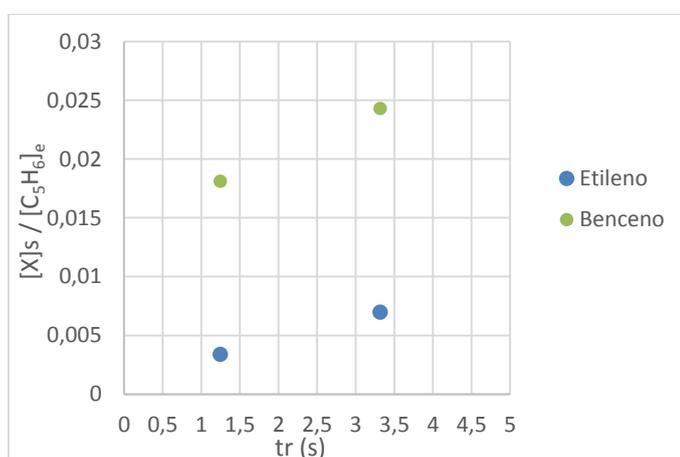


Figura 5.14 Evolución del rendimiento a etileno y benceno en función del tiempo de residencia de los gases. Experimentos 9 y 11 en Tabla 3.1.

5.4 Influencia de la concentración

Por último, en este apartado se estudia la influencia de la concentración inicial de ciclopentadieno sobre la formación de hollín, la conversión de mismo y el rendimiento a productos. Para llevar a cabo el estudio se han realizado experimentos a 1373 K con concentraciones iniciales de aproximadamente 5000 ppm y 13000 ppm, que junto con el experimento de 9000 ppm permiten evaluar dicha influencia.

5.4.1 Conversión del ciclopentadieno

Como se puede observar en la Figura 5.15 la conversión del ciclopentadieno se puede considerar constante para el rango de concentraciones en el que se trabaja, donde se aprecia que la conversión en los tres casos es muy elevada, en torno al 99,5 %.

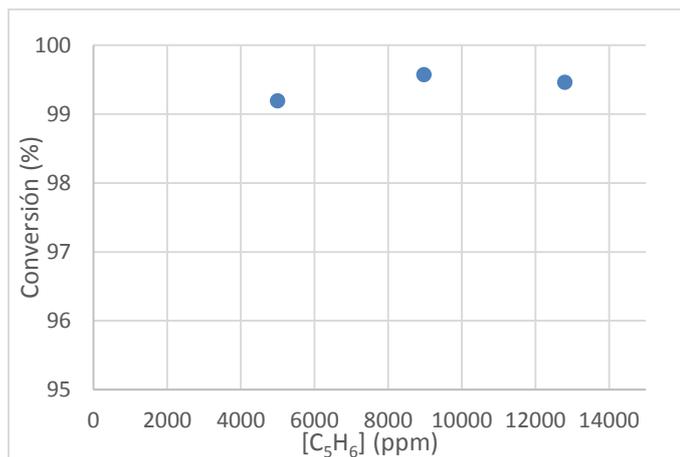


Figura 5.15 Evolución de la conversión de ciclopentadieno con la concentración inicial del mismo durante su pirólisis. Experimentos 8, 10 y 11 en Tabla 3.1.

5.4.2 Rendimiento a hollín

Los resultados obtenidos del rendimiento a hollín en función de la concentración inicial de ciclopentadieno durante su pirólisis se muestran en la Figura 5.16.

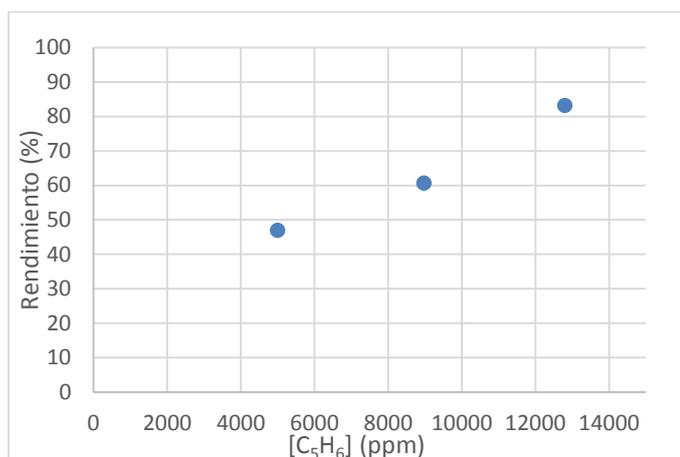


Figura 5.16 Evolución rendimiento a hollín en función de la concentración inicial de ciclopentadieno durante su pirólisis. Experimentos 8, 10 y 11 en Tabla 3.1.

En esta figura (Figura 5.16), se observa como la influencia de la concentración inicial de ciclopentadieno sigue una tendencia similar a la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia. Al aumentar dicha concentración inicial de reactivo, se favorece el rendimiento a hollín, ya que se introduce mayor cantidad de carbono al reactor y por tanto se producen más intermedios que dan lugar a hollín.

Una vez conocida la tendencia creciente que tiene el rendimiento a hollín con la concentración inicial de ciclopentadieno, es interesante volver a la Figura 5.5, en donde se comparaba el rendimiento a hollín del ciclopentadieno con el de otros productos. En dicha figura, se observaba como el rendimiento a hollín del ciclopentadieno es muy superiores al 2, 5

– dimetilfurano y ligeramente superior al acetileno (a partir de 1373 K). Sin embargo, la concentración inicial de ciclopentadieno de los experimentos que aparecen en dicha comparación es de aproximadamente 9000 ppm, mientras que los del acetileno corresponden a 50000 ppm. Teniendo en cuenta la influencia de la concentración inicial de ciclopentadieno sobre el rendimiento a hollín, al aumentar la concentración inicial a 20000 ppm se pondría en juego la misma cantidad de carbono que en la pirólisis de acetileno, pero el rendimiento a hollín en este caso sería mucho mayor. Con todo esto, se puede afirmar que el rendimiento a hollín de este reactivo es mucho mayor que el del acetileno.

5.4.3 Rendimiento a productos

Finalmente, en este apartado se analizará la influencia de la concentración inicial de ciclopentadieno sobre el rendimiento a ciertos productos, que serán los mismos que se han estudiado en la influencia del tiempo de residencia: acetileno, metano, hidrógeno, etileno y benceno. Dichos rendimientos han sido obtenidos con la Ecuación 5.1, que tiene en cuenta la concentración inicial de reactivo (ciclopentadieno).

En la Figuras 5.17 se presenta la evolución del rendimiento a acetileno, metano e hidrógeno en función de la concentración inicial de ciclopentadieno.

