



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnología
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
de Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos

Memoria

que para optar al Grado de Doctor en

Ingeniería Química y Medio Ambiente presenta

Dña. Claudia Esarte Relanzón

Junio de 2011

Dña. María Ujué Alzueta Anía, Catedrática de Universidad y **Dña. María Alicia Callejas Bermejo**, Profesora Contratada Doctora del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada:

“PIRÓLISIS DE ACETILENO CON ETANOL Y OTROS COMPUESTOS
OXIGENADOS. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN Y CONTAMINANTES
GASEOSOS”

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza por Dña. Claudia Esarte Relanzón, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 3 de Junio de 2011.

Fdo. Prof. Dra. Doña María Ujué Alzueta Anía

Fdo. Prof. Dra. Doña María Alicia Callejas Bermejo

AGRADECIMIENTOS

El trabajo de esta tesis ha sido desarrollado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón de la Universidad de Zaragoza (Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente) bajo la dirección de la Dra. M^a Ujué Alzueta Anía y la Dra. M^a Alicia Callejas Bermejo. Parte de la investigación fue llevada a cabo en el Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Cambridge bajo la supervisión del Dr. Markus Kraft.

La investigación ha sido financiada por el Ministerio de Innovación y Ciencia a través de los proyectos CTQ2006-09963 y CTQ2009-12205 y mediante la beca de Formación de Personal Investigador concedida (BES2007-15333). Además, el Programa de Estancias Cortas englobado en el marco de las becas de Formación de Personal Investigador me permitió realizar una estancia de colaboración con el grupo de Modelado Computacional de la Universidad de Cambridge. También se ha recibido financiación de la Unión Europea a través del programa COST (Acción CM0901).

Aun a riesgo de dejarme a alguien, quisiera agradecer personalmente a todos aquéllos que han contribuido a la elaboración de esta tesis.

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Dra. M^a Ujué Alzueta Anía la oportunidad de realizar esta tesis doctoral, así como su apoyo, consejo y guía durante todo este tiempo, también por valorar mi criterio, confiar en mí y por la libertad que he tenido a la hora de desarrollar mi trabajo. Así mismo, agradezco a la Dra. M^a Alicia Callejas Bermejo por su dedicación, paciencia y recomendaciones. Y agradezco inmensamente a ambas este último esfuerzo para que la tesis pudiese estar lista a tiempo. Quisiera hacer extenso mi agradecimiento al Dr. Rafael Bilbao Duñabeitia y a la Dra. Ángela Millera Peralta, por su apoyo, sus aportaciones y su interés durante la realización de esta tesis.

Igualmente, me gustaría dar las gracias al Dr. Markus Kraft por la oportunidad de colaborar con su grupo de investigación en la Universidad de Cambridge. Agradezco especialmente la dedicación del Dr. Robert Patterson y del Dr. Vinod Janardhanan, que estuvieron pendientes de mi progreso. No me olvido de las *CoMo Girls*, Rebecca, Shraddha y Tatjana, que fueron un apoyo fundamental durante mi estancia, así como el resto de *CoMo Sapiens*, en especial a Abhijeet, Alastair y Peter. Y por supuesto a Ana y Juan, por haber sido mi familia inglesa y haber compartido aventuras y desventuras durante aquellos meses, que al final resultaron ser no tan largos como nos parecían al principio.

A los compañeros y personal del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, en especial al grupo del café y en particular, a Pilar S., que siempre me ha hecho las cosas mucho más fáciles y ha sabido responder de manera diligente y siempre con una sonrisa al millón de preguntas con las que le he bombardeado; y a Isabel, por el interés y el apoyo que ha mostrado en esta parte final de la tesis y el tiempo que he ganado gracias a ella. Me gustaría también agradecer a Alberto Gimeno por todo el apoyo técnico y su constante predisposición para ayudar.

Esta tesis es lo que es gracias a dos personas: Pilar y María; no sólo porque parte de este trabajo también es suyo, sino por su apoyo y amistad, incluso desde la distancia. También quiero agradecer a Jorge por su inestimable ayuda siempre que he encontrado algún problema con el modelado y, por supuesto, por los buenos ratos que hemos pasado durante estos años. Además, quiero dar las gracias a Marta por estar siempre disponible y predispuesta a echar un mano en lo que he necesitado y a Verónica, por su contribución al capítulo de Antecedentes que, aunque piensa que es pequeña, me ha servido de gran ayuda. No me olvido del resto del grupo ni de los momentos compartidos que han hecho de este período de mi formación una etapa irrepetible: Alberto, Cristina, Fabiola y Nazly.

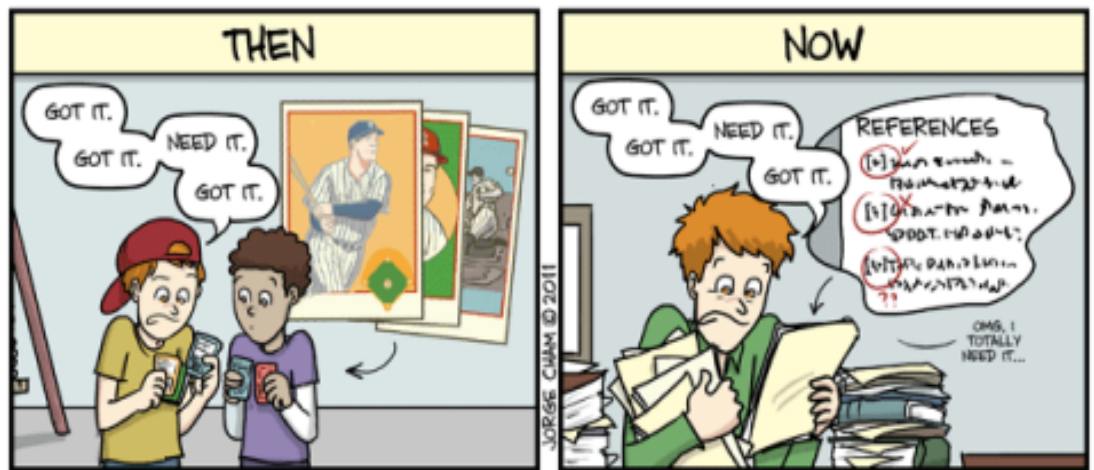
A mis amigas: Eva, Itziar, Julia (gracias por la figura!), Laura y Noelia, que me han dado ánimos y aguantado durante este tiempo, hasta tal punto que creo que ya son expertas en *soot*... tenemos pendiente la celebración prometida. También a esos ingenieros químicos, incondicionales, que se han interesado por mi trabajo, los resultados obtenidos y me han apoyado en todo momento (Inés, María E., María P. y Nacho). No me quiero dejar a mis queridos “jipis”, mención especial a Ani por la portada y, aunque estas cosas sentimentaloides no sean lo mío, sabes que significa mucho para mí que hayas puesto tu granito de arena en mi tesis, por supuesto Mery, Jon, Dani, Saac, Laura, Leti, Ana, Pablo... gracias a todos por soportar mis quejas y animarme siempre que ha hecho falta.

Finalmente, a mis padres, sin cuya ayuda, llevar a cabo esta tesis hubiese sido infinitamente más duro y a Santiago, por escucharme y darme siempre ese punto de vista más objetivo que a mí me cuesta tanto ver. Hago extensivo este agradecimiento al resto de la familia y amigos que siempre se han interesado y preocupado por el progreso de este trabajo.

No sé si me he pasado, pero no quería dejarme a nadie... por si acaso, gracias!

*A mis padres,
porque gracias a ellos, a su apoyo
constante y a las oportunidades que me
han brindado, he llegado hasta aquí.*

COLLECTING



LISTA DE PUBLICACIONES

La mayor parte de los resultados y conclusiones obtenidos a partir del trabajo de esta tesis han sido publicados en revistas científicas indexadas (JCR). A continuación se incluye una relación de las mismas:

- I. Abián, M., **Esarte, C.**, Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Oxidation of acetylene and ethanol mixtures and their interaction with NO*. Energy & Fuels 22, 3814-3823, 2008.
- II. **Esarte, C.**, Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol blends under flow reactor conditions*. Fuel Processing Technology 90, 496-503, 2009.
- III. **Esarte, C.**, Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Effect of ethanol, dimethylether, and oxygen, when mixed with acetylene, on the formation of soot and gas products*. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 6772-6779, 2010.
- IV. Arnal, C., **Esarte, C.**, Abián, M., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Characterization and reactivity of soots obtained under different combustion conditions*. Chemical Engineering Transactions 22, 251-256, 2010.
- V. **Esarte, C.**, Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Influence of the concentration of ethanol and the interaction of compounds in the pyrolysis of acetylene and ethanol mixtures*. Fuel 90, 844-849, 2011.
- VI. **Esarte, C.**, Peg, M., Ruiz, M.P., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Pyrolysis of ethanol: Gas and soot products formed*. Industrial & Engineering Chemistry Research 50, 4412-4419, 2011.
- VII. **Esarte, C.**, Abián, M., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene mixed with*

methanol, ethanol, isopropanol or n-butanol. Enviado a Energy, 2011.

- VIII. **Esarte, C.**, Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Characterization and reactivity with NO/O₂ of the soot formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol mixtures*. Enviado a Fuel Processing Technology, 2011.

Todas estas publicaciones están incluidas al final del volumen en inglés de esta tesis.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Parte del trabajo de esta tesis y otros trabajos relacionados con la misma han sido presentados en diversos congresos a nivel internacional:

1. Peg, M., Ruiz, M.P., Esarte, C., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Ethanol pyrolysis and formation of soot. Paper and poster presentation in 3rd European Combustion Meeting, Chania (Greece), 11-13 April 2007.
2. Esarte, C., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Experimental and modelling study of acetylene-ethanol blends pyrolysis. Oral presentation in 2nd Meeting of the Spanish Section of the Combustion Institute. Valencia (Spain), 8-9 May 2008.
3. Abián, M., Esarte, C., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Experimental and modelling study of the influence of ethanol addition on the oxidation of acetylene. Poster presentation in 20th International Symposium on Gas Kinetics. Manchester (United Kingdom), 20-24 July 2008.
4. Esarte, C., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Pyrolysis and oxidation of acetylene-ethanol and ethylene-ethanol mixtures and its impact on the pollutants emissions. Poster presentation in 32nd International Symposium on Combustion. Montreal (Canada), 5-8 August 2008.
5. Abián, M., Esarte, C., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Modelling study of the acetylene-ethanol mixtures oxidation in the presence and absence of NO. Oral presentation in 11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona (Spain), 21-24 October 2008.
6. Esarte, C., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Influence of different concentrations of ethanol on the pyrolysis of acetylene. Paper and poster presentation in 4th European Combustion Meeting. Viena (Austria), 14-17 April 2009.
7. Abián, M., Esarte, C., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Experimental and modelling study of acetylene-ethanol mixtures and its interaction with NO. Paper and poster presentation in 4th European Combustion Meeting. Viena (Austria), 14-17 April 2009.
8. Alzueta, M. U., Millera, A., Bilbao, R., Callejas, A., Esarte, C., Abián, M., Sánchez, N. y Arnal, C. Trying to understand "some" issues of soot in combustion. Oral presentation in Joint Meeting of the Scandinavian-Nordic and French Sections of the Combustion Institute. Copenhagen (Denmark), 9-10 November 2009.

9. Esarte, C., Abián, M., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Effect of the addition of methanol, ethanol and iso-propanol on soot formation from acetylene-alcohol mixtures pyrolysis. Oral presentation in SPEIC10: Towards Sustainable Combustion. Tenerife (Spain), 16-18 June 2010.
10. Abián, M., Sánchez, N., Esarte, C., Callejas, A. y Millera, A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons during acetylene combustion. Poster presentation in 21st International Symposium on Gas Kinetics. Leuven (Belgium), 18-22 July 2010.
11. Esarte, C., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Study of the effect of different alcohols on the formation of soot and gas products from the pyrolysis of acetylene-alcohol mixtures. Poster presentation in 33rd International Symposium on Combustion. Beijing (China), 5-8 August 2010.
12. Esarte, C., Abián, M., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Experimental and modelling study of acetylene-oxygenated compounds mixtures pyrolysis. Oral Presentation in 1st Annual Meeting COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion. Nancy (France), 15-17 September 2010.
13. Esarte, C., Alzueta, M.U., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., Sander, M., Totton, T., Zainuddin, Z., Patterson, R. y Kraft, M. Modelling the pyrolysis of acetylene-ethanol mixtures. Poster presentation in 1st Annual Meeting COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion. Nancy (France), 15-17 September 2010.
14. Esarte, C., Alzueta, M.U., Frassoldati, A., Faravelli, T. y Ranzi E. Modelling the pyrolysis of acetylene. Poster presentation in 1st Annual Meeting COST Action CM0901: Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion. Nancy (France), 15-17 September 2010.
15. Esarte, C., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M. U. Soot from the pyrolysis of acetylene-ethanol mixtures: Interaction of soot-O₂ and soot-NO. Paper and poster presentation in 5th European Combustion Meeting Proceedings, Cardiff (United Kingdom), 29 June-1 July 2011.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	31
2. ANTECEDENTES.....	37
2.1 El hollín	37
2.1.1 Regulación de las emisiones de hollín	39
2.1.2 Formación de hollín.....	41
2.1.2.1 Reacciones en fase gas: formación de precursores de hollín....	43
2.1.2.2 Formación y crecimiento de las partículas de hollín	50
2.1.2.3 Influencia de las condiciones de operación en la formación de hollín	53
2.1.3 Morfología y estructura del hollín	55
2.1.4 Reactividad del hollín	57
2.1.4.1 Oxidación de hollín	57
2.1.4.2 Interacción de hollín con NO.....	60
2.2 Disminución de hollín: Reformulación de combustibles.....	62
2.2.1 Reformulación de combustibles: ventajas e inconvenientes del uso de compuestos oxigenados	63
2.2.2 Metanol.....	70
2.2.2.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-metanol.....	70
2.2.2.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del metanol y sus mezclas	73
2.2.3 Etanol	80
2.2.3.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-etanol.....	80
2.2.3.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del etanol y sus mezclas.....	83
2.2.4 Propanol.....	94
2.2.4.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-propanol	94
2.2.4.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del propanol y sus mezclas	96
2.2.5 Butanol.....	102
2.2.5.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-butanol.....	102
2.2.5.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del butanol y sus mezclas	104

2.2.6	Dimetiléter.....	107
2.2.6.1	Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-dimetiléter.....	107
2.2.6.2	Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del DME y sus mezclas.....	110
2.3	Contextualización de la presente investigación	116
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y MODELADO COMPUTACIONAL.....	121
3.1	Instalaciones experimentales.....	121
3.1.1	Sistema de alimentación de gases, conducciones y conexiones	121
3.1.1.1	Sistema de alimentación de gases.....	122
3.1.2	Instalación para el estudio de la oxidación de mezclas combustibles en fase homogénea.....	125
3.1.2.1	Sistema de reacción	126
3.1.2.2	Sistemas de detección y análisis de gases	129
3.1.3	Instalación para el estudio de la formación de hollín en la pirólisis de mezclas combustibles	131
3.1.3.1	Sistema de reacción y de recogida de hollín.....	132
3.1.3.2	Sistema de detección y análisis de gases.....	136
3.1.4	Instalación para el estudio de la interacción de hollín con O ₂ y NO.....	138
3.1.4.1	Sistema de reacción	139
3.1.4.2	Sistema de detección y análisis de gases.....	141
3.2	Técnicas de caracterización de hollín.....	142
3.2.1	Análisis elemental.....	142
3.2.2	Análisis de superficie específica con N ₂	142
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido de alta resolución	143
3.2.4	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	143
3.2.5	Espectroscopía Raman	144
3.3	Procedimiento experimental.....	144
3.3.1	Experimentos de oxidación de mezclas combustibles en fase homogénea	144
3.3.2	Experimentos de formación de hollín en la pirólisis de mezclas combustibles	146
3.3.3	Experimentos de interacción de hollín con O ₂ y NO	150
3.3.3.1	Acondicionamiento de las muestras de hollín.....	151
3.3.3.2	Procedimiento experimental.....	152
3.4	Modelado computacional	152
3.4.1	Chemkin	153

3.4.1.1	Estructura de funcionamiento del programa	153
3.4.1.2	Fundamentos cinético-químicos	155
3.4.1.3	Propiedades termodinámicas	158
3.4.1.4	Reactor de flujo pistón (PFR)	159
3.4.2	MOPS.....	161
3.4.2.1	Sprog.....	161
3.4.2.2	Sweep	162
3.4.3	Mecanismos cinético-químicos detallados en fase gas	165
3.4.4	Interpretación de experimentos.....	166
3.4.4.1	Análisis de sensibilidad	166
3.4.4.2	Análisis de velocidad de reacción	166
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	169
4.1	Estudio de la interacción de mezclas combustibles en fase gas y validación del mecanismo cinético para mezclas acetileno-etanol.....	169
4.1.1	Análisis de la influencia de la estequiometría	170
4.1.2	Análisis de la influencia de la cantidad de etanol añadida en la mezcla reactante	177
4.2	Estudio de la formación de hollín y compuestos gaseosos a partir de mezclas acetileno-etanol	180
4.2.1	Influencia de la presencia de etanol, como sustituto del combustible principal, sobre la formación de hollín y productos gaseosos ,en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol	182
4.2.1.1	Influencia de la temperatura de operación y la cantidad de etanol en la mezcla reactante sobre el rendimiento a hollín y a gas	182
4.2.1.2	Influencia de la temperatura y la cantidad de etanol en la mezcla reactante sobre los productos gaseosos.....	184
4.2.1.3	Influencia de la cantidad de etanol en la mezcla reactante sobre la cantidad de hollín formada	193
4.2.1.4	MOPS: Simulación conjunta de las interacciones en fase gas y la formación de hollín en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol.....	197
4.2.2	Influencia de la presencia de etanol, como aditivo al combustible principal, sobre la formación de hollín y productos gaseosos en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol	205
4.2.2.1	Efecto de la adición de distintas cantidades de etanol en la pirólisis de acetileno	205
4.2.2.2	Evaluación de la interacción de acetileno y etanol en la mezcla y su influencia en la formación de hollín	211
4.2.3	Caracterización y estudio de la interacción de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con O ₂ y NO.....	214

4.2.3.1	Estudio de la interacción de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con O ₂ y NO	215
4.2.3.2	Estudio de caracterización de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol	220
4.3	Estudio de la formación de hollín y compuestos gaseosos a partir de mezclas acetileno-alcohol (metanol, etanol, isopropanol y n-butanol)	227
4.3.1	Experimentos en fase gas: Validación del mecanismo cinético-químico	227
4.3.2	Experimentos de formación de hollín a partir de mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol	229
4.4	Comparación del efecto del etanol, el dimetiléter y el oxígeno en mezclas con acetileno sobre la formación de hollín y productos gaseosos	240
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	255
5.1	Conclusiones.....	255
5.1.1	Oxidación de mezclas acetileno-etanol en fase gas	255
5.1.2	Formación de hollín y productos gaseosos a partir de mezclas acetileno-etanol	256
5.1.3	Comparación de la formación de hollín y productos gaseosos a partir de la pirólisis de acetileno y mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol	258
5.1.4	Comparación del efecto del etanol, el dimetiléter y el oxígeno en mezclas con acetileno sobre la formación de hollín y productos gaseosos	259
5.1.5	Modelado computacional	261
5.2	Trabajo futuro	262
6.	REFERENCIAS	265

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Valores límite y objetivo de PM ₁₀ y PM _{2,5} en condiciones ambientales para la protección de la salud (RD 102/2011)	41
Tabla 2.2. Niveles europeos de emisiones y fechas de cumplimiento referentes a PM para vehículos con motores diesel.	41
Tabla 2.3. Propiedades de los alcoholes, dimetiléter y diesel.....	67
Tabla 3.1. Concentraciones nominales de los gases comerciales en las botellas a presión.....	122
Tabla 3.2. Constantes de Antoine para los alcoholes estudiados (Perry y cols., 2001)	124
Tabla 3.3. Constantes de Antoine para el agua (Perry y cols., 2001)	125
Tabla 3.4. Principales características del analizador IR de CO/CO ₂	130
Tabla 3.5. Configuración de los módulos del microcromatógrafo y características del método cromatográfico.....	130
Tabla 3.6. Configuración del cromatógrafo y gases detectados por el equipo..	137
Tabla 3.7. Características de operación del Cromatógrafo Agilent 6890N.....	137
Tabla 3.8. Composición de las botellas patrón.....	138
Tabla 3.9. Principales características del analizador IR de NO.	142
Tabla 3.10. Oxidación de mezclas acetileno-etanol. Balance cerrado con N ₂	146
Tabla 3.11. Oxidación de mezclas acetileno-alcohol. Balance cerrado con N ₂ para	146
Tabla 3.12. Pirólisis de mezclas acetileno-etanol. Etanol como sustituto del combustible principal. Balance cerrado con N ₂ para Q = 1000 mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$	148
Tabla 3.13. Pirólisis de mezclas acetileno-etanol y pirólisis individual de acetileno y etanol. Etanol como aditivo al combustible principal.	149
Tabla 3.14. Pirólisis de mezclas acetileno-alcohol. Alcohol como sustituto del combustible principal. Balance cerrado con N ₂ para Q = 1000 mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$	149
Tabla 3.15. Pirólisis de mezclas acetileno-DME. DME como sustituto del combustible principal. Balance cerrado con N ₂ para Q = 1000 mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$	150
Tabla 3.16. Oxidación de acetileno. Balance cerrado con N ₂ para Q = 1000 mLN/min.	150
Tabla 3.17. Condiciones experimentales en el estudio de reactividad de hollín con O ₂ y NO.	150
Tabla 4.1. Tiempo de conversión total (τ) en los experimentos de interacción hollín-O ₂	217

Tabla 4.2. <i>Tiempo de conversión total (τ) en los experimentos de interacción hollín-NO.....</i>	219
Tabla 4.3. <i>Resultados de caracterización para las muestras de hollín seleccionadas.....</i>	223

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema del proceso de formación de hollín en la combustión de hidrocarburos.	43
Figura 2.2. Esquema de la formación de hollín según la teoría iónica.	44
Figura 2.3. Esquema del mecanismo de crecimiento de PAH mediante la ruta HACA.	47
Figura 2.4. Esquema del mecanismo de crecimiento de PAH mediante la ruta PAC (Shukla y Koshi, 2011).	49
Figura 2.5. Esquema del mecanismo de crecimiento de PAH mediante la ruta MAC (Shukla y Koshi, 2011)	49
Figura 2.6. Simulación del crecimiento de las partículas de hollín por coalescencia y crecimiento superficial.	53
Figura 2.7. Consumo de energía primaria en España en el año 2008 (MICYT, 2009).	64
Figura 2.8. Consumo y pronóstico de consumo mundial según el tipo de energía (Fuente: International Energy Agency (IEA) www.iea.org). (1) Biocombustibles y petróleo; (2) Hidroelectricidad, solar, eólica, etc.	65
Figura 2.9. Producción de metanol, etanol, butanol y dimetiléter a partir de materiales renovables mediante procesos biológicos.	66
Figura 2.10. Producción de isopropanol a partir de materiales biomásicos mediante el proceso MixAlco.	66
Figura 2.11. Rutas de reacción principales en la oxidación del metanol propuestas por Held y Dryer (1998) y Alzueta y cols. (2001).	78
Figura 2.12. Rutas de reacción en la oxidación del etanol propuestas Alzueta y Hernández (2002).	90
Figura 2.13. Esquema de la formación de benceno a partir de etanol.	94
Figura 2.14. Rutas de reacción principales del n-propanol propuestas por Smith y Gordon (1956).	97
Figura 2.15. Rutas de reacción principales del isopropanol propuestas por Smith y Gordon (1956).	97
Figura 2.16. Rutas de reacción principales del n-propanol propuestas por Frassoldati y cols. (2010).	100
Figura 2.17. Rutas de reacción principales del isopropanol propuestas por Frassoldati y cols. (2010).	100
Figura 2.18. Rutas de reacción principales del n-butanol propuestas por Sarathy y cols. (2009).	106
Figura 2.19. Esquema de la reacción global de oxidación de DME propuesto por Curran y cols. (1998).	112

Figura 2.20. Rutas de reacción en la oxidación del DME propuestas por Alzueta y cols. (1999).	112
Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental utilizada para el estudio de la oxidación de mezclas combustibles en fase homogénea.	126
Figura 3.2. Esquema del reactor de cuarzo de flujo pistón.	127
Figura 3.3. Perfiles de temperatura del sistema de reacción de la instalación para el estudio de la interacción de gases.....	129
Figura 3.4. Esquema de la instalación experimental para el estudio de pirólisis de mezclas combustibles.	132
Figura 3.5. Fotografía de las distintas partes del reactor de cuarzo, a)cabeza, b)cuerpo y c)sonda móvil de salida, utilizado en los experimentos de pirólisis de mezclas combustibles.	133
Figura 3.6. Esquema y dimensiones del reactor utilizado en los experimentos de formación de hollín en la pirólisis de mezclas combustibles.	133
Figura 3.7. Filtro y portafiltros utilizados para la recogida de hollín.	135
Figura 3.8. Perfiles de temperatura del sistema de reacción de la instalación para el estudio de la formación de hollín.	136
Figura 3.9. Esquema de la instalación experimental utilizada para el estudio de la interacción de hollín con O ₂ y NO.....	139
Figura 3.10. Esquema y dimensiones del reactor tubular de cuarzo utilizado para el estudio de la interacción hollín/O ₂ y hollín/NO.	140
Figura 3.11. Esquema de la estructura general de funcionamiento del software Chemkin-II.....	153
Figura 4.1. Concentración de salida de acetileno y etanol (experimental y modelado) en función de la temperatura para distintas relaciones de exceso de aire. Condiciones iniciales: [C ₂ H ₂] = 500 ppm; [C ₂ H ₅ OH] = 100 ppm (Experimentos A.3, A.7, A.11 y A.15).	171
Figura 4.2. Concentración de salida de CO y CO ₂ (experimental y modelado) en función de la temperatura para distintas relaciones de exceso de aire. Condiciones iniciales: [C ₂ H ₂] = 500 ppm; [C ₂ H ₅ OH] = 100 ppm (Experimentos A.3, A.7, A.11 y A.15).	172
Figura 4.3. Concentración de salida de acetileno y etanol (experimental y modelado) en función de la temperatura en condiciones estequiométricas. Condiciones iniciales: [C ₂ H ₂] = 500 ppm; [C ₂ H ₅ OH] = 0, 50, 100 y 200 ppm (Experimentos A.1 a A.4).....	178
Figura 4.4. Rendimientos a CO y CO ₂ (experimental y modelado) en función de la temperatura en condiciones estequiométricas. Condiciones iniciales: [C ₂ H ₂] = 500 ppm; [C ₂ H ₅ OH] = 0, 50, 100 y 200 ppm.	179

Figura 4.5. Rendimientos a hollín y gas obtenidos en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.	183
Figura 4.6. Conversión de acetileno en función de a) temperatura y b) porcentaje de etanol en la mezcla; en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.	185
Figura 4.7. Concentración de a) acetileno y b) hidrógeno a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.	186
Figura 4.8. Concentración de etanol a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.	187
Figura 4.9. Concentración de a) CO y b) CO ₂ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.	188
Figura 4.10. Concentración de metano a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.	189
Figura 4.11. Concentración de a) C ₂ H ₄ y b) C ₂ H ₆ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Intervalo de temperatura: 975 - 1475 K.	190
Figura 4.12. Concentración de benceno a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Intervalo de temperatura: 975 - 1475 K.	191
Figura 4.13. Concentración de a) hidrocarburos C ₃ y b) hidrocarburos C ₄ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Intervalo de temperatura: 975 - 1475 K.	193
Figura 4.14. Cantidad de hollín recogida (g) durante en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Experimentos de 3 h de duración.	194

