



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Efecto de la adición de sulfuro de hidrógeno sobre la formación de hollín, PAH's y gases formados durante la pirólisis de etileno

Autor

Adrián Sánchez Luna

Director

Fausto Viteri Moya

Ponente

Dra. M^a 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^a. Adrián Sánchez Luna

con nº de DNI 77131087-N 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, Efecto de la adición de sulfuro de hidrógeno sobre la formación de hollín, PAH y gases formados durante la pirólisis de etileno, es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 24 de Septiembre de 2015

Fdo: Adrián Sánchez Luna

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a la Doctora M^a Ujué Alzqueta por su atención, sugerencias, consejos y ánimos, pero sobretodo por confiar en mí para realizar este proyecto de fin de grado.

Mención especial merece el futuro doctor Fausto Viteri, el cual me ha enseñado a disfrutar de este proyecto desde el primer día. Quisiera agradecerle toda su dedicación, ayuda, atención y paciencia mostrada sobre mí durante todo este tiempo. Igualmente gracias a compañeros y personal de laboratorio.

A cada uno de mis compañeros de carrera y amigos, por aguantarme durante todos estos años y llenarme la vida de buenos momentos y experiencias que, a buen seguro, recordaré siempre con una sonrisa.

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

Índice

1	Introducción y objetivos	1
2	Antecedentes.....	2
2.1	El etileno y los compuestos azufrados	2
2.2	El hollín y los PAH	3
2.2.1	Formación de hollín y PAH.....	5
2.2.2	Influencia de las condiciones de operación	7
2.2.3	Morfología del hollín	8
3	Metodología experimental.....	9
3.1	Descripción de las instalaciones experimentales.....	9
3.1.1	Instalación para el estudio de la formación de hollín, PAH y gases a partir de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno	9
3.1.2	Instalación para el estudio de la interacción de hollín con O ₂	11
3.2	Método para la recuperación y cuantificación de PAH.....	12
3.3	Condiciones de operación	14
3.3.1	Experimentos de pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno	14
3.3.2	Experimentos de interacción de hollín con O ₂	15
4	Análisis de resultados	16
4.1	Estudio de la formación de hollín, PAH y gases en la pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno	16
4.1.1	Formación de hollín	16
4.1.2	Formación de gases ligeros.....	20
4.1.3	Formación de PAH	25
4.1.4	Rendimientos a productos.....	28
4.2	Estudio de la interacción de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno con oxígeno.....	30
4.3	Técnicas de caracterización.....	34
4.3.1	Análisis elemental.....	34
5	Conclusiones	36
6	Bibliografía.....	38
Anexo A	Instalación experimental	42
A.1	Instalación para el estudio de la formación de hollín, PAH y gases a partir de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno.....	42
A.1.1	Sistema de alimentación de gases.....	42
A.1.2	Sistema de reacción.....	45

A.1.3	Sistema de recogida de hollín y PAH	47
A.1.4	Sistemas de detección y análisis de gases	49
A.2	Instalación para el estudio de la interacción de hollín con O ₂	51
A.2.1	Sistema de alimentación de gases	52
A.2.2	Sistema de reacción	52
A.2.3	Sistema de detección de gases	53
Anexo B	Método para la recuperación y cuantificación de PAH	55
B.1	Extracción de los PAH	55
B.2	Concentración de las muestras	56
B.3	Cuantificación de PAH	57
Anexo C	Procedimientos experimentales	59
C.1	Experimentos de pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno	59
C.2	Experimentos de interacción de hollín con O ₂	60
C.2.1	Acondicionamiento de muestras de hollín	60
C.2.2	Reactividad de hollín con O ₂	61
Anexo D	Modelo de núcleo decreciente	62

1 Introducción y objetivos

Los procesos convencionales de combustión están considerados como uno de los principales responsables de la emisión de contaminantes a la atmósfera, los cuales pueden presentar una amplia variedad de efectos sobre la salud humana y el medio ambiente. En las últimas décadas se ha incrementado significativamente el desarrollo tecnológico, la comprensión de los procesos de combustión, así como el conocimiento de los contaminantes formados. Sin embargo, la preocupación por la emisión de contaminantes sigue siendo la principal motivación para seguir investigando en química de combustión [1].

Uno de los principales contaminantes emitidos a la atmósfera es la materia particulada, dentro de la cual destaca el hollín. Compuesto mayoritariamente por carbono, el hollín es generado a temperaturas elevadas y en atmósferas ricas en combustible, es decir, en lugares donde hay déficit de oxígeno (combustión incompleta).

Relacionados con el hollín, se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), con una influencia importante en su formación. Los PAH pueden estar incluso adsorbidos en la superficie del hollín. Estos compuestos están constituidos por anillos de carbono unidos entre sí, formados y agrupados mediante una serie de reacciones consecutivas. El conjunto de los contaminantes mencionados, presenta carácter cancerígeno, neurotóxico y mutagénico, que pueden derivar en problemas ambientales y en la salud humana [2].

En el campo de los combustibles, varios de ellos contienen importantes cantidades de azufre en su composición, tales como el gas natural, el gas ácido o el biogás. Debido a ello, en la actualidad se plantea el uso de estos como una fuente de energía más provechosa, acompañado todo ello de un sistema de tratamiento, acondicionamiento y limpieza posterior del gas. A pesar de que el azufre es un compuesto considerado como no deseado, en ciertas concentraciones podría ayudar a disminuir la emisión de otros contaminantes. Dicho esto, resulta interesante estudiar cómo puede afectar la composición elemental de dichos gases a la conversión del propio combustible.

En relación a este contexto, el principal objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto que puede presentar la adición de sulfuro de hidrógeno en la pirólisis del etileno para diversas condiciones de operación, prestando especial interés a la formación de hollín, así como los PAH's y gases formados. Para ello, se han considerado varios objetivos específicos:

- Evaluar el rendimiento a hollín y gases formados durante la pirólisis del etileno y su evolución con la temperatura y la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno.
- Cuantificar los PAH formados en la pirólisis, analizando la influencia de la temperatura y la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno.
- Evaluar la reactividad del hollín obtenido a partir de experimentos con baja y alta temperatura y concentraciones de sulfuro de hidrógeno.

2 Antecedentes

2.1 El etileno y los compuestos azufrados

El papel desempeñado por los hidrocarburos en la formación de productos no deseados como el hollín es importante, siendo el etileno uno de los principales precursores en su formación. Este compuesto se cree que es el nexo de unión entre los hidrocarburos lineales obtenidos en condiciones de pirólisis presentes en los combustibles y los compuestos aromáticos formados posteriormente que conducen a la generación del propio hollín.

Como se ha comentado, debido a que el etileno constituye uno de los principales compuestos intermediarios entre los combustibles convencionales y el proceso de formación del hollín, se considera interesante estudiar la influencia que pueden ejercer las principales variables de operación sobre la obtención de los distintos productos, ya sean hollín, gases o hidrocarburos aromáticos de gran tamaño.

En este contexto, decir que sobre el acetileno, otro de los compuestos intermediarios principales en la formación de hollín, se han llevado a cabo estudios de este tipo en los que se ha analizado el efecto que producen distintas condiciones de operación sobre la formación de los productos deseados [3, 4].

Varios combustibles están constituidos por importantes cantidades de azufre en su composición. Se pretende sacar partido a la composición elemental que presentan, pudiendo variar la conversión del propio combustible y reduciendo así la emisión de contaminantes y productos indeseados.

Por ello, distintos investigadores han analizado los efectos que puede tener ciertos compuestos de azufre, tales como: dióxido de azufre (SO_2), sulfato de amonio o azufre elemental, en la formación de hollín y otros productos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) [5, 6, 7]. De estos estudios se observó que la adición de dichos compuestos causaba una disminución significativa en las concentraciones de PAH así como la cantidad de hollín formado en relación a experiencias en ausencia de compuestos azufrados. Dicha reducción era originada por una disminución en la cantidad de carbono disponible para el crecimiento de hollín debido a la formación de compuestos tales como CO_2 y CS_2 .

El mecanismo de acción de azufre no está totalmente claro, pero parece contribuir a la calidad de la combustión total. Debido a ello, a raíz de los resultados esperanzadores obtenidos en estas experiencias anteriores, el próximo paso que se ha de tomar es el estudio de los efectos que pueden generar la adición de otros compuestos azufrados, tales como el sulfuro de hidrógeno, en la formación de los distintos productos de reacción. Todo ello llevado a cabo en las mismas condiciones experimentales anteriormente realizadas, posibilitando una buena comparación y un correcto análisis de los datos.

Señalar, que en el grupo de investigación se han llevado a cabo trabajos relacionados, ya sea en cuanto a la evaluación de hollín y PAH en la pirólisis de acetileno y etileno [8], con

mezclas de acetileno con compuestos oxigenados [9] o para comprobar los efectos que puede generar la adición de azufre a los productos de reacción [10].

2.2 El hollín y los PAH

El hollín, se define como la materia particulada carbonosa formada en procesos de combustión de hidrocarburos [11]. Habitualmente, la formación de este tipo de materia particulada se produce en sistemas de combustión a alta temperatura y en atmósferas ricas en combustible, debido a la combustión incompleta del mismo. Aunque los efectos de la emisión de hollín son conocidos, los mecanismos de formación del hollín siguen siendo motivo de discusión en la comunidad científica debido, en gran parte, a la complejidad del proceso [12].

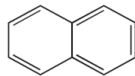
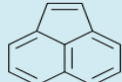
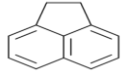
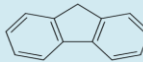
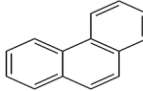
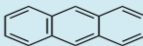
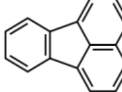
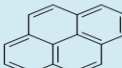
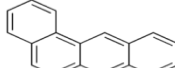
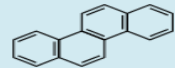
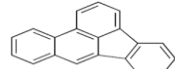
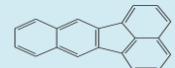
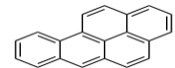
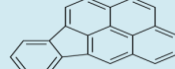
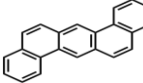

Los primeros estudios relacionados con su formación se llevaron a cabo debido a sus aplicaciones y a las ventajas que éste presentaba, ya que mejoraba la transferencia de calor por radiación [13].

En la actualidad, el hollín, está considerado como un contaminante medioambiental, tal que afecta negativamente a la calidad de la atmósfera, reduce la visibilidad del entorno y contribuye al cambio climático. El pequeño tamaño de las partículas que lo componen pueden penetrar en el sistema respiratorio suponiendo un problema para el ser humano, además de que los compuestos que pueden ser adsorbidos, tales como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), son altamente cancerígenos [1, 14].

Esta adsorción de PAH sobre el hollín aumenta el riesgo de las fuentes de emisión, ya que el pequeño tamaño de las partículas de hollín permite que puedan ser fácilmente respirables. Se debe señalar, que mediante un análisis de dichos PAH adsorbidos, es posible obtener información sobre los compuestos aromáticos principales implicados en el crecimiento del hollín.

Debido a estos fenómenos indeseados, los estudios relacionados con el hollín se centran en evitar su formación durante los procesos de combustión [15]. En la Tabla 2.1 se muestran los dieciséis PAH los cuales han sido considerados por la *United States Environmental Protection Agency* (U.S.-EPA) (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) como contaminantes prioritarios.

Tabla 2.1. Masa y estructura molecular de los 16 PAH prioritarios (U.S.-EPA)

PAH	Abreviatura	Masa molecular (g/mol)	Estructura molecular
Naftaleno	NAPH	128	
Acenaftileno	ANCY	152	
Acenafteno	ACN	154	
Fluoreno	FLUO	166	
Fenantreno	PHEN	178	
Antraceno	ANTH	178	
Fluoranteno	FANTH	202	
Pireno	PYR	202	
Benzo(a)antraceno	B(a)A	228	
Criseno	CHR	228	
Benzo(b)fluoranteno	B(b)F	252	
Benzo(k)fluoranteno	B(k)F	252	
Benzo(a)pireno	B(a)P	252	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	I(123-cd)P	276	
Dibenzo(a,h)antraceno	DB(ah)A	178	
Benzo(g,h,i)perileno	B(ghi)P	276	

Es tal la incidencia que tienen los PAH, que en el sector alimentario se establecen unos niveles máximos permisibles, monitorizando los compuestos formados por 4 y 6 anillos aromáticos. En la política de aguas existe una lista de sustancias prioritarias que incluye 5 de estos compuestos de entre 5 y 6 anillos aromáticos [16]. Y en cuanto a la contaminación atmosférica, el benzo(a)pireno es utilizado por la legislación europea como un buen marcador de la presencia y el posible efecto que pueden generar los PAH. Esto se debe principalmente a que es considerado PAH con mayor potencial cancerígeno [17].

2.2.1 Formación de hollín y PAH

En los últimos años se han llevado a cabo muchos estudios con el claro objetivo de explicar los mecanismos de formación del hollín. El estudio realizado por Haynes y Wagner en 1981 [12] es uno de los más importantes, dentro del cual, a partir de la pirólisis de hidrocarburos, desarrollaron un mecanismo de formación de hollín. Dicho estudio consta de dos etapas, en una etapa inicial tiene lugar la formación de hidrocarburos aromáticos a partir de los hidrocarburos de cadena corta generados en la descomposición. En la etapa posterior se produce el crecimiento de las especies aromáticas debido a la adición de otros hidrocarburos aromáticos y especies más pequeñas, dando lugar a compuestos cada vez más grandes denominados hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) [4, 11].

Existen en la actualidad numerosas hipótesis que intentan explicar el crecimiento y la formación de las partículas de hollín. En otro estudio propusieron una teoría [18], la cual es la más aceptada entre la comunidad científica además de considerarse como la más importante. Esta teoría se basa en cuatro etapas, las cuales se citan a continuación y se muestran esquemáticamente en la Figura 2.1.

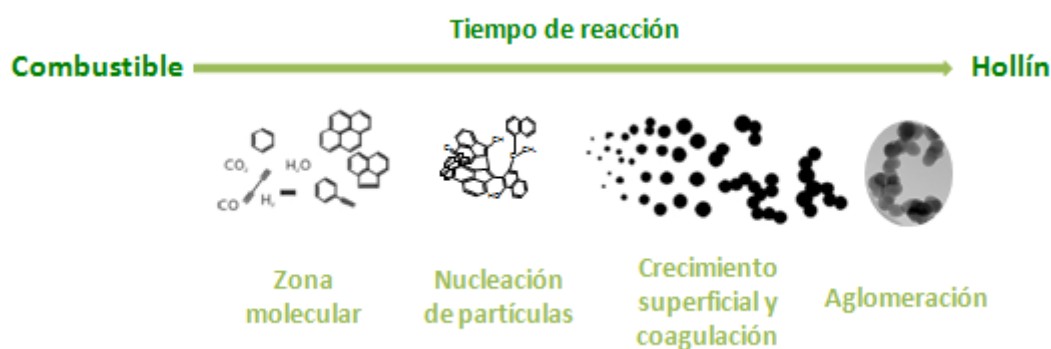


Figura 2.1. Formación de hollín en la combustión de hidrocarburos

- Formación de los primeros PAH.
- Crecimiento de los PAH mediante la ruta HACA (*Hydrogen Abstraction Acetylene Addition*).
- Nucleación de las partículas de hollín mediante el crecimiento de PAH formando estructuras tridimensionales.

- Crecimiento de las partículas por coagulación a través de reacciones de la superficie de las estructuras tridimensionales y las partículas.

Las teorías más destacadas son, la ya citada de Haynes y Wagner [12], que considera como precursores de hollín a los poliínicos, y la teoría iónica desarrollada en 1981 por Calcote [19]. A pesar de esto, la más apoyada por la comunidad científica es la teoría que considera como precursores de hollín a los PAH por medio de la ruta HACA [18, 20, 21, 22], la cual se pasa a detallar a continuación.

Formación de PAH

La formación de hollín se inicia con la pirólisis del combustible, que mediante su descomposición térmica, forma hidrocarburos más pequeños tales como el etileno (C_2H_4) y el acetileno (C_2H_2). Posteriormente tiene lugar la etapa más crítica en el proceso de formación del hollín, la formación de los anillos aromáticos, los PAH.

Como se ha explicado anteriormente, el crecimiento de estos PAH se produce mediante la ruta HACA. Este mecanismo comienza con la formación de un primer anillo aromático, el benceno, que se activa por la pérdida de un átomo de hidrógeno formando un radical. El radical reacciona con las moléculas precursoras de hollín generando un crecimiento progresivo de los PAH. En la Figura 2.2 puede observarse el mecanismo que tiene lugar.

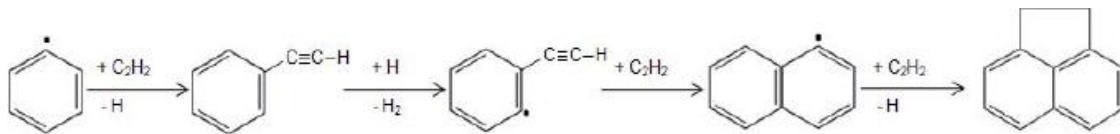


Figura 2.2. Esquema del mecanismo de crecimiento de PAH (ruta HACA) [9].

Nucleación

Al mismo tiempo que se produce el crecimiento de los PAH, tiene lugar la nucleación. En esta etapa, los PAH de gran tamaño que se están formando, se agregan formando moléculas tridimensionales de mayor tamaño que condensan. Una vez transcurre la nucleación, se considera que la partícula de hollín ya ha sido formada.

Coagulación y aglomeración

La partícula creada comienza a crecer por medio de interacciones y colisiones con otras partículas, dando lugar a agrupaciones de mayor tamaño. Para finalizar, la partícula, que posee un tamaño considerable, se une con otras mediante aglomeración aunque sigue manteniendo sus propiedades individuales.

2.2.2 Influencia de las condiciones de operación

La formación de PAH y su conversión a hollín están determinadas en gran medida por las condiciones de operación. Se debe estudiar en detalle cómo afecta cada una de estas condiciones en el proceso de formación, destacando entre ellas: la temperatura de pirólisis, la presión, la presencia de oxígeno en la mezcla y el tipo de combustible alimentado [23]. Es destacable señalar que gran parte del presente trabajo, centra la atención en la evolución de la formación de hollín con la temperatura. Además de la influencia de la concentración inicial de otro reactivo como es el sulfuro de hidrógeno.

2.2.2.1 Influencia de la temperatura

La temperatura de reacción es un importante parámetro que tiene gran influencia en la conversión de los reactantes y en la formación de diferentes productos, tales como los gases ligeros, PAH y hollín. La influencia de ésta sobre la velocidad de reacción hace que la formación de hollín aumente conforme lo hace la temperatura.

La evolución en la formación del hollín presenta un perfil de temperatura en forma de campana, con un máximo entre el intervalo de 1427 y 1827 °C [9, 12], siendo, dicha evolución, independiente de las demás variables.

En el presente trabajo, las condiciones de trabajo así como su posterior evaluación, se han llevado a cabo en un rango de temperatura menor, por lo que no se ha observado dicho máximo.

2.2.2.2 Influencia de la presión

Es interesante señalar que se han realizado varios estudios que demuestran el aumento de la formación de hollín al aumentar la presión [24, 25], sin embargo dicha relación no es muy bien conocida.

Aunque se considera importante tener en cuenta el efecto de la presión en el proceso de formación de hollín, el presente trabajo no considera esta variable como objeto de estudio, ya que todos los experimentos se realizan en una instalación a presión atmosférica.