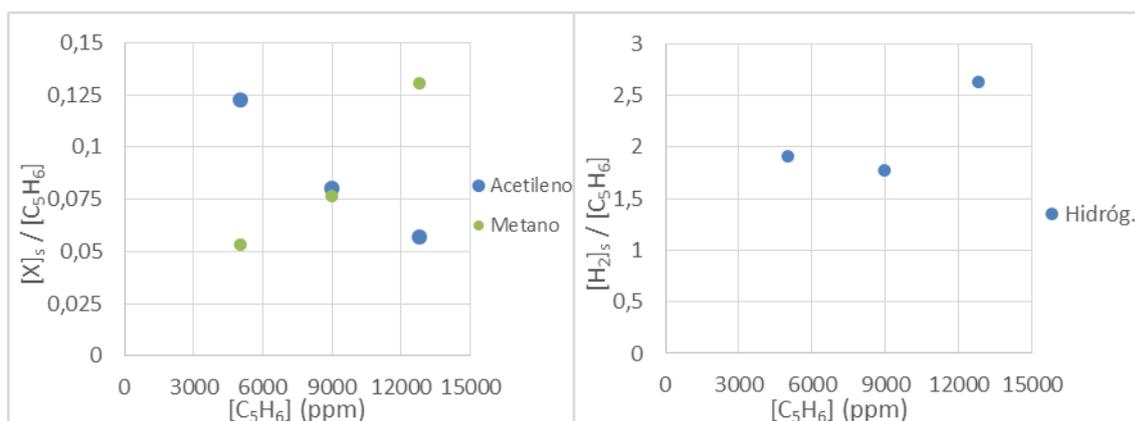


Figura 5.17 Evolución del rendimiento a acetileno, metano e hidrógeno en función la concentración inicial de ciclopentadieno. Experimentos 8, 10 y 11 en Tabla 3.1.

A simple vista se observa que tienen un comportamiento diferente, por lo que deberán ser estudiados por separado. A la izquierda se aprecia que el acetileno y el metano evolucionan de forma opuesta, ya que el primero disminuye su rendimiento con la concentración y el segundo lo aumenta. La tendencia decreciente que sigue el rendimiento a acetileno se debe al aumento del rendimiento a hollín con la concentración inicial de ciclopentadieno, ya que supone un mayor consumo de acetileno durante el proceso de formación de hollín. Por otro lado, el aumento de rendimiento a metano puede ser debido a que reacciona mayor cantidad de ciclopentadieno.

El hidrógeno, representado a la derecha de la Figura 5.17, sigue una tendencia creciente con la concentración. Como se puede observar en dicha figura, esta tendencia se aprecia mejor a partir de 9000 ppm de C_5H_6 . El aumento en el rendimiento a hidrógeno tiene relación con el aumento del rendimiento a hollín, ya que al formarse mayor cantidad de hollín por ciclopentadieno inicial, se libera más hidrogeno durante dicha formación.

Por último, la Figura 5.18 muestra una tendencia creciente de los rendimientos de etileno y benceno. En el caso del benceno, dicha tendencia es mayor, ya que el rendimiento a etileno se puede considerar constante teniendo en cuenta la escala de la gráfica.

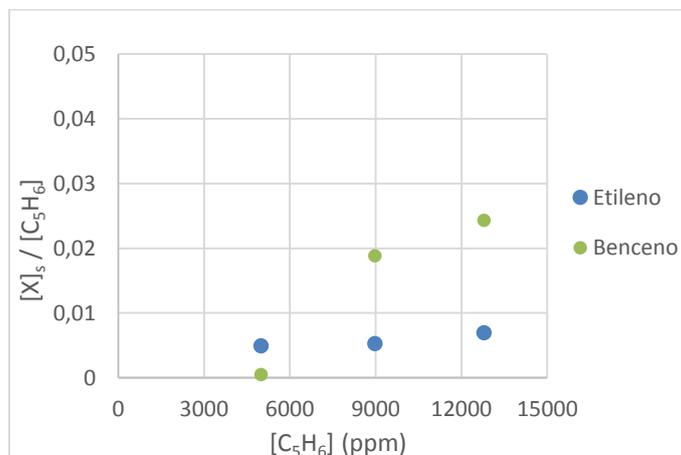


Figura 5.18 Evolución del rendimiento a etileno y benceno en función la concentración inicial de ciclopentadieno. Experimentos 8, 10 y 11 en Tabla 3.1.

5.5 Cuantificación de PAH

Como se comentaba anteriormente, durante la realización de uno de los experimentos de pirólisis de ciclopentadieno, se colocó a la salida del reactor una resina XAD-2 para evaluar la cantidad de PAH formado. A continuación, en la Tabla 5.5 se presentan los datos obtenidos durante dicho experimento, que corresponde al experimento 10 de la Tabla 3.1. Los resultados muestran cantidades significativas de PAHs, lo que parece indicar que efectivamente se produce la ruta HACA para la formación de hollín a partir de ciclopentadieno.

Tabla 5.5 Datos formación de PAH en la pirólisis de cilopentadieno (Experimentos 10 en Tabla 3.1).

PAH	ppm
Naftaleno	2,20
Acenaftileno	14,61
Acenafteno	0,11
Fluoreno	0,34
Fenantreno	4,11
Antraceno	0,32
Fluoranteno	3,85
Pireno	3,99
Benzo(a)antraceno	0,14
Criseno	0,14
Benzo(b)fluoranteno	0,26
Benzo(k)fluoranteno	0,16
Benzo(a)pireno	0,32
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,62
Dibenz(a,h)antraceno	0,21
Benzo(g,h,i)perileno	1,14

6 Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado experimentalmente la pirólisis de ciclopentadieno a presión atmosférica en un reactor de flujo de cuarzo. Para ello se han llevado a cabo una serie de experimentos, en los cuales se ha evaluado la influencia de factores como la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración inicial de ciclopentadieno, sobre el rendimiento a hollín y la concentración de los gases de salida.

Los resultados obtenidos durante la pirólisis de ciclopentadieno han sido analizados con un modelo cinético químico, obtenido de la bibliografía y modificado para evaluar este compuesto. Dicho modelo ha permitido simular las condiciones de trabajo y obtener unos valores teóricos para las concentraciones de salida del reactor de los principales gases. Además, a través del modelado del proceso se ha llevado a cabo un estudio de la cinética de reacción para determinar las principales rutas por las que transcurre el proceso de pirólisis de ciclopentadieno.

A continuación se presentan las principales conclusiones obtenidas durante la realización de este trabajo.

- Al aumentar la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración inicial de ciclopentadieno en la pirólisis, se incrementa el rendimiento a hollín.
- El rendimiento a hollín del ciclopentadieno es alto en comparación con otros compuestos estudiados en el grupo.
- Los principales productos gaseosos cuantificados a la salida del reactor han sido: acetileno, hidrógeno, metano, etano y benceno. Además, para 1073 K, 1173 K y 1273 K se han obtenido concentraciones bajas de tolueno, m-xileno, etilbenceno e isobutano.
- El mecanismo cinético-químico de reacción reproduce correctamente la tendencia seguida por la conversión de ciclopentadieno con la temperatura. Sin embargo, no se ajusta correctamente al perfil de concentraciones de los productos involucrados en la formación de hollín, lo cual se atribuye a que no incluye las etapas de formación y crecimiento de los PAH y el hollín. Este es el caso de acetileno, hidrógeno y benceno.
- El principal camino de reacción observado en el estudio cinético de la pirólisis de ciclopentadieno es la formación del radical ciclopentadienilo, a partir del cual transcurren el resto de reacciones.