Figura 4.15. Concentración de a) C_2H_2 , b) H_2 y c) C_6H_6 y d) comparación de la cantidad de hollín recogida con la suma de PAH calculada a través del modelo a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.....	196
Figura 4.16. Resultados obtenidos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275 K para las variables a) Concentración de C_2H_2 , b) Concentración de pireno (A_4), c) Fracción volumétrica del hollín (F_v) y d) número de densidad de partícula (M_0).	200
Figura 4.17. Resultados obtenidos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275 K para la evolución de a) acetileno, b) hidrógeno, c) benceno, d) pireno teniendo en cuenta los resultados de los cálculos de las interacción en fase gas y los resultados de los cálculos conjuntos de la interacción en fase gas y los procesos de formación de partículas de hollín.....	202
Figura 4.18. Resultados obtenidos utilizando distinto número de pasos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275 K para las variables a) Concentración de C_2H_2 , b) Concentración de pireno (A_4), c) Fracción volumétrica del hollín (F_v) y d) número de densidad de partícula (M_0).....	203
Figura 4.19. Resultados para la fracción volumétrica de hollín obtenidos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275, 1325, 1375, 1425 y 1475 K.....	204
Figura 4.20. Rendimientos a a) hollín y b) gas obtenidos en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol para una concentración fija de acetileno de 30000 ppm y distintas concentraciones de etanol en la mezcla reactante entre 1275 y 1475 K.....	206
Figura 4.21. Cantidad de hollín recogida (g) en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol para una concentración fija de acetileno de 30000 ppm y distintas concentraciones de etanol en la mezcla reactante a 1275, 1375 y 1475 K. Experimentos de 3 h de duración.....	207
Figura 4.22. Concentración (ppm) de los principales productos gaseosos a la salida del reactor en función de la concentración inicial de etanol en los experimentos de pirólisis de 30000 ppm de acetileno y distintas concentraciones de etanol para distintas temperaturas: a) C_2H_2 , b) H_2 , c) CO , d) CO_2 , e) CH_4 , f) C_2H_4 , g) C_6H_6	209
Figura 4.23. Comparación de la cantidad de hollín recogida experimentalmente con la suma de los resultados de modelado para PAH a la salida del reactor en	

<i>función de la concentración inicial de etanol en los experimentos de pirólisis de 30000 ppm de acetileno y distintas concentraciones de etanol a 1375 K.....</i>	<i>210</i>
Figura 4.24. Comparación de la suma de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) en la pirólisis individual de acetileno y etanol y la cantidad total de hollín recogida en la pirólisis de la mezcla correspondiente acetileno-etanol en función de la concentración de entrada de etanol. $[C_2H_2] = 30000$ ppm; $[C_2H_5OH] = 0 - 20000$ ppm; a) $T = 1275$ K b) $T = 1475$ K.	<i>211</i>
Figura 4.25. Comparación de la suma de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) a 1475 K en la pirólisis individual de acetileno y etanol y la cantidad total de hollín recogida en la pirólisis de la mezcla correspondiente acetileno-etanol en función de la relación de las concentraciones iniciales de reactantes (R).....	<i>213</i>
Figura 4.26. Evolución de la conversión de carbono respecto al tiempo en los experimentos de interacción hollín- O_2 a 1275 K para las muestras de hollín formadas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.....	<i>217</i>
Figura 4.27. Evolución de la conversión de carbono respecto al tiempo en los experimentos de interacción hollín-NO a 1275 K para las muestras de hollín formadas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.....	<i>219</i>
Figura 4.28. Evolución de la conversión de NO respecto al tiempo en los experimentos de interacción hollín-NO a 1275 K para las muestras de hollín formadas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.....	<i>220</i>
Figura 4.29. Ejemplos de las imágenes obtenidas mediante HR-SEM (distintos aumentos), para distintas aproximaciones, en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10% de etanol: a) 1275 K, b) 1375 K, c) 1475; y un 40% de etanol: e) 1275 K, f)1375 K, g) 1475.	<i>221</i>
Figura 4.30. Ejemplos de las imágenes obtenidas mediante HR-TEM (distintos aumentos) en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10% de etanol: a) 1275 K, b)1375 K, c) 1475; y un 40% de etanol: e) 1275 K, f)1375 K, g) 1475....	<i>222</i>
Figura 4.31. Espectros Raman de las muestras de hollín producidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla. ...	<i>225</i>
Figura 4.32. Difractogramas obtenidos por XRD de las muestras de hollín producidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.....	<i>225</i>
Figura 4.33. Valores de concentración experimentales y de modelado de los reactantes y productos gaseosos obtenidos en los experimentos de oxidación de las mezclas : a) acetileno-metanol, b) acetileno-etanol, c) acetileno-isopropanol, d) acetileno-n-butanol.....	<i>228</i>

Figura 4.34. Rendimientos a hollín y gas obtenidos en la pirólisis de acetileno puro y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275 K, 1375 K, 1475 K.....	229
Figura 4.35. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-metanol entre 975 y 1475 K:.....	231
Figura 4.36. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol entre 975 y 1475 K:.....	231
Figura 4.37. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-isopropanol entre 975 y 1475 K:	231
Figura 4.38. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-n-butanol entre 975 y 1475 K:	232
Figura 4.39. Concentración final de acetileno en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.	233
Figura 4.40. Concentración final de a)CO y b)CO ₂ en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.	237
Figura 4.41. Concentración final de a H ₂ en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.	238
Figura 4.42. Concentración final de a CH ₄ en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.	239
Figura 4.43. Concentración final de a C ₆ H ₆ en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.	240
Figura 4.44. Comparación de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).	241
Figura 4.45. Comparación de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 20 (en los casos que se puede aplicar).	242
Figura 4.46. Concentración de a) CO y b) CO ₂ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).	244
Figura 4.47. Concentración de C ₂ H ₂ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación	

<i>de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).</i>	<i>246</i>
Figura 4.48. <i>Concentración de H_2 a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).</i>	<i>247</i>
Figura 4.49. <i>Concentración de CH_4 a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).</i>	<i>248</i>
Figura 4.50. <i>Concentración de C_2H_4 a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).</i>	<i>249</i>
Figura 4.51. <i>Concentración de C_6H_6 a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).</i>	<i>250</i>
Figura 4.52. <i>Comparación de la cantidad de carbono en los productos de gaseosos de salida procedentes de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y de la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).</i>	<i>251</i>

Capítulo 1. Introducción y objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El hollín es uno de los principales contaminantes atmosféricos, que está compuesto fundamentalmente por carbono, y se genera en procesos de combustión en zonas con déficit de oxígeno. La reducción del hollín es necesaria ya que está asociado a problemas medioambientales, riesgos para la salud humana debido a su carácter cancerígeno y problemas de operación relacionados con el ensuciamiento de los sistemas de combustión.

La formación de hollín engloba complejos procesos físicos y químicos, que están todavía en fase de investigación. Una de las teorías sobre la formación de hollín más reconocidas por la comunidad científica es la que sostiene que la formación y crecimiento de partículas de hollín tiene lugar a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) a través de la ruta HACA (*H Abstraction C₂H₂ Addition*), que postula que el crecimiento se produce por eliminación de un átomo de carbono y adición de una molécula de acetileno.

Debido a su papel fundamental para la formación y crecimiento de los PAH y para el posterior crecimiento de las partículas de hollín, el acetileno (C₂H₂) está considerado como uno de los principales precursores del hollín. Por esta razón, el acetileno es uno de los hidrocarburos más empleados a la hora de realizar estudios de formación de hollín y de sus precursores (PAH).

Entre las distintas alternativas que están siendo valoradas para el control de las emisiones de hollín, fundamentalmente de aplicación a motores diesel, una opción interesante es la reformulación de los combustibles convencionales mediante la sustitución o adición de distintos compuestos a dichos combustibles. La mezcla de compuestos oxigenados como alcoholes, éteres o ésteres con gasóleos de automoción podría ser una posibilidad para la reducción de la formación de hollín, y podría ayudar a disminuir la dependencia que existe actualmente de los combustibles fósiles. Entre los distintos compuestos oxigenados, el etanol se perfila como una firme opción ya que puede obtenerse a partir de fuentes renovables por medio de procesos de biorrefinería y por ello los gobiernos fomentan e incentivan cada vez en mayor medida su producción con fines energéticos. La combustión de etanol ha mostrado hasta ahora buenos resultados, produciendo hasta un 80% menos de partículas en comparación con el gasóleo tradicional y permitiendo un fácil mantenimiento de los vehículos.

Existe todavía cierta controversia sobre los efectos de la adición, o mezcla, de etanol con combustibles convencionales sobre la formación de hollín. Esto se debe a que la presencia de etanol no sólo favorece las reacciones de oxidación y de descomposición que compiten con las reacciones de formación de hollín, sino que también se descompone en etileno, que favorece el crecimiento de PAH y la formación de hollín. Este desacuerdo se debe también a que los estudios disponibles en la literatura se han llevado a cabo en distintas condiciones de operación y distintos equipos experimentales, la mayoría de ellos en motores reales, por lo que las condiciones experimentales no pueden ser totalmente controladas.

En este contexto, el estudio de la pirólisis de mezclas de acetileno y etanol centrado en la formación de hollín y compuestos gaseosos, es de interés para la comunidad científica. Este estudio puede llegar a proporcionar importante información a la hora de comprender los procesos que tienen lugar en la reducción de hollín cuando el etanol se añade al acetileno como compuesto representativo de los precursores de hollín.

Por otro lado, existen otros compuestos oxigenados como el dimetiléter (DME), que es un isómero del etanol, u otros alcoholes como el metanol, isopropanol o butanol, que también pueden obtenerse a partir de fuentes renovables y pueden dar lugar a la reducción de hollín. Por ello, en esta tesis se incluye adicionalmente el estudio de la pirólisis de mezclas acetileno-metanol, acetileno-isopropanol, acetileno-butanol y acetileno-DME.

Con el propósito de estudiar la formación de hollín a partir de mezclas de acetileno con etanol y, de manera complementaria, mezclas de acetileno con otros compuestos oxigenados como otros alcoholes y dimetiléter; se plantean los siguientes objetivos para esta tesis:

- Identificación de las interacciones en fase gas en la oxidación de mezclas acetileno-etanol para distintos regímenes de oxidación en el intervalo de temperaturas entre 975 y 1475 K.
- Estudio de la formación de hollín y productos gaseosos a partir de la pirólisis de mezclas acetileno/etanol, evaluando el papel del etanol como aditivo o sustituto del combustible principal (acetileno).
- Estudio de la caracterización y la reactividad con O_2 y NO de las muestras de hollín recogidas en los experimentos de pirólisis de mezclas de acetileno-etanol en distintas condiciones de operación. Identificación la posible relación existente entre las características

estructurales y morfológicas y la reactividad de las muestras con las condiciones de formación de las mismas y de la mezcla a partir de la cual se forman.

- Estudio de la formación de hollín y productos gaseosos a partir de la pirólisis de mezclas de acetileno con distintos alcoholes como sustitutos del combustible principal. Comparar la influencia de los cuatro alcoholes (metanol, etanol, isopropanol y n-butanol) sobre los productos formados e identificar la variación en los caminos de reacción dependiendo del alcohol objeto de estudio.
- Estudio de la formación de hollín y productos gaseosos a partir de la pirólisis de mezclas acetileno-DME, como sustituto del combustible. Análisis de la influencia de la estructura molecular del compuesto oxigenado adicionado, así como del origen de carbono e hidrógeno, en la formación de hollín y compuestos gaseosos.
- Desarrollo y validación de un mecanismo cinético que incluye reacciones de oxidación y pirólisis para acetileno, metanol, etanol, isopropanol, butanol y DME. Interpretación de los datos experimentales y los caminos de reacción que llevan a la reducción de hollín.

Para alcanzar estos objetivos se han llevado a cabo distintos estudios, tanto experimentales como de modelado, que se describen detalladamente en esta memoria presentada en castellano y de forma más sintética en el volumen redactado en inglés. La presente memoria se compone de los siguientes capítulos:

En el Capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica que enmarca el contexto en el cual se ha desarrollado esta tesis. En primer lugar, se muestra la problemática asociada con las emisiones de hollín y se describe el proceso de formación del mismo, incluyendo distintas teorías aceptadas por la comunidad científica. Así mismo, se analizan las ventajas y desventajas de la mezcla y/o adición del etanol, DME, metanol, isopropanol y butanol a los combustibles convencionales. Se detallan distintos estudios, tanto experimentales como teóricos, realizados en motores y en reactores a escala de laboratorio, en los que se estudian los efectos del etanol y los distintos compuestos oxigenados sobre la formación de hollín y otros contaminantes asociados a los procesos de combustión.

En el Capítulo 3 se describen las instalaciones experimentales utilizadas durante el desarrollo de esta tesis, así como la metodología experimental

seguida y las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis del hollín. Además, en este capítulo se presentan los distintos programas utilizados para la simulación de los datos experimentales, así como los mecanismos cinéticos detallados en fase gas.

En el Capítulo 4 se muestran y analizan los principales resultados obtenidos en la oxidación y pirólisis de las distintas mezclas de acetileno con etanol y el resto de compuestos oxigenados. Así, en el primer apartado de este capítulo (Sección 4.1) se incluye el estudio de la interacción de compuestos en fase gas en la oxidación de mezclas acetileno-etanol en un reactor de flujo. Mientras, en la Sección 4.2 se presenta el estudio de la formación de hollín y compuestos gaseosos en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol, considerando el etanol como sustituto y como aditivo del combustible principal. Así mismo, se presentan los resultados relativos al estudio de caracterización y reactividad con O_2 y NO del que son objeto algunas muestras de hollín seleccionadas, obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol. Por otro lado, en la Sección 4.3 se presenta un estudio comparativo sobre la influencia de los distintos alcoholes objeto de este estudio (metanol, etanol, isopropanol y n-butanol) sobre la formación de hollín y productos gaseosos. Y por último los resultados concernientes al estudio comparativo de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y la oxidación de acetileno, que permite estudiar la influencia de la estructura molecular y del origen de carbono y oxígeno, se presenta en la Sección 4.4.

En el Capítulo 5 se recopilan las principales conclusiones obtenidas de este trabajo y se exponen algunas propuestas para continuar el trabajo en esta línea de investigación.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 El hollín

2.2 Disminución de hollín: Reformulación de combustibles

2. ANTECEDENTES

Este capítulo incluye una revisión bibliográfica de los aspectos más importantes relacionados con esta tesis, como son los procesos de formación de hollín y la influencia que tienen sobre los mismos, en distintos sistemas de combustión, la adición de compuestos oxigenados. Este estudio bibliográfico permite enfocar los objetivos y el interés de la tesis.

En primer lugar, se presenta la problemática del hollín y el marco legislativo en el cual se desarrolla la normativa referente a las emisiones de hollín, tanto a nivel nacional como europeo. A continuación, se describen las distintas teorías existentes relativas a la formación de hollín, ya que el primer paso para lograr reducir la formación de dicho material es conocer cómo se produce. Así mismo, se presentan algunos aspectos importantes relacionados con las características del hollín, incluyendo composición, propiedades y reactividad.

Como posible alternativa para reducir la formación de hollín, se considera la reformulación de combustibles convencionales mediante la adición de etanol y otros compuestos oxigenados. En este contexto, se analizan las ventajas de los aditivos escogidos y se presenta una recopilación bibliográfica de distintos estudios, tanto experimentales como de modelado, en relación a dichos compuestos y sus efectos sobre la formación de hollín en distintos sistemas de combustión.

Por último, se expone el interés del desarrollo de este trabajo partiendo del estudio bibliográfico realizado.

2.1 El hollín

El hollín se define como la materia carbonosa particulada que se forma en los procesos de combustión de compuestos hidrogenocarbonados a altas temperaturas, en zonas con déficit de oxígeno, y que normalmente se oxida total o parcialmente en el interior de los sistemas de combustión (Haynes y Wagner, 1981; Frenklach y Wang, 1994; Bozzano y cols., 2002).

Inicialmente el estudio de la producción de hollín despertó el interés debido a las ventajas que presenta, ya que puede favorecer la transferencia de calor por radiación (Farias y cols., 1998; Haworth, 2010), y está relacionado con el proceso de fabricación del negro de carbono o *carbon*

black (Krejci, 1957; Cheng, 1984) que se utiliza en la fabricación de neumáticos, goma, tinta, pintura, papel y plástico. Además, recientemente se han publicado algunos trabajos en los que se describen aplicaciones novedosas para el hollín como catalizador catódico en placas solares tintadas (Orel y cols., 1986; Kay y Grätzel, 1996; Zhu y cols., 2009) o como soporte del catalizador en pilas de combustible para metanol (Bashyam y Zelenay, 2006).

Sin embargo, la presencia de hollín en las emisiones de los sistemas de combustión es un indicativo de la ineficiencia del proceso, ya que aparece debido a la combustión incompleta, y puede causar problemas de ensuciamiento y de corrosión en las cámaras de combustión. Además, el hollín se considera como un contaminante ambiental y puede afectar a las características de la atmósfera, contribuyendo a la disminución de la visibilidad y al calentamiento global (Service, 2008; Isaksen y cols., 2009; Monks y cols., 2009). Algunos estudios incluso apuntan a que debido a su capacidad para absorber la luz solar, el hollín depositado sobre los casquetes polares favorece su derretimiento (McConnell y cols., 2007).

Por otro lado, las emisiones de hollín representan un problema para la salud humana, no sólo por el pequeño tamaño de las partículas, que las hace respirables, sino por los compuestos que pueden llevar adsorbidos, como por ejemplo los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que pueden resultar cancerígenos (Kampa y Castanas, 2008; Dockery, 2009). Por ello, con el fin de proteger el medio ambiente y la salud pública, existen distintos documentos legislativos que regulan los límites admisibles de distintos contaminantes, incluyendo el hollín, que está englobado en la definición de materia particulada (Directiva 1999/30/CE; Directiva 2008/50/CE; Real Decreto 1073/2002; Reglamento 715/2007/CE).

Todos estos factores han empujado a la comunidad científica al estudio de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en la formación de hollín, ya que el conocimiento profundo de estos procesos es el primer paso hacia la reducción de las emisiones de hollín. De este modo, aunque es probable que no se llegue a conocer el mecanismo completo de la formación de hollín y eliminar por completo la emisión de este contaminante sea una tarea complicada, se puede llegar a un compromiso entre la eficiencia óptima de un sistema de combustión y la mínima emisión de materia particulada y otros contaminantes atmosféricos.

A continuación, se presenta la legislación que afecta a las emisiones de materia particulada, incluyendo el hollín, ya que es una de las mayores

razones que impulsa los estudios para la minimización de dicho contaminante. Seguidamente se incluye una recopilación bibliográfica de las distintas teorías de formación de hollín, así como de la estructura, composición, propiedades y reactividad del mismo.

2.1.1 Regulación de las emisiones de hollín

La contaminación atmosférica provocada por la actividad humana es una amenaza para la calidad del aire, pudiendo resultar en un deterioro medioambiental y perjuicios a la salud humana. Por ello, las emisiones contaminantes producidas por la actividad del hombre han de ser reguladas y la legislación vigente, y en permanente evolución, es cada vez más restrictiva.

Hasta el año 2007, toda la regulación concerniente a la contaminación del aire en España estaba determinada por la Ley 38/1972 de Protección de Ambiente Atmosférico, que se desarrollo según el Decreto 833 de 1975. Posteriormente, este Decreto sufrió modificaciones parciales que establecieron nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas (Reales Decretos 1613/1985 y 1321/1992), así como respecto a la contaminación por dióxido de nitrógeno y plomo (Real Decreto 717/1987).

Las Directivas Europeas 96/62/CE, 1999/30/CE y 2000/69/CE se transpusieron a la legislación nacional a través del Real Decreto 1073/2002, sobre Evaluación y Gestión de la Calidad del Aire Ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas (PM₁₀), plomo, benceno y monóxido de carbono. En relación al ozono en el aire ambiente el Real Decreto 1796/2003 incorporó la Directiva 2002/3/CE a la legislación a nivel nacional. Posteriormente, el 22 de junio de 2007, se publicó el Real Decreto 812/2007 sobre Evaluación y Gestión de la Calidad del Aire Ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos incorporando la Directiva Europea 2004/107/CE. En el año 2007 se elaboró una nueva ley relativa a la calidad del aire que permite dotar a España de una norma básica acorde con las circunstancias actuales. Surge así la Ley 34/2007 de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera, basada en los principios, enfoques y directrices que definen y orientan la vigente política ambiental y de protección atmosférica en el ámbito de la Unión Europea. Esta ley da cabida a los planteamientos y requisitos técnicos exigibles en materia de atmósfera tanto a nivel comunitario como internacional.

En el año 2008 se publicó la Directiva 2008/50/CE relativa a la Calidad del Aire Ambiente y a una Atmósfera más limpia en Europa que incorpora requerimientos con respecto al control de las emisiones de material particulado a la atmósfera según el tamaño de partícula. Esta directiva ha sido transpuesta a la legislación nacional a través del Real Decreto 102/2011.

La normativa vigente relativa a materia particulada (PM), que es la que engloba el hollín, el cual es objeto de esta investigación, está recogida en algunos de los citados documentos legislativos (Directiva 2008/50/CE y Real Decreto 102/2011)

La materia particulada o aerosol atmosférico se define como la mezcla heterogénea de partículas sólidas y/o líquidas (exceptuando el agua pura) presentes en la atmósfera. Dichas partículas pueden ser de origen natural, como en el caso de cenizas volcánicas, polen, emisiones orgánicas naturales, etc. o de origen antropogénico, procedentes de la combustión de materiales fósiles (gases de escape, hollín, PAH...) y de actividades industriales diversas, tales como la siderurgia o las cementeras. Teniendo en cuenta que el objetivo de este estudio son las emisiones de hollín, es importante destacar que el hollín constituye normalmente más de un 50 % en peso de las emisiones de materia particulada de los motores diesel (Ullman, 1989; Lee y cols., 1998).

Las partículas que conforman la mezcla de la materia particulada presentan diferentes tamaños asociados a su modo de formación o emisión. Por razones de índole epidemiológica, las fracciones a controlar son:

- TSP: Partículas totales.
- PM₁₀: Partículas con diámetro aerodinámico menor de 10 µm.
- PM_{2,5}: Partículas con diámetro aerodinámico menor de 2.5 µm.
- PM₁: Partículas con diámetro aerodinámico menor de 1 µm.

Los niveles normativos de calidad del aire referentes a la materia particulada se encuentran recogidos en la legislación y se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Valores límite y objetivo de PM₁₀ y PM_{2,5} en condiciones ambientales para la protección de la salud (RD 102/2011)

Contaminante	Parámetro	Valor límite/objetivo	Superaciones permitidas	Fecha cumplimiento
PM ₁₀	Valor límite diario	50 µg/m ³	35	1/1/2005
	Valor límite anual	50 µg/m ³	-	1/1/2005
PM _{2,5}	Valor objetivo anual	25 µg/m ³	-	1/1/2010
	Valor límite anual	25 µg/m ³		1/1/2015
	Valor límite anual	20 µg/m ³	-	1/1/2020

Inicialmente, la legislación sobre calidad del aire establecía el control del parámetro TSP (Partículas Totales). Actualmente, la ley sólo hace referencia a niveles de PM₁₀ y PM_{2,5} por su incidencia sobre la salud y el medio ambiente. Desde el ámbito científico se plantea la posibilidad, en un futuro, de añadir a la legislación niveles normativos para el parámetro PM₁. Las partículas de hollín presentan diámetros de hasta unos pocos nanómetros (Twigg, 2007) y, por tanto, están incluidas y reguladas en la legislación actual.

Debido a que una de las principales fuentes de emisión de materia particulada (hollín) es el sector automovilístico (vehículos equipados con motores diesel), también estas emisiones han sido reguladas por la Unión Europea, tal como se muestra en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2. Niveles europeos de emisiones y fechas de cumplimiento referentes a PM para vehículos con motores diesel.

Norma Euro VI	Turismos	Vehículos ligeros (≤1305 kg)	Vehículos ligeros (1305-1760 kg)	Vehículos ligeros (1760-3500 kg)
Emisión (g/kg)	0.005	0.005	0.005	0.005
Fecha	2015	2015	2015	2015

2.1.2 Formación de hollín

La legislación, cada vez más restrictiva, obliga a reducir las emisiones de hollín procedentes de los sistemas de combustión, por lo que un primer paso, necesario para la reducción de estas emisiones, es conocer y comprender los procesos a través de los cuales se forman las partículas de hollín. De esta forma, se puede atacar el problema desde su origen.

Durante las últimas décadas, debido a la complejidad para comprender y conocer todos los procesos físico-químicos que están implicados en la formación de hollín, se han desarrollado diversas teorías con el propósito de explicar los mecanismos de formación del mismo. Uno de los estudios más

importantes en el que se incluye una explicación detallada de la formación de hollín a partir de la pirólisis de hidrocarburos es el desarrollado por Haynes y Wagner (1981). En este estudio, los autores establecen que la combustión de hidrocarburos da lugar a la descomposición de los mismos en hidrocarburos más pequeños, como pueden ser etileno, metano, pero especialmente, acetileno, que es el hidrocarburo predominante en condiciones reductoras (Wang, 2011). El paso inicial en la formación de hollín es la formación de las primeras especies aromáticas a partir de estos hidrocarburos de cadena corta. El siguiente paso es el crecimiento de estas especies aromáticas mediante la adición de otros hidrocarburos aromáticos y especies alquílicas más pequeñas para formar PAH cada vez más grandes.

Aunque el proceso detallado de formación de hollín no está todavía completamente definido y queda trabajo por hacer en este campo, la mayoría de los autores (por ejemplo, Richter y Howard, 2000; Smooke y cols., 2005, Richter y cols., 2005, Celnik, 2007 y Wang, 2011) aceptan que el proceso de formación de hollín está basado en las cuatro etapas propuestas por Frenklach y Wang (1994):

- Formación inicial de PAH, que incluye la formación de benceno, el primer anillo aromático.
- Crecimiento de PAH.
- Nucleación de las partículas de hollín mediante el crecimiento de PAH para formar estructuras tridimensionales.
- Crecimiento de las partículas por coagulación y reacciones de superficie de las estructuras tridimensionales formadas y de las partículas.

La Figura 2.1 muestra esquemáticamente estas cuatro etapas (Bockhorn, 1994):

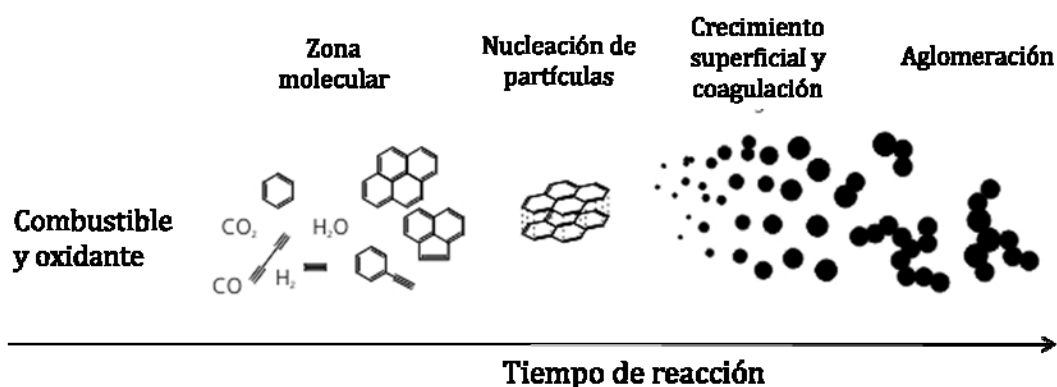


Figura 2.1. Esquema del proceso de formación de hollín en la combustión de hidrocarburos.