2.2.2.3 Influencia de la composición de la atmósfera reaccionante

Otro parámetro que resulta importante en la formación de hollín es la composición de la atmósfera de reacción. Según la cantidad de oxígeno presente se pueden distinguir tres tipos de atmósferas mediante la relación de exceso de aire (λ).

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

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

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

2.2.2.4 Influencia del tipo de combustible

El tipo de combustible es otro aspecto importante en la formación de hollín, ya que varía dependiendo de las características del combustible. Esto se debe a la posibilidad de modificarse los mecanismos de reacción, produciendo diferentes cantidades de precursores de hollín [26]. La relación C/H y C/O del combustible es una de las características más relevantes a la hora de estudiar la formación de hollín.

Con un aumento de la composición de carbono en el combustible, la formación del hollín también aumenta. Además, la presencia de enlaces insaturados en los hidrocarburos y de anillos aromáticos también supone un aumento de la formación de hollín [12, 27].

Es importante destacar otras características estructurales que afectan a la producción de hollín, tales como la longitud de la cadena de carbonos, la posición y longitud de las cadenas laterales [27].

2.2.3 Morfología del hollín

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

Su estructura se caracteriza principalmente por la unión de las partículas de hollín primarias formadas en el proceso de nucleación, dando lugar a aglomerados de partículas con estructura esférica desordenada [28]. Se debe destacar, que la estructura varía dependiendo de la naturaleza de los compuestos de partida, el caudal de combustible y el tiempo de residencia. Tal es así, que trabajando con caudales elevados (bajos tiempos de residencia) de acetileno y benceno, se obtiene un hollín con estructura desordenada, mientras que, si se trabaja con caudales bajos (elevados tiempos de residencia) se obtiene un hollín con estructura gráfica [29].

3 Metodología experimental

En este capítulo se incluye una breve descripción de las instalaciones experimentales que han sido utilizadas para llevar a cabo los experimentos de pirólisis del etileno con sulfuro de hidrógeno, así como las empleadas en la interacción de los hollines obtenidos con oxígeno. Dicho trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

También se detalla la metodología llevada a cabo en el trabajo, las condiciones experimentales en las que se han realizado los experimentos y el procedimiento experimental seguido.

3.1 Descripción de las instalaciones experimentales.

Para la realización de la parte experimental se han utilizado dos instalaciones: la primera es el sistema experimental para el estudio de la formación de hollín, PAH y gases a partir de la pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno, y la segunda es una instalación para el estudio de la interacción del hollín obtenido con oxígeno. Dichas instalaciones se encuentran explicadas con más detalle en el Anexo A.

3.1.1 Instalación para el estudio de la formación de hollín, PAH y gases a partir de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno

Los experimentos de investigación llevados a cabo, se han desarrollado en una instalación experimental como la esquematizada en la Figura 3.1. Esta es la más importante del estudio, ya que los experimentos realizados aquí suponen la mayor parte experimental de este trabajo.

La instalación se puede dividir en cuatros sistemas principales:

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

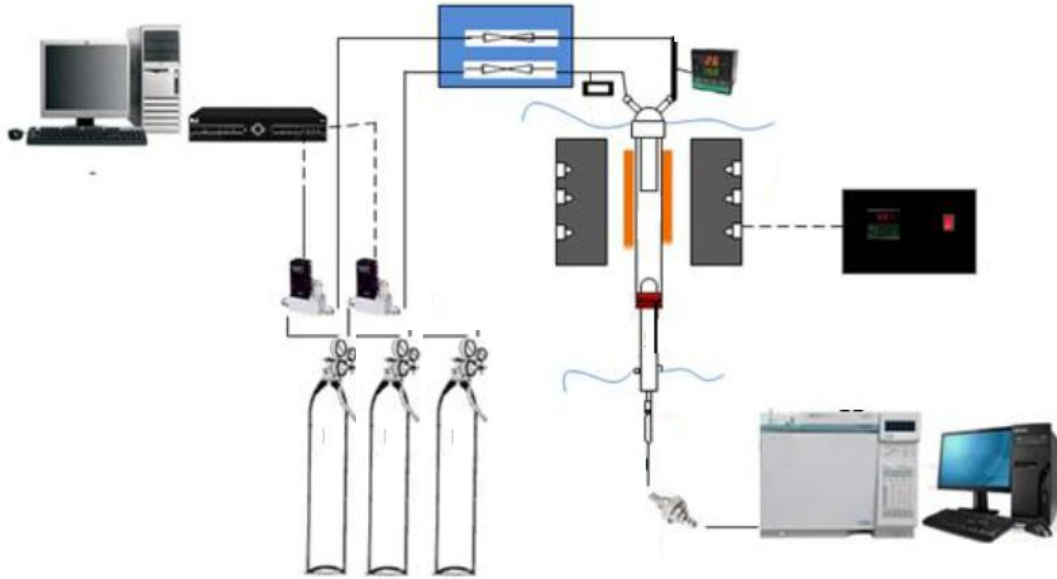


Figura 3.1. Esquema del sistema experimental para la formación y recogida de PAH, hollín y gases

Sistema de alimentación de gases: Este sistema consta de los accesorios y aparatos necesarios para el control y la medición de todos los caudales con los que se va a trabajar. El nitrógeno, el etileno y el sulfuro de hidrógeno se encuentran almacenados en botellas de gas a presión, las cuales se conectan por medio de tuberías a los controladores. Estos controladores se encargan de ajustar los caudales que circulan por cada línea, para la medida de este caudal se hace uso de un medidor de flujo digital.

Sistema de reacción: En el sistema de reacción tienen lugar todas las reacciones del proceso. Está formado por un reactor tubular de cuarzo (Figura 3.2), un horno eléctrico con su correspondiente sistema de control de temperatura y una sonda móvil con refrigeración por aire. Estos elementos consiguen condiciones isoterma en la zona de reacción y un tiempo de residencia deseado.

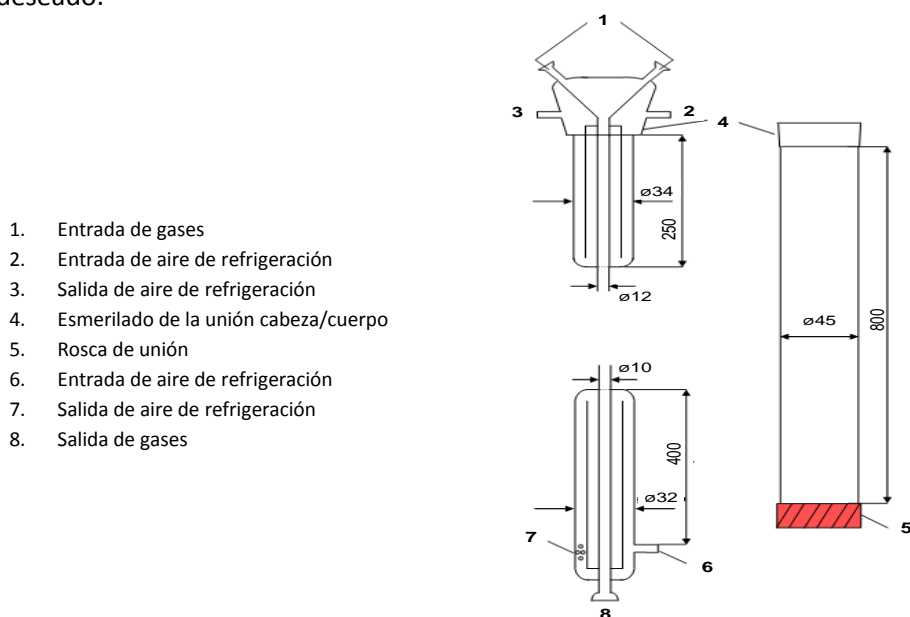


Figura 3.2. Esquema del reactor tubular de cuarzo

Sistema de recogida de hollín y PAH: Este sistema incluye un sistema para la recogida del hollín formado durante la reacción, que consiste en un filtro de microfibra de vidrio ubicado en el interior de un portafiltros de cuarzo a la salida del reactor. A continuación del sistema de recogida de hollín, se realiza la recogida de los PAH en la fase gas, mediante un tubo fino de vidrio lleno con una resina polimérica, Amberlita XAD-2, especializada para capturar este tipo de compuestos. Al finalizar este sistema se coloca otro filtro de partículas, el cual previene que alguna partícula pueda ingresar al sistema de análisis de gases.

Sistema de análisis de gases: Es el sistema final de la instalación, cuyo objetivo es determinar cuantitativamente la concentración de gases ligeros a la salida del reactor. Para ello, se hace uso de un cromatógrafo y un microcromatógrafo de gases.

3.1.2 Instalación para el estudio de la interacción de hollín con O₂

El estudio de la reactividad o interacción de los hollines obtenidos en los experimentos de pirólisis con oxígeno se ha llevado a cabo en la instalación mostrada en la Figura 3.3.

Esta instalación puede dividirse en tres sistemas principales:

- Sistema de alimentación de gases
- Sistema de reacción
- Sistema de detección de gases

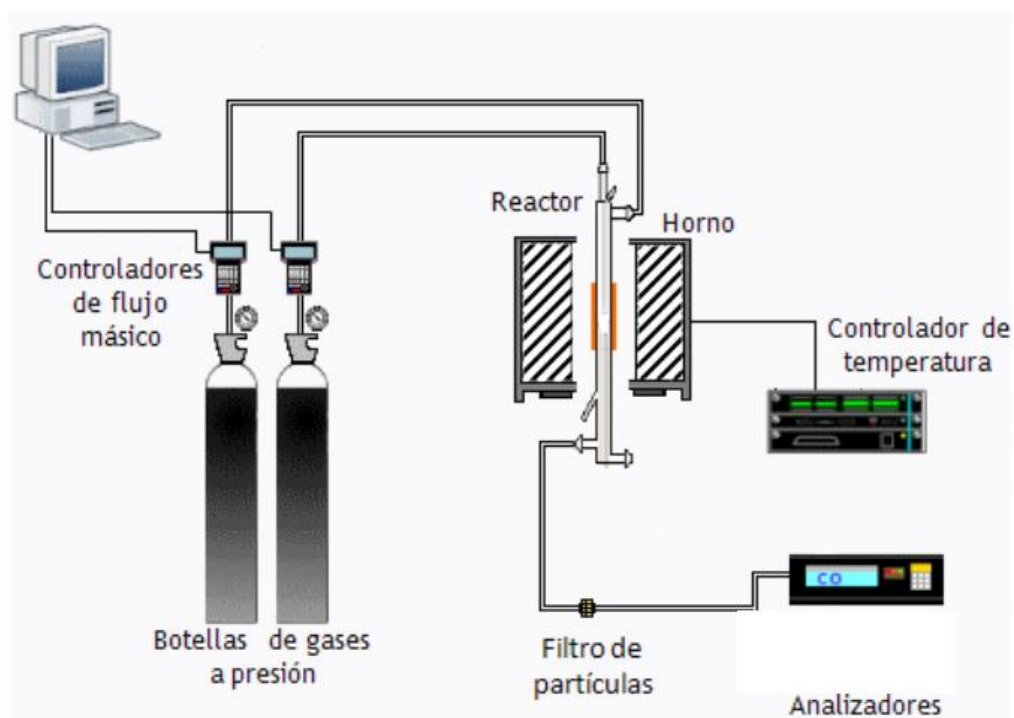


Figura 3.3. Esquema del sistema experimental utilizado para el estudio de la interacción de hollín

Sistema de alimentación de gases: Este sistema, es análogo al de la instalación para el estudio de la formación del hollín, los PAH y los gases en el proceso de pirólisis. Consta de controladores, botellas de gases a presión y los accesorios y aparatos necesarios para el control y la medición de todos los caudales.

Sistema de reacción: El sistema de reacción está compuesto por un reactor tubular de cuarzo (Figura 3.4) y un horno eléctrico con su correspondiente sistema de control de temperatura. Con estos elementos, se consiguen condiciones isotermas en la zona de reacción.

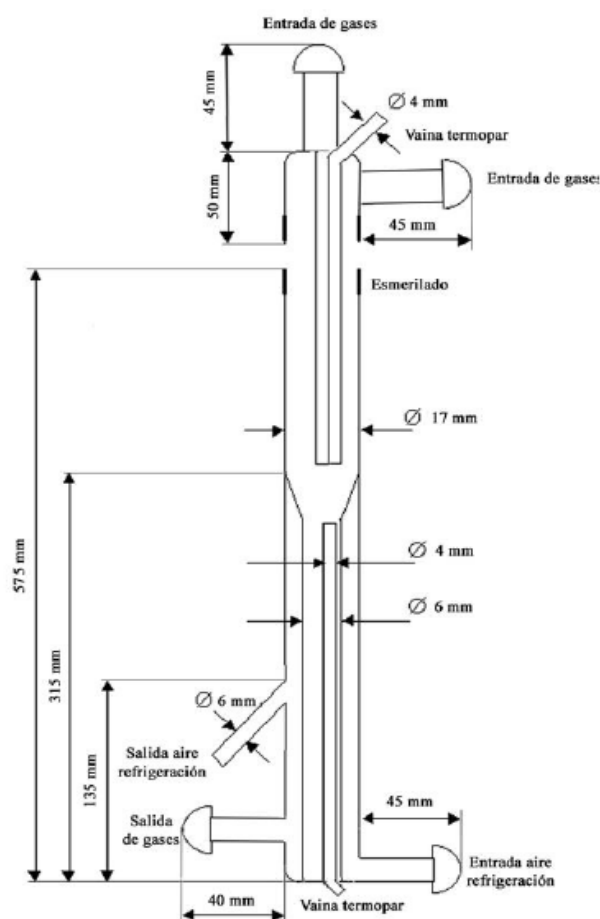


Figura 3.3. Esquema y dimensiones del reactor tubular de cuarzo utilizado en la interacción de hollín/O₂

Sistema de detección de gases: En el estudio de la interacción de los hollines formados en los experimentos de pirólisis, el análisis de los gases de salida del reactor se realiza mediante un analizador IR en continuo de CO/CO₂.

3.2 Método para la recuperación y cuantificación de PAH

Los 16 PAH fundamentales que se van a identificar y cuantificar son los que se recogen en la Tabla 2.1, los cuales han sido clasificados como contaminantes prioritarios debido a su alto potencial cancerígeno.

Los PAH generados pueden estar distribuidos en varias superficies, ya sean adsorbidos en el hollín, en las paredes del reactor, así como en la corriente de salida del gas. Dependiendo de sus masas moleculares y presiones de vapor, los métodos para el análisis y recuperación utilizados se desarrollan en relación a estas. Los compuestos más volátiles se liberan en fase gas, mientras que los compuestos que presentan tres o más anillos aromáticos en su estructura se atribuyen a la emisión de partículas [30].

Para la recuperación de los PAH generados en el sistema se toman cuatro muestras. Una de ellas corresponde a los PAH absorbidos en el hollín, mediante el filtro de recogida del hollín, dos muestras provienen de la resina XAD-2, donde una es denominada resina de adsorción y la otra resina testigo, y finalmente la última muestra pertenece a los PAH que puedan haber quedado en el cuerpo y la sonda del reactor. Esta última es obtenida mediante el lavado del reactor con diclorometano.

Los equipos empleados en esta etapa de recuperación y cuantificación son: un extractor Soxhlet, un rotaevaporador y un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS). La información aportada en este capítulo se detalla en más profundidad en el anexo B.

En la Figura 3.5 queda representado el esquema llevado a cabo para la recuperación y cuantificación de los PAH en las distintas partes del sistema.

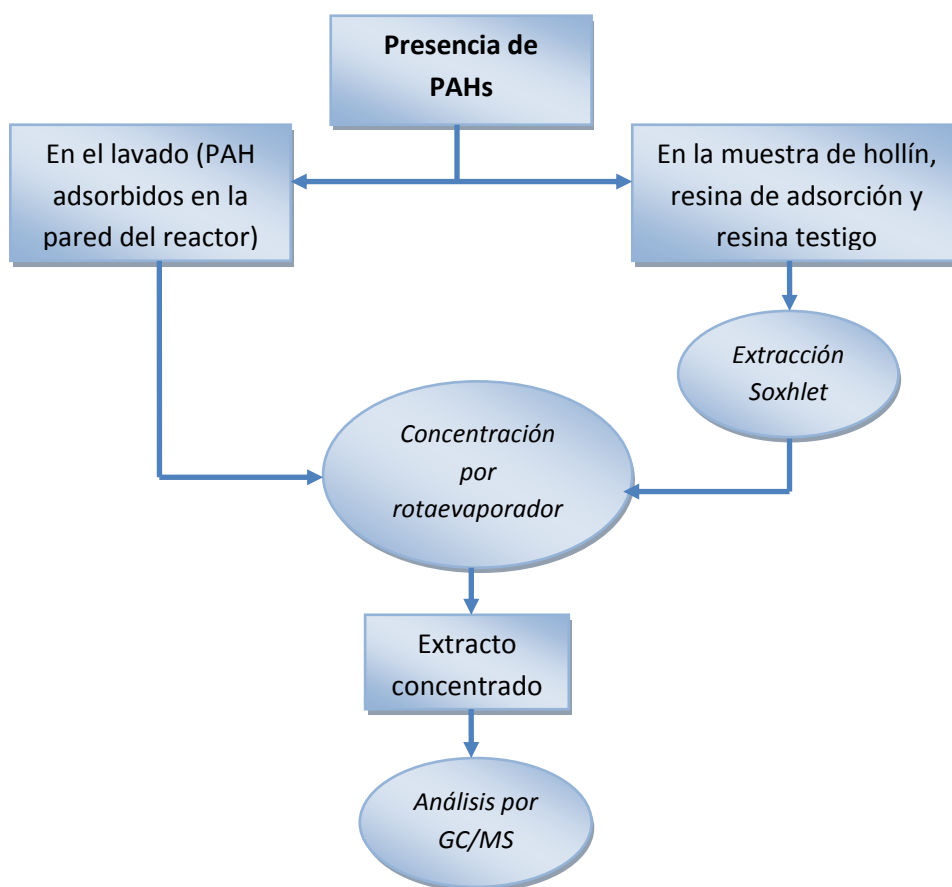


Figura 3.5. Esquema del método para la recuperación y cuantificación de PAH

3.3 Condiciones de operación

En este apartado se detalla brevemente la metodología llevada a cabo en los distintos experimentos en cada una de las instalaciones, así como los trabajos de laboratorio realizados y las condiciones de cada uno de los experimentos. El procedimiento experimental llevado a cabo en cada caso se recoge en el Anexo C del presente trabajo.

3.3.1 Experimentos de pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno

El objetivo de estos experimentos es evaluar la influencia de ciertas variables de operación en la formación de hollín, los 16 PAH prioritarios y los gases de salida. Destacar que todos los experimentos se han realizado en condiciones de pirólisis, es decir, en ausencia de oxígeno ($\lambda = 0$).

Todos los experimentos se han realizado con una concentración aproximada de 30000 ppm de etileno (C_2H_4), con un flujo total de 1000 mlN/min durante un tiempo de reacción de 3 horas, tiempo suficiente para conseguir una cantidad significativa de hollín. Las variables sometidas a estudio son:

- **Concentración de sulfuro de hidrógeno (H_2S):** Con la temperatura fijada en 1200°C, se estudia cómo afecta en la formación de hollín, PAH y en la composición de los gases de salida, la adición de sulfuro de azufre en cuatro concentraciones distintas.
- **Temperatura:** Con la concentración de sulfuro de hidrógeno fijada en 10000 ppm, se varía la temperatura desde 800°C hasta 1200°C. Este hecho permite evaluar la influencia de la disminución de temperatura a las variables deseadas.
- **Tiempo de residencia:** Parámetro de operación importante que determina el tiempo que permanecen los gases de reacción dentro del reactor. El tiempo de residencia en el reactor viene definido por la siguiente expresión.

$$t_r = \frac{V_{reacción}}{Q_t (P_{sr}, T_{sr})} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

En este caso se ha trabajado con un único volumen de reacción ya que se ha determinado una zona de reacción constante de 16 cm. Por ello, el tiempo de residencia se calcula como:

$$t_r = \frac{69470,04}{Q_N \cdot T_{reacción}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:

t_r : Tiempo de residencia de los gases dentro del reactor (min)

$V_{reacción}$: Volumen de la zona de reacción (mL)

$Q_t (P_{sr}, T_{sr})$: Caudal total de los gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (mL/min).

