



**Universidad**  
**Zaragoza**

## Trabajo Fin de Grado

Formación de hollín e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) en la pirólisis del etanol

Autor

Arturo Nabil López Molina

Director/es

Fausto Viteri Moya

Ponente

Dra. M<sup>a</sup> Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2016



---

# FORMACIÓN DE HOLLÍN Y PAH'S EN LA PIRÓLISIS DEL ETANOL

---

---

## RESUMEN

---

El trabajo realizado tiene el objetivo principal de extraer conclusiones específicas del comportamiento pirolítico del etanol en cuanto a la formación de hollín y de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) reconocidos por la EPA (United States Environmental Protection Agency) como contaminantes prioritarios.

Este estudio tiene importancia dentro de la industria de automoción, que constituye una de las mayores fuentes de emisiones contaminantes. La memoria realizada se engloba como parte de la investigación que se está llevando a cabo para analizar los posibles agentes contaminantes formados a partir del uso de aditivos en el combustible. Más concretamente, se analizan las emisiones de PAH's, por su alta peligrosidad debido a su carácter mutagénico y cancerígeno, a partir de etanol, uno de los aditivos a combustible de automoción más usados.

Para obtener conclusiones del comportamiento pirolítico del etanol, se ha utilizado la misma concentración del alcohol, 50000 ppm, en diferentes condiciones de operación cambiando los parámetros que afectan a la reacción. Se han considerado 8 temperaturas diferentes, 1200°C, 1150°C, 1100°C, 1050°C, 1000°C, 900°C, 800°C y finalmente 700°C. Al mismo tiempo, se ha modificado el tiempo de residencia mediante la variación de la longitud de la zona de reacción, estableciendo esta longitud en 6 cm o 16 cm.

Para la elaboración de los experimentos se ha seguido la metodología previamente establecida por el grupo de trabajo del laboratorio de Reacciones en Combustión del grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Esta metodología se refiere al sistema de alimentación, el sistema de reacción, el sistema de recogida de hollín y PAH's y el sistema de análisis de gases.

Los resultados obtenidos muestran una evolución ascendente en la formación de hollín con la temperatura. Los PAH's presentan un perfil de campana, situándose su máxima concentración entre 1050°C y 1100 °C según el tiempo de residencia. A partir de estas temperaturas su concentración decrece por incrementar la formación de hollín.

La cantidad de PAH's y hollín obtenidos también se aumenta con el tiempo de reacción. Existe una mayor concentración de PAH's adheridos en el hollín, característica más destacable cuanto mayor es el tiempo de residencia.

Por último, la comparación de resultados con otros compuestos muestra que el etanol no es una de las sustancias que menos hollín forma. Los mejores compuestos que el grupo de investigación ha encontrado con respecto a la formación de hollín es el DMC, cuyo rendimiento máximo no llega al 10%, mientras que el etanol supera el 30%.





## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

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

D./D<sup>a</sup>. \_\_\_\_\_,

con nº de DNI \_\_\_\_\_ 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/Máster)  
\_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, \_\_\_\_\_

Fdo: \_\_\_\_\_



## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>3</b>
2.1 CONTAMINACIÓN EN LA INDUSTRIA DE AUTOMOCIÓN .....	3
2.2 EL ETANOL Y SU USO EN LA INDUSTRIA DE AUTOMOCIÓN .....	4
2.3 HOLLÍN E HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAH's).....	7
2.4 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	11
2.4.1 <i>Atmosfera de reacción</i> .....	11
2.4.2 <i>Tipo de combustible</i> .....	11
2.4.3 <i>Temperatura</i> .....	12
2.4.4 <i>Presión</i> .....	12
2.4.5 <i>Tiempo de residencia</i> .....	12
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>13</b>
3.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL .....	13
3.1.1 <i>Sistema de alimentación de gases</i> .....	14
3.1.2 <i>Sistema de reacción</i> .....	14
3.1.3 <i>Sistema de recogida de hollín y PAH's</i> .....	15
3.1.4 <i>Sistema de análisis de gases</i> .....	16
3.2 METODOLOGÍA DE TRABAJO .....	16
<b>4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>19</b>
4.1 FORMACIÓN DE HOLLÍN.....	19
4.1.1 <i>Dependencia de la temperatura</i> .....	19
4.1.2 <i>Dependencia del tiempo de residencia</i> .....	20
4.2 FORMACIÓN DE GASES LIGEROS .....	21
4.2.1 <i>Dependencia de la temperatura</i> .....	21
4.2.2 <i>Dependencia del tiempo de residencia</i> .....	25
4.3 FORMACIÓN DE PAH's .....	26
4.3.1 <i>Dependencia de la temperatura</i> .....	26
4.3.2 <i>Dependencia del tiempo de residencia</i> .....	29
4.4 RENDIMIENTO A PRODUCTOS .....	29
4.4.1 <i>Dependencia de la temperatura</i> .....	29
4.4.2 <i>Dependencia del tiempo de residencia</i> .....	31
4.5 COMPARACIÓN CON OTROS RESULTADOS .....	31
<b>5. CONCLUSIÓN .....</b>	<b>33</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>35</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>38</b>
ANEXO A: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	38
A.1 <i>Sistema de alimentación de gases</i> .....	39
A.2 <i>Sistema de reacción</i> .....	41
A.3 <i>Sistema de recogida de hollín y PAH's</i> .....	43
A.4 <i>Sistema de detección y análisis de gases</i> .....	45
ANEXO B: METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS PAH'S .....	47
B.1 <i>Extracción de los PAH's</i> .....	48
B.2 <i>Concentración de las muestras</i> .....	48
B.3 <i>Cuantificación de PAH's</i> .....	49
ANEXO C: CALIBRACIÓN MICROCRMATÓGRAFO .....	51



## 1. INTRODUCCIÓN

---

Los procesos de combustión suponen el principal foco de contaminación atmosférica. Las emisiones que se producen en estos procesos tienen una gran repercusión tanto en la salud humana así como en el medio ambiente. Ello, unido al aumento en las últimas décadas debido al desarrollo tecnológico [1], incrementa la preocupación sobre su control y adecuado funcionamiento con el paso de los años. Dentro de todos los procesos de combustión que se desarrollan, los emitidos por la industria de automoción suponen el mayor impacto. Es por ello que su estudio, así como investigación de nuevas formas de reducir las emisiones, supone un elevado interés.

Una de las más importantes emisiones en los procesos de combustión es el hollín. El hollín está constituido por una materia particulada formada fundamentalmente por carbono originada en condiciones pirolíticas en altas temperaturas. Estas partículas afectan gravemente la salud, causando daños oculares y respiratorios.

Según lo expuesto por Monin [2], a partir del conjunto de resultados obtenidos en la literatura, y dentro del marco de teorías propuestas, la formación de hollín es el resultado de varios procesos. Como precursores de hollín, se hallan los PAH's, que se forman después de varios procesos complejos. Por este motivo, un estudio de formación de PAH's debe englobar también la formación de hollín.

Los PAH's están formados por cadenas de anillos de carbono. Estos compuestos, aunque formados en menor proporción, son de gran importancia por su alto carácter mutagénico y cancerígeno, así como por su papel de precursor en la formación de hollín [3]. Los PAH's incluyen cientos de compuestos aromáticos diferentes, pero dieciséis de estos PAH's han sido considerados por la US-EPA (United States Environmental Protection Agency) como contaminantes prioritarios. Los PAH's pueden estar presentes en la atmósfera en la fase gas, o adsorbidos sobre material particulado como puede ser el hollín.

Así pues, se concluye que para conseguir reducir las emisiones contaminantes al aire dentro de la automoción como una de las industrias que mayor impacto tiene en la emisión de estos compuestos, es necesario investigar el comportamiento de un combustible en la formación del hollín, incluyendo la formación de PAH's.

Dentro de la amplia gama de combustibles o aditivos que se pueden investigar, el etanol ocupa un lugar especial. El etanol es uno de los compuestos oxigenados más atractivos y hoy en día es producido con el fin de ser utilizado como biocombustible y está dentro de los más comunes y abundantes. Una de sus características más atractivas es que puede obtenerse a partir de distintos materiales biomásicos renovables e incluso a partir de microalgas marinas, tal como lo explica Balat y col. [4]. Mayoritariamente, el etanol es en la actualidad producido a gran escala por varios países, donde destaca Brasil, que lo obtiene procedente de los cultivos de caña, así como Estados Unidos. Además, su uso como aditivo podría contribuir a disminuir la formación de hollín y PAH's en la industria de automoción, así como a reducir la dependencia actual que existe con los combustibles fósiles.

Dentro de este contexto se ubica la presente memoria. En el presente trabajo se estudia la pirólisis de etanol. El estudio se ha realizado en el laboratorio de Reacciones en Combustión del grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Este trabajo complementa el estudio de la pirólisis del etanol realizado por el grupo [5] añadiendo el análisis de la formación de PAH's.

Este estudio abarca el análisis de la formación de gases, hollín y PAH's formados en condiciones pirolíticas. Se modifica el tiempo de residencia mediante dos zonas de reacción diferenciadas (6 y 16 cm) y, por otro lado, en cada una de estas condiciones se estudia un amplio rango de temperaturas (700°C – 1200°C). Se obtiene así diversas condiciones que ayudan a interpretar el comportamiento pirolítico del etanol, así como un mejor conocimiento de la formación de PAH's y hollín. En este contexto, el principal objetivo de la memoria presentada es evaluar la formación de hollín, gases ligeros y los 16 PAH's formados en la pirólisis del etanol, y su dependencia con la temperatura y el tiempo de residencia.

El presente estudio utiliza una concentración fija de etanol, establecida en 50.000 ppm. Esta concentración fue escogida para continuar con el trabajo previo realizado por Esarte [6], y de este modo mantener la homogeneidad experimental. La pirólisis de etanol forma distintos gases a la salida, que se cuantifican mediante el uso de cromatografía de gases. Paralelamente a estos gases de salida, se analizan muestras de hollín y PAH's formados durante la reacción.

Esta memoria comienza con un estudio previo acerca del marco en el cual se sitúa la investigación. En éste se examina el lugar que ocupa la industria de automoción como principal emisor de contaminación al aire. Se presenta el papel fundamental que juegan los PAH's en la formación de hollín, así como el efecto que supone su emisión a la atmósfera.

Posteriormente se presenta la metodología experimental. En este apartado se detalla la instalación usada en la labor experimental para poder cumplir el principal objetivo planteado. Se relata la metodología de trabajo en la cual se mantiene la uniformidad experimental en laboratorio respecto a otros trabajos previos. De esta manera se establecen unos parámetros adecuados para poder realizar comparaciones con otros compuestos.

Tras ver el contexto en el que se ubica, y desarrollar la manera de abordar el problema, la memoria presenta los resultados del trabajo experimental de laboratorio. En este apartado se analiza la corriente de salida de la reacción y la cantidad de hollín y PAH's formados. Se pretende aunar la información necesaria que permita conocer el comportamiento de la pirólisis del etanol en las condiciones de operación usadas.

Por último, se presentan las conclusiones del trabajo realizado. En estas se extraen los aspectos más importantes destacados mediante el análisis de los resultados obtenidos.

## 2. ANTECEDENTES

---

### 2.1 Contaminación en la industria de automoción

Uno de los principales focos de contaminación atmosférica son los procesos de combustión. Estos forman parte de la vida cotidiana en numerosas ocasiones. Están presentes en la mayor parte de las industrias y transportes.

Sin embargo, el transporte es el responsable del 80% de la contaminación atmosférica en España [1]. Estos procesos de transporte suponen además el 40% de la energía consumida en el País. Además, dentro de los transportes, el 90% supone el transporte específico por carretera, donde el coche privado consume la mitad de los recursos energéticos.

Por tanto, dentro de los procesos más contaminantes, el principal factor es el transporte por carretera. Por ello es importante analizar detalladamente las principales emisiones producidas por estos medios, así como formas para poder reducirlas. Una gran disminución de los niveles de emisión en la industria de automoción supondrá una importante reducción de agentes contaminantes a la atmosfera, que se traducirá en un aire más limpio sin repercusiones en la salud humana [7].

Una de las emisiones más contaminantes en el transporte es el hollín. Según la OMS [8] más de dos millones de personas mueren cada año debido al efecto de estas pequeñas partículas contaminantes. Entre los afectos adversos más conocidos están la irritación ocular y respiratoria así como flemas y dificultades respiratorias. A este respecto han ido surgiendo leyes y normativas que regulan y limitan cada vez más su emisión a la atmósfera, tal como se aprecia en la tabla 1.

Paralelamente a la preocupación por disminuir la formación de hollín se encuentran situados los PAH's. Entre estos son compuestos, varios han sido considerados como cancerígenos y tienen una estrecha relación con la formación de hollín. Por ello, debido al incremento del número de víctimas por cáncer en las últimas décadas, convierte su estudio en un tema de actualidad e importancia.

En resumen, se plantean de forma continua diversas estrategias que disminuyan las emisiones contaminantes en la industria de la automoción, acompañada siempre por una mayor severidad de normativa y preocupación por la salud humana [9]. Una de estas estrategias es la inclusión de aditivos oxigenados al combustible, como puede ser el etanol. El uso de biocombustibles puede conseguir una emisión de contaminantes sensiblemente menor, al tener menos tasa de emisión de hollín, gases ligeros y PAH's que el combustible original.

Tabla 1: Valores de emisión máximo según normativa

TIPO	FECHA	CO (G/KM)	HC (G/KM)	HC + NOX (G/KM)	NOX (G/KM)	PM (G/KM)
<b>DIESEL</b>						
<b>EURO I</b>	Julio 1992	2,72	-	0,97	-	0,14
<b>EURO II</b>	Enero 1996	1,0	-	0,7	-	0,08
<b>EURO II</b>	Enero 1996	1,0	-	0,9	-	0,10
<b>EURO III</b>	Enero 2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
<b>EURO IV</b>	Enero 2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
<b>EURO V</b>	Septiembre 2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005
<b>EURO VI</b>	Septiembre 2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005
<b>GASOLINA</b>						
<b>EURO I</b>	Julio 1992	2,72	-	0,97	-	-
<b>EURO II</b>	Enero 1996	2,2	-	0,5	-	-
<b>EURO III</b>	Enero 2000	2,30	0,20	-	0,15	-
<b>EURO IV</b>	Enero 2005	1,0	0,10	-	0,08	-
<b>EURO V</b>	Septiembre 2009	1,0	0,10	-	0,06	0,005
<b>EURO VI</b>	Septiembre 2014	1,0	0,10	-	0,06	0,005

## 2.2 El etanol y su uso en la industria de automoción

El uso de etanol en la automoción no es una idea innovadora que nunca se halla llevado a cabo. El aumento por la preocupación en la contaminación ha llevado a hacer realidad el uso de biocombustibles en diferentes partes del mundo. El biocombustible que más impacto ha creado ha sido precisamente el uso de etanol.

Su uso fue motivado por ser una fuente de biocombustible renovable. Se extrae de diversas plantaciones en una producción anual que va creciendo año tras año (tabla 2). Dentro de los países donde más se ha desarrollado esta tecnología destacan Brasil y Estados Unidos, que al mismo tiempo son los mayores productores de etanol (tabla 3).

El uso de este biocombustible ha ido acompañado de dudas sobre el efecto corrosivo que el etanol pudiera tener en el vehículo. No obstante, los nuevos materiales que forman los coches y

su configuración hacen que ahora esa crítica quede fuera de lugar, siendo que cualquier coche fabricado en las dos últimas décadas pueda funcionar sin problema alguno con una mezcla de hasta 10%-12% de etanol [10].

*Tabla 2: Balance del sector del bioetanol en millones de litros [11].*

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>PRODUCCIÓN</b>	82.118	81.917	81.654	86.509	93.108	97.000
EEUU	50.088	52.805	50.350	50.398	54.286	54.500
BRASIL	22.942	19.132	19.986	23.369	24.469	27.800
<b>CONSUMO</b>	82.937	80.104	80.720	86.398	90.656	96.030
EEUU	49.900	48.420	49.060	49.920	51.030	51.500
BRASIL	22.162	19.290	17.790	21.456	24.085	28.100
<b>IMPORTACIÓN</b>	2.302	5.277	6.025	4.855	4.205	4.100
EEUU	37	533	1.853	1.159	274	400
BRASIL	75	1.150	546	132	452	450
<b>EXPORTACIÓN</b>	2.229	5.467	5.994	4.707	4.303	4.150
EEUU	1.125	4.075	2.807	2.353	3.207	3.200
BRASIL	854	922	2.742	2.044	836	600

Tabla 3: Producción anual por miles de barriles de etanol [12].