El proceso de la formación de hollín es complejo, debido a que engloba un gran número de etapas físicas y químicas. Para comprenderlo mejor, en este trabajo se distinguen dos etapas: las reacciones en fase gas, en las que se describe la formación de los precursores de hollín, y la formación y posterior crecimiento de las partículas de hollín.

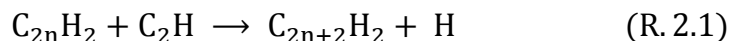
2.1.2.1 Reacciones en fase gas: formación de precursores de hollín

Se han barajado distintas hipótesis a la hora de identificar los procesos y especies claves en el crecimiento de las moléculas precursoras de las partículas de hollín en la fase gaseosa. Entre las distintas hipótesis destacan las que consideran como precursores del hollín, los políinos, las especies iónicas y los PAH, que se forman a través de la ruta HACA (*H₂ Abstraction C₂H₂ Addition*) y otras rutas. No obstante, la teoría que considera los PAH como precursores de hollín es la más aceptada por la comunidad científica (Frenklach y Wang, 1994; Wang y Frenklach, 1997; Böhm y cols., 1998; Violi, 2004; Richter y cols., 2005; Slavinskaya y Frank, 2009). A continuación, se describen brevemente las teorías de crecimiento de precursores de hollín a partir de políinos y de iones y se presenta una descripción más detallada del crecimiento de moléculas a través de la ruta HACA.

Modelo de los políinos

Este modelo se fundamenta en la idea de una rápida polimerización de los políinos $C_{2n}H_2$ ($n=2, 3, \dots$), surgiendo el núcleo de la partícula de hollín como centro radical en el proceso de polimerización. Esta teoría se ve reforzada por el hecho de que estos compuestos aparecen al final de la zona de reacción, justo antes de la formación de las primeras partículas y, a diferencia de los PAH, desaparecen rápidamente durante las etapas de crecimiento de hollín (Homann y Wagner, 1967; Haynes y Wagner, 1981).

En la misma línea, el modelo desarrollado por Krestinin (2000) considera la formación de hollín como un proceso de polimerización (condensación química) de un vapor saturado en polióinos. Además, describe la formación de partículas primarias y maduras de hollín y la transformación entre ellas. El autor establece el crecimiento de los polióinos siguiendo reacciones de la forma indicada en la reacción 2.1:



Teoría iónica

En contraposición al modelo de los polióinos, Calcote (1981) sostiene que éstos no reaccionan lo suficientemente rápido como para ser considerados precursores de la formación de hollín y propone un mecanismo iónico. Según esta teoría, la formación de hollín se debe a un crecimiento secuencial de iones a partir del ion propargilo (C_3H_3^+) mediante la adición de pequeñas especies neutras, como acetileno o poliacetileno. Posteriormente a cada adición de acetileno se produce una deshidrogenación. Cuando un ion positivo alcanza un determinado tamaño crítico, se combina con un ion negativo para dar lugar a una especie neutra, considerada una partícula primaria de hollín. El mecanismo propuesto por Calcote aparece esquematizado en la Figura 2.2 (Egsgaard, 1996).

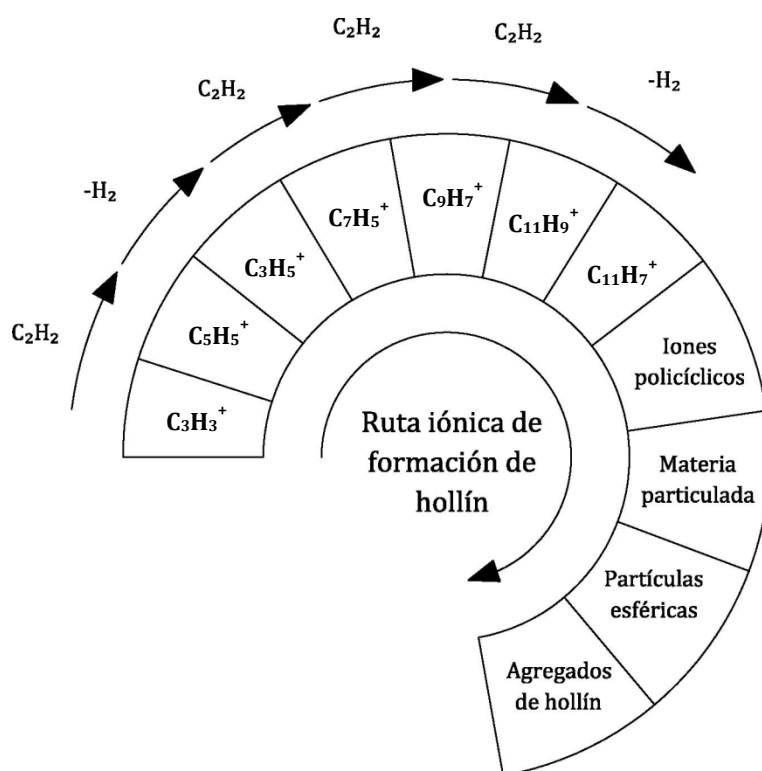


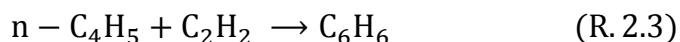
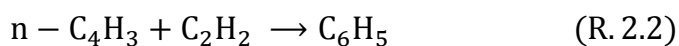
Figura 2.2. Esquema de la formación de hollín según la teoría iónica.

Teoría de crecimiento de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)

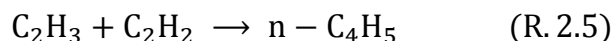
Formación del primer anillo aromático

El primer paso para la formación de PAH y posterior formación y crecimiento de partículas de hollín es la formación del benceno o primer anillo aromático. Algunos estudios apuntan a la importancia de esta etapa ya que sería la etapa limitante en la formación y crecimiento de PAH (Frenklach y cols., 1985a; Frenklach y Wang, 1994; Melius y cols., 1996; Wang y Frenklach, 1997; McEnally y cols., 2006). A continuación se presentan las distintas rutas por las que se puede formar el benceno. La importancia relativa de dichas rutas en un determinado sistema de combustión vendrá determinada por la composición del combustible y las condiciones del sistema (McEnally y cols., 2006).

Una de las rutas más conocidas de formación de benceno es la conocida como la del *número par de carbonos* (Frenklach, 2002), que establece la adición de acetileno a los radicales $n\text{-C}_4\text{H}_3$ y $n\text{-C}_4\text{H}_5$ para dar fenilo y benceno, a través de las reacciones 2.2 y 2.3 (Bittner y Howard, 1981):

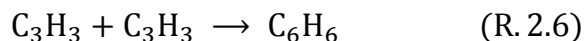


En un estudio experimental, se demostró la viabilidad de la formación de benceno a través de la reacción 2.3 (Callear y Smith, 1984) como parte de un mecanismo de ciclación que incluye las reacciones 2.4 y 2.5:



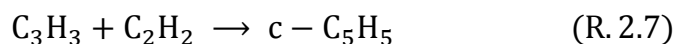
Otros autores también estudiaron y aceptaron como válida esta ruta de formación de $n\text{-C}_4\text{H}_5$ (Miller y cols., 2000; Miller y cols., 2005), que todavía hoy es ampliamente aceptada.

Miller y Melius (1992) establecieron la baja probabilidad de que las reacciones 2.2 y 2.3 tuviesen lugar debido a la inestabilidad de las especies $n\text{-C}_4\text{H}_5$ y $n\text{-C}_4\text{H}_3$ que se transformarían rápidamente por resonancia en sus isómeros más estables, $i\text{-C}_4\text{H}_5$ y $i\text{-C}_4\text{H}_3$. Propusieron una ruta, paralela a la anterior, conocida como la del *número impar de carbonos*, que ocurre a través de la recombinación de radicales propargilo. Esta ruta fue corroborada por varios autores (Leung y Lindstedt, 1995; Wang y Frenklach, 1997) y se describe según la reacción 2.6:

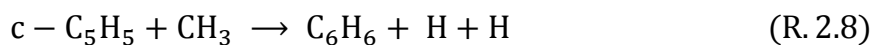


Dado que el radical propargilo es un radical excepcionalmente estable durante largos periodos de tiempo, se considera una de las especies clave en el proceso de formación de aromáticos (Warnatz y cols., 1996; Miller y Klippenstein, 2003).

Además, se proponen otras rutas que pueden ser importantes en la etapa de ciclación, como sería la reacción 2.7 (Miller y cols., 2005) en la que se forma el radical ciclopentadienilo, mediante la reacción del radical propargilo con el precursor más importante en la formación de hollín, el acetileno. El radical ciclopentadienilo reacciona rápidamente con el acetileno para dar benceno (Melius y cols., 1996; Moskaleva y cols., 1996; Frenklach, 2002).



Otras reacciones importantes en el proceso de formación del primer anillo aromático y posterior ciclación, como las reacciones 2.8 y 2.9, han sido propuestas por distintos autores (Melius y cols., 1996; Wang y Brezinsky, 1998; Frenklach, 2002):



Recientemente, Law y cols. (2007) han propuesto una ruta de formación de benceno a partir de la deshidrogenación del ciclohexano. Esta ruta es importante, ya que este compuesto y sus derivados se pueden encontrar en la composición de distintos combustibles reales.

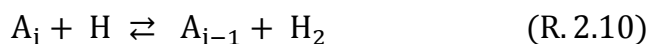
Hoy en día las rutas más aceptadas para la formación del primer anillo son aquellas que implican el consumo de radical propargilo y de acetileno.

En general, se considera que como primer paso en la formación de PAH, la formación del benceno supone la etapa limitante en el proceso de formación de hollín. Sin embargo, existen otras etapas que limitan la formación de hollín y sus precursores (Wang y Frenklach, 1997; Wang, 2011), ya que la cinética para la formación de PAH y consecuentemente para la formación de partículas de hollín puede ser altamente irreversible. Esto se debe a que el proceso global de formación de hollín no es altamente exotérmico ni representa una variación entrópica significativa (Wang, 2011).

Crecimiento de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) a través de la ruta HACA

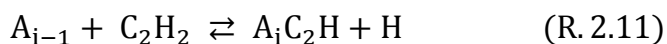
La siguiente etapa en el proceso de formación de hollín consiste en el crecimiento de los compuestos aromáticos mediante adición de moléculas insaturadas y radicales para continuar con la ciclación y formación de compuestos aromáticos policondensados. La teoría más aceptada es la desarrollada por Frenklach y cols. (1985) que establece que el crecimiento de estos aromáticos tiene lugar a través de la ruta HACA (*H Abstraction C₂H₂ Addition*). Este modelo propone una secuencia repetitiva de reacciones que pueden resumirse en dos pasos fundamentales:

Eliminación de un átomo de H de una molécula aromática A_i mediante la reacción con un átomo de H para dar lugar a un radical aromático (A_{i-1}) y una molécula de H_2 . Según la nomenclatura de aromáticos, A_i es una molécula aromática con i anillos y A_{i-1} es su correspondiente radical.



Esta reacción es reversible y está favorecida hacia la formación de hidrocarburo A_i al aumentar la presión.

Adición de una molécula gaseosa de C_2H_2 al radical formado.



Al igual que ocurre en la anterior etapa, esta reacción también es reversible.

La Figura 2.3 muestra un esquema del proceso de crecimiento de los PAH mediante la ruta HACA.

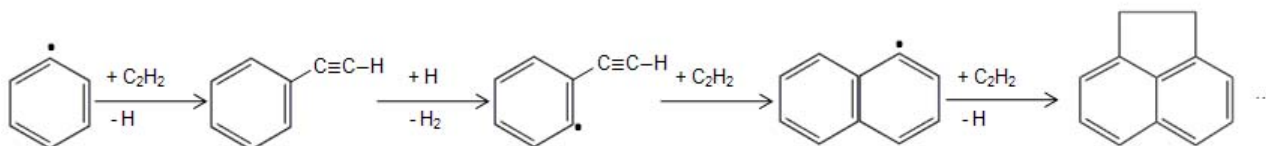


Figura 2.3. Esquema del mecanismo de crecimiento de PAH mediante la ruta HACA.

Crecimiento de aromáticos más allá de la ruta HACA

Recientemente, se ha avanzado en el estudio de la cinética fundamental relativa a la formación de aromáticos y, aunque la ruta HACA parece la espina dorsal a partir de la cual se pueden construir los mecanismos de predicción de formación de aromáticos, todavía no se conocen bien estos

procesos, especialmente cuando involucran combustibles reales. Actualmente, ni siquiera se sabe si el número de caminos de reacción que llevan a la formación de PAH y hollín puede considerarse finito, debido a la gran variedad en la composición de combustibles reales. Para predecir de manera más precisa la formación de PAH se requiere un conocimiento profundo de la cinética química que hoy en día no existe (Wang, 2011). A continuación se describen brevemente algunos mecanismos alternativos a la ruta HACA para describir la formación de aromáticos.

La formación de PAH es muy sensible a la temperatura del sistema de combustión y, lo que es más importante, a multitud de reacciones químicas (Wang y Frenklach, 1997; Wang, 2011). Wang (2011) demuestra este hecho mediante un análisis de sensibilidad al pireno en una llama de acetileno y observa que la formación de dicho aromático es sensible a gran cantidad de reacciones elementales, incluyendo aquéllas en la que se forma el benceno y diferentes reacciones de crecimiento de compuestos aromáticos. El amplio espectro de sensibilidad observado indica que la producción de pireno se ve afectada por un gran número de etapas limitantes, a menudo relacionadas con la reversibilidad cinética de la ruta HACA. Esta elevada reversibilidad que presenta la ruta HACA hace que dicho mecanismo entre en competición con otros mecanismos.

Además del acetileno, otras especies que juegan un papel importante en la formación y el crecimiento de los anillos aromáticos son los radicales libres estabilizados, como pueden ser los radicales propargilo, benzilo y ciclopentadienilo (Frenklach y cols., 1986; Wang, 2011). Según Glassman (1979), estos radicales estables reaccionan con los hidrocarburos para formar compuestos intermedios que participan en la nucleación de las partículas de hollín.

Shukla y Koshi (2011) proponen dos mecanismos de crecimiento de PAH, alternativos a la ruta HACA, ya que consideran que esta última decelera las rutas de crecimiento de los PAH. El primero de los mecanismos propuestos, denominado PAC (*phenyl addition/cyclation*), consiste en la adición de un radical fenilo y la abstracción de un átomo de hidrógeno, seguidas por una ciclación que da lugar a un PAH de mayor tamaño. Este mecanismo reproduce satisfactoriamente el crecimiento continuo de los PAH, como en el ejemplo que se muestra en la Figura 2.4.

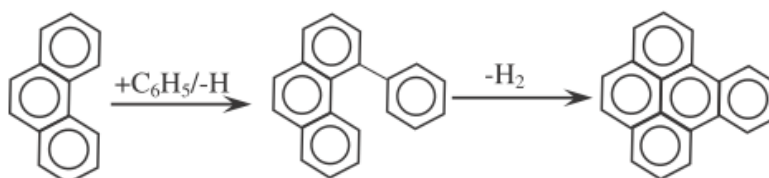


Figura 2.4. Esquema del mecanismo de crecimiento de PAH mediante la ruta PAC (Shukla y Koshi, 2011).

El segundo mecanismo propuesto por estos autores basa el crecimiento de aromáticos en la adición/ciclación mediante un radical metilo y se denomina MAC (*methyl addition/cyclation*). Análogamente al mecanismo PAC, en este caso se produce la adición de uno o varios radicales metilo, seguida por una deshidrociclización, dando lugar a estructuras tetra/pentacíclicas o bencénicas, tal y como muestra el ejemplo de la Figura 2.5.

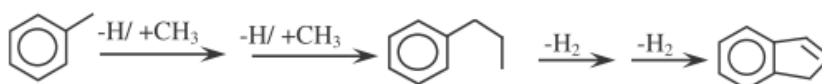


Figura 2.5. Esquema del mecanismo de crecimiento de PAH mediante la ruta MAC (Shukla y Koshi, 2011)

Estos autores concluyen mediante un estudio comparativo de los mecanismos propuestos (PAC y MAC) y la ruta HACA, que una combinación de los tres podría llevar a obtener un mecanismo capaz de describir la formación y crecimiento de PAH para una gran variedad de condiciones de combustión.

Otros ejemplos de reacciones que pueden contribuir al crecimiento de distintos PAH son la reacción de fulvenaleno con acetileno (Silva y Bozzelli, 2009), el radical ciclopentadienilo con acetileno (Fascella y cols., 2005; Cavallotti y cols., 2007) y la recombinación de radicales ciclopentadienilo entre sí para dar lugar a naftaleno (Melius y cols., 1996; Mebel y Kislov, 2009).

Paralelamente al proceso de crecimiento de los PAH, tiene lugar la oxidación de los mismos, que es el principal proceso que entra en competencia con el crecimiento de los compuestos aromáticos.

Según Haynes y Wagner (1981) y Neoh y cols. (1981), el radical hidroxilo es el principal agente oxidante de las partículas de hollín y sus precursores. Sin embargo, en su revisión del proceso de formación de hollín, Frenklach

(2002) considera la oxidación de radicales aromáticos mediante O_2 como el mecanismo principal, mientras que establece que la oxidación mediante OH, estudiada con anterioridad, tiene una importancia menor. La oxidación de aromáticos tiene lugar en las fases más tempranas de su crecimiento. Debido a la rápida disminución de la concentración de O_2 en atmósferas ricas en combustible, que favorece el crecimiento de los hidrocarburos aromáticos.

No obstante, el mecanismo de oxidación de PAH y hollín no se conoce todavía en detalle. La oxidación de compuestos aromáticos conlleva la recombinación de átomos de carbono de forma que éstos ya no están disponibles para contribuir al crecimiento de PAH. Esta recombinación de carbono es todavía más importante en las primeras etapas del proceso, las anteriores a la formación de PAH. A partir de simulaciones numéricas (Frenklach, 2002; Luo y cols., 2005), se ha identificado la oxidación de C_2H_3 como el punto clave en el que ocurre la divergencia entre el crecimiento de las partículas de hollín o la oxidación de las mismas. A partir de estos estudios, se concluye que el efecto de la oxidación de estos hidrocarburos pequeños, tiene dos vertientes. En primer lugar, puede evitar que el carbono tome parte en reacciones de crecimiento de moléculas más grandes. Por otro lado, añadido en cantidades relativamente pequeñas y en una atmósfera de pirólisis, el oxígeno molecular favorece crecimiento de partículas mediante la formación de radicales y especialmente de átomos de H. Este fenómeno se observa en distintos estudios experimentales en reactores de ondas de choque (Frenklach y cols., 1985), modelado computacional (Frenklach, 2002) y en llamas de difusión (Leusden y Peters, 2000).

2.1.2.2 Formación y crecimiento de las partículas de hollín

Existe todavía una gran incertidumbre en torno a los mecanismos de formación de hollín, a pesar del enorme esfuerzo que se está haciendo por entender dichos procesos. La formación y evolución de las partículas de hollín incluye procesos tales como la inyección de las partículas de hollín, crecimiento superficial de partícula, coagulación, oxidación y aglomeración, que se describen brevemente a continuación.

Inyección o nucleación de partículas de hollín

La inyección o nucleación de partículas consiste en la transición de las moléculas largas de PAH a partículas de hollín. Éste es un proceso homogéneo que tiene lugar en fase gas y es una de las etapas más desconocidas de la formación de hollín (Schuetz y Frenklach, 2002). Según

distintos autores, dicho proceso ocurre cuando las moléculas alcanzan masas moleculares de entre 500 a 2000 uma y un diámetro de 1 a 4 nm (Warnatz y cols., 1996; Kennedy, 1997; Richter y Howard, 2000; Violi, 2004), valores a partir de los cuales los PAH empiezan a considerarse partículas sólidas en lugar de moléculas gaseosas. Posteriormente, las partículas continúan su crecimiento dando lugar a partículas maduras y aglomerados de hollín, debido a las reacciones superficiales, de deshidrogenación, oxidación y coagulación, que tienen lugar en el proceso de crecimiento.

Existen tres vías a través de las cuales se puede describir la inepción o nucleación de las primeras partículas de hollín (Wang, 2011):

- a) Crecimiento de moléculas a partir de PAH de “dos dimensiones” dando lugar a estructuras fullerénicas curvadas.
- b) Coalescencia física de PAH de tamaño moderado.
- c) Condensación química de PAH.

Las rutas principales de nucleación de las partículas de hollín son los caminos b) y c) ya que el camino a) es demasiado lento si se tienen en cuenta las velocidades de inepción de hollín observadas (Frenklach, 2002; Naydenova, 2007; Wang, 2011). Existen diversos estudios que presentan evidencias que apoyan la dimerización de PAH (rutas b y c) como las principales rutas de nucleación de partículas de hollín, como por ejemplo los estudios llevados a cabo por Zhao y cols. (2003a; 2003b).

La coalescencia física (ruta b) consiste en la colisión de dos PAH , provocando una condensación física que da lugar a una fase líquida de hollín. Este fenómeno tiene lugar a temperaturas que varían entre los 1300 y los 1600 K. Durante este proceso se forman numerosos núcleos o partículas primarias, que no contribuyen a aumentar de manera significativa la masa total de hollín que se produce, sino que afectan al crecimiento posterior de las partículas ya que proporcionan un gran número de sitios activos (Tree y Svensson, 2007).

La formación de las primeras partículas de hollín puede transcurrir también a través de una condensación de tipo químico (ruta c), en la que el crecimiento de las partículas transcurre a través de reacciones químicas en las que participan los compuestos aromáticos precursores del hollín. Generalmente, se acepta que dicho proceso de condensación comienza con la dimerización del pireno, formado por cuatro anillos aromáticos, debido a su alta estabilidad termodinámica (Schuetz y Frenklach, 2002; Marchal y cols., 2009). Los dímeros formados reaccionan de manera irreversible (Frenklach

y Wang, 1991) con los PAH dando lugar a trímeros, o bien colisionan con otros dímeros formando tetrámeros, etc. Este proceso de crecimiento de las moléculas continúa hasta que las especies alcanzan las propiedades de una fase condensada dando lugar a las partículas primarias de hollín (Minutolo y cols., 1998; D'Anna y cols., 2001; Schuetz y Frenklach, 2002; Violi y cols., 2005).

Recientemente, se han presentado una serie de estudios teóricos que plantean que las moléculas aromáticas pueden presentar características de radicales o birradicales debido a presencia de estados electrónicos π . Si estas predicciones son ciertas, podrían suponer un paso clave para explicar la inepción de las partículas de hollín y algunas de las observaciones relativas al crecimiento de las partículas (Wang, 2011).

Según el análisis que hace recientemente Wang (2011), estos radicales π son los candidatos obvios para reforzar la unión entre PAH. Dadas las características de estos radicales π , el autor propone la formación de enlaces entre los distintos aromáticos, que tendrían una fortaleza similar a los enlaces covalentes. Sin embargo, esta hipótesis es todavía muy reciente y quedan algunos puntos críticos por resolver como serían el encontrar la clase de PAH que presentan este tipo de electrones π .

Crecimiento superficial

La mayor parte del hollín se forma mediante crecimiento superficial y no mediante el proceso de inepción de partículas (Warnatz y cols., 1996), aunque hasta el momento no se ha llegado a establecer una distinción entre el momento en que finaliza la inepción o nucleación y comienza el crecimiento superficial.

El crecimiento superficial de las partículas se describe de manera similar a la formación de PAH, mediante la ruta HACA, considerando el acetileno y los PAH como las especies con mayor contribución al crecimiento superficial de las partículas de hollín. En este caso, el proceso es heterogéneo y ya no sólo intervienen moléculas gaseosas de pequeño tamaño. Además tienen lugar procesos de adsorción y desorción en la superficie que han de ser tenidos en cuenta.

Coagulación

Una vez formadas las partículas primarias de hollín, tiene lugar la coagulación, que es un proceso puramente físico, que consiste en la colisión de las partículas ya formadas dando lugar a partículas de mayor tamaño, lo

que se conoce como crecimiento coalescente (Svensson, 2005). Debido a este tipo de crecimiento, en esta etapa del proceso de formación de hollín disminuye la densidad de partículas (Frenklach, 2002; Wang, 2011). La Figura 2.6 muestra un ejemplo de la simulación del crecimiento de las partículas de hollín.

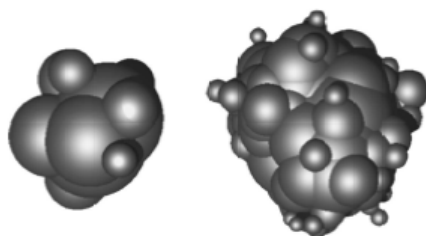


Figura 2.6. Simulación del crecimiento de las partículas de hollín por coalescencia y crecimiento superficial.

Las partículas primarias de hollín son generalmente de forma esferoidal como se observa en la Figura 2.6. Esta forma esférica de las partículas de hollín se atribuye normalmente a la intensa nucleación de las partículas, al rápido crecimiento superficial y los reajustes de la estructura interna de los grupos que colisionan (Frenklach, 2002; Wang, 2011). El proceso de coagulación provoca la formación de partículas primarias con pequeños agregados, mientras que las reacciones superficiales actúan sobre estos agregados, alisando la superficie y produciendo partículas casi esféricas (Wang, 2011).

Aglomeración de las partículas de hollín

Cuando las partículas de hollín alcanzan un tamaño superior a las decenas de nanómetros tienden a formar cadenas o aglomerados (Warnatz y cols., 1996; Bryce y cols., 1999). De esta manera las partículas se unen pero mantienen sus identidades individuales.

2.1.2.3 Influencia de las condiciones de operación en la formación de hollín

Existen distintos factores que afectan a la formación de hollín en los sistemas de combustión. Entre ellos caben destacar: la atmósfera de reacción, el tipo de combustible, la temperatura y la presión (Richter y Howard, 2000; Svensson, 2005).

Influencia de la atmósfera de reacción

La atmósfera de reacción juega un papel relevante en la formación de hollín. Dependiendo del contenido en oxígeno de la atmósfera de reacción se encuentran atmósferas de tipo oxidante, estequiométrico o reductor. El carácter de la atmósfera se define, en este trabajo, mediante el parámetro λ , denominado relación de exceso de aire. La relación de exceso de aire se puede expresar como el cociente entre la relación aire/combustible disponible para la reacción y la relación aire/combustible estequiométrica (Ec. 2.1).

$$\lambda = \frac{(\text{Aire/combustible})_{\text{real}}}{(\text{Aire/combustible})_{\text{esteq.}}} = \frac{\text{Aire}_{\text{real}}}{\text{Aire}_{\text{esteq.}}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

- $\lambda > 1 \Rightarrow$ Atmósfera oxidante.
- $\lambda = 1 \Rightarrow$ Condiciones estequiométricas.
- $\lambda < 1 \Rightarrow$ Atmósfera reductora.

