



## *Trabajo Fin de Grado*

# **Formación de hollín y PAH's en la pirólisis de butanol**

*Autor*

*Sandra Gracia Cambra*

*Director*

*Fausto Viteri Moya*

*Ponente*

*Dra. M<sup>a</sup> Ujué Alzueta Anía*

*Escuela de Ingeniería y Arquitectura*

*Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente*

*2015*





**DECLARACIÓN DE  
AUTORIA Y ORIGINALIDAD**

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. Sandra Gracia Cambra, con

nº de DNI 73001491-C en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de Grado, Formación de hollín y PAH's en la pirólisis de butanol es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 24 de Septiembre de 2015

Fdo: Sandra Gracia Cambra



## **Agradecimientos**

*En primer lugar, me gustaría agradecer a la Doctora M<sup>a</sup> Ujué Alzueta por confiar en mí para realizar este proyecto.*

*A Fausto Viteri, el cual me ha trasmítido su pasión por la investigación haciendo que cada día fuese único. Su dedicación y atención ha hecho que disfrutase de la realización del Trabajo Fin de Grado.*

*A Katiuska Alexandrino por su colaboración y ayuda en algunos momentos, así como al personal de laboratorio, en especial Olga, por estar siempre ante cualquier problema en las instalaciones y equipos utilizados.*

*A mis amigos de carrera por compartir conmigo estos años maravillosos.*

*Por último, a mi familia y a Diego que me han apoyado en esta experiencia de principio a fin.*

## Índice

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Antecedentes .....	2
2.1 Butanol y sus isómeros.....	2
2.2 Hollín .....	5
2.2.1 Formación de hollín.....	5
2.2.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's) .....	7
2.2.3 Influencia de las variables de operación .....	9
3. Método experimental. ....	12
3.1 Descripción de las instalaciones experimentales.....	12
3.1.1 Instalación de formación de hollín.....	12
3.1.2 Sistema de extracción y cuantificación de los PAH's .....	15
3.1.3 Sistema de acondicionamiento y reactividad con oxígeno.....	16
3.2 Procedimiento experimental .....	18
3.2.1 Experimentos de pirólisis .....	18
3.2.2 Experimentos de reactividad.....	19
4. Caracterización de hollín.....	20
4.1 Análisis elemental .....	20
4.2 Análisis de superficie específica con N <sub>2</sub> (método BET) .....	21
4.3 Difracción de rayos X (XRD).....	21
5. Resultados experimentales .....	21
5.1 Pirólisis de los isómeros del butanol a diferentes temperaturas.....	22
5.1.1 Rendimiento a hollín .....	22
5.1.2 Rendimiento a gases de salida .....	26
5.1.3 Reactividad de los isómeros del butanol a 1473 K.....	28
5.2 Resultados PAH's.....	30
5.3 Resultados de caracterización del hollín.....	34

5.3.1	Análisis elemental .....	34
5.3.2	Difracción de rayos X (XRD).....	34
5.3.3	Análisis BET.....	36
6.	Conclusiones .....	37
7.	Referencias.....	39
Anexo A.	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	42
A.1.	Sistema experimental para el estudio de formación de hollín .....	42
A.1.1.	Sistema de alimentación de gases .....	42
A.1.2.	Sistema de alimentación de los isómeros del butanol.....	44
A.1.3.	Sistema de reacción .....	46
A.1.4.	Sistema de recogida de hollín .....	47
A.1.5.	Sistema de recogida de PAH's.....	48
A.1.6.	Sistema de detección y análisis de gases .....	49
A.1.7.	Sistema de extracción y cuantificación de PAH's.....	50
	Extracción de PAH's .....	50
	Concentración de PAH's .....	51
	Análisis de PAH's.....	52
A.1.8.	Procedimiento experimental de pirólisis .....	53
A.2.	Reactividad de hollín .....	54
A.2.1.	Sistema de alimentación de gases .....	54
A.2.2.	Sistema de reacción .....	54
	Acondicionamiento.....	55
	Reactividad con oxígeno .....	55
A.2.3.	Sistema de analisis de gases.....	58
Anexo B.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	58
B.1.	Calculo de conversión en la reactividad con oxígeno .....	58
B.2.	Cálculo de la superficie específica (BET) .....	59



## **1. Introducción y objetivos.**

Actualmente los combustibles fósiles siguen siendo la principal fuente de energía a nivel mundial, siendo un problema ambiental la contaminación por su combustión, especialmente la que proviene de la automoción. Varios de los gases de escape, que se generan en la cámara de combustión, son perjudiciales para la salud y el medio ambiente, en especial para la atmósfera. Entre los contaminantes atmosféricos más comunes se encuentran: materia particulada, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) e hidrocarburos volátiles ligeros. Debido a esto, es de interés buscar alternativas para reducir dicha contaminación. Cabe recalcar que el uso masivo de los recursos, provocará en un futuro cercano su agotamiento, lo cual ha llevado a una búsqueda constante de alternativas renovables.

Entre las alternativas propuestas se encuentran los combustibles no tradicionales, como son los biocombustibles, ya que ayudan a la reducción de las emisiones de dichos contaminantes. Entre los compuestos alternativos propuestos como aditivos o sustitutos a los combustibles tradicionales están los compuestos oxigenados, debido a que son capaces de reducir las emisiones de materia particulada. Además son considerados como una buena alternativa para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, porque pueden obtenerse a partir de materias primas renovables [1].

Dentro del contaminante de materia particulada, se incluye el hollín (o soot), siendo característico en combustiones a elevadas temperaturas y atmósferas en ausencia de oxígeno. Inicialmente, el hollín, despertó interés debido a las ventajas que presenta, ya que es capaz de favorecer la transferencia de calor por radiación. Sin embargo, se ha determinado que puede causar corrosión y ensuciamiento en las cámaras de combustión. Además tiene un impacto ambiental, ya que al dispersarse en la atmósfera contribuye a la disminución de la visibilidad y al calentamiento global, siendo incluso peligroso para la salud humana [2].

Teniendo como antecedente que ya se han estudiado varios compuestos oxigenados, para disminuir la generación de contaminantes, concretamente alcoholes como posibles combustibles, en este contexto se considera el butanol como objeto de estudio, ya que es un compuesto que puede ser obtenido en numerosos procesos de biorrefinería y que tiene potencial de uso como aditivo. Durante la producción de butanol se pueden generar diferentes isómeros, que pueden tener un impacto diferente sobre la formación de hollín. Debido a ello, el objetivo principal del trabajo es estudiar la pirólisis de los cuatro isómeros del butanol (1-

butanol, 2-butanol, iso-butanol y ter-butanol) a diferentes temperaturas, considerando los siguientes objetivos específicos:

- Identificar y cuantificar los principales gases ligeros formados durante la pirólisis de los cuatro isómeros del butanol a tres temperaturas de 1200°C, 1100°C y 1000°C.
- Cuantificar el hollín y PAH's producidos en la pirólisis de los cuatro isómeros del butanol a tres temperaturas de 1200°C, 1100°C y 1000°C.
- Evaluar el rendimiento a hollín producido en la pirólisis de las diferentes temperaturas estudiadas.
- Evaluar la reactividad del hollín obtenido a la mayor temperatura de pirólisis de los cuatro isómeros del butanol.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Butanol y sus isómeros.

Dentro de los biocombustibles, los alcoholes muestran un gran potencial para ser usados como aditivos o sustitutos a los combustibles convencionales, ya que son combustibles renovables y pueden producirse por fermentación de biomasa.

Estudios anteriores han demostrado que los alcoholes disminuyen la formación de hollín debido a que incrementan las reacciones de oxidación por la presencia de oxígeno en su estructura [3].

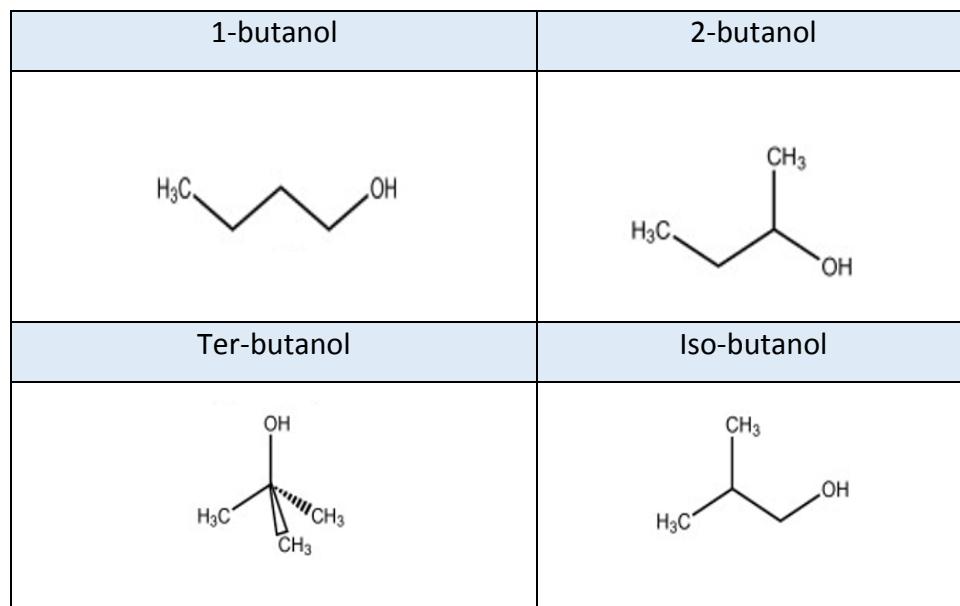
Entre los alcoholes más estudiados se encuentra el etanol, que actualmente está en uso como biocombustible comercial. Numerosos estudios se han centrado en demostrar la influencia de la adición de etanol en las emisiones de materia particulada, en los cuales, se muestra que su adición reduce las emisiones de la materia particulada, al igual que el tamaño medio de dichas partículas [1, 4].

Actualmente, el butanol es objeto de estudio, ya que ofrece varias ventajas como la idoneidad con los motores de combustión existentes, es menos corrosivo, posee una presión de vapor más baja y presenta una mayor densidad de energía. Pese a estas ventajas, la utilización del butanol no es tan amplia como la del etanol debido a que su producción es más costosa [5, 6].

La adición de butanol puede reducir significativamente las emisiones de hollín, ya que con su adición aumenta el número de cetano que favorece la ignición y la combustión completa [7,8].

Es interesante mencionar que es un alcohol de cuatro carbonos, y que posee cuatro isómeros con su grupo funcional hidroxilo (OH) ubicado en diferentes posiciones, por tanto, pudiendo conferir diferentes propiedades físicas y químicas a cada isómero [4].

La estructura de cada isómero se puede observar en la Figura 1 y en la Tabla 1 se muestran algunas propiedades de dichos isómeros.



**Figura 1.** Estructura de los isómeros del butano

**Tabla 1.** Propiedades de los isómeros del butanol

Propiedad	1-butanol	2-butanol	Iso-butanol	Ter-butanol
<b>Fórmula química</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	74,121	74,121	74,121	74,121
<b>Densidad (kg/m3)</b>	809	806	801	779
<b>Estado físico</b>	Líquido	Líquido	Líquido	Sólido
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	118	98.5	97.9	81.5
<b>Punto de fusión (°C)</b>	-89	-110	-98	25
<b>Solubilidad</b>	En agua 7,7 (% en peso), miscible con alcohol etílico, éter y otros disolventes orgánicos	En agua 12.5 (% en peso), soluble en alcohol etílico y éter	En agua 8.7 (% en peso), soluble en alcohol y éter	Soluble en agua y miscible con acetato de alcohol y éter
<b>Temperatura de autoignición (°C)</b>	435	406	434	470

## 2.2 Hollín

El hollín se define como una materia carbonosa particulada generada en los procesos de combustión de hidrocarburos. Su formación es característica en los procesos de combustión a elevadas temperaturas y en ausencia de oxígeno, es decir, una combustión incompleta del hidrocarburo.

Los primeros estudios acerca del hollín mostraron a que podía mejorar la transferencia de calor por radiación. Por otro lado, se habla del negro de humo como interés en aplicaciones como la producción de neumáticos.

Sin embargo, en el tema medio ambiental, se le considera un contaminante ya que afecta a la calidad de la atmósfera reduciendo la visibilidad y contribuyendo al calentamiento global. También es un problema para el ser humano, ya que puede penetrar en el sistema respiratorio debido al pequeño tamaño de las partículas que pueden tener adsorbidos compuestos como los PAH's que son altamente cancerígenos[9]. Debido a esto, varios estudios se centran en reducir su formación durante los procesos de combustión.

### 2.2.1 Formación de hollín

El hollín y su formación han sido objeto de estudio durante los últimos años, en los cuales se ha intentado explicar detalladamente los mecanismos para todas sus etapas de formación, siendo uno de los más importantes el realizado por Haynes y Wagner en 1981 [10]. Actualmente existen varias hipótesis para la explicación de la formación y crecimiento del hollín, coincidiendo que los PAH's son precursores de dicha formación. La teoría más aceptada es la propuesta por Frenklach y Wang en 1994, basada en cuatro etapas [11]:

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

### 2.2.1.1 Formación y crecimiento de los PAH's

En primer lugar, el proceso de formación de hollín comienza con la pirólisis del combustible, que por descomposición térmica se fracciona en hidrocarburos más pequeños como el acetileno ( $C_2H_2$ ) siendo éste el hidrocarburo predominante en atmósferas reductoras.

El crecimiento de PAH's tiene lugar mediante el mecanismo HACA, el cual comienza con la formación del primer anillo aromático, el benceno, y que se activa por la liberación de un hidrógeno y junto con el acetileno se promueve el crecimiento molecular. Procesos repetitivos de dicha ruta pueden dar lugar a estructuras aromáticas de un número elevado de anillos [1, 2, 12].

En la Figura 2 se muestra el crecimiento de PAH's según la ruta HACA.

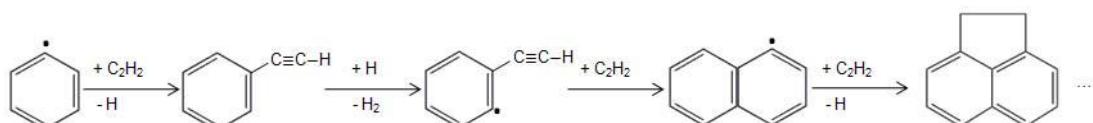


Figura 2. Crecimiento de PAH's según ruta HACA

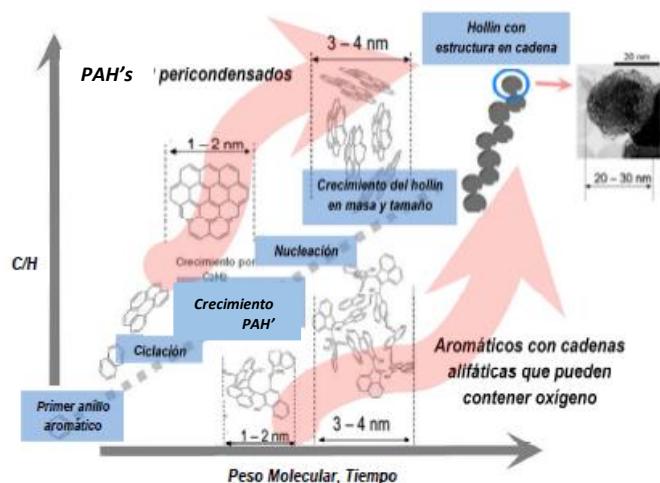
### 2.2.1.2 Nucleación

La nucleación es el proceso de formación de las primeras partículas de hollín, en el cual se agregan los PAH's de mayor tamaño, dando lugar a moléculas tridimensionales que condensan, considerándose que se ha formado la partícula de hollín, la cual comienza a crecer por colisiones con otras partículas aumentando la masa en carbono [1, 2].