<b>PRODUCCIÓN</b>	<b>(MILES DE BARRILES POR DÍA)</b>	<b>CONSUMO</b>	<b>(MILES DE BARRILES POR DÍA)</b>
<b>ESTADOS UNIDOS</b>	887,6	<b>ESTADOS UNIDOS</b>	853,7
<b>BRASIL</b>	527,3	<b>BRASIL</b>	424,3
<b>ALEMANIA</b>	62,0	<b>ALEMANIA</b>	75,5
<b>FRANCIA</b>	55,0	<b>FRANCIA</b>	55,0
<b>CHINA</b>	43,0	<b>CHINA</b>	43,0
<b>ARGENTINA</b>	38,1	<b>ITALIA</b>	34,7
<b>CANADÁ</b>	26,4	<b>CANADÁ</b>	34,2
<b>ESPAÑA</b>	24,0	<b>ESPAÑA</b>	34,0
<b>TAILANDIA</b>	18,5	<b>REINO UNIDO</b>	29,0
<b>ITALIA</b>	16,5	<b>POLONIA</b>	18,0
<b>BÉLGICA</b>	13,5	<b>TAILANDIA</b>	18,0
<b>COLOMBIA</b>	12,0	<b>AUSTRIA</b>	12,5
		<b>COLOMBIA</b>	12,0
		<b>ARGENTINA</b>	11,9

Como contrapartida, al mezclar la gasolina con etanol se adquiere menos poder energético, por lo que el consumo para recorrer una misma distancia aumenta. En contraposición está el precio del etanol, que es más económico, así como su carácter renovable.

De este modo, en varios países, como Brasil, se han ido desarrollando toda una gama de vehículos a motor diseñados para funcionar mezclando gasolina con etanol, o incluso con etanol como único combustible. Motores aptos para E85 (85% etanol y 15% de gasolina) consiguen generar la fuerza equivalente a un combustible de 105 octanos, y motores E100 (100% etanol) son utilizados en carreras como las 500 millas de Indianápolis.

El primer automóvil en funcionar con 100% de alcohol en Brasil fue el Fiat 147 en 1978, incrementando y disminuyendo los coches fabricados al año que funcionaban con etanol según la producción del propio combustible, como se muestra en la tabla 4, alcanzando un máximo de hasta un 76%.

Tabla 4: Fabricaciones de nuevos vehículos en Brasil [13].

<b>AÑO</b>	<b>VEHÍCULOS E100</b>	<b>VEHÍCULOS "FLEX"</b>	<b>TOTAL VEHÍCULOS</b>	<b>% VEHÍCULOS ETANOL</b>
<b>1979</b>	3.328	-	912.018	0,4
<b>1980</b>	239.251	-	933.152	25,6
<b>1986</b>	619.854	-	815.152	76,0
<b>1990</b>	71.523	-	663.084	10,8
<b>1998</b>	1.188	-	1.254.016	0,1
<b>2000</b>	9.428	-	1.361.361	0,7
<b>2002</b>	48.022	-	1.521.431	3,2
<b>2003</b>	31.728	39.853	1.361.361	4,8
<b>2004</b>	49.796	282.706	1.862.780	17,8
<b>2005</b>	43.278	776.164	2.011.817	40,7
<b>2006</b>	758	1.249.062	2.092.003	59,7
<b>2007</b>	3	1.716.716	2.388.402	71,9

Sin embargo, recientes estudios realizados sobre la atmósfera en Sao Paulo, remarcan que el uso del etanol, junto con las ventajas que se mencionan en la presente memoria, también va acompañado de ciertos inconvenientes [14][15].

Uno de estos estudios [14] sostiene que el uso del etanol en sustitución de la gasolina genera más gases de efecto invernadero que la gasolina. No obstante, estos mismos estudios, presentan que al tener en cuenta el ciclo productivo del etanol en Brasil, a partir de la caña de azúcar, la cual absorbe grandes cantidades de dióxido de carbono de la atmósfera, en total se puede considerar como menos contaminante que la gasolina.

Otro estudio [15] señala un incremento del 20% en la contaminación por ozono en la troposfera con el uso del etanol. Este gran inconveniente, por sus problemas relacionados con la salud del ser humano y del medio ambiente, es a su vez comparado con el aumento de otros gases contaminantes que provoca el uso de gasolina, como lo son el óxido nítrico, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno.

### 2.3 Hollín e hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's)

El hollín se define como materia particulada carbonosa formada bajo condiciones de pirólisis. El proceso de formación aún se considera objeto de estudio desde hace varios años debido a su complejidad, existiendo diversas teorías para su explicación. La más importante y ampliamente

aceptada es la desarrollada por Haynes y Wagner en 1981 [16], la cual se explicará más adelante.

El hollín es causante de graves trastornos tanto en el medioambiente, afectando negativamente a la calidad de la atmósfera, así como en la salud y es considerado una de las principales emisiones en la industria del automóvil. Por ello, y con una normativa cada vez más exigente, se hace imprescindible conocer el proceso de su formación para poder reducir la contaminación y adaptarse cada vez más a la nueva normativa. Dentro de sus efectos se destacan la reducción de la visibilidad en el entorno, así como problemas respiratorios surgidos al penetrar partículas de poco tamaño en los pulmones. Esto último, además, se ve agravado por tener otros compuestos adsorbidos en la superficie de estas partículas como los PAH's, que son altamente cancerígenos.

Por estos motivos, las principales estrategias se centran en evitar su formación. Estudiando los compuestos aromáticos adsorbidos en la superficie del hollín, la US-EPA ha detectado 16 PAH's principales, tal como se muestra en la tabla 5, los cuales han sido objeto de estudio en la presente memoria.

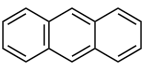
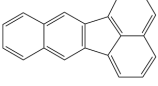
Como se mencionó anteriormente, dentro de los diversos estudios y teorías en relación a la formación de hollín, la teoría más aceptada en la comunidad científica, establece dos etapas, tal como explica Haynes y Wagner [16]. En la primera etapa se produce la formación de hidrocarburos aromáticos generados en la descomposición de la pirólisis. En la segunda etapa, estos pequeños hidrocarburos aromáticos se adicionan para formar productos más grandes hasta formar PAH's.

Más tarde, otras teorías [17] [18] [19] apoyaron esta idea, desarrollando y ampliándola más. Se definen hasta cuatro etapas (figuras 1 y 2). Estas etapas son:

- Formación del primer anillo aromático. El primer anillo aromático es el benceno, que es activado mediante la pérdida de un hidrógeno formando un radical [18]. Este es el inicio del crecimiento hacia otros hidrocarburos aromáticos más complejos. El proceso se puede apreciar en la figura 1 [17].
- Formación y crecimiento de PAH's. El crecimiento de los PAH's viene determinado por la ruta HACA tal como se muestra en la figura 2 [18]. Este mecanismo, que parte del primer anillo aromático formado, describe cómo crecen los anillos aromáticos por la reacción e interacción con pequeñas cadenas de hidrocarburos y radicales de hidrógeno hasta formar PAH's.
- Nucleación de las partículas de hollín mediante el crecimiento de PAH. Al mismo tiempo que se forman los primeros PAH's, se agregan nuevas moléculas de mayor tamaño. Finalizada la nucleación, se considera que la partícula de hollín ha sido formada.
- Crecimiento de las partículas por coagulación. La partícula creada crece a través de interacciones y colisiones con otras partículas. Las partículas más grandes se unen por aglomeración.



Tabla 5: PAH's prioritarios [6].

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	
FLUORANTRENO	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	

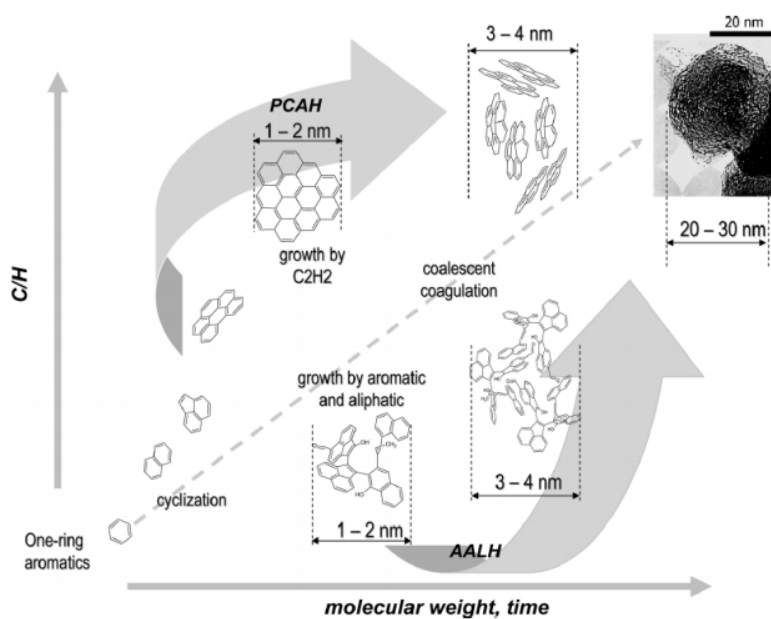


Figura 1: Esquema formación hollín

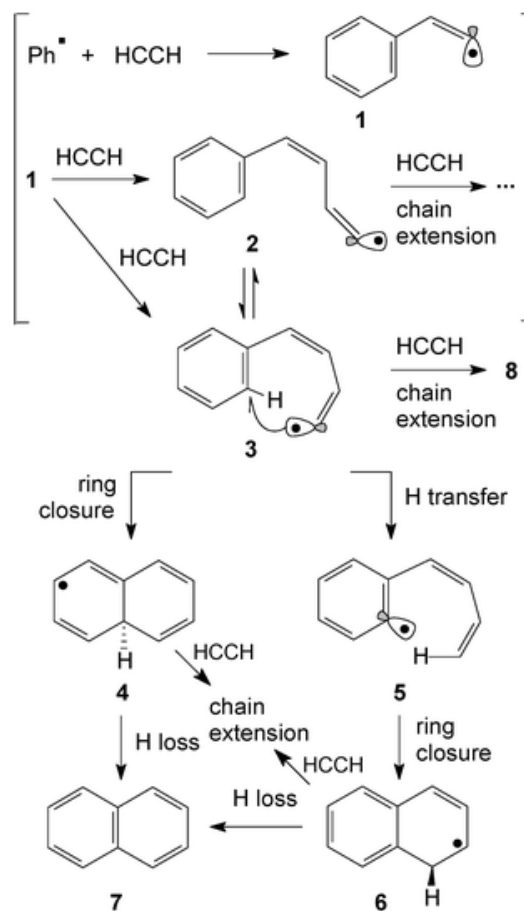


Figura 2: Ruta HACA (Hydrogen Addition Carbon Abstraction)

## 2.4 Influencia de las condiciones de operación

La formación de hollín no es un proceso independiente de las condiciones de operación. Este proceso más bien se ve favorecido o desfavorecido por varios factores, tal como señalan Richter y Howard [20]. Entre los diversos factores que afectan a la conversión del hollín, se destaca la atmósfera de reacción, el tipo de combustible, la temperatura y la presión.

### 2.4.1 Atmósfera de reacción

Según la cantidad de oxígeno presente, se pueden establecer tres tipos de atmósferas diferentes, establecidas por el parámetro  $\lambda$  según la ecuación:

$$\lambda = \frac{Aire_{real}}{Aire_{estequiométrico}}$$

Las tres atmósferas que esta ecuación establece son:

- $\lambda \leq 1 \rightarrow$  Atmósfera reductora
- $\lambda = 1 \rightarrow$  Atmósfera en condiciones estequiométricas
- $\lambda \geq 1 \rightarrow$  Atmósfera oxidante

En las atmósferas en condiciones estequiométricas y oxidantes no se ve favorecida la formación de hollín, pues los precursores de éste se oxidan antes de formar las partículas de hollín. En cambio, en atmósferas reductoras se ve muy favorecida la formación de hollín, especialmente cuando  $\lambda \leq 0,5$ . Por este motivo, el presente trabajo se centra en este último tipo de atmósferas.

### 2.4.2 Tipo de combustible

Un estudio realizado por McEnally [21] establece diferencias entre los diferentes combustibles para la conversión del hollín. Dentro de los parámetros más importantes se encuentran las relaciones C/H y C/O. De esta manera, cuanto más grande sea esta relación, o lo que es lo mismo, cuando más carbono tenga el combustible, más hollín formará.

Existen otros parámetros que también favorecen la conversión del hollín como la longitud de las cadenas de carbono del combustible o la existencia de enlaces dobles y triples, así como la presencia en el combustible de anillos aromáticos [16].

En el caso del presente estudio, el etanol no presenta cadenas largas de carbonos, así como enlaces dobles y triples ni anillos aromáticos, por lo que a priori su conversión en hollín no debería ser tan elevada como otros combustibles con estas características.

### 2.4.3 Temperatura

La temperatura, tal y como demuestran los diversos estudios realizados [16], es uno de los parámetros de mayor influencia en la conversión del hollín, siendo independiente de otros factores. Según los diversos estudios realizados, el perfil de la evolución de la temperatura presenta una forma de campana, la misma que sitúa la máxima conversión a una temperatura entre los 1427°C y los 1827°C.

El presente trabajo aborda un rango de temperatura que va desde 700 °C hasta 1200 °C, y maneja la misma metodología establecida por el grupo de investigación de Reacciones en Combustión del grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) [5].

### 2.4.4 Presión

La presión también ejerce influencia en la conversión del hollín. Diversos estudios [22] demuestran que un aumento en la presión provoca un aumento en la conversión. Sin embargo, esto no es una observación del todo conocida y estudiada.

El presente trabajo fue realizado a presión atmosférica y no se ha modificado la presión, por lo que no se analizará este factor.

### 2.4.5 Tiempo de residencia

El tiempo de residencia constituye una condición considerada en el presente trabajo. Su influencia es determinante en la conversión de hollín y gases ligeros [5]. No obstante, poco se conoce sobre el efecto que tiene este parámetro sobre la formación de PAH's.

En la presente memoria se varía la longitud de la zona de reacción como mecanismo para variar el tiempo de residencia. Se plantea las longitudes de reacción de 6 cm y 16 cm.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo presenta una breve descripción de las instalaciones experimentales. Las instalaciones cubren todo el espectro de factores influyentes en la conversión del hollín previamente mencionados, para así establecer la formación de PAH's como precursor. El presente trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones en Combustión del grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Al ser una breve descripción de la instalación, se explica con más detalle en el Anexo A: Instalación experimental.

Al mismo tiempo, se comenta la metodología de trabajo seguida en los experimentos de laboratorio, así como las distintas condiciones de operación en cada uno de los distintos experimentos.

#### 3.1 Instalación Experimental

La instalación sigue el esquema de la figura 3. Esta se puede dividir en 4 partes:

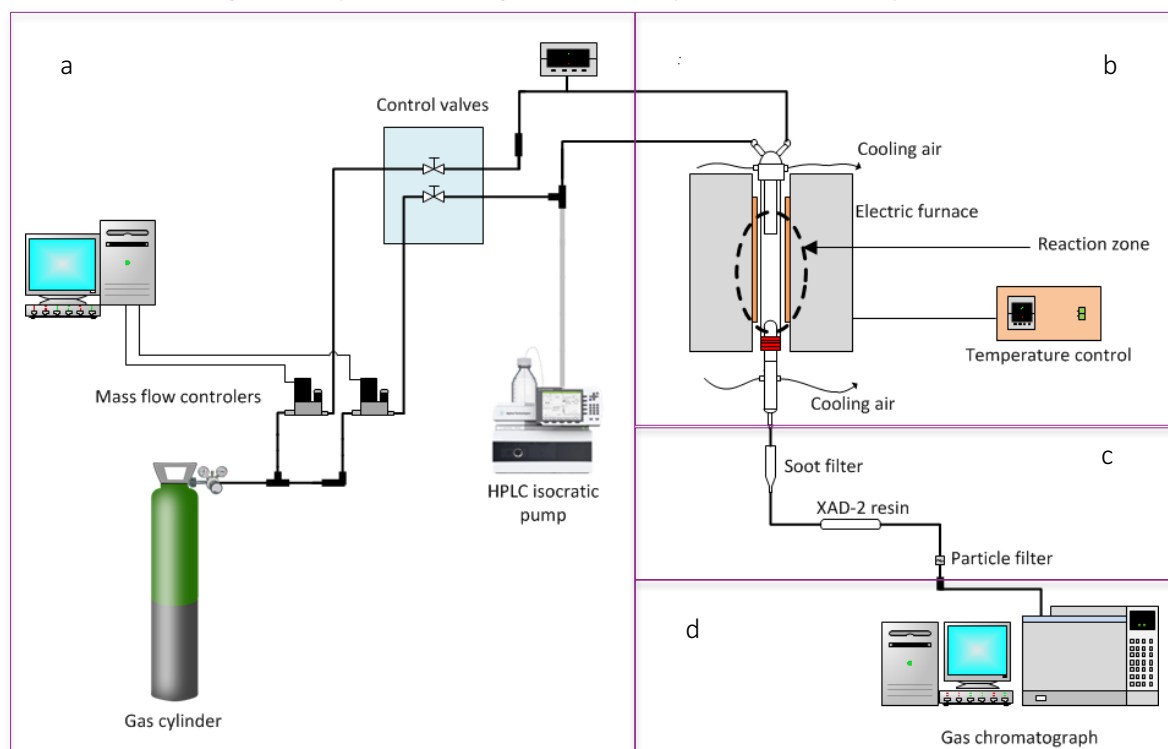


Figura 3: Esquema instalación experimental

- Sistema de alimentación de gases.
- Sistema de reacción.
- Sistema de recogida de hollín y PAH's.
- Sistema de detección y análisis de gases.