Q_N : caudal usado para cada experimento (mLN/min)

T_{sr} : temperatura del sistema de reacción (K)

En la Tabla 3.1 se presentan los experimentos de pirólisis de etileno, acompañados de las condiciones de operación a las que se han llevado a cabo:

Tabla 3.1. Experimentos de pirólisis de etileno (Patm y 1000 mlN/min)

Experimento	[C ₂ H ₄] (ppm)	[H ₂ S] (ppm)	T _{reacción} (°C)	T _{residencia} (s)
1	30000	1000	1200	2,83
2		3000	1200	2,83
3		5000	1200	2,83
4		10000	1200	2,83
5		10000	1100	3,04
6		10000	1000	3,27
7		10000	900	3,55
8		10000	800	3,88

3.3.2 Experimentos de interacción de hollín con O₂

Varias muestras de hollín procedentes de la pirólisis etileno y sulfuro de hidrógeno obtenidas en las condiciones experimentales de los experimentos 2, 4 y 6 (Tabla 3.1) han sido sometidas a estudio para analizar la interacción que existe con oxígeno.

Todos los experimentos se han realizado con una concentración aproximada de 500 ppm de oxígeno. Todos ellos se recogen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Experimentos de reactividad del hollín con oxígeno

<i>Condiciones de formación del hollín</i>					
Experimento	[C ₂ H ₂] (ppm)	[H ₂ S] (ppm)	T _{reacción} (°C)	[O ₂] (ppm)	T _{reacción} (°C)
9	30000	3000	1200	500	1000
10		10000	1200	500	1000
11		10000	1000	500	1000

4 Análisis de resultados

En este apartado se presentan y analizan los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno. En el análisis realizado se presta especial atención a la formación de hollín, PAH y gases generados, teniendo en cuenta la influencia que pueden ejercer algunos parámetros tales como la temperatura o la concentración de sulfuro de hidrógeno.

Finalmente, se incluyen los resultados obtenidos en el estudio de la interacción con O₂ de los hollines procedentes de los experimentos de pirólisis nombrados en el apartado 3.3.2. Las mismas muestras de hollín seleccionadas para los experimentos de reactividad también se someten a una técnica de caracterización en la que se determina la composición elemental que presentan dichas muestras.

4.1 Estudio de la formación de hollín, PAH y gases en la pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno

Como se ha explicado anteriormente, el principal objetivo de este trabajo es estudiar el efecto producido por la adición de sulfuro de hidrógeno en la pirólisis de etileno. En los resultados, se analizan la influencia de distintas condiciones de operación sobre la formación de hollín, los PAHs y los gases formados. Por consiguiente, se ha estudiado:

- **Influencia de la temperatura.** Esta es una de las variables principales a estudiar en el presente trabajo. Para ello, partiendo siempre de una concentración inicial de 30000 ppm de etileno y 10000 ppm de sulfuro de hidrógeno, se llevan a cabo cinco experimentos en el intervalo de temperaturas de 800°C hasta 1200°C (experimentos 4-8 en Tabla 3.1), que permiten conocer la tendencia en la formación del hollín, los PAHs y los gases formados respecto a la temperatura de operación.
- **Influencia de la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno.** Debido a que todos los experimentos, para evaluar la influencia de la temperatura se han llevado a cabo con unas concentraciones iniciales constantes, en este caso se realizan tres experimentos adicionales a 1200°C para conocer la influencia de la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno. Estos experimentos se realizaron con 1000 ppm, 3000 ppm y 5000 ppm de este compuesto respectivamente (experimentos 1-4 en Tabla 3.1).

4.1.1 Formación de hollín

En este apartado se estudia la formación de hollín teniendo en cuenta las distintas condiciones de operación, ya sea la influencia de la temperatura o la variación de la concentración inicial de sulfuro de carbono.

Además se hace una comparación de los resultados obtenidos, con estudios hechos previamente por el grupo de investigación, con la pirólisis sola de etileno y en mezcla con otro compuesto azufrado, dióxido de azufre (SO₂).

4.1.1.1 Dependencia de la temperatura

La temperatura es uno de los parámetros de operación más influyentes en la formación de hollín. Por ello, para conocer la tendencia de dicha formación en función de la temperatura, se han realizado 5 experimentos en un intervalo que va desde 800°C a 1200°C.

En la Figura 4.1 se muestra una gráfica con los resultados obtenidos en los diversos experimentos realizados, de este modo se puede evaluar con más detalle la evolución de la formación de hollín con la temperatura.

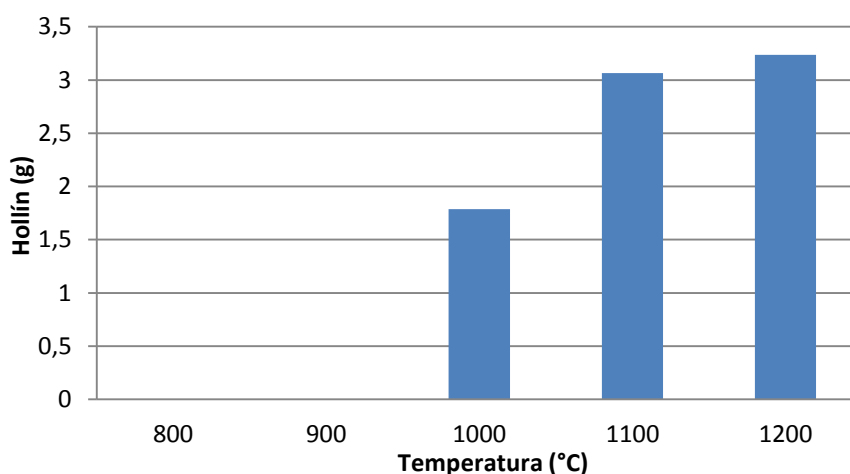


Figura 4.1. Cantidad de hollín formado respecto a la temperatura (Experimentos 4-8, Tabla 3.1)

El hollín formado aumenta con la temperatura [4, 9, 12, 31]. A pesar de ello, puede no seguir siempre esta tendencia, ya que varios estudios confirman una evolución de la formación de hollín con la temperatura siguiendo un perfil con forma de campana, con un máximo entre 1400°C y 1800°C [12, 27, 32], a partir del cual la formación de hollín disminuye con la temperatura. Es importante destacar que dicho perfil puede variar según sea el hidrocarburo de partida.

La temperatura a partir de la cual empieza a formarse hollín, que en este caso sería en torno a 1000°C, es uno de los aspectos clave a analizar. Dicho valor se corresponde con el obtenido en otros trabajos de pirólisis de hidrocarburos, tales como el acetileno, llevados a cabo en condiciones similares a las del presente trabajo [3, 33].

Requiere mención especial el experimento 6 realizado a 1000°C, en el que debido a un aumento de presión, seguramente provocada porque los productos generados de la reacción taponaban la salida de gases de la instalación, se impidió mantener el experimento las 3 horas

programadas. Dicho experimento fue repetido dando lugar al mismo problema, por ello el cálculo del hollín, los PAH y los gases formados tuvieron que realizarse con un tiempo de reacción menor al del resto de experimentos. No obstante, y dado que se supone que el experimento transcurre en estado estacionario durante las 3 horas consideradas, los datos obtenidos en un tiempo menor deberían ser igualmente válidos, y comparables tras la correspondiente extrapolación. De hecho, a pesar de este inconveniente, los valores obtenidos extrapolados fueron muy similares, y se ajustaron bien a la tendencia de los demás experimentos.

Este hecho puede basarse en una explicación fundamentada, ya que al disminuir la temperatura de trabajo, la producción de hollín también lo hace, sin embargo, esta disminución de temperatura hace que se formen compuestos intermedios como PAH. La evolución de estos compuestos con la temperatura tiene un comportamiento similar al hollín, pero producido en un rango de temperaturas más bajo [34]. Debido a ello, la presencia de PAH pudo originar que se taponaran los poros del filtro del hollín incrementándose de este modo la presión.

Por último, hay que mencionar que en los experimentos realizados a 800°C y a 900°C, la cantidad de hollín ha sido nula, ya que en estos casos se formó una sustancia amarillenta, que recubrió todas las paredes de la sonda y taponó ligeramente la instalación, interfiriendo en la cuantificación del hollín. En dicho condensado se encuentran principalmente los PAH ligeros, los cuales, al no tener la suficiente temperatura de operación para seguir el proceso de formación de hollín, condensan.

Una vez conocida la tendencia creciente que tiene la formación de hollín en la pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno respecto al aumento de temperatura, se analiza la Figura 4.2, donde se incluye la comparación con otros trabajos realizados en el grupo de investigación donde se forma hollín a partir de la pirolisis de etileno como único gas y etileno en mezcla con dióxido de azufre [10]. En dicha figura, la tendencia comentada se mantiene, pero hay que destacar que la cantidad de hollín formado a partir de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno es menor que en experimentos realizados solo con etileno, sin embargo, al adicionar dióxido de azufre (SO₂) al etileno [10], la cantidad formada de hollín en pirólisis es menor que en los dos casos anteriores.

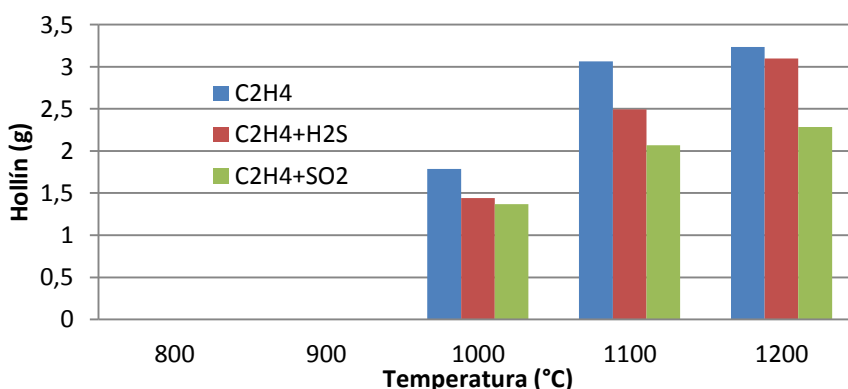


Figura 4.2. Cantidad de hollín formado en función de la temperatura durante la pirólisis de 30000 ppm de etileno y 10000 ppm de H₂S/SO₂.

4.1.1.2 Dependencia de la concentración de sulfuro de hidrógeno

En este apartado se estudia la influencia que tiene, durante experimentos de pirólisis de 30000 ppm de etileno, la adición de diferentes concentraciones de sulfuro de hidrógeno a etileno, evaluando así la formación de hollín. Se han realizado experimentos de pirólisis a 1200°C con concentraciones iniciales de sulfuro de hidrógeno de 1000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm, y 10000 ppm.

Los resultados obtenidos de la cantidad de hollín formado a partir de la pirólisis de etileno con sulfuro de etileno con diferentes concentraciones, se muestran en la Figura 4.3.

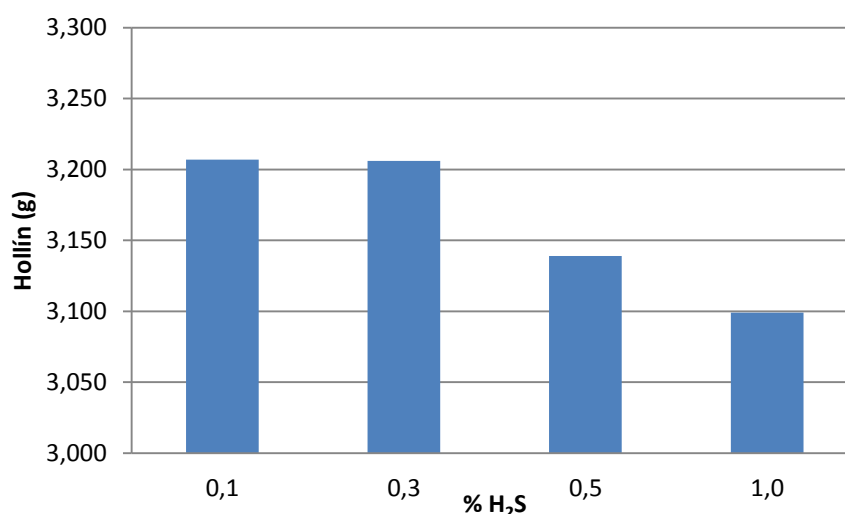


Figura 4.3. Cantidad de hollín formado en función de la concentración inicial H₂S, 0,1%, 0,3%, 0,5% y 1%, durante la pirólisis de 30000 ppm de etileno a 1200°C

En la figura anterior se observa la influencia de la concentración de H₂S sobre la formación de hollín, su influencia no es tan notoria como la de la temperatura. Al aumentar la concentración de H₂S en la pirólisis de etileno, la cantidad de hollín formado disminuye ligeramente, ya que se introduce mayor cantidad de azufre al reactor y por tanto, todo el carbono que ingresa no forma hollín, sino que se asocia con el azufre para formar CS₂ en forma de gas de salida, este fenómeno se comenta más adelante.

Una vez conocida la tendencia decreciente que tiene la formación de hollín con el aumento de la concentración de H₂S en la pirólisis de C₂H₄, es interesante analizar la Figura 4.4, donde se compara la formación de hollín con el de otras experiencias [10]. En dicha figura, se observa la formación de hollín y CS₂ a partir de la pirólisis de etileno sin mezcla, etileno con H₂S y etileno con SO₂. En este gráfico se puede observar como la cantidad de hollín formado con sulfuro de hidrógeno es menor que en experimentos donde no hay adiciones de ningún compuesto de azufre, sin embargo, cuando se adiciona dióxido de azufre (SO₂), la cantidad formada de hollín es aún menor en comparación con experimentos con sulfuro de hidrógeno.

Por último, y aunque corresponde a la sección posterior donde se analizan los gases, cabe destacar la tendencia de formación del sulfuro de carbono (CS_2) gas en relación al hollín formado. Según la figura 4.4, al disminuir el hollín formado, la cantidad de este gas aumenta completando de este modo el balance de azufre de la reacción. Para ambos compuestos azufrados la tendencia es similar, sin embargo para una concentración de 10000 ppm, el CS_2 formado es mayor en el caso del SO_2 .

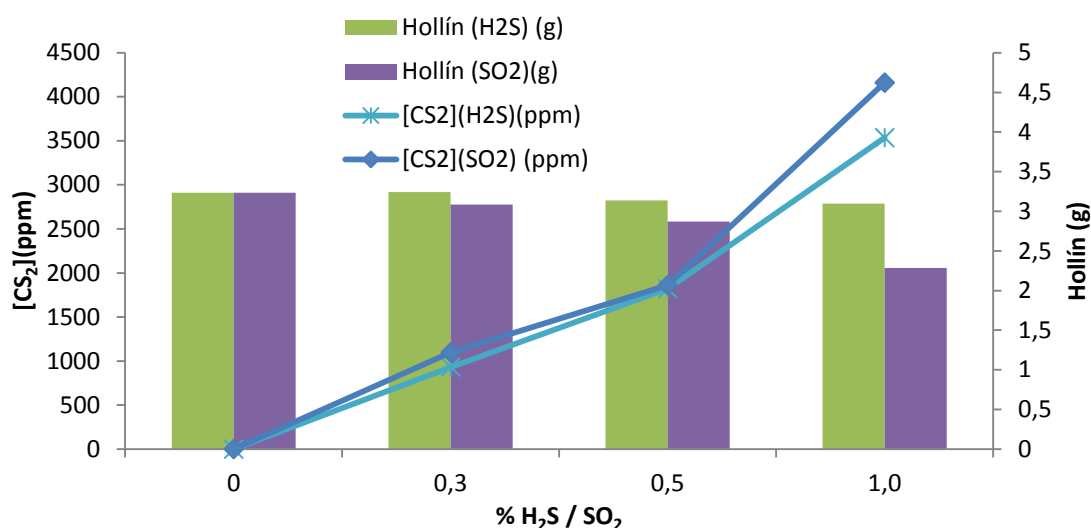


Figura 4.4. Cantidad de hollín y CS_2 formado en función de la concentración inicial de H_2S y SO_2 durante la pirólisis de 30000 ppm de etileno a 1200°C .

4.1.2 Formación de gases ligeros

Durante la pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno, además de hollín y PAH, se forman gases ligeros, como ya se ha mencionado en el apartado anterior, cuyo estudio tiene especial interés. Por ello, se estudia la formación dichos gases atendiendo a las distintas condiciones de operación.

4.1.2.1 Dependencia de la temperatura

En este apartado se analiza la evolución de los gases con la temperatura, siendo seleccionados para el estudio los siguientes: etileno, acetileno, hidrógeno, metano, benceno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono. Además de estos gases, se generan otros tales como el isobutano y el etano que se forman en concentraciones bajas.

Como se ha comentado anteriormente, en la serie de experimentos en los que se varía la temperatura, la concentración inicial de etileno es de aproximadamente 30000 ppm y la de sulfuro de hidrógeno de 10000 ppm para todos los casos.

En la Figura 4.5 se observa que con un aumento de la temperatura, la concentración de etileno (C_2H_4) disminuye, lo cual es un hecho razonable debido a que en el rango de

temperatura analizado, este compuesto, se consume para formar acetileno, hollín, PAH y otros intermedios de reacción.

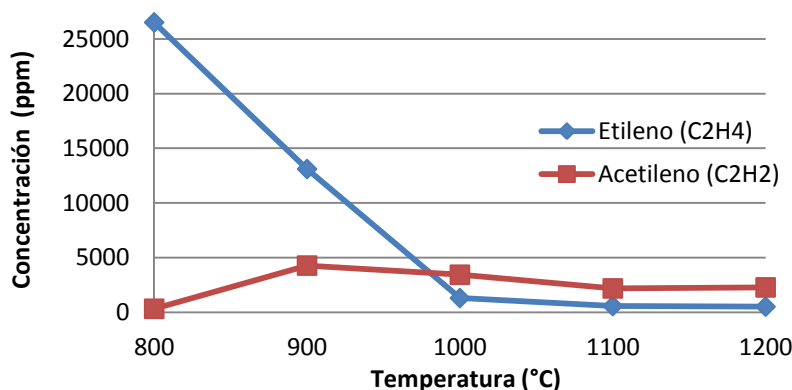


Figura 4.5. Perfiles de concentración de etileno y acetileno en función de la temperatura (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

Se puede observar también que la concentración de acetileno (C_2H_2) alcanza un máximo de concentración entre los 900-1000 °C. Este rango de temperatura coincide con el intervalo de temperatura donde hay una disminución brusca de la concentración de etileno, confirmando la hipótesis de que éste se consume para dar acetileno [35]. Además, atendiendo a la Figura 4.1 donde se observa que el hollín comienza a formarse en mayor cantidad a 1000°C, todo apunta a que el consumo de acetileno en esta temperatura participa directamente en la formación de hollín a partir del mecanismo HACA.