### 2.2.1.3 Crecimiento de las partículas por coagulación

Una vez finalizado el proceso de nucleación, comienza la aglomeración. Las partículas colisionan y se forman aglomerados, no se funden ni pierden su forma original, sino que dan lugar a aglomerados más o menos ramificados [1, 2].

En la Figura 3 se representa la formación de hollín.



**Figura 3.** Formación de hollín y crecimiento de PAH's [2].

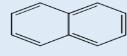
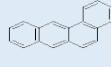
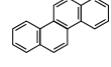
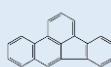
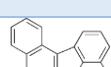
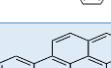
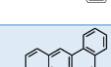
## 2.2.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's)

Como se ha mencionado anteriormente, los PAH's están implicados en el mecanismo de formación de hollín, pudiendo aparecer también adsorbidos en la superficie del hollín y en las paredes del reactor e incluso en fase gas dependiendo de las condiciones.

Dieciséis PAH's han sido considerados según la *United States Environmental Protection Agency (US-EPA)* como contaminantes prioritarios, debido a su frecuencia en la atmósfera y su potencial cancerígeno, siendo el Benzo(a)Pireno el que posee un mayor potencial cancerígeno [2].

En la Tabla 2 se muestran los dieciséis PAH's prioritarios.

**Tabla 2.** *Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH'S)*

Nombre PAH's	Abreviatura	Masa molecular [g/mol]	Estructura
<b>Naftaleno</b>	NAPH	128	
<b>Acenaftileno</b>	ANCY	102	
<b>Acenafteno</b>	ACN	104	
<b>Fluoreno</b>	FLUO	111	
<b>Fenantreno</b>	PHEN	128	
<b>Antraceno</b>	ANTH	128	
<b>Fluoranteno</b>	FANTH	202	
<b>Pireno</b>	PYR	202	
<b>Benzo(a)antraceno</b>	B(a)A	228	
<b>Criseno</b>	CHR	228	
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	B(b)F	252	
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	B(k)F	252	
<b>Benzo(a)pireno</b>	B(a)P	252	
<b>Indeno(1,2,3-cd)pireno</b>	I(123-cd)P	276	
<b>Dibenzo(a,h)antraceno</b>	DB(ah)A	128	
<b>Benzo(g,h,i)perileno</b>	B(ghi)P	276	

### **2.2.3 Influencia de las variables de operación**

La formación de hollín y sus características dependen, en gran medida, de las condiciones de operación. Por ello, se estudia cómo afecta cada una de las variables en el proceso de formación de hollín.

#### **2.2.3.1 Influencia del tipo de combustible**

La composición y estructura del combustible será determinante en la formación de hollín, ya que la descomposición de cada combustible es diferente, obteniéndose radicales con mayor o menor tendencia a la producción de precursores de hollín.

Según las relaciones C/H y C/O del combustible se puede determinar la tendencia a formar hollín de dicho combustible, presentando una mayor tendencia cuanto mayor son los valores de C/H y C/O.

Los combustibles que contienen anillos aromáticos son los que presentan una mayor tendencia a la formación de hollín que los que no los contienen. Al igual que los que presentan enlaces dobles o triples también tienen una mayor tendencia a la formación de hollín que los que presentan enlaces simples [2, 10].

#### **2.2.3.2 Influencia de la temperatura**

Uno de los parámetros más influyentes en la formación de hollín es la temperatura, ya que está implicada en las velocidades de reacción en los procesos de pirólisis.

La evolución de la formación de hollín con la temperatura presenta una tendencia de campana, con un máximo comprendido entre 1200 y 2100 K, dependiendo del combustible de partida [2], aunque en el presente estudio se evaluará la formación de hollín en un rango de temperatura menor y no se podrá observar dicho máximo.

#### **2.2.3.3 Influencia de la presión**

Se ha demostrado que con el aumento de presión, aumenta la formación de hollín pero no se conoce bien dicha relación [2, 13].

En el presente trabajo no es objeto de estudio dicha variable de operación ya que todos los experimentos se realizan a presión atmosférica.

#### **2.2.3.4 Influencia de la composición de la atmósfera reaccionante**

La atmósfera de reacción es una variable muy importante para la formación de hollín. Dependiendo de la cantidad de oxígeno presente se pueden distinguir tres tipos de atmósferas (oxidante, reductora y estequiométrica) mediante la relación de exceso de aire ( $\lambda$ ).

$$\lambda = \frac{\text{Aire}_{real}}{\text{Aire}_{estequimétrico}} \quad (\text{E.1.})$$

Siendo:

- Atmósfera reductora ( $\lambda < -1$ )
- Atmósfera estequiométrica ( $\lambda = 1$ )
- Atmósfera oxidante ( $\lambda > 1$ )

En el presente trabajo, los experimentos se realizan en condiciones de atmósfera reductora, en concreto en condiciones de pirólisis ( $\lambda = 0$ ), donde se favorece la formación de hollín [2].

#### **2.2.3.5 Influencia del tiempo de residencia**

El tiempo de residencia ( $t_r$ ) se puede calcular según las siguientes ecuaciones:

$$t_r = \frac{V_r}{Q_T(P, T)_r} \quad (\text{E.2.})$$

El volumen de reacción teniendo en cuenta que la sonda móvil se coloca en la posición más externa, siendo el radio del reactor de 2.25 cm y la altura de 16 cm.

$$V_r = \pi \cdot R^2 \cdot h = \pi \cdot 2.25^2 \cdot 16 = 255469 \text{ cm}^3 \quad (\text{E.3.})$$

$$Q_T = 1000 \frac{T_r}{273} \cdot \frac{1013.25}{P_r} \quad (\text{E.4.})$$

Donde,

$V_r$ = volumen de reacción ( $\text{cm}^3$ )

$(P,T)_r$  =presión (mbar) y temperatura (K) de reacción

$Q_T$ = caudal total (ml/min) a  $(P,T)_r$

1000 mlN/min de caudal total de gases en condiciones normales (1013.25 mbar y 273 K)

Así pues el tiempo de residencia para las condiciones de experimentación del presente trabajo sólo será función de la temperatura de pirólisis. Cuanto mayor sea la temperatura menor será el tiempo de residencia, como se observa en la ecuación E.5.

$$t_r [s] = \frac{4168.2}{T_r [K]} \quad (\text{E.5.})$$

### 3. Método experimental.

En este capítulo se realiza una descripción de las instalaciones utilizadas a lo largo de los experimentos de pirólisis de los cuatro isómeros del butanol, así como la reactividad del hollín obtenido. La parte experimental del presente proyecto se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones en Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

Especificamente se han utilizado dos instalaciones: instalación de formación de hollín e instalación para la reactividad del hollín generado.

#### 3.1 Descripción de las instalaciones experimentales

##### 3.1.1 Instalación de formación de hollín

La formación de hollín mediante la pirólisis de los cuatro compuestos oxigenados (isómeros del butanol) se ha llevado a cabo en la instalación que se detalla en la Figura 4.

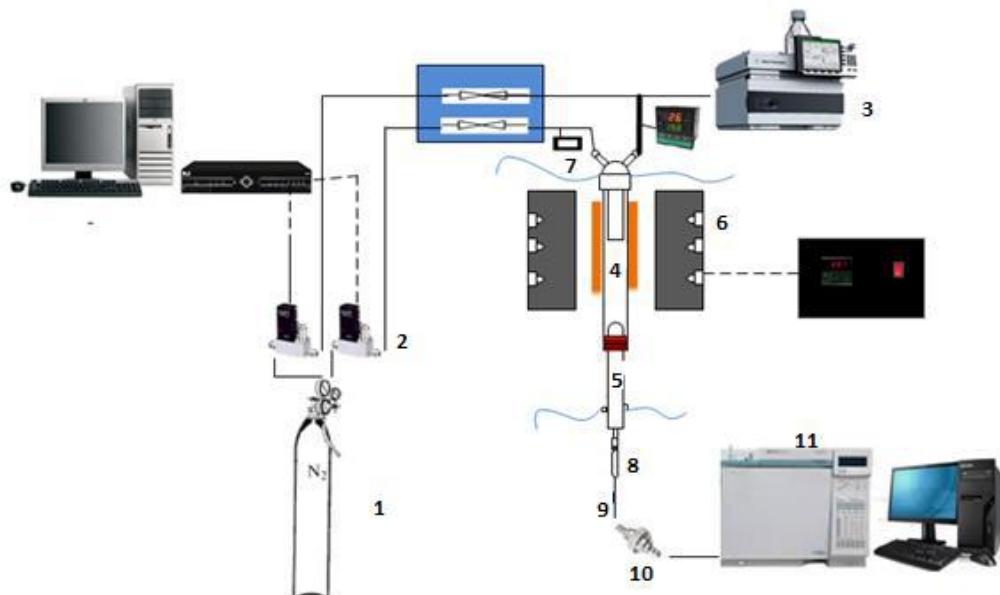


Figura 4. Instalación de formación de hollín

Consta de:

- a) Sistema de alimentación de gases
- b) Reactor y horno
- c) Sistema de recogida de hollín
- d) Cromatógrafo de gases (detección y análisis)

a) Sistema de alimentación de gases

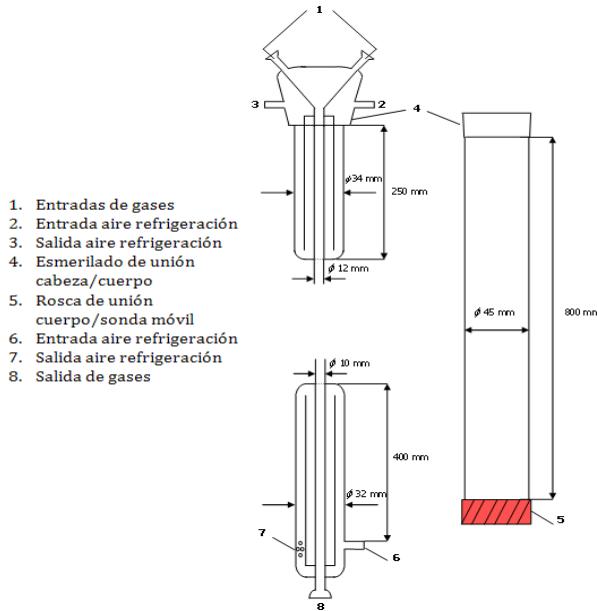
Se utiliza nitrógeno almacenado en una botella de gas a presión (1), el cual, con la ayuda de microcontroladores (2), sirve para completar el flujo deseado y arrastrar el vapor que genera la línea calefactada que está unida a la bomba isocrática HPLC (3), la misma que inyecta los líquidos utilizados, es decir los isómeros del butanol.

El caudal usado para cada experimento es de 1000 mLN/min, en el cual está incluido el alcohol estudiado y el nitrógeno. Los gases son controlados por válvulas de gas, las cuales pueden desviar la corriente del gas tanto hacia afuera del reactor como adentro del mismo. Los cálculos necesarios para hallar la cantidad del compuesto oxigenado que se debe introducir se encuentran en el Anexo A.

b) Sistema de reacción

Consta de un reactor de cuarzo (4) con una sonda móvil (5) y un horno eléctrico (6), que cuenta con un controlador de temperatura. La sonda móvil y la cabeza del reactor tienen una camisa por la cual aire sintético refrigerá las zonas, para conseguir las condiciones isotermas en la zona de reacción y el tiempo de residencia deseado. Existe además un transductor de presión (7), el cual permite controlar la presión dentro del reactor.

El reactor que se utiliza es un reactor tubular de cuarzo detallado en la Figura 5, el cual consta de tres partes diferenciadas: cabeza, cuerpo y una sonda móvil que permite regular la zona de pirólisis.



**Figura 5. Reactor de pirólisis**

Como se puede observar, la cabeza del reactor tiene dos entradas independientes que permiten que haya una buena mezcla entre los gases alimentados y una zona de refrigeración de doble encamisado donde se tiene un buen control de temperatura.

En este reactor, en particular, la cabeza está soldada al cuerpo del reactor, para evitar que una ligera elevación de presión la separe durante el experimento.

En el cuerpo del reactor es en donde se alcanza la temperatura a la cual se va a llevar a cabo la pirólisis. A la salida del cuerpo se encuentra una rosca con una junta la cual permite fijar la sonda móvil a la salida de cuerpo del reactor. La posición de la sonda ha sido la misma para la realización de todos los experimentos.

El reactor se ubica en un horno eléctrico con una potencia de 5kW y que permite alcanzar hasta unas temperaturas máximas de 1500 K. La temperatura de trabajo se regula mediante un sistema de control. Según estudios realizados en el grupo de investigación Estarte en 2011 el perfil de temperaturas se observó que se mantiene isotermo desde los 300 mm hasta los 450 mm aproximadamente.

### c) Sistema de recogida de hollín y PAH's

La salida de la sonda presenta una rótula dónde se conecta el portafiltros de cuarzo (8) dónde se recoge el hollín obtenido.

El hollín que se forma es arrastrado hasta el portafiltros, ahí se retiene en un cartucho de microfibra de vidrio, el cual se tiene que acondicionar a las medidas de dicho portafiltros. Antes de colocar el cartucho se coloca un filtro del mismo material para evitar que pase hollín hacia la resina donde se retendrán los PAH's.

Para poder capturar a los PAH's presentes en fase gas, se ha utilizado la resina Amberlita XAD-2®. La naturaleza de esta resina hace que sea un buen adsorbente y facilita la captura de los compuestos aromáticos.

La resina se coloca después del portafiltros, en un tubo de vidrio de 300 mm de longitud y 10 mm de diámetro externo (9). El tubo empaquetado con la resina se divide en dos partes: la primera parte es la que está en contacto directo con los gases de salida (resina de adsorción) y la segunda parte es la resina testigo, siendo la función de ésta última la de garantizar que todos PAH's quedan retenidos en la de adsorción. Posterior a esto, se encuentra un filtro de partículas (10), que permite retener partículas y protege así al sistema de detección.

d) Sistema de detección y análisis de gases

Es la parte final de la instalación, y sirve para cuantificar los gases de salida del reactor mediante un cromatógrafo de gases (11).

Este equipo consta de dos detectores uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID), dónde se retienen los gases de salida a analizar y que previamente han sido calibrados.

### 3.1.2 Sistema de extracción y cuantificación de los PAH's

Las muestras de las resinas de adsorción y testigo, así como el hollín necesitan un tratamiento previo para desorber los PAH's hasta matrices que se puedan analizar más fácilmente mediante un método cromatógrafo. En este caso se realiza una extracción Soxhlet con diclorometano.

Para que se lleve a cabo la extracción, cada de las muestras sólidas obtenidas se ubican en un cartucho de celulosa. Una vez que el cartucho está preparado, se introduce dentro del sistema de extracción durante 24 horas.

El reactor se lava con diclorometano para recolecta posibles PAH's adheridos en sus paredes internas.