En condiciones estequiométricas y oxidantes no se observa formación de hollín, ya que se produce la oxidación de los precursores de hollín antes de que las partículas comiencen a formarse. En condiciones reductoras, para valores de λ cercanos a 0,5 e inferiores se observa, generalmente, la formación de hollín (Svensson, 2005).

Influencia del tipo de combustible

La composición elemental y la estructura molecular determinan las propiedades físicas y químicas de los combustibles. La tendencia a formar hollín varía entre los distintos combustibles debido a que la descomposición de los mismos deriva en distintas especies reactantes y radicales que muestran una mayor o menor propensión para la producción de precursores de hollín (McEnally y cols., 2006; McEnally y Pfefferle, 2011). Aunque la formación de hollín depende del tipo de sistema de combustión y de las distintas condiciones de operación, que dificultan el estudio aislado de la influencia del tipo de combustible, a partir de estudios en sistemas sencillos de reacción, como llamas o reactores, se han podido establecer algunas conclusiones.

Así, se ha establecido que el valor de las relaciones C/H y C/O del combustible son fundamentales a la hora de determinar la tendencia a formar hollín de dicho combustible, presentando una mayor tendencia cuanto mayores son los valores de C/H y C/O. Además, los hidrocarburos

que presentan enlaces dobles y triples en su estructura son más propensos a formar hollín que los que tienen enlaces simples (Haynes y Wagner, 1981; Frenklach y cols., 1985a; Ladommatos y cols., 1996; Svensson, 2005).

Los combustibles que contienen anillos aromáticos son, con diferencia, los que presentan una mayor tendencia a formar hollín. Cuando el combustible no presenta estructuras aromáticas, son la longitud de la cadena principal (considerando el número de carbonos) y el número y posición de las cadenas secundarias los que determinan la tendencia del combustible a formar hollín (Ladommatos y cols., 1996). Sin embargo, los procesos de crecimiento a partir del segundo anillo aromático para formar estructuras aromáticas de mayor tamaño, que llevan a la formación de hollín, son similares para distintos hidrocarburos y más rápidos que los de formación de los primeros anillos aromáticos (Glassman, 1989).

Influencia de la temperatura

La temperatura es uno de los parámetros de operación que mayor efecto tiene sobre la formación de hollín ya que las velocidades de reacción implicadas en los procesos de pirólisis y oxidación dependen de la temperatura (Haynes y Wagner, 1981; Santoro y Richardson, 1994; Shurupov, 2000). Independientemente del tipo de combustible empleado y de la presión del proceso, la evolución de la formación de hollín en función de la temperatura presenta un perfil en forma de campana, con un máximo, entre 1700 y 2100 K, dependiendo del hidrocarburo de partida (Haynes y Wagner, 1981; Frenklach y cols., 1985b; Wang y Cadman, 1998).

Influencia de la presión

Varios trabajos llevados a cabo en distintos sistemas de combustión han demostrado que al aumentar la presión de trabajo también aumenta la formación de hollín (Böhm y cols., 1994; Müller y Wittig, 1994; Heidermann y cols., 1999; Desgroux y cols., 2008). Sin embargo, no se ha encontrado una correlación que describa la dependencia de la formación de hollín con la presión y los mecanismos de formación de hollín a altas presiones están todavía en fase de estudio.

2.1.3 Morfología y estructura del hollín

El hollín está compuesto en su mayor parte por carbono en un porcentaje superior al 90% en peso, oxígeno e hidrógeno, apareciendo en algunas ocasiones, dependiendo de la procedencia, otros elementos como

nitrógeno o metales de transición en pequeñas trazas (Kennedy, 1997; Clague y cols., 1999; Kis y cols., 2006; Ruiz, 2008).

La estructura del hollín, al igual que ocurre con el carbón amorfo, no es cristalina periódica, sino que suele presentar segmentos cortos grafiticos apilados. Dicha estructura está influenciada por las condiciones de formación del hollín, incluyendo el tipo de combustible, la temperatura de formación, el tiempo de residencia, etc. (Vander Wal y Tomasek, 2003, 2004; Braun y cols., 2005; Ross y cols., 2005; Vander Wal y cols., 2010).

En el trabajo desarrollado por Vander Wal y Tomasek (2003) se analizan las diferencias encontradas en la estructura de las muestras de hollín obtenidas a partir de distintos compuestos de partida para diferentes caudales de combustible y, por tanto, para distintos tiempos de residencia del combustible en el sistema de reacción. El acetileno, el benceno y el indeno dan lugar a un hollín de estructura desordenada para altos caudales de combustible (bajos tiempos de residencia), sin embargo para caudales bajos, producen un hollín de estructura grafitica. Por contra, el etanol produce un hollín de estructura desordenada sin tener en cuenta los caudales de alimentación del combustible

Distintos autores han relacionado la nanoestructura de hollines de distinta procedencia con la reactividad de los mismos (Murr y Soto, 2005; Sadezky y cols., 2005; Shaddix y cols., 2005). Además, en el estudio de Shaddix y cols. (2005) se observó una disminución del espacio interplanar grafitico en la zona de elevada temperatura en el crecimiento del hollín, originado por la sinterización. La sinterización hace que las partículas se unan y que de manera gradual se reduzca el volumen del espacio y los poros de las mismas, cuando se trabaja a altas temperaturas. Los átomos difunden hacia los puntos de contacto a fin de reducir la energía superficial entre las partículas. Si se sinterizan durante un tiempo prolongado, pueden eliminarse los poros del sólido y éste se hace denso. La velocidad de sinterización depende de la temperatura y de la energía de activación, así como del tamaño original de las partículas (Werner y cols., 1992).

Para analizar la estructura y propiedades físicas del hollín se emplean tradicionalmente diferentes técnicas, principalmente técnicas microscópicas y de dispersión. La microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) son técnicas muy empleadas para analizar la morfología del hollín, así como para determinar parámetros estructurales tales como el tamaño de partícula (Dobbins y cols., 1998; Di Stasio, 2001; Sgro y cols., 2003; Zhu y cols., 2004; Mendiara y cols., 2005; Murr y Soto, 2005; Lapuerta

y cols., 2006; Ruiz y cols., 2007b; Murr, 2009; Wang y cols., 2010b). Así mismo, otras técnicas como la difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopia Raman se utilizan para estudiar la estructura del hollín, su grado de desorden estructural, etc. (Werner y cols., 1992; Vehring y Schweiger, 1998; Jager y cols., 1999; Escribano y cols., 2001; Lu y cols., 2001; Sze y cols., 2001; Ruland y Smarsly, 2002; Braun y cols., 2005; Sadezky y cols., 2005; Ruiz y cols., 2007b; Brunetto y cols., 2009; Alfè y cols., 2010; Pang y cols., 2010).

Una de las líneas de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (Universidad de Zaragoza) está enfocada al estudio de la estructura y propiedades de distintos materiales carbonosos, mediante, entre otras, las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente. A partir de estos trabajos se ha ampliado el conocimiento de la estructura y las propiedades de distintas muestras de hollín procedente de hidrocarburos o del char procedente de biomasa y así mismo se ha estudiado la influencia que las condiciones de formación tienen sobre las características de dichos materiales (Guerrero y cols., 2005; Mendiara y cols., 2005; Mendiara, 2006; Guerrero, 2007; Ruiz y cols., 2007b; Guerrero y cols., 2008; Mendiara y cols., 2008; Ruiz, 2008). Además, los estudios de reactividad que se han realizado con dichos materiales carbonosos pueden ayudar a relacionar sus propiedades (Wang, 2011) con la capacidad que tienen para interaccionar con reactantes gaseosos, como se verá más adelante. En el marco de dicha línea de investigación, en este trabajo se caracterizan algunas muestras seleccionadas procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol.

2.1.4 Reactividad del hollín

El estudio de la interacción de hollín con distintos compuestos gaseosos es interesante desde el punto de vista de reducción de contaminantes. De especial interés son: la oxidación de hollín enfocada a la disminución de las emisiones de partículas y la interacción de hollín con NO que llevaría a la reducción conjunta de ambos contaminantes.

2.1.4.1 Oxidación de hollín

El proceso de oxidación de las partículas de hollín es paralelo al de su formación en los procesos reales de combustión. Las especies O, OH, O₂ y CO₂ son los oxidantes más importantes de las partículas de hollín que suelen

estar presentes en los procesos de combustión. La oxidación del hollín es una de las alternativas planteadas para la reducción de las emisiones de partículas contaminantes al medioambiente. Existen varios modelos de la cinética de esta reacción, que depende de distintos parámetros como son el número total de centros activos, la temperatura, presiones parciales, etc. (Stanmore y cols., 2001).

Los estudios de Neoh y cols. (1981) revelan la importancia del radical OH que es el oxidante más abundante en atmósferas ricas en combustible. Los autores describen la oxidación de los precursores de hollín mediante la reacción de éstos con OH lo que dificulta las reacciones de crecimiento de partículas de hollín. En la misma línea, los estudios de Lucht y cols. (1985) demuestran que el radical hidroxilo es un importante oxidante en condiciones reductoras, de forma que un aumento de la concentración de OH resulta en la disminución de la formación de hollín.

De acuerdo a los resultados presentados por Frenklach (2002), el proceso de oxidación más importante tiene lugar al comienzo del crecimiento de las partículas de hollín, observándose un rápido descenso de O_2 en atmósferas ricas en combustible.

Los estudios experimentales de Liu y cols. (2001a) muestran los efectos térmicos y de dilución del CO_2 en la reducción de la formación de hollín. Los autores postulan que la adición de CO_2 podría favorecer el aumento de la concentración de O y OH y por tanto la oxidación de los precursores del hollín y el propio hollín.

El GPT tiene una amplia trayectoria en la investigación de la oxidación de distintos materiales carbonosos. En esta línea, se ha investigado la oxidación de muestras de hollín procedentes de distintos hidrocarburos gaseosos, como son el acetileno y el etileno, importantes precursores del hollín (Mendiara, 2006; Mendiara y cols., 2007; Ruiz y cols., 2007a; 2007b; 2007c; Ruiz, 2008). En estos estudios, la temperatura de formación de hollín se identifica como un parámetro clave en su capacidad de interacción con oxígeno. Las muestras de hollín presentan una menor reactividad cuanto mayor es su temperatura de formación, lo que coincide con una mayor grafitización y aromaticidad del material según los análisis de caracterización que se realizan. Así mismo, se observa que las muestras de hollín procedentes de la pirólisis de etileno son ligeramente más reactivas con oxígeno que las muestras obtenidas en la pirólisis de acetileno. Además se han llevado a cabo estudios sobre la reactividad con oxígeno de otros

materiales carbonosos como el char procedente de la pirólisis de eucalipto (Guerrero y cols., 2005; Guerrero, 2007).

En este trabajo, continuando con dicha línea de investigación, se aborda el estudio de la oxidación de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol desde el punto de vista de la reducción de contaminantes.

A continuación se presenta una descripción de los procesos de oxidación de carbono con O_2 , que son los que presentan un mayor interés en el marco de esta tesis.

Según Walker y cols. (1991), cuando el carbono interacciona con oxígeno tienen lugar las siguientes reacciones (2.12 a 2.14):



La interacción entre el sólido carbonoso y el oxígeno engloba los siguientes procesos de adsorción y desorción:

- Adsorción del oxígeno.
- Formación de complejos en la superficie del sólido: $C(O)$, $C(2O)$, $C(O_2)$.
- Formación de los productos (CO , CO_2).
- Desorción de los productos.

Se han propuesto diversos mecanismos para describir los procesos que tienen lugar durante la oxidación del hollín (Ahmed y cols., 1987; Du y cols., 1991; Neeft y cols., 1997; Li y Brown, 2001). En todos estos estudios, se dedujo que el monóxido y dióxido de carbono eran los productos principales de la reacción. La formación de complejos oxigenados en la superficie de las partículas juega un papel importante en el proceso de oxidación, sin olvidar las reacciones en paralelo y otras consecutivas. Cabe destacar además que la proporción CO/CO_2 depende tanto del tipo de sólido carbonoso como de la temperatura (Gilot y cols., 1993).

Es importante indicar que la reactividad del hollín puede depender en gran parte de sus características y propiedades. Existen algunos estudios que demuestran la dependencia de la velocidad de oxidación del hollín con la

nanoestructura del mismo, que depende en gran medida de las condiciones de combustión y pirólisis en las que se forma el hollín (Vander Wal y Tomasek, 2003; Vander Wal y cols., 2010).

Vander Wal y Tomasek (2003) analizan la dependencia de la nanoestructura de las partículas de hollín con las condiciones de formación del mismo. En la oxidación del hollín, la pérdida de masa aumenta con la concentración de O_2 en todos los casos estudiados, sin embargo existe una diferencia importante entre las oxidaciones del hollín dependiendo del combustible de partida. El hollín formado a partir de acetileno requiere mayor concentración de oxígeno para alcanzar el mismo nivel de oxidación que el obtenido a partir de benceno. Por otro lado, el hollín formado a partir de etanol presenta una oxidación similar a la del obtenido a partir de benceno.

La estructura del hollín formado a partir de benceno se caracteriza por el desorden de los átomos de carbono en su estructura. En cambio, el hollín formado a partir de acetileno posee láminas de carbonos orientadas paralelamente entre ellas. Mientras, el hollín formado a partir de etanol presenta láminas planas pero con un grado de curvatura importante que es mayor conforme aumenta la temperatura para la formación del hollín. Por tanto, el hollín que presenta una estructura más ordenada (procedente de acetileno) presenta una menor reactividad con oxígeno que los hollines que presentan una estructura más desordenada (hollines formados a partir de benceno y etanol).

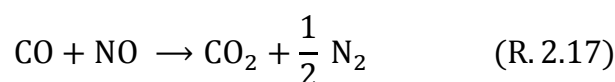
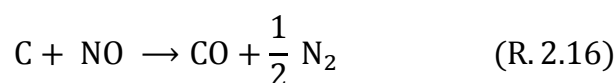
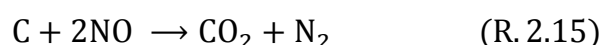
2.1.4.2 Interacción de hollín con NO

El hollín y los óxidos de nitrógeno pueden formarse en los sistemas de combustión y la interacción entre ambos puede contribuir a la reducción de los dos contaminantes *in situ* (Aarna y Suuberg, 1997; Guo y Smallwood, 2007). La interacción entre diversos materiales carbonosos y el monóxido de nitrógeno se ha analizado en numerosos estudios (Chan y cols., 1983; Teng y cols., 1992; Illan-Gomez y cols., 1993; Aarna y Suuberg, 1997; Yang y cols., 2000; Commandré y cols., 2002; Garijo y cols., 2003; 2004; Wang y cols., 2005; Nejar y cols., 2007; Tighe y cols., 2009).

En el GPT se han llevado a cabo algunos estudios sobre la interacción de NO con hollín (Ruiz y cols., 2007a; 2007b; Ruiz, 2008), así como otros estudios en donde se analiza la influencia de compuestos como el O_2 o el CO en la interacción hollín-NO (Mendiara, 2006; Mendiara y cols., 2008, 2009).

En dichos trabajos, al igual que se concluía en los anteriormente descritos referentes a la oxidación del hollín, se observa que la temperatura de formación del hollín es un parámetro que afecta a la estructura del material, creando estructuras más gráficas y aromáticas a más altas temperaturas. Igualmente, se observa una mayor reactividad con NO para los hollines formados a partir de etileno que para los formados a partir de acetileno. Todas las muestras de hollín analizadas muestran una mayor capacidad de con las variaciones que observa en las concentraciones de radicales H y OH, identificados como especies clave en el proceso de formación de PAH y hollín. Guerrero y cols., 2011) revelan que las características de los diferentes materiales y las diferencias entre materiales de la misma naturaleza influyen en su capacidad de interacción con NO. Por lo tanto, es necesario continuar realizando estudios que permitan ampliar el conocimiento de la interacción de los materiales carbonosos con el citado contaminante.

A continuación se describe el proceso global de la interacción entre el carbono y el monóxido de nitrógeno ha sido definido según las siguientes etapas (Smith y cols., 1959; Teng y cols., 1992; Li y Brown, 2001):



Este proceso es una quimisorción que se desarrolla según las siguientes etapas:

- Adsorción del monóxido de nitrógeno.
- Formación de complejos en la superficie del sólido: C(O), C(NO), C(N).
- Formación de los productos (CO, CO₂ y N₂).
- Desorción de los productos.

A bajas temperaturas (hasta 573 K), los únicos productos emitidos son N₂ y N₂O, quedando el oxígeno retenido en la superficie del sólido en forma de óxidos mediante quimisorción. Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de reacción de NO con el carbono y comienza a liberarse CO₂. Por encima de 1000 K, la importancia de la reacción de NO con carbono aumenta y se emiten CO₂ y, mayoritariamente, CO como productos (Teng y cols., 1992).

La velocidad de reacción depende de la nanoestructura y porosidad del sólido carbonoso y de las condiciones de operación (Chan y cols., 1983; Illan-Gomez y cols., 1993; Li y cols., 1998; Tighe y cols., 2009). Además, algunos investigadores observan que pequeñas cantidades de impurezas en el sólido podían actuar como catalizadores de la reacción (Rodríguez-Mirasol y cols., 1994), lo que hace que la reducción catalítica conjunta de estos dos contaminantes sea objeto de investigación científica (por ejemplo: Aarna y Suuberg, 1997; Nejar y cols., 2007; Reichert y cols., 2008, Castoldi y cols., 2010 y Wang y cols., 2010).

2.2 Disminución de hollín: Reformulación de combustibles

Para cumplir con las condiciones establecidas por la legislación y para minimizar la problemática general de las emisiones de hollín, es necesario reducir las emisiones de materia particulada. Existen tres opciones que pueden ayudar a controlar las emisiones de partículas producidas por los motores diesel:

- Reducción de la formación de hollín en el interior del motor modificando el diseño y/o las condiciones de combustión.
- Tratamiento de los gases de salida del motor.
- Reformulación del combustible.

Probablemente, sea necesaria la combinación de estas tres técnicas para conseguir los objetivos propuestos de reducción de emisiones de materia particulada. La ventaja de modificar la composición del combustible es que tiene un efecto inmediato sobre las emisiones, mientras que las modificaciones en el diseño de los motores o sistemas de combustión, se hacen efectivas cuando se renueva o reemplaza el equipo, lo que puede llevar años.

Este estudio se centra en la reformulación del combustible mediante la combinación de combustibles convencionales con compuestos oxigenados, haciendo especial hincapié en el etanol, pero teniendo en cuenta otros compuestos, como su isómero, el dimetiléter, y otros alcoholes (metanol, isopropanol y n-butanol).

2.2.1 Reformulación de combustibles: ventajas e inconvenientes del uso de compuestos oxigenados

La composición del combustible es un factor que afecta de manera indiscutible a la cantidad de hollín que se produce en los sistemas de combustión. El hidrógeno puro, por ejemplo, no contiene carbono y por tanto no produce hollín; consecuentemente, cuanto mayor es la relación C/H de un combustible, mayor tendencia muestra éste a la formación de hollín. Otro factor del que depende la formación de hollín es la relación C/O en el combustible de partida.

La influencia del oxígeno como componente del combustible en la formación de hollín ha sido estudiada con anterioridad, y los resultados publicados muestran cómo el incremento de oxígeno en la composición del combustible está relacionado con la disminución de las emisiones de materia particulada (por ejemplo: Choi y Reitz, 1999; Miyamoto y cols., 2000; He y cols., 2003; Sison y cols., 2007; Pepiot-Desjardins y cols., 2008; Shi y cols., 2005; Arcoumanis y cols., 2008; Demirbas, 2009; Wang y cols., 2009a; Xinling y Zhen, 2009). Incluso en algunos trabajos se ha observado que la combustión de compuestos oxigenados puros puede llegar a producir gases de salida libres de materia particulada (Miyamoto y cols., 1998). Entre los distintos compuestos oxigenados que pueden ser utilizados como sustitutos o aditivos combinados con combustibles convencionales, los alcoholes, ésteres y éteres destacan debido a sus propiedades físicas y químicas. En concreto, los alcoholes y los éteres se consideran buenos combustibles debido a su capacidad calorífica, su miscibilidad y su baja tendencia de emisión de partículas (Svensson, 2005; Demirbas, 2009; Najafi y Yusaf, 2009; Kohse-Höinghaus y cols., 2010; Sayin, 2010). Glassmann (1989) estableció la siguiente relación de compuestos según la tendencia que muestran a formar hollín:

compuestos aromáticos > acetileno > olefinas > parafinas > alcoholes

Los compuestos oxigenados también dan lugar a la formación de hollín, ya que contienen grupos funcionales hidrogenocarbonados que pueden llevar a la formación de precursores de hollín. Sin embargo, dado que entre los productos de la combustión de los compuestos oxigenados se encuentran especies oxigenadas, como aldehídos o CO, que no dan lugar a la formación de hollín, estos compuestos presentan una menor tendencia a la formación del mismo (McEnally y Pfefferle, 2011).

Los beneficios de la adición de estos compuestos oxigenados a los combustibles convencionales, no radican únicamente en sus propiedades como combustibles o en su capacidad de disminuir las emisiones de hollín. Son también una buena opción a considerar para disminuir la actual dependencia de los combustibles fósiles y, además, presentan la ventaja de poder ser obtenidos a partir de materias primas renovables. La sociedad actual todavía depende en gran medida de los combustibles fósiles y derivados del petróleo, aunque las fuentes de energía alternativas y renovables están cobrando cada vez más importancia, tal y como se muestra en la Figura 2.7, donde aparece el consumo de energía primaria en España durante el año 2008.

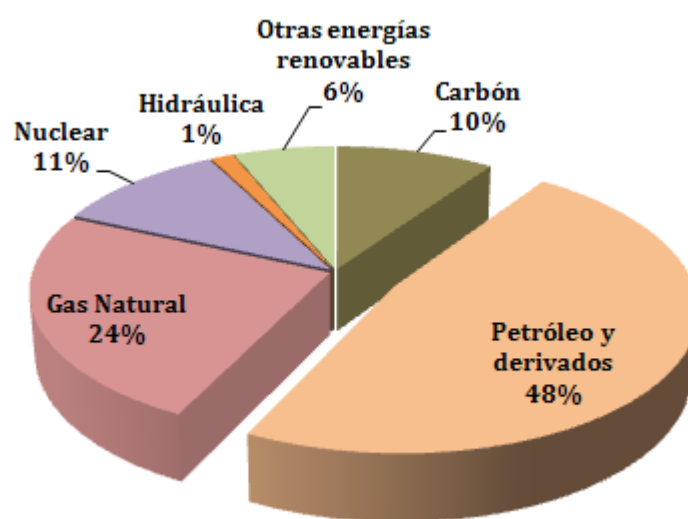


Figura 2.7. Consumo de energía primaria en España en el año 2008 (MICYT, 2009).

La previsión de consumo de petróleo y sus derivados pronostica que las reservas de los mismos se agotarán en unos 30-50 años (Agarwal, 2007; BP, 2010; Owen y cols., 2010) y se prevé que el consumo energético todavía dependerá en gran medida de dichos combustibles durante varios años (Figura 2.8). Por ello, la diversificación de las mezclas combustibles puede ayudar a mitigar, a corto plazo, las consecuencias de este desequilibrio entre consumo y demanda de combustibles, que está previsto que empiece a agravarse en el periodo 2010-2015 (Owen y cols., 2010).

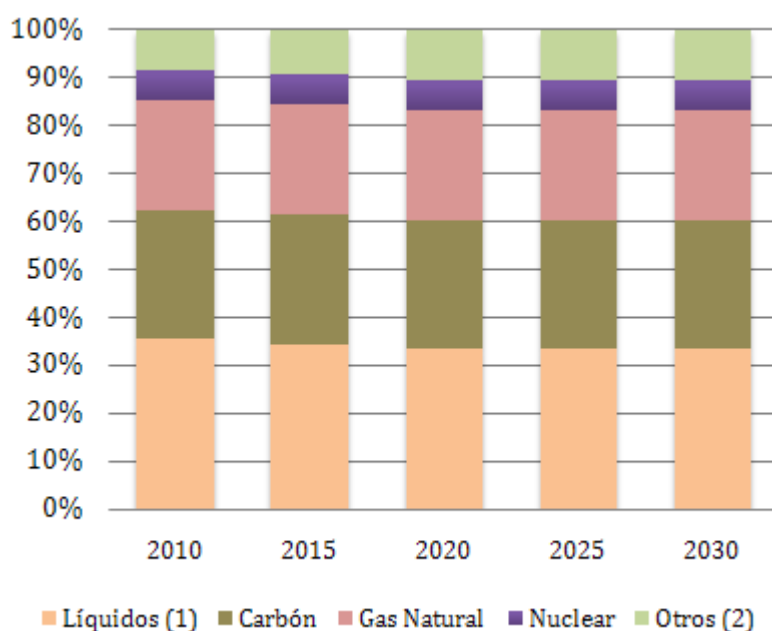


Figura 2.8. Consumo y pronóstico de consumo mundial según el tipo de energía (Fuente: International Energy Agency (IEA) www.iea.org). (1) Biocombustibles y petróleo; (2) Hidroelectricidad, solar, eólica, etc.

Por otro lado, todos los compuestos oxigenados seleccionados para este estudio (metanol, etanol, isopropanol, butanol y dimetiléter) pueden obtenerse mediante procesos de biorrefinería. Este hecho hace su uso aún más atractivo, dado que los gobiernos, por razones energéticas y medioambientales, cada vez promocionan y favorecen más este tipo de procesos, que permiten transformar distintos materiales biomásicos en fuentes de energía (UN, 2006; Wiesenthal y cols., 2009; Directiva 2003/30/CE).

Los materiales biomásicos engloban residuos procedentes de ganadería, agricultura, industria, núcleos de población, cereales, caña de azúcar, etc. Existe cierta polémica en torno a la obtención de biocombustibles a partir de cereales o caña de azúcar, ya que estos alimentos son básicos a nivel mundial, y sobre todo en países en vías de desarrollo, y en este momento son los recursos más utilizados para producción de biocombustibles (Kohse-Höinghaus y cols., 2010). Su uso como materia prima para producir combustibles no sólo causaría el encarecimiento y disminución de su disponibilidad para el uso alimentario, sino que además afectaría a la biodiversidad del planeta (Groom y cols., 2008; Nigam y Singh, 2010). Por esta razón, se estudia el cultivo de cereales que puedan utilizarse como materia prima y que no sean adecuados para la alimentación (Groom y cols., 2008; Sharma y cols., 2008) y la obtención de biocombustibles a partir de algas (Nigam y Singh, 2010). Además, se están desarrollando técnicas en el campo de la biotecnología que permiten llevar a cabo una agricultura

sostenible (explotación de terrenos difícilmente utilizables, regadío con aguas residuales, bajo uso de fertilizantes, etc.).

A partir de los materiales biomásicos renovables, pueden obtenerse el metanol, etanol, butanol y dimetiléter tal y como se muestra en la Figura 2.9 (Agarwal, 2007; Nigam y Singh, 2010).