7 Bibliografía

- [1] Alzueta M.U., Glarborg P., Dam-Johansen K. *Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene*. International Journal of chemical kinetics 32, 498-522, 2000.
- [2] Djokic M.R., Van Geem K.M., Cavallotti C, Frassoldati A., Ranzi E., MarinG.B.. *An experimental and kinetic modeling study of cyclopentadiene pyrolysis: First growth of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Combustion and Flame 161, 2739-2751, 2014.
- [3] *Basics research needs for clean and efficient combustion of 21st century transportation fuels. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Clean and Efficient Combustion of 21st Century Transportation Fuels*.
- [4] *Shale gas extraction in the UK: a review of hydraulic fracturing*, The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, Junio 2012.
- [5] Bozzano G., Dente M., Faravelli T., Ranzi E. *Fouling phenomena in pyrolysis and combustion processes*. Applied Thermal Engineering 22, 919-927, 2002.
- [6] Haynes B.S., Wagner H.G. *Soot formation*. Progress in Energy and Combustion Science 7, 229-273, 1981.
- [7] Farias T.L, Carvalho M.G., Köylü Ü.Ö. *Radiative heat transfer in soot-containing combustion systems with aggregation*. International Journal of Heat and Mass Transfer 41, 2581-2587, 1998.
- [8] Mansurov Z. A. *Soot Formation in Combustion Processes*. Combustion, Explosion, and Shock Waves 41, 727-744, 2005.
- [9] EEA, European Environment Agency (2013) Air Quality in Europe, report. EEA Report No 9/2013, ISSN: 1725-9177. Publications Office of the European Union. Copenague (Dinamarca).
- [10] Ruiz M.P., Callejas A., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R. *Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures*. Journal of Analytical Pyrolysis 79, 244-251, 2007.
- [11] Frenklach M. y Wang H. *Detailed mechanism and modeling of soot particle formation, in: Soot formation in Combustion*. Mechanisms and models, 165-192, 1994.
- [12] Calcote H.F. *Mechanisms of soot nucleation in flames-A critical review*. Combustion and Flame 42, 215-242, 1981.
- [13] Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. *Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons*. Combustion and Flame 121, 122-136, 2000.
- [14] Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B. *Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame*. Proceedings of the Combustion Institute 30, 1397-1405, 2005.
- [15] Wang H. y Frenklach M. *A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames*. Combustion and Flame 110, 173-221, 1997.
- [16] Esarte C. *Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2011.
- [17] Desgroux P., Mercier X., Lefort B., Lemaire R., Therssen E., Pauwels J.F. *Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation*. Combustion and Flame 155, 289-301, 2008.

- [18] Böhm H., Felfermann ChR., Heidermann Th., Jander H., Lüers B., Wagner H. Gg. *Soot formation in premixed C₂H₄-air flames for pressures up to 100 bar*. Symposium (International) on Combustion 24, 991-998, 1992.
- [19] McEnally C.S., Pfefferle L.D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. *Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap*. Progress in Energy and Combustion Science 32, 247-294, 2006.
- [20] Frenklach M., Clary D.W., Gardiner J.W.C, Stein S.E. *Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene*. Proceedings of the combustion Institute 20, 887-901, 1985.
- [21] Arnal C. *Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2013.
- [22] Vander Wal R.L. y Tomasek A.J. *Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure*. Combustion and Flame 134, 1-9, 2003.
- [23] Seyhan Ege. *Química Orgánica, estructura y reactividad*. Tercera edición. Editorial Reverté, S. A., 2000.
- [24] Weissermel K. y Arpe H.J. *Química orgánica industrial. Productos de partida e intermedios más importantes*. Editorial Reverté S. A., 1981.
- [25] Szwarc M., *The determination of bond dissociation energies by pyrolytic methods*. Chemical Reviews 47, 75-173, 1950.
- [26] Spielmann R. y Cramers C. A. *Cyclopentadienic compounds as intermediates in the thermal degradation of phenols. Kinetics of the thermal decomposition of cyclopentadiene*. 1972.
- [27] Abián M. *Minimización de contaminantes en procesos de combustión mediante recirculación del flujo de gas*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2013.
- [28] Lutz A., Kee R.J., Miller J.A. *Senkin: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis*. Sandia National Laboratories. Report SAND87-8248, Livermore, 1987.
- [29] Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*. Sandia National Laboratories. Sandia Report SAND89-8009, Livermore, 1989.
- [30] Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. *The Chemkin thermodynamic database*. Sandia National Laboratories. Sandia Report SAND87-8215 (1991 update), Livermore, 1991.
- [31] Glarborg P., Alzueta M.U., Dam-Johansen K., Miller J.A. *Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor*. Combustion and Flame 115, 1-27, 1998.
- [32] Alzueta M.U., Borruey M., Callejas A., Millera A., Bilbao R. *An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor*. Combustion and Flame 152, 377-386, 2008.
- [33] Alzueta M.U. y Hernández J.M. *Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide*. Energy & Fuels 16, 166-171, 2002.
- [34] Abián M., Giménez-López J., Bilbao R., Alzueta M.U. *Effect of different concentration levels of CO₂ and H₂O on the oxidation of CO*. Experimental and modelling. Proceedings of the Combustion Institute 33, 317-323, 2011.
- [35] Abián M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. *An experimental and modeling study of the influence of flue gases recirculated on ethylene conversion*. Combustion and Flame 161, 2288-2296, 2014.

- [36]Gómez F. *Estudio experimental y modelado cinético de la oxidación de hidrocarburos aromáticos (benceno y ciclopentadieno)*. Proyecto fin de carrera, Universidad de Zaragoza, 1999.
- [37]Wang R. y Cadman P. *Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves*. *Combustion and Flame* 112, 359-370, 1998.
- [38]Ruiz M.P. *Formación y caracterización del soot producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2008.
- [39]Mendiara T., Domene M.P., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. *An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 486-493, 2005
- [40]Aracil I., Font R., Conesa, J.A. *Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 465-478, 2005.
- [41]Frenklach M. y Wang H. *Detailed modeling of soot particle nucleation and growth*, *Prog. Combustion Institute*, 23, 1559-1566, 1991.
- [42]Wang K., Qian L., Zhang L., Liu H., Yan, Z. *Simultaneous removal of NO_x and soot particulates over La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ perovskite oxide catalysts*. *Catalysis Today* 158, 423-426, 2010.
- [43]McEnally C.S., Pfefferle L.D. *Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames*. *Environmental Science & Technology* 45, 2498-2503, 2011.
- [44]Ladommatos N., Rubenstein P., Bennett P. *Some effects of molecular structure of single hydrocarbons on sooting tendency*. *Fuel* 75, 114-124, 1996.
- [45]Salvo P., Sánchez N., Millera A. *Formación de hollín en la pirólisis de diferentes biocombustibles oxigenados*. Proyecto fin de carrera, Universidad de Zaragoza, 2014.
- [46] Liesa F. *Influencia de la mezcla en el proceso de reburning*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2004.
- [47]Sánchez N. *Estudio de la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en la pirólisis de acetileno y etileno*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2014.
- [48]Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*. Sandia National Laboratories. Sandia Report SAND89-8009, Livermore, 1989.