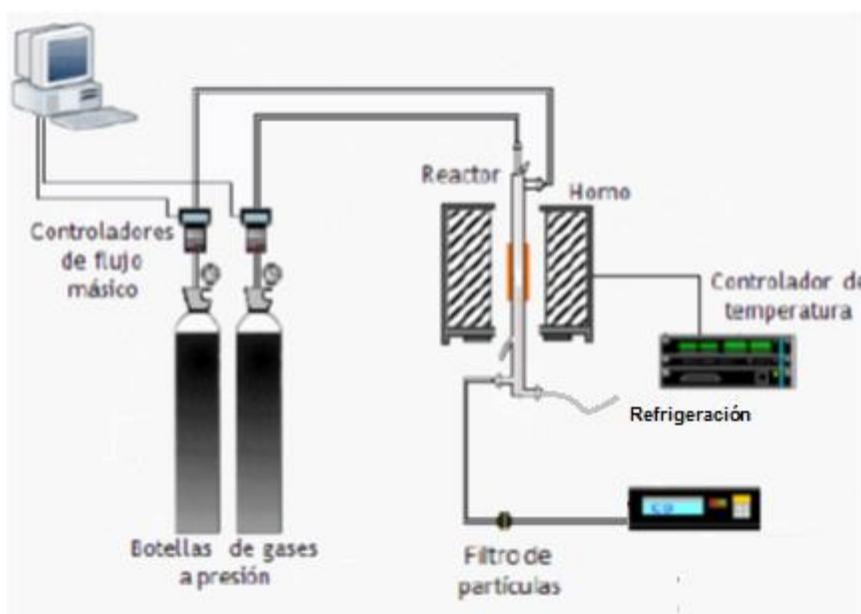
Para la concentración de las muestras se utiliza un rotavapor en el cual se controla la temperatura y la presión a vacío, lo que permite disminuir la temperatura de ebullición del disolvente y evitando que los PAH's se pierdan al calentar en exceso el extracto.

Una vez que están concentrados se añade patrón de recuperación y patrón interno. Dichos patrones se añaden para asegurar que los resultados obtenidos sean correctos, eliminando interferencias.

Para la identificación y cuantificación de los PAH's se utiliza un CG-MS (cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas).

### 3.1.3 Sistema de acondicionamiento y reactividad con oxígeno

El estudio de reactividad con oxígeno se ha llevado a cabo en la instalación representada en la Figura 6:



**Figura 6. Sistema de acondicionamiento y reactividad con oxígeno**

El esquema del sistema es similar al de recogida de hollín, dispone de un sistema de alimentación de gases, un sistema de reacción y un sistema de análisis de gases de salida.

### a) Sistema de alimentación de gases

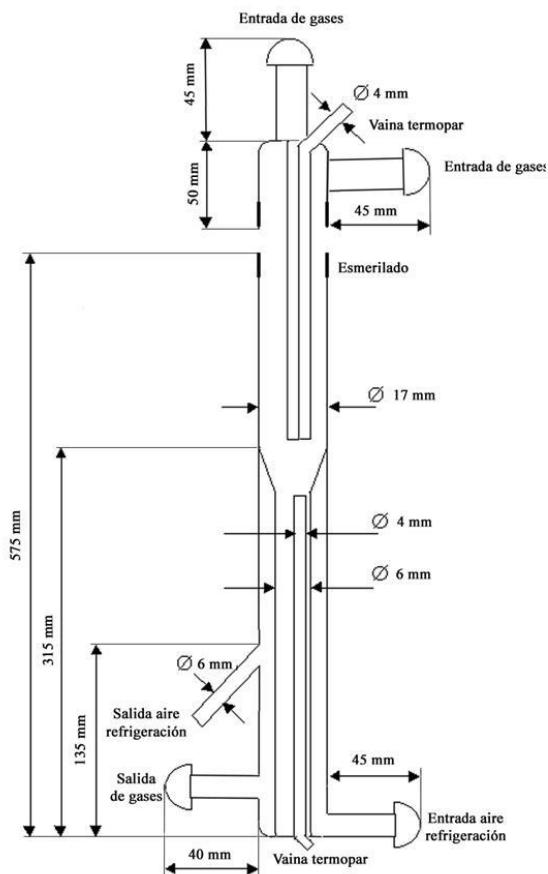
El sistema de alimentación de gases incluye los equipos y accesorios necesarios para controlar el flujo de gases a utilizar en cada experimento. Los gases que se introducen al sistema de reacción para que interactúen con el hollín previamente recogido, están en botellas de gas a presión, oxígeno y nitrógeno, conectadas a los controladores de flujo másico y estos a su vez al panel de válvulas. De dicho panel salen los conductos que se conectan con la entrada del reactor.

Se ajustan los caudales de corriente de oxígeno y nitrógeno para obtener la concentración deseada y con un caudal total de 1000 mLN/min.

### b) Sistema de reacción

El sistema de reacción consta del reactor tubular de cuarzo, un horno y un termopar.

El reactor está formado por dos partes: cabeza y cuerpo unidos mediante un esmerilado como se muestra en la Figura 7.



**Figura 7.** Reactor de acondicionamiento y reactividad

En la cabeza del reactor se sitúan dos entradas de gases independientes, de forma que se consigue que la mezcla de los gases sea sobre el lecho de reacción.

En el cuerpo del reactor existe un estrechamiento donde se introduce un soporte de lana de cuarzo donde se deposita la muestra, en este caso el hollín formado en el anterior sistema.

A diferencia del reactor anterior, la zona de refrigeración está en la parte inferior del mismo. También se encuentra en esta parte, el conducto de gases de salida y un pequeño orificio por donde se introduce el termopar (tipo K) para medir y controlar la zona de reacción.

c) Análisis de los gases de salida

Los gases de salida se introducen a un analizador de CO/CO<sub>2</sub> en continuo. Los gases son introducidos a una celda de análisis donde absorben distinta energía dependiendo de su concentración. La energía resultante es devuelta y transformada en corriente eléctrica la cual da la concentración de dichos gases, en ppm, y que se puede leer en la pantalla del equipo.

Los datos se recogen de manera continua y automática a través de un software especializado M-DDEdemo, el cual permite recabar los datos de CO y CO<sub>2</sub>, de manera inmediata en un período de tiempo especificado por el usuario.

## 3.2 Procedimiento experimental

Se realiza una breve descripción de la metodología de los experimentos y trabajos llevados a cabo en el laboratorio.

### 3.2.1 Experimentos de pirólisis

Las diferentes condiciones de operación consideradas sirven para evaluar la influencia de los diferentes parámetros de relevancia en los resultados obtenidos en los experimentos realizados en la instalación de formación de hollín.

Todos los experimentos se realizaron con la misma concentración de los isómeros del butanol, en ausencia de oxígeno, es decir, condiciones de pirólisis y considerando el mismo

volumen de reactor, es decir, con la sonda móvil en la posición más externa. El flujo total fue de 1000 mL/min a presión atmosférica. La duración de los experimentos fue de tres horas, tiempo en el cual se pudo recolectar la cantidad suficiente de hollín para poder efectuar los análisis de caracterización.

Además de variar el compuesto con el cual se realiza la pirólisis, se varía la temperatura en cada uno de ellos. En la Tabla 3 se exponen los compuestos usados con la concentración de entrada de los mismos y la temperatura de reacción.

**Tabla 3.** *Condiciones de los experimentos de pirólisis*

Experimento	Compuesto	Concentración de entrada [ppm]	Temperatura [K]	t <sub>r</sub> [s]
H-1	1-butanol	22500	1473	2,83
H-2	2-butanol			
H-3	iso-butanol			
H-4	ter-butanol		1373	3,04
H-5	1-butanol			
H-6	2-butanol			
H-7	iso-butanol			
H-8	ter-butanol		1273	3,27
H-9	1-butanol			
H-10	2-butanol			
H-11	iso-butanol			
H-12	ter-butanol			
H-13	1-butanol		1473	2,83

### 3.2.2 Experimentos de reactividad

Para estudiar la reactividad de la muestra de hollín, se coloca el soporte de lana del cuarzo en la zona de estrechamiento del reactor y se introduce la muestra de mezclada con de arena de sílice. La arena de sílice ayuda a que las partículas de hollín estén separadas para que haya una mejor interacción con el oxígeno.

La reactividad de hollín es evaluada mediante una corriente de oxígeno con una concentración de 500 ppm completando así la corriente total de 1000 mL/min a 1273 K a presión atmosférica.

Se toman en continuo los datos de concentración de CO/CO<sub>2</sub> a través del programa M-DDEdemo.

El experimento de reactividad se da por finalizado cuando las concentraciones de CO/CO<sub>2</sub> llegan a cero o se estabilizan en un valor bajo.

En la Tabla 4 se resumen los experimentos de reactividad llevados a cabo.

**Tabla 4.** *Condiciones experimentales de los experimentos de reactividad*

Experimento	Muestra	Compuesto	T <sub>experimento</sub> [K]	Concentración de O <sub>2</sub> [ppm]
R-1	H-1	1-butanol	1473	500
R-2	H-2	2-butanol		
R-3	H-3	iso-butanol		
R-4	H-4	ter-butanol		

## 4. Caracterización de hollín

En el presente trabajo se caracterizan seis muestras de los experimentos realizados (H-1, H2, H-3, H-4, H-5, H-9 (Tabla 3)) mediante técnicas instrumentales que se describen a continuación.

Las técnicas aplicadas para la caracterización han sido realizadas por los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante y en la Universidad de Zaragoza.

### 4.1 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica de caracterización que permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno mediante la completa e instantánea oxidación de la muestra con oxígeno puro a una temperatura 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.

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

## **4.2 Análisis de superficie específica con N<sub>2</sub> (método BET)**

La adsorción física de gases en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la porosidad en sólidos. Para conocer la superficie específica de cada uno de los hollines formados se emplea la isoterma de nitrógeno a 77 K mediante el modelo de adsorción isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET).

El análisis de superficie específica se ha llevado a cabo en la Universidad de Zaragoza, en los laboratorios del departamento de Ingeniería Química.

## **4.3 Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X es una técnica cristalográfica para el estudio y análisis de materiales. En el caso de materiales carbonosos, la técnica de XRD es una técnica de caracterización muy importante, ya que permite llegar a diferenciar las estructuras cristalinas del carbono entre sí, y también determinar el grado en que una determinada forma del carbono se aproxima a la estructura grafítica

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

## **5. Resultados experimentales**

En este apartado se presentan y analizan todos los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de los isómeros del butanol, así como los resultados de reactividad del hollín formado en los experimentos de pirólisis a la mayor temperatura.

## 5.1 Pirólisis de los isómeros del butanol a diferentes temperaturas

### 5.1.1 Rendimiento a hollín

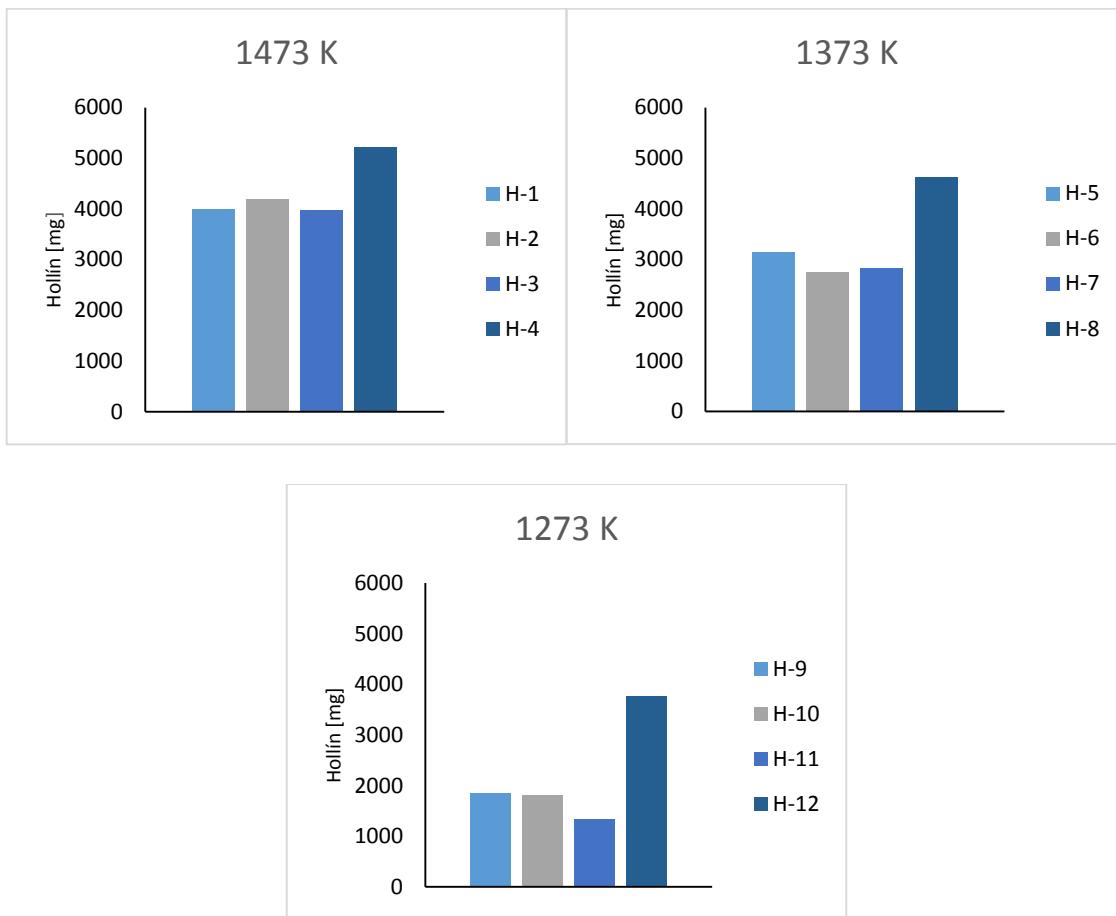
El rendimiento a hollín se efectúa en base a la pirólisis de los isómeros del butanol (1-butanol, 2-butanol, iso-butanol y ter-butanol) a diferentes temperaturas (1273, 1373 y 1473 K) y en un tiempo de experimento de 3 horas, tiempo en el cual se obtuvo suficiente cantidad de hollín para posteriores análisis. En la Tabla 5 se muestra la cantidad de hollín recogido en dichos experimentos.

**Tabla 5.** Cantidad de hollín formado en los experimentos de pirólisis

Experimento	Compuesto	Temperatura [K]	Hollín [mg]
H-1	1-butanol	1473	<b>3996,5</b>
H-2	2-butanol		<b>4192</b>
H-3	iso-butanol		<b>3985,4</b>
H-4	ter-butanol		<b>5206,7</b>
H-5	1-butanol	1373	<b>3141</b>
H-6	2-butanol		<b>2753,6</b>
H-7	iso-butanol		<b>2824,8</b>
H-8	ter-butanol		<b>4637</b>
H-9	1-butanol	1273	<b>1852,9</b>
H-10	2-butanol		<b>1810,08</b>
H-11	iso-butanol		<b>1344,6</b>
H-12	ter-butanol		<b>3759,5</b>

Como se observa en la tabla anterior, la mayor cantidad de hollín formado es la del ter-butanol, correspondientes a los experimentos H-4, H-8 y H-12. Posiblemente, se deba a la estructura ramificada que tiene el ter-butanol a diferencia de los otros isómeros que tienen una estructura lineal.

Para una mejor visualización de la cantidad de hollín formada en cada uno de los experimentos de pirólisis se realiza la Gráfica 1, que representa la masa de hollín formada en función de cada isómero y de la temperatura de pirólisis. En ella se observa claramente que el isómero que mayor cantidad de hollín forma es el ter-butanol en cada una de las temperaturas.