Como ya se ha explicado en el apartado 2.2.1, la ruta HACA es uno de los mecanismos más importantes para la formación de hollín [18, 20, 21]. Brevemente, según este modelo, a partir de los hidrocarburos de cadena corta como es el acetileno, los PAH se forman debido a la reacción e interacción con los radicales OH y H. Estos, una vez se forman, sufren unos procesos físicos y químicos de coagulación creándose de este modo los núcleos que constituyen las partículas de hollín.

En el caso del hidrógeno (H_2), su tendencia también está relacionada con la formación de hollín y PAH a través de la ruta HACA. En la Figura 4.6 se muestra la evolución de su concentración en función de la temperatura, observándose que, con un aumento de esta, la concentración de hidrógeno también aumenta, siendo éste el compuesto formado en mayor cantidad. Dicha tendencia de formación es acorde con el mecanismo HACA, ya que cuanto mayor es la temperatura, mayor es la formación de hollín y por consiguiente mayor es la cantidad de hidrógeno liberado.

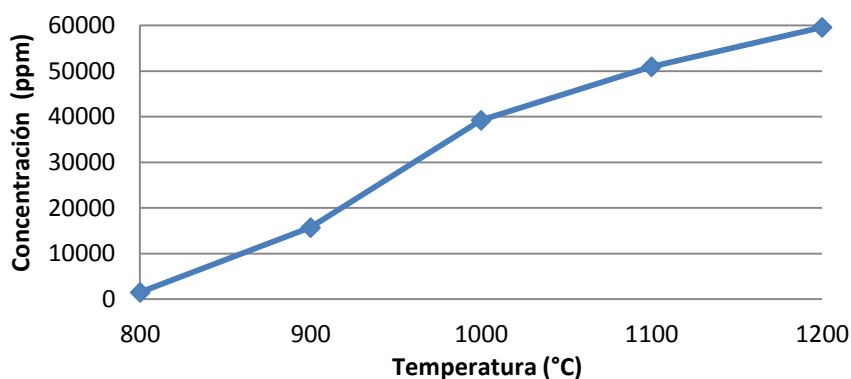


Figura 4.6. Perfil de concentración de hidrógeno en función de la temperatura (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

Otro de los compuestos importantes en la formación de los productos es el benceno (C_6H_6). Tal y como describen algunos estudios [36, 37] esta especie constituye el primer anillo aromático formado, de ahí que sea de gran interés para el análisis de los resultados. En este contexto, como se observa en la Figura 4.7, existe un máximo de concentración de benceno a 1000°C. A temperaturas superiores, como este compuesto se consume para producir PAH de mayor tamaño y, a su vez hollín, su concentración disminuye.

El metano (CH_4) es un hidrocarburo poco reactivo, por lo que en las condiciones experimentales de este trabajo aparece a la salida del reactor. A la vista de los datos de la Figura 4.7, se observa un máximo a 1000°C. Por encima de esa temperatura, la concentración disminuye debido a que, a altas temperaturas, las especies involucradas en su formación se consumen para formar PAH y, consecuentemente, hollín.

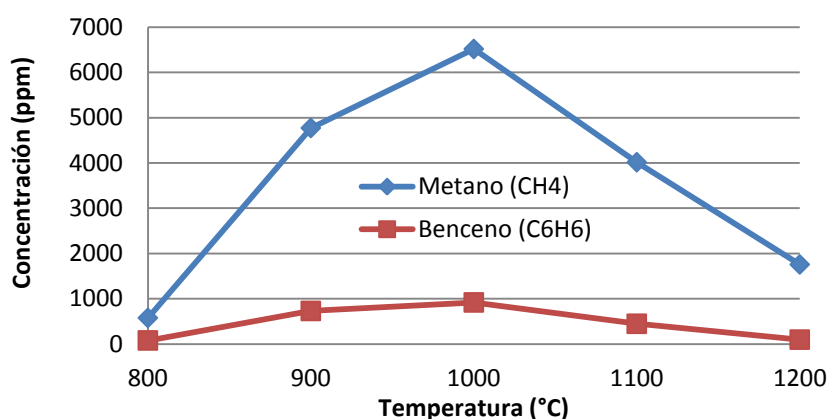


Figura 4.7. Perfiles de concentración de metano y benceno en función de la temperatura (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

Por último en este apartado, en la Figura 4.8, se representa la evolución de la concentración de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y sulfuro de carbono (CS_2) con respecto a la temperatura. Hay que señalar que éstos han sido los únicos compuestos azufrados detectados y cuantificados. Como se aprecia en la gráfica, las tendencias de ambas concentraciones son

opuestas, es decir, a medida que aumenta la temperatura, el sulfuro de hidrógeno va reaccionando formándose sulfuro de carbono que aparece en concentraciones mayores. Por el contrario, cuando se trabaja a temperaturas bajas, el sulfuro de hidrógeno no reacciona totalmente, por lo que no existe formación de productos con azufre.

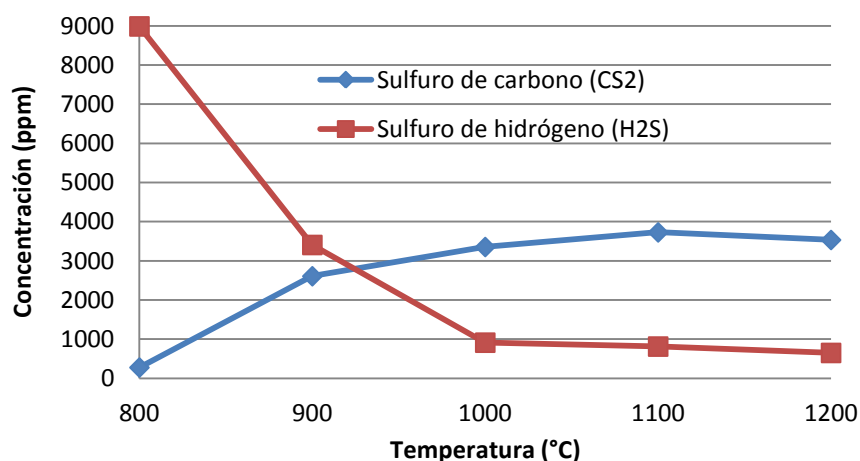


Figura 4.8. Perfiles de concentración de sulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno en función de la temperatura (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

4.1.2.2 Dependencia de la concentración

En este apartado se analizará la influencia de la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno sobre la evolución y formación de ciertos productos, que serán los mismos que los estudiados en el apartado 4.1.2.1.

A continuación se presentan en las figuras 4.9 a 4.12 los resultados experimentales de concentración de los distintos gases ligeros estudiados.

A la vista de los resultados obtenidos en la Figura 4.9 se observa que, a medida que la concentración de sulfuro de hidrógeno adicionado aumenta, la concentración de etileno también se ve incrementada ligeramente. Esto se debe a que conforme se aumenta la concentración de H₂S inicial, el etileno introducido reacciona en menor medida, en relación a ello, un intermedio de la reacción como es el acetileno también ve reducida su concentración.

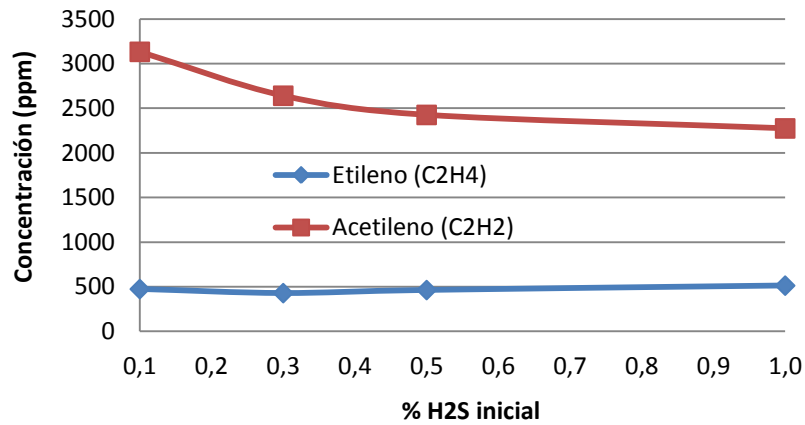


Figura 4.9. Perfiles de concentración de etileno y acetileno en función de la concentración inicial de H₂S (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

Como se observa en la Figura 4.10 el metano experimenta un ligero aumento de concentración, mientras que el benceno mantiene unos valores prácticamente constantes.

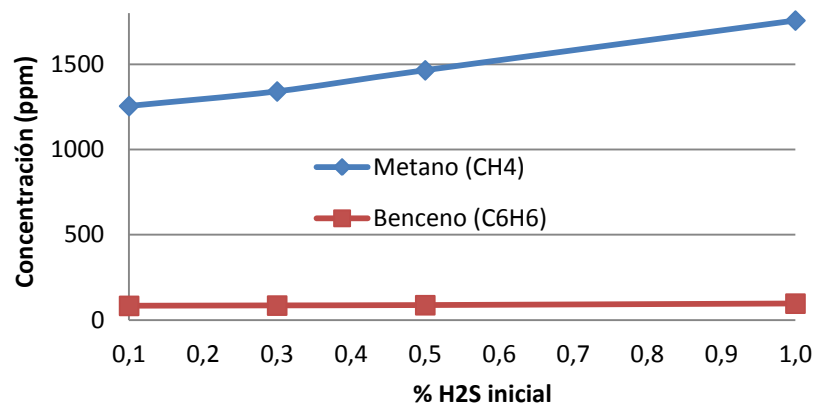


Figura 4.10. Perfiles de concentración de metano y benceno en función de la concentración inicial de H₂S (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

En relación a los compuestos azufrados (Figura 4.11), a medida que aumenta la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno adicionada, los gases de salida que contienen azufre, tales como el CS₂ y el H₂S que no reacciona, salen con una concentración cada vez mayor.

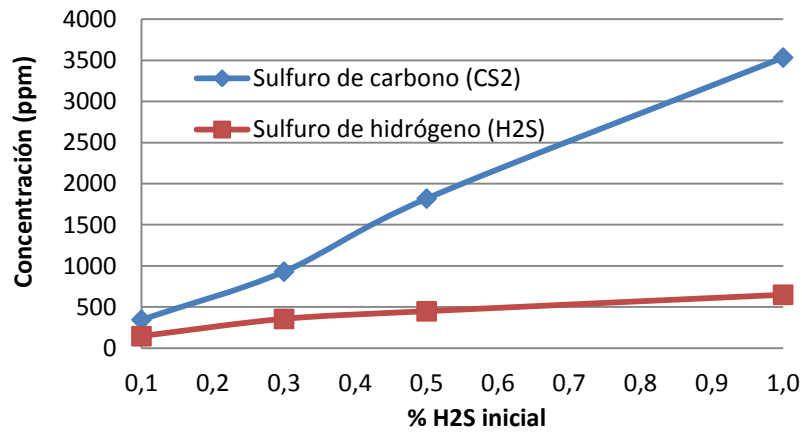


Figura 4.11. Perfiles de concentración de sulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno en función de la concentración inicial de H₂S (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

En relación al hidrógeno, como puede verse en la Figura 4.12, al aumentar la concentración de sulfuro de hidrógeno, la concentración de H₂ aumenta, muy probablemente porque se incrementa la cantidad de H₂S inicial adicionado

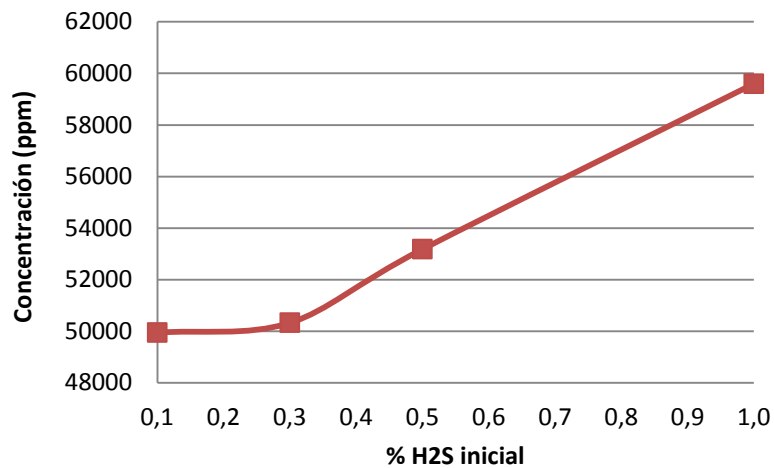


Figura 4.12. Perfil de concentración de hidrógeno en función de la concentración inicial de H₂S (experimentos 4-8, Tabla 3.1)

4.1.3 Formación de PAH

En esta sección se analizan una serie de resultados experimentales llevados a cabo para determinar la influencia que tienen las variables de operación en la formación de PAH. En la Figura 4.13 se representa la concentración (en ppm) de los 16 PAH prioritarios individuales obtenidos en los experimentos donde se varía la temperatura de operación (experimentos 4-8), mientras que, en la Figura 4.14, se pueden observar los PAH con mayor presencia cuando se varía la cantidad de sulfuro de hidrógeno inicial adicionado (experimentos 1-4).

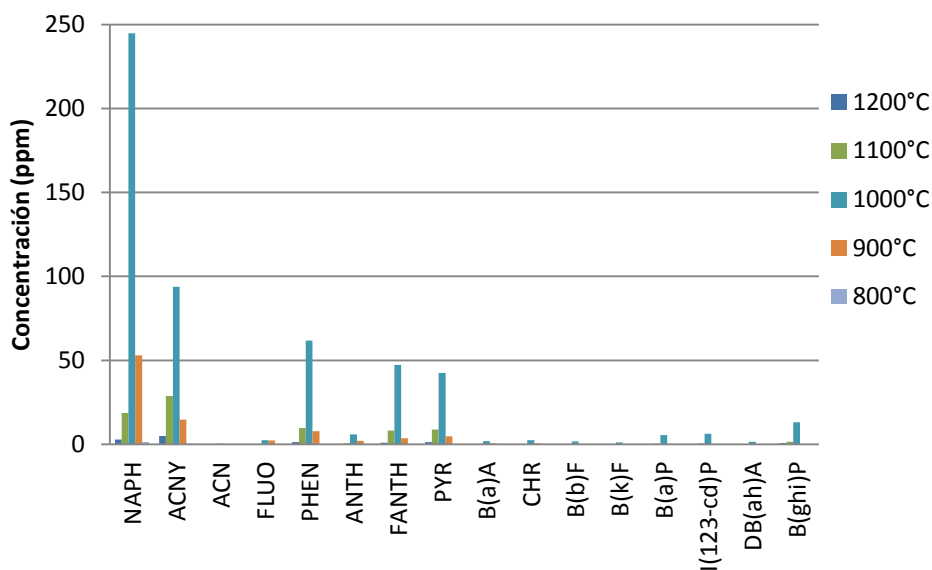


Figura 4.13. PAH formados en función de la temperatura de pirólisis de etileno (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

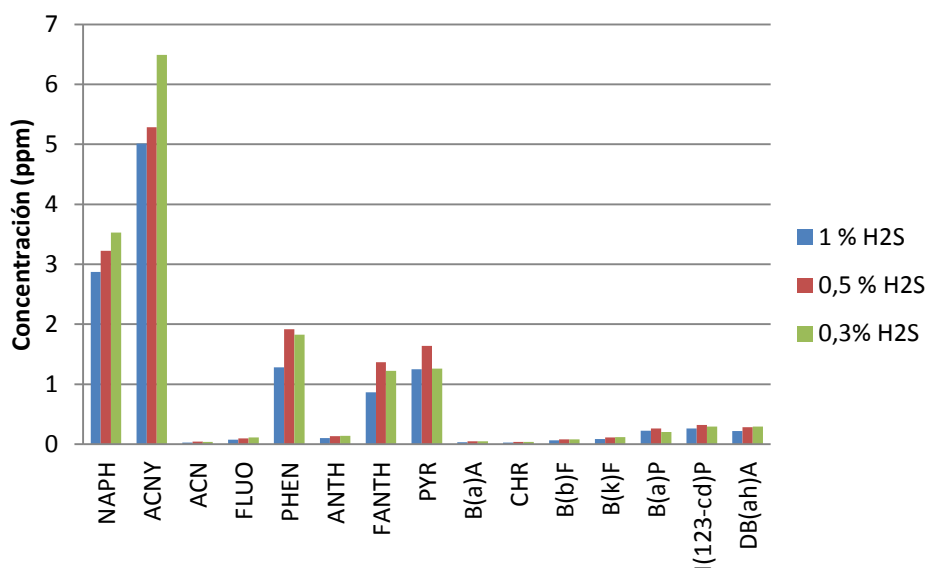


Figura 4.14. PAH formados en función de la concentración inicial de H₂S en la pirólisis de etileno (experimentos 1-4, Tabla 3.1).

En ambas figuras, los PAH encontrados en mayor concentración son, en orden decreciente: naftaleno, acenaftileno, pireno, fenantreno y fluoranteno. Estos, corresponden a los compuestos que están formados por dos a cuatro anillos aromáticos, es decir, corresponden a los PAH más ligeros dentro de los 16 prioritarios. Por otro lado, los PAH de mayor peso molecular se encuentran en pequeñas cantidades.

La Figura 4.15 muestra la concentración total de PAH en función de la temperatura durante la pirólisis de etileno. Cuando se mantienen constantes las concentraciones de los gases alimentados, y se varía la temperatura de trabajo, la tendencia de formación de todos

los PAH se asemeja a la forma de una campana, presentando un máximo de concentraciones en torno a 1000 °C. Esta tendencia coincide con los resultados obtenidos en otros estudios [34, 38, 39].

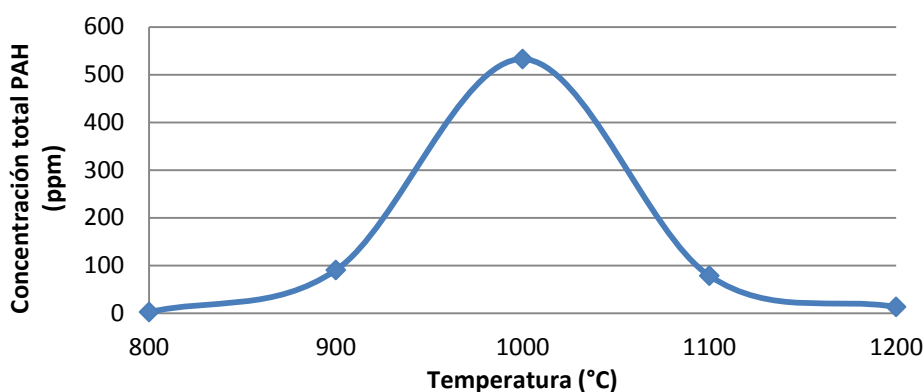


Figura 4.15. Concentración total de todos los PAH formados en función de la temperatura en la pirólisis de etileno (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

A la vista de estos resultados y en relación a los gases formados, es interesante destacar que el benceno también presenta un máximo de concentración en la misma temperatura que los PAH. Además, la concentración de hidrógeno comienza a aumentar cuando hay un incremento de PAH, y posteriormente este hidrógeno sigue aumentando pero no para formar PAH, debido a que estos mismos PAH están formando el hollín.

La Figura 4.16 muestra los resultados de concentración total de PAH en presencia de sulfuro de hidrógeno. Para una temperatura fija, la presencia de sulfuro de hidrógeno que se adiciona hace que se disminuya ligeramente la producción de PAH totales formados.