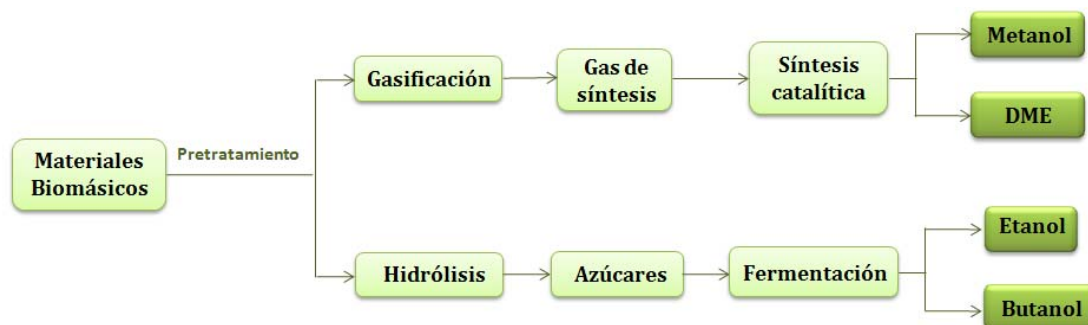


Figura 2.9. Producción de metanol, etanol, butanol y dimetiléter a partir de materiales renovables mediante procesos biológicos.

La producción de metanol a partir del gas de síntesis resulta preferible en términos de eficiencia térmica, conversión de carbono y carga medioambiental aunque supone un mayor gasto de energía eléctrica respecto a la producción de etanol (Hasegawa y cols., 2010). Por otro lado, la producción de butanol es mucho más costosa económicamente y el producto final es más difícil de separar que en el caso del etanol (Nigam y Singh, 2010), llegando algunos autores a proponer la búsqueda de mejores alternativas de producción biológica de etanol, en lugar de desarrollar nueva tecnología para la producción de butanol (Pfromm y cols., 2010).

No se conocen muchos procesos que permitan obtener de manera fácil y económica los isómeros del propanol a partir de recursos renovables (Atsumi y Liao, 2008). El proceso patentado denominado MixAlco (Hotzapple y cols., 1999) permite obtener isopropanol, como posible combustible o aditivo a combustible, según se muestra en la Figura 2.10.

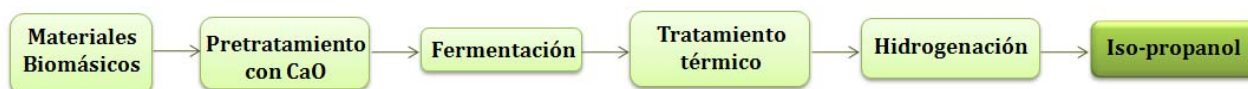


Figura 2.10. Producción de isopropanol a partir de materiales biomásicos mediante el proceso MixAlco.

Algunas de las características y propiedades más importantes de los cuatro alcoholes primarios, el dimetiléter y el diesel quedan recogidas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Propiedades de los alcoholes, dimetiléter y diesel.

	Metanol	Etanol	Isopropanol	N-butanol	DME	Euro Diesel
Fórmula	CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3OCH_3	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$
Peso molecular	32	46	60	74	46	196
% C (peso)	37,5	52,2	60	64,9	52,2	85,7
% H (peso)	12,5	13,1	13,3	13,5	13,1	14,2
% O (peso)	50	34,8	26,6	21,6	34,8	0
S (ppm)	-	-	-	-	-	7-25
C/H molar	0,25	0,33	0,38	0,4	0,33	0,5
C/O molar	1	2	3	4	2	0
Aire/combustible estequiométrico	6,66	9	10,3	11,1	9	14,7
Densidad (kg/L a 293K)	0,79 ^a	0,78 ^a	0,79 ^a	0,81 ^a	0,667 ^b	0,84 ^c
Viscosidad (mPa·s a 293K)	0,55 ^d	1,10 ^d	2,09 ^d	2,62 ^d	0,11 ^b	3,43 ^e
Presión de vapor (kPa a 293K)	12,8 ^f	7,91 ^f	4,4 ^f	0,93 ^f	519,9 ^f	0,4-0,5 ^f
Calor de vaporización (kJ/kg)	1110 ^c	900 ^c	664 ^f	585 ^g	467 ^b	270 ^c
Capacidad calorífica (kJ/g)	20,27 ^c	28,40 ^c	33,6 ^h	35,1 ⁱ	28,62 ^j	42,74 ^c
Temperatura de autoignición (K)	737 ^c	696 ^c	672 ^h	618 ⁱ	508 ^b	527 ^c
Número de octanos	109 ^c	109 ^c	106	96 ^b	N/D	N/D
Número de cetano	4 ^c	6 ^c	20 ^k	25 ^g	55-60 ^k	56,5 ^c

^aPerry y cols. (2001)^bArcoumanis y cols. (2008)^cSayin (2010) N/D: No Disponible^dRodríguez y cols. (2004)^eAlptekin y Canakci (2008)^fMSDS Database^gRakopoulos y cols. (2011)^hNIST(2011)ⁱYao y cols. (2010)^jAgarwal (2007)

FALTAN

^lLee y cols. (2009)

Las principales ventajas de la utilización de alcoholes como combustibles son (Sayin, 2010):

- Baja viscosidad en comparación con el diesel, lo que facilita su inyección, atomización y mezcla con el aire.
- Reducción de emisiones debido a la baja relación estequiométrica aire/combustible, su alto contenido en oxígeno, el bajo valor de la relación C/H del combustible y su bajo contenido en azufre.
- Debido a sus altos calores de vaporización, el proceso de inyección y la carrera de compresión del proceso diesel, necesitan una menor temperatura mejorando así el funcionamiento y eficiencia del motor y disminuyendo la emisión de contaminantes como los óxidos de nitrógeno.

- Mayor velocidad de propagación de llama laminar, lo que puede resultar en un proceso de combustión rápido, mejorando la eficiencia térmica del motor.

El metanol tiene un efecto más notable y beneficioso sobre las emisiones de contaminantes, tales como el hollín, CO o inquemados, que el resto de alcoholes (Hasegawa y cols., 2010). Sin embargo, su carácter tóxico, contaminante, corrosivo y explosivo, limita su manejo y su aplicabilidad inmediata. Además, el metanol tiene una menor capacidad calorífica que los demás compuestos objeto de este estudio, por tanto sería necesario un mayor consumo para producir la misma cantidad de energía (Agarwal, 2007). El elevado número de octano que presenta el metanol se traduce en mayores relaciones de compresión mejorando el funcionamiento de los motores, sin embargo el bajo número de cetano causa dificultades para la ignición del combustible (Nigam y Singh, 2010).

El etanol se considera desde hace décadas una buena alternativa como sustituto o aditivo para los combustibles actuales debido a su capacidad de reducción de contaminantes como CO, inquemados, cancerígenos, hollín u óxidos de nitrógeno (por ejemplo: Ajav y cols., 1999; He y cols., 2003; Hansen y cols., 2005; Agarwal, 2007; Nigam y Singh, 2010). Aunque el etanol presenta características muy similares a las del metanol es menos tóxico, menos corrosivo y produce emisiones más limpias (Agarwal, 2007). Además, se puede adaptar a los motores existentes a corto plazo, con pequeñas modificaciones, bien en mezclas o reemplazando los combustibles actuales (Satgé de Caro y cols., 2001; Agarwal, 2007; Hasegawa y cols., 2010). Por otro lado, varios estudios han demostrado que el uso de etanol resulta en una mayor eficiencia térmica y volumétrica en motores (Meiring y cols., 1983; Satgé de Caro y cols., 2001; Hansen y cols., 2005). Debido a su baja capacidad calorífica, comparado con el diesel, el consumo de etanol es mayor para producir la misma potencia (Agarwal, 2007), y es necesario el uso de aditivos para evitar la separación de los componentes en la mezcla y aumentar el número de cetano (He y cols., 2003).

Las características del isopropanol, análogamente al resto de los alcoholes, hacen de éste un compuesto a tener en cuenta a la hora de evaluar su papel como sustituto o aditivo de los combustibles fósiles. Sin embargo, debido a los altos costes de este compuesto, el isopropanol no es uno de los alcoholes que se incluyen típicamente como aditivos o sustitutos para combustibles convencionales (Demirbas, 2009), aunque sí que se han llevado a cabo estudios para analizar sus efectos en distintos sistemas de combustión a nivel de laboratorio (Sinha y Thomson, 2004; Li y cols., 2008;

Kasper y cols., 2009; Frassoldati y cols., 2010). También se han encontrado algunos estudios aplicados a motores sobre el uso de este alcohol o sus isómeros como combustibles o sustitutos de los mismos (Barnes y cols., 1975; Myburgh, 1986; Zervas y cols., 2002; Xingcai y cols., 2006). No obstante, el uso de este alcohol se considera más adecuado como aditivo en cantidades mínimas para mejorar el funcionamiento de los motores (Xingcai y cols., 2007), estabilizar mezclas diesel-etanol (Schumacher y cols., 2001; Can y cols., 2004) o en pilas de combustible (Qi y Kaufman, 2002; Markiewicz y Bergens, 2010).

Recientemente, ha aumentado el interés en el estudio del butanol como combustible (McEnally y Pfefferle, 2005; Sarathy y cols., 2009; Kohse-Höinghaus y cols., 2010; Nigam y Singh, 2010; Pfromm y cols., 2010). El contenido energético del butanol es mayor que el del resto de los alcoholes, es menos corrosivo y absorbe menos agua que el etanol, y se mezcla de forma fácil con el diesel obteniéndose mezclas estables (Pfromm y cols., 2010). Además presenta un mayor número de cetano que los demás alcoholes primarios, lo que lo hace más adecuado para los motores actuales y puede circular a través de los conductos de distribución ya existentes (Nigam y Singh, 2010).

El dimetiléter también muestra buenas características como sustituto o aditivo para combustibles convencionales, como por ejemplo su elevado número de cetano. La presencia de oxígeno y ausencia de enlaces C-C en la estructura del DME potencian su capacidad para reducir las emisiones de hollín respecto a otros compuestos oxigenados que, aunque contienen oxígeno en su estructura, también presentan ese tipo de enlaces. Sin embargo, el uso de DME requiere modificaciones en el sistema de combustión debido a la alta presión de vapor que presenta, que haría necesario un sistema de presurización para mantener el combustible en estado líquido (Svensson, 2005; Ying y cols., 2008; Wook Park, 2009). Además, la baja viscosidad, que podría ser causa de fugas y el bajo poder calorífico, que hace que sea necesario un mayor volumen de combustible, obligaría a adaptar los sistemas de distribución y alimentación de combustibles, lo que le resta atractivo para su aplicación en los motores existentes (Arcoumanis y cols., 2008; Ying y cols., 2008; Wang y cols., 2009a).

En este punto, cabe destacar la importancia que tiene el porcentaje de alcohol o compuesto oxigenado que se introduce en la mezcla combustible, ya que puede modificar propiedades del combustible tales como el número de cetano, la viscosidad o la capacidad calorífica de la mezcla. Todos estos

factores pueden afectar tanto al rendimiento del motor como a su mantenimiento e incluso pueden llevar a plantear el rediseño del mismo.

2.2.2 Metanol

2.2.2.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-metanol

El metanol es el alcohol más sencillo que existe y puede obtenerse a partir de diversas fuentes (gas natural, lignito, madera, biomasa, etc.). Gracias a su estructura química, que no contiene enlaces C-C y al contenido en oxígeno, esta molécula presenta una baja tendencia a la formación de hollín y además se ha demostrado que puede reducir las emisiones de NO_x procedentes de motores diesel (Chao y cols., 2001; Najafi y Yusaf, 2009). Por estas razones, el uso de este alcohol como combustible en motores diesel fue estudiado por distintos expertos en las décadas de los 80 y los 90 (Kidd y Kreeb, 1984; Heinrich y cols., 1986; Neitz, 1988; Milller y Savonen, 1990; Ryan y cols., 1994). Debido a problemas operacionales, el desarrollo de estudios sobre este alcohol como combustible en motores diesel se vio ralentizado, aunque recientemente, ha crecido el interés en la aplicación de este compuesto a motores diesel utilizando mezclas diesel-metanol (Yao y cols., 2008).

Los distintos estudios en motores diesel que operan con mezclas diesel-metanol se centran en el análisis del funcionamiento, rendimiento y emisiones del motor. La presencia de metanol en la mezcla mejora el proceso de combustión debido al mayor contenido en oxígeno en el combustible. Sin embargo, el rendimiento del motor diesel disminuye, lo que en general se atribuye al bajo poder calorífico del metanol (Canakci y cols., 2008; Najafi y Yusaf, 2009; Zhang y cols., 2011).

Efecto del metanol sobre las emisiones de materia particulada

La mayoría de los estudios que analizan las emisiones procedentes de motores diesel operando con mezclas diesel-metanol, concluyen que la presencia de metanol en la mezcla combustible tiene un efecto positivo sobre las emisiones de materia particulada y cuanto mayor es la cantidad de metanol, mayor es la reducción de materia particulada conseguida (Chao y cols., 2001; Saravanan y cols., 2002; Udayakumar y cols., 2004; Canakci y cols., 2008; Cheng y cols., 2008; Yao y cols., 2008; Cheung y cols., 2009; Sayin, 2010; Guo y cols., 2011; Zhang y cols., 2011). Esta disminución se debe

especialmente a la disminución de la formación de hollín, que se asocia al oxígeno presente en el metanol y al menor contenido en carbono del combustible. Esta variación en la composición del combustible dificulta la formación de zonas reductoras en las que suelen formarse los precursores del hollín y además facilita la oxidación de los mismos (Zhu y cols., 2010).

Sin embargo, existe cierta controversia sobre el efecto que tiene el metanol sobre otras emisiones procedentes del motor como óxidos de nitrógeno, hidrocarburos inquemados o CO, que presentan una mayor dependencia de la cantidad de alcohol adicionada y de las condiciones del sistema de combustión.

Efecto del metanol sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados

La adición de metanol al combustible puede presentar efectos contrapuestos sobre la emisión de CO e hidrocarburos inquemados:

- Disminución de la emisión de hidrocarburos inquemados y/o CO, al aumentar la presencia de oxígeno en el motor, lo que favorece la combustión completa de dichos compuestos (Sayin, 2010; Sayin y cols., 2010).
- Disminución de la emisión de hidrocarburos inquemados y/o CO, dado que la baja viscosidad y densidad del metanol mejoran la mezcla aire-combustible dando a lugar a una combustión más eficaz (Sayin, 2010; Sayin y cols., 2010).
- Aumento de la emisión de hidrocarburos inquemados y/o CO ya que el bajo poder calorífico y elevado calor de vaporización del metanol hacen que disminuya la temperatura en el motor, lo que da lugar a una combustión más ineficaz (Chao y cols., 2001; Cheng y cols., 2008; Zhang y cols., 2011)

Algunos autores (Cheung y cols., 2009; Zhu y cols., 2010; Zhang y cols., 2011) identifican un porcentaje óptimo (5 % en volumen) de metanol en la mezcla combustible y establecen que por debajo de este límite predomina el efecto beneficioso de la adición de metanol sobre las emisiones de CO e inquemados. Por otro lado, al aumentar el porcentaje de metanol, la temperatura de los gases de escape disminuye y por tanto, las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados son mayores que las registradas en las emisiones procedentes de un motor que opera con diesel. De todo lo anterior

se deduce la importancia de la cantidad de metanol que puede ser adicionada a la mezcla para que tenga un efecto óptimo sobre todas las emisiones.

Efecto del metanol sobre las emisiones de NO_x

Existe también desacuerdo sobre el efecto que tiene el metanol en las emisiones de NO_x. La ruta dominante de formación de NO_x en este tipo de procesos es la formación de NO térmico, que se ve favorecida en condiciones oxidantes, a altas temperaturas y para elevados tiempos de residencia y son éstos los factores a los que se atribuye el aumento o disminución de las emisiones de NO_x (Zhu y cols., 2010).

La presencia de metanol en el combustible puede tener dos efectos contrapuestos sobre las emisiones de NO_x:

- Disminución de las emisiones de NO debido al bajo poder calorífico y elevado calor de vaporización del metanol que repercute en un descenso de la temperatura en el motor y por ello en una menor formación de NO térmico, lo que resulta en una disminución de las emisiones de NO_x (Chao y cols., 2001; Saravanan y cols., 2002; Udayakumar y cols., 2004; Cheng y cols., 2008; Najafi y Yusaf, 2009; Yao y cols., 2010; Anand y cols., 2011).
- Aumento de las emisiones de NO dado que el oxígeno presente en la molécula de metanol podría favorecer la formación de estos óxidos de nitrógeno.
- Aumento de las emisiones de NO ya que el bajo índice de cetano del metanol reduce el índice de cetano de la mezcla, lo que supone un retraso de la ignición de la misma. Por esto, se favorece una buena mezcla combustible-comburente, que provoca un aumento de la temperatura en el sistema, lo que se traduce en un incremento de las emisiones de NO_x (Sayin, 2010; Sayin y cols., 2010).

Es importante, por tanto, identificar las condiciones que permitan optimizar el proceso de combustión de mezclas diesel-metanol y las emisiones derivadas de dicho proceso. Dado que los estudios en motores dependen de numerosos factores, como son el tipo de motor y su historia o las condiciones del ensayo, es conveniente estudiar el proceso en sistemas más sencillos (llamas o reactores) en condiciones bien controladas. Este tipo de estudios pueden complementar los estudios realizados en motores, ya que permiten estudiar los procesos físico-químico elementales que tienen lugar en la combustión de mezclas de combustibles con metanol. Estos

estudios son la herramienta adecuada para dilucidar los mecanismos por los cuales transcurre la reacción en las mezclas y se forman o destruyen los distintos contaminantes.

2.2.2.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del metanol y sus mezclas

Existen estudios experimentales y de modelado que investigan la oxidación y pirólisis de metanol y mezclas de metanol con otros hidrocarburos desde hace varias décadas. Dichos estudios se realizan en distintas instalaciones a nivel de laboratorio, como por ejemplo llamas, reactores estáticos, reactores de mezcla perfecta, reactores de flujo o reactores de onda de choque. A continuación, se presenta un resumen de los estudios más relevantes encontrados en la bibliografía, así como de las conclusiones extraídas en los mismos.

Metanol

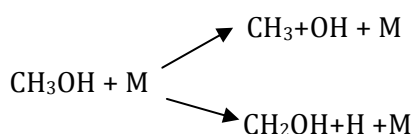
Los primeros estudios concernientes a la oxidación de metanol encontrados en la revisión bibliográfica, realizada en la presente tesis doctoral, son los presentados por Fort y Hinshelwood (1930) y Bone y Gardner (1936). En el primero de ellos, los autores concluyen que la oxidación del metanol sigue un mecanismo en cadena y que dichas reacciones en cadena terminan por un enfriamiento de la reacción en las paredes del reactor. En el segundo trabajo, los autores encuentran que los productos mayoritarios procedentes de la oxidación del metanol son los óxidos de carbono (con una elevada relación CO/CO_2) y vapor de agua.

Bell y Tipper (1956) estudian la oxidación de metanol a bajas temperaturas (703-743 K) en un reactor estático, identificando como productos principales CO y agua, junto con pequeñas cantidades de formaldehído, peróxido de hidrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno. Los autores estudian la cinética de la reacción y establecen que la oxidación de metanol transcurre a través de un mecanismo en cadena y las reacciones de terminación tienen lugar en las paredes del reactor por enfriamiento, coincidiendo con las conclusiones de Fort y Hinshelwood (1930). Aniolek y Wilk (1995) aplican posteriormente este mecanismo al estudio experimental de la oxidación de metanol en un reactor de mezcla perfecta de volumen constante a 700 K, confirmando la validez del mecanismo propuesto.

No es hasta 1979, cuando Westbrook y Dryer (1979) presentan el primer modelo cinético-químico detallado en fase gas para la oxidación de metanol, capaz de reproducir de manera satisfactoria los resultados observados en reactores de onda de choque y de flujo pistón entre 1000 y 2180 K. En este trabajo, se utilizan los datos procedentes de la oxidación de metanol en los citados reactores para estimar el valor de varias constantes cinéticas, como por ejemplo las de descomposición térmica del metanol o del radical hidroximetilo (CH_2OH), que son fundamentales en el desarrollo de este mecanismo, como se verá más adelante. Por otro lado, no se considera la contribución de las reacciones del radical CH_3O por considerarlas insignificantes y se da importancia a la reacción de deshidratación del metanol por acción del radical OH , que posteriormente ha sido considerada despreciable (Norton y Dryer, 1990). Este mecanismo, propuesto por Norton y Dryer (1990), se utiliza como la base de muchos de los mecanismos desarrollados posteriormente.

Por otro lado, Cathonnet y cols. (1982) realizan un estudio experimental y numérico de la oxidación de metanol a bajas presiones a temperaturas entre 773 y 873 K, obteniendo una buena aproximación a los valores experimentales mediante el uso del modelo que desarrollan. Los autores parten del mecanismo publicado por Westbrook y Dryer (1979), que no es capaz de reproducir los resultados experimentales en las condiciones seleccionadas, y modifican algunos de los valores de las constantes cinéticas que afectan a la formación de CH_2OH y CH_2O . Las conclusiones de este estudio inciden en la necesidad de obtener datos cinéticos más precisos para los distintos intervalos de temperatura que se deseen estudiar y en la importancia de las reacciones que conciernen al radical CH_2OH .

Más tarde, el equipo de Cribb estudió la pirólisis de metanol en un reactor de onda de choque (Cribb y cols., 1985) simulando los datos experimentales mediante un mecanismo cinético-químico que no es más que el mecanismo de Westbrook y Dryer (1979) reducido y optimizado para el proceso de pirólisis de metanol. En este trabajo se obtiene una constante para descomposición unimolecular del metanol, que se considera la suma de las constantes de la descomposición unimolecular del metanol a través de dos rutas:



El mecanismo de Westbrook y Dryer (1979) sirve también como punto de partida para un mecanismo mejorado que describe la oxidación de metanol en fase gas (Norton y Dryer, 1989). En dicho trabajo se señala la importancia de revisar los mecanismos cinéticos y de su aplicación en condiciones similares a aquéllas para las que el mecanismo ha sido validado. Además se actualizan los valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos para varias reacciones, se analiza la importancia de las reacciones que involucran al radical HO_2 y se identifica la relación de ramificación en la reacción de CH_3OH con H que puede dar lugar a CH_3 o a CH_2OH , siendo este último el producto mayoritario de esta reacción. De este modo, se consigue una mejora de los resultados obtenidos con el modelo y del entendimiento de las reacciones que participan en la oxidación del metanol.

En la misma línea, los autores desarrollan un mecanismo cinético-químico detallado para la pirólisis de metanol en fase gas entre 973 y 2000 K (Norton y Dryer, 1990) que consigue reproducir de manera satisfactoria los datos experimentales de la pirólisis del metanol en un reactor estático, uno de flujo y otro de onda de choque. En este trabajo se comprueba que, aunque los procesos de pirólisis y oxidación presentan algunas diferencias, muchas de las rutas de reacción importantes en la oxidación a altas temperaturas son las mismas que tienen lugar en el proceso de pirólisis.

Posteriormente, Egolfopoulos y cols. (1992b) publican un modelo que es capaz de predecir los datos experimentales obtenidos en llamas y reactores de flujo a presión atmosférica, aunque reproduce de manera menos satisfactoria los resultados obtenidos en un reactor de onda de choque. En este trabajo se consideran $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$, como productos de la reacción $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$, mientras que las reacciones procedentes de este trabajo fueron utilizadas en el mecanismo construido por Li y Williams (1996) quienes analizan desde el punto de vista teórico y experimental una llama de metanol y basándose en la concordancia entre datos experimentales y teóricos proponen una ruta de descomposición del mismo.

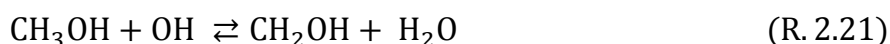
Held y Dryer (1998) actualizan y optimizan el modelo de Westbrook y Dryer (1979) y desarrollan un nuevo mecanismo cinético-químico detallado que se valida utilizando datos experimentales procedentes de la oxidación de metanol en un reactor estático, uno de flujo, uno de onda de choque y en llamas laminares. La validación del mecanismo se lleva a cabo para distintas condiciones de presión y temperatura. Los autores concluyen que la oxidación del metanol presenta una gran sensibilidad a la cinética de reacción del radical HO_2 y determinan que la relación de ramificación de las

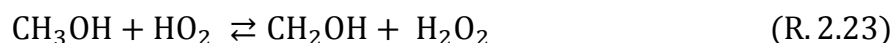
reacciones $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ es un parámetro fundamental cuando se trabaja en condiciones de alta temperatura. Este mecanismo se ha aplicado satisfactoriamente en algunos estudios posteriores, como el de Jazbec y Haynes (2005), en el que se estudia la pirólisis y oxidación de metanol en un reactor de flujo laminar, obteniéndose como productos principales de la reacción CO, CO₂, hidrógeno, agua y formaldehído. Además, este mecanismo, o parte del mismo, ha sido utilizado como sub-mecanismo clave en otros mecanismos de combustión de hidrocarburos (por ejemplo Ing y cols. (2003), Li y cols. (2007), Seiser y cols. (2007) y Frassoldati y cols. (2010))

Más adelante, se publica un estudio experimental y teórico para la oxidación de metanol (Alzueta y cols., 2001), del cual se toma el conjunto de reacciones de descomposición del metanol que se utiliza en la presente tesis para simular los resultados correspondientes a las mezclas que contienen dicho alcohol. Este estudio se lleva a cabo en un reactor de flujo pistón entre 700 y 1500 K para distintos regímenes de oxidación, siendo los óxidos de carbono los principales productos de reacción identificados. El mecanismo cinético-químico en fase gas está basado en el mecanismo desarrollado por Glarborg y cols. (1998), que describe las interacciones entre los hidrocarburos con uno y dos carbonos presentes en su estructura. Dicho mecanismo se actualiza incluyendo las reacciones relativas a la descomposición del metanol y sus derivados (Tsuboi y Hashimoto, 1981; Cathonnet y cols., 1982; Tsang, 1987; Baulch y cols., 1992; Li y Williams, 1996). El mecanismo reproduce de manera satisfactoria los resultados experimentales, coincidiendo las principales rutas de reacción con las publicadas anteriormente (Westbrook y Dryer, 1979; Norton y Dryer, 1989; Held y Dryer, 1998).

La interpretación de los datos experimentales a través del mecanismo cinético de Alzueta y cols. (2001) indica que la oxidación del metanol sigue mayoritariamente la secuencia: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$. La fracción de metanol que se descompone a través del radical CH₃O es menor que la que da lugar a CH₂OH, según la anterior secuencia.

Analizando más en detalle los resultados, se establece que la oxidación del metanol en las condiciones estudiadas se inicia mediante la reacción con radicales de H y O, dando lugar a la formación del radical hidroximetilo (reacciones 2.20 a 2.23):

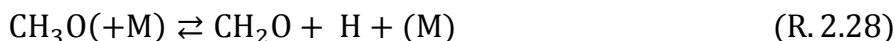
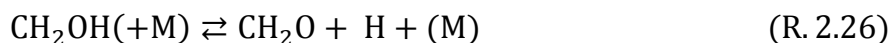




Una pequeña fracción del metanol reacciona con radicales H y OH y forma radicales CH₃O (reacciones 2.24 y 2.25):



Tanto el radical CH₃O como el CH₂OH dan lugar a la formación de formaldehído mediante descomposición bimolecular, como indican las reacciones 2.26 a 2.28:



Y finalmente el formaldehído se oxida dando lugar a CO y CO₂ según la secuencia anteriormente citada.