**Gráfica 1.** Hollín formado a partir de la pirólisis de los isómeros del butanol en función de la temperatura

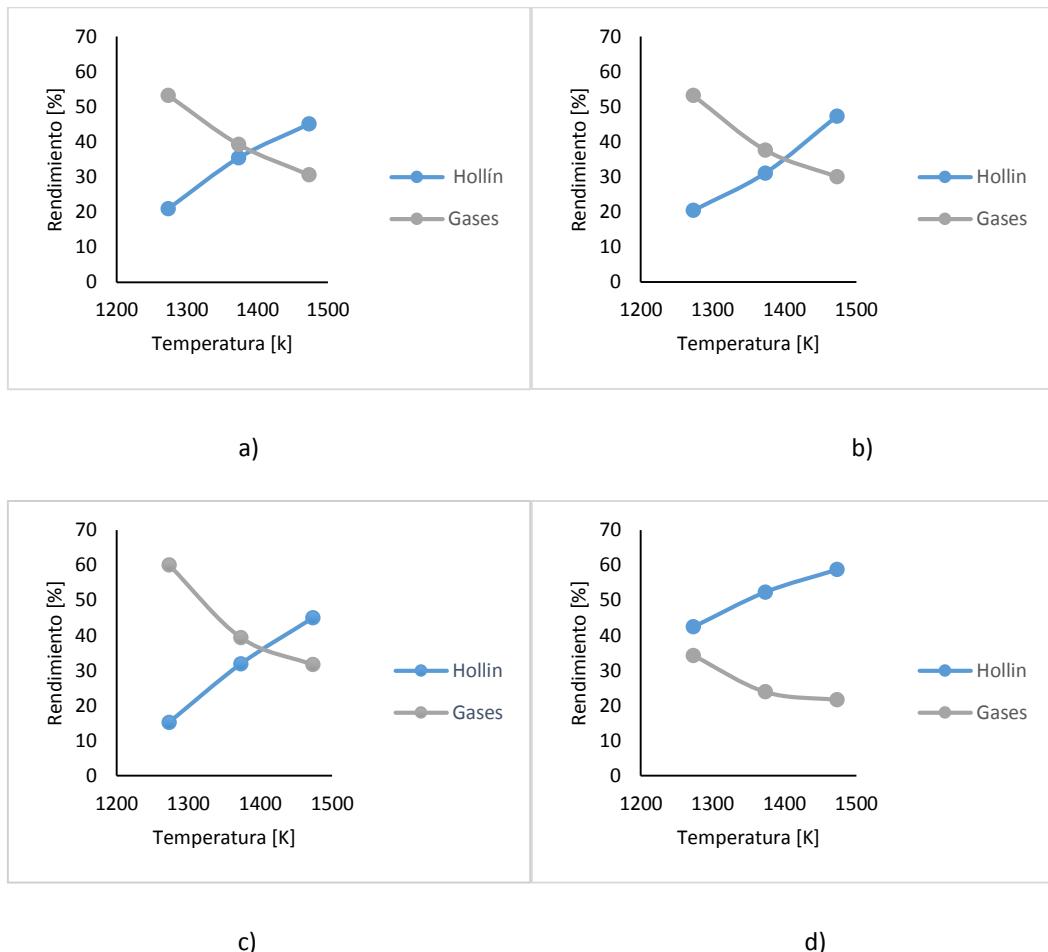
El rendimiento a hollín se obtiene a partir de la ecuación E.6. Se define como el porcentaje que representa la masa de carbono presente en el hollín ( $C_{hollín}$ ) frente a la masa de carbono introducida en el reactor ( $C_{alcohol}$ ), siendo constante en todos los experimentos (22500 ppm). La obtención de la masa de carbono presente en el hollín se obtiene mediante su peso al final de cada experimento.

$$\eta(\%) = \frac{C_{hollín}}{C_{alcohol}} * 100 \quad (\text{E.6.})$$

Del mismo modo se calcula el rendimiento a gases de salida ( $C_{gas}$ ) del reactor como:

$$\eta(\%) = \frac{C_{gas}}{C_{alcohol}} * 100 \quad (\text{E.7.})$$

A continuación, se muestran en la Gráfica 2 los rendimientos calculados en los experimentos realizados a las diferentes temperaturas de pirólisis.



**Gráfica 2.** Rendimientos a hollín y gases a partir de los isómeros del butanol. a) 1-butanol, b) 2-butanol, c) iso-butanol, d) ter-butano

Como se puede observar, los rendimientos a hollín y a los gases de salida tienen la misma tendencia para cada uno de los isómeros del butanol. Al aumentar la temperatura el rendimiento a hollín aumenta y el rendimiento a gases disminuye. Se deduce, que cuanto más hollín se forma menos carbono libre queda para formar gases. El rendimiento a hollín y a gases

se cruzan a una temperatura de 1373 K para todos los isómeros con excepción del ter-butanol. Para este compuesto, y para todas las temperaturas, el rendimiento a hollín es mayor, lo que posiblemente se debe a la estructura ramificada de este isómero, ya que su pirólisis es capaz de formar más compuestos aromáticos, lo que supondría un incremento en la formación de hollín [14].

El rendimiento de hollín aumenta con la temperatura de acuerdo con la bibliografía [2, 13]. Algunos autores apoyan la idea de que la dependencia de la formación de hollín con la temperatura presenta un perfil en forma de campana, es decir, existe una temperatura donde el rendimiento es máximo. Este hecho no se ha observado en el presente trabajo, posiblemente porque se ha trabajado en un rango de temperaturas dónde no se ha alcanzado el máximo de formación de hollín.

### Comparación con otros compuestos

La Tabla 6 muestra resultados del rendimiento de hollín obtenido a partir de los diferentes isómeros del butanol así como de otros compuestos oxigenados que pueden ser usados como aditivos a combustibles.

**Tabla 6.** Rendimiento a hollín obtenido en la pirólisis de diferentes compuestos oxigenados en experimentos de pirólisis a 1473 K

Compuesto		Concentración [ppm]	t[s]	Rto a hollín	C/O	Referencias
<b>2-MF</b>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	18000	2,83	54,40	5	[16]
<b>DMC</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	33333	2,83	8,20	1	[17]
<b>DMC</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	50000	2,83	12,07	1	[17]
<b>2,5-DMF</b>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15000	2,83	62,01	6	[15]
<b>1-butanol</b>			2,83	45,13	4	Presente trabajo
<b>2-butanol</b>			2,83	47,33	4	
<b>iso-butanol</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	22500	2,83	45,00	4	
<b>ter-butanol</b>			2,83	58,79	4	
<b>etanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	50000	1,16	28,70	2	[2]

El isómero de butanol que mayor rendimiento a hollín (a 1473 K) tiene es el ter-butanol, seguido del 2-butanol. Comparando con datos de bibliografía, el rendimiento a hollín de los alcoholes analizados en el presente trabajo es intermedio, excepto por el caso del ter-butanol que presenta valores altos, comparable con rendimientos de éteres cílicos como el 2,5 DMF y

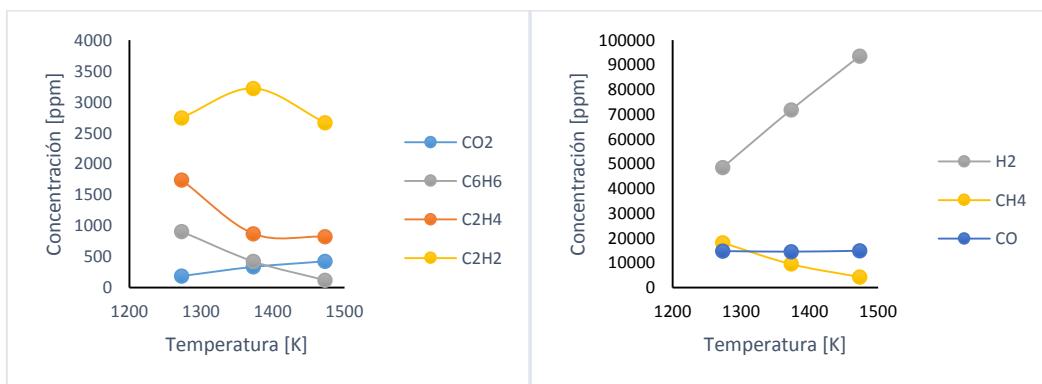
2-MF. Si se comparan los demás isómeros del butanol con el 2-MF y el 2,5-DMF, éstos presentan menores rendimientos debido al carácter línea de su estructura. Hay que destacar que todos los isómeros del butanol producen un considerable mayor rendimiento a hollín que el etanol, compuesto oxigenado que ha sido extensamente considerado en bibliografía como aditivo para la minimización de hollín [2].

Al comparar el etanol con los distintos isómeros del butanol, se puede evidenciar que al tener una relación C/O menor, el hollín disminuye en comparación a dichos isómeros. Cabe recalcar que el tiempo de residencia en la pirólisis del etanol es menor, por lo que podría favorecer también a dicha reducción.

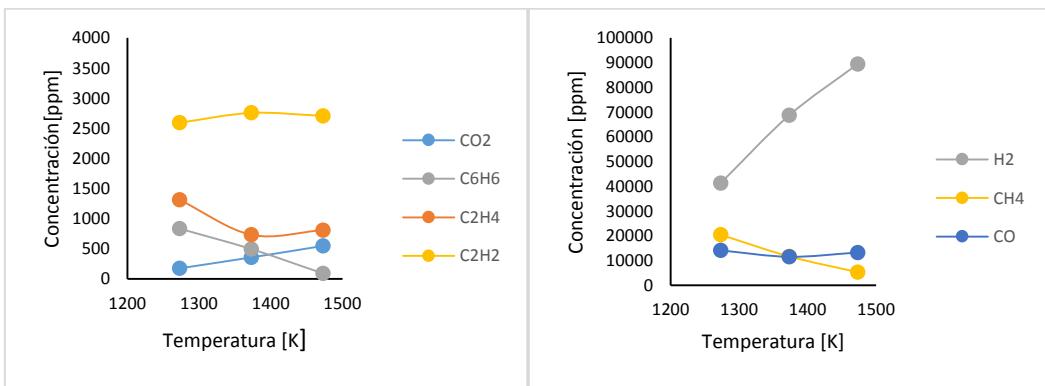
Como se comenta en el apartado 2.2.3.1, la influencia del combustible en la formación de hollín, al aumentar la relación C/O aumenta el rendimiento a hollín, y se corrobora como se puede observar en la Tabla 6. Una mayor relación C/O parece desfavorecer las reacciones de oxidación que compiten con las de formación de hollín.

### 5.1.2 Rendimiento a gases de salida

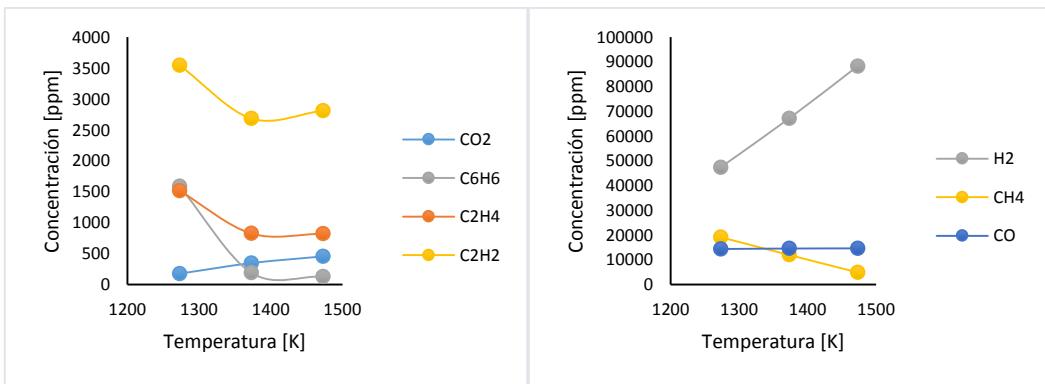
Las gráficas 3, 4, 5 y 6 muestran la concentración de los gases principales de salida en función de la temperatura de pirólisis de cada uno de los isómeros.



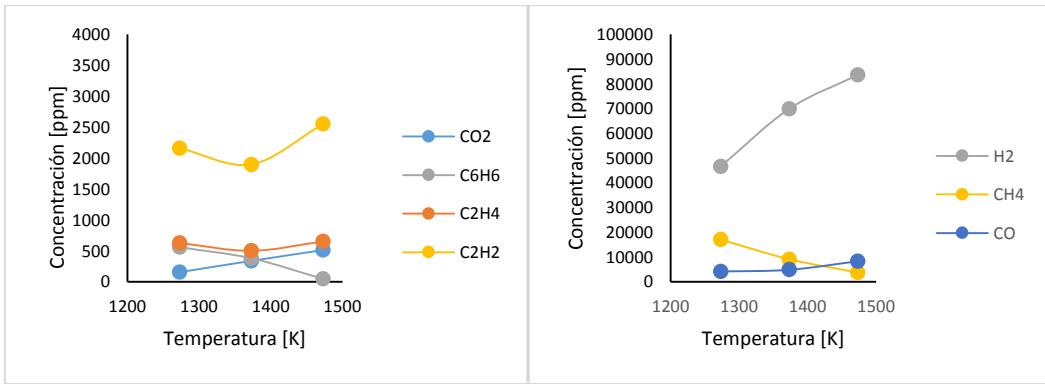
**Gráfica 3.** Concentraciones de los gases de salida en la pirólisis de 1-butanol frente a la temperatura (Experimentos H-1,H-5,H-9)



**Gráfica 4.** Concentraciones de los gases de salida en la pirólisis de 2-butanol frente a la temperatura (Experimentos H-2,H-6,H-10)



**Gráfica 5.** Concentraciones de los gases de salida en la pirólisis del iso-butanol frente a la temperatura (Experimentos H-3,H-7,H-11)



**Gráfica 6.** Concentraciones de los gases de salida en la pirólisis del ter-butanol frente a la temperatura (Experimentos H-4, H-8, H-12)

Como se observa en todas las gráficas, el etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) disminuye de 1273 a 1373 K y luego se mantiene aproximadamente constante, sin embargo el acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) se comporta diferente en cada uno de los isómeros. Ambos son productos intermedios en la reacción de pirólisis. En el 1-butanol y 2-butanol la tendencia a menores temperaturas se produce la rotura del isómero y da lugar a acetileno, mientras que a mayores temperaturas éste se consume para

formar PAH's. En el caso del iso-butanol y ter-butanol, la tendencia es diferente ya que a menores temperaturas se consume acetileno y luego aumenta su concentración. Esto podría explicarse porque podrían forman estructuras aromáticas y disminuiría el carácter grafítico del hollín.

La concentración de hidrógeno, aumenta con la temperatura, siendo la especie formada con mayor concentración. La tendencia de formación coincide con el mecanismo HACA, que cuanto mayor es la temperatura mayor es la formación de hollín y mayor la cantidad de H<sub>2</sub> liberado.

Es de gran interés evaluar la concentración de benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) en los gases de salida, ya que es el primer anillo aromático formado según la ruta HACA. A medida que el benceno disminuye con la temperatura la cantidad de hollín que se obtiene es mayor.

Se observa, también, la formación de CO y CO<sub>2</sub> debido a la presencia de oxígeno en la molécula de los isómeros del butanol, que favorece las reacciones de oxidación de compuestos intermedios. El CO el compuesto formado en mayor cantidad debido a una combustión incompleta. Al igual que sucede en los experimentos de pirólisis hechos por Esarte en 2011, en los cuales se evalúa la mezcla de acetileno-1-butanol, los gases de salida son mayores que en otras mezclas con otros alcoholes [2]. La adición de alcoholes provoca una disminución en el rendimiento a hollín y un aumento en el rendimiento a gases.