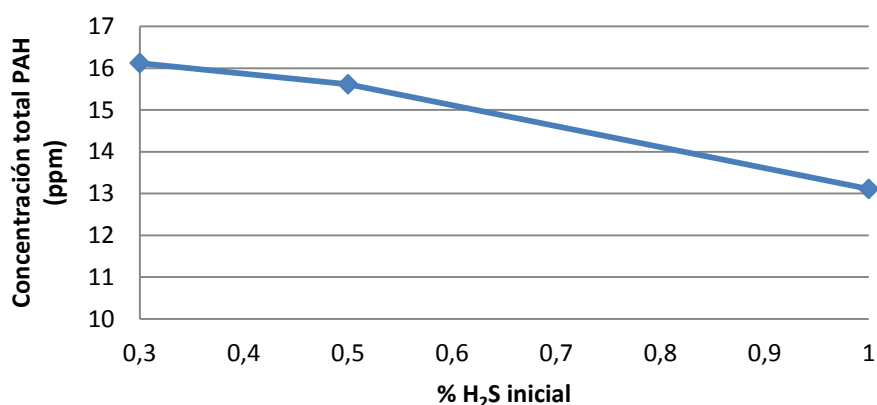


Figura 4.16. Concentración total de todos los PAH formados en función de la concentración inicial de H₂S en la pirólisis de etileno (experimentos 1-4, Tabla 3.1).

Con el objetivo de conocer en qué zonas se encuentra una mayor cantidad de PAH, en la Figura 4.17 se muestra la distribución de los PAH totales adsorbidos en el hollín, en la resina y

en el lavado, para diferentes temperaturas (Figura 4.17A) y para diferentes concentraciones de sulfuro de hidrógeno (Figura 4.17B).

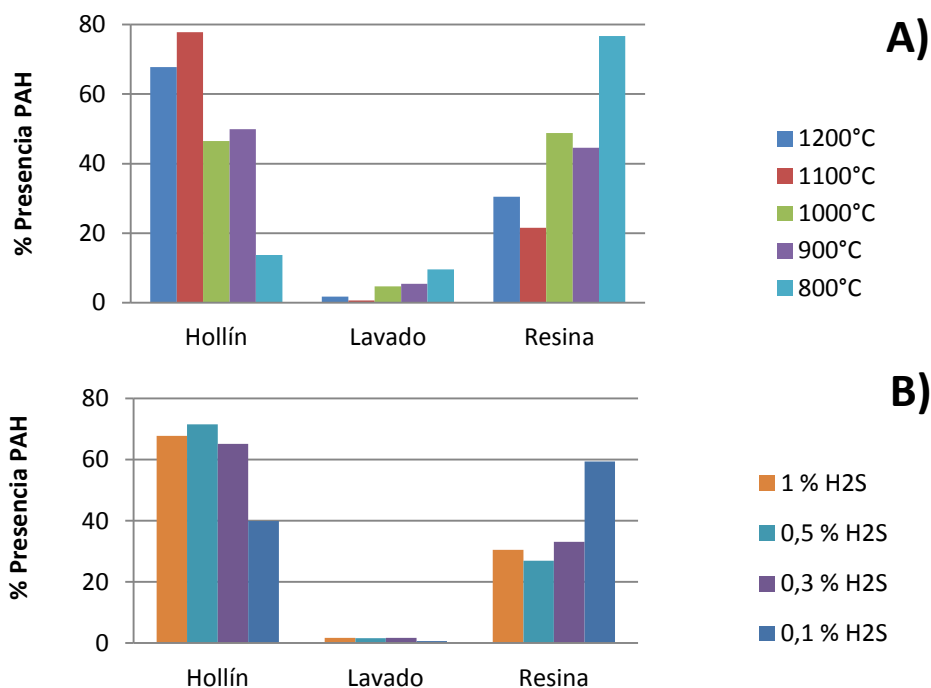


Figura 4.17. Distribución de los PAH totales A) En función de la temperatura en la pirólisis de etileno (experimentos 4-8, Tabla 3.1). B) en función de la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno en la pirólisis de etileno (experimentos 1-4, Tabla 3.1).

Se observa que, para todas las temperaturas y concentraciones de sulfuro de hidrógeno, la mayor cantidad de PAH adsorbidos se encuentran sobre las partículas de hollín y la resina de adsorción. Solo una pequeña parte se halla en el lavado realizado a las paredes del reactor. Este hecho hace indicar que gran parte de las emisiones de PAH quedan retenidas en las partículas de hollín, aumentando de este modo la peligrosidad de la materia particulada generada.

4.1.4 Rendimientos a productos

Para finalizar el análisis de resultados se presentan los rendimientos de los productos obtenidos en los diferentes experimentos de pirólisis.

El rendimiento se define como el porcentaje de la cantidad de carbono presente en el hollín, en los gases o en los PAH, en relación a la cantidad total de carbono a la entrada del reactor.

$$Rto_{Hollin} = \frac{C_{Hollin}(g)}{C_{entrada}(g)} \quad Rto_{Gases} = \frac{C_{Gases}(g)}{C_{entrada}(g)} \quad Rto_{PAH} = \frac{C_{PAH}(g)}{C_{entrada}(g)} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

El rendimiento a gases se calcula no solo considerando los gases principales analizados, sino también otros gases formados como el etano (C₂H₆), isobutano (C₄H₁₀) y tolueno (C₇H₈). Además, también es importante destacar que el rendimiento a PAH considera la suma de todos los 16 PAH prioritarios encontrados en las distintas zonas, ya sean en el hollín, la resina XAD-2 o el lavado.

En las Figuras 4.18 y 4.19 se representan conjuntamente los rendimientos a hollín, a gases totales y a los PAH obtenidos en los experimentos de pirólisis a distintas temperaturas y concentraciones iniciales de H₂S respectivamente.

Se observa en la Figura 4.18 que el rendimiento a hollín aumenta con el aumento de la temperatura, mientras que el rendimiento a gases ligeros disminuye. Este comportamiento se asemeja al identificado en algunos estudios anteriores [40, 41]. Como se ha comentado en apartados previos, el rendimiento a PAH en función de la temperatura presenta un máximo en torno a 1000 °C, siguiendo una tendencia en forma de campana.

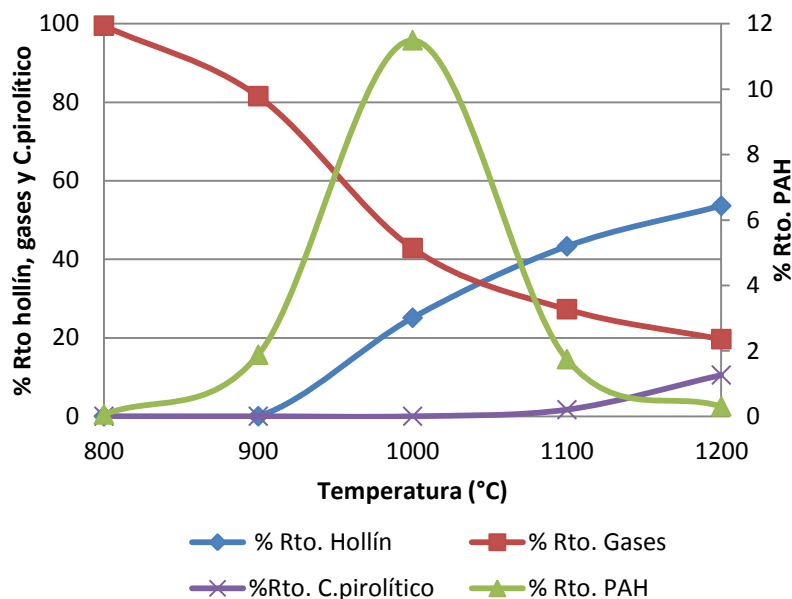


Figura 4.18. Rendimiento (%) de hollín, PAH y gases ligeros en la pirólisis de 30000 ppm de etileno, 10000 ppm de H₂S a distintas temperaturas (experimentos 4-8, Tabla 3.1).

En relación a la concentración inicial de H₂S adicionado, tal y como muestra la Figura 4.19, se observa una ligera disminución del rendimiento a hollín y PAH con un aumento de concentración. Por el contrario, cuando el H₂S se encuentra en mayor concentración se produce un aumento del rendimiento a gases.

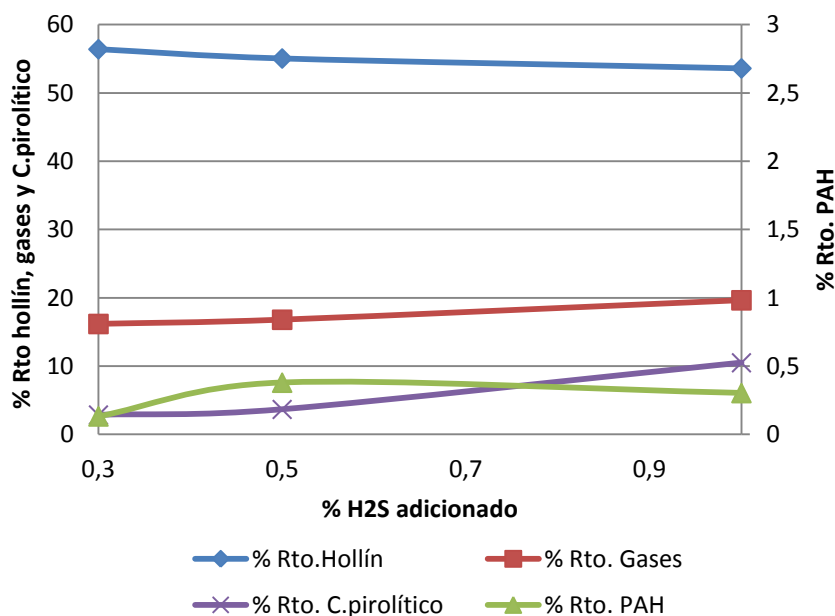


Figura 4.19. Rendimiento (%) de hollín, PAH y gases ligeros en la pirólisis de 30000 ppm de etileno a 1200°C a distintas concentraciones iniciales de H₂S (experimentos 1-4, Tabla 3.1).

Cabe mencionar que en ambos casos el sumatorio de los rendimientos a hollín, PAH y gases no suma el 100 %, debido a la formación de subproductos que no tienen tanta relevancia como los anteriores, tales como condensados y carbón pirolítico.

4.2 Estudio de la interacción de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno con oxígeno

En este apartado se presentan y analizan los resultados de los experimentos de reactividad, la cual, es la tendencia a reaccionar de las muestras de hollín seleccionadas (Tabla 3.2) con O₂. El estudio de los resultados ayuda a caracterizar las muestras de hollín obtenidas durante la pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno.

El modelo seguido para analizar los datos obtenidos en los experimentos de interacción de con hollín es el Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química. Este modelo se encuentra detallado en el Anexo D. Se ha elegido este modelo porque ha dado buenos resultados con otros hollines estudiados en el grupo de investigación con anterioridad (citas). Posteriormente, se ha comprobado que efectivamente el presente modelo es capaz de describir adecuadamente los resultados del presente trabajo, por lo que se puede considerar como válido.

La conversión del sólido está relacionada con el tiempo a través de la ecuación 4.2 según el modelo considerado:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde:

t: tiempo [s]

τ : tiempo de conversión completa [s]

X_C : conversión del carbono calculada mediante la Ecuación 4.3.

$$X_C = \frac{\text{masa de carbono que ha reaccionado}}{\text{masa de carbono inicial}} = \frac{W_{CO} - W_C}{W_{CO}} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

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

La conversión del carbono para cada tiempo se puede calcular sabiendo que el carbono que queda en el reactor (W_C) [mg] en cada tiempo mediante la Ecuación 4.4. Los datos de concentración de CO y CO₂ son aportados por los analizadores [ppm], el tiempo se mide en segundos, M_C es el peso atómico del carbono [g/mol] y F_T es el flujo total que entra al reactor [mol/s]. Para el cálculo de la integral se hace uso del software *Origin*.

$$W_C = W_{CO} - M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \int_0^t (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad \text{Ecuación 4.4}$$

La masa de carbono inicial, W_{CO} [mg], se puede calcular a partir de la Ecuación 4.5, donde la integral de la suma de las concentraciones de CO y CO₂ corresponde para todo el tiempo de reacción.

$$W_{CO} = M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \int_0^\infty (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Según el MND con control de la reacción química, la velocidad de reacción está referida a la superficie externa de la partícula, S_{ext} y puede ser descrita en función del peso de carbono que queda en el reactor mientras se lleva a cabo la reacción. Esta función es la Ecuación 4.6.

$$-\frac{dW_C}{dt} \cdot \frac{1}{W_C^{\frac{2}{3}}} = C_b K_S C_{O_2} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

El MND se aplica en el intervalo de valores de W_C en el que la expresión $(-dW_C/dt)(1/W_C^{2/3})$, de la Ecuación 4.6, permanece constante. En dicho intervalo se ajusta la recta en la Ecuación 4.2 para obtener τ .

Interacción del hollín con oxígeno (O₂)

A continuación se presentan los resultados de los experimentos de reactividad de las distintas muestras de hollín con O₂ (Experimentos 9-11, Tabla 3.2). En la Figura 4.20 se muestra la evolución de la conversión del carbono respecto del tiempo. Se puede observar que para las muestras de hollín obtenidas con la misma concentración inicial de sulfuro de hidrógeno, la reactividad es mayor cuanto menor es la temperatura de formación de hollín. En relación al hollín formado a diferentes concentraciones iniciales de sulfuro de hidrógeno se puede observar que cuanto menor es la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno más reactivo es el hollín.

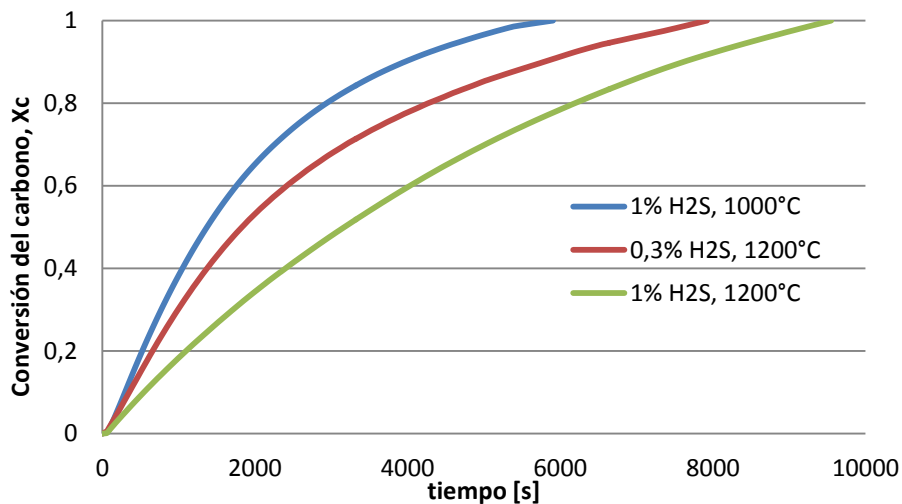


Figura 4.20. Conversión del carbono en función del tiempo (s). (Experimentos 9-11, Tabla 3.2)

En la Figura 4.21 se representa la Ecuación 4.2 con los datos de cada experimento.

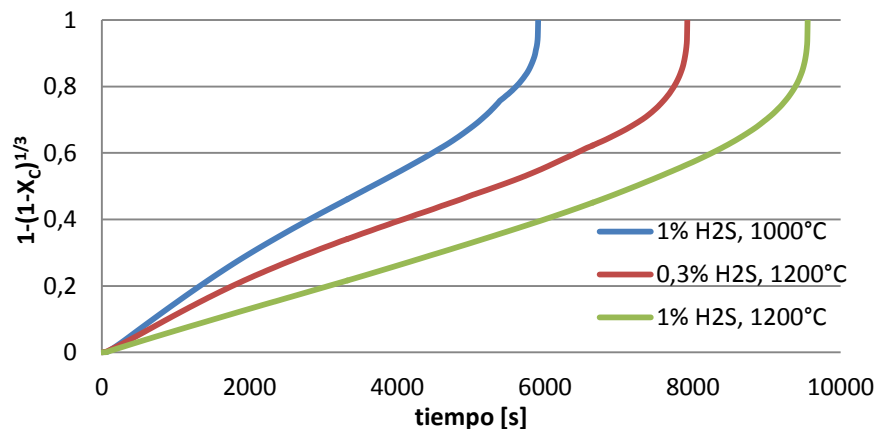


Figura 4.21. Término $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo (s). (Experimentos 9-11, Tabla 3.2)

A partir de la Ecuación 4.6 se representa en la Figura 4.22 la evolución de los valores de $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ [mg^{1/3}/s] en función del carbono que queda en el reactor, W_c [mg].

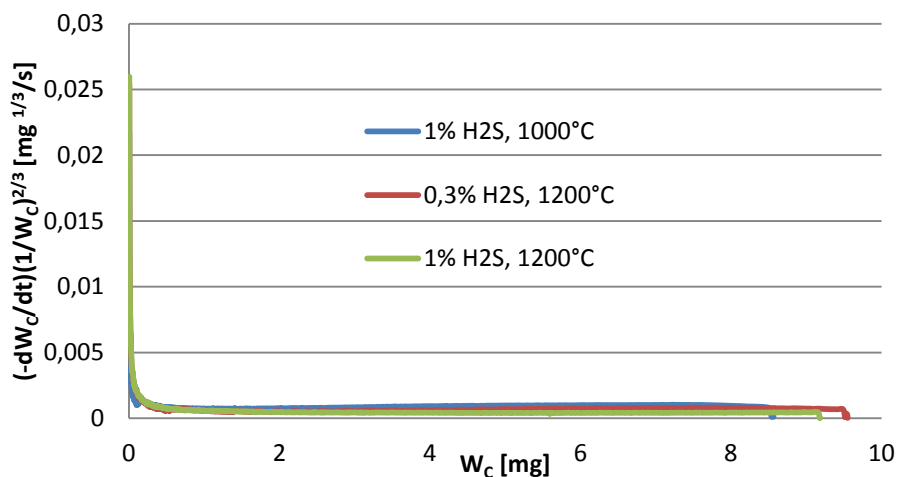


Figura 4.22. Término $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ [$\text{mg}^{-1/3}/\text{s}$] en función de W_c (mg). (Experimentos 9-11, Tabla 3.2)

Identificado el intervalo de W_c en los que los valores de $(-dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ permanecen constantes, se opera con los tiempos correspondientes para ajustar la Ecuación 4.2 a una línea recta. El intervalo de datos y el ajuste se presentan en la Figura 4.23 .

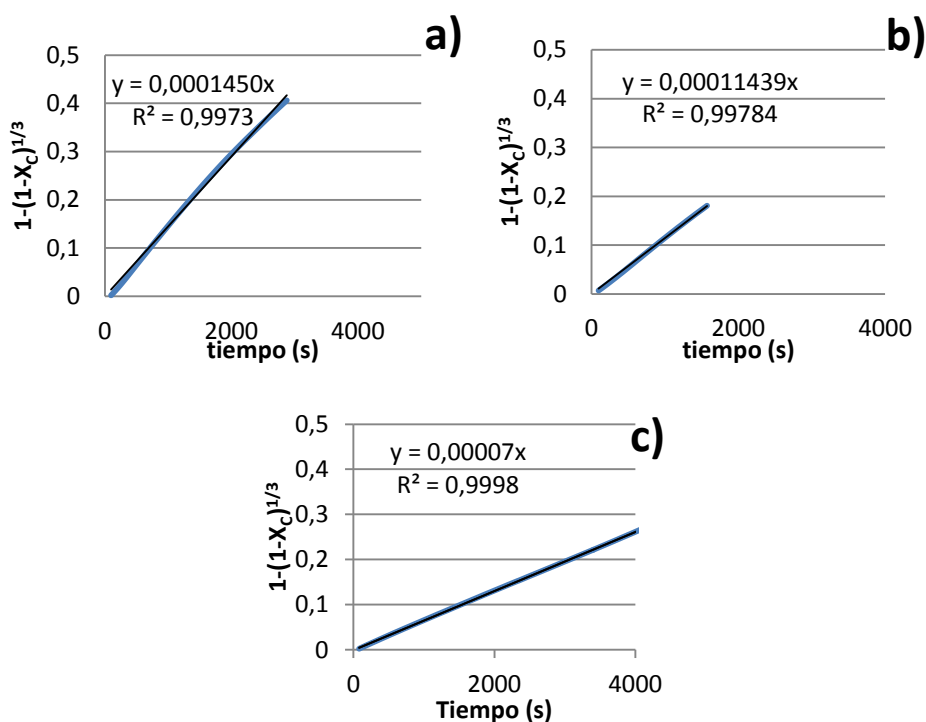


Figura 4.23. Ajustes de datos $1-(1-X_c)^{1/3}$ en función del tiempo (s), en los que $dW_c/dt)(1/W_c)^{2/3}$ permanece constante (experimentos 9-11, Tabla 3.2) a) 1% H₂S, 1000°C. b) 0,3% H₂S, 1200°C. c) 1% H₂S, 1200°C.