### 3.1.1 Sistema de alimentación de gases

Es el encargado de controlar y medir los caudales que entran en el sistema de reacción. Controla dos gases diferentes. Por un lado alimenta nitrógeno, usado como gas inerte, para conseguir el caudal requerido por la metodología experimental, es alimentado a través de botellas de gas. Por otro lado, el etanol, que es líquido a temperatura ambiente, es alimentado mediante el uso de una bomba HPLC isocrática a través de una línea calefactada cuya temperatura está controlada a 120°C.

### 3.1.2 Sistema de reacción

La reacción se produce en un reactor tubular de cuarzo. El reactor consigue la temperatura deseada en cada experimento mediante el uso de un horno eléctrico. Finalmente, para conseguir zonas isotermas, se introduce aire comprimido por camisas de cuarzo ubicadas en la parte superior e inferior del reactor. El sistema mencionado está representado por la figura 4.

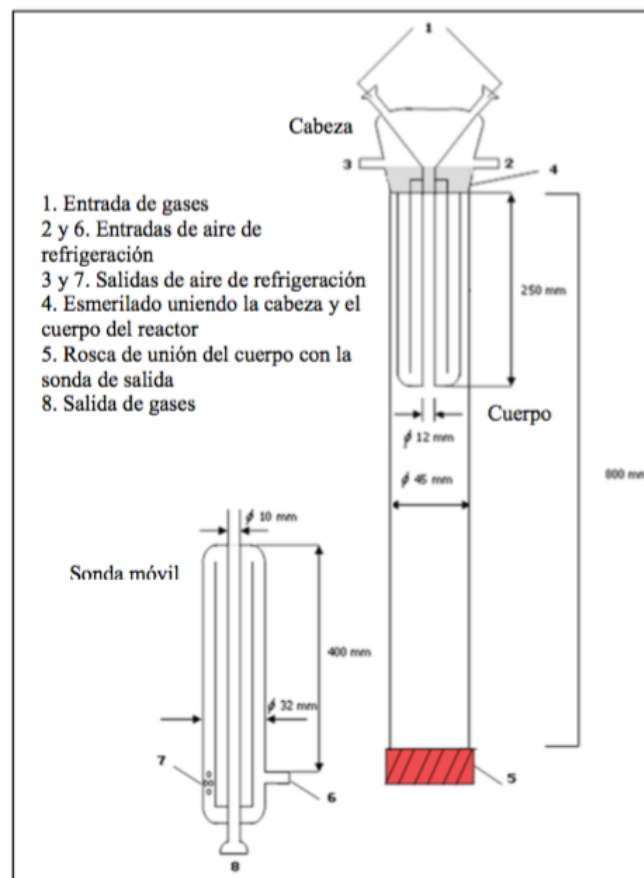


Figura 4: Esquema reactor

### 3.1.3 Sistema de recogida de hollín y PAH's

El hollín formado durante la reacción se recoge por medio de un filtro de microfibra de vidrio figura 5 situado a la salida del reactor. Los PAH's formados, por su parte, se recogen usando, una resina polimérica especial (Amberlita XAD-2) donde se quedan adheridos. Esta resina se ubica inmediatamente después del filtro de recolección de hollín (figura 6).

La resina está dividida en dos partes. La primera de ellas es la resina de adsorción, donde los PAH's quedarán adheridos. La segunda es la resina de testigo, que servirá para como base para poder establecer una comparación con la resina de adsorción con la cual analizar los resultados.

Por último, este sistema lo completa un elemento de protección, un filtro de partículas, que evita que restos de partículas de hollín continúen al sistema de análisis de gases.



Figura 5: Filtro para hollín

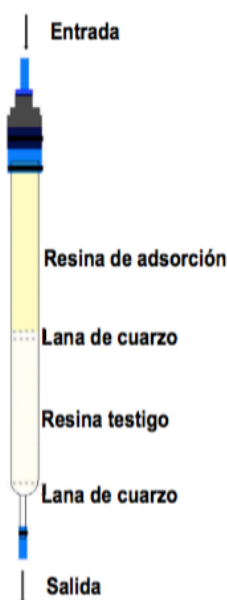


Figura 6: Resina para PAH's

En cuanto a la repetitividad de los experimentos, se ha realizado repeticiones de experimentos al azar que muestra una variación máxima de peso de 0,0927 g (3,4%), para el hollín formado en la temperatura 1200°C después de 3 horas de experimento.

### 3.1.4 Sistema de análisis de gases

Este sistema permite cuantificar la concentración de los gases a la salida del reactor. Para ello se utilizan dos equipos diferentes. En primer lugar se utiliza un microcromatógrafo de gases el cual detecta la presencia de etanol en la corriente de gases de salida. Posteriormente, la corriente pasa por un cromatógrafo de gases donde se detectan los gases formados en el experimento. Finalmente estos gases son evacuados al exterior mediante una campana de extracción de gases.

## 3.2 Metodología de trabajo

El propósito principal del trabajo es detectar y cuantificar PAH's formados durante la pirólisis del etanol. Estas condiciones experimentales, son las propicias para que se puedan formar hollín y otros compuestos como los PAH's. Para detectar y cuantificar los PAH's, solo se han tenido en cuenta los 16 compuestos establecidos por la US-EPA, mencionados en la tabla 5, debido a su alto carácter mutagénico y cancerígeno.

Los PAH's se recogen a lo largo del experimento por el sistema de recogida de hollín y PAH's. Estos se adhieren principalmente a la resina XAD-2 capaz de retener estos gases, para posteriormente poder analizarlos. No obstante, además de estas partículas retenidas en la resina, en los experimentos quedan adheridos restos de PAH's en el hollín y en las paredes del reactor. Por este motivo, también se analizan los PAH's adheridos en estas superficies.

En total son cuatro las muestras tomadas para la cuantificación de PAH's:

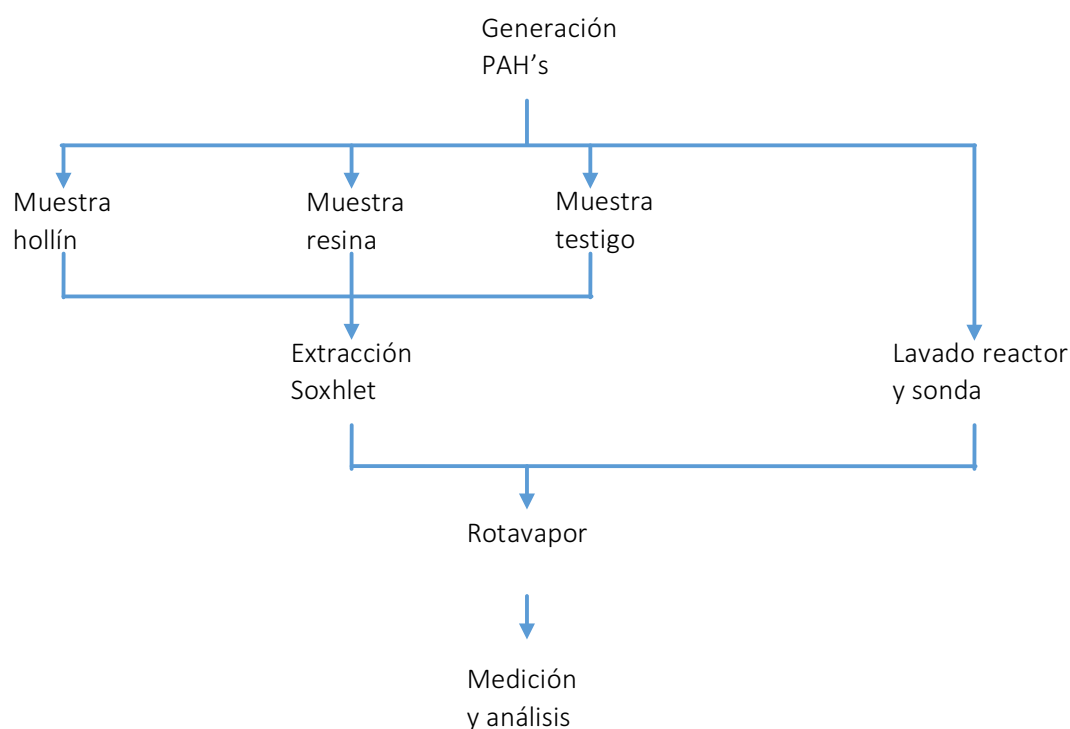
- i. Resina de recogida
- ii. Resina de testigo
- iii. PAH's absorbidos por el hollín
- iv. PAH's procedentes del lavado, con diclorometano, del reactor

Para poder analizar las muestras es necesario establecer una recuperación de estos gases para someterlos a una posterior cuantificación. Para ello, los equipos a usar son:

- Extractor soxhlet
- Rotavapor
- Cromatógrafo de gases unido a un espectrómetro de masas



Tal como se ve en la figura 7, el procedimiento consta de cuatro fases. En la primera de ellas, los PAH's procedentes del reactor se quedan adheridos a las cuatro superficies mencionadas anteriormente. Las muestras referidas a las resinas y al hollín se someten a un equipo de extracción soxhlet, y se extraen las partículas quedándose disueltas en diclorometano. Estas 3 muestras, junto con el lavado del reactor, realizado éste directamente con diclorometano, se concentran con un rotavapor. Finalmente estas 4 muestras concentradas se cuantifican con el cromatógrafo de gases aplicado a un espectrómetro de masas. La metodología de la extracción se desarrolla en más profundidad en el anexo B.



*Figura 7: Esquema de recuperación de PAH's*

### 3.2.1 Condiciones de operación

Los distintos experimentos se realizan como continuación del trabajo realizado anteriormente por el grupo de investigación [5]. Por ello, se han tomado las mismas condiciones experimentales utilizadas en los anteriores estudios.

Tal como se describió con anterioridad, los ensayos realizados en el laboratorio se llevan a cabo en atmósfera pirolítica. De esta manera, se consigue un incremento en la conversión del hollín, y por tanto, mayor formación de PAH's.

Se selecciona una concentración de entrada de 50.000 ppm de etanol, así como un tiempo de reacción total de 3 horas y un flujo másico de 1.000 mLN/min [23]. Para completar este flujo de

entrada, al etanol se suma nitrógeno, como gas inerte. El cálculo de los diferentes caudales usados en cada experimento se relata en el anexo A.

En total se han realizado 16 experimentos, en los cuales se ha variado la temperatura, así como la longitud de la zona de reacción como medio para variar el tiempo de residencia, tal como muestra la tabla 6.

*Tabla 6: Experimentos de la pirólisis del etanol*

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>ETANOL (PPM)</b>	<b>T<sub>REACCIÓN</sub> (°C)</b>	<b>ZONA DE REACCIÓN (CM)</b>	<b>T<sub>RESIDENCIA</sub> (S)</b>
<b>1</b>	50.000	1200	6	1,06
<b>2</b>		1150	6	1,10
<b>3</b>		1100	6	1,14
<b>4</b>		1050	6	1,18
<b>5</b>		1000	6	1,23
<b>6</b>		900	6	1,33
<b>7</b>		800	6	1,45
<b>8</b>		700	6	1,60
<b>9</b>		1200	16	2,83
<b>10</b>		1150	16	2,92
<b>11</b>		1100	16	3,03
<b>12</b>		1050	16	3,15
<b>13</b>		1000	16	3,27
<b>14</b>		900	16	3,55
<b>15</b>		800	16	3,88
<b>16</b>		700	16	4,27

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

En este apartado se presentan y analizan los diversos resultados obtenidos en la pirólisis del etanol. Estos experimentos, como se ha comentado anteriormente, están centrados en la cuantificación de los 16 PAH's prioritarios por la US-EPA, así como del hollín y otros gases ligeros formados en el proceso.

A lo largo de los experimentos realizados se han modificado dos variables fundamentales: la temperatura y la zona de reacción, tal como muestra la tabla 6.

Estos datos serán analizados por separado, siguiendo el esquema de recogida de datos en la instalación experimental:

- Formación de hollín
- Formación de gases ligeros
- Formación de PAH's
- Rendimiento a productos

### 4.1 Formación de hollín

El hollín resultante del experimento es recogido por el sistema de recogida de hollín y PAH's, mediante el uso de un filtro de microfibra de vidrio. En este filtro quedan adheridos las partículas de hollín que arrastra la corriente de salida. Igualmente, es recogido las partículas de hollín que se quedan adheridas a las paredes del reactor y de la sonda. Tras recoger las muestras, estas son pesadas.

#### 4.1.1 Dependencia de la temperatura

Para conocer el comportamiento de la conversión del hollín y su influencia con la temperatura se han realizado experimentos diferentes a las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C.

La figura 8 muestra la evolución de cantidad de hollín formada en gramos con la temperatura. Se puede observar como la formación de hollín es nula a 700 °C y va formándose progresivamente hasta llegar al máximo observado a los 1200 °C.

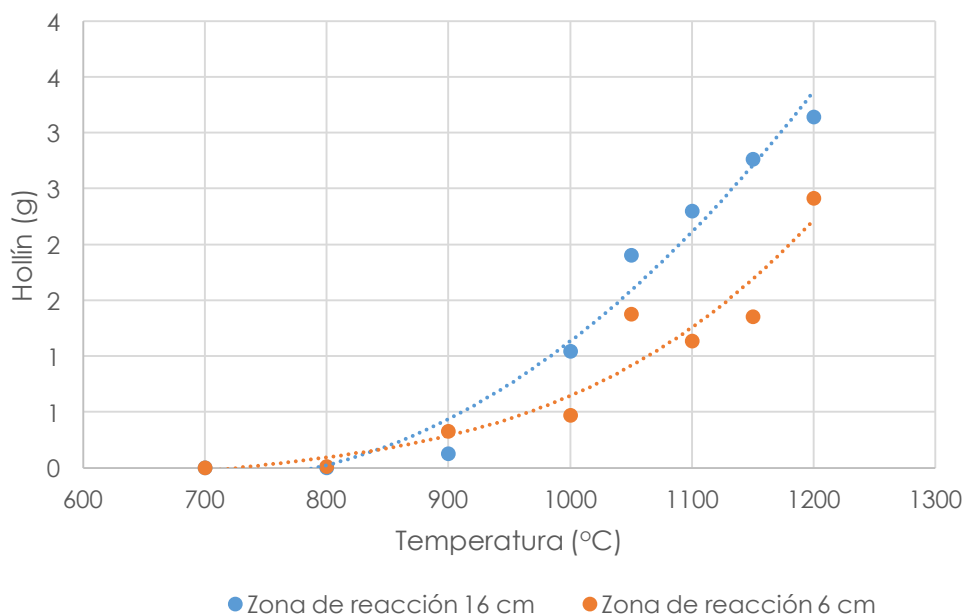


Figura 8: Hollín formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

Como característica destacable, se puede apreciar que hasta los 900°C no empieza a aparecer hollín. En los casos donde no se ha apreciado ninguna partícula de hollín, se puede observar que tanto el filtro como la resina presentan un aspecto amarillento, sustancia que llega a impregnar también las paredes de la sonda. Este condensado tendría su explicación en la formación de PAH's previos a la conversión a hollín. Estos gases, al no tener suficiente temperatura, condensarían, quedándose adheridos a las superficies mencionadas. Por este motivo, es imprescindible analizar la presencia de PAH's en el filtro del hollín, así como en el lavado del reactor y la sonda, en cada uno de los experimentos.

Por último, es de destacar que en la realización del experimento 3, a 1100 °C, debido al aumento de presión, no se pudo completar las 3 horas de duración total del experimento. Tras repetir el experimento, se aprecia el mismo problema, debido seguramente a que los gases generados en la reacción taponan la salida de los gases. Por tanto, estos datos fueron obtenidos con un menor tiempo de experimento, y extrapolados a 3 horas. Estos valores, como se comprueba, son similares y se ajustan adecuadamente a la tendencia.

#### 4.1.2 Dependencia del tiempo de residencia

Tal como se explicó anteriormente, se han repetido las mismas temperaturas usando otra longitud de la zona de reacción total para poder variar el tiempo de residencia.

Como se observa en la figura 8, la cantidad de hollín formado en las dos longitudes de zona de reacción sigue aproximadamente la misma tendencia. Sin embargo, aunque la tendencia sea similar, se forma más hollín cuanto mayor sea la zona de reacción. Esto se puede deberse a que a la misma temperatura, el tiempo de residencia aumenta con el incremento de la zona de reacción. Por tanto, en esta condición los gases generan más partículas de hollín.

Por otro lado, según se observó en la pirólisis del etanol, en cualquier circunstancia a temperaturas bajas no se forma hollín, sino que éste empieza su formación a partir de 900°C.