Anexo A Instalación experimental

La realización de la parte experimental de este trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GTP) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

En el presente trabajo se han utilizado dos instalaciones: un sistema experimental para la obtención del ciclopentadieno a partir de su dímero (Figura A.1) y un sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de ciclopentadieno (Figura A.2).

A.1 Sistema experimental para la obtención de ciclopentadieno

En la Figura A.1 se muestra el sistema experimental para la obtención de ciclopentadieno, compuesto principalmente por un rotavapor. Dicho rotavapor se encuentra en el interior de una campana debido a la toxicidad de los compuestos con los que se trabaja.



Figura A.1 Sistema experimental para la obtención del ciclopentadieno a partir de su dímero.

Rotavapor

El rotavapor utilizado (Figura A.1) en el presente trabajo pertenece a la casa BUCHI y es el modelo R-210. Cuenta con un tubo conductor de vapor, un elevador, un controlador de revolución de giro y un baño calefactor. Es interesante destacar que para la obtención de ciclopentadieno fue necesario cambiar el baño calefactor del rotavapor por otro que permitía alcanzar los 200 °C necesarios para llevar a cabo la reacción Retro Diels-Alder

Por último, ha sido necesario utilizar un recipiente con hielo en la zona de recogida del ciclopentadieno para evitar que se volviera a dimerizar.

A.2 Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de ciclopentadieno

En la Figura A.2 se muestra el esquema completo de la instalación donde han tenido lugar los experimentos de pirólisis de ciclopentadieno.

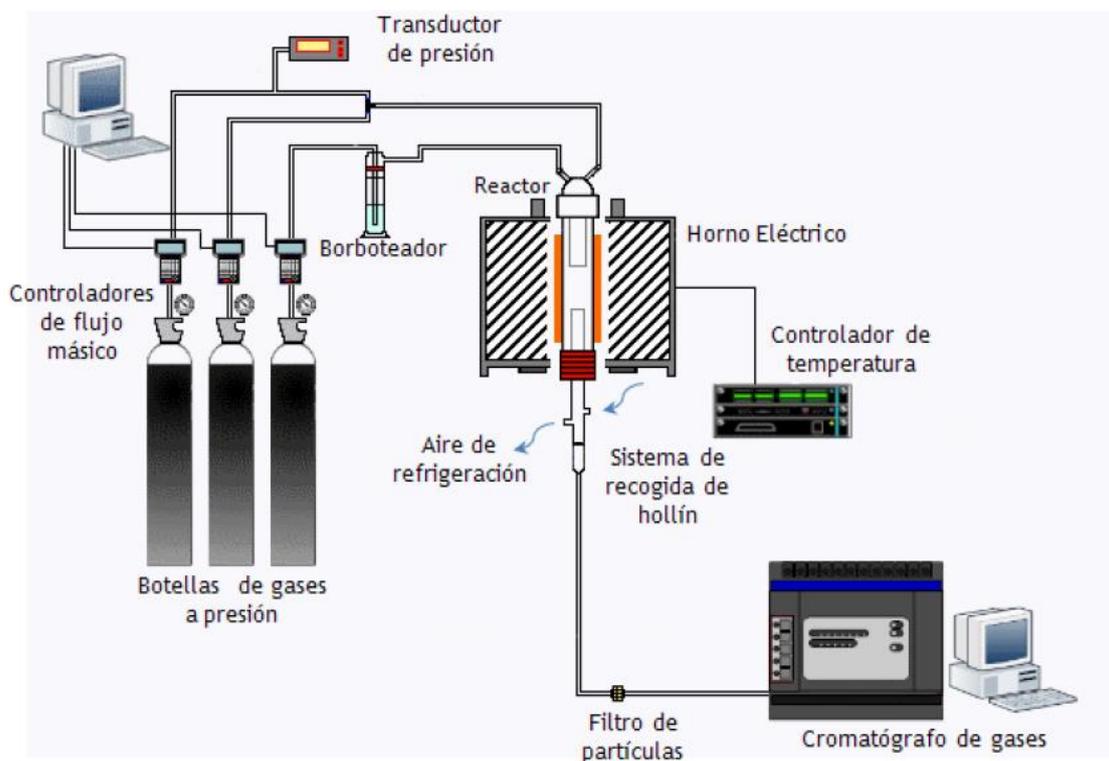


Figura A.2 Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de ciclopentadieno.

La instalación de pirólisis se divide en cuatro partes principales: sistema de alimentación de gases, sistema de reacción, sistema de recogida de hollín y sistema de detección y análisis de gases. A continuación se detalla cada una de las partes, con sus respectivos equipos.

A.2.1 Sistema de alimentación de gases

En el presente trabajo se ha utilizado nitrógeno, aire sintético y ciclopentadieno. Los dos primeros gases proceden de botellas a presión, sin embargo el ciclopentadieno necesita un sistema de borboteo, para alimentarlo en fase gas al sistema de reacción. Además, se ha utilizado una línea de aire comprimido para la refrigeración del reactor.

Controladores de flujo másico

Como se puede apreciar en la Figura A.2 estos medidores se encuentran entre las botellas de gases a presión y el reactor. Su función es suministrar un caudal constante por una línea. Estos controladores son de la marca BROOKS (Figura A.3) y constan de un sensor de caudal

y una válvula de control. Son capaces de proporcionar un caudal entre 100 y 5000 mL/min, dependiendo de su rango de control.



Figura A.3 Controladores de flujo másico.

Para la manipulación de los controladores de flujo másico se utiliza un programa de control de caudales que ha sido desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Sistema de alimentación de ciclopentadieno

El ciclopentadieno es líquido a temperatura ambiente, por lo que es necesario utilizar un borboteador (Figura A.4) para introducirlo al reactor en estado gaseoso. Para ello se hace circular un caudal de nitrógeno determinado que arrastre la cantidad requerida de ciclopentadieno.



Figura A.4 Borbotador de ciclopentadieno.

El caudal de nitrógeno necesario para borbotear la cantidad requerida de ciclopentadieno se obtuvo a partir de un experimento de combustión completa a 850 °C. El dióxido de carbono producido en dicho experimento permitió conocer, a través de un balance de materia, la cantidad de ciclopentadieno borbotada al reactor.