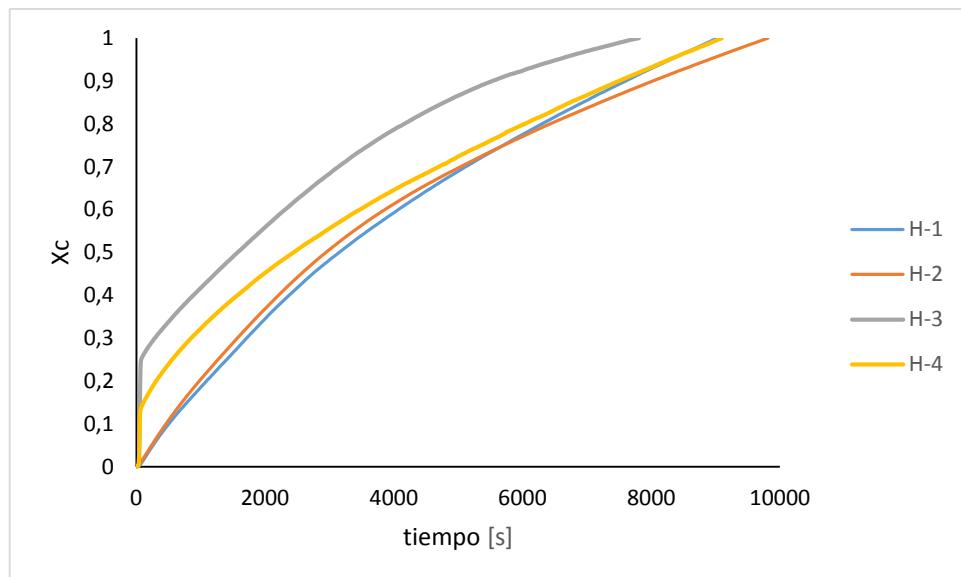
### 5.1.3 Reactividad de los isómeros del butanol a 1473 K

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el estudio de reactividad de los hollines formados en los experimentos a 1473 K (H-1, H-2, H-3, H-4 (Tabla 3)) con 500 ppm de oxígeno a una temperatura de 1273 K.

Los valores de concentración de CO y CO<sub>2</sub> en los gases de salida del reactor se han recopilado a través del programa M-DDEdemo, conectado al analizador y que toma los valores de manera continua.

Se han realizado los cálculos necesarios para calcular el tiempo de reacción completa a partir de las ecuaciones presentes en el Anexo B apartado B.1 según la teoría del Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de reactividad de las distintas muestras de hollín con O<sub>2</sub>. En la **Error! No se encuentra el origen e la referencia.** se representan los resultados de conversión frente al tiempo de reacción completa  $\tau$ .



**Gráfica 7.** Conversión del carbono presente en el hollín formado en las pirólisis de los diferentes isómeros del butanol a 1473 K frente al tiempo

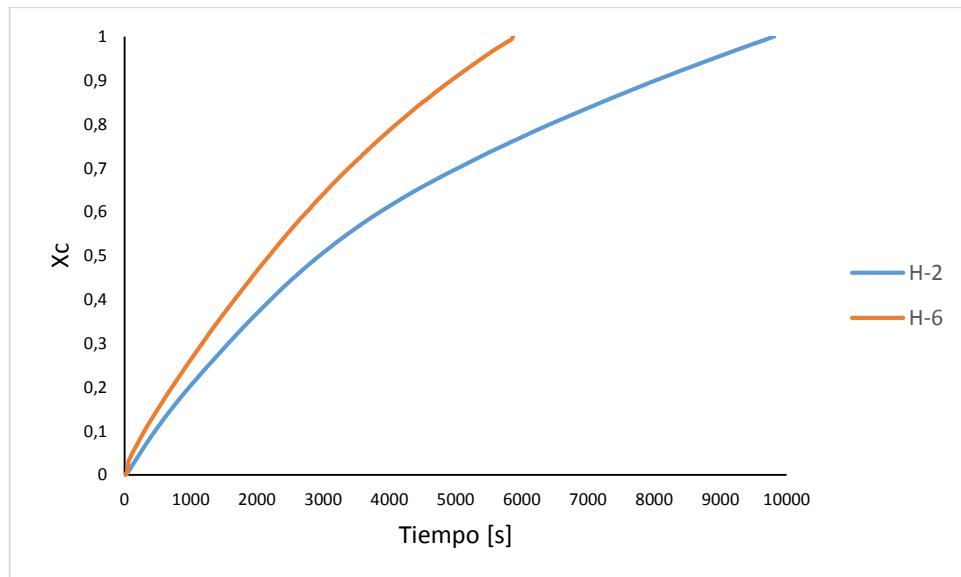
A continuación, en la Tabla 7 se muestran los valores de  $\tau$  de los experimentos llevados a cabo en la reactividad del hollín formado con O<sub>2</sub>.

**Tabla 7.** Tiempos de reacción completa en reactividad con oxígeno

Experimento	Compuesto	$\tau$ [s]
H-1	1-butanol	15266,01
H-2	2-butanol	14663,36
H-3	iso-butanol	11846,52
H-4	ter-butanol	13727,4

Como se observa en la Gráfica 7 y en la Tabla 7 el que antes alcanza una conversión completa es el iso-butanol, por tanto es el hollín más reactivo, presentaría una estructura menos grafítica y tendría más sitios activos. Por el contrario el menos reactivo es el 1-butanol, el cual presentaría una estructura más grafítica y tendría menos sitios activos para que reaccionase con el O<sub>2</sub>.

Adicionalmente, se estudió la reactividad del hollín de 2-butanol formado en la pirólisis a dos temperaturas a 1373 y 1473 K (experimentos H-2 y H-6 correspondientes de la Tabla 3), que se puede observar en la Gráfica 8.



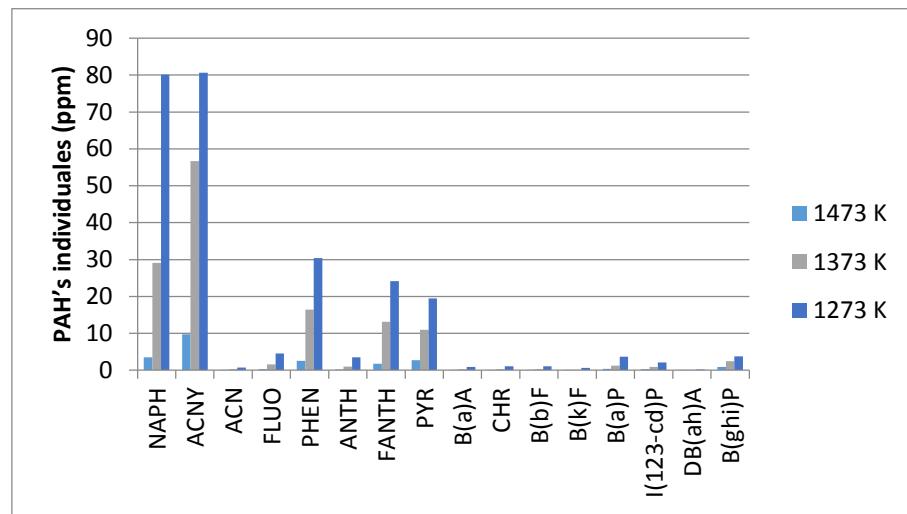
**Gráfica 8.** Reactividad del carbono presente en la pirólisis del 2-butanol a diferente temperatura (1373 y 1473 K) frente al tiempo

El hollín más reactivo es el obtenido a menor temperatura, lo cual se puede atribuir a que cuanto mayor sea la temperatura, más se eliminan los defectos de la superficie y disminuyen los sitios activos de la partícula de hollín.

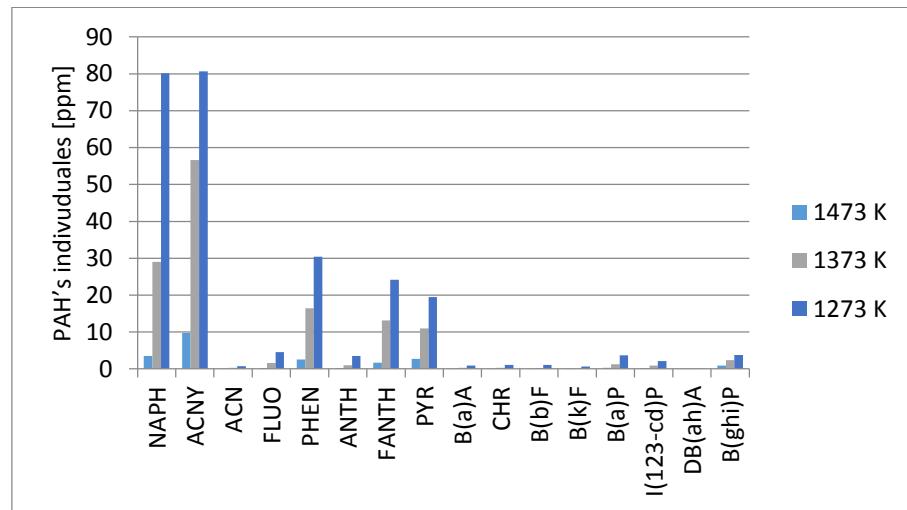
## 5.2 Resultados PAH's

Se va a analizar la influencia que tienen la temperatura en la formación de hollín sobre los 16 PAH's prioritarios indicados en la Tabla 2, durante la pirólisis de los isómeros del butanol.

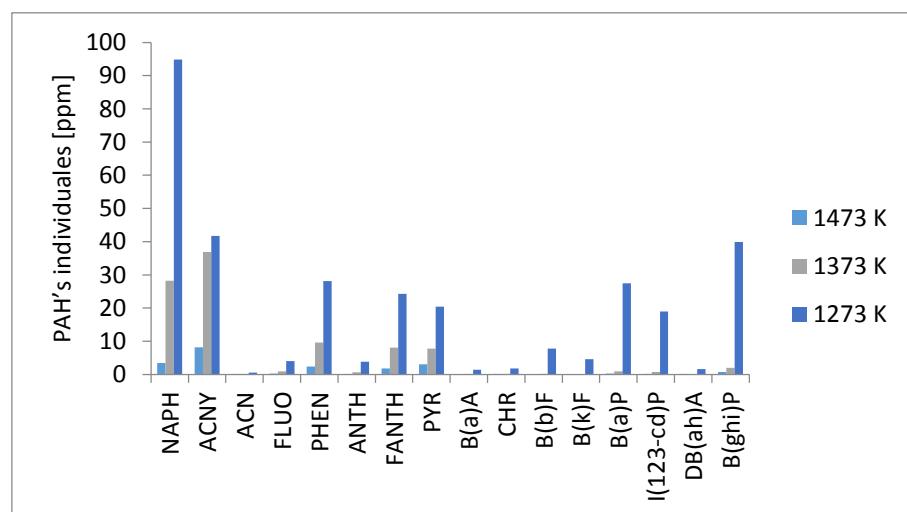
Para analizar la concentración de los PAH's obtenidos, se representan las siguientes gráficas (Gráfica 9, Gráfica 10, Gráfica 11 y Gráfica 12).



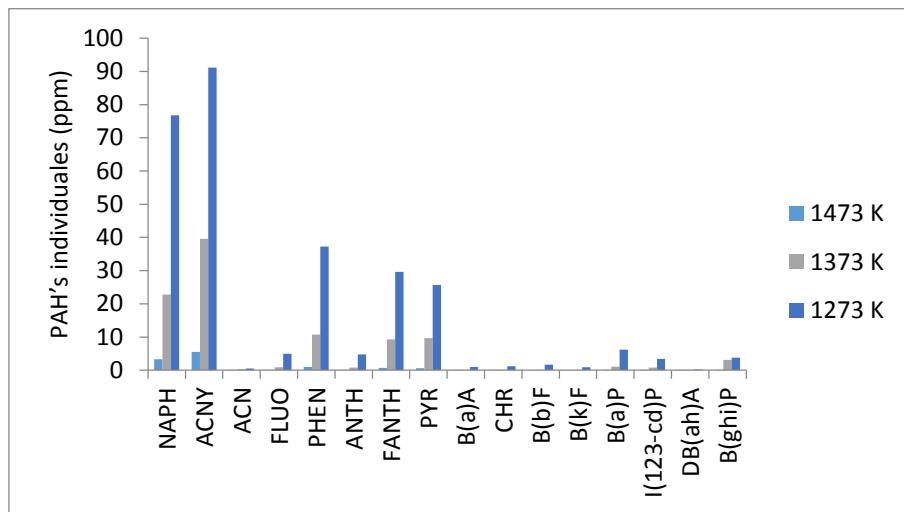
**Gráfica 9.** PAH's individuales del 1-butanol para distintas temperaturas de reacción



**Gráfica 10.** PAH's individuales del 2-butanol para distintas temperaturas de reacción



**Gráfica 11.** PAH's individuales del iso-butanol para distintas temperaturas de reacción



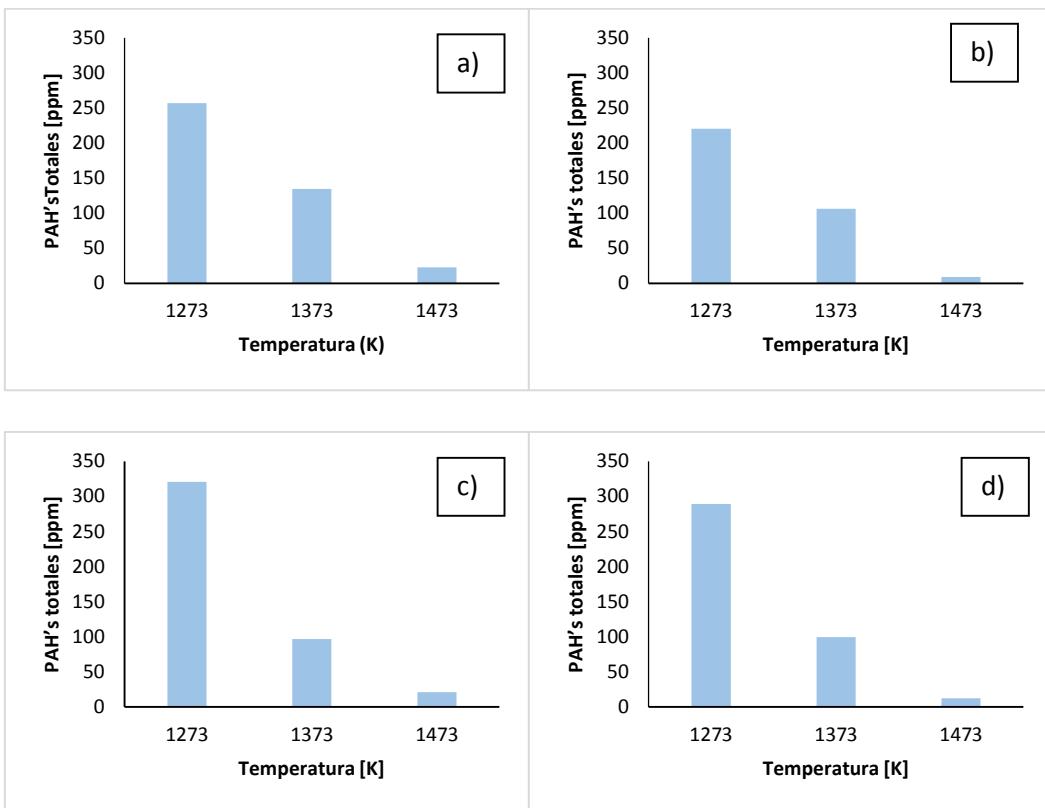
**Gráfica 12.** PAH's individuales del ter-butanol para distintas temperaturas de reacción

Para todos los isómeros del butanol, el comportamiento de los 16 PAH's es similar, disminuyen su concentración al aumentar la temperatura de pirólisis, lo cual se evidencia en el aumento de la formación de hollín en altas temperaturas.

Se observa que los PAH's con concentraciones más altas son NAPH, ACNY, PHEN, FANTH y PYR. Los tres últimos, PHEN, FANTH y PYR, tienen una tendencia similar en los cuatro isómeros. Sin embargo, el NAPH y el ACNY se comportan de manera diferente, sobre todo en el caso del iso-propanol, donde el ANCY disminuye considerablemente su concentración.

Sin embargo, los PAH's más pesados, B(b)F, B(b)F, B(a)P, I(123-cd)P, DB(ah)A y B(ghi)P, se encuentran en menores concentraciones, lo cual coincide con lo observado por Wang y Cadman en 1998, quienes explicaron que los PAH's de cinco o más anillos aromáticos en la pirólisis de diferentes hidrocarburos estaban presentes en menores concentraciones.