En la Tabla 4.1 se recogen los valores de τ de las muestras estudiadas. Los resultados obtenidos reafirman lo mencionado anteriormente, ya que se aprecia que para la misma concentración inicial de sulfuro de hidrógeno la muestra más reactiva (o la de menor tiempo de conversión completa) es la obtenida a menor temperatura. Esto se debe a que a mayor temperatura de formación se eliminan los defectos de la superficie, incrementa la estructura gráfica y disminuyen las posibilidades de que el gas reactante encuentre sitios activos para la reacción [42].

Por otro lado, cuando se comparan muestras de hollín obtenidas a la misma temperatura con diferentes concentraciones iniciales de sulfuro de hidrógeno, a la vista de los resultados, la muestra más reactiva es la obtenida a la menor concentración.

Tabla 4.1. Tiempo de conversión completa, τ (s) (Experimentos 9-11, Tabla 3.2).

Experimento	Muestra	τ (s)
9	0,3% H ₂ S, 1200°C	8741
10	1% H ₂ S, 1200°C	14285
11	1% H ₂ S, 1000°C	6894

4.3 Técnicas de caracterización

En el presente apartado se muestran los resultados de caracterización de las mismas muestras de hollín a las que se les realizaron los experimentos de reactividad (Experimentos 9-11, Tabla 3.2) mediante una técnica de caracterización instrumental.

Los resultados obtenidos con esta técnica sirven para analizar la composición elemental así como la posible reactividad que presenta el hollín. Esta técnica de caracterización instrumental ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza.

4.3.1 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que permite conocer el contenido total de C, H, N y S de una muestra mediante su completa e instantánea oxidación con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. 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.

Esta técnica de caracterización se ha llevado a cabo en un equipo TruSpec Micro H/C/N de LECO.

En la Tabla 4.2 se recogen los resultados de todos los análisis elementales realizados a las muestras de hollín obtenidas en los experimentos de pirólisis 2, 4 y 6 (Tabla 3.1).

Tabla 4.2. Resultados de los análisis elementales realizados a los distintos hollines.

Experimento	[C ₂ H ₄] (ppm)	[H ₂ S] (ppm)	T _{formación} (°C)	C (%)	H(%)	S(%)	C/H molar
2	30000	3000	1200	98,95	0,003	3,16	2504,81
4		10000	1200	94,11	0	4,61	∞
6		10000	1000	90,96	0,15	3,74	50,29

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 4.2, las muestras de hollín están compuestas fundamentalmente por carbono y azufre. El contenido en carbono está asociado al carácter grafitico de la muestra, mientras que la presencia de hidrógeno se asocia a la existencia de grupos funcionales que sirven como sitios activos disponibles para la interacción con gases reactivos [43]. Por ello, las muestras con mayor contenido en hidrógeno y menor contenido en carbono serán más reactivas. Este hecho reafirma los resultados obtenidos en el apartado 4.2, donde se obtuvo que, la muestra de hollín del experimento 6, C₂H₄ a 30000 ppm y H₂S a 10000 ppm, a baja temperatura fue la más reactiva. Resulta interesante destacar los resultados obtenidos en el experimento 4, en los cuales al no existir hidrógeno se puede afirmar que toda la muestra está compuesta por carbono, por lo tanto dicha muestra es la menos reactiva de todas las analizadas.

Además, se puede observar que, a medida que aumenta la temperatura de formación del hollín, la cantidad de carbono y azufre aumentan su porcentaje en peso. Cuando se trabaja a una misma temperatura, una disminución de la adición, en pirólisis, de H₂S a la mezcla reaccionante, hace que se produzca un aumento de la composición total de carbono y por consiguiente, disminuya la presencia de azufre en la muestra. Dicho azufre disminuye debido a que la cantidad de H₂S adicionada es menor, por ello, la presencia de este elemento en el hollín será menor en proporción a otros hollines formados con mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno inicial.

5 Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado experimentalmente la pirólisis de etileno en presencia de sulfuro de hidrógeno, cuantificando los principales productos de pirólisis (hollín, PAH y gases ligeros) a presión atmosférica y en condiciones bien controladas, en un reactor tubular de cuarzo. Para ello, se han llevado a cabo una serie de experimentos, en los cuales se ha evaluado la influencia de variables de operación tales como la temperatura y la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno. También se han realizado varios experimentos para evaluar la interacción con oxígeno de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis.

Del trabajo de investigación se extraen diversas conclusiones. Así, la influencia que tienen las distintas variables de operación estudiadas sobre los productos de pirólisis con respecto a la formación de los distintos productos de reacción originados son:

Con respecto a la formación de hollín

- Para una misma concentración inicial de etileno y sulfuro de hidrógeno la cantidad de hollín formado se incrementa conforme aumenta la temperatura de pirólisis.
- La temperatura a partir de la cual empieza a formarse hollín está en torno a 1000°C en las condiciones estudiadas. A una temperatura inferior, el hollín es prácticamente inexistente, formándose un condensado de PAH.
- El hollín formado a partir de la pirólisis de la mezcla de H₂S con etileno es menor que el obtenido a partir de la pirólisis de etileno, sin embargo, es mayor al generado a partir de la pirólisis de etileno con SO₂.
- Al aumentar la concentración inicial de sulfuro de hidrógeno, la cantidad de hollín formado disminuye ligeramente, ya que parte del carbono va a la fase gas formando CS₂.

Con respecto a la formación de gases

- La concentración de etileno (C₂H₄) formado disminuye con el aumento de la temperatura, ya que se consume para dar acetileno (C₂H₂), hollín, PAH y otros intermedios de reacción.
- El acetileno (C₂H₂) incrementa su concentración en el rango de temperaturas entre 900-1000°C, momento en el cual, a partir de la ruta HACA, toma parte directa en la formación de hollín, disminuyéndose la concentración posterior de este gas.
- El hidrógeno (H₂), especie presente en la mayor concentración, aumenta con la temperatura, ya que, según el mecanismo HACA, cuanto mayor es la formación de hollín, mayor es la cantidad de H₂ liberado.
- El benceno (C₆H₆) presenta un máximo de concentración a 1000°C, ya que a temperaturas superiores se consume para producir hollín y PAH mayores.
- El metano (CH₄) presenta un máximo a 1000°C, y a partir de esa temperatura la concentración disminuye debido a que a altas temperaturas, las especies involucradas en su formación se consumen para formar PAH y hollín.
- En relación al sulfuro de hidrógeno (H₂S) y sulfuro de carbono (CS₂), las tendencias son opuestas. Con un aumento de la temperatura, el H₂S reacciona formando CS₂ en

mayor proporción. A temperaturas bajas el H_2S no reacciona por completo, presentándose en el gas de salida en altas concentraciones.

Con respecto a la formación de PAH

- Para unas mismas concentraciones de gases alimentados, la tendencia de formación de PAH se asemeja a un perfil de campana en función de la temperatura, presentando un máximo de concentraciones en torno a 1000 °C.
- Para una temperatura fija, el aumento de la concentración de sulfuro de hidrógeno que se adiciona hace que disminuya ligeramente la producción de PAH totales formados, siendo los más relevantes: naftaleno, acenaftileno, pireno, fenantreno y fluoranteno.
- Para todas las temperaturas y concentraciones estudiadas, la mayor cantidad de PAH se encuentra adsorbida sobre las partículas de hollín y en la resina, presentándose en menor cantidad sobre las paredes del reactor.

El análisis de los resultados obtenidos en el estudio de la interacción con oxígeno de las muestras de hollín procedentes de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno, permite concluir lo siguiente:

- La muestra de hollín formada a temperatura más baja muestra valores de tiempo de conversión total menor. Por tanto, dicha muestra presenta una mayor capacidad para interaccionar con oxígeno que la formada a temperatura mayor.
- En relación al hollín formado a diferentes concentraciones iniciales de sulfuro de hidrógeno, se puede observar que cuanto menor es la concentración inicial de H_2S adicionado más reactivo es el hollín.

6 Bibliografía

- [1] Glarborg P. *Hidden interactions-trace species governing combustion and emissions*. Proceedings of the combustion Institute, 2007, 31, 77-98.
- [2] De Kok T., Drieece H., Hogervorst J., Briedé J. *Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies*. Mutation Research, 2006, 613, 103-22.
- [3] Mendiara T., Domene M.P., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. *An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 74, 486-493.
- [4] Ruiz M.P., Callejas A., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R. *Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures*. Journal of Analytical Pyrolysis, 2007, 79, 244-251.
- [5] Lawton SA. *The effect of sulfur dioxide on soot and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed ethylene flames*. Combustion and Flame, 1989, 75, 175-181.
- [6] Gülder ÖL. *Influence of sulfur dioxide on soot formation in diffusion flames*. Combustion and Flame, 1993, 92, 410-418.
- [7] Streibel T, Mühlberger F, Geißler R, Saraji-Bozorgzad M, Adam T, Zimmermann R. *Influence of sulfur addition on emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion*. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35, 1771-1777.
- [8] Sánchez N. *Estudio de la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en la pirólisis de etileno y acetileno*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2014.
- [9] 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.
- [10] Abian M., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R. *Impact of SO₂ on the formation of soot from ethylene pyrolysis*. Fuel, 2015, 159, 550-558.
- [11] Bozzano G., Dente M., Faravelli T., Ranzi E. *Fouling phenomena in pyrolysis and combustion processes*. Applied Thermal Engineering, 2002, 22, 919-927.
- [12] Haynes B.S., Wagner H.G. *Soot formation*. Progress in Energy and Combustion. Science, 1981, 7, 229-273.
- [13] Farias T.L., Carvalho M.G., Köylü Ü.Ö. *Radiative heat transfer in soot-containing combustion systems with aggregation*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1998, 41, 2581-2587.
- [14] EEA, European Environment Agency (2013) Air quality in Europe, report. EEA Report No 9/2013, ISSN: 1725-9177. Publications Office of the European Union. Copenague (Dinamarca).
- [15] Mansurov Z. A. *Soot formation in combustion processes*. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2005, 41, 727-744.
- [16] Lerda D. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Factsheet*. Technical Notes of Joint Research Centre (JRC) of European Commission, JCR 66955, 2011. Geel (Bélgica).
- [17] Petry T., Schmid P., Schalatter C. *The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne*

- mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. Chemosphere, 1996, 32, 639-648.
- [18]Frenklach M., Wang H. *Detailed mechanism and modeling of soot particle formation. Soot formation in Combustion*. Mechanisms and models, 1994, 59, 165-192.
- [19]Calcote H.F. *Mechanisms of soot nucleation in flames-A critical review*. Combustion and Flame, 1981, 42, 215-242.
- [20]Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. *Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons*. Combustion and Flame, 2000, 121, 122-136.
- [21]Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B. *Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame*. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30, 1397-1405.
- [22]Wang H. y Frenklach M. *A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames*. Combustion and Flame, 1997, 110, 173-221.
- [23]Shurupov SV. *Some factors that govern particulate carbon formation during pyrolysis of hydrocarbons*. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28, 2507-2514.
- [24]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, 2008, 155, 289-301.
- [25]Böhm H., Felfermann ChR., Heidermann Th., Jander H., Lüers B., Wagner H. Gg. *Soot formation in premixed C₂H₄-air flames for pressures up to 100 bar*. Proceedings of Combustion Institute, 1993, 24, 991-998.
- [26]McEnally C.S., Pfefferle L.D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. *Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap*. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32, 247-294.
- [27]Frenklach M., Clary D.W., Gardiner J.W.C, Stein S.E. *Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene*. Proceedings of the Combustion Institute, 1985, 20, 887-901.
- [28]Arnal C. *Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2013.
- [29]Vander Wal R.L. y Tomasek A.J. *Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure*. Combustion and Flame, 2003, 134, 1-9.
- [30]Mastral A.M., López J.M., Callén M.S., García T., Murillo, R., Navarro, M.V. *Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain*. Science of the Total Environment, 2003, 307, 111-124.
- [31]Djokic M.R., Van Geem K.M., Cavallotti C, Frassoldati A., Ranzi E., MarinG.B.. *An experimental and kinetic modeling study of cyclopentadiene pyrolysis: First growth of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Combustion and Flame 161, 2739-2751, 2014.
- [32]Wang R., Cadman P. *Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves*. Combustion and Flame, 1998, 112, 359-370.

- [33]Ruiz M.P. *Formación y caracterización del soot producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2008.
- [34]Aracil I., Font R., Conesa, J.A. *Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74, 465–478.
- [35]Murphy D.B., Carroll R.W., Klonowski J.E. *Analysis of products on high-temperature pyrolysis of various hydrocarbons*. *Carbon*, 1997, 35, 1819-1823.
- [36]Frenklach, M. *Reaction mechanism of soot formation in flames*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4, 2028-2037.
- [37]Bettner, J.D.; Howard, J.B. *Composition profiles and reaction mechanism in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1981, 18, 1105-1116.
- [38]Mastral AM, Callén M, Murillo R. *Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables*. *Fuel*, 1996, 75, 1533–1536.
- [39]Sharma RK, Hajaligol MR. *Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 66,123–144.
- [40]Mathieu O., Franche G., Djebaili-Chaumeix N., Paillard CE., Krier G., Muller J.-F., Douce F., Manuelli P. *Characterization of adsorbed species on soot formed behind reflected shock waves*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31, 511-519.
- [41]Sánchez N.E., Callejas A., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. *Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures*. *Energy*, 2012, 43, 30-36.
- [42]Esarte C., Callejas A., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R. *Characterization and reactivity with NO/O₂ of soot formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol mixtures*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 94, 68-74.
- [43]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 Institute*, 2009, 32, 697-704.
- [44]Liesa F. *Influencia de la mezcla en el proceso de reburning*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2004.
- [45]Sánchez N.E., Salafranca J., Callejas A., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. *Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)*. *Fuel*, 2013, 107, 246-253.
- [46]Chuang J.C., Steve W.H., Wilson N. *Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons*. *Science of the Total Environment*, 1987, 21, 798-804.
- [47]U. S. Environmental Protection Agency *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, method TO-13A*. Report No.: EPA/625/R-96/010b. Cincinnati: (EPA); 1999 Jan.
- [48]Jensen A.D. *Nitrogen chemistry in fluidized bed combustion of coal*. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, 1996.
- [49]U. S. Environmental Protection Agency. *Soxhlet extraction, method 3540C*, [CD-ROM]. Cincinnati: EPA; 1996.

- [50]U. S. Environmental Protection Agency. *Determination of semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (CG/MS), method 8270D* [CD-ROM]. Cincinnati: EPA; 1998.
- [51]Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*, 3a ed., 1999, John Wiley & Sons, New York.

Anexo A Instalación experimental

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

En el presente trabajo se ha hecho uso de dos instalaciones: una para el sistema experimental para el estudio de la formación de hollín, PAH y gases a partir de la pirólisis de etileno con sulfuro de hidrógeno (Figura A.1) y otra instalación para el estudio de la interacción de hollín con O_2 (Figura A.13).

A.1 Instalación para el estudio de la formación de hollín, PAH y gases a partir de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno

En la Figura A.1 se muestra el esquema completo de la instalación donde han tenido lugar los experimentos de pirólisis del etileno con sulfuro de hidrógeno.

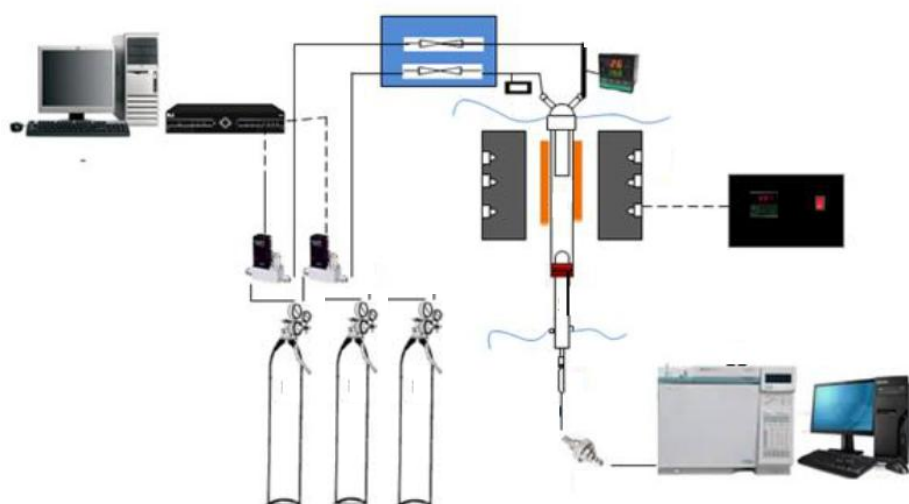


Figura A.1. Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín, PAH's y gases a partir de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno

La instalación de pirólisis se divide en cuatro partes principales: sistema de alimentación de gases, sistema de reacción, sistema de recogida de hollín Y PAH y sistema de detección y análisis de gases. Estas partes que componen la instalación, así como sus respectivos equipos, se explican con detalle a continuación.

A.1.1 Sistema de alimentación de gases

Los gases con los que se ha trabajado proceden todos ellos de botellas a presión, siendo estos: nitrógeno, etileno y sulfuro de hidrógeno. Además de los gases de reacción, se ha utilizado una línea de aire comprimido para la refrigeración del reactor.

Controladores de flujo másico

Los controladores de flujo másico, los cuales se encuentran entre las botellas de gases a presión y el reactor, tienen como objetivo medir, controlar y mantener constante el caudal de gas de la línea que llega al sistema de reacción. Estos controladores son de la marca BROOKS, modelo 5850 TR (Figura A.2) y constan de un sensor de caudal y una válvula de control. Son capaces de proporcionar un caudal entre 100 y 5000 mlN/min, dependiendo de su rango de control, y funcionan adecuadamente en el intervalo 10-90% de su capacidad.



Figura A.2. Conjunto de reguladores de flujo másico

Los controladores se regulan mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. La interfaz de este programa (Figura A.3) permite al usuario fijar el porcentaje de apertura de la válvula, mostrándolo en pantalla.