Medidor de flujo digital

Los controladores de flujo másico no pueden garantizar que la medida de caudal sea la real, ya que se encuentran calibrados con nitrógeno en condiciones normales de presión y temperatura. Debido a esto se utiliza un medidor de flujo digital (Figura A.5), que garantiza la medida del caudal real que circula por cada una de las líneas. Además, una de las funciones más importantes que desempeña este medidor es la comprobación de fugas.



Figura A.5 Medidor de flujo digital.

El funcionamiento de este medidor de flujo digital se basa en un sensor que calcula el tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer una determinada distancia. Es importante destacar que tiene un rango de medida de 5 a 5000 ml/min.

Sistema de conducción de gases

El sistema de conducción de gases está compuesto por tubos de poliuretano y una serie de tuberías de acero inoxidable de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno. Las uniones entre ellas se realizan con racores de acero inoxidable y con conexiones rápidas.

Para la distribución de las líneas experimentales se utiliza un panel de 7 válvulas de tres vías (Figura A.6). Cada una de las válvulas se encarga de permitir el paso de una línea a la instalación o de enviarla directamente a la campana extractora. Además la válvula superior se encarga de enviar los gases a los analizadores o de dirigirlos a la campana.

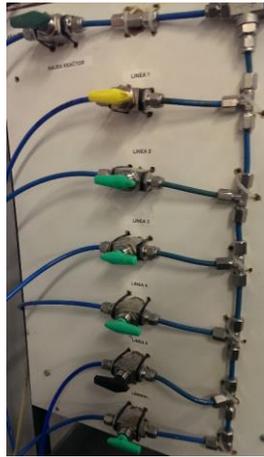


Figura A.6 Panel de válvulas de control.

A.2.2 Sistema de reacción

En este sistema tienen lugar todas las reacciones del proceso. Se compone de un reactor tubular de cuarzo y un horno con su correspondiente controlador de temperatura.

Reactor tubular de cuarzo

El reactor utilizado para el estudio de la formación de hollín a partir de ciclopentadieno, es un reactor de tubular, fabricado en cuarzo, material inerte para las reacciones que tienen lugar en su interior.

Este reactor se compone de tres partes diferenciadas (Figura A.7): cabeza, cuerpo y sonda móvil.

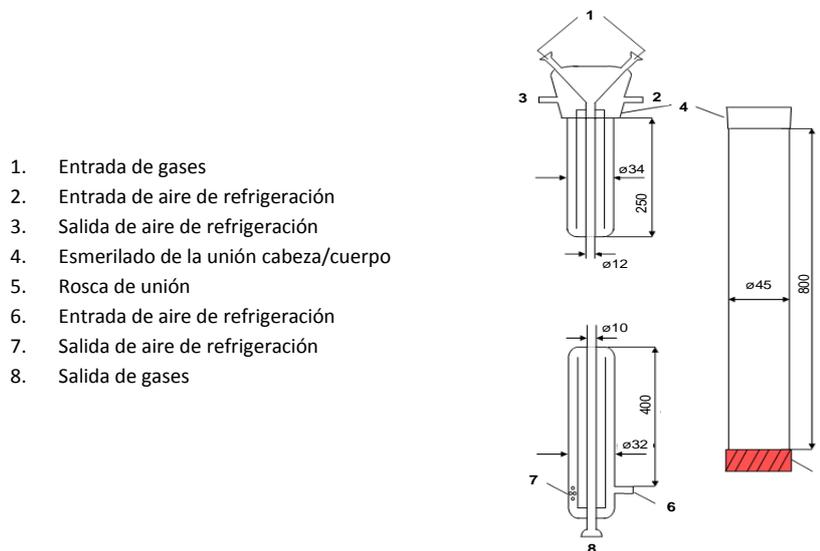


Figura A.7 Esquema del reactor tubular de cuarzo.

El diseño del reactor se basa en el reactor de flujo laminar utilizado por Liesa [46] con modificaciones realizadas posteriormente. En la figura A.8 se muestra una foto real de dicho reactor.

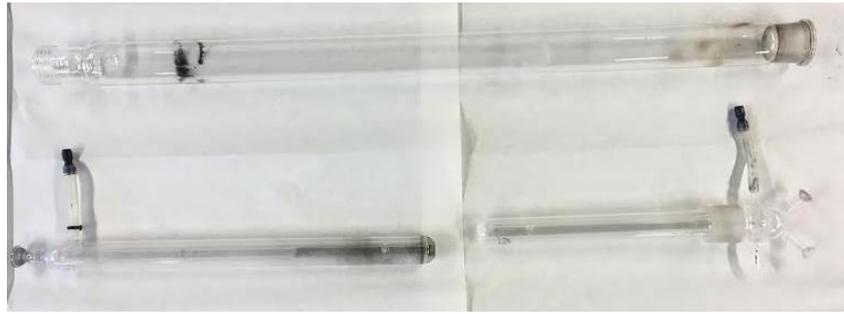


Figura A.8 Reactor tubular de cuarzo (cabeza, cuerpo y sonda móvil).

La cabeza se compone de un tubo de 250 mm de longitud por 35 mm de diámetro con un encamisado doble de refrigeración. Dicha cabeza contiene dos entradas independientes (1) para los gases reactante, de esta forma se logra una mezcla perfecta de los mismos.

La unión entre el cuerpo del reactor y la cabeza se lleva a cabo mediante un esmerilado (4). Dicho cuerpo, donde se alcanzan las temperaturas de trabajo y se producen las reacciones en fase gas y de formación de hollín, se compone de un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro. Al final de este cuerpo se encuentra una rosca de poliamida con una junta tórica (5) que se encarga de fijar la sonda móvil a la salida del reactor. En este trabajo todos los experimentos excepto uno se han llevado a cabo con la sonda en la misma posición, siendo la longitud de la zona de reacción de 16 cm, lo que da lugar a un tiempo de residencia de los gases en función de la temperatura expresado por la Ecuación 3.1:

$$t_r = \frac{V_{reacción}}{Q_t(P, T)} \text{ (s)}$$

En donde:

- t_r : Tiempo de residencia (s)
- Q_t : Caudal total de los gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (ml/min)
- $V_{reacción}$: Volumen de reacción.

Los gases de salida arrastran el hollín que se ha formado durante el experimento y circulan por la sonda móvil hasta la salida. Esta sonda consta de un tubo de 300 mm de longitud, 32 mm de diámetro externo y 12 mm de diámetro interno. La sonda cuenta con una camisa de refrigeración doble (6 y 7) que permite controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor. La salida de la sonda está compuesta por una rótula (8) que permite la unión de ésta con el portafiltros de cuarzo, donde se atrapa el hollín.