## 4.2 Formación de gases ligeros

Durante la pirólisis de etanol se forman gases ligeros. En concreto, se han identificado el dióxido de carbono, etileno, acetileno, hidrógeno, metano, monóxido de carbono y benceno. Además de éstos, se forman otros gases en baja concentración como son el etano, propadieno, isobutano y 1,3 isobutano.

### 4.2.1 Dependencia de la temperatura

Las figuras 9 y 10, muestran las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> a la salida del reactor, las cuales se comportan de manera muy diferente. Estos gases surgen debido a que el etanol contiene oxígeno en su estructura. El CO presenta valores de concentración significativos, y se mantienen constante cuando comienza la conversión del hollín. El CO<sub>2</sub>, que posee una concentración más baja, aumenta cuando la temperatura sube por encima de 900°C, es decir, cuando aparece hollín.

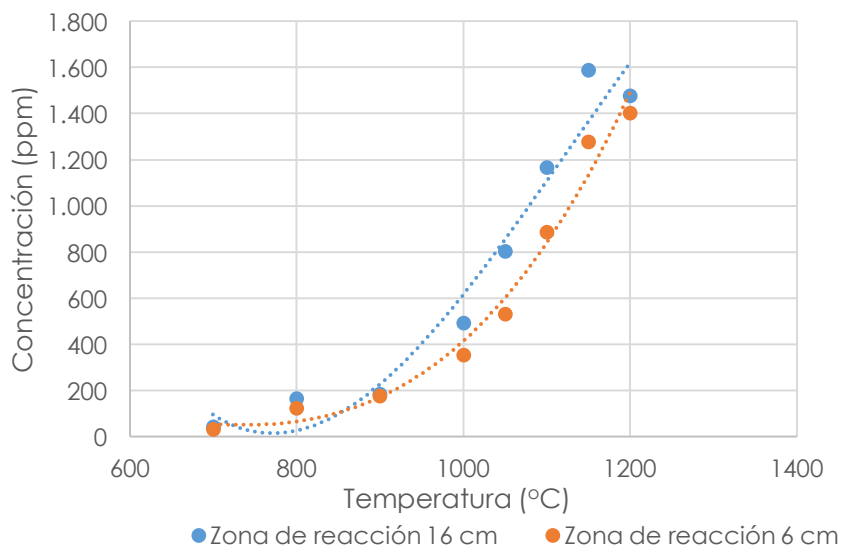


Figura 9: Concentración en ppm de CO<sub>2</sub> formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

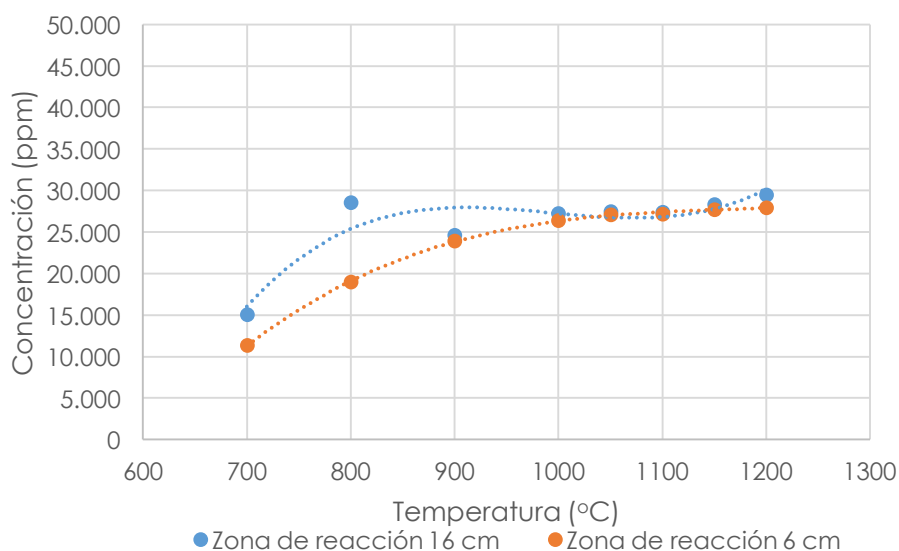


Figura 10: Concentración en ppm de CO formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

En el caso del etileno, la figura 11 muestra que la concentración de este gas aumenta hasta los 800°C, y comienza a decrecer en los 900°C, temperatura en la cual se comenzó a encontrar hollín, continuando su disminución con la temperatura. Este es un suceso puede considerarse lógico dado que el etileno se consume para formar acetileno y PAH's.

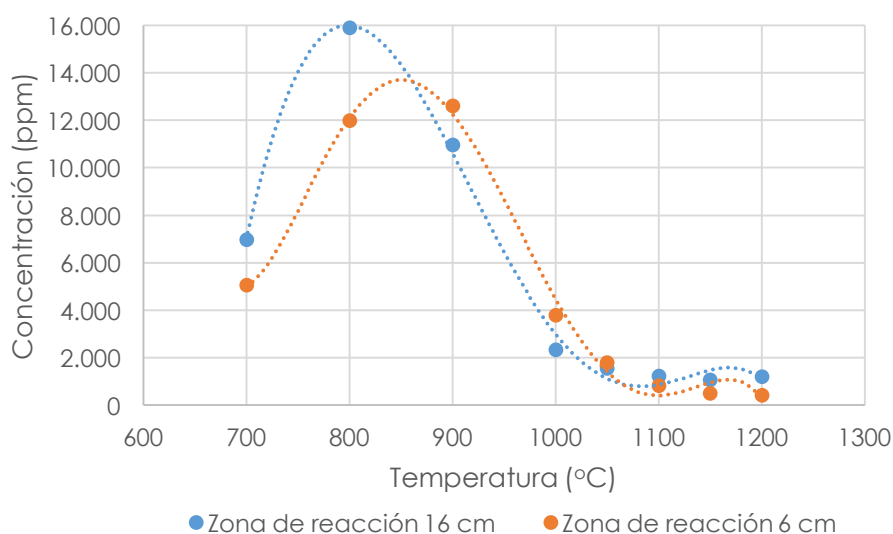


Figura 11: Concentración en ppm de etileno formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

Análogamente, en la figura 12 se muestra que el acetileno tiene su máximo en el punto de aparición de hollín, coincidiendo este con el descenso brusco de etileno. Este hecho confirma la hipótesis que el etileno es consumido para formar acetileno. Además, atendiendo que esto sucede, según la Figura 8, cuando empieza a formarse hollín, fortalece la idea de que el acetileno participa, según la ruta HACA, en la formación de PAH's y hollín.

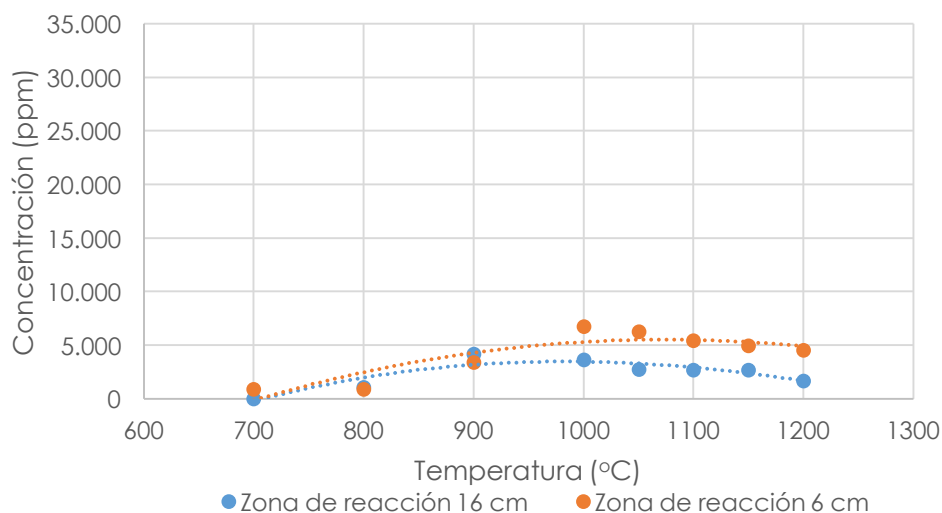


Figura 12: Concentración en ppm de acetileno formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

Analizando la evolución del hidrógeno, la figura 13 representa como su concentración se eleva claramente con la temperatura, más aún a partir del punto de conversión del hollín. Teniendo en cuenta que a mayor temperatura incrementa la cantidad de hollín, estas partículas de hollín liberan hidrógeno, siendo parte de este hidrógeno el liberado mediante la ruta HACA a partir de los 900°C, aumentando así la concentración de este compuesto.

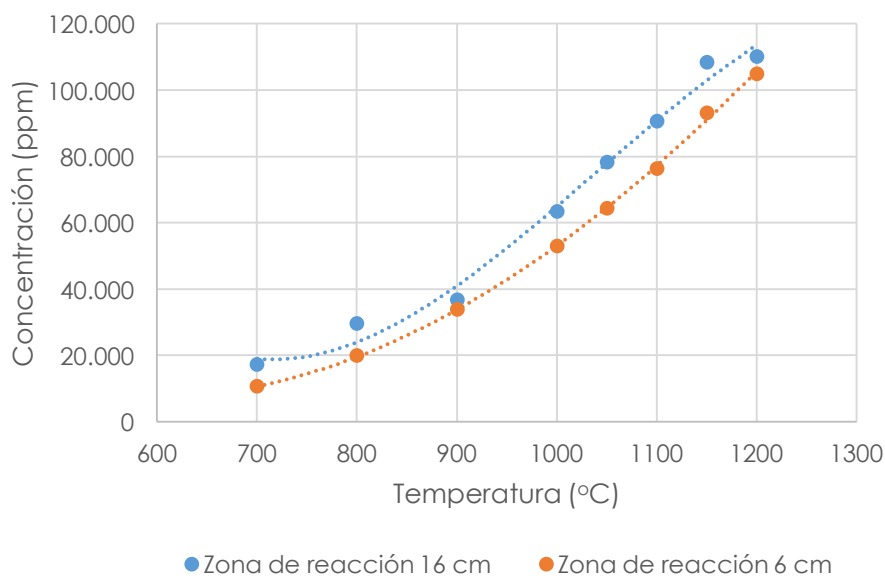


Figura 13: Concentración en ppm de hidrógeno formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

La concentración de metano, según la figura 14, presenta un máximo entre 800°C y 900°C. A partir de esta temperatura empieza a disminuir. Este suceso hace pensar que las especies dedicadas a su formación se consumen para formar PAH's y hollín.

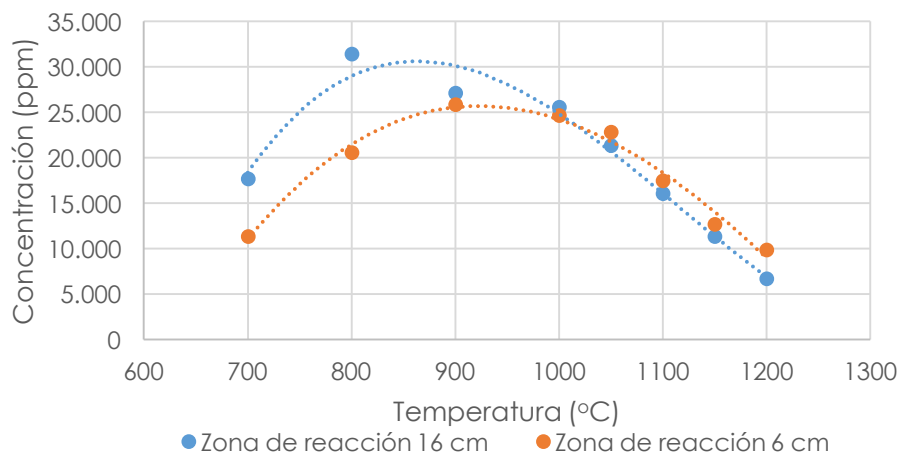


Figura 14: Concentración en ppm de metano formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

En cuanto al benceno, se observa en la figura 15 que a partir de los 800 °C y los 900 °C empieza a aumentar, hasta alcanzar su máximo en los 1000°C. El benceno constituye el primer anillo aromático formado, por lo que su formación aumenta a temperaturas bajas. En cambio, en mayores temperaturas, su concentración disminuye debido a la mayor formación de PAH's y hollín.

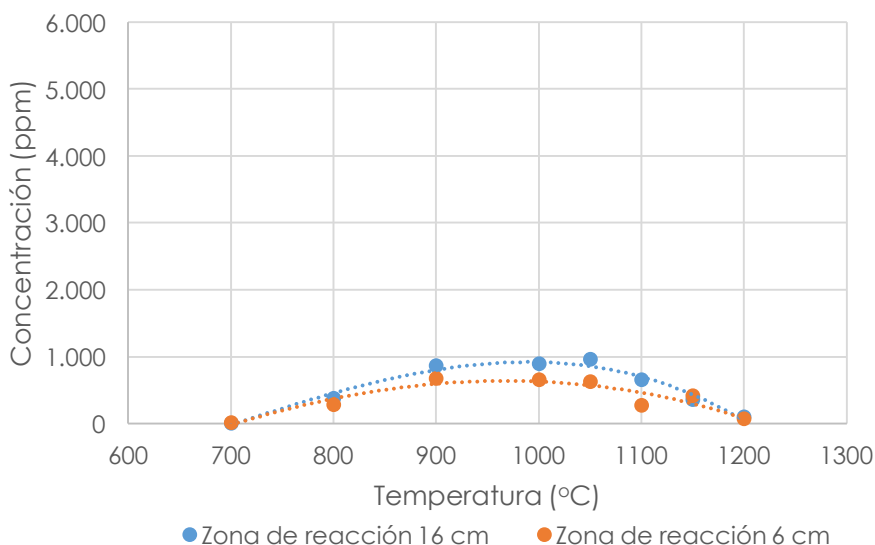


Figura 15: Concentración en ppm de benceno formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

Por último, los gases que se generan en pequeñas concentraciones se pueden observar en la figura 16. La concentración de propadieno es baja, mientras que la de etano, isobutano y 1,3 butadieno decrece con la temperatura, en particular desde que empieza a aparecer hollín. Este



hecho tiene lugar ya que las especies que se dedican a la formación de estas sustancias, a altas temperaturas se consumen para formar hollín.

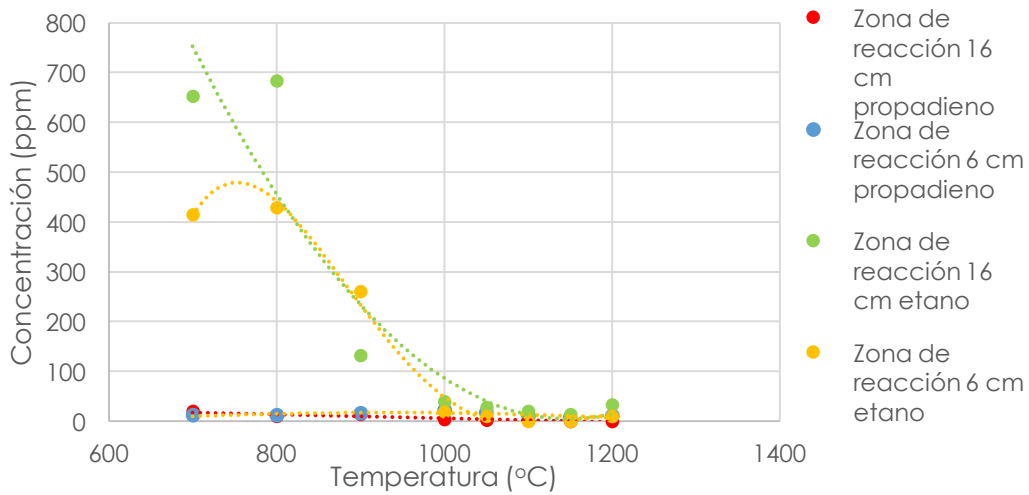


Figura 16: Concentración en ppm de etano y propadieno formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

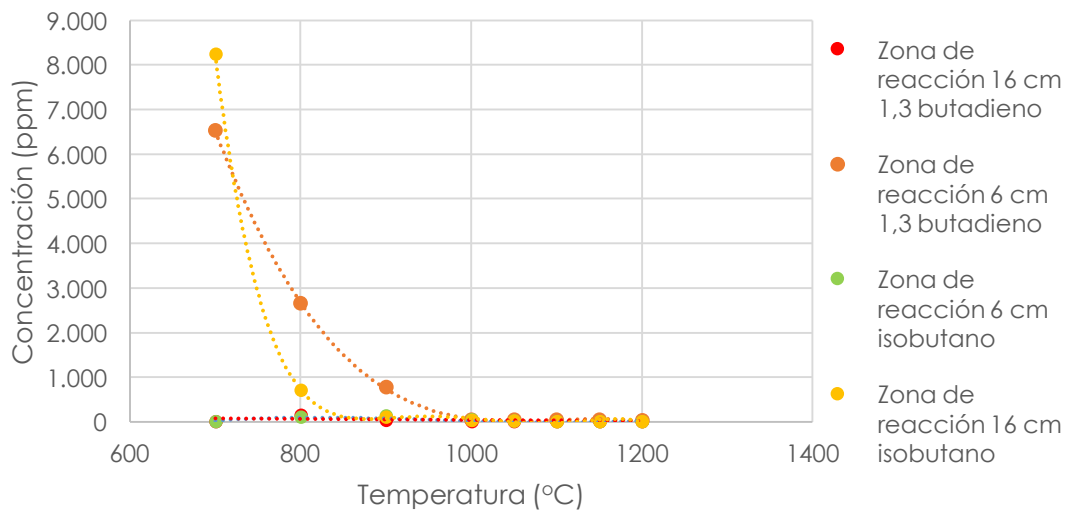


Figura 17: Concentración en ppm de 1,3 butadieno e isobutano formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

#### 4.2.2 Dependencia del tiempo de residencia

En general, como se ven en las figuras 9 a 17, las concentraciones de estos gases ligeros son mayores cuanto mayor es la zona de reacción. Al tener una mayor zona de reacción se

incrementa el tiempo de residencia, por lo que la reacción química se produce dando lugar a más productos.