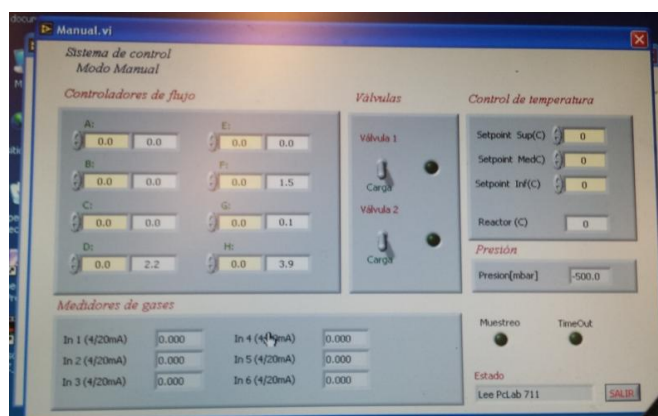


Figura A.3. Interfaz del programa de control de los reguladores de flujo másico

Medidor de caudal volumétrico digital

Los controladores de flujo másico citados anteriormente no pueden garantizar que la medida de caudal sea la real, ya que se encuentran calibrados con nitrógeno en condiciones normales de presión y temperatura. Por ello, para garantizar el caudal deseado en cada una de las líneas, se hace uso de un medidor de caudal volumétrico digital (Figura A.4). Se determina también el caudal total a la entrada del reactor y a la entrada del equipo de medición de gases con el objetivo de que no existan fugas en la instalación.



Figura A.4. Medidor de caudal volumétrico digital

El caudal de gas se obtiene mediante un sensor que calcula el tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer una distancia determinada. Señalar que este aparato tiene un rango de medida de 5 a 5000 ml/min.

Sistema de conducción de gases

El sistema de conducción de gases está compuesto por tubos flexibles de poliuretano y tuberías de acero inoxidable de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno. Todas las uniones se realizan con racores de acero inoxidable lineales, de codo y tipo T, y con conexiones rápidas lineales y tipo T.

Para distribuir los gases a las distintas zonas de la instalación experimental se utiliza un panel de 7 válvulas de tres vías (Figura A.5). Cada válvula permite el paso de una línea a la instalación, siendo la válvula superior, la encargada de enviar los gases a los analizadores o de dirigirlos a la campana extractora.

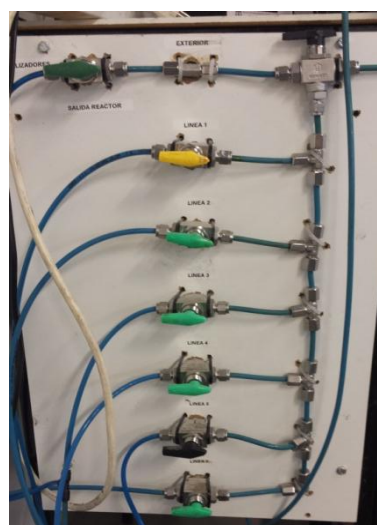


Figura A.5. Panel de válvulas de control

A.1.2 Sistema de reacción

Esta sección comprende los equipos necesarios para que tengan lugar todas las reacciones del proceso. Incluye un reactor tubular de cuarzo y un horno con su sistema de control de temperatura correspondiente.

Reactor tubular de cuarzo

El reactor utilizado en el sistema experimental es un reactor fabricado en cuarzo, material inerte a las reacciones que tienen lugar en su interior. Este reactor se compone de tres partes diferenciadas (Figura A.6): cabeza, cuerpo y sonda móvil.

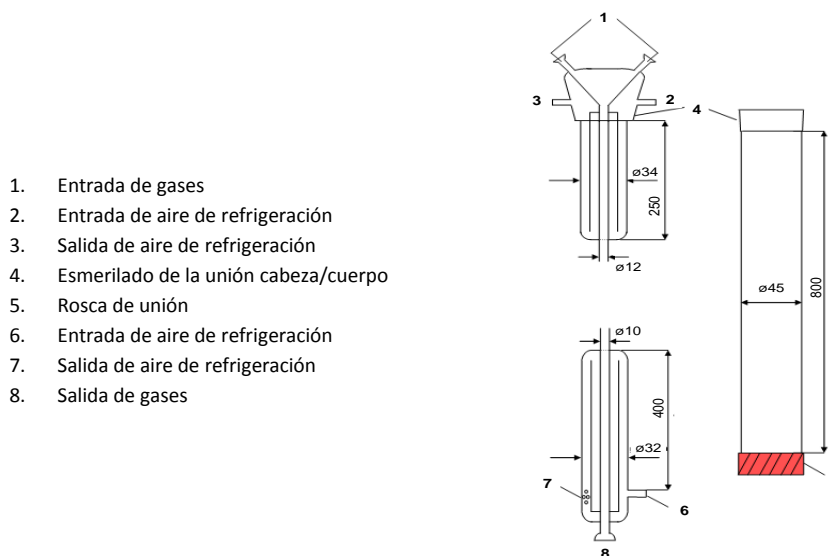


Figura A.6. Esquema del reactor tubular

El diseño que presenta, se basa en el reactor de flujo laminar utilizado por Liesa [44] con modificaciones realizadas en estudios posteriores. En la figura A.7 se muestra una foto real del reactor.



Figura A.7. Reactor tubular de cuarzo

La cabeza del reactor está compuesta por un tubo de 250 mm de longitud y 35 mm de diámetro, con doble camisa de refrigeración. Los gases de reacción se introducen por dos entradas independientes (1) que facilitan una perfecta mezcla de los reactantes.

La cabeza y el cuerpo se unen mediante el esmerilado de unión (4). Este cuerpo, compuesto por un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro interno, es el lugar donde se alcanzan las temperaturas de trabajo y se producen las reacciones en fase gas.

A la salida de este cuerpo se encuentra una rosca de poliamida con una junta tórica (5) encargada de unir la sonda móvil a la salida del reactor. La sonda se ha mantenido en la misma posición durante todos los experimentos realizados en el presente trabajo, siendo la longitud de la zona de reacción de 16 cm.

Teniendo en cuenta esta zona de reacción se obtiene un tiempo de residencia de los gases en función de la temperatura, la cual se detalla en la ecuación A.1:

$$t_r(s) = \frac{V_{reacción}}{Q_t(P,T)} \quad \text{Ecuación A.1}$$

Donde:

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

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

Horno eléctrico

El reactor tubular de cuarzo, explicado con anterioridad, se encuentra en el interior de un horno eléctrico de 5 kW de potencia fabricado por la marca Forns Hobersal S.L., que permite alcanzar temperaturas de hasta 1800 K.

La regulación de la temperatura se lleva a cabo mediante un sistema de control (Figura A.8) que permite trabajar a la temperatura adecuada para cada experimento.

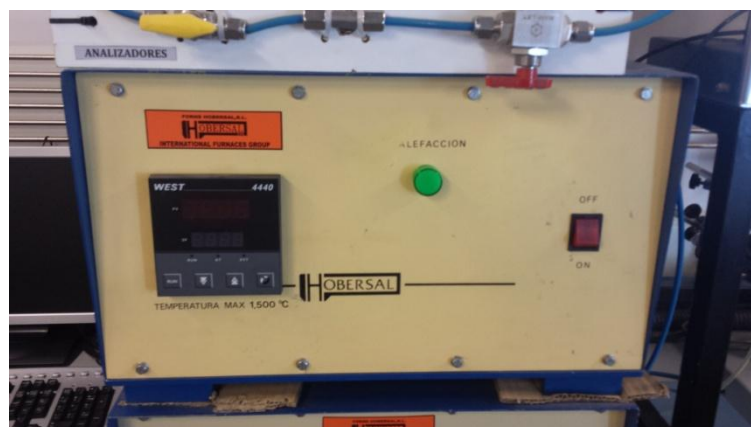


Figura A.8. Sistema de control del horno eléctrico

A.1.3 Sistema de recogida de hollín y PAH

Hollín

El hollín formado en el interior del reactor se arrastra con la corriente de gases hasta alcanzar un filtro de microfibras de vidrio, ubicado en el interior de un portafiltros de cuarzo unido al cuerpo del reactor. En la Figura A.9 se muestran tanto el filtro como el portafiltros. Dicho filtro es de la casa ALBET y sus dimensiones son 26 mm de diámetro externo, 60 mm de longitud y 3.6 mm de espesor, con un luz de poro de 1 μm .



Figura A.9. Portafiltros y filtro

PAH

Teniendo como objetivo la recogida de los PAH producidos durante todos los experimentos, se aplica un método desarrollado y optimizado por el grupo de investigación donde se ha llevado a cabo este trabajo [45].

El procedimiento experimental utilizado, tiene en cuenta el hecho de que los 16 PAH prioritarios analizados, comprenden un amplio espectro de presiones de vapor. Por ello, pueden estar distribuidos tanto en el gas de salida, como en las superficies sólidas, ya sea en el hollín o en las paredes del reactor. A continuación, se explican los procedimientos para la recogida de los PAH presentes en las distintas fases:

- **PAH condensados en las paredes del reactor**

Habiendo dejado enfriar el reactor, se recogen los PAH condensados en las paredes del reactor y en la sonda móvil mediante un lavado con 150 ml de diclorometano.

- **PAH adsorbidos sobre la superficie del hollín**

La recogida de los PAH adsorbidos en la superficie del hollín se realiza en la propia recogida del hollín, tomándose solamente el recogido por el filtro.

- **PAH presentes en el gas de salida**

En el gas de salida están presentes los PAH más ligeros, para su recogida se hace uso de la resina polimérica Amberlita XAD-2, suministrada por Supelco. Dicha resina posee una alta eficacia en la adsorción de compuestos de 2 o 3 anillos aromáticos como el naftaleno [46], además, presenta la ventaja de que la posterior desorción y recuperación del analito es fácil de realizar en matrices polares como el diclorometano. El método TO-13A de la EPA para el análisis de los PAH [47] recomienda el uso de esta resina.

La resina se coloca en un tubo delgado de vidrio de 300 mm de longitud y diámetro externo de 10 mm, colocado inmediatamente después del sistema de recogida de hollín. El tubo cuenta con dos tramos diferenciados: en el primer tramo se colocan 3 g de resina de adsorción, cantidad suficiente para recolectar todos los PAH de interés. En el segundo tramo se introducen 2 g de resina, cuya función principal es actuar de testigo, la no aparición de PAH en este tramo, garantiza que la totalidad de compuestos generados en el experimento quedan retenidos en el primer tramo.

Para evitar que la resina salga del tubo, se coloca lana de cuarzo en los dos extremos, así como entre los tramos para que queden claramente diferenciados. En la Figura A.10 se muestra una representación del tubo empaquetado con la resina XAD-2.

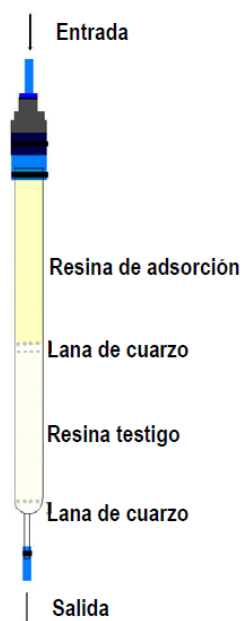


Figura A.10. Tubo empaquetado con la resina XAD-2

A.1.4 Sistemas de detección y análisis de gases

En este apartado se detallan los distintos equipos utilizados para la detección y el análisis de los gases de salida del reactor procedentes de la pirólisis del etileno y sulfuro de hidrógeno. Los equipos básicos, los cuales se verán detallados a continuación, son los siguientes: cromatógrafo y micro-cromatógrafo de gases y un espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*).

Cromatógrafo de gases

Para llevar a cabo el estudio se ha utilizado un cromatógrafo de gases de la casa Agilent Technologies modelo 6890N (Figura A.11). Este equipo utiliza helio como gas portador y consta de dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID).



Figura A.11. Cromatógrafo de gases

El detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) presenta una gran versatilidad y basa su funcionamiento 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 en forma de hilo muy fino, o un termistor semiconductor. En este detector se trabaja en conjunto con una columna tipo HP-PLOT Q de dimensiones 30 m x 0.53 mm x 40 μm y un tamiz molecular tipo HP-PLOT MoleSieve de dimensiones 15 m x 0.53 mm x 25 μm . Este detector se utiliza principalmente para identificar el H_2 , sulfuro de carbono 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. Mediante la acción de una chispa eléctrica, el gas prende dando lugar a una llama de elevada temperatura. La mayoría 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 el electrodo situado encima de la llama y la parte inferior del quemador. La corriente generada debe amplificarse mediante un amplificador de alta impedancia. Este detector, inservible para gases no combustibles como H_2O , CO_2 y NO , es el más empleado para el análisis de compuestos orgánicos. La columna conectada es una HP-PONA cuyas dimensiones son 50 m x 0.2 mm x 0.5 μm .

Micro-cromatógrafo de gases

El micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC) utilizado en el presente trabajo es el modelo 3000A de Agilent (Figura A.12) y tiene como objetivo detectar y cuantificar el sulfuro de hidrógeno. Mediante el software Soprane, encargado de controlar el equipo, para realizar las mediciones, se introducen el número de tomas de muestra que se quieren realizar, y se procesan los datos.



Figura A.12. Micro-cromatógrafo de gases

Los principales componentes que constituyen el aparato son los siguientes: Un inyector calentado, una columna de muestra, una columna de referencia, un micro-detector de conductividad térmica (TCD), un equipo de control electrónico de presión (EPC), solenoides de flujo de gas y una tarjeta de control.

El cromatógrafo cuenta con tres módulos, cada uno de los cuales sirven para determinar unos compuestos determinados y que trabajan a diferentes condiciones. En la Tabla A.1 se detalla el tipo de columna que se encuentra en cada módulo, el gas portador y los gases detectados por cada una.

Tabla A.1. Características de los módulos Micro-GC.

Modelo	Columna	Gas portador	Gas detectado
A	Tamiz molecular. Con precolumna U.	He	Gases permanentes: He, Ar, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO.
B	Columna PPU. Con precolumna Plot Q.	He	H ₂ S, CO ₂ e hidrocarburos ligeros como etileno, etano y acetileno.
C	Stabilwax DB.	Ar	Compuestos oxigenados.

El análisis se divide en tres etapas: inyección, separación y detección. En una primera etapa de inyección se introduce la muestra gaseosa en la cámara calentada del Micro-GC. La

cámara regula la temperatura de la muestra y la lleva hacia el inyector. Posteriormente, el inyector introduce la muestra en la columna, mientras que una bomba de vacío permite trasladar la muestra por el sistema. La fase de separación transcurre en el interior de la columna.

Finalmente, habiéndose separado los componentes de la muestra, se produce la etapa de detección, donde el gas portador con la muestra fluye a través del detector de conductividad térmica (TCD). El gas portador con muestra y el gas portador puro alimentan por separado este detector, haciéndose pasar a cada uno de ellos por distintos filamentos calientes. La conductividad térmica de las moléculas de la muestra produce una variación en la resistencia eléctrica de los filamentos por donde transcurre la muestra en comparación con los filamentos por donde ha pasado el gas portador, este fenómeno produce una variación de temperatura que resulta en un cambio en una señal eléctrica que es amplificada y registrada.

A.2 Instalación para el estudio de la interacción de hollín con O₂

En la Figura A.13 se muestra el esquema completo de la instalación donde han tenido lugar los experimentos de reactividad del hollín formado con el oxígeno.

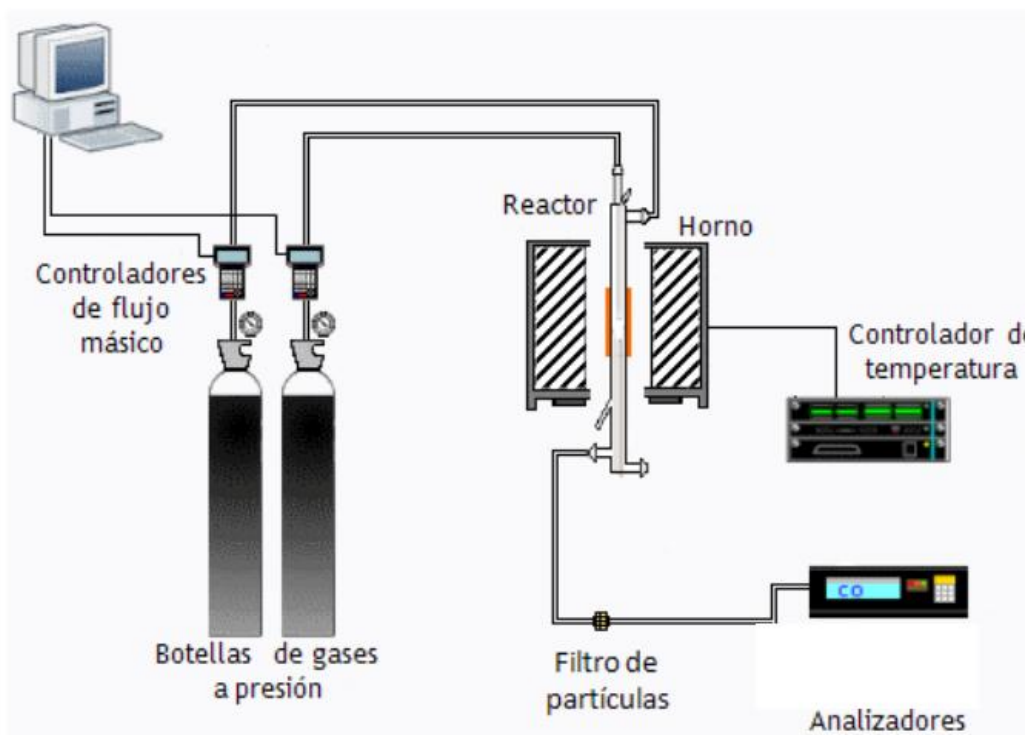


Figura A.13. Sistema experimental para el estudio de la interacción de hollín con oxígeno.

La instalación de reactividad se divide en tres partes principales: sistema de alimentación de gases, sistema de reacción y sistema de detección de gases. Estas partes que componen la instalación, así como sus respectivos equipos, se explican con detalle a continuación.

A.2.1 Sistema de alimentación de gases

Los gases con los que se ha trabajado proceden de botellas a presión, siendo estos: nitrógeno y oxígeno. Además de los gases de reacción, se ha utilizado una línea de aire comprimido para la refrigeración del reactor.

Hay que señalar que los equipos e instrumental empleado en este sistema son análogos al de la otra instalación comentada, por ello todos se han detallado en el apartado A.1.1 del presente anexo.

A.2.2 Sistema de reacción

El sistema de reacción está compuesto por un reactor de cuarzo y un horno eléctrico con su correspondiente sistema de control de temperatura. Ambos equipos se describen a continuación.

Reactor de cuarzo tubular

Los experimentos de reactividad de hollín con oxígeno se han llevado a cabo en un reactor tubular de cuarzo. La Figura A.14 muestra un esquema del reactor utilizado y sus dimensiones, basado en el diseño realizado por Jensen [48], con ligeras modificaciones.

El reactor lo forman dos partes: cabeza y cuerpo, unidas entre sí por un esmerilado. Los sólidos (arena de sílice y hollín) se depositan sobre un soporte de lana de cuarzo situada en el estrechamiento existente en el interior del cuerpo del reactor. El hollín es mezclado con arena de sílice, el cual es un material inerte, para favorecer la introducción del sólido en el reactor y para asegurar que las partículas de hollín quedan separadas y aisladas unas de otras en el lecho.