Horno eléctrico

El reactor de cuarzo, explicado anteriormente, se encuentra en el interior de un horno eléctrico de 5 kW de potencia fabricado por la marca Forns Hobersal S.L. y que permite alcanzar temperaturas de hasta 1800 K. Dicha temperatura se regula con un sistema de control (Figura A.9) que permite trabajar a la temperatura adecuada para cada experimento.



Figura A.9 Sistema de control del horno eléctrico.

A.2.3 Sistema de recogida de hollín

El hollín formado en el interior del reactor es arrastrado con la corriente de gases hasta alcanzar un filtro de microfibras de vidrio, que se encuentra en el interior de un portafiltros de cuarzo unido al cuerpo del reactor. Tanto el filtro como el portafiltros se muestran en la Figura A.10. Dicho filtro es de la casa ALBET y sus dimensiones son 26 mm de diámetro externo, 60 mm de longitud y 3.6 mm de espesor, con un luz de poro de 1 μm .



Figura A.10 Filtro y portafiltros.

Es importante destacar que para evitar la llegada de alguna partícula a los equipos de análisis, la salida del portafiltros se encuentra conectada con un filtro de partículas.

A.2.4 Sistemas de detección y análisis de gases

Para la detección y el análisis de los gases procedentes de la pirólisis de ciclopentadieno se ha utilizado un cromatógrafo de gases. Dicho cromatógrafo presentaba calibrados todos los compuestos exceptuando el ciclopentadieno, que fue calibrado mediante un experimento de combustión completa.

Cromatógrafo de gases

Durante la realización del estudio se ha utilizado un cromatógrafo de gases de la casa Agilent Technologies modelo 6890N (Figura A.11). Este equipo consta de dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID).

El detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) tiene una gran versatilidad y su funcionamiento se basa en la diferencia de conductividad térmica del gas portador cuando circula también el analito (efluente de la columna). Su sensor consiste en una resistencia de platino, oro o wolframio, o un termistor semiconductor. Funciona en conjunto con una columna tipo HP-PLOT Q de dimensiones 30 m x 0.53 mm x 40 μm y un tamiz molecular (HP-PLOT

MoleSieve) de dimensiones 15 m x 0.53 mm x 25 μm . Este detector se utiliza principalmente para identificar el H_2 , gases ligeros como el CO y CO_2 e hidrocarburos tales como el metano, acetileno y etileno.

El detector FID (*Flame Ionization detector*) consiste en un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el gas portador y el analito (efluente de la columna) con hidrógeno. Este gas prende por acción de una chispa eléctrica, dando lugar a una llama de elevada temperatura. La mayor parte de los compuestos orgánicos al someterse a elevadas temperaturas pirolizan, dando lugar a iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este fenómeno genera una diferencia de potencial entre la parte inferior del quemador y el electrodo situado sobre la llama. La corriente generada debe ser amplificada por medio de un amplificador de alta impedancia.

Este es el detector más empleado para el análisis de compuestos orgánicos y se compone de una columna HP-PONA cuyas dimensiones son 50 m x 0.2 mm x 0.5 μm .



Figura A.11 Cromatógrafo de gases.

Analizador de CO y CO₂

Para determinar la cantidad que se estaba borboteando de ciclopentadieno, se cuantificó la cantidad de CO_2 que se producía durante su combustión completa. Para ello se utilizó el analizador de CO/ CO_2 de la casa ABB, modelo URAS14 de detección en el infrarrojo (Figura A.12).



Figura A.12 Analizador de CO y CO_2 .

Anexo B Procedimiento experimental para la obtención de PAH.

En este anexo se presenta el procedimiento experimental llevado a cabo durante el experimento de pirólisis y obtención de PAH. Es interesante destacar que se ha seguido el procedimiento establecido Sánchez [47].

El procedimiento comienza con el montaje de la instalación y con el blanco del cromatógrafo con N₂. Durante dicho montaje tiene lugar la principal diferencia entre este experimento y el de pirólisis normal, que consiste en la instalación de una resina XAD-2, colocada entre la salida del reactor y el filtro de partículas para evaluar la cantidad de PAH producidos durante el experimento.

Una vez finalizado el montaje, el proceso es muy similar al experimento de pirólisis, se introducen los gases reactivos y se comprueba que no existen fugas. Tras este paso, los gases de salida del reactor, que se encuentran a temperatura ambiente, se llevan al cromatógrafo de gases para verificar que la concentración de ciclopentadieno es la correcta. En el caso de que no lo fuera, sería necesario modificar el caudal del borboteador hasta alcanzar dicha concentración deseada.

A continuación, se enciende el horno y se eleva la temperatura, utilizando el controlador, en pequeños pasos hasta alcanzar los 1373K (1100 °C). Durante este tiempo, solo se hace circular N₂ por el reactor. Una vez alcanza la temperatura deseada, se da paso al ciclopentadieno y comienza el experimento. A lo largo del mismo se realizan varios pinchazos de los gases de salida del reactor con el cromatógrafo. La duración del experimento es de 1 hora y 45 minutos, como en los experimentos de pirólisis.

Finalizado el experimento, se desconecta la resina XAD-2 y se recoge el hollín formado del filtro y de las paredes del reactor. El proceso de recogida de hollín se realiza de igual forma que en los experimentos de pirólisis.

Inmediatamente después, el hollín recogido y la resina se llevan al proceso de extracción, que se realiza siguiendo los pasos indicados por Nazly (2014). A continuación, cuando el reactor alcanza la temperatura ambiente, se lava con 100 mL de diclorometano, para recoger los PAH condensados en las paredes.

Una vez finalizada la recogida de muestras, se limpia el reactor con agua, jabón y acetona. A continuación, se monta de nuevo el reactor y se hace circular un caudal de 1000 mL/min de aire sintético por su interior, elevando la temperatura del reactor a 850 °C para conseguir la combustión del carbón pirolítico de las paredes. Este proceso tiene una duración de 1 hora, transcurrido ese tiempo se apaga el horno y se deja la instalación montada para el próximo experimento.

Anexo C Software informático CHEMKIN-II

CHEMKIN-II es un software informático programado en FORTRAN que se utiliza para simular sistemas cinéticos grandes. Es capaz de calcular la evolución temporal de una mezcla homogénea de gases reactivos de un sistema cerrado. Además permite conocer la velocidad de reacción y calcular los coeficientes de sensibilidad de primer orden con respecto a los parámetros cinéticos de cada reacción elemental del modelo.

En el presente proyecto, CHEMKIN-II se ha utilizado para modelar la pirólisis de ciclopentadieno a presión y temperatura constante. Sin embargo, también es capaz de resolver sistemas adiabáticos a presión o volumen constante y sistemas a presión constante y temperatura variable en función del tiempo.

Para la resolución de estos problemas, Chemkin-II utiliza dos librerías: DASAC y CKINTERP.

DASAC (Differential Algebraic Sensitivity Analysis Code) es un paquete que permite la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales que describen la temperatura y fracción másica de cada una de las especies, así como el conjunto de ecuaciones diferenciales lineales que describen los coeficientes de sensibilidad de primer orden de temperatura y composición de la mezcla de gases con respecto a las velocidades de reacción individuales.