Más recientemente, Rasmussen y cols. (2008) estudian la oxidación de metanol en distintos regímenes de oxidación en un reactor de flujo a temperaturas entre 650 y 1350 K. El principal objetivo de este estudio es identificar la relación de ramificación en la reacción del metanol con el radical OH para dar lugar a los isómeros CH₃O y CH₂OH, debido a la discrepancia existente. Para ello, los autores utilizan un mecanismo cinético-químico detallado desarrollado a partir de los disponibles en la literatura, obteniendo un buen ajuste con los datos experimentales cuando consideran una relación de ramificación CH₃O:CH₂OH de 1:9. Este estudio confirma nuevamente la mayor tendencia del metanol a descomponerse a través del radical CH₂OH.

Además de los trabajos citados a lo largo de esta revisión, se han desarrollado otros estudios experimentales y teóricos en torno a la oxidación y pirólisis del metanol, que han contribuido también al progreso del conocimiento de la conversión de este compuesto en condiciones de combustión (Smith y Gordon, 1956; Aronowitz y cols., 1977; Tsuboi y Hashimoto, 1981; Tsuboi y cols., 1981; Vandooren y Van Tiggelen, 1981; Grotheer y Just, 1993; Li y Williams, 1996; Taylor y cols., 1998; Jodkowski y cols., 1999; Lindstedt y Meyer, 2002; Yalamanchili y cols., 2005; Liao y cols., 2006; Li y cols., 2007; Veloo y cols., 2010; Liao y cols., 2011; Seiser y cols., 2011).

Aunque los mecanismos disponibles que describen la combustión del metanol presentan pequeñas diferencias, existe un acuerdo en cuanto a las rutas principales de reacción. Combinando las conclusiones obtenidas en los trabajos de Held y Dryer (1998) y Alzueta y cols. (2001), el esquema siguiente (Figura 2.11) representa los principales caminos de reacción propuestos por estos dos grupos de investigación.

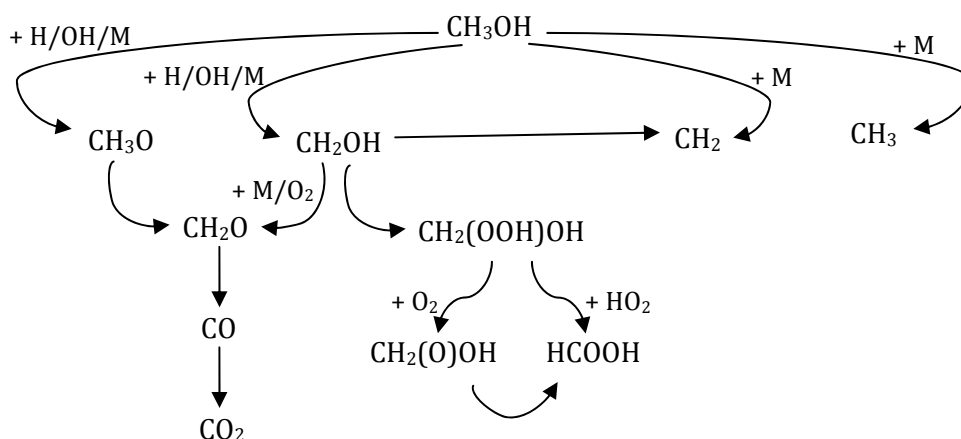


Figura 2.11. Rutas de reacción principales en la oxidación del metanol propuestas por Held y Dryer (1998) y Alzueta y cols. (2001).

Mezclas de hidrocarburos y metanol

También se ha estudiado, aunque no de manera tan exhaustiva, la reacción de las mezclas de metanol y otros hidrocarburos, tanto en fase gas como en procesos de formación de hollín. Estos estudios se realizan en distintos sistemas experimentales a escala de laboratorio, incluyendo reactores de flujo, llamas y reactores de onda de choque y están, generalmente, enfocados a analizar el efecto del metanol sobre la formación de PAH y hollín. Por esto, los hidrocarburos que se suelen utilizar son aquéllos que son considerados precursores de dichos contaminantes (acetileno, etileno, benceno o tolueno) o los representativos del fuelóleo (n-heptano).

El primer trabajo encontrado en la bibliografía relativo a mezclas de hidrocarburos con metanol en un sistema a escala de laboratorio, recoge el estudio de la formación de hollín y PAH en una llama de etileno, utilizando metanol como aditivo (Chakraborty y Long, 1968). Los autores observan que la adición de metanol en la llama provoca la disminución de la formación de hollín y de PAH y que dicha disminución aumenta con la cantidad de metanol adicionada. A pesar de que no sustentan sus conclusiones en ningún modelo teórico, los autores atribuyen estas observaciones a la formación de especies

que evitan la formación de los compuestos intermedios que contribuyen a la formación de hollín y sus precursores.

Más adelante se llevan a cabo estudios con distintas mezclas de hidrocarburos, como benceno, acetileno o tolueno con metanol, en los que se analiza el efector supresor del metanol en la formación de hollín y PAH en llamas y reactores de ondas de choque (Nakamura y cols., 1982; Alexiou y cols., 1991; Ni y cols., 1994). En todos estos estudios se observa experimentalmente que el metanol lleva a una disminución de la formación de hollín y PAH, lo que se relaciona con la presencia de metanol que incrementa la concentración de OH en el sistema, el cual propicia la oxidación de las partículas de hollín y sus precursores y modifica los caminos de reacción.

Alexiou y Williams (1996) abordan el estudio de la formación de hollín a partir de mezclas de tolueno con metanol, etanol y oxígeno en un reactor de onda de choque. Éste es el primer estudio, entre los que analizan la combustión de mezclas de hidrocarburos y metanol, en el que se interpretan los resultados obtenidos experimentalmente a través de un modelo cinético-químico detallado. El mecanismo cinético-químico se desarrolla a partir de sub-mecanismos disponibles en la bibliografía, como por ejemplo la descripción del crecimiento de los PAH (Frenklach y cols., 1988; Frenklach y Wang, 1991) o las reacciones del metanol (Norton, 1989).

Los resultados obtenidos en este estudio indican que tanto la presencia de metanol como etanol en la mezcla reactante reduce la formación de hollín con respecto a la cantidad de hollín formada a partir de tolueno puro. Cabe destacar, que cuanto mayor es la cantidad de alcohol alimentada, mayor es la reducción de hollín alcanzada y que el metanol presenta un efecto más pronunciado sobre la disminución de la formación de hollín que el etanol. Los resultados procedentes de la simulación indican que la menor formación de hollín observada en la pirólisis de las mezclas tolueno-metanol se da como resultado de la oxidación provocada por la mayor concentración de radicales OH y la menor concentración de radicales H, que desfavorece la ruta HACA y por tanto la formación de PAH y hollín.

Por otro lado, Avedisian y cols. (2002) también observan el efecto reductor de la presencia de metanol sobre la formación de hollín en llamas con distinta composición metanol/tolueno.

En las publicaciones de Inal y Senkan (2002, 2005) se presentan dos estudios experimentales en los que se analiza el efecto de distintos

oxigenados (metanol, etanol y metil terbutil éter) sobre las especies gaseosas, PAH y hollín formados en una llama de n-heptano bajo distintas condiciones de exceso de aire. La adición de metanol (y el resto de oxigenados) reduce significativamente la formación de PAH y hollín, hecho que se asocia a la oxidación del hollín y sus precursores por el aumento de radicales OH. Los autores indican que no existe una diferencia notable en la capacidad de reducción de hollín alcanzada con los distintos oxigenados.

Por último, un estudio llevado a cabo mediante simulación numérica analiza el efecto del metanol y otros oxigenados en mezclas con benceno sobre la formación de hollín en reactores de onda de choque (Böhm y Braun-Unkhoff, 2008). En este estudio se observa que la adición de pequeñas cantidades de oxigenados favorece la formación de hollín, mientras que si se aumenta la cantidad de oxigenado que se adiciona, la formación de hollín disminuye. Según los autores, esto ocurre debido a que la presencia de pequeñas cantidades de aditivo fomenta la formación de acetileno y precursores del hollín. Este efecto es poco apreciable en el caso del metanol, que es el oxigenado que produce una mayor disminución de la formación de hollín.

En resumen, tanto en estudios en motores como en estudios en sistemas a escala de laboratorio, se ha demostrado la capacidad del metanol para reducir la formación de hollín y sus precursores debido fundamentalmente a la presencia de OH, que favorece la oxidación de hollín y sus precursores. Igualmente, se puede atribuir a la alteración de las rutas de reacción que dan lugar a la formación de pequeños hidrocarburos que no contribuyen a la formación de PAH y por consiguiente a la formación de hollín.

No obstante, todavía queda trabajo por hacer, especialmente en relación con la combustión de mezclas de hidrocarburos y metanol y la cinética química implicada en la formación de contaminantes.

2.2.3 Etanol

2.2.3.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-etanol

El etanol es uno de los combustibles oxigenados más atractivos y hoy en día es un biocombustible de los más comunes y abundantes (Balat y cols., 2008), que puede obtenerse a partir de distintos materiales biomásicos renovables e incluso a partir de microalgas marinas (Balat y Balat, 2009;

Brennan y Owende, 2010). Su uso como aditivo para combustibles lleva analizándose desde hace aproximadamente 30 años.

Existen numerosos estudios que analizan el funcionamiento, rendimiento y emisiones procedentes de motores diesel que operan con mezclas de diesel y etanol. Muchos de los autores concluyen que la adición de etanol en la mezcla combustible resulta en un menor rendimiento del motor lo que achacan, sobre todo, a la reducción de la capacidad calorífica de la mezcla debido a su contenido en etanol (Kass y cols., 2001; Can y cols., 2004; Rakopoulos y cols., 2008; Huang y cols., 2009). No obstante, otros autores sostienen que las mezclas diesel-etanol pueden llegar a mejorar el rendimiento del motor respecto al diesel comercial, gracias a que el aumento de la velocidad de llama que supone la presencia de etanol, compensa el retardo de autoignición (Lapuerta y cols., 2008).

Los resultados y conclusiones obtenidos en la mayoría de los trabajos muestran que los motores diesel pueden operar satisfactoriamente con distintas mezclas diesel-etanol, prestando especial atención al porcentaje de etanol en la mezcla combustible. Si además tenemos en cuenta que se pueden usar aditivos que mejoren las propiedades de la mezcla y se suma la posibilidad del rediseño del motor se puede llegar a conseguir un funcionamiento óptimo y una minimización de las emisiones de contaminantes (Xing-cai y cols., 2004; Hansen y cols., 2005; Ribeiro y cols., 2007; Lapuerta y cols., 2008).

Efecto del etanol sobre las emisiones de materia particulada

Se han encontrado una gran cantidad de estudios en motores diesel que analizan la influencia de la presencia de etanol en el combustible sobre las emisiones de materia particulada. Existe un consenso generalizado sobre la capacidad del etanol de reducir las emisiones de partículas en los gases de escape procedentes de motores diesel. Este hecho se asocia a la disminución de la relación C/O en la mezcla combustible, que favorece la oxidación del hollín y de los precursores del mismo (Asfar y Hamed, 1998; Kass y cols., 2001; He y cols., 2003; Can y cols., 2004; Xing-cai y cols., 2004; Hansen y cols., 2005; Lapuerta y cols., 2008; Huang y cols., 2009; Wang y cols., 2009a; Sayin, 2010; Zhu y cols., 2010; Zhang y cols., 2011; Zhu y cols., 2011).

Efecto del etanol sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados

Contrariamente a lo que ocurre con las emisiones de materia particulada, no se ha alcanzado un acuerdo en torno a las consecuencias de la presencia

de etanol sobre las emisiones de hidrocarburos y CO. Esto se debe a los efectos opuestos que la adición de etanol ejerce sobre el desarrollo de la combustión en el motor, de manera análoga a como ocurría con el metanol:

- Disminución de la emisión de CO y/o hidrocarburos inquemados, ya que la oxidación completa del combustible se ve favorecida por el mayor contenido en oxígeno de la mezcla combustible (Ajav y cols., 1999; Rakopoulos y cols., 2008; Sayin, 2010)
- Disminución de la emisión de hidrocarburos e inquemados y/o CO gracias a la menor viscosidad de la mezcla diesel-etanol que mejora la mezcla aire-combustible.
- Aumento de las emisiones de CO y/o hidrocarburos inquemados debido a la reducción de la temperatura en el motor causada por el menor poder calorífico y el mayor calor de vaporización de la mezcla combustible (Kass y cols., 2001).

Por estas razones, se observan distintas tendencias en la formación de hidrocarburos inquemados y CO procedentes de motores diesel que operan con mezclas diesel-etanol.

En la mayoría de los estudios, las emisiones de hidrocarburos inquemados y CO aumentan o disminuyen en un mismo motor dependiendo de las condiciones de trabajo, en especial de la carga aplicada al motor y en muchos de estos casos las variaciones no son muy significativas (He y cols., 2003; Can y cols., 2004; Li y cols., 2005; Lapuerta y cols., 2008; Huang y cols., 2009; Zhu y cols., 2010).

Efecto del etanol sobre las emisiones de NO_x

Existe también discrepancia en torno al efecto que la adición de etanol tiene sobre las emisiones de NO_x procedentes de motores diesel que operan con mezclas diesel-etanol. Al igual que en el caso del etanol, se pueden dar dos efectos contrapuestos:

- Disminución de la formación de NO térmico a causa de la reducción de la temperatura que deriva de la reducción del poder calorífico y el aumento del calor de vaporización de la mezcla gracias a la presencia de etanol.
- Aumento de la emisión de NO_x gracias al aumento de oxígeno en la mezcla combustible.

- Algunos autores observan que las emisiones de NO_x no se ven afectadas por el cambio de la composición del combustible debido a la competición existente entre los dos fenómenos que dan lugar a los efectos contrapuestos sobre las emisiones de este contaminante (Kass y cols., 2001; Lapuerta y cols., 2008).

Mientras que en algunos trabajos se observa únicamente la disminución (He y cols., 2003; Zhu y cols., 2010) o el aumento de las emisiones de NO_x (Sayin, 2010); de nuevo se encuentran trabajos en los que, dependiendo de las condiciones de operación, como la carga aplicada al motor, se observa tanto el aumento como la disminución de las emisiones de NO_x (Li y cols., 2005; Huang y cols., 2009).

El desacuerdo existente en cuanto a la influencia del etanol sobre la formación de hidrocarburos inquemados, CO y NO_x procedentes de motores diesel cuando operan con mezclas diesel-etanol se puede atribuir a la complejidad inherente de estos sistemas y a las diferentes condiciones estudiadas. Por tanto, es necesario estudiar la combustión de las mezclas de combustibles con etanol en llamas o reactores, que son sistemas más sencillos, que permiten conocer y controlar en mayor medida las condiciones de trabajo. De este modo, se pueden analizar los mecanismos a través de los cuales reaccionan las mezclas y las rutas por las cuales se forman o consumen los distintos contaminantes.

2.2.3.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del etanol y sus mezclas

Debido a que el etanol ha sido considerado durante mucho tiempo como una de las opciones más atractivas a tener en cuenta en la reformulación de los combustibles, se han encontrado numerosos estudios, a nivel de laboratorio, que describen su oxidación y pirólisis, tanto individual como en mezclas con otros compuestos. Los estudios, enfocados desde el punto de vista experimental y de modelado, se han desarrollado utilizando distintos sistemas, incluyendo llamas, reactores de flujo, reactores de mezcla perfecta o reactores de onda de choque. En este trabajo, se presenta una recopilación de estos estudios, haciendo especial hincapié en aquéllos que han tenido una mayor relevancia.

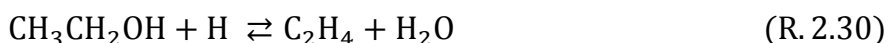
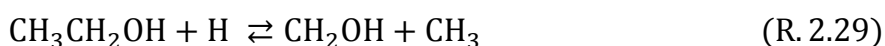
Etanol

En los primeros estudios que abordan la combustión del etanol, se identifican tres rutas principales de descomposición para este alcohol, predominando una u otra en función de las condiciones de cada estudio (Cullis y Newitt, 1956; Smith y Gordon, 1956; Cullis y Newitt, 1957; Freeman, 1957; Barnard y Hughes, 1960b; Bansal y Freeman, 1968; Rotzoll, 1985; Norton y Dryer, 1991b):

- La deshidrogenación formando acetaldehído.
- La deshidratación para formar etileno.
- La descomposición unimolecular dando lugar a metano y formaldehído.

El primer estudio detallado sobre la combustión del etanol (Dagaut y cols., 1992) presenta un mecanismo cinético-químico capaz de describir la combustión del etanol en un reactor de flujo y en uno de mezcla perfecta, determinar el retraso del tiempo de ignición en reactores de onda de choque y la velocidad de llamas etanol-aire.

Mediante la interpretación, a través del modelo, de los datos experimentales obtenidos en el reactor de flujo entre 1050 y 1275 K, se establecen las reacciones a través de las cuales transcurre la pirólisis del etanol. Según los autores, la pirólisis del etanol comienza a partir de la reacción 2.29, dando lugar a CH_2OH y radicales metilo, seguida en orden de importancia por las reacciones 2.30 y 2.31:



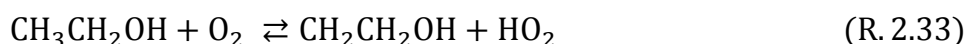
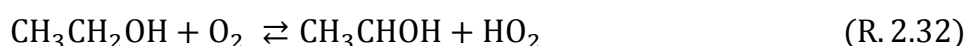
El etileno formado se descompone en acetileno e hidrógeno.

Por otro lado, el radical hidroximetilo (CH_2OH) se descompone para dar formaldehído y radicales H, mientras que los radicales CH_3 reaccionan con el etanol, dando lugar a metano.

Cuando la reacción ya está iniciada y la conversión del combustible es mayor, el etanol se consume principalmente por la reacción con radicales OH (favorecida a bajas temperaturas) y radicales H (favorecida a altas temperaturas). Dichas reacciones dan lugar a la formación de los radicales

isómeros CH_3CHOH y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, que posteriormente dan lugar, mayoritariamente a acetaldehído y etileno, respectivamente.

Por otro lado, los autores definen las reacciones más importantes por las que transcurre el proceso de oxidación del etanol, analizando los datos experimentales obtenidos en un reactor de mezcla perfecta a 1000 K en distintos regímenes de oxidación. Los análisis de velocidad realizados revelan que inicialmente el etanol reacciona con O_2 (reacciones 2.32 y 2.33) y sufre una descomposición según la reacción 2.29.

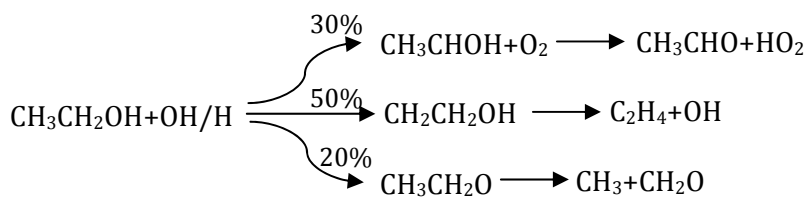


La importancia relativa de estas reacciones, según los autores, depende de la temperatura y de la relación de exceso de aire.

Los resultados del modelado cinético demuestran que la descomposición del radical CH_3CHOH es la ruta principal de formación de etileno, en las condiciones estudiadas, dando lugar también a radicales OH, mientras que el radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ reacciona con O_2 , produciendo acetaldehído y radicales HO_2 . En este caso también se forma minoritariamente el tercer isómero, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, que se descompone en formaldehído y radicales metilo, que mediante reacción con etanol, acetaldehído y formaldehído, da lugar a metano.

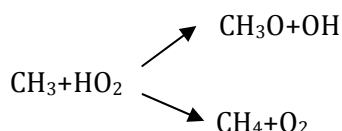
Norton y Dryer (1992) parten de un trabajo anterior (Norton y Dryer, 1991a) y estudian la oxidación de etanol en un reactor de flujo a 1100 K y proponen un modelo cinético para describir dicho proceso. Los productos intermedios mayoritarios encontrados experimentalmente son acetaldehído, etileno y metano; en menores cantidades se detectan propano y propileno. Aparecen también los productos finales típicos de la combustión (CO , CO_2 , H_2O y H_2).

Los autores establecen que la mayor parte del etanol se consume a través de la reacción con radicales OH y demuestran la importancia de incluir las tres formas isoméricas del radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ en el mecanismo y determinan la relación de ramificación para las reacciones que dan lugar a dichos radicales en las condiciones estudiadas, tal y como se muestra en el siguiente esquema:



Además, establecen que el radical CH_3CHOH reacciona rápidamente con O_2 y es la única fuente de acetaldehído, que presenta una alta reactividad en las condiciones estudiadas, contribuyendo a la formación de parte de cada uno de los productos encontrados en los experimentos. Mientras, los radicales $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ sufren una descomposición unimolecular, el primero dando lugar a etileno y el segundo a formaldehído y radicales metilo.

La oxidación del etanol es muy similar a la del metanol. Se identifican como reacciones importantes en ambos mecanismos las reacciones en las que están involucrados los radicales HO_2 y H_2O_2 . Sin embargo, se encuentran diferencias significativas en las reacciones con el radical CH_3 , que pueden considerarse despreciables en la oxidación del metanol, pero que juegan un importante papel en la del etanol. Así, en las condiciones del presente trabajo, cobra relevancia la reacción $\text{CH}_3 + \text{HO}_2$ según el siguiente esquema de reacciones en paralelo:



Ambos caminos de ramificación son importantes, el primero contribuye a la formación de formaldehído y radicales OH; mientras que el segundo es una reacción de terminación que produce metano. Además el radical metilo puede dar lugar a la formación de una mayor cantidad de metano al recombinarse con otros oxigenados (CH_2O , CH_3HCO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Aunque el mecanismo cinético de Norton y Dryer (1992) reproduce de manera satisfactoria los resultados experimentales, los autores destacan sus limitaciones, especialmente teniendo en cuenta que la relación de ramificación para las reacciones de los isómeros $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ha sido determinada para una temperatura dada. Así mismo, señalan la importancia de determinar nuevos datos cinéticos fundamentales para las velocidades de diversas reacciones ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2$ y $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$). Por todo ello, se incide en la necesidad de realizar

estudios en distintas condiciones para ampliar la disponibilidad de datos experimentales que pueden permitir desarrollar un mecanismo cinético-químico detallado más completo.

Al mismo tiempo, Egolfopoulos y cols. (1992a) presentan un modelo cinético de la oxidación de etanol capaz de reproducir los datos obtenidos en diversos sistemas experimentales (llamas, reactores de flujo y de onda de choque). Los autores desarrollan este mecanismo a partir del propuesto previamente para la oxidación del metanol (Egolfopoulos y cols., 1992b), añadiendo los datos cinéticos y termodinámicos relativos al etanol disponibles en la literatura. En este estudio se demuestra la importancia de los radicales CH_3 y HO_2 en la oxidación del etanol. Además, los resultados experimentales apuntan a la necesidad de seguir investigando y determinando las constantes cinéticas para algunas reacciones.

Más adelante, Marinov (1999), tras observar discrepancias e inexactitudes en los trabajos publicados hasta el momento, detecta la necesidad de crear un mecanismo cinético-químico detallado para la oxidación de etanol a altas temperaturas. Dicho mecanismo es hoy uno de los más aceptados para describir la oxidación de etanol y se ha utilizado en numerosos estudios posteriores. El mecanismo está compuesto por sub-mecanismos de oxidación de hidrógeno, metano, etileno, etano y propano y se incluyen datos cinético-químicos procedentes de la bibliografía para las reacciones en las que está involucrado el etanol. El modelo desarrollado es capaz de reproducir los datos obtenidos en distintos sistemas experimentales como una llama laminar, un reactor de onda de choque, un reactor de mezcla perfecta o un reactor de flujo turbulento en un intervalo de temperaturas entre 1000 y 1700 K.

En dicho trabajo, se hace de nuevo hincapié en la importancia de la formación de los tres isómeros del radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ a partir de las reacciones de abstracción de H en la molécula etanol y las sucesivas reacciones en el proceso de oxidación de dicho alcohol. En este aspecto, cabe destacar la relevancia de las relaciones de ramificación en las reacciones de etanol con radicales (H, O, OH, HO_2 y CH_3), en las cuales se forman dichos isómeros. Aunque se dispone de datos experimentales para las relaciones de ramificación de dichas reacciones, éstos sólo son válidos para las condiciones de temperatura en las que se determinan y por tanto no siempre son aplicables a las condiciones del presente estudio. Por ello, en este trabajo se estiman los valores de los parámetros de ramificación por analogía con otras reacciones en las que están involucrados determinados compuestos, que presentan estructuras y energías de enlace similares al etanol, para los que sí

hay datos experimentales extrapolables. De esta manera, se obtienen datos válidos para las relaciones de ramificación en las reacciones de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con H , O , OH , HO_2 y CH_3 .

Además de las reacciones de formación del radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, se describen las reacciones de descomposición unimolecular del etanol según las reacciones 2.29 a 2.31, presentadas anteriormente. El modelo revela que el proceso de deshidratación de etanol (reacción 2.30) es el dominante cuando la temperatura de trabajo es inferior a 1100 K, debido a su baja energía de activación. Sin embargo, por encima de dicha temperatura, se ve favorecida la ruptura de los enlaces C-C y C-O, siendo más favorable la descomposición de etanol según la reacción 2.29 que según la reacción 2.30, debido a que la energía de enlace C-C es menor que la del enlace C-O.

El análisis a través del mecanismo de Marinov de los datos obtenidos en distintas instalaciones experimentales permite al autor extraer algunas conclusiones sobre las características del proceso de oxidación del etanol. Así, establece que en los reactores de onda de choque, el proceso es especialmente sensible a las reacciones 2.29 y 2.31 y la reacción $\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}$; mientras que en una llama etanol-aire es fundamental la cinética de oxidación para HCO y CO . En los estudios de oxidación de etanol en los dos tipos de reactores (mezcla perfecta y flujo), se demuestra la importancia, en dichas condiciones, de la cinética de la reacción 2.30 y de la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{Productos}$ y el valor de la relación de ramificación de esta reacción, tal y como ya habían señalado otros autores previamente (Dunphy y cols., 1991 y Norton y Dryer, 1992). Un análisis de sensibilidad muestra que para todos los valores estudiados de relación de exceso de aire las reacciones más relevantes en el proceso son: $\text{H} + \text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{Productos}$, $\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{Productos}$, la reacción 2.29 y las reacciones del radical HO_2 con CH_3 , H y etanol.

Dado que el estudio que se lleva a cabo en esta tesis se realiza en un reactor de flujo, se considera conveniente describir el análisis que Marinov (1999) presenta en su artículo para la oxidación de etanol en un reactor de dichas características. El modelo se valida para un reactor de flujo utilizando los datos experimentales obtenidos por Norton y Dryer (1992) en el estudio anteriormente descrito y muchas de las conclusiones extraídas por los autores en dicho trabajo son confirmadas por Marinov en su trabajo.