A continuación en la Gráfica 13 se representan las gráficas de las concentraciones de PAH's totales en función de la temperatura para cada isómero. Se observa que las concentraciones totales disminuyen con la temperatura de pirólisis, a medida que la masa de hollín aumenta ya que se consideran las moléculas precursoras en la formación de hollín.



**Gráfica 13.** PAH's totales para diferentes temperaturas generados en la pirólisis de: a) 1-butanol, b) 2-butanol, c) iso-butanol y d) ter-butanol

Se observa que al aumentar la temperatura, disminuye el tiempo de residencia y disminuye la concentración de PAH's totales y que el isómero con mayor concentración de PAH's totales es el iso-butanol.

Según el mecanismo de la ruta HACA, el inicio de formación de PAH's comienza con el primer anillo aromático que es el benceno y por tanto, a mayor concentración de benceno podría aumentar la concentración de PAH's. Este hecho se puede relacionar con las gráficas correspondientes a las concentraciones de los gases de salida en función de la temperatura de salida (Gráfica 3, Gráfica 4, Gráfica 5, Gráfica 6) dónde se observa que el benceno tiene una mayor concentración a bajas temperaturas al igual que sucede con los PAH's.

## 5.3 Resultados de caracterización del hollín

### 5.3.1 Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental que se han llevado a cabo se muestran en la Tabla 8.

Los hollines están formados principalmente por carbono, el contenido en carbono se asocia con el carácter grafítico de la muestra y la presencia de hidrógeno se asocia a la existencia de grupos funcionales que funcionan como sitios activos disponibles para la interacción con gases reactantes, por lo que teóricamente las muestras con mayor contenido en hidrógeno y menor contenido en carbono serán más reactivas [20]. Por tanto, según el análisis elemental la muestra H-1 sería la menos reactiva.

**Tabla 8.** *Análisis elemental*

	Compuesto	T [K]	%carbono	%hidrógeno	C/H [molar]
<b>H-1</b>	1-butanol	1473	98,65	0,29	28,32
<b>H-2</b>	2-butanol	1473	96,40	0,74	11,95
<b>H-3</b>	Iso-butanol	1473	98,01	0,35	22,57
<b>H-4</b>	Ter-butanol	1473	98,96	0,35	23,92
<b>H-5</b>	1-butanol	1373	98,52	0,59	12,72

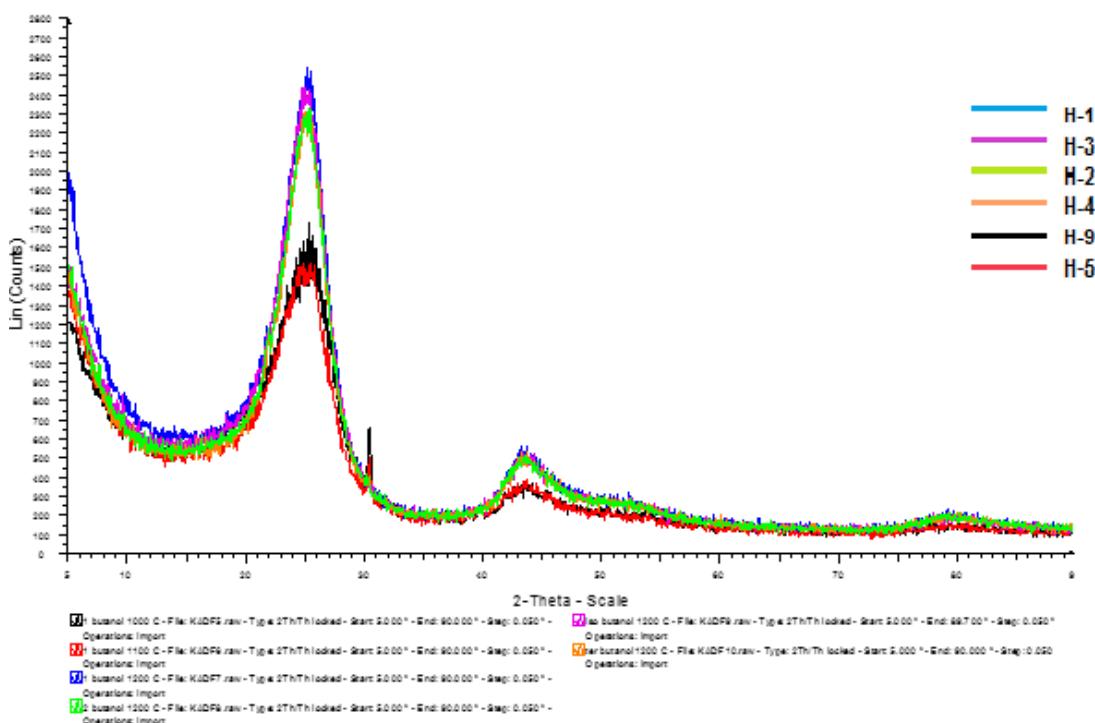
Se ha determinado la relación C/H en base molar. A medida que aumenta la relación C/H, aumenta el carácter grafítico y descienden los sitios activos de la partícula de hollín y, por tanto, la reactividad. [20]. A partir de los resultados de la Tabla 8, se deduce que la muestra que presenta una menor relación C/H es la muestra H-2 que, presumiblemente, será la más reactiva.

### 5.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X, permite conocer la estructura cristalina del hollín y deducir cuál de las muestras será más reactiva.

Con esta técnica se representan los difractogramas de las muestras de hollín. En ellos, se muestra la intensidad de la radiación tras interaccionar con la muestra permitiendo identificar la estructura cristalina del hollín. Los difractogramas se toman entre un ángulo de incidencia entre 5 y 90°.

El hollín está formado por aglomerados de partículas compuestas de fracciones cristalinas y amorfas. En los difractogramas obtenidos tras analizar las muestras seleccionadas se observan varios picos (Gráfica 14). El pico más grande, denominado (002), se debe a la reflexión de Bragg y se sitúa alrededor de 25° (en el eje X, 2θ). Este pico se relaciona con la fracción más grafítica del hollín [21]. El ensanchamiento del pico (002) aumenta al disminuir el tamaño de las cristalitas perpendiculares a las capas aromáticas, por lo que cuanto más estrecho sea el pico (002) la cristalita será más grande y el orden estructural del material aumentará. Finalmente aparece un pico, denominado (100), característico del plano de simetría 2D a lo largo de la capa de grafeno y que suele aparecer en materiales altamente cristalinos. Teóricamente aparece alrededor de los 42,3°, sin embargo en el difractograma aparece entre 40 y 50°, lo que es índice de una muestra desordenada. [22]



Gráfica 14. Difractograma XRD de las muestras de hollín caracterizadas

La intensidad del pico (002) es más elevada para la muestra de 1 butanol a 1200 °C (H-1) es más grafítica que el resto. El pico (100) es, también, más elevado para dicha muestra, lo que indica un mayor carácter cristalino que para las otras muestras. En conclusión, según los resultados aportados por esta técnica, la muestra H-1 sería la menos reactiva. Las más reactivas serían las muestras de los hollines formados a menores temperaturas (H-9 y H-5). De los hollines formados a la misma temperatura, la muestra más reactiva sería la H-2.

### 5.3.3 Análisis BET

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la superficie específica de las muestras analizadas (Tabla 9), según las ecuaciones que aparecen en el Anexo B ((E.B.6.) y (E.B.7))

**Tabla 9.** *Superficie específica*

Muestra	Compuesto	T[K]	C	V <sub>m</sub> [cm <sup>3</sup> /g STP]	SBET [m <sup>2</sup> /g]
H-1	1-butanol	1473	74,7	3,7	16,1
H-2	2-butanol	1473	85,3	2,6	11,5
H-3	Iso-butanol	1473	126,3	4,4	19,1
H-4	Ter-butanol	1473	79,7	2,9	13,1
H-5	1-butanol	1373	130,2	6,2	26,8
H-9	1-butanol	1273	184,3	13,7	59,7

La superficie específica tiene influencia en la posible reactividad del hollín. Además, la quimisorción del gas se da en los sitios activos de la superficie y éstos son más numerosos cuanta mayor superficie específica hay, por lo que a mayor superficie en la muestra, más reactiva será ésta. Por tanto, según éste método, la muestra más reactiva es la H-9, que corresponde con el hollín formado a la menor temperatura de pirólisis. Para una misma temperatura (1473 K), el isómero que genera un hollín más reactivo es el iso-butanol (H-3).

## 6. Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado la pirólisis de los cuatro isómeros del butanol a presión atmosférica en un reactor de cuarzo. Se han llevado a cabo varios experimentos, con los distintos isómeros del butanol, en los cuales se ha evaluado la influencia de la temperatura sobre el rendimiento a hollín y a gases de salida, y se ha determinado la concentración de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's).

A su vez, en experimentos seleccionados, se ha evaluado la reactividad del hollín formado, y se han caracterizado las muestras de dicho hollín mediante técnicas de caracterización instrumentales. Algunos de los resultados obtenidos han sido comparados con otros trabajos realizados por el grupo de investigación.

Las conclusiones principales obtenidas durante la realización de este trabajo se presentan a continuación.

- Al aumentar la temperatura de pirólisis de los distintos isómeros del butanol, el rendimiento a hollín también incrementa. Por el contrario, el rendimiento a gases disminuye con la temperatura. Esto sucede en la pirólisis de todos los isómeros.
- El rendimiento a hollín a partir de los distintos isómeros del butanol es intermedio con respecto al obtenido en otros estudios de pirólisis de compuestos oxigenados, como el etanol o el 2,5 DMF, y parece estar relacionado con la relación C/O. Para bajas relaciones C/O se forma menos cantidad de hollín ya que se favorecen las reacciones de oxidación, de modo que el rendimiento disminuye, tal y como sucede con el DMC y con el etanol.
- La concentración de benceno, compuesto intermedio encontrado durante la pirólisis de los isómeros del butanol, disminuye con la temperatura, lo que señala su participación en la formación de PAH's.
- En el caso del iso-butanol, se observa que la concentración de PAH's totales es mayor que en los demás isómeros, coincidiendo con el que más concentración de benceno tiene en los gases de salida.
- La concentración encontrada de CO en la pirólisis de todos los isómeros del butanol, es elevada debido a la combustión incompleta. Este hecho presentaría una ventaja ya que todo el carbono presente en la molécula no sólo formaría hollín, sino que se obtendrían otros productos gaseosos fácilmente tratados en automoción.

- Según los experimentos de reactividad con oxígeno a la misma temperatura, se observa que el hollín el más reactivo es el proveniente del iso-butanol.
- Observando las técnicas de caracterización, el 1-butanol sería el menos reactivo según el análisis elemental y la difracción de rayos X y el iso-butanol el más reactivo según el estudio de la superficie específica.
- Según la mayoría de técnicas de caracterización, el hollín que proviene de la pirólisis del 1-butanol es el menos reactivo. Asimismo, hay una similitud entre el hollín proveniente de las pirólisis del iso-butanol y 2-butanol en cuanto a su reactividad.

## 7. Referencias

- [1] Omidvarborna H.; Kumar A., Kim, D-S. Recent Studies on Soot Modeling for Diesel Combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 2015, 635-647.
- [2] 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.
- [3] Esarte C., Abián, M, Millera, A. Bilbao, R, Alzueta, M.A. Gas and Soot Products Formed in the Pyrolysis of Acetylene Mixed with Methanol, Ethanol, Isopropanol or n-Butanol. *Energy*, 43, 2012, 37-46.
- [4] Zheng, Z., Li, C., Liu,H., Zhang, Y., Zhong, X, Yao, M. Experimental Study on Diesel Conventional and Low Temperature Combustion by Fueling Four Isomers of Butanol. *Fuel*, 141, 2015, 109-119.
- [5] Frassoldati A., Grana, R., Faravelli, T., Ranzi, E., Oßwald, P., Kohse-Höinghaus,Ka. Detailed Kinetic Modeling of the Combustion of the Four Butanol Isomers in Premixed Low-Pressure Flames. *Combustion and Flame*, 2012, 2295-2311.
- [6] Grana R., Frassoldati, A., Faravelli, T., Niemann, U., Ranzi, E., Seiser , R., Cattolica, R., Seshadri, K. An Experimental and Kinetic Modeling Study of Combustion of Isomers of Butanol. *Combustion and Flame*, 157, 2010, 2137-2154.
- [7] Zhang, Z-H., Balasubramanian R. Influence of Butanol Addition to diesel–biodiesel Blend on Engine Performance and Particulate Emissions of a Stationary Diesel Engine. *Applied Energy*, 119, 2014, 530-536.
- [8] Yilmaz N., Vigil, F.M., Benalil,K., Davis, S.M., Calva, A. Effect of biodiesel–butanol Fuel Blends on Emissions and Performance Characteristics of a Diesel Engine. *Fuel*, 135, 2014, 46-50.
- [9] EEA, European Environment Agency (2013) Air Quality in Europe, report. EEA Report No 9/2013. Publications Office of the European Union. Copenague (Dinamarca).

- [10] Haynes, B.S. y Wagner, H.G. Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science* 7, 1981, 229 - 273.
- [11] Frenklach M., Wang H. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation, Bockhorn,H., editor. Springer Berlin Heidelberg. *Soot formation in Combustion. Mechanisms and models.* 1994, 165-192.
- [12] Richer H. Howard, J. B. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Growth to soot—a Review of Chemical Reaction Pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 2000, 565-608.
- [13] 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, 2008, 289-301.
- [14] Camacho, J., Lieb, S., Wang, H. Evolution of size distribution of nascent soot in n- and i-butanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34, 1, 1853-1860
- [15] Salvo, P. Formación de hollín en la pirólisis de diferentes biocombustibles oxigenados. Proyecto Final de Carrera. Universidad de Zaragoza. 2014.
- [16] Baena, C. Pirólisis del 2-metilfurano: formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y de hollín. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Zaragoza. 2014.
- [17] Salinas, J. Carbonato de dimetilo como aditivo en motores diésel para reducir las emisiones de materia particulada. Estudio de su tendencia a formar hollín. Trabajo Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza. 2015.
- [18] McGrath, T., Sharma, R., Hagaligol, M. An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials. *Fuel* 80, 2001, 1787-1797.
- [19] Wang, R., Cadman, P. Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves. *Combustion and Flame* 112, 1998, 359-370.

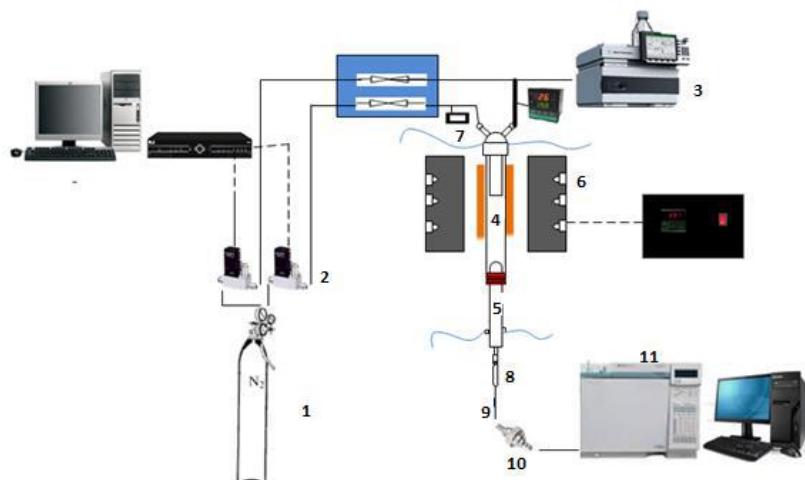
- [20] Alfè, M., Apicella, B., Barbella, R., Rouzaud, J.N., Tregrossi, A., Ciajolo, A. Structure-property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames. *Proceedings of the Combustion Instituite*. 32, 2009, 697-704.
- [21] Esarte, C., Callejas, A., Millera, Á., Bilbao, R., Alzueta, M.U. Characterization and reactivity with NO/O<sub>2</sub> of the soot formed in the pyrolysis of acetylene–ethanol mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94, 2012, 68-74.
- [22] Arnal, C. Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes topos de hollines representativos de motor diésel. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. 2014.
- [23] Walker, P.L., Taylor, R.L., Ranish, J.M. An update on the carbon-oxygen reaction. *Carbon*, 29, 1991 411-421.
- [24] Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering*. Wiley, J., Sons (editors). 3<sup>a</sup> ed, NewYork. 1999.