CKINTERP es el software más importante en este trabajo, ya que controla el mecanismo de reacción. Fue diseñado por Sandia Nacional Laboratorios, Livermore, con el objetivo de facilitar la formación, interpretación y simulación de flujo continuo de mecanismos cinéticos constituidos por reacciones químicas elementales en fase gas [48].

En la Figura C.1 se presenta un esquema del funcionamiento general del programa.

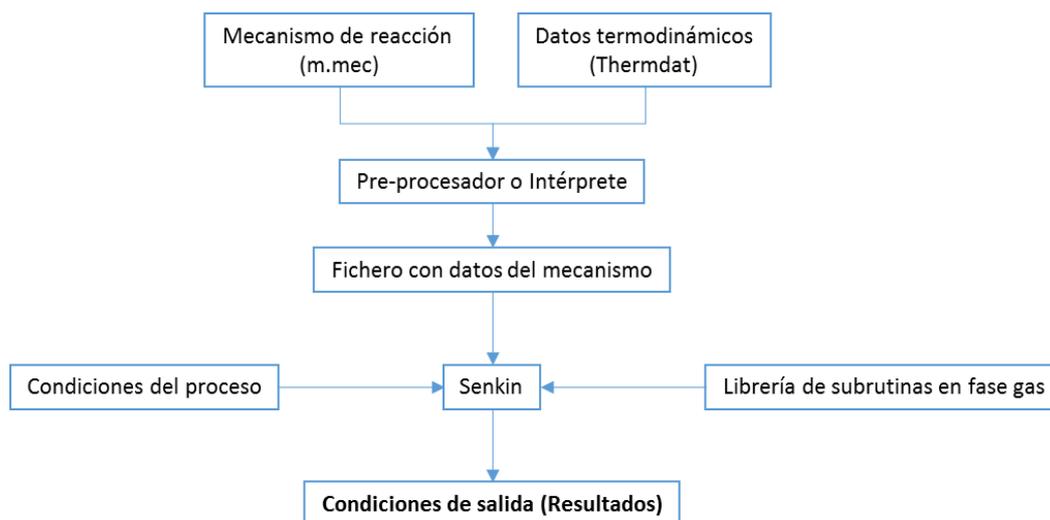


Figura C.1 Esquema de funcionamiento de Chemkin-II.

Como se puede observar en la figura, el intérprete requiere dos ficheros de entrada. El primer fichero, *m.mec*, contiene la información relativa al mecanismo cinético en fase gas, incluyendo los elementos, las especies y las reacciones químicas involucradas en el proceso. Por otro lado, el fichero *thermdat* contiene la información termodinámica de las especies presentes en el mecanismo de reacción.

Con estos dos ficheros, el intérprete se encarga de verificar la existencia de los datos termodinámicos para cada una de las especies del mecanismo, necesarios para calcular las constantes de velocidad de las reacciones inversas para cada temperatura de trabajo.

El intérprete genera un archivo de salida llamado *ckinterp.out*, que contiene todos los elementos, especies y reacciones del mecanismo. Si existiera algún error en los ficheros de entrada, este fichero lo comunicaría con un mensaje de error para cada uno de ellos indicando el tipo de error y el lugar donde se encuentra. En este caso sería necesario corregir dichos errores para continuar trabajando con el programa. En el caso de no haber durante el proceso de compilación, el intérprete genera un fichero llamado *cklick*, que contiene toda la información requerida por la subrutina de cálculo relativa a los elementos, especies y reacciones del mecanismo especificado. Este fichero sirve de nexo de unión con la librería de subrutinas en fase gaseosa que incluye más de cien subprogramas que permiten calcular ecuaciones de estado, propiedades termodinámicas y velocidades de producción de especies químicas, además de proporcionar información de elementos, especies y reacciones químicas.

A continuación *Senkin* utiliza la información devuelta de la librería de subrutinas en fase gaseosa y el fichero *sk.inp*, donde el usuario especifica las condiciones del proceso (temperatura, presión o densidad y composición inicial de la mezcla de gases reactantes). *Senkin* genera tres ficheros de salida: *sk.out*, *senkin.out* y *rest.dat*.

- *Sk.out*: Contiene toda la información relacionada con las condiciones iniciales del proceso, descritas en el fichero *sk.inp*, además de la concentración final de cada una de las especies para un tiempo de residencia especificado por el usuario en *sk.inp*. Por último también incluye los resultados del análisis de velocidades de reacción y sensibilidad en los casos indicados.
- *Senkin.out*: Este fichero muestra el proceso de cálculo del análisis de sensibilidad.
- *Rest.dat*: En este fichero se recogen los posibles errores ocurridos durante el proceso de cálculo.

Datos simulación

En la Tabla C.1 se presentan todos los datos obtenidos mediante el modelado. Es importante destacar que todas las simulaciones se han llevado a cabo con la misma concentración de entrada, 9000 ppm, y a presión atmosférica.

Tabla C.1 Modelado de la pirólisis de ciclopentadieno en Chemkin-II.

T (K)	[C ₅ H ₆] (ppm)	[C ₂ H ₂] (ppm)	[H ₂] (ppm)	[C ₂ H ₄] (ppm)	[CH ₄] (ppm)	[C ₆ H ₆] (ppm)
773	9000	0	0	0	0	0
823	9000	0	0	0	0	0
873	9000	0	0	0	0	0
923	9000	0	1,5	0	0	0
973	8960	0,4	17,6	0	0	0,2
1023	8730	22,5	136	0	0	10,9
1073	8070	408	455	0,5	0,8	198
1123	5970	2530	1390	11,6	39,8	1190
1173	1730	7310	2880	83,3	392	3250
1223	54,3	9360	3310	1449	644	4070
1273	8,1	9370	3550	115	541	4140
1323	2,2	9340	3890	67,5	384	4160
1373	0,5	9300	4350	40,7	179	4140
1423	0,1	9570	4830	26,3	74,7	3860
1473	0	10800	6030	21,7	78,1	2600

Anexo D Resultados experimentales

En este anexo se presentan los resultados experimentales obtenidos en cada uno de los experimentos que se han llevado a cabo a lo largo de este trabajo.

En primer lugar, la Tabla D.1 muestra la evolución de los gases de salida del reactor con la temperatura. Es importante destacar que no todos los experimentos tienen la misma concentración inicial de ciclopentadieno, por lo que se indica en cada uno de ellos.

Tabla D.1 Datos experimentales de la evolución de los gases de salida con la temperatura en la pirólisis de ciclopentadieno.