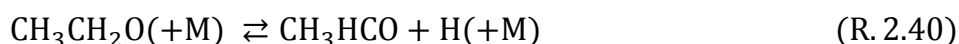
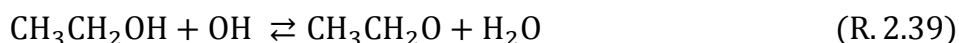
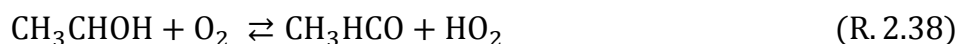
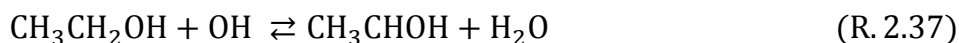
En primer lugar, se establece que el consumo de etanol ocurre principalmente a través de las siguientes reacciones, presentadas por orden de importancia:



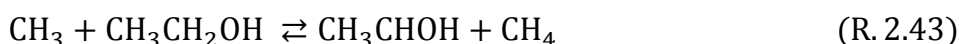
En condiciones reductoras predomina el consumo a través de la reacción R.2.36:



También se analiza la formación de los productos mayoritarios encontrados en los experimentos en el reactor de flujo. El acetaldehído se forma mayoritariamente del isómero CH_3CHOH (reacción 2.37) y en menor medida a partir del radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ (reacción 2.40), procedentes de la reacción de etanol con OH (reacciones 2.37 y 2.39).

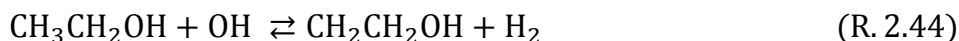


Por otro lado la producción de metano está controlada principalmente por la reacción de radicales metilo con radicales HO_2 , acetaldehído y etanol según las reacciones 2.41 a 2.43:



El etano, que también aparece como producto en estos experimentos, se forma exclusivamente a partir de la recombinación de radicales metilo.

El etileno puede producirse a través de distintas rutas, como por ejemplo la deshidratación del etanol (reacción 2.30), o a través de las secuencias de reacciones 2.44 y 2.45 o 2.46 y 2.47:



El etileno formado se descompone dando lugar a acetileno según la siguiente secuencia de reacciones:



Finalmente, el propileno se forma de acuerdo a la reacción 2.51:



Las reacciones de conversión de etanol procedentes del mecanismo de Marinov (1999), junto con el mecanismo de Glarborg y cols. (1998), actualizado por Alzueta y cols. (2001), sirven para desarrollar un nuevo mecanismo cinético-químico capaz de describir la oxidación de etanol y su interacción con NO en un reactor de flujo a temperaturas entre 700 y 1500 K (Alzueta y Hernández, 2002). El mecanismo cinético es capaz de reproducir los datos experimentales para la conversión de etanol y la formación de CO y CO₂, productos principales de la reacción. En la Figura 2.12 se muestra el esquema de reacción propuesto en este trabajo para la oxidación del etanol en las condiciones estudiadas:

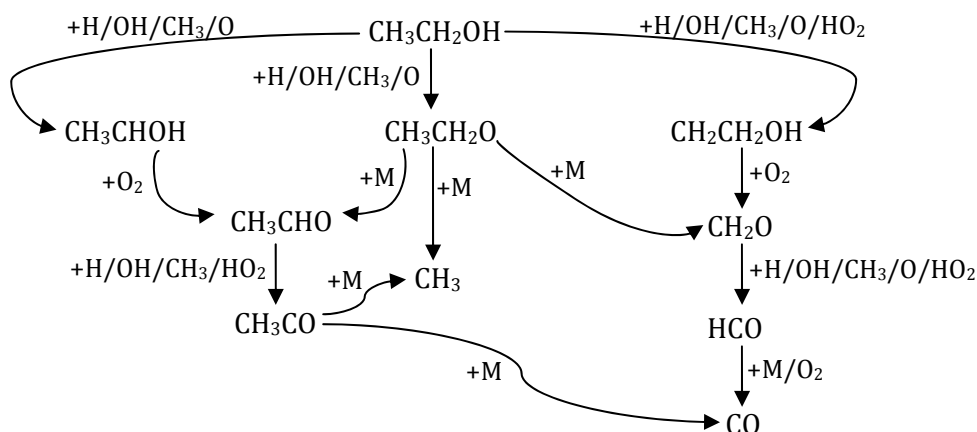


Figura 2.12. Rutas de reacción en la oxidación del etanol propuestas Alzueta y Hernández (2002).

Parte de este mecanismo es el que ha sido utilizado para la simulación de los resultados obtenidos en los experimentos de esta tesis.

El mecanismo cinético-químico detallado publicado más recientemente para la combustión del etanol es el de Leplat y cols. (2011). Dicho mecanismo se construye a partir de un amplio estudio bibliográfico y teniendo en cuenta las características específicas de los sistemas que se pretende modelar, en este caso, un reactor de mezcla perfecta y una llama de etanol/aire/argón. La validez de este mecanismo se comprueba no sólo con

estos dos sistemas, sino también con datos experimentales de retraso de tiempo de ignición de un reactor de onda de choque.

El modelo reproduce correctamente los datos experimentales, por lo que se utiliza para realizar un análisis de los caminos de reacción a través de los cuales transcurre la oxidación del etanol. Los autores destacan las diferencias encontradas entre ambos sistemas. Así, observan que las reacciones en las que participan los radicales CH_3 y HO_2 cobran mayor importancia en el reactor de mezcla perfecta que en las llamas, lo que explica las diferencias registradas en las concentraciones de productos como metano y formaldehído. Además, observan que en el caso del reactor de mezcla perfecta el radical C_2H_3 se oxida preferentemente a CH_2O en lugar de a C_2H_2 , como ocurre en las llamas. Es más, el escaso acetileno que se forma en el reactor se oxida a su vez por la acción del OH para formar $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ y CH_2CO . Por todo esto, los autores hacen hincapié en la necesidad de validar los mecanismos utilizando datos obtenidos a partir de un amplio rango de condiciones experimentales que puedan asegurar la aplicabilidad y flexibilidad de dicho mecanismo.

Además de los ya citados, se han desarrollado otros estudios que analizan distintos aspectos de la combustión del etanol. Algunos trabajos se centran en el estudio de llamas de etanol con el fin de determinar las características de dichas llamas y la influencia de distintos parámetros como el régimen de oxidación o la temperatura (Brown y Tipper, 1969; Pandya y Srivastava, 1975; Köylü y Faeth, 1991; Boyarshinov y Fedorov, 2003; Pan y cols., 2004; Ergut y cols., 2006; Saxena y Williams, 2006; Kasper y cols., 2007; Saxena y Williams, 2007; Leplat y cols., 2008; Ohara y cols., 2009; Xu y cols., 2011). Otros estudios abordan el análisis de la oxidación del etanol en reactores de onda de choque, generalmente con el propósito de determinar los tiempos de ignición del etanol (Natarajan y Bhaskaran, 1982; Dunphy y cols., 1991; Dunphy y Simmie, 1991; Curran y cols., 1992).

Aparte de los estudios en fase homogénea de pirólisis y oxidación del etanol, se ha encontrado un trabajo en el que se observa la formación de hollín a partir de una llama de difusión aire-etanol (Lieb y Roblee, 1970). Los autores establecen que dicha formación se da preferentemente a partir del carbono que no está unido al grupo hidroxilo de la molécula de etanol e identifican el acetileno como una especie clave en la formación del hollín.

Mezclas de hidrocarburos y etanol

Como ya se ha mencionado, el etanol ha despertado un interés creciente como componente en mezclas combustibles debido a sus propiedades físico-químicas y a su capacidad para reducir la formación de materia particulada cuando se utiliza como sustituto o aditivo de combustibles fósiles. Por ello, se han encontrado un buen número de trabajos a nivel de laboratorio en los que se estudian las mezclas de dicho alcohol con otros compuestos típicamente utilizados como modelo de combustibles o precursores de contaminantes (n-heptano, acetileno, etileno, benceno, tolueno, etc.). Dichos estudios cubren un amplio abanico de condiciones y sistemas experimentales, incluyendo distintos tipos de llamas y reactores, con el propósito de analizar los procesos fundamentales que tienen lugar en la combustión de mezclas de hidrocarburos y etanol. Muchas de las publicaciones encontradas están enfocadas al análisis del efecto de la presencia de etanol sobre la formación de PAH y hollín, aunque también se presta especial atención a algunos contaminantes oxigenados como son el acetaldehído y el formaldehído.

La mayor parte de los autores coinciden en que la presencia de etanol en la mezcla combustible se traduce en una menor formación del hollín y sus precursores si se compara con la formación observada a partir de los combustibles puros. Sin embargo, dependiendo de las condiciones experimentales y del sistema de combustión de cada estudio, estas observaciones pueden variar, tal y como se expone a continuación.

En algunos estudios ya mencionados en los que se analiza la influencia del metanol sobre la formación de hollín y PAH a partir de distintas mezclas hidrocarburo/alcohol, se tienen también en cuenta las mezclas con etanol (Alexiou y Williams, 1996 e Inal y Senkan 2002 y 2005). Los autores observan que el etanol tiene la capacidad de reducir la formación de hollín cuando se utiliza como sustituto de parte del combustible principal en reactores de onda de choque (Alexiou y Williams, 1996) y llamas (Inal y Senkan 2002 y 2005). En dichos estudios se establece que la reducción de la formación de hollín se debe a la oxidación por medio de radicales OH. Además, Alexiou y Williams (1996) atribuyen la menor formación de hollín y PAH a la reducción de la concentración de radicales H, lo que hace que se vea menos favorecida la ruta HACA.

En estudios sobre el efecto del etanol sobre llamas de etano (Song y cols., 2003; Park, 2006) se observa que la presencia de etanol reduce la formación de PAH y hollín, lo que se atribuye a factores químicos más que termodinámicos. Song y cols. (2003) presentan un análisis detallado de los

caminos de reacción en las llamas de etano puro y en las llamas en las que se adiciona el etanol. Así, se concluye que la adición de etanol provoca la reducción de la formación de especies aromáticas ya que, al incluir etanol en la mezcla combustible, se reduce la cantidad de carbono reactante que puede dar lugar a la formación de los precursores de estas especies aromáticas ($C_2H_2 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_3H_3$). El enlace C-O en la molécula de etanol no se rompe, evitando de esta manera que dicho carbono participe en reacciones de formación de aromáticos. Los autores corroboran estas conclusiones en un estudio posterior en el que analizan el efecto del etanol sobre llamas de etileno (Wu y cols., 2006). Por su parte, Park (2006) asocia esta menor formación de hollín con las variaciones que observa en las concentraciones de radicales H y OH, identificados como especies clave en el proceso de formación de PAH y hollín.

Existen algunos trabajos centrados en la influencia de la adición de etanol en llamas de propileno (Kohse-Höinghaus y cols., 2007; Wang y cols., 2008; Frassoldati y cols., 2011). En los estudios experimentales realizados por el grupo de Kohse-Höinghaus (Kohse-Höinghaus y cols., 2007; Wang y cols., 2008) se sugiere que la presencia de enlaces C-O en la molécula de etanol evita que el carbono de dicho enlace participe en la formación de benceno y sus precursores, y por tanto la de PAH y hollín. Los datos experimentales de estos estudios se utilizan posteriormente para validar el mecanismo cinético-químico desarrollado por Frassoldati y cols. (2011) con éxito. Los resultados obtenidos indican que la cinética del etanol promueve la formación de contaminantes oxigenados, especialmente acetaldehído y formaldehído, mientras que su presencia disminuye la capacidad del propileno para formar especies de 4 y 5 carbonos. Como consecuencia de este fenómeno, la formación de especies aromáticas es menor en las llamas que contienen etanol en la mezcla combustible.

Se han publicado otros estudios en distintas condiciones y sistemas experimentales en los que también se observa dicha disminución de la formación del hollín y sus precursores gracias a la sustitución de parte del combustible o la adición de etanol al mismo (Pepiot-Desjardins y cols., 2008; Song y cols., 2008; 2009; Therrien y cols., 2010; Korobeinichev y cols., 2011).

Merece la pena reseñar varios estudios en los que en ciertas condiciones la presencia de etanol en la mezcla combustible causa el aumento de la formación de hollín. Por ejemplo, en el estudio realizado por Litzinger y cols. (2009) se analiza el efecto del etanol sobre la combustión de etileno en distintos sistemas experimentales (reactores de onda de choque, de mezcla perfecta, turbulento y llamas). En todos los sistemas de combustión se

observa que la formación de hollín se reduce al añadir etanol al combustible, excepto en una llama de difusión.

También en otros trabajos se describe el aumento de la formación de hollín y sus precursores, especialmente cuando se adicionan bajas cantidades de etanol, debido, según los autores, a que los efectos de la dilución del combustible gracias a la adición del etanol no son efectivos (McNesby y cols., 2005; McEnally y Pfefferle, 2007; Böhm y Braun-Unkhoff, 2008; Bennett y cols., 2009). Este fenómeno contrapuesto al que se observa en la mayoría de los trabajos se atribuye a la descomposición de etanol en radicales metilo y en etileno. Dichas especies pueden dar lugar a la formación del primer anillo aromático mediante las diferentes rutas que se muestran en el siguiente esquema (Figura 2.13):

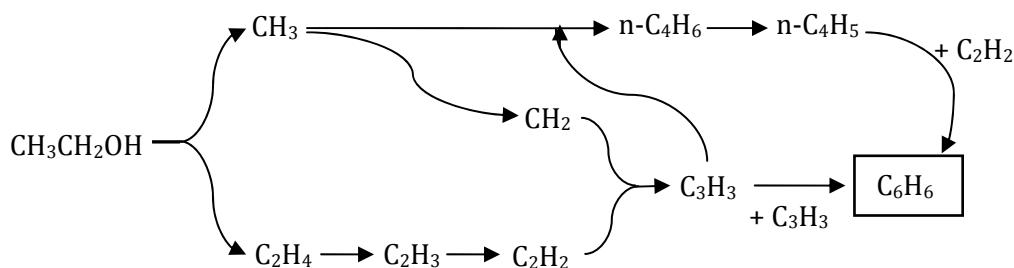


Figura 2.13. Esquema de la formación de benceno a partir de etanol.

En estos estudios, para concentraciones altas de etanol en la mezcla combustible sí se observa la reducción de la formación de hollín y PAH, lo que sirve de apoyo para asociar dicha reducción con el efecto de la dilución del combustible y no con efectos cinético-químicos. De este modo, se sugiere la existencia de un valor umbral a partir del cual la adición de etanol presenta un efecto reductor de la formación de hollín.

Es esta controversia sobre el efecto que tiene la presencia de etanol sobre la formación de contaminantes tan importantes como el hollín y sus precursores la que exige que se amplíen los estudios en este campo.

2.2.4 Propanol

2.2.4.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-propanol

El propanol, como compuesto oxigenado, puede ser potencialmente considerado para su uso como combustible o componente en mezclas

combustibles. De hecho, en varios estudios en los que se investiga el comportamiento de motores que operan con mezclas diesel-propanol se comprueba que el rendimiento del motor apenas disminuye o lo hace muy ligeramente (Barnes y cols., 1975; Yoshimoto y cols., 2001; Yoshimoto y Onodera, 2002; Xingcai y cols., 2006; 2007). No existen muchos trabajos de investigación que hayan evaluado la aplicabilidad de cualquiera de los dos isómeros del propanol (n-propanol e isopropanol) en motores diesel y el efecto de su uso en el funcionamiento y la emisión de contaminantes. No obstante, en la presente tesis se tiene en cuenta este compuesto, ya que se considera interesante evaluar y comparar el efecto que tienen distintos alcoholes sobre la formación de hollín y compuestos gaseosos en los procesos de combustión.

Efecto del propanol sobre las emisiones de materia particulada

En los distintos estudios en los que se analiza la influencia de la presencia de isopropanol en la mezcla combustible sobre las emisiones de partículas procedentes de un motor diesel, se concluye que el hollín disminuye gracias al mayor contenido en oxígeno en la mezcla combustible (Barnes y cols., 1975; Yoshimoto y cols., 2001; Yoshimoto y Onodera, 2002; Xingcai y cols., 2006). Estas observaciones se asocian con el contenido en oxígeno del isopropanol, que aumenta la relación C/O del combustible y favorece la oxidación de las partículas de hollín y sus precursores.

Efecto del propanol sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados

Debido a que existen escasos estudios sobre la combustión de mezclas diesel-propanol, sumado al hecho de que no existe una uniformidad en las condiciones y sistemas que se utilizan, no se ha observado un efecto claro del propanol sobre las emisiones de inquemados y CO. Así, Barnes (1975) sostiene que las emisiones de hidrocarburos inquemados y CO no se ven afectados por la presencia de propanol en el combustible. Mientras, Xingcai y cols. (2006, 2007) observan que las emisiones de hidrocarburos inquemados aumentan al aumentar el porcentaje de isopropanol en el combustible. Esto se debe al aumento de la ineficiencia de la combustión por las menores temperaturas que alcanzan los gases en el motor. Este efecto es menos notable sobre las emisiones de CO.

Efecto del propanol sobre las emisiones de NO_x

Las emisiones de NO_x no presentan una variación sustancial con el porcentaje de isopropanol en la mezcla en ninguno de los estudios encontrados en la bibliografía (Barnes y cols., 1975; Yoshimoto y cols., 2001; Yoshimoto y Onodera, 2002; Xingcai y cols., 2006; 2007).

De nuevo quedan patentes las limitaciones que presentan los estudios realizados en motores a la hora de analizar el efecto que tienen los alcoholes sobre las emisiones contaminantes. Por ello, a continuación se presenta una revisión bibliográfica de distintos estudios realizados a escala de laboratorio, en condiciones bien controladas, que permiten esclarecer en mayor medida los mecanismos por los cuales reaccionan los componentes en la mezcla y se forman los contaminantes.

2.2.4.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del propanol y sus mezclas

El propanol no se considera como el más ventajoso de los alcoholes para su aplicación como combustible en motores diesel, debido a que entre los que se barajan es el que presenta más dificultades a la hora de ser obtenido a partir de biomasa o a través de procesos de biorrefinería. Por ello, es difícil encontrar trabajos en los que se aborde el estudio de la combustión de este alcohol y sus mezclas, tanto en motores, como ya se ha visto, como en sistemas más sencillos a nivel de laboratorio. Sin embargo, existe un reciente interés en conocer el mecanismo cinético-químico de la combustión del n-propanol y el isopropanol, ya que es una parte fundamental del mecanismo cinético-químico de la combustión del butanol y sus isómeros, que sí están encontrando una mayor aceptación como combustibles alternativos (Frassoldati y cols., 2010; Grana y cols., 2010; Kohse-Höinghaus y cols., 2010).

El interés creciente en este tipo de compuestos ha empujado a algunos investigadores a llevar a cabo estudios teóricos y experimentales sobre la pirólisis y la oxidación de los dos isómeros del propanol y sus mezclas.

Propanol

El primer estudio concerniente a la pirólisis de los dos isómeros del propanol en llamas es el publicado por Smith y Gordon (1956), quienes ya proponen los primeros esquemas de reacción para estos compuestos. Experimentalmente, se detectan distintas especies procedentes de la

descomposición de los dos isómeros del propanol, que permiten a los autores dilucidar las rutas de reacción por las cuales transcurre el proceso. Así, el n-propanol se puede descomponer térmicamente siguiendo cuatro rutas según la Figura 2.14:

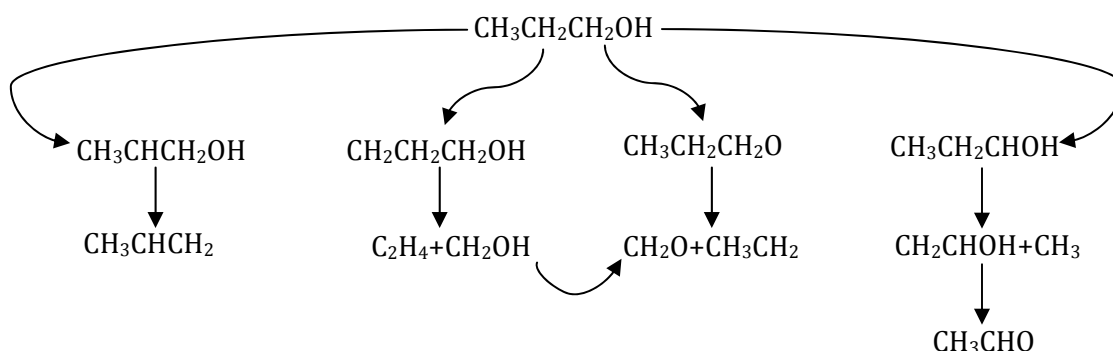


Figura 2.14. Rutas de reacción principales del n-propanol propuestas por Smith y Gordon (1956).

Mientras que el isopropanol se descompone a través de tres rutas de reacción, tal y como se muestra en la Figura 2.15:

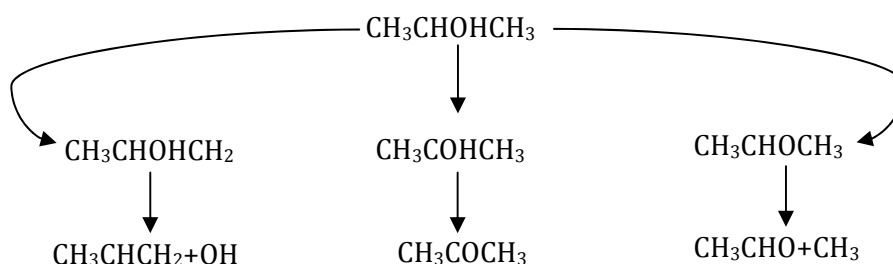
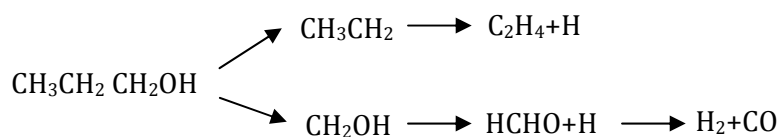


Figura 2.15. Rutas de reacción principales del isopropanol propuestas por Smith y Gordon (1956).

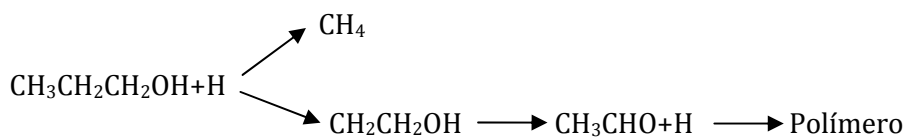
Los autores establecen que los radicales metilo que se forman en ambas llamas dan lugar a la formación de metano por hidrogenación o bien se recombinan dando lugar a etano. La presencia de etileno en las llamas de ambos isómeros se atribuye a la deshidrogenación del etano. Además, en la de n-propanol, el etileno se forma en mayores cantidades que en las llamas de isopropanol, ya que se produce también a través del radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}$. La presencia de acetileno en ambas llamas se asocia a la deshidrogenación de etileno. Se observa la formación de materia carbonosa tanto en la llama de isopropanol como en la de n-propanol.

Más adelante, Barnard y Hughes (1960a) estudian la pirólisis de n-propanol en un reactor discontinuo entre 800 y 900 K, que tiene lugar en fase gaseosa homogénea. Se observa que los principales productos primarios

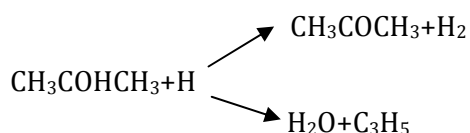
de reacción son metano, acetaldehído y material polimérico, además de pequeñas cantidades de CO, hidrógeno, formaldehído, etano, etileno, propileno y agua. A la vista de los resultados, los autores proponen un mecanismo de reacción que se inicia mediante la ruptura del enlace α C-C, según la secuencia:



Las cantidades de metano, acetaldehído y material polimérico, que aparecen como productos de la reacción, son significativas, lo que indica que también está teniendo lugar la ruptura del enlace β C-C. Según los autores, los radicales H procedentes de la ruptura del enlace α C-C reaccionan con el n-propanol, dando lugar a metano y a un residuo polimérico, según la secuencia:



La pirólisis del isopropanol se estudia en condiciones similares a las del estudio anterior, encontrándose de nuevo un proceso homogéneo en fase gas (Barnard, 1960). Los productos de descomposición primarios del isopropanol son el agua y la acetona, por lo que se propone la descomposición del isopropanol por reacción con radicales H según la secuencia:



Consecutivamente, la acetona se descompone, dando lugar a metano y ceteno, que se piroliza formando hidrocarburos de 2 y 3 carbonos. Por otro lado, se observa que el radical alilo (C_3H_5) no se estabiliza mediante deshidrogenación dando lugar a propileno, sino que polimeriza dando lugar a deposiciones carbonosas en las paredes del reactor.

Trenwith (1975) estudia más tarde la descomposición del isopropanol entre 721 y 801 K en un reactor de cuarzo recubierto con KCl con el fin de minimizar la influencia los efectos de la pared del reactor en el proceso. Este estudio confirma la mayoría de las conclusiones extraídas por Barnard (1960).

Posteriormente, la oxidación de distintos compuestos oxigenados, incluyendo el n-propanol y el isopropanol, se estudia en un reactor de flujo entre 1020 y 1200 K (Norton y Dryer, 1991b). En las condiciones estudiadas, se establece que el n-propanol, que es un alcohol primario, presenta una mayor tendencia a la deshidrogenación que a la deshidratación debido a la debilidad de los enlaces α C-H. Mientras, el isopropanol sufre procesos de deshidratación, para dar lugar a alquenos y de deshidrogenación, formando cetonas. Estas observaciones coinciden con las descritas anteriormente (Smith y Gordon, 1956; Barnard y Hughes, 1960; Barnard, 1960; Trenwith, 1975).

Wang y Cadman (1998) investigan la formación de hollín y PAH a partir de n-heptano, como compuesto representativo de los hidrocarburos alifáticos; tolueno, como representativo de los aromáticos y n-propanol, como representativo de los alcoholes alifáticos. El estudio se lleva a cabo en un reactor de onda de choque entre 1000 y 3000 K. Los autores observan que, entre los compuestos objeto de estudio, el n-propanol es el que presenta una menor tendencia a la formación de PAH y hollín. Este hecho se asocia a las distintas propiedades químicas de los combustibles. Además, se obtiene un mayor rendimiento a hollín en la pirólisis de n-propanol que en la oxidación del mismo. Este hecho se atribuye a que la presencia de O_2 favorece la oxidación de las partículas de hollín y sus precursores y a que el n-propanol en condiciones pirolíticas da lugar a agua y propileno que continúa reaccionando para dar lugar a PAH y hollín.

Sinha y Thomson (2004) utilizan los mecanismos propuestos por Norton y Dryer (1991) y Smith y Gordon (1956) para interpretar los resultados experimentales obtenidos en un estudio comparativo de las llamas de propano e isopropanol. Los productos mayoritarios en la oxidación de ambas llamas son CO y CO_2 . Tanto en la llama de propano como en la de isopropanol se detectan especies como metano, etano, acetileno, etileno, propileno y propadieno. En la llama de propanol se detectan además dos especies adicionales: acetona y formaldehído, aunque este último en muy pequeñas cantidades.

Recientemente, Frassoldati y cols. (2010) presentan un estudio sobre la combustión de n-propanol e isopropanol en llamas y proponen un mecanismo cinético-químico detallado en fase gas, parte del cual se utiliza para el modelado de los resultados obtenidos en la parte experimental de esta tesis. Los autores parten de los mecanismos que describen las reacciones del metanol y el etanol y los actualizan añadiendo reacciones de iniciación, de metátesis, de descomposición y de deshidratación molecular. El mecanismo propuesto reproduce de manera satisfactoria los resultados experimentales obtenidos en distintas llamas de isopropanol y n-propanol y concluyen que las características generales de la combustión de los dos isómeros son similares. Un esquema de la rutas principales de reacción del n-propanol y el isopropanol según el modelo propuesto se presentan en las Figuras 2.16 y 2.17, respectivamente.