No obstante, esto no se corresponde con la figura 12. En el caso del acetileno podría ser debido a su rápido consumo, según la ruta HACA, para formar PAH's y hollín.

### 4.3 Formación de PAH's

Se analizan los resultados experimentales llevados a cabo en la pirólisis del etanol para determinar la influencia de la temperatura y la zona de reacción en la formación de los 16 PAH's prioritarios por la US-EPA de la tabla 5.

#### 4.3.1 Dependencia de la temperatura

En las figuras 18 y 19, se aprecian los 16 compuestos aromáticos policíclicos y su concentración en las 8 temperaturas diferentes estudiadas para las dos diferentes zonas de reacción. Los compuestos en mayor concentración son el naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluorantreno y pireno. Estos se encuentran entre los PAH's más ligeros. Los PAH's más pesados, en general, presentan menor concentración.

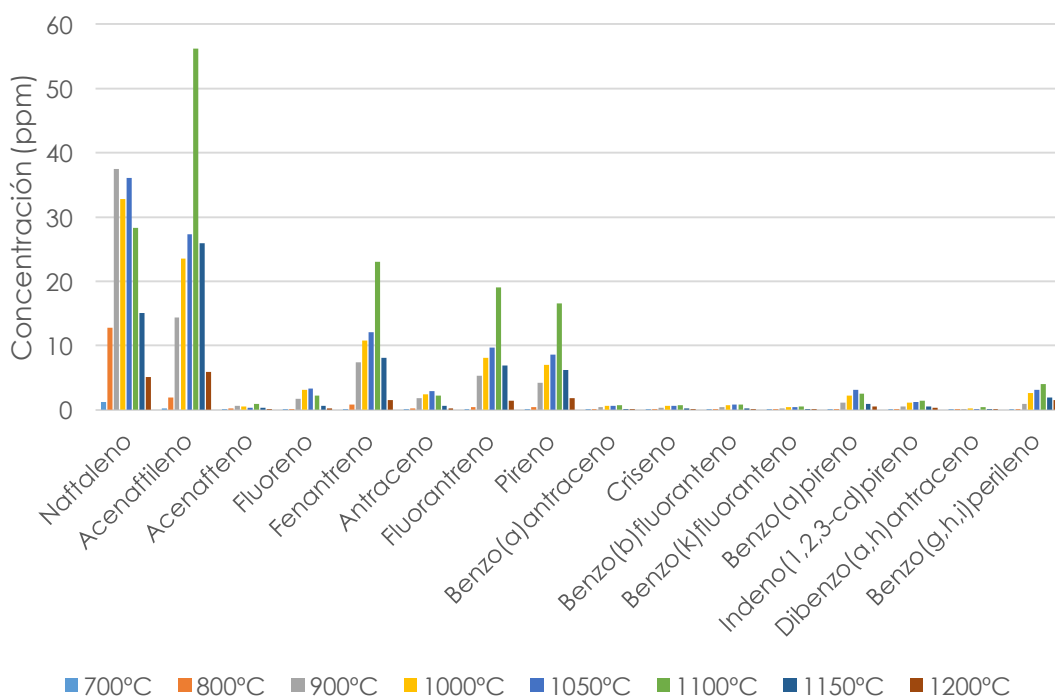


Figura 18: Concentración de PAH's formados durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 8 de la tabla 6.

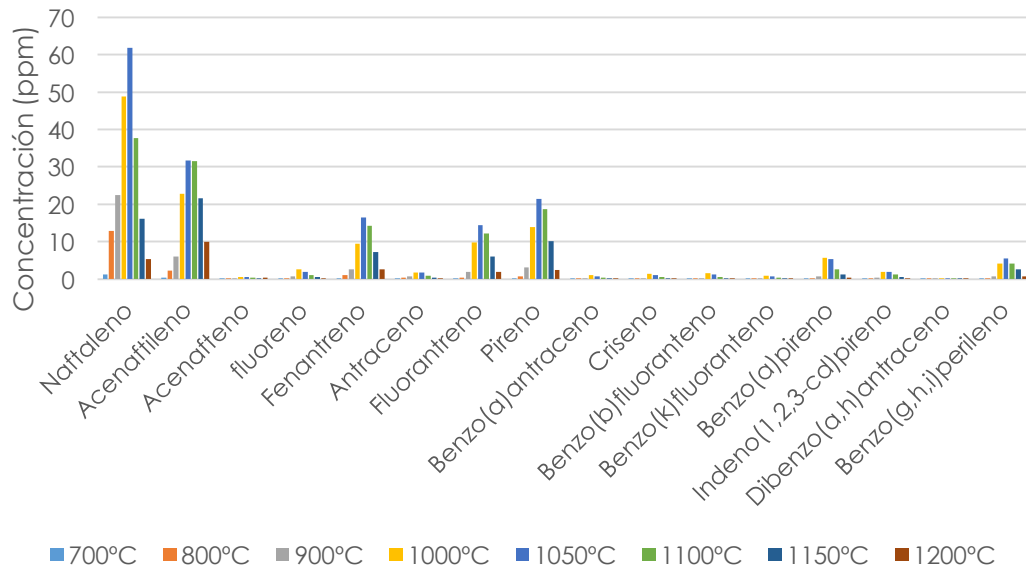


Figura 19: Concentración de PAH's formados durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 9 – 16 de la tabla 6.

La figura 20 presenta la concentración total de PAH's y su variación con la temperatura. Como característica destacable se puede apreciar como la evolución de los PAH's posee un perfil de campana. Esta campana presenta sus picos en 1100°C para la zona de reacción de 6 cm y en 1050°C para la zona de reacción de 16 cm. Como se mencionó anteriormente, el hollín también presenta este perfil. Teniendo en cuenta el papel de los PAH's como precursores de la formación de hollín, es lógico que estos también presente el mismo perfil de campana, pero desplazada a menores temperaturas, pues estos deben formarse antes de que empiece la conversión a hollín.

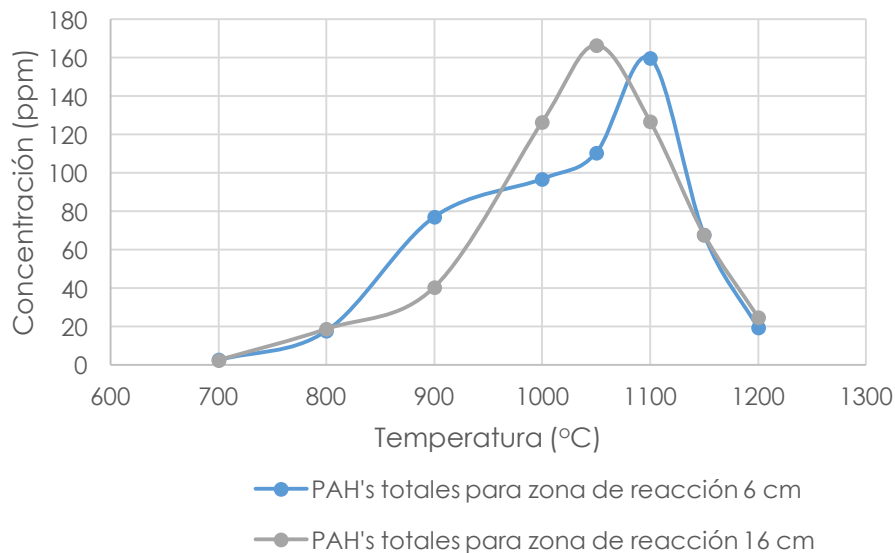


Figura 20: Concentración en ppm de PAH's totales formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 16 de la tabla 6.

Por otro lado, el benceno de la figura 15, muestra la mayor concentración a la misma temperatura que los PAH's y sigue el mismo perfil, lo que refuerza la idea de que este es el primer anillo aromático formado.

Por último, en la figura 21 se puede ver que la mayor cantidad de PAH's formados está adherido al hollín. Esto implica que la mayor parte de los PAH's formados en el proceso de combustión de un automóvil se quedarían retenidos en el hollín, por lo que su peligrosidad aumentaría. Por su parte, la menor cantidad de PAH's se encuentran adheridos en el reactor. Las temperaturas de mayor concentración se mantienen entre 1050 °C y 1100 °C. Además, cada una de las muestras también presentan perfiles de campana.

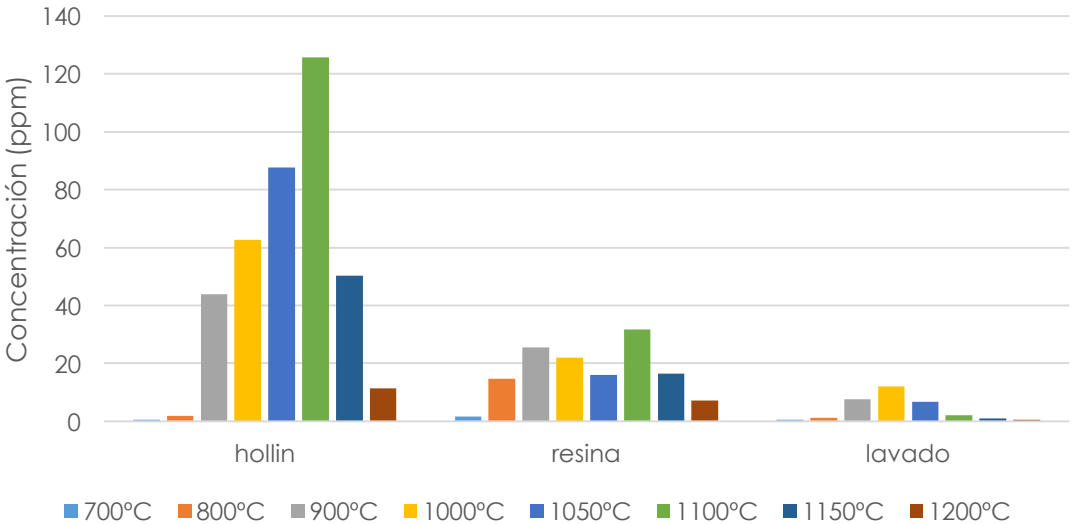


Figura 21: Concentración PAH's formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 8 de la tabla 6.

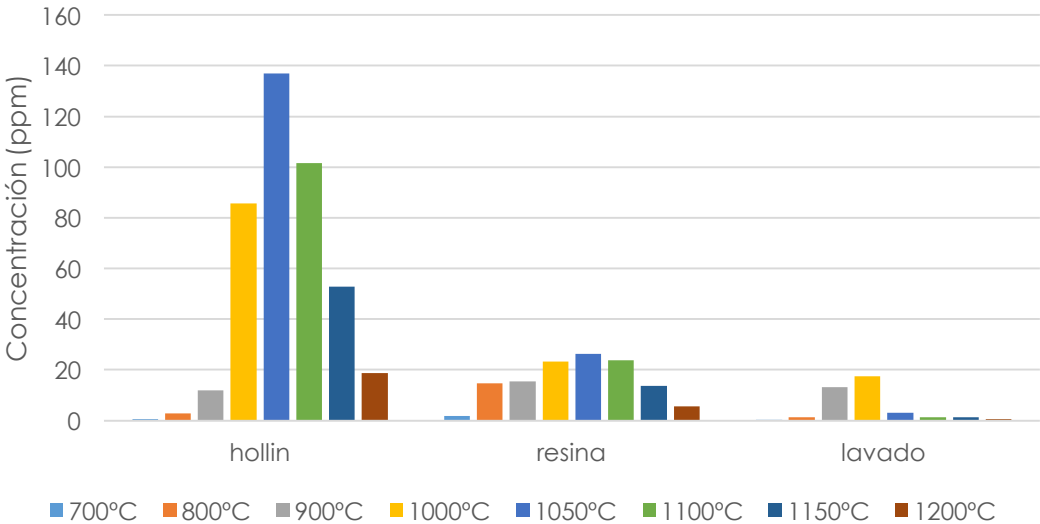


Figura 22: Concentración PAH's formado durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 9 – 16 de la tabla 6.

#### 4.3.2 Dependencia del tiempo de residencia

Las figuras 18 y 19 muestran que aunque sigue el mismo perfil, la concentración de PAH's aumenta con la zona de reacción y, por consiguiente, con el tiempo de residencia. Es de destacar que se siguen manteniendo los mismos PAH's más abundantes en ambos casos.

No obstante, como establece la figura 20, el incremento en el tiempo de residencia provoca que el perfil de campana se desplace a la izquierda, a temperaturas menores, situándose el máximo en 1100°C para menor tiempo de residencia, y en 1050°C para un mayor tiempo de residencia.

Por último, las figuras 21 y 22 muestran una mayor proporción de PAH's que quedan adheridos en el hollín respecto a las otras muestras. Este hecho, probablemente se deba a una mayor cantidad de hollín generada, que provoca que más partículas de PAH's queden adheridas.

#### 4.4 Rendimiento a productos

El análisis de los experimentos concluye con el rendimiento obtenido en los diferentes experimentos. El rendimiento se define como la cantidad de carbono total obtenida en cada producto por la cantidad de carbono total que entra al reactor. De esta manera obtenemos las siguientes expresiones:

$$\eta_{\text{hollín}} = \frac{C_{\text{hollín}}(g)}{C_{\text{entra}}(g)} \quad \eta_{\text{gases lig}} = \frac{C_{\text{gases lig}}(g)}{C_{\text{entra}}(g)} \quad \eta_{\text{PAH}} = \frac{C_{\text{PAH}}(g)}{C_{\text{entra}}(g)}$$

Los resultados se presentan teniendo en cuenta los 16 PAH's totales producidos en cada experimento. Los gases ligeros, por su parte, se han tenido en cuenta tanto los que salen en mayor concentración como los de menor concentración.

##### 4.4.1 Dependencia de la temperatura

En las figuras 23 y 24 se muestran los rendimientos del hollín, los gases ligeros y los PAH's. El rendimiento a hollín empieza a crecer a 900°C, punto en el que comienza la formación del hollín, y este último va creciendo hasta alcanzar el 28%. Por tanto, tal como se comentó anteriormente, se aprecia como la temperatura es un factor que favorece la formación de hollín.

A temperaturas menores, al no formarse hollín, las especies dedicadas a formar hollín se invierten en la formación de gases ligeros, por lo que su rendimiento se incrementa respecto a temperaturas mayores, donde decrece hasta el casi 50%.

Los PAH's muestran un perfil de campana, semejante a la figura 20, teniendo su pico en 1100°C y 1050°C respectivamente.

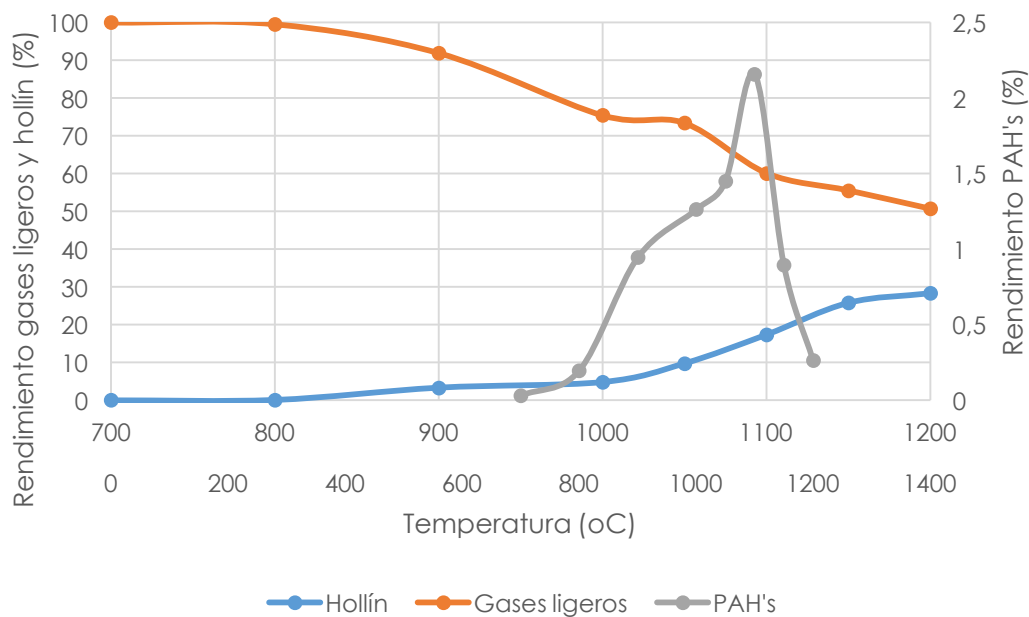


Figura 23: Rendimientos formados durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 1 – 8 de la tabla 6.