T (K)	[C ₅ H ₆] _e (ppm)	[C ₅ H ₆] _s (ppm)	[C ₂ H ₂] _s (ppm)	[H ₂] _s (ppm)	[C ₂ H ₄] _s (ppm)	[CH ₄] _s (ppm)	[C ₆ H ₆] _s (ppm)
773	8444	8398	0	0	0	0	4,9
873	8444	7798	0	0	0	0	4,9
973	11087	9723	0	0	10,4	11,9	28,4
1073	11087	3098	0	0	127	23,7	255
1173	7614	166	504	8673	168	1061	366
1273	8801	39	623	14928	80,7	1423	208
1373	8975	38	718	15956	47,5	685	169
1473	8420	43	959	14380	40,7	349	14

Además de los compuestos de la Tabla D.1, el cromatógrafo detecto la presencia de otros compuestos en concentraciones mucho más bajas. Dichos compuestos son más pesados y se presentan en la Tabla D.2.

Tabla D.2 Datos experimentales de la evolución de los gases de salida con la temperatura en la pirólisis de ciclopentadieno.

T(K)	Tolueno (ppm)	m-xileno (ppm)	Etilbencen o (ppm)	Isobutano (ppm)
773	1,9	0	0	0
873	2	0	0	0
973	6,4	0	3,0	4,9
1073	47,8	11,7	3,8	10,3
1173	5,6	0,3	0,4	0
1273	3,6	27,9	2,4	0
1373	2,5	0,3	1,3	0
1473	0	0	0	0

A continuación se presenta los resultados experimentales en los experimentos realizados a diferentes tiempos de residencia (Tabla D.3) y diferente concentración inicial de ciclopentadieno (Tabla D.4).

Tabla D.3 Datos experimentales de la evolución de los gases de salida con la temperatura en la pirólisis de ciclopentadieno.

t_r (s)	$[C_5H_6]_e$ (ppm)	$[C_5H_6]_s$ (ppm)	$[C_2H_2]_s$ (ppm)	$[H_2]_s$ (ppm)	$[C_2H_4]_s$ (ppm)	$[CH_4]_s$ (ppm)	$[C_6H_6]_s$ (ppm)
1,24	16244	355	1025	22240	55	1746	294
3,31	12798	90	732	33744	89	1669	311

Tabla D.4 Datos experimentales de la evolución de los gases de salida con la temperatura en la pirólisis de ciclopentadieno.

$[C_5H_6]_e$ (ppm)	$[C_5H_6]_s$ (ppm)	$[C_2H_2]_s$ (ppm)	$[H_2]_s$ (ppm)	$[C_2H_4]_s$ (ppm)	$[CH_4]_s$ (ppm)	$[C_6H_6]_s$ (ppm)
4999	40	612	9578	24	265	2,5
8975	38	718	15956	47	685	169
12798	90	732	33744	89	1669	311

Anexo E Técnicas de caracterización

Los hollines formados durante los experimentos de pirólisis de ciclopentadieno han sido caracterizados mediante un análisis elemental. Además, también se ha realizado un análisis elemental a la sustancia obtenida en el experimento a 1073 K (800 °C).

Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que permite conocer el contenido total de C, H, N y S de una muestra mediante su completa e instantánea oxidación con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1275 K. Los productos de combustión se separan y detectan por un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

A continuación se muestran en la Figura E.1, a modo de ejemplo, el análisis elemental de uno de los compuestos, concretamente el de la sustancia amarilla recogida a 1073 K (800 °C).

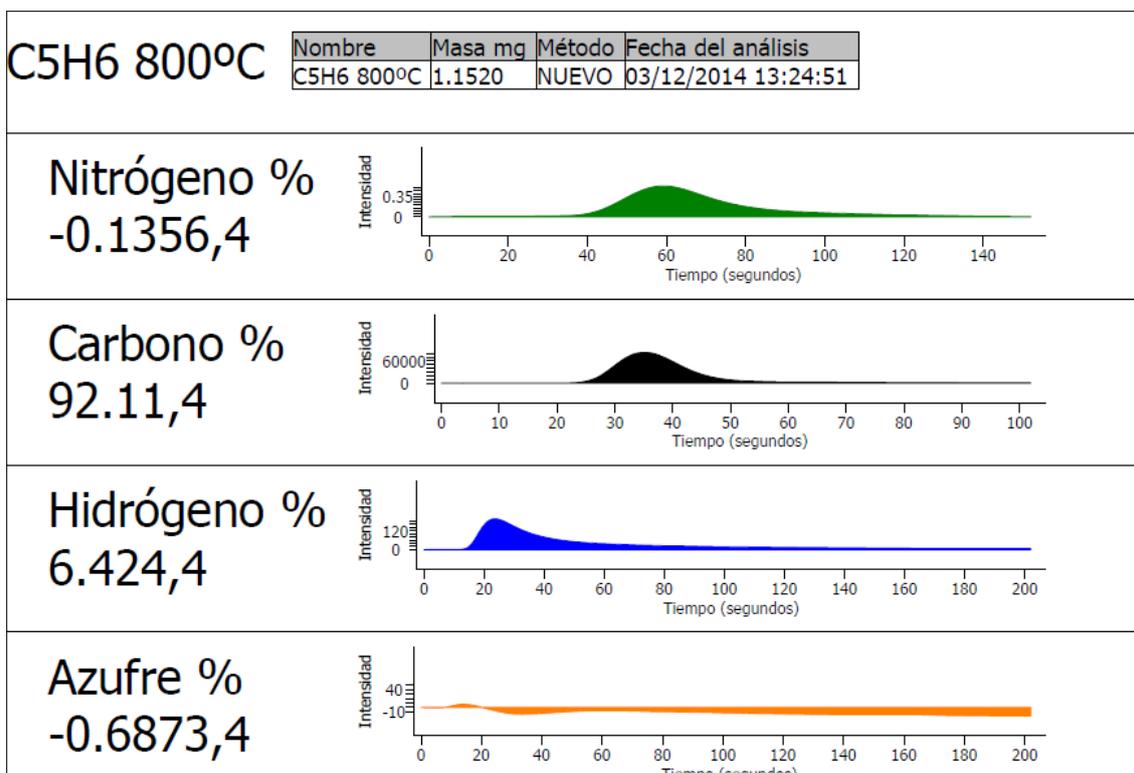


Figura E.1 Análisis elemental de la sustancia recogida en la pirólisis de ciclopentadieno a 1073 K (800°C).

A continuación se muestra en la Tabla E.1 un resumen de todos los análisis elementales que han sido realizados a los largo del trabajo.

Tabla E.1 Resultados de los análisis elementales realizados a los distintos hollines.

Experimento	T (K)	[C ₅ H ₆] _e (ppm)	Tr (s)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
4	1073	11087	4,24	0	92,1	6,4	0
7	1273	8801	3,57	0	96,8	1,8	0
8	1373	8975	3,31	0	100,6	1	0
12	1473	8420	3,09	0	99,7	1	0
11	1373	12798	3,31	0	102,2	0,6	0
10	1373	4999	3,31	0	96,8	1,8	0
9	1373	116244	1,24	0	100,6	1,07	0