## Anexo A. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La realización del presente trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón (I3A).

### A.1. Sistema experimental para el estudio de formación de hollín

En la Figura A.1. se muestra el esquema completo de la instalación donde se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis de los distintos isómeros del butanol.



**Figura A.1.** Sistema experimental de formación de hollín

La instalación de pirólisis se divide en cuatro partes principales: sistema de alimentación, sistema de reacción, sistema de recogida de hollín e hidrocarburos policíclicos aromáticos y análisis de gases. A continuación se detallan cada una de las partes y equipos.

#### A.1.1. Sistema de alimentación de gases

En el presente trabajo se ha utilizado nitrógeno y los isómeros del butanol (1-butanol, 2-butanol, iso-butanol y ter-butanol). El nitrógeno se encuentra en botellas a presión (1) y los

diferentes alcoholes están en estado líquido, por tanto, se necesita una bomba isocrática HPLC (3) modelo Agilent 1200 y que controla las velocidades de flujo en un intervalo de  $1\mu\text{L}-10\text{ ml/min.}$ , además de una línea calefactada, que vaporiza el alcohol para que pueda ser arrastrado por la corriente de  $\text{N}_2$ , como se muestra en la Figura A.2., para alimentarlo en fase gas al sistema de reacción. Además, se utiliza una línea de aire comprimido para la refrigeración del reactor (4).



**Figura A.2.** Bomba isocrática HPLC

#### **Controladores de flujo másico**

Los controladores (2) se encuentran entre las botellas de gas a presión y el reactor, unidos mediante tuberías y conexiones rápidas. Su función es suministrar caudal constante por una línea. Los controladores utilizados se muestran en la Figura A.3. son de la marca BROOKS y constan de un sensor de caudal y una válvula de control. Proporcionan caudales comprendidos entre 100 y 5000  $\text{mLN/min}$  dependiendo del rango de control cuya manipulación se hace mediante un programa de control de caudales que ha sido desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.



**Figura A.3.** Controladores de flujo másico

### A.1.2. Sistema de alimentación de los isómeros del butanol

Los diferentes isómeros del butanol son líquidos a temperatura ambiente, excepto el ter-butanol que es líquido a una temperatura de 27 °C, por lo que es necesario una bomba isocrática HPLC y una línea calefactada para introducirlos en estado gaseoso en el reactor.

El caudal necesario de cada isómero, en estado líquido, a succionar por la bomba se obtuvo a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Q_{gas\_total}[mlN / min] = 1000mlN / min \times \frac{T_r}{T_{amb}} \quad (\text{E.A.1.})$$

$$Q_{gas\_alcohol}[mlN / min] = \%alcohol \times Q_{gas\_total} \times \frac{T_{amb}}{T_r} \times \frac{1mol}{24.4lN} \times \frac{1l}{1000ml} \times \frac{PM}{\rho} \quad (\text{E.A.2.})$$

Donde,

$$\%alcohol = 22.5$$

$$Q_{gas\_total} = 1000 mlN/min$$

$T_r$ = temperatura de reacción de cada experimento en K

$T_{amb}$ = temperatura del laboratorio en K

PM= peso molecular del alcohol (74.121 g/mol)

$\rho$  =densidad del alcohol (Tabla 1)

El caudal de alcohol en fase gas ( $Q_{alcohol\_real}$ ) que entra al reactor es:

$$Q_{alcohol\_real}[mlN / min] = Q_{gas\_alcohol} \times \frac{T_{amb}}{273.15} \quad (\text{E.A.3.})$$

Para arrastrar al alcohol vaporizado y ser introducido al reactor se necesita un caudal de nitrógeno, al que se denomina como caudal de arrastre ( $Q_{arrastre}$ ). Dichos caudales están unidos mediante una conexión tipo T de la cual sale una línea calefactada que incluye una resistencia, un termopar tipo T y un regulador PID de temperatura (serie BS-2300) evitando la condensación de los alcoholes antes de ser introducidos al reactor.

$$Q_{total\_real} [mlN / min] = 1000 \times \frac{T_{ambiente}}{273.15} \quad (\text{E.A.4.})$$

Donde,

$Q_{total\_real}$ = caudal total de gas que entra al reactor (ml/min)

$$Q_{arrastre} [mlN / min] = \frac{(Q_{total\_real} - Q_{alcohol\_real})}{2} \quad (\text{E.A.5.})$$

Para completar el caudal total de 1000 mIN/min se introduce una corriente de nitrógeno cuyo caudal se calcula como:

$$Q_{N_2} [mlN / min] = Q_{total\_real} - Q_{arrastre} - Q_{alcohol\_real} \quad (\text{E.A.6.})$$

Cabe destacar que durante la fase de calentamiento del reactor hasta la temperatura de trabajo debe circular un caudal de nitrógeno ( $Q_{calent}$ ). Completando también el caudal total.

$$Q_{calent} = Q_{total\_real} - Q_{N_2} \quad (\text{E.A.7.})$$

## Sistema de conducción de gases

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

### Medidor de flujo digital

Los controladores de flujo mísico no pueden garantizar que la medida del caudal sea la real, debido a esto se utiliza un medidor de flujo digital, que garantiza la medida del caudal real que circula por cada una de las líneas.

Su funcionamiento se basa en un sensor que calcula el tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer una determinada distancia y su rango de medida es de 5 a 5000 ml/min.

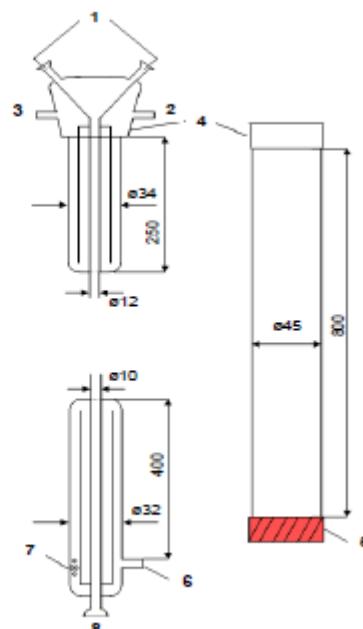
## A.1.3. Sistema de reacción

El sistema de reacción está compuesto por el reactor y el horno.

### Reactor

El reactor utilizado para la formación de hollín es un reactor tubular de cuarzo como se muestra en la Figura A.4. .

1. Entrada de gases
2. Entrada de aire de refrigeración
3. Salida de aire de refrigeración
4. Esmerilado de la unión cabeza/cuerpo
5. Rosca de unión
6. Entrada de aire de refrigeración
7. Salida de aire de refrigeración
8. Salida de gases



**Figura A.4.** Reactor de formación de hollín

La cabeza consiste en un tubo de 250 mm de longitud por 35 mm de diámetro con un encamisado doble de refrigeración. La cabeza contiene dos entradas independientes para los gases reactantes, consiguiéndose una mezcla perfecta de los mismos.

La unión entre el cuerpo y la cabeza del reactor se lleva a cabo por un encamisado. El cuerpo, donde tiene lugar 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 del cuerpo, se encuentra una rosca de poliamida con una junta tórica que se encarga de fijar la sonda móvil (5) al cuerpo del reactor. La sonda móvil consta de un tubo de 400 mm de longitud y 32 mm de diámetro y cuenta con una camisa de refrigeración doble que permite controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor. La salida de la sonda está compuesta por una rotula, la cual permite su unión con el portafiltros de cuarzo, donde se retiene el hollín. Existe un transductor de presión (7) que permite controlar la presión dentro del reactor.

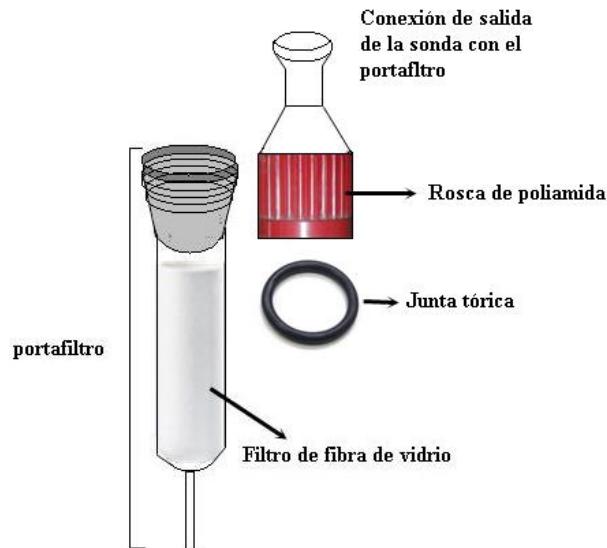
En el presente trabajo todos los experimentos se han llevado a cabo con la sonda móvil en la misma posición, siendo la longitud de la zona de reacción de 160 mm.

#### **Horno eléctrico**

El reactor de cuarzo se encuentra en el interior de un horno eléctrico (6) de tubo vertical cerrado modelo ST16VC-1 de 5 kW de potencia fabricado por la marca Forns Hobersal S.L. y que permite alcanzar temperaturas de hasta 1500 K. La temperatura se regula con un sistema de controlador proporcional integral derivativo (PID) fabricado por la misma casa.

#### **A.1.4. Sistema de recogida de hollín**

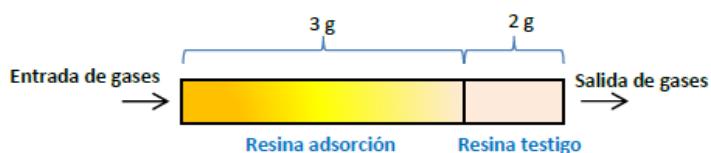
El hollín formado en el interior del reactor es arrastrado hasta el filtro de microfibra de vidrio, que se encuentra en el interior de un portafiltros de cuarzo (8) unido al cuerpo del reactor mediante una rosca como el que se observa en la Figura A.5. El filtro es de la casa WATHMAN y sus dimensiones son de 30 mm de diámetro externo, 100 mm de longitud con un espesor de 1.7 mm y 0.8 µm de diámetro de poro.



**Figura A.5.** Portafiltros y cartucho

#### A.1.5. Sistema de recogida de PAH's

El sistema de recogida de hollín (9) consta de un tubo de 300 mm de longitud y 80 mm de diámetro interno en el cual se introduce la resina XAD-2. Dicha resina es capaz de adsorber PAH's con mayor eficiencia que otro tipo de resinas. La distribución de la resina se muestra en la Figura A.6. .



**Figura A.6.** Sistema de recogida de PAH's

Se introducen 3 g de resina de adsorción, y separado por lana de cuarzo, 2 g de resina testigo que sirve para asegurar que todos los PAH's hayan sido previamente adsorbidos en la resina.

Tras dejar enfriar el reactor, se lava el reactor y la sonda móvil con 150 ml de diclorometano, para recoger los PAH's condensados en las paredes de dichas partes.

Tras la resina se coloca una un portafiltros metálico (10) con un filtro de partículas en su interior de soporte de nylon de 0.47 de diámetro externo y 0.7 µm de tamaño de poro de la marca ALBET, evitando que pases gases condensados o partículas al sistema de análisis.

#### A.1.6. Sistema de detección y análisis de gases

Para la detección y el análisis de los gases procedentes de la pirólisis de los isómeros del butanol se ha utilizado un cromatógrafo de gases (11).

##### Cromatógrafo de gases

El cromatógrafo de gases utilizado es de la casa Agilent Technologies modelo 6890N. Consta de dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID).

El detector TCD (Termal 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 44 MoleSieve) de dimensiones 15 m x 0.53 mm x 25 µm. Este detector se utiliza principalmente para identificar el H<sub>2</sub>, gases ligeros como el CO y CO<sub>2</sub> 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.

### **A.1.7. Sistema de extracción y cuantificación de PAH's**

Los PAH's se adsorben en el hollín (se recogen en el filtro de adsorción junto con el hollín), en corrientes gaseosas (se recogen en la resina de adsorción y testigo) y otros quedan adheridos en las paredes del reactor (se recogen mediante un lavado del reactor con 150 ml de diclorometano).

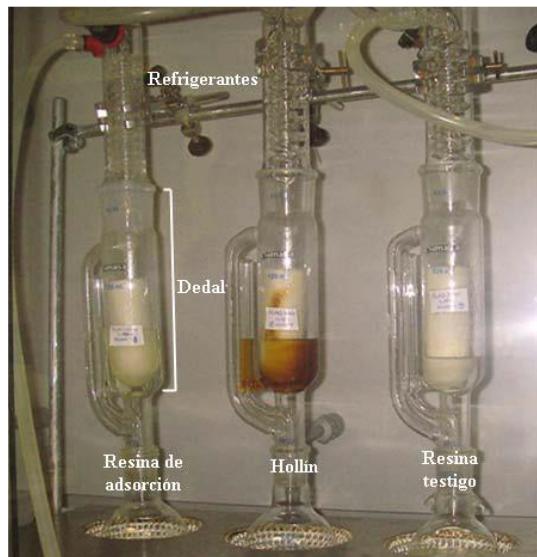
Las muestras de hollín, de las resinas se someten a una extracción y concentración. La muestra de lavado sólo se concentra. Una vez concentradas se analizan mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS).

#### **Extracción de PAH's**

El método de extracción tiene como referencia la técnica 3540C de la EPA para compuestos orgánicos semivolátiles contenidos en matrices sólidas, en el cual se recomienda la extracción Soxhlet como un procedimiento que asegura el contacto entre la matriz a extraer y el disolvente.

Cada una de las muestras sólidas (filtro con hollín, resina de adsorción y resina testigo) se introduce en un cartucho de extracción de celulosa. Donde se dispone, en primer lugar, lana de cuarzo en el fondo y se añaden 3 g de sulfato de sodio para eliminar la humedad de la muestra y se vuelve a cubrir con lana de cuarzo. A continuación, se introduce la muestra y se adicionan 10 µl de una disolución patrón interno 4000 mg/l de seis estándares deuterados (1,4-diclorobenzeno-d<sub>4</sub>, acentafteno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub>, naftaleno-d<sub>8</sub>, perileno-d<sub>12</sub> y fenantreno-d<sub>10</sub>), disueltos en benceno-diclorometano. Con el patrón interno se consigue evaluar la pérdida de PAH's debido al calor producido en la extracción Soxhlet. Finalmente el cartucho es cubierto con lana de cuarzo para prevenir la pérdida de la muestra durante la extracción.

Cada cartucho con la muestra, se coloca en el interior de los dedales del extractor Soxhlet. Se añaden 250 ml de diclorometano a los tres matraces los cuales se ensamblan al Soxhlet. Figura A.7.



**Figura A.7.** Sistema de extracción de PAH's

El conjunto se lleva a la manta de calentamiento a una temperatura de 500 K con un baño de refrigeración con una bomba de recirculación y un dedo frío, para el cual se utiliza agua con etilenglicol como refrigerante a una temperatura de 281 K.