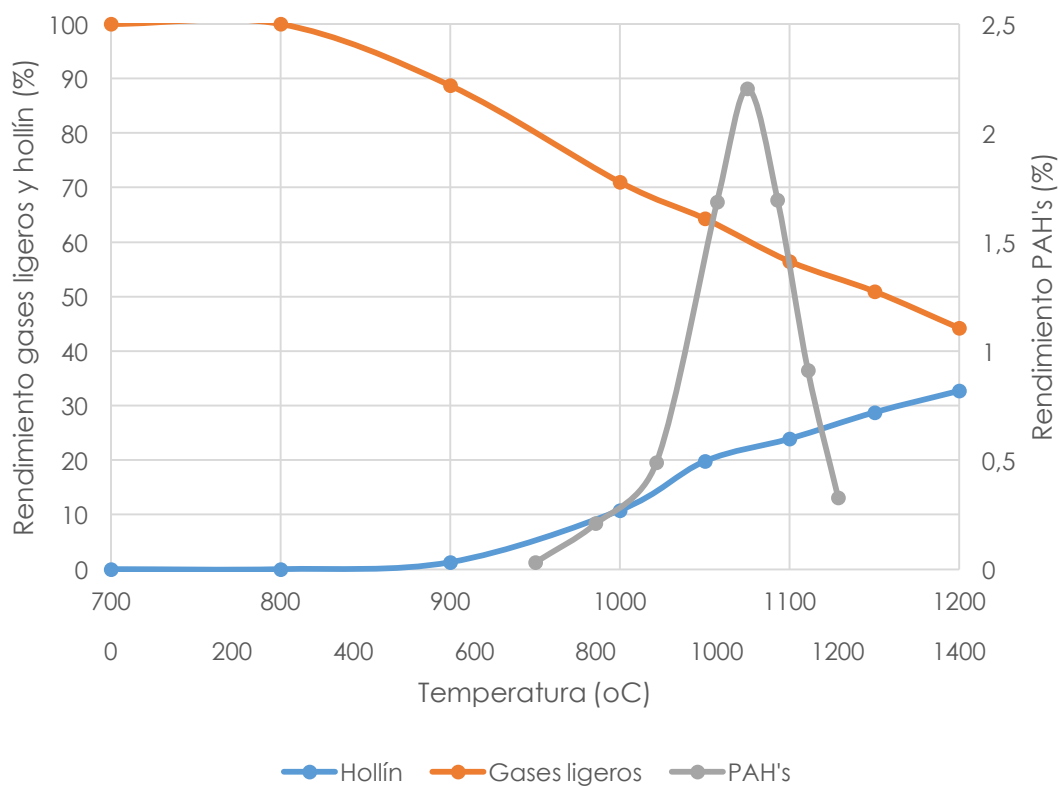


Figura 24: Rendimientos formados durante la pirólisis de etanol a 50.000 ppm en función de la temperatura. Experimentos 9 – 16 de la tabla 6.

#### 4.4.2 Dependencia del tiempo de residencia

Es de destacar que el aumento de la zona de reacción, y por tanto del tiempo de residencia, favorece a la conversión del hollín, puesto que aumenta de un 28% en la zona de reacción de 6 cm, hasta un 32% en la zona de reacción de 16 cm. Este aumento va en detrimento de los gases ligeros, que bajan su rendimiento del 50% al 44% respectivamente.

Correlativamente al hollín, el rendimiento de PAH's también experimenta un incremento desde un 2,15% hasta un 2,2%. Asimismo, tal como pasaba con la concentración total de PAH's, se observa un desplazamiento de la gráfica del rendimiento de PAH's hacia temperaturas menores. Por tanto, el incremento de la zona de reacción es inversamente proporcional a la temperatura en cuanto a la formación de PAH's.

#### 4.5 Comparación con otros resultados

El grupo de investigación de Reacciones en Combustión del grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) ha estudiado el comportamiento de diferentes compuestos oxigenados, que son candidatos a ser utilizados como aditivos a combustibles. Estos compuestos han sido sometidos a experimentos de pirólisis y oxidación. Dichos compuestos poseen moléculas de oxígeno, lo que presumiblemente disminuiría la cantidad de contaminantes formados tipo hollín.

En este apartado se ha hecho una comparación de algunos de dichos compuestos y adicionando el etanol, compuesto estudiado en el presente trabajo. La figura 25 muestra el rendimiento del hollín en la pirólisis de diferentes compuestos: 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) a 15.000 ppm [24], carbonato de dimetilo (DMC) a 50.000 ppm [25], carbonato de dimetilo a 33.333 ppm [25], iso-butanol a 22.500 ppm [26], 1-butanol a 22.500 ppm [26], 2-butanol a 22.500 ppm [26], terc-butanol a 22.500 ppm [26] y etanol a 50.000 ppm.

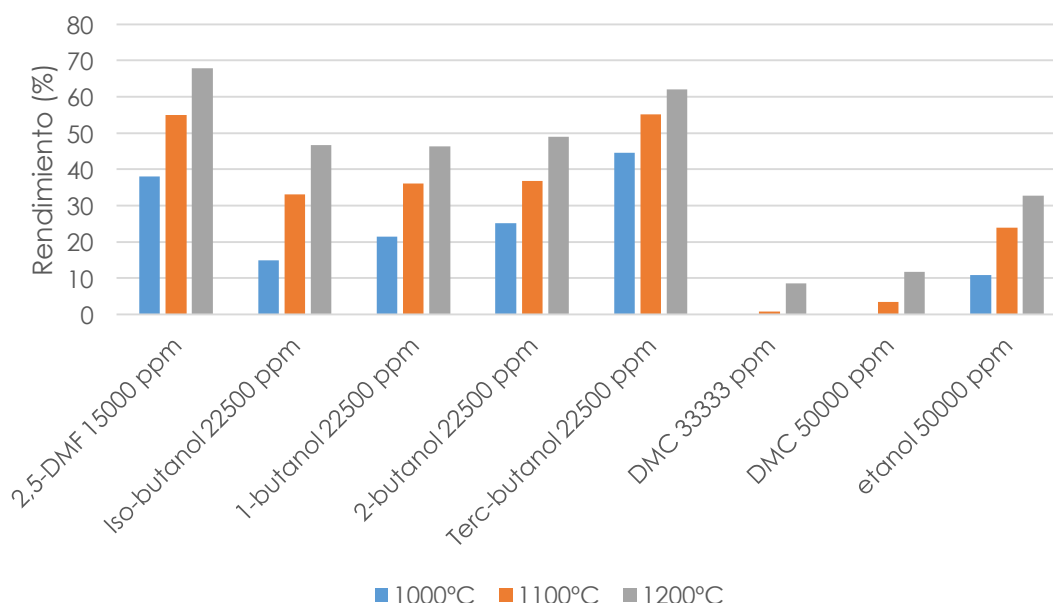


Figura 25: Rendimiento a hollín de diferentes compuestos oxigenados según la temperatura y la concentración

Tal como se muestra en la gráfica anterior, el rendimiento del hollín aumenta con el incremento de la concentración del hidrocarburo. Se observa que los compuestos con mayor rendimiento a hollín son el 2,5-DMF y el terc-butanol. Estos compuestos, por su estructura química, favorecen la ruta HACA, y por tanto, forman más hollín, hasta un 67,8% y 62% respectivamente.

Detrás de estos dos compuestos se hallan los isómeros del butanol, con aproximadamente el mismo rendimiento de hollín.

En término medio se halla el etanol, estudiado en el presente trabajo. Éste, con una concentración mayor que los otros compuestos considerados, tiene un menor rendimiento, por lo que a priori produce menos hollín que los compuestos anteriores.

Sin embargo, en la figura 25 se puede ver cómo el DMC, a la misma concentración, consigue mucho menos rendimiento de hollín. Una posible explicación es que este compuesto tiene mayor porcentaje de oxígeno en su moléculas, que al reaccionar en la atmósfera pirolítica dará lugar a compuestos oxigenados como CO y CO<sub>2</sub>. Este fenómeno provoca que forme menos cantidad de hollín en la reacción, puesto que parte del carbono que formaría hollín se iría a formar gases como los antes mencionados.



## 5. CONCLUSIÓN

---

En este trabajo se han llevado a cabo experimentos para analizar la formación de PAH's en la pirólisis del etanol. Asimismo se ha analizado la formación del hollín y de otros gases ligeros resultantes de la misma reacción. Para ello, se han manejado dos variables de operación: la temperatura y el tiempo de residencia.

El hollín es una sustancia considerada como peligrosa, por ser materia particulada, causante de graves trastornos en el medio ambiente y en la salud humana. Su formación está vinculada con procesos de pirólisis. En el caso del presente estudio, el hollín empieza a formarse a partir de 900°C, y su cantidad va aumentando con la temperatura. A menores temperaturas no llega a formarse hollín, pero si se encuentra un condensado que posiblemente esté formado por PAH's.

Por otro lado, se observa que cuanto mayor sea el tiempo de residencia dentro del reactor, mayor es la cantidad de hollín generada.

En cuanto a la formación de gases ligeros, se detectan altas concentraciones de dióxido de carbono, etileno, acetileno, hidrógeno, metano, monóxido de carbono y benceno. También se detectan bajas concentraciones de etano, propadieno, isobutano y 1,3 isobutano.

La concentración de CO cuantificada, crece con la temperatura hasta que comienza la conversión del hollín, a 900°C, punto en el cual mantiene una tendencia constante. El CO<sub>2</sub>, por su parte, presenta un crecimiento constante, conforme aumenta la temperatura, y se observa un crecimiento más pronunciado con la aparición del hollín.

Las concentraciones observadas de etileno y metano, empiezan a disminuir a partir de la temperatura donde se forman PAH's y hollín. Esto podría explicarse ya que estas son especies que se invierten en formar PAH's y hollín. La concentración del hidrógeno, en cambio, aumenta con la temperatura, ya que, debido a la ruta HACA, al formar más cantidad de moléculas precursoras de hollín, liberan más hidrógeno.

El acetileno y el benceno siguen una evolución con la temperatura muy relacionada con los PAH's. Ambas sustancias incrementan su concentración con la temperatura y luego disminuyen, presentando un perfil de campana, similar al desarrollado por los PAH's.

Estos gases, al incrementar el tiempo de residencia aumenta también su concentración, excepto en el caso del acetileno. Comportamiento también explicado mediante la ruta HACA teniendo en cuenta su rápido consumo para formar PAH's y hollín.

Los PAH's son hidrocarburos policíclicos aromáticos producidos en procesos pirolíticos. Su formación está estrechamente relacionada por la ruta HACA con la formación de hollín. Además de ser partículas precursoras de hollín, se consideran sustancias altamente tóxicas y peligrosas por su alto carácter mutagénico y cancerígeno.

La evolución de los PAH's con la temperatura muestra un perfil de campana, comenzando a formarse de los 700°C, con un máximo entre 1050 °C y 1100°C. Dentro de los 16 compuestos estudiados, los que más concentración muestran son los más ligeros: naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluorantreno y pireno.

En general los PAH's quedan en su mayor parte retenidos en el hollín, lo que provoca un aumento de la peligrosidad en estas partículas. Otra parte queda retenida en la resina, mientras que muy poca concentración aparece en las paredes del reactor.

El incremento en el tiempo de residencia hace que el perfil de campana de la evolución de los PAH's con la temperatura se desplace a la izquierda, de forma que la máxima concentración de PAH's con el menor tiempo de residencia se halla a 1100 °C, y el pico con mayor tiempo de residencia se encuentra en 1050 °C. Además, este mismo incremento provoca una mayor cantidad de PAH's retenidos en el hollín.

De forma similar a lo que ocurre con la cantidad de hollín formada y la concentración de PAH's en su evolución con la temperatura, los rendimientos de estas dos sustancias incrementan con la temperatura en detrimento del rendimiento de los gases ligeros

Por otro lado, el incremento del tiempo de residencia incrementa también el rendimiento a hollín y de los PAH's. El máximo rendimiento a hollín registrado es del 32,6% a 1200 °C y el de los PAH's del 2,2% a 1050 °C para una zona de reacción de 16 cm.

Por último, la comparación realizada con otros compuestos estudiados por el grupo de investigación muestra que el etanol no es el compuesto con menor formación de hollín. El mejor compuesto que el grupo de investigación ha encontrado con respecto a la formación de hollín es el DMC, cuyo rendimiento máximo no llega al 10%, mientras que el etanol supera el 30%. Sin embargo, existen otros compuestos con mayor formación de hollín que el etanol, como el 2,5 DMF y los isómeros del butanol, que superan el 67,8% y el 62% respectivamente.

A partir de las conclusiones obtenidas quedaría pendiente analizar las emisiones de PAH's a partir de combustibles en mezcla con etanol para observar la capacidad reductora de hollín y PAH's del etanol. Además, se podría ampliar la selección de PAH's para analizar otros que tengan implicaciones directas en la formación de hollín, como puede ser el coroneno, que se considera la molécula inicial de hollín.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] L. Garcia, "Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción," Trabajo final de máster. Universidad politécnica de Cataluña, 2016.
- [2] C. Monin, "Caracterización del proceso de formación de hollín en una llama de difusión diesel de baja temperatura," Tesis doctoral. Universidad de Valencia, 2009.
- [3] Center for Disease Control and Prevention (CDC), "Fourth national report on human exposure to environmental chemicals," EEUU, 2009.
- [4] M. Balat, H. Balat, and C. Öz, "Progress in bioethanol processing," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, pp. 551–573, 2008.
- [5] N. Sánchez, "Estudio de la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos ( HAP ) en la pirólisis de acetileno y etileno," Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2014.
- [6] C. Esarte, "Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos," Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [7] OMS, "La reducción de su huella de carbono puede ser buena para su salud," Ginebra, 2008.
- [8] OMS, "Afrontar el reto mundial de garantizar un aire limpio," Ginebra, 2011.
- [9] M. Bernaola, "La emisión de aerosoles de partículas y gases en motores diésel," *Segur. y Salud en el Trab.*, vol. 73, pp. 14–26, 2013.
- [10] G. Mula, "Desmontando el mito: el uso del etanol en tu coche." Madrid, 2015.
- [11] N. Quintero, L. Martinez, Y., Urbina, "Máximos históricos para el bioetanol en 2015," *ION*, vol. 28, pp. 43–53, 2015.
- [12] A. Ramírez-Velásquez, I. A. Montoya, and L. A. Montoya, "Análisis del modelo 'Mezcla de Marketing' de la industria del bioetanol en Colombia," *Acta Agron.*, vol. 61, pp. 177–191, 2012.
- [13] Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, "Mais sob medida para o seu negócio só se já viesse com sua marca . Linha de Caminhões e Ônibus Volkswagen," Brasil, 2007.
- [14] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, "Efectos de los biocombustibles en el medio ambiente," en *El estado mundial de la agricultura y la alimentación*, 2008, pp. 63–83.
- [15] A. Salvo and F. M. Geiger, "Reduction in local ozone levels in urban São Paulo due to a shift from ethanol to gasoline use," *Nat. Geosci.*, vol. 7, pp. 450–458, 2014.
- [16] B. S. Haynes and H. G. Wagner, "Soot formation," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 7, pp. 229–273, 1981.
- [17] M. Frenklach and H. Wang, "Detailed mechanism and modeling of soot particle formation," *Soot Form. Combust.*, pp. 165–192, 1994.
- [18] M. Frenklach and H. Wang, "Detailed modeling of soot particle nucleation and growth," *Symp. Combust.*, vol. 23, pp. 1559–1566, 1991.
- [19] A. Indarto, A. Giordana, G. Ghigo, A. Maranzana, and G. Tonachini, "Polycyclic aromatic hydrocarbon formation mechanism in the 'particle phase'. A theoretical study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 9429–9440, 2010.
- [20] H. Richter and J. B. Howard, *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways*, vol. 26, 565–608 2000.
- [21] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan, and K. Kohse-Höinghaus, "Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 32, pp. 247–294, 2006.