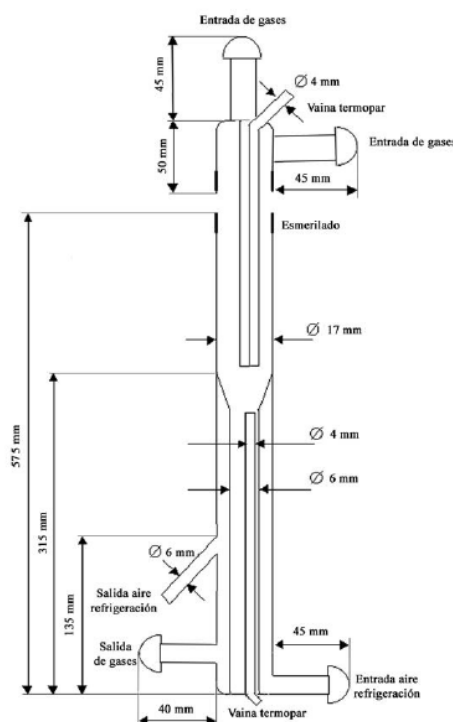


Figura A.14. Esquema y dimensiones del reactor tubular de cuarzo utilizado en la interacción de hollín/O₂

La cabeza del reactor posee dos entradas independientes para gases. De esta forma, se consigue que la mezcla de los gases reactantes se produzca justo cuando éstos entran en contacto con los sólidos depositados sobre la lana de cuarzo, minimizando así las reacciones homogéneas en fase gas.

Posteriormente, los productos obtenidos en la reacción, atraviesan la zona de refrigeración donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases. Justo debajo del soporte de lana, se sitúa un termopar de control de tipo K.

A.2.3 Sistema de detección de gases

En el estudio de la interacción de los hollines procedentes de la pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno, el análisis de los gases de salida del reactor se realiza mediante un analizador IR en continuo de CO/CO₂.

Analizador de CO/CO₂

El analizador de CO y CO₂ utilizado en este estudio es un fotómetro infrarrojo de la casa ABB modelo ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14 (Figura A.15). Este equipo permite determinar cuantitativamente y en continuo la concentración de CO y CO₂ presentes en la corriente de salida del reactor.

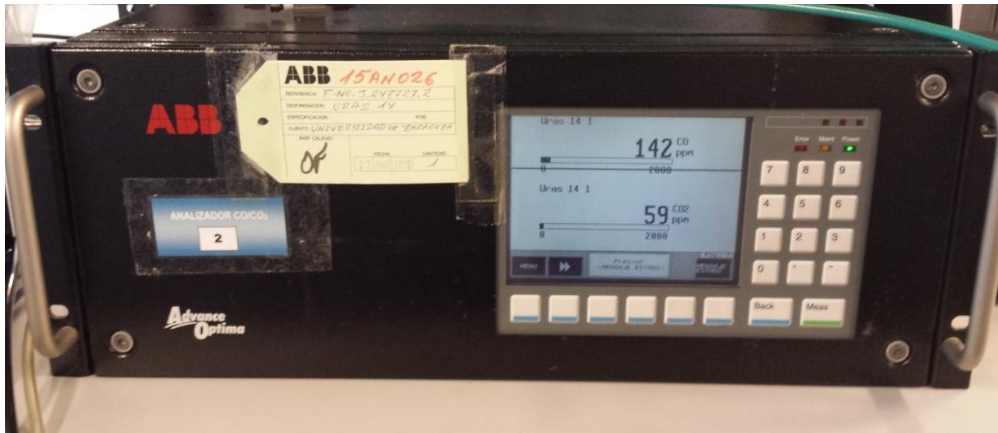


Figura A.15. Analizador de CO/CO₂

Los gases introducidos en la celda de análisis son irradiados y absorben diferente cantidad de energía dependiendo de la concentración de CO y CO₂ en el gas analizado. La energía resultante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer la concentración en ppm directamente de la pantalla del equipo.

Anexo B Método para la recuperación y cuantificación de PAH

En primer lugar, decir que el método seguido para la recuperación de los PAH sigue la técnica 3540C de la EPA [49] para compuestos orgánicos semivolátiles contenidos en matrices sólidas, en el cual es recomendable la extracción Soxhlet como procedimiento que asegura el contacto eficiente entre la matriz a extraer y el disolvente. Para la cuantificación, el método tomado hace referencia al 8270D [50], para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases acoplados a masas (GC/MS) y para análisis de compuestos tóxicos en el ambiente. Este método desarrollado por el grupo de investigación donde se ha llevado a cabo este trabajo [45].

Como se ha explicado anteriormente en el apartado 3.2.2, los PAH con objeto de análisis se recogen en tres diferentes partes: en el hollín del portafiltros, en los gases de la corriente de salida utilizando la resina XAD y mediante un lavado con diclorometano los compuestos adsorbidos en las paredes del reactor.

Los PAH que se encuentran en fase sólida, ya sean en el hollín, en la resina de adsorción o en la resina testigo, necesitan desorberse mediante una extracción Soxhlet usando diclorometano como disolvente. Posteriormente estas muestras, junto con la de los condensados en las paredes del reactor (muestra lavado), se concentran en un rotavapor según el método 3540C de la EPA [49]. Finalmente la muestra obtenida se analiza mediante cromatografía de gases acoplada a un análisis de espectrometría de masas (GC/MS).

A continuación se explican con más detalle los distintos procesos que se llevan a cabo en la recuperación y cuantificación de los PAH.

B.1 Extracción de los PAH

Para la obtención de los PAH presentes en fase sólida se emplea el método por extracción Soxhlet. En cartuchos de celulosa se coloca lana de cuarzo en la parte inferior seguidas de 3 gramos de sulfato de sodio anhidro cuyo objetivo es eliminar la humedad que pueda presentar la muestra, se añade más lana y finalmente se introducen las muestras de hollín, resina de adsorción y resina testigo en sus respectivos cartuchos. Antes de cubrir el cartucho con más lana de cuarzo para evitar la pérdida de muestra durante las extracciones, se añaden 10 µl de una disolución patrón interno 4000 mg/l de seis estándares deuterados. Los estándares deuterados son 1,4 diclorobenceno-d4, acenafteno-d10, criseno-d12, naftaleno-d8, perileno-d12 y fenantreno-d10.

Los cartuchos ya preparados se introducen en los dedos del Soxhlet, ensamblando a cada uno un matraz con 250 ml de diclorometano. Todo el conjunto se lleva a una manta de calentamiento con una temperatura de 200-250 °C aproximadamente y se tienen 24 horas en proceso de extracción. En la Figura B.1 se muestra un esquema y la imagen de la extracción Soxhlet.

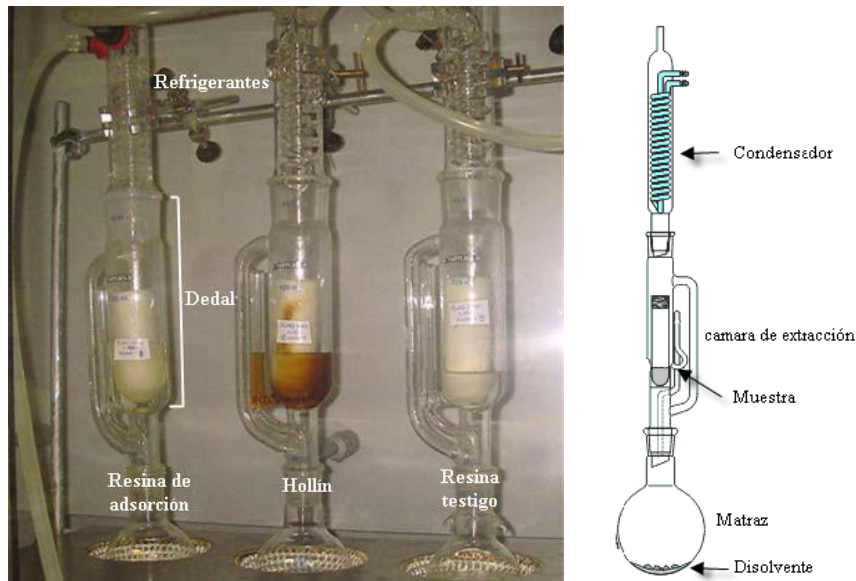


Figura B.1. Esquema de la extracción Soxhlet

B.2 Concentración de las muestras

Los extractos obtenidos de las muestras de hollín, lavado y resina de adsorción se someten a un proceso de concentración mediante un rotavapor (Figura B.2). Estas muestras deben concentrarse hasta obtener un volumen aproximado de 18 a 30 ml. Por otra parte, el extracto resultante de la muestra de la resina testigo, también es concentrado en el rotavapor, sin embargo, este se concentra hasta un volumen de 5 ml. Posteriormente, se le hace pasar una corriente de nitrógeno para arrastrar el diclorometano restante llevarlo a un volumen de 1,5 ml.



Figura B.2. Imagen del rotavapor en el proceso de concentrado de muestras

Una vez que todas las muestras están concentradas al volumen óptimo, se llevan 1,5 ml de estos a un vial donde se les añade 5 μ L de un patrón de recuperación de antraceno-d10 con una concentración 2000 mg/l. Este patrón de recuperación es utilizado para determinar las variaciones significativas en la señal del cromatógrafo como respuesta a posible contaminación

en la columna o efecto matriz de la muestra, además de la eficiencia general del método de análisis. A todos los viales, excepto al correspondiente al concentrado de la resina testigo, es necesario añadirles 10 μl de la solución patrón interno mencionada en el apartado anterior, apartado B.1. El patrón interno se usa para cuantificar los PAH y a la vez corregir los errores sistemáticos durante la preparación y análisis de las muestras.

B.3 Cuantificación de PAH

Tras el proceso de concentración de muestras, estas se analizan mediante cromatografía de gases con un acoplamiento a espectrometría de masas (GC/MS). Estas técnicas de análisis constituye una herramienta potente para separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de matrices complejas y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400 $^{\circ}\text{C}$.

El cromatógrafo de gases utilizado, Figura B.3, es un modelo 7890A de la marca Agilent, equipado con una columna capilar DB-17Ms de sílice, 60 m de longitud (0.25 mm de diámetro interno y espesor de película de 0.25 μm). Junto a este hay acoplado un espectrómetro de masas 5975C con analizador de cuádrupolo y detector de multiplicador de electrones. El programa de rampas térmicas usado fue el siguiente: La temperatura del horno se mantiene en 353 K durante 15 min, luego aumenta hasta 583 K a 5 K/min, manteniéndose en 583 K durante 5 min, seguido por una rampa de velocidad de 5 K/min hasta 563 K y se mantiene a esta temperatura durante 35 min, luego sube a una velocidad de 1.5 K/min hasta 593 K y se mantiene así por 5 minutos. El gas portador es helio y el volumen de muestra inyectada es de 1 μl .



Figura B.3. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS).

Los análisis realizados se trabajan en el modo de control de iones seleccionados (SIM) del MS, con el fin de mejorar la selectividad y la sensibilidad del método. El equipo está calibrado con una solución estándar diluida que contiene los 16 PAH estudiados. Gracias a esto, los PAH

son identificados mediante los tiempos de retención de cada uno, además de la biblioteca de espectros de masas NIST 2.0.

Con las soluciones estándar se construyen las rectas de calibrado de las que se obtienen los factores de respuesta, tal y como indica el método 8270D de la EPA [50]. Con dichos factores de respuesta se determina la masa de cada uno de los PAH, la cual, mediante la ecuación de los gases ideales y considerando el volumen total de gas en cada experimento, se puede convertir a partes por millón (ppm).

Anexo C Procedimientos experimentales

En este anexo se detalla brevemente la metodología llevada a cabo en los distintos experimentos en cada una de las instalaciones

C.1 Experimentos de pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno

En primer lugar, para llevar a cabo los distintos experimentos de pirólisis, hay que realizar el montaje del reactor en la instalación. Seguidamente, se comprueba que todos los componentes están instalados de manera correcta, procediendo a realizar una limpieza con nitrógeno en el cromatógrafo y micro-cromatógrafo de gases.

Una vez hecho esto, se preparan los caudales de etileno, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno necesarios en cada una de las líneas, para lo cual es necesario el uso de los controladores de flujo másico y el burbujímetro. En todos los experimentos se trabaja con un caudal total de 1000 mL/min. Cuando estos caudales están preparados, se introducen en la instalación con ayuda de las válvulas situadas en un panel debajo del reactor, tras esto, se comprueba que no existan fugas en la instalación.

Acto seguido se conectan, el filtro y la resina, y luego se hace pasar los gases para el experimento hacia los aparatos de medida de gases para realizar un pinchazo a temperatura ambiente y comprobar que la concentración de los reactivos es la deseada. Si esta concentración no fuera la que se desea, deben modificarse los caudales nuevamente hasta lograr dicha concentración.

Una vez conseguida la concentración, se cierra el paso de las corrientes de reactivos y se las reemplaza por una corriente de nitrógeno, procediéndose a subir la temperatura del reactor. Para lograrlo, se introduce la consigna deseada de temperatura en el horno mediante pequeñas rampas de calentamiento para evitar que dicha temperatura se descontrola. Cuando la temperatura deseada se ha alcanzado y se ha estabilizado, se inicia el experimento dando paso al etileno y el sulfuro de hidrógeno.

Un experimento dura tres horas, y durante él se realizan varios pinchazos en cada aparato de medida para analizar la composición de los gases de salida del reactor. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se corta el paso de los reactivos, se baja progresivamente la temperatura del horno y se da por finalizado el experimento

A continuación se desconecta la resina XAD-2 y se procede a la recogida del hollín, tanto en el cartucho, como en las paredes del reactor. El hollín recogido se cuantifica mediante una balanza de precisión.

El hollín contenido en el filtro de microfibra de vidrio y la resina XAD-2, se llevan a un proceso de extracción Soxhlet, el cual se detalla en el apartado siguiente y cuyos pasos seguidos son los indicados por Nazly [8]. Cuando el reactor está a temperatura ambiente, se lava con 150 ml de diclorometano con el objetivo de recoger los PAH condensados en las paredes.

Para finalizar, es necesaria la limpieza de la instalación, para ello es preciso retirar cada uno de los componentes del reactor y limpiarlos con jabón y acetona. Para concluir la limpieza del cuerpo del reactor, es necesaria una combustión del carbón pirolítico que no se pudo remover manualmente de las paredes.

Para ello, se subirá la temperatura a 850°C y se hace circular un caudal de aire sintético de 1000mlN/min durante una hora y media.

C.2 Experimentos de interacción de hollín con O₂

Las muestras de hollín obtenido a partir de los experimentos de pirólisis de etileno y sulfuro de hidrógeno, se someten a un proceso de acondicionamiento. Posteriormente se procede a utilizar estas muestras acondicionadas para experimentos de reactividad.

C.2.1 Acondicionamiento de muestras de hollín

El hollín formado a partir de la pirólisis de etileno en presencia de sulfuro de hidrógeno a distintas concentraciones y temperaturas, se recoge y cuantifica, tal y como se ha explicado anteriormente, con el propósito de someterlo a un estudio de interacción con O₂.

Estas muestras de hollín pueden tener en su superficie distintos compuestos adsorbidos, tales como PAH. Estas sustancias presentes pueden alterar los resultados obtenidos en la reactividad y es por ello, que las muestras de hollín han de ser sometidas a un tratamiento de purificación que favorece la desorción de dichas sustancias.

La purificación consiste en calentar la muestra de hollín en atmósfera inerte de N₂ durante 1 hora. La temperatura de trabajo es de 1200°C y 1000°C ya que se toma la temperatura de formación de los hollines con el fin de evitar alteraciones en su estructura. La instalación experimental utilizada es la misma que se emplea en el estudio de la interacción de hollín con O₂ (Figura 3.3).

Para llevar a cabo el acondicionamiento, en el estrechamiento existente en el cuerpo del reactor, se colocan 150 mg de lana de cuarzo que actúa como lecho de sólidos y posteriormente se introducen 150 mg de la muestra de hollín. Una vez preparado el reactor, se introduce en el horno y se conectan y sellan los distintos conductos de entrada y salida del mismo.

Finalmente se introduce al reactor un flujo de 1000 mL/min de N₂ y se calienta la muestra hasta la temperatura deseada. Una vez alcanzada la temperatura de purificación, se mantiene constante durante 1 hora.

Pasado este tiempo, se detiene el calentamiento y se deja enfriar el reactor, se extrae la muestra de hollín purificada y se guarda para someterse al estudio de reactividad posterior.

C.2.2 Reactividad de hollín con O₂

Para el estudio de la reactividad de una muestra de hollín, en el estrechamiento existente en el cuerpo del reactor, se colocan 150 mg de lana de cuarzo que actúa como lecho de sólidos. Con ayuda de un embudo de vástago largo, se introduce una muestra de hollín de 10,5 mg mezclada con, 300 mg de arena de sílice. Dicha mezcla facilita la entrada del hollín en el cuerpo del reactor evitando aglomeraciones y pérdidas de muestra por deposición en las paredes del embudo y el reactor. Además, la mezcla con arena permite que las partículas de hollín estén separadas y aisladas, la cual es una condición necesaria para el estudio de la interacción de dichas partículas con los distintos gases.

Preparado el reactor, se introduce en el horno, se conectan y sellan los distintos conductos de entrada y salida del mismo, así como el sistema de refrigeración del reactor.

En la etapa de calentamiento de la muestra, la cual se realiza mediante una rampa de temperatura de 10°C/min unos 90 minutos hasta llegar a la temperatura de trabajo (1000°C), se introduce un flujo de gas inerte, en este caso nitrógeno, de 1000 mL/min. Cuando se alcanza la temperatura deseada se introduce la corriente del gas reactante con una concentración de 500 ppm de O₂.

Los datos de concentración para CO y CO₂ se toman en continuo, y se da por finalizado el experimento cuando dichas concentraciones llegan a un valor próximo a cero y son constantes.

Anexo D Modelo de núcleo decreciente

El Modelo de Núcleo Decreciente (MND), desarrollado por Yagi y Kunii, considera que durante la reacción se presentan cinco etapas sucesivas [51]:

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

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

Cuando hay ausencia de ceniza, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción y finalmente desaparece. Este tipo de reacción es la considerada para el estudio de la reactividad realizada en este trabajo. Además, siendo el sólido utilizado en este trabajo poco poroso se deben solamente considerar las etapas:

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

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

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

Siendo S_{ext} la superficie externa de la partícula y N_b el número de moles del sólido. La Reacción D.1 tendrá en cuenta la estequiometría de reacción del hollín y el O_2 .



La Ecuación D.1 se puede reescribir como indica la Ecuación D.2.

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

Siendo b el coeficiente estequiométrico de la reacción global Reacción D.1, R el radio inicial de la partícula y N_A el número de moles de gas reactante, O_2 .

En el presente trabajo se determina a la reacción química como la etapa controlante, además el progreso de la reacción no se ve afectado por la presencia de ninguna capa de ceniza, por lo que la velocidad es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por lo tanto, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, r_c , para la estequiometría de la Reacción D.1 es:

$$-\frac{b}{4\pi r^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = bk_S C_{Ag}^n \quad \text{Ecuación D.3}$$

Siendo K_S la constante cinética para la reacción superficial, C_{Ag} la concentración de gas reactante y n el orden de reacción. Si se escribe N_b en función del radio decreciente del núcleo, dado por la Ecuación D.4, se obtiene la Ecuación D.5.

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

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

Siendo ρ_B la densidad molar de la partícula.

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

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

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

Siendo R el radio inicial de la partícula.

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

$$\tau = \frac{\rho_{Carbono} R_0}{bk_S C_{Ag}^n} \quad \text{Ecuación D.8}$$

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

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R_0} = (1 - X_{Carbono})^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ecuación D.9}$$

Englobando, las ecuaciones cinéticas características del Modelo de Núcleo Decreciente con disminución del tamaño de partícula con control de la reacción química son la Ecuación D.8 y Ecuación D.9.

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

$$-\frac{1}{W_{Carbono}^{2/3}} \cdot \frac{dW_{Carbono}}{dt} = Cbk_S C_{Ag}^n \quad \text{Ecuación D.10}$$

Siendo C una constante.