#### Concentración de PAH's

Los extractos de las muestras sólidas se concentran en un rotavapor mostrado en la Figura A.8. junto con el extracto del lavado hasta obtener un volumen de aproximadamente 25 ml, excepto el extracto de la muestra de la resina testigo que se concentra hasta un volumen de 5 ml aproximadamente. Posteriormente, a esta muestra, se le realiza una concentración usando una corriente de N<sub>2</sub>, con ayuda de una pipeta pasteur, hasta un volumen de 1.5 ml.



**Figura A.8.** Rotavapor

Una vez que las muestras se concentran, se traspasan 1.5 ml de muestra unos viales ámbar, donde se añade 5 µl de patrón de recuperación de antraceno-d<sub>10</sub> con una concentración de 2000 mg/l. Dicho patrón se utiliza para determinar las variaciones significativas en la señal del cromatógrafo como respuesta de una posible contaminación en la columna o efecto matriz

de la muestra, además de la eficiencia genera del método de análisis. También se añaden 10  $\mu\text{l}$  de patrón interno, excepto en el concentrado de la resina testigo.

### Análisis de PAH's

El método de cuantificación de PAH's tiene como referencia el método de la EPA numero 8270D para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases acoplados a masas y análisis de compuestos tóxicos en el ambiente.

Tras la concentración de las muestras, se analizan por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Dicho método permite separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas y térmicamente estables a temperaturas de hasta 673 K aproximadamente.

El principio de operación del cromatógrafo se basa en la volatilización de la muestra en un inyector caliente y la posterior separación de los componentes usando una columna, garantizando que éstos no condensen. A continuación, la fuente de ionización del espectrómetro de masas convierte cada uno de los compuestos de la muestra en un haz de iones positivos mediante bombardeo de electrones. Estos iones se aceleran en el analizador de masas y se separan en función de sus distintas relaciones masa/carga ( $m/z$ ), tras lo cual se convierten en una señal eléctrica en el detector, pudiendo así identificar cada una de las masas de los compuestos de interés, además la señal emitida por el espectro de masas permite cuantificar estos compuestos.

El cromatógrafo de gases (GC) utilizado es de Agilent modelo 7890, equipado con una columna capilar DB-17Ms de sílice, de 60 m de longitud y con un diámetro de 0.25 mm y espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ . Acoplado al cromatógrafo de gases, se encuentra el espectrómetro de masas (MS) 5975C con analizador cuádruplo y detector multiplicador de electrones.

Las muestras se inyectan (1  $\mu\text{l}$ ) en el modo splitless y utilizando helio como gas portador.

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

Con la solución estándar se realizan las curvas de calibración de las que se obtienen los factores de respuesta de acuerdo con el método 8270D de la EPA. Con los factores de respuesta se determina la masa de cada PAH's.

Al finalizar se obtienen las concentraciones de la muestra analizada, la muestra de hollín corresponde a la fase sólida del sistema. La resinas, tanto la de adsorción como la testigo, correspondientes a la fase gas del sistema, y por otro lado, el lavado tratado de manera individual aunque también pertenezca a la fase gas del sistema.

#### **A.1.8. Procedimiento experimental de pirólisis**

El primer paso en los experimentos de pirólisis es el montaje del reactor en la instalación.

Para asegurar que la concentración de alcohol a la entrada del reactor fuese la correcta, se llevó a cabo una combustión completa del mismo, comprobando que la concentración del carbono de dicho alcohol se transformaba por completo en CO<sub>2</sub>.

Se comprueba que el montaje sea correcto, se realiza un blanco de nitrógeno en el cromatógrafo y se purga la bomba HPLC isocrática. A continuación se preparan los caudales de nitrógeno necesarios en cada una de las líneas así como el alcohol a introducir mediante la bomba HPLC, considerando que en todos experimentos se trabaja con un caudal total de 1000 mL/min.

Cuando los caudales están preparados, se procede a introducir dichos caudales a la instalación abriendo las válvulas. Tras este paso, se comprueba que no exista ninguna fuga en la instalación.

Después de comprobar que la instalación no tiene fugas, se procede a subir la temperatura del horno, mientras que por el reactor pasa una corriente de nitrógeno. Se sube progresivamente la temperatura del horno hasta fijarla en la temperatura deseada.

Una vez que se consigue estabilizar la temperatura requerida en cada experimento, se abre la válvula por la que pasa la corriente de alcohol junto con el nitrógeno, y se enciende la bomba HPLC isocrática. Una vez que empieza a succionar la bomba el alcohol se inicia el experimento cuya duración es de 3 horas, durante las cuales se realizan un total de seis pinchazos en el cromatógrafo de gases para analizar la concentración de los gases a la salida del reactor. Transcurrido el tiempo, 3 horas, se apaga la bomba y se cierran los gases dando por finalizado el experimento. Al disminuir la temperatura del horno, a temperatura ambiente, se apaga.

Una vez que el sistema experimental se ha enfriado, se procede a la recogida de hollín, tanto en filtro como en las paredes del reactor y de sonda. Dicho hollín se cuantifica en una balanza de precisión. Se ha tenido en cuenta el carbón pirolítico formado y se ha cuantificado del mismo modo que el hollín.

También se procede a acondicionar la resina y parte del hollín para la cuantificación de los 16 PAH's.

Por último se limpia la instalación. Para ello es necesario retirar cada uno de los componentes del reactor y limpiarlos individualmente con jabón y acetona. Para dejar el reactor limpio, es necesario realizar una combustión, con la finalidad de que todo el carbón sobrante se limpie completamente. Esta combustión se hace introduciéndose una corriente de 1000 mL/min de aire a una temperatura de 850 °C durante 1 hora y 30 minutos aproximadamente.

## A.2. Reactividad de hollín

Para la reactividad de hollín se seleccionaron las muestras procedentes de los experimentos de pirólisis a la mayor temperatura (1473 K).

### A.2.1. Sistema de alimentación de gases

Los gases utilizados en los experimentos de reactividad son el oxígeno como gas reactante y el nitrógeno como gas de dilución. Ambos gases se encuentran en botellas de gases a presión.

#### Controladores de flujo másico

Los controladores son iguales a los utilizados en los experimentos de pirólisis.

### A.2.2. Sistema de reacción

En primer lugar, la muestra de hollín se somete a un proceso de acondicionamiento y posteriormente, la reactividad con oxígeno de las muestras seleccionadas.

Para la caracterización del hollín formado se utiliza realiza mediante el estudio de interacción con oxígeno. Según Walker y colss. en 1991 siguen las siguientes interacciones:



La proporción obtenida de los productos gaseosos (CO y CO<sub>2</sub>) depende del tipo de sólido carbonoso y la concentración de oxígeno según Arnal en 2014 [22], al igual que la temperatura de oxidación.

### Acondicionamiento

Las muestras de hollín pueden tener adsorvidos en su superficie distintos compuestos, como hidrocarburos aromáticos, que pueden alterar los resultados de reactividad, por ello las muestras se someten a un tratamiento de purificación que favorece la desorción de dichas sustancias. El proceso de acondicionamiento consiste en el calentamiento de la muestra de hollín en atmósfera inerte de nitrógeno durante 1 hora a la temperatura a la cual está realizada el experimento, en este caso a 1473 K. Las muestras son purificadas a la misma temperatura de su formación con el fin de evitar que la estructura se altere.

Para realizar el acondicionamiento, se coloca aproximadamente 150 mg de la muestra de hollín sobre la lana de vidrio (100 mg aproximadamente) previamente introducida en el estrechamiento del reactor y que actúa como soporte del lecho de sólidos.

Para el acondicionamiento, se introduce una corriente de 1000 mLN/min de nitrógeno puro y se procede al calentamiento de la muestra hasta la temperatura deseada. Una vez que se alcanza la temperatura, se mantiene constante durante 1 hora. Transcurrido el tiempo, se detiene el calentamiento y se deja enfriar el reactor, luego se extrae y almacena la muestra ya acondicionada.

### Reactividad con oxígeno

En primer lugar, se prepara el lecho fijo para el cual, se sitúan 150 mg de lana de vidrio como soporte en el estrechamiento del reactor. A continuación se introduce una mezcla de 10.5 mg de la muestra de hollín con 300 mg de arena de sílice, de entre 150 y 250 µm de diámetro de partícula.

Los caudales usados en los experimentos se obtienen sabiendo que se tiene un caudal total a través del reactor de 1000 mLN/min y que la concentración de oxígeno en la botella

a presión es de 4500 ppm y que se necesita una concentración de oxígeno para el experimento de 500 ppm. Para ello, el caudal de gas reactante ( $Q_{\text{gas\_react}}$ ) se obtiene a partir de:

$$Q_{\text{gas\_react}} \text{ [mlN / min]} = \frac{500 \times Q_{\text{real\_total}}}{4500} \quad (\text{E.A.8.})$$

Siendo:

$$Q_{\text{real\_total}} = 1000 \times \frac{T_{\text{amb}}}{273.15} \quad (\text{E.A.9.})$$

Donde,  $T_{\text{ambiente}}$  es la temperatura del laboratorio [K]

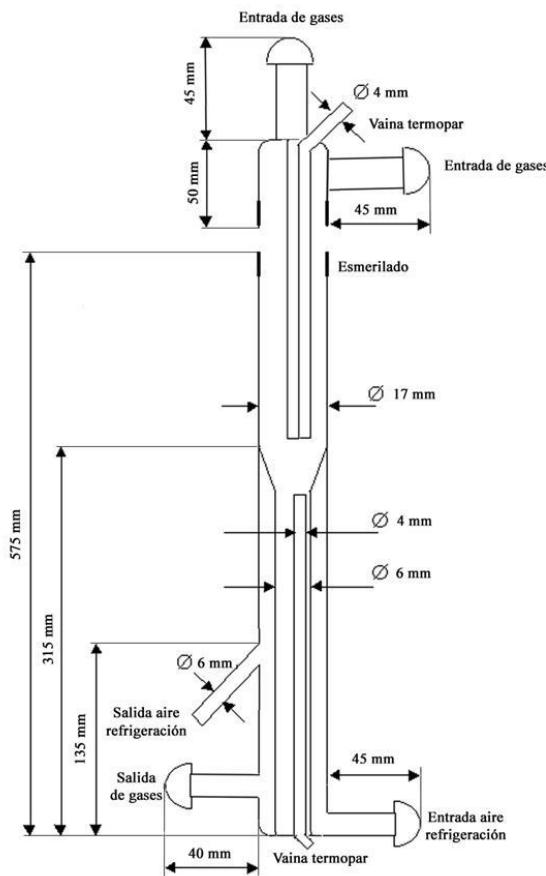
$$Q_{\text{dilución}} = Q_{\text{real\_total}} - Q_{\text{gas\_react}} \quad (\text{E.A.10.})$$

Durante el calentamiento se utiliza un caudal de nitrógeno hasta que la temperatura se estabiliza a la temperatura a la cual se realiza la reactividad, 1273 K. El caudal total de nitrógeno que se introduce durante el calentamiento es de 1000 mlN/min por tanto, los caudales son el caudal de dilución ( $Q_{\text{dilución}}$ ) y otra corriente de nitrógeno con el mismo caudal que la corriente de gas reactante. El caudal del gas reactante varía en función de la temperatura ambiente.

### **Reactor**

Los experimentos de reactividad se realizan en un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo como el que se muestra en la Figura A.9. . El reactor se encuentra cerrado por una pieza móvil en su extremo superior denominado cabeza. La cabeza del reactor tiene dos entradas de gas independientes, de esta forma, se consigue que la mezcla del gas reactante con el de dilución y los sólidos se mezclen a la vez, evitando posibles reacciones en fase gas.

Las uniones de entrada y salida con las conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo.



**Figura A.9. Reactor de reactividad**

La temperatura del reacción es medida por un termopar (tipo K) justo en la zona de reacción. A continuación del lecho fijo, dónde se lleva a cabo la reacción, los productos atraviesan la zona de refrigeración donde se produce un rápido enfriamiento, provocado por el flujo de aire que enfria las paredes exteriores del tubo de salida de los gases.

### Horno

El horno utilizado es un horno de tubo vertical cerrado modelo ST-16 de 5 kW de potencia fabricado por la casa comercial HOBERSAL.

El sistema de control de temperatura del horno permite programar una rampa de calentamiento para que el horno alcance la temperatura deseada. La meperatura se controla desde el termopar situado en el interior del reactor.

### A.2.3. Sistema de análisis de gases

Se dispone de un analizador en continuo de infrarrojo de CO/CO<sub>2</sub> de la marca ABB ADVANCE OPTIMA con modulo analizador Uras 14 y permite determinar cuantitativamente, en ppm y de forma continua la concentración de CO y CO<sub>2</sub>. Los gases introducidos en la celda de análisis son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración del compuesto en el gas. La energía resultante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer la concentración en ppm en la pantalla del equipo.

Los datos de concentración se registran con el Optima M-DDE Labview.

El equipo de análisis se calibra al comienzo de cada experimento.

## Anexo B. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### B.1. Calculo de conversión en la reactividad con oxígeno

Para obtener la masa de carbono en el reactor a un tiempo (W<sub>c</sub> [mg\*s]), se calcula con la Ecuación E.B.1. Los datos de concentración de CO y CO<sub>2</sub> son aportados por el analizador [ppm], el tiempo se mide en segundos, M<sub>c</sub>, es el peso atómico del carbono [g/mol] y FT es el flujo total que entra al reactor [mol/S].

$$W_c = W_{co} - M_c \times FT \times 10^{-3} \int_0^t (C_{co} + C_{co_2}) dt \quad (\text{E.B.1.})$$

La masa de carbono inicial, W<sub>CO</sub> [mg], se puede calcular a partir de la Ecuación E.B.2., donde la integral de la suma de las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> corresponde para todo tiempo de reacción.

$$W_{co} = M_c \times FT \times 10^{-3} \int_0^\infty (C_{co} + C_{co_2}) dt \quad (\text{E.B.2.})$$

Siendo, el flujo de gas de salida en moles de gas total por segundo calculado según la Ecuación E.B.3.

$$F_T = \frac{Q \times P}{Rg \times T} \quad (\text{E.B.3.})$$

Donde Q es el caudal de gas a la entrada del reactor ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), P la presión del reactor (Pa), Rg la constante universal de los gases (Pa  $\text{m}^3/\text{mol K}$ ) y T la temperatura del reactor (k).

Una vez se conocen los valores de  $W_c$  y  $W_{CO}$  se puede calcular la conversión a partir de la Ecuación E.B.4.

$$X_c = \frac{W_{CO} - W_c}{W_{CO}} \quad (\text{E.B.4.})$$

Para analizar los resultados obtenidos, los datos de conversión calculados se analizan mediante el Modelo de Núcleo Decreciente, que es el adecuado para describir una reacción sólido-gas no catalítica en las muestras de hollín de los experimentos. Según las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente [24] y asumiendo el control de la reacción química, la Ecuación E.B.5., permite determinar el tiempo total de conversión total de carbono ( $\tau$ ) a partir de los datos experimentales. De forma, que cuanto mayor sea el valor de  $\tau$ , menos reactivo será el hollín.

$$1 - (1 - X_c)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (\text{E.B.5.})$$

## B.2. Cálculo de la superficie específica (BET)

Los resultados de la superficie específica se determinaron mediante el método BET, aplicando las siguientes ecuaciones.

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{E.B.6.})$$

Siendo,

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

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

La superficie específica,  $S_{\text{BET}}$ , se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = n_m \times L \times a_m \quad (\text{E.B.7.})$$

Siendo,

- $n_m = V_m / 22400$  moles adsorbidos en la monocapa [mol]
- $L = \text{número de Avogadro} = 6.023 \times 10^{23}$  [moléculas/mol]
- $a_m$  = área cubierta por una molécula de nitrógeno adsorbida a 77 K (=  $1.62 \times 10^{-19}$  [m<sup>2</sup>/molécula])