- [22] H. Böhm, C. Feldermann, T. Heidermann, H. Jander, B. Lüers, and H. G. Wagner, "Soot formation in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-air flames for pressures up to 100 bar," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 24, pp. 991–998, 1992.
- [23] C. Esarte, M. Peg, M. P. Ruiz, Á. Millera, R. Bilbao, and M. U. Alzueta, "Pyrolysis of ethanol: Gas and soot products formed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 4412–4419, 2011.
- [24] K. Alexandrino, P. Salvo, Á. Millera, R. Bilbao, and M. U. Alzueta, "Influence of the temperature and 2,5-dimethylfuran concentration on its sooting tendency," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 188, pp. 651–666, 2016.
- [25] K. Alexandrino, J. Salinas, Á. Millera, R. Bilbao, and M. U. Alzueta, "Sooting propensity of dimethyl carbonate, soot reactivity and characterization," *Fuel*, vol. 183, pp. 64–72, 2016.
- [26] F. Viteri, S. Gracia, Á. Millera, R. Bilbao, and M. U. Alzueta, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and soot formation in the pyrolysis of butanol isomers," *Artículo en preparación*.
- [27] US-EPA, "Method 3540C: soxhlet extraction," *US Environ. Prot. Agency*, pp. 1–8, 1996.
- [28] US-EPA, "Method 8270D: semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)," *US Environ. Prot. Agency*, pp. 1–72, 2007.



## ANEXOS

### Anexo A: Instalación experimental

El presente trabajo se ha realizado en el laboratorio de reacciones de combustión del grupo de procesos termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). La instalación descrita corresponde al sistema experimental usado para el estudio de la formación de hollín, gases ligeros y PAH's en la pirólisis del etanol.

La figura 3 de la memoria mostró la instalación completa de la pirólisis del etanol. Esta instalación está dividida en 4 sistemas:

- sistema de alimentación de gases
- sistema de reacción
- sistema de recogida de hollín y PAH's
- sistema de detección y análisis de gases

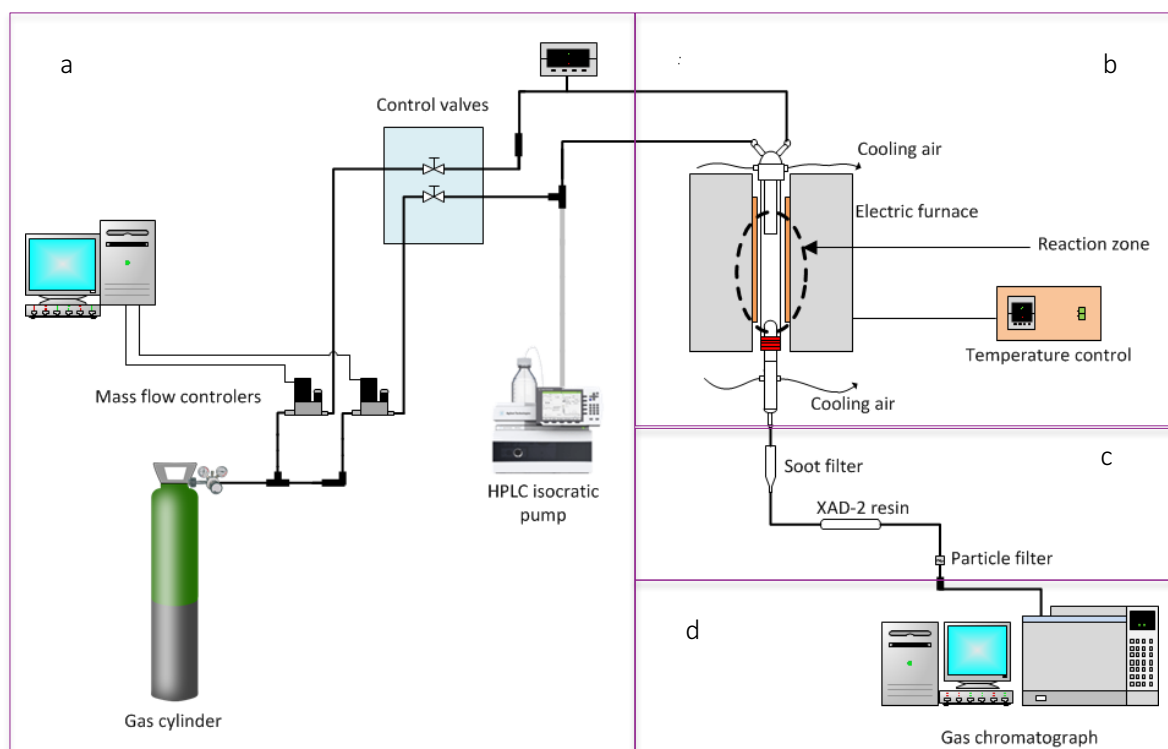


Figura 3: Esquema de la instalación experimental

## A.1 Sistema de alimentación de gases

Para la realización de los experimentos se ha utilizado como reactivo el etanol y como gas de inerte al nitrógeno. Adicionalmente, se ha usado aire comprimido para los circuitos de refrigeración. El nitrógeno ingresa al reactor mediante una botella a presión, en cambio que el etanol, que es líquido a temperatura ambiente, ingresa mediante el uso de una bomba isocrática.

Los equipos utilizados en este sistema han sido: controladores de flujo másico, bomba isocrática HPLC y medidor de caudal volumétrico y tubos flexibles.

### *Controladores de flujo másico*

Los controladores de flujo másico conectan las líneas de entrada procedente de las botellas a presión con el sistema de reacción. Los controladores usados son de la marca BROOKS, modelo 5850 TR (figura A1). Estos tienen un rango de funcionamiento entre 100 mLN/min y 5000 mLN/min, con un intervalo de funcionamiento óptimo entre 10-90% de su capacidad total. Se encargan de medir, controlar y mantener constante el flujo de gas de alimentación.



*Figura A1: Controladores de flujo másico*

El control se realiza mediante ordenador a través de un software. Éste controla la apertura y cierre de cada válvula de los controladores de flujo másico.

El caudal total teórico del experimento es de 1.000 mLN/min. El caudal real se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Q_{real} = Q_{teórico} * \frac{T_{laboratorio}}{T_N}$$

### *Bomba isocrática HPLC*

La bomba isocrática HPLC, suministrada por Agilent, es utilizada para introducir al reactor el etanol líquido a través de una línea calefactada a 120°C, utilizando nitrógeno como gas portador. La bomba debe suministrar un caudal constante para mantener la concentración de etanol en 50.000 ppm. Para ello, dispone de un display capaz de configurar el caudal deseado que la bomba debe arrastrar. Este se calcula mediante la expresión:

$$Q_{etanol} = Q_{real} * \frac{C_{etanol}(ppm)}{1000000}$$

### *Medidor de caudal volumétrico*

Para medir los caudales de los gases que pasan por los controladores de flujo másico, así como para verificar la ausencia de fugas en el sistema, se usa un medidor de caudal volumétrico como el de la figura A2. El equipo, suministrado por la casa Agilent, mide el tiempo que tarda una burbuja de jabón una distancia definida mediante un sensor, mostrando por pantalla la correlación del caudal del gas que pasa por el equipo. Es capaz de medir caudales entre 5 ml/min y 5.000 ml/min.



*Figura A2: Medidor de caudal volumétrico*

### *Conducción de gases*

La conducción de gases por el sistema de alimentación se realiza a través de tubos flexibles de poliuretano y tuberías de acero inoxidable. Las uniones se realizan a través de racores de acero inoxidable en codo y en T.



Los tubos de alimentación se controlan mediante un panel de 7 válvulas. Mediante su uso se controlan 3 caudales diferentes:

1. Caudal fijo de nitrógeno. El caudal se usa de forma constante en todas las etapas del experimento, y corresponde a la mitad del caudal total real del experimento.
2. Caudal de calentamiento. Lleva la mitad del caudal total de nitrógeno del experimento durante la fase de calentamiento del sistema de reacción, para mantener homogéneas las condiciones mientras se alcanza la temperatura adecuada en el sistema de reacción.
3. Caudal de arrastre. Es el caudal de nitrógeno que arrastra el etanol impulsado por la bomba isocrática HPLC durante el experimento. El valor total del caudal ha sido calculado mediante la siguiente expresión:

$$Q_{\text{arraastre}} = \frac{Q_{\text{real}}}{2} - Q_{\text{etanol}}$$

## A.2 Sistema de reacción

El sistema de reacción en los experimentos de la pirólisis del etanol consta de un reactor tubular de cuarzo como el de la figura A3. Adicionalmente, para conseguir la temperatura requerida en cada uno de los experimentos, se ha utilizado un horno con control de la temperatura.

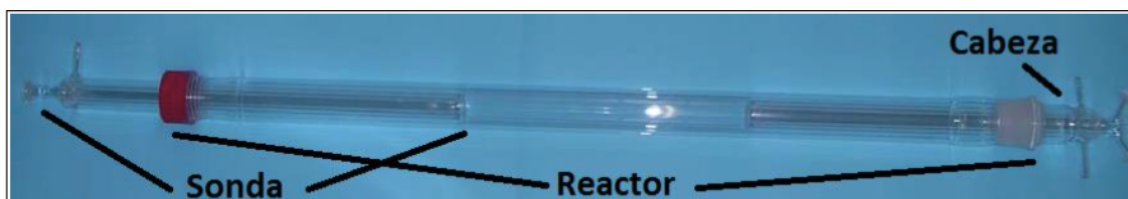


Figura A3: Reactor tubular de cuarzo

El reactor, como muestra el esquema de la figura 4, está constituido en 3 partes: cabeza, cuerpo móvil y sonda.

La cabeza del reactor es un tubo de 250 mm de longitud y 35 mm de diámetro, con una doble camisa de refrigeración. En esta parte del reactor se produce la alimentación de los gases mediante dos entradas independientes que faciliten la mezcla deseada en el reactor.

Unido a ésta, se sitúa el cuerpo del reactor. Este es un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro. En esta parte del reactor se produce la reacción de pirólisis del etanol. Por este motivo, es la parte del reactor que debe alcanzar y mantener la temperatura exacta en cada experimento.

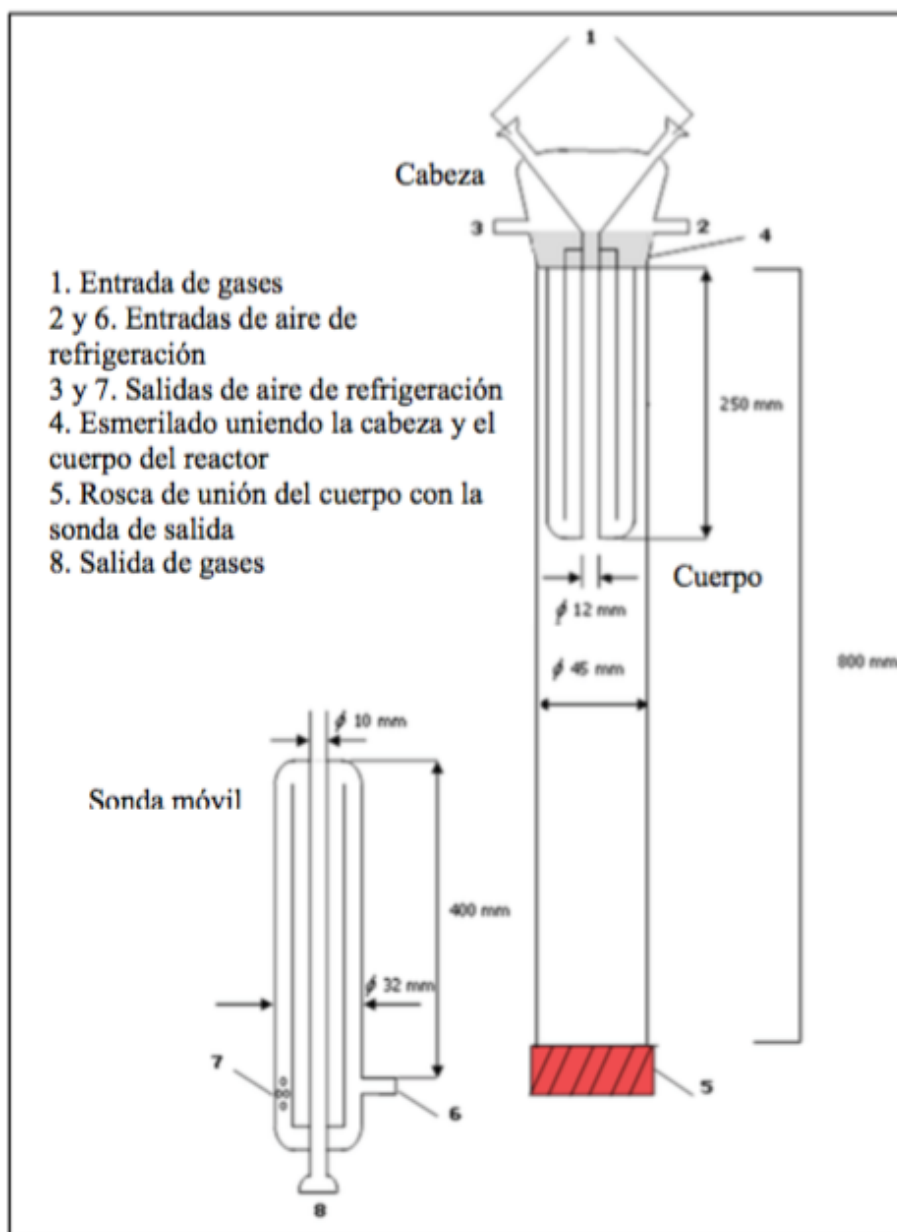


Figura 4: Esquema del reactor

Unido al cuerpo mediante una rosca de poliamida con una junta tórica se encuentra la sonda móvil. Es un tubo de cuarzo de 300 mm de longitud y 12 mm de diámetro con una doble camisa de refrigeración que permite controlar el perfil de temperatura en el interior del reactor. La sonda se introduce en el reactor estableciendo de este modo la longitud de la zona de reacción. En este caso se ha establecido dos longitudes de reacción: 6 cm y 16 cm. Variando esta zona de reacción se modifica el tiempo de residencia de los gases. Conociendo el volumen del sistema de reacción ( $V$ ) y el caudal real ( $Q_r$ ), mediante la ecuación previamente establecida, se calcula el tiempo de residencia:

$$t_{residencia} = \frac{V}{Q_r}$$

Seguidamente a la sonda móvil, se encuentra el sistema de recogida de hollín y PAH's. La unión se consigue mediante esmerilado de unión, junto con grasa de grafito que garantice un buen sellado.

Finalmente, el horno (figura A4) usado para mantener la zona de reacción a la temperatura determinada, ha sido suministrado por la casa Fons Hobersal. Este tiene una potencia de 5 kW, con un rango de temperaturas entre 0°C y 1.500°C. El horno calienta el reactor a través de seis resistencias en forma de 'U' de disilicio de molibdeno, agrupadas en dos grupos de tres resistencias conectadas en serie. Al mismo tiempo, la temperatura es controlada a través de un controlador proporcional integral derivativo (PID).



Figura A4: Horno eléctrico

### A.3 Sistema de recogida de hollín y PAH's

El sistema de recogida de hollín y PAH's utilizados en el presente trabajo están preestablecidos por el grupo de trabajo del laboratorio de Reacciones en Combustión del grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

El hollín formado en el interior del reactor tubular de cuarzo es arrastrado por los gases de salida hacia un filtro de microfibra de vidrio (figura 5). El filtro, suministrado por Whatman,

tiene una longitud de 60 mm de longitud, 26 mm de diámetro externo, con 3,6 mm de espesor y poros de 1 $\mu$ m. Este se une al reactor mediante un portafiltros esmerilado, que al igual que con el reactor, se usa grasa de grafito para asegurar un buen sellado. El hollín total formado en el experimento será la diferencia de peso del filtro inicial, y el filtro después del experimento, más las partículas recolectadas en las paredes del reactor.



Figura 5: Filtro y portafiltros

Los PAH's estudiados en esta memoria se encuentran presentes en los gases de salida del reactor, así como adheridos en las partículas de hollín y en las paredes del reactor.

Para extraer los PAH's retenidos en las paredes del reactor se realiza un lavado mediante 150 ml de diclorometano.

Los PAH's presentes en los gases de salida se retiene en una resina polimérica Amberlita XAD-2. Esta resina tiene buen eficiencia para poder retener PAH's con dos o tres anillos. Esta resina se coloca en un tubo de 300 mm de longitud y 10 mm de diámetro, que conectado en serie con el filtro de hollín, retiene los PAH's contenidos en los gases de salida que pasan por dicho tubo. Este tubo presenta dos zonas diferenciadas de resina (figura 6), un primer tramo donde se ubica la 3 g de resina de adsorción, donde se retiene los PAH's estudiados, y a continuación, separada por lana de cuarzo, 2 gramos de resina testigo, que sirve para garantizar que se absorbe todos los PAH's anteriormente por el sistema, mediante la ausencia de estos en la resina testigo.

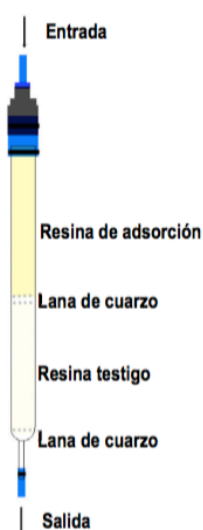


Figura 6: Esquema resina Amberlita XAD-2

#### A.4 Sistema de detección y análisis de gases

Los equipos que conforman la detección y análisis de gases son un microcromatógrafo de gases y un cromatógrafo de gases.

El microcromatógrafo de gases es el Micro-GC 3000A de la casa Agilent, (figura A5) de detecta y cuantifica la concentración de etanol proveniente de los gases de salida. Para ello, el microcromatógrafo cuenta con 3 módulos, cada uno con diferente columna, detalladas en la tabla 7, siendo cada una capaz de detectar la concentración de diferentes gases.

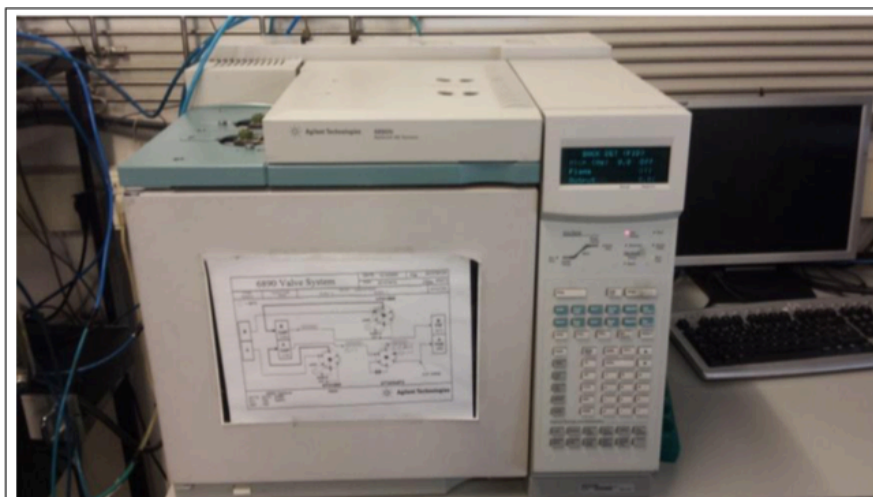


Figura A5: Microcromatógrafo de gases

Tabla 7: Módulos del microcromatógrafo de gases

MÓDULOS	COLUMNA	GAS PORTADOR	GASES DETECTADOS
<b>A</b>	Tamiz molecular con precolumna U	He	Gases permanentes: He, Ar, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
<b>B</b>	Columna PPU con precolumna Plot Q	He	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> e hidrocarburos ligeros como etileno, etano, etanol y acetileno
<b>C</b>	Stabilwax DB	Ar	Compuestos oxigenados

El cromatógrafo de gases utilizado es el modelo 6890N suministrado por la casa Agilent (figura A6). El equipo funciona con helio como gas portador. Por otro lado, tiene dos detectores, un detector de conductividad térmica y otro de ionización de llama. El primer detector se utiliza para identificar principalmente hidrogeno, y otros hidrocarburos como el metano, acetileno y etileno. El segundo detector se usa para detectar gases como benceno, y tolueno.



*Figura A6: Cromatógrafo de gases*

## Anexo B: Metodología para la cuantificación de los PAH's

El método utilizado en el presente trabajo para la recuperación de PAH's sigue la técnica 3540C de la US-EPA [27] para compuestos contenidos en matrices sólidas. En su puesta en práctica se utiliza el procedimiento de extracción soxhlet para asegurar el contacto eficiente entre la matriz a extraer y el disolvente. Para la cuantificación de PAH's se usa el método 8270D [28] para el análisis de compuestos tóxicos en el ambiente. La metodología ha sido desarrollada por el grupo de trabajo del laboratorio de Reacciones en Combustión del grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Tras el experimento, como muestra la figura 7, se recogen 4 muestras procedentes de: el hollín, la resina de adsorción, la resina testigo y el lavado del reactor. Los anillos adsorbidos en el hollín y en las dos muestras de resina necesitan liberarse de la superficie que las retiene. Para ello se utiliza extracción soxhlet, usando como disolvente diclorometano. Tras la extracción Soxhlet, éstas tres muestras, junto con la muestra procedente del lavado del reactor, realizado también con diclorometano, se concentran mediante el uso de un Rotavapor [27]. Las cuatro concentraciones obtenidas se analizan mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

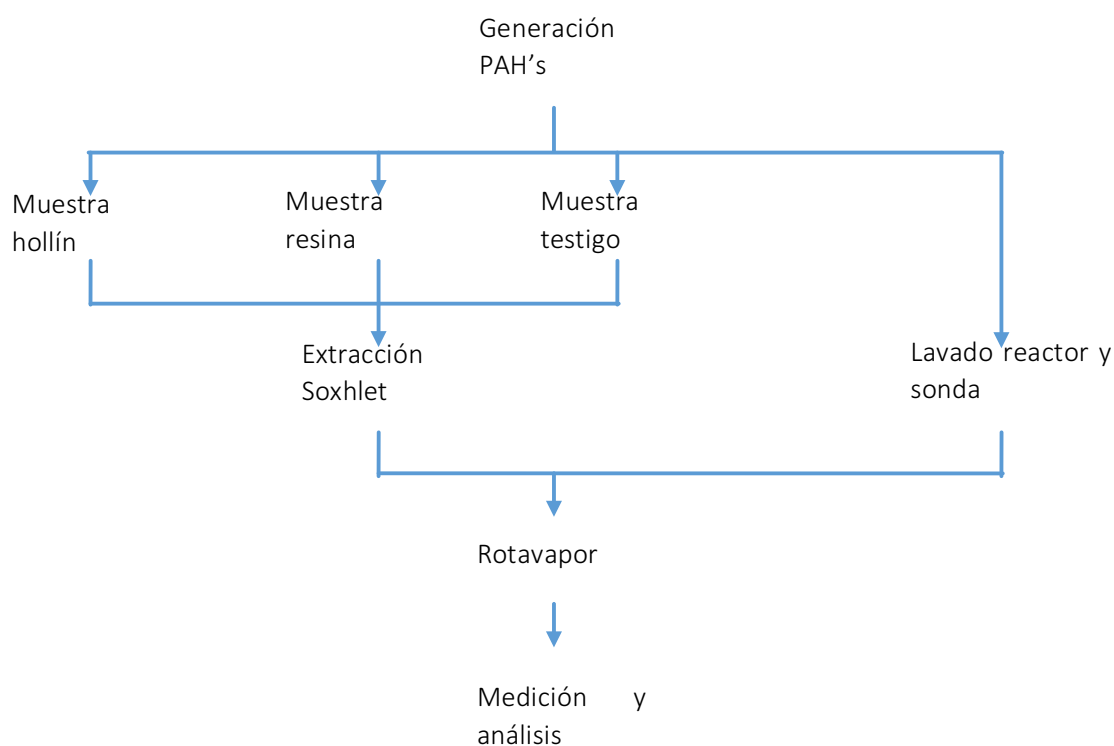


Figura 7: Esquema cuantificación PAH's

## B.1 Extracción de los PAH's

Para la extracción Soxhlet se preparan las 3 muestras en cartuchos de celulosa. En cada cartucho se coloca lana de cuarzo en la parte inferior, y posteriormente se añade 3 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar la humedad de la muestra. Después se añade otra capa de lana de cuarzo y a continuación la muestra a concentrar (hollín, resina testigo o resina de adsorción). Se adiciona 10  $\mu\text{l}$  de una disolución patrón interno 4000 mg/l de seis estándares deuterados. Las características de los patrones internos son muy parecidas a las de los PAH, por lo que al añadirlos se evalúa, mediante la inyección en el GS-MS, la pérdida de PAH debido al calor producido durante la extracción Soxhlet. Por último, se tapa la muestra con lana de cuarzo. De esta manera se evita pérdida de la muestra durante el proceso de concentración.

Las muestras preparadas se introducen en los dedales del extractor Soxhlet, como muestra la figura A7. Se añaden en matraces 250 ml de diclorometano y se ensamblan en el extractor. El proceso de concentración tiene 24 horas de duración con una velocidad de 4 ciclos de extracción por hora, siendo necesario mantener una manta de calentamiento en todo el conjunto a 40°C.

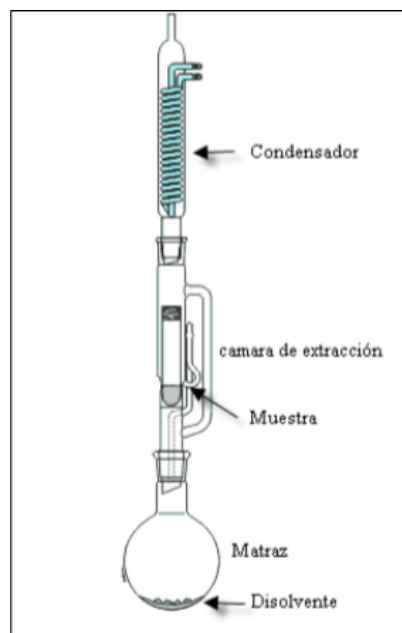


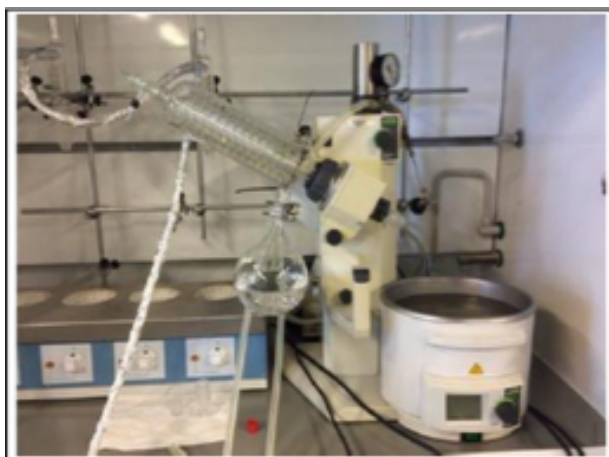
Figura A7: Esquema de la extracción Soxhlet

## B.2 Concentración de las muestras

Las 3 muestras procedentes de la extracción Soxhlet, junto con el lavado del reactor realizado con diclorometano, se concentran mediante el uso de un equipo rotavapor (figura A8). Las muestras del hollín, del lavado y de la resina de adsorción se concentran a un volumen aproximado de 25 ml. La muestra de la resina testigo se concentra a un volumen de 5 ml, para posteriormente someterlo a una microconcentración mediante una corriente de nitrógeno



hasta 1 ml. Para realizar la concentración, teniendo en cuenta las características de los compuestos, se controla la temperatura del rotavapor a 34°C.



*Figura A8: Rotavapor*

Tras la concentración, se pasa 1,5 ml de cada muestra del concentrado a un vial diferente. En este vial se añade 5 µl de un patrón de recuperación de antraceno-d10 con una concentración 2000 mg/l. Este patrón se utiliza para determinar variaciones significativas en la señal del cromatógrafo. Es útil ante posibles errores como contaminación en la columna.

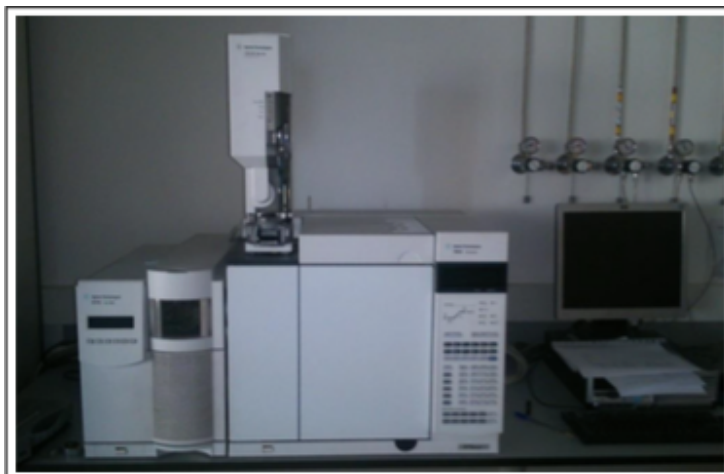
Finalmente, a todos los viales de las muestras se les añade 10 µl de la solución patrón utilizada en el proceso de preparación de las muestras para la extracción Soxhlet. Este se usa para cuantificar los PAH's y a la vez corregir los errores sistemáticos durante la preparación y análisis de las muestras.

### **B.3 Cuantificación de PAH's**

El método para la cuantificación de PAH tiene como referencia el método de la EPA número 8270D para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS) y para análisis de compuestos tóxicos en el ambiente [28].

Tras la concentración de las muestras y la preparación de los viales, estos se analizan por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS). La GC-MS permite separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350 - 400 °C.

En el presente trabajo se usa el modelo 7890 suministrado por la casa Agilent (figura A9). Se compone de 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). Acoplado a este equipo se encuentra un espectrómetro de masas (MS) 5975C con analizador de cuádruplo y detector de multiplicador de electrones. El equipo utiliza helio como gas portador.



*Figura A9: Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS)*

Para el análisis, el equipo cuenta con una calibración con una solución estándar diluida que contiene los 16 PAH's estudiados. Consigue identificar los distintos PAH's mediante los tiempos de retención de cada uno, además de por la biblioteca de espectros de masas NIST 2.0.

Con las soluciones estándar de los 16 PAH's estudiados se construyen las rectas de calibración de las que se obtienen los factores de respuesta, tal y como indica el método 8270D de la EPA [28]. Con dichos factores de respuesta se determina la masa de cada uno de los PAH's, 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: Calibración microcromatógrafo

El microcromatógrafo de gases Micro GC 3000A de la casa Agilent, tal como se ha definido la instalación en el Anexo A: Instalación experimental, se utiliza para detectar y cuantificar la presencia de etanol en la corriente de los gases de salida del reactor. Mediante su conocimiento se cierra el balance de materia del experimento, asegurando de esta forma que se ha realizado sin incidencias.

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

El análisis pasa por tres partes:

1. Inyección. En esta etapa el gas a analizar entra en la cámara calentada del microcromatógrafo. Esta cámara controla la temperatura de la muestra y la guía hacia el inyector, el cual introduce la muestra en la columna.
2. Separación. La separación transcurre en el interior de la columna, mediante el uso de una bomba de vacío.
3. Detección. El gas portador, junto con la muestra, fluye por el detector de conductividad térmica (TCD), posteriormente al gas portador puro. La conductividad térmica de la muestra provoca una variación en la resistencia eléctrica que produce un cambio de temperatura. Este cambio, a su vez, se transforma en una señal eléctrica que es ampliada y registrada en forma de picos, que finalmente se muestran en pantalla.

El equipo requiere de una calibración periódica, porque se ha comprobado que con el paso del tiempo, los picos de los distintos compuestos se desplazan ligeramente. Por ello se debe calibrar el micro-GC al inicio de la labor experimental o cada vez que se aprecie que los picos han variado.

La calibración del equipo se lleva a cabo mediante la combustión completa del compuesto y el uso del segundo cromatógrafo usado en la instalación. Para la calibración del equipo, se ajusta el caudal al mismo nivel que en los experimentos, como se describe en el Anexo A: Instalación experimental, y se procede a la combustión completa del etanol.

Al ser una combustión completa, los gases de salida del reactor vienen determinados por el  $\text{CO}_2$  formado, cuya concentración viene medida por el cromatógrafo de gases. Conociendo esta corriente, con un sencillo balance de materia, se conoce la concentración de etanol que no ha reaccionado.

Este es el primer punto de calibración. Para asegurar la correcta calibración del equipo en las distintas concentraciones, se repite el mismo proceso para diferentes concentraciones de etanol, hasta completar una recta de calibración (figura A10).

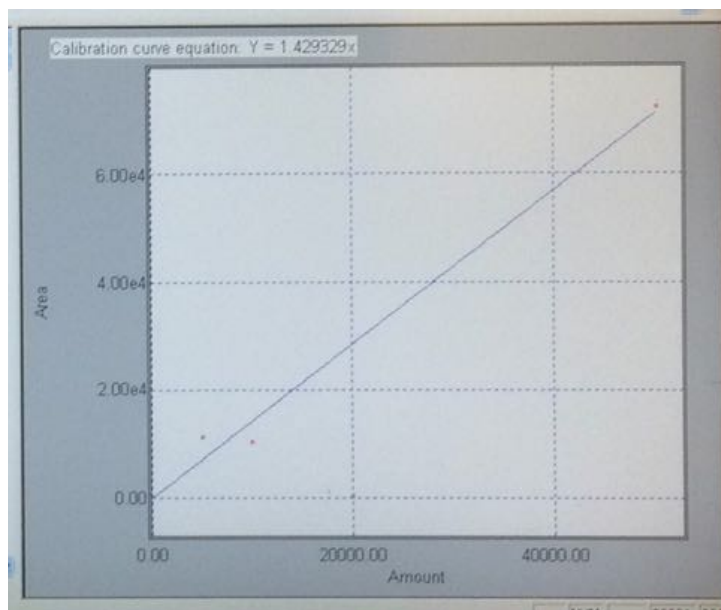


Figura A10: Recta de calibración