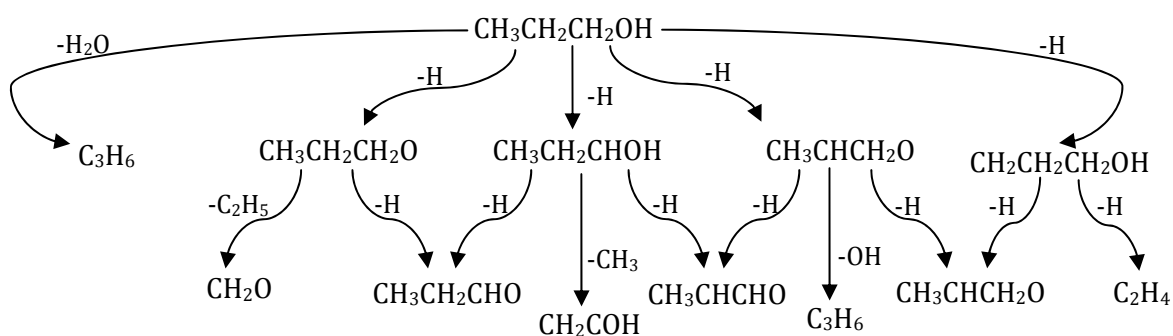


Figura 2.16. Rutas de reacción principales del n-propanol propuestas por Frassoldati y cols. (2010).

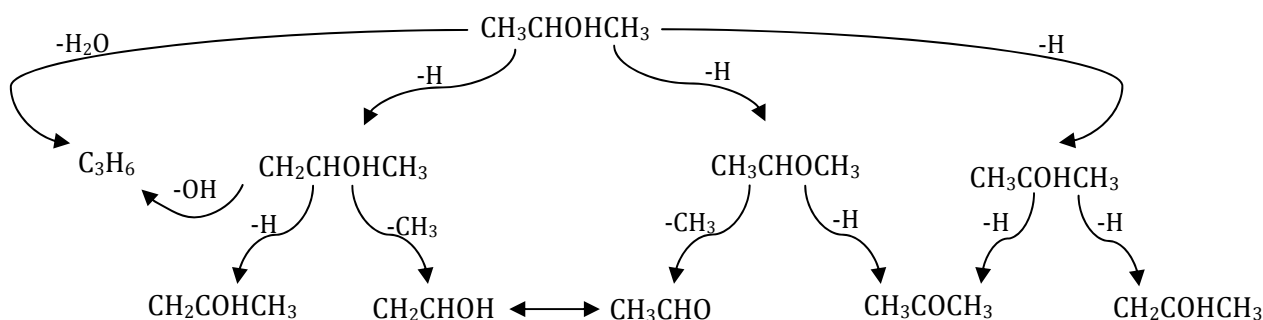


Figura 2.17. Rutas de reacción principales del isopropanol propuestas por Frassoldati y cols. (2010).

Aparte de los estudios descritos, es importante mencionar algunos otros trabajos que abordan el estudio de la combustión de los isómeros del propanol en distintas condiciones. Como por ejemplo, el estudio de Li y cols. (2008) se analizan las especies presentes en llamas de n-propanol e isopropanol y se observa una tendencia similar del isopropanol y del n-

propanol a la formación de precursores de PAH. Estas mismas observaciones son corroboradas por Kasper y cols. (2009). También los isómeros del propanol han sido objeto de otros estudios que proporcionan información sobre parámetros importantes en la combustión como datos cinético-químicos, tiempos de ignición o velocidades de llama, utilizando, en algunos casos, mecanismos cinético-químicos detallados (Bui y cols., 2002; Johnson y cols., 2009; Noorani y cols., 2011; Togbe y cols., 2011; Veloo y Egolfopoulos, 2011a).

Mezclas de hidrocarburos y propanol

Se han encontrado escasos estudios en la bibliografía que aborden la influencia de la presencia del n-propanol o el isopropanol en mezclas combustibles en sistemas a nivel de laboratorio, ya que el interés en este tipo de mezclas es bastante reciente.

En el trabajo desarrollado por Wang y Cadman (1998) se analiza la formación de PAH y hollín a partir de n-propanol puro y de mezclas de tetradecano y n-propanol en reactores de onda de choque entre 1000 y 3000 K. Se observa que a partir de la combustión de mezclas de tetradecano y n-propanol se obtiene un mayor rendimiento a hollín que a partir de la combustión de n-propanol puro. La menor formación en las llamas de n-propanol puro se asocia sobre todo con la menor relación C/O y el efecto oxidante de los OH procedentes del alcohol. De todos modos, los autores destacan que el efecto del n-propanol sobre la formación de hollín es muy limitado y predomina la tendencia del tetradecano a formar hollín. Sinha y Thomson (2004) extraen conclusiones similares en el estudio de la oxidación de una llama de propano/isopropanol en la que observan que el alcohol no produce disminuciones muy significativas en la formación de precursores de hollín, como por ejemplo el acetileno.

Es evidente que todavía queda trabajo por hacer en referencia a la pirólisis y oxidación del isopropanol y sus mezclas, ya que todavía no se conoce con exactitud su efecto sobre los distintos contaminantes y las rutas de formación de los mismos, especialmente PAH y hollín.

2.2.5 Butanol

2.2.5.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-butanol

El interés en el butanol como sustituto o aditivo en mezclas con combustibles convencionales se ha visto incrementado en los últimos años debido fundamentalmente a los avances relacionados con los procesos de obtención de este alcohol a partir de materiales renovables (Atsumi y cols., 2008; Atsumi y Liao, 2008; Kohse-Höinghaus y cols., 2010; Nigam y Singh, 2010). Además, tal y como ya se ha mencionado con anterioridad, el butanol presenta ciertas ventajas sobre el etanol, que hasta ahora se ha considerado como la alternativa óptima. Esto se debe a que las propiedades del butanol presentan una mayor similitud con las del diesel convencional. El butanol, comparado con el etanol, presenta un mayor contenido energético, una más baja capacidad de absorción de agua, mejor miscibilidad con los combustibles actuales y un buen funcionamiento cuando se utiliza en motores diesel (Karabektas y Hosoz, 2009; Rakopoulos y cols., 2010b; Zoldy y cols., 2010). Aunque también presenta algunas desventajas, ya que de momento su obtención a partir de materiales biomásicos es compleja y costosa (Nigam y Singh, 2010; Pfromm y cols., 2010).

Recientemente han proliferado los estudios que analizan las posibilidades del uso de este alcohol en motores diesel. De esta forma, se ha demostrado, de manera general, la aplicabilidad de los isómeros del butanol en mezclas diesel-butanol y el buen funcionamiento de los motores con este tipo de mezclas (Al-Hasan y Al-Momany, 2008; Karabektas y Hosoz, 2009; Rakopoulos y cols., 2010b; Zoldy y cols., 2010).

Efecto del butanol sobre las emisiones de materia particulada

Los estudios encontrados en la bibliografía demuestran que los motores diesel que operan con distintas mezclas diesel-butanol emiten cantidades menores de materia particulada y hollín, que aquellos que lo hacen con diesel. Esta disminución de la formación de hollín es mayor cuanto mayor es el porcentaje de alcohol en la mezcla combustible (Rakopoulos y cols., 2010a; 2010b; 2011; Yao y cols., 2010; Dogan, 2011). Esta disminución se relaciona con la presencia de oxígeno en el combustible, que tal y como se ha visto que ocurre cuando se utilizan alcoholes como parte del combustible, dificulta la formación de zonas de combustión reductoras en las que tiene

lugar la formación de hollín, además de favorecer la oxidación de partículas de hollín ya formadas.

Efecto del butanol sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados

Al igual que se observa con el resto de alcoholes, la adición de butanol sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados puede contribuir tanto al aumento como a la disminución de CO e hidrocarburos inquemados, dependiendo de las condiciones de operación:

- Disminución de las emisiones de CO y/o inquemados debido al mayor contenido en oxígeno en la mezcla combustible, lo que favorece la combustión completa (Karabektas y Hosoz, 2009; Rakopoulos y cols., 2010a; 2010b; Yao y cols., 2010; Dogan, 2011).
- Aumento de las emisiones de CO y/o inquemados debido a las menores temperaturas de combustión alcanzadas a causa del mayor calor de vaporización y el menor poder calorífico de las mezclas respecto al diesel (Mehta y cols., 2010).
- Aumento de las emisiones de CO y/o inquemados debido a una mezcla deficiente del combustible causada por el mayor calor de vaporización del butanol, que tarda más en evaporarse y quemarse que el diesel (Karabektas y Hosoz, 2009; Rakopoulos y cols., 2010a; 2010b; Dogan, 2011).

Efecto del butanol sobre las emisiones de NO_x

Tampoco se puede establecer una influencia clara del butanol sobre las emisiones de NO_x procedentes de motores diesel:

- Disminución de las emisiones de NO_x debido a la reducción de temperatura en el sistema de combustión gracias al menor poder calorífico y al mayor calor de vaporización de la mezcla (Karabektas y Hosoz, 2009; Rakopoulos y cols., 2010a; 2010b; 2011; Dogan, 2011)..
- Aumento de las emisiones de NO_x al aumentar la cantidad de oxígeno en la mezcla combustible debido a la adición de butanol (Mehta y cols., 2010).

De nuevo se hace evidente la necesidad de identificar y controlar las condiciones de trabajo que permitan minimizar las emisiones procedentes de los procesos de combustión de este tipo de mezclas. A continuación, se

describen los resultados y conclusiones obtenidos a partir de estudios fundamentales en condiciones bien controladas de laboratorio que sirven de ayuda para interpretar los procesos físicos y químicos que tienen lugar en la combustión del butanol y sus mezclas.

2.2.5.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del butanol y sus mezclas

Se han encontrado un buen número de estudios, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, que abordan el análisis fundamental de distintos aspectos de la combustión del butanol y sus isómeros en condiciones bien controladas de laboratorio. Por otro lado, son más escasos los estudios centrados en el análisis de la oxidación y pirólisis de mezclas de los isómeros de butanol con otros hidrocarburos.

En este apartado se presenta un resumen de los resultados y conclusiones obtenidos en los trabajos relativos a la combustión de los distintos isómeros del butanol y sus mezclas.

Butanol

Aunque el interés en la combustión del butanol es muy reciente, existen estudios que abordan el tema desde la década de los 50. Es el caso del estudio desarrollado por Barnard (1957), donde se analiza la pirólisis de n-butanol y se establece que ésta tiene lugar en fase homogénea produciendo de manera mayoritaria: monóxido de carbono, formaldehído, metano e hidrógeno. El autor postula que la descomposición térmica, en las condiciones estudiadas, se inicia por descomposición unimolecular y deshidrogenación.

Por otro lado, Smith y cols. (1957) también estudian la combustión del n-butanol e identifican la deshidrogenación del alcohol como la ruta mayoritaria de descomposición. Además, en este estudio se investiga la combustión del 2-butanol, isobutanol y ter-butanol, identificando la descomposición molecular como el camino preferente de reacción en las condiciones estudiadas.

Más adelante, en un estudio sobre la oxidación de ter-butanol entre 1020 y 1120 K (Norton y Dryer, 1991a) se deduce que la reacción transcurre fundamentalmente por deshidratación, debido a que los productos mayoritarios son alquenos, y de manera secundaria por deshidrogenación, dando lugar a pequeñas cantidades de acetona.

A partir de los estudios presentados hasta este punto, queda claro que es de gran importancia tener en cuenta la estructura molecular de cada isómero del butanol, ya que las rutas de descomposición, y por tanto los productos de reacción, pueden diferir de manera significativa dependiendo del isómero de partida. Así, Moss y cols. (2008) presentan un estudio comparativo sobre la oxidación de los cuatro isómeros del butanol entre 1200 y 1800 K en un reactor de onda de choque. Los autores desarrollan un modelo cinético-químico en el que se apoyan para estudiar la importancia de cada una de las rutas de reacción (descomposición unimolecular, deshidrogenación y deshidratación) para los distintos isómeros del butanol. Así, se establece que el n-butanol y el isobutanol reaccionan preferentemente a través de la deshidrogenación, mientras que el 2-butanol y el ter-butanol reaccionan mayoritariamente por deshidratación favoreciendo la formación de alquenos.

En un estudio similar (Van Geem y cols., 2010), se analiza comparativamente la combustión de n-butanol, 2-butanol y ter-butanol en reactores de onda de choque. En este estudio, de acuerdo con otros previos (Norton y Dryer, 1991a; Moss y cols., 2008), se identifica la deshidratación como la ruta principal de descomposición del ter-butanol, formando isobuteno, y la deshidrogenación como ruta minoritaria, dando lugar a acetona. Por otro lado, se establece que el 2-butanol reacciona mayoritariamente por abstracción de hidrógeno y la deshidratación es una vía de descomposición minoritaria, lo que está en contraposición con las conclusiones de Moss y cols. (2008). Finalmente, el n-butanol reacciona mayoritariamente por deshidrogenación. En este estudio, se observa además la formación de cantidades significativas de benceno y tolueno, especialmente a partir de ter-butanol y 2-butanol. Este hecho resulta especialmente interesante en el marco de esta tesis ya que indica que este alcohol presenta cierta tendencia a la formación de precursores de hollín.

Aunque no se describen detalladamente en esta tesis, otros autores también han incidido en la importancia de la estructura molecular de los distintos isómeros del butanol (Yang y cols., 2007; Gu y cols., 2010; Noorani y cols., 2010; Togbé y cols., 2010; Liu y cols., 2011b; Oßwald y cols., 2011; Veloo y Egolfopoulos, 2011b). Por otro lado, cabe destacar que todavía queda mucho trabajo por hacer en cuanto a la identificación de los procesos físico-químicos que tienen lugar en la combustión del butanol y por lo que son varios los grupos de investigación que trabajan sobre ello (Black y cols., 2010; Harper y cols., 2011).

El submecanismo de combustión que se utiliza en la parte de modelado de esta tesis para describir la combustión del n-butanol se toma del trabajo de Sarathy y cols. (2009), donde se presenta un estudio experimental y de modelado sobre la combustión de n-butanol en un reactor agitado y una llama. Los autores optimizan un mecanismo cinético-químico detallado que es capaz de reproducir de manera adecuada los datos experimentales y está basado en un mecanismo desarrollado anteriormente (Dagaut y cols., 2009). De esta manera, identifican la deshidrogenación como la ruta inicial más importante de descomposición del n-butanol en las condiciones y sistemas estudiados. La Figura 2.18 muestra el esquema de reacción propuesto por los autores para el reactor en condiciones reductoras.

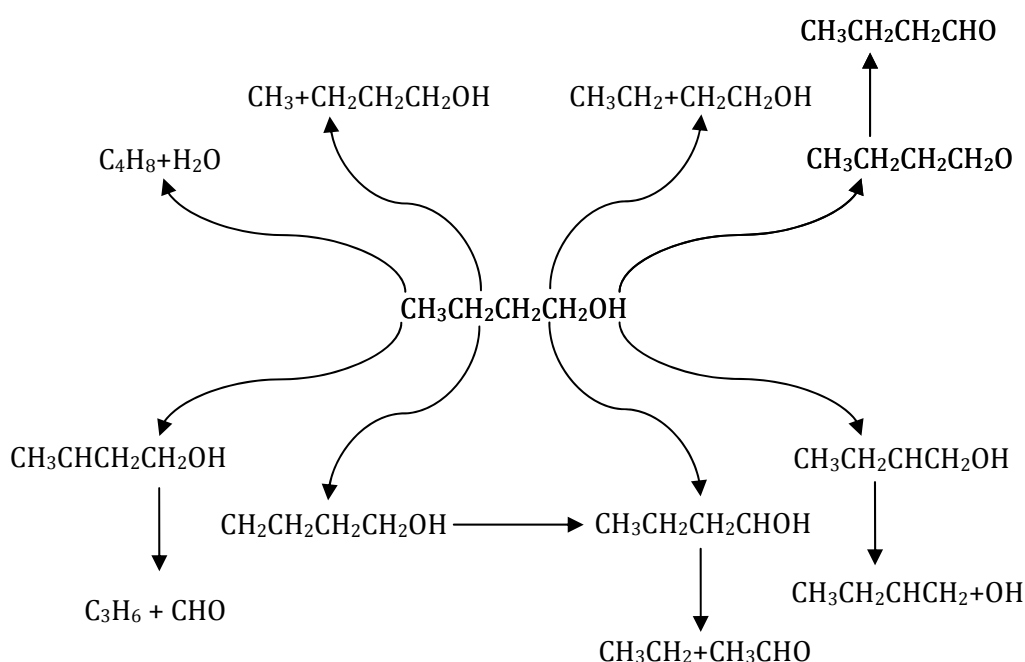


Figura 2.18. Rutas de reacción principales del n-butanol propuestas por Sarathy y cols. (2009).

De acuerdo a este esquema se observa que el n-butanol reacciona a través de las tres rutas fundamentales de descomposición de los alcoholes: descomposición unimolecular, deshidratación y deshidrogenación para dar los distintos isómeros del radical $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$.

Mezclas de hidrocarburos y butanol

El uso del butanol se está planteando sobre todo como sustituto o aditivo de los combustibles convencionales. Por ello, es fundamental estudiar la combustión de las mezclas de este alcohol con otros combustibles con el objetivo de analizar las variaciones que provoca, tanto en el proceso de

reacción como en la formación de productos. Sin embargo, debido a que el interés en la combinación de butanol con combustibles convencionales es bastante reciente, no se han publicado muchos trabajos que aborden este tipo de estudios.

Mc Enally y Pfefferle (2005) estudian el comportamiento de llamas de metano/aire dopadas con los cuatro isómeros del butanol, observando que la adición de todos ellos provoca un aumento de la formación de benceno. Es importante tener en cuenta a la hora de aplicar o extrapolar estos resultados, que el combustible de referencia es el metano, que muestra una muy baja tendencia a formar aromáticos u hollín. No obstante, estos resultados revelan la capacidad de los isómeros de butanol para formar pequeños hidrocarburos que contribuyen a la formación y crecimiento de aromáticos.

En trabajos posteriores se estudia la oxidación de mezclas de n-butanol y n-heptano en un reactor de mezcla perfecta en distintas condiciones de presión, con el objetivo de validar un mecanismo cinético-químico para la combustión conjunta de estos dos compuestos e identificar las principales rutas de reacción del n-heptano y el n-butanol (Dagaut y Togbé, 2009; Saisirirat y cols., 2011). De este modo, los autores concluyen que, independientemente del porcentaje del butanol en la mezcla, los caminos de reacción de las mezclas son similares.

Es necesario, vista la falta de consenso, ampliar la base de datos que cubre las distintas condiciones de trabajo y los sistemas de reacción, con el propósito de obtener un mejor conocimiento de los procesos de combustión del butanol. De esta manera, se contribuye al avance en el conocimiento y comprensión de los procesos de combustión de los alcoholes y se avanza hacia el desarrollo de modelos cinéticos que sean capaces de reproducir los procesos que tienen lugar en sistemas de combustión más complejos, como pueden ser los motores diesel.

2.2.6 Dimetiléter

2.2.6.1 Características del funcionamiento y emisiones de motores que operan con mezclas diesel-dimetiléter

Además de los alcoholes, los éteres, se consideran también atractivos como sustitutos o aditivos para combustibles convencionales. El más simple de los éteres es el dimetiléter (DME), que puede obtenerse a partir de gas natural, biomasa o carbón (Semelsberger y cols., 2006; Zhang y Huang, 2007;

Chang y cols., 2011). En el contexto de esta tesis, el estudio del DME como sustituto o aditivo para combustibles fósiles es especialmente interesante, dado que es un isómero del etanol y por tanto, permite estudiar la influencia de la estructura del oxigenado sobre el proceso de combustión. La mayoría de los autores defienden que la estructura molecular sí afecta al proceso (Curran y cols., 2001; Westbrook y cols., 2006); sin embargo, otros aseguran que la estructura del compuesto oxigenado no ejerce influencia sobre las emisiones y atribuyen la disminución de la emisión de materia particulada exclusivamente al contenido en oxígeno del aditivo (Miyamoto y cols., 2000).

Su elevado número de cetano y su tendencia a disminuir la emisión de contaminantes hacen del DME un compuesto muy apropiado como sustituto del combustible en motores diesel (Sorenson, 2001; Semelsberger y cols., 2006). No obstante, el DME presenta algunas características poco ventajosas, no sólo por su bajo poder calorífico, que disminuye el rendimiento del motor; sino por su baja viscosidad, lo que conlleva problemas de fugas y también podría provocar problemas de lubricidad. Por todo ello, el uso de mezclas de combustibles con un cierto contenido en DME implica realizar modificaciones en el sistema de combustión, lo que limita hasta cierto punto su aplicabilidad y su atractivo como combustible (Sorenson, 2001; Semelsberger y cols., 2006; Arcoumanis y cols., 2008).

Efecto del DME sobre las emisiones de materia particulada

En la mayoría de los estudios en los que se analizan las emisiones de un motor que opera con mezclas diesel-DME se observa una disminución de emisiones de materia particulada con respecto a las registradas para un motor que opera con diesel puro (Ying y cols., 2006; Ying y cols., 2008; Jie y cols., 2010; Kim y cols., 2011)

Como ocurre cuando los motores diesel operan con diesel y compuestos oxigenados, esta disminución se atribuye a la menor relación C/O en el combustible, que dificulta la aparición de zonas reductoras que desfavorecen la oxidación completa de la mezcla. Además, en el caso del DME, gracias a la ausencia de enlaces C-C en su estructura, que dificulta la formación de precursores del hollín, y a las bajas relaciones C/H y C/O, es capaz de reducir las emisiones de hollín e incluso eliminarlas por completo (Sorenson, 2001; Semelsberger y cols., 2006; Arcoumanis y cols., 2008; Kim y cols., 2011).

Efecto del DME sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados

Al igual que ocurre en los motores diesel que operan con mezclas diesel-alcohol, la adición del DME puede tener efectos contrapuestos sobre las emisiones de CO e inquemados y el resultado global dependerá de las condiciones determinadas de trabajo. La adición del DME puede causar:

- Disminución de la emisión de CO y/o inquemados debido al elevado número de cetano del DME que está asociado a una buena autoignición, lo que favorece la combustión completa de los reactantes (Arcoumanis y cols., 2008)
- Disminución de la emisión de CO y/o inquemados, ya que el DME presenta una buena miscibilidad combustible-comburente que evita la formación de zonas reductoras (Arcoumanis y cols., 2008; Jie y cols., 2010)
- Disminución de la formación de CO y/o inquemados, ya que la ausencia de enlaces C-C en la molécula de DME y el alto contenido en oxígeno del combustible da lugar a una combustión más rápida y efectiva de los compuestos intermedios (Arcoumanis y cols., 2008)
- Aumento de la emisión de CO y/o inquemados, debido al menor poder calorífico y el mayor calor de vaporización con respecto al diesel, lo que se traduce en menores temperaturas de combustión y por tanto, en una combustión más incompleta (Ying y cols., 2006; 2008)

Efecto del DME sobre las emisiones de NO

El DME también presenta efectos contrapuestos sobre la formación de óxidos de nitrógeno en función de las condiciones de operación del motor, así puede provocar:

- Disminución de las emisiones de NO debido a las buenas características de autoignición del DME que hacen que se libere una menor cantidad de calor y por tanto se alcanzan temperaturas más bajas, lo que evita la formación de NO térmico (Sorenson, 2001; Arcoumanis y cols., 2008).
- Aumento de las emisiones de NO, debido a que la presencia de DME en la mezcla combustible favorece la formación de zonas de combustión oxidantes (Cipolat, 2007).

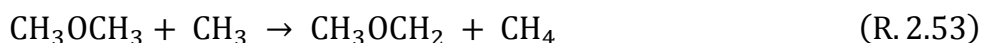
Cabe destacar, una vez más, la importancia de las condiciones de trabajo a la hora de conocer el efecto de la adición de un determinado compuesto, en este caso el DME, sobre la formación de distintos contaminantes. Vista la necesidad de estudiar la química de la combustión del dimetiléter, a continuación se presenta una recopilación de estudios que analizan la combustión del dimetiléter, tanto puro como en mezclas, en distintos sistemas a nivel de laboratorio desde el punto de vista experimental y de modelado.

2.2.6.2 Estudios fundamentales de laboratorio sobre la combustión del DME y sus mezclas

Con el fin de analizar y comprender los procesos físicos y químicos fundamentales involucrados en la combustión del dimetiléter puro y las mezclas del mismo con distintos hidrocarburos se han llevado a cabo diversos estudios experimentales y teóricos a nivel de laboratorio. Cabe destacar que se han encontrado trabajos en los que se compara el proceso de combustión de mezclas de distintos hidrocarburos con etanol y DME, con el fin de analizar las diferencias en el proceso e identificar las rutas de reacción dependiendo del oxígeno presente en la mezcla. Teniendo en cuenta los objetivos de esta tesis, dichos estudios resultan de especial interés.

Dimetiléter

Entre los primeros trabajos que abordan el análisis de la combustión del dimetiléter, destaca el realizado por Benson y Jain (1959), que estudian la pirólisis del DME en un reactor de cuarzo entre 750 y 820 K. En dicho trabajo se identifican como productos mayoritarios de la reacción: CO, CH₄, y H₂ y pequeñas cantidades de C₂H₆. A partir de dichos resultados, los autores establecen que la descomposición del DME se inicia mediante descomposición unimolecular en CH₃ y CH₃O, seguida por una deshidrogenación por reacción con el radical metilo, tal y como se indica en el siguiente esquema:



Posteriormente, McKenney y Laidler (1963) en un estudio similar confirman estos resultados, mientras que Anderson y Benson (1962) observan la formación del 1,2 dimetoximetano, que no está contemplada en el mecanismo propuesto. A la vista del desacuerdo existente, son varios los autores que deciden investigar las reacciones de iniciación y propagación de la descomposición del DME, obteniendo datos cinéticos más precisos que permiten mejorar los mecanismos existentes (Pacey, 1974; Held y cols., 1977).

En la primera publicación relativa a la oxidación del DME se estudia dicho proceso en un reactor de mezcla perfecta en un amplio intervalo de regímenes de oxidación ($\lambda = 0,05$ y 20), presión (1 a 10 atm) y temperatura (800 - 1300 K) (Dagaut y cols., 1996). Los resultados experimentales obtenidos permiten validar un mecanismo cinético-químico detallado que se desarrolla a partir de un mecanismo anterior diseñado para la oxidación de hidrocarburos de hasta tres carbonos, al cual se añaden reacciones para el DME, cuyos datos cinéticos proceden de la bibliografía o se estiman en su mayoría. De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, el DME se descompone mediante reacción con radicales OH, H y CH₃ fundamentalmente en CH₃OCH₂, que a su vez da lugar a formaldehído, CH₃ y OH. También puede descomponerse unimolecularmente dando lugar a la formación de CH₃O. En este estudio se demuestra la baja tendencia del dimetiléter para formar hidrocarburos pesados. Más adelante, Dagaut y cols. (1998) optimizan el mecanismo presentado anteriormente añadiendo un submecanismo de reacción a baja temperatura y algunas reacciones adicionales de conversión de DME, mejorando de este modo la capacidad del mecanismo para reproducir los datos experimentales.

Paralelamente, otros autores (Curran y cols., 1998) presentan un mecanismo cinético-químico capaz de reproducir de manera satisfactoria la oxidación de dimetiléter en un amplio rango de condiciones experimentales en un reactor de mezcla perfecta y un reactor de onda de choque. A partir de dicho mecanismo, los autores proponen el siguiente esquema global para la oxidación de DME (Figura 2.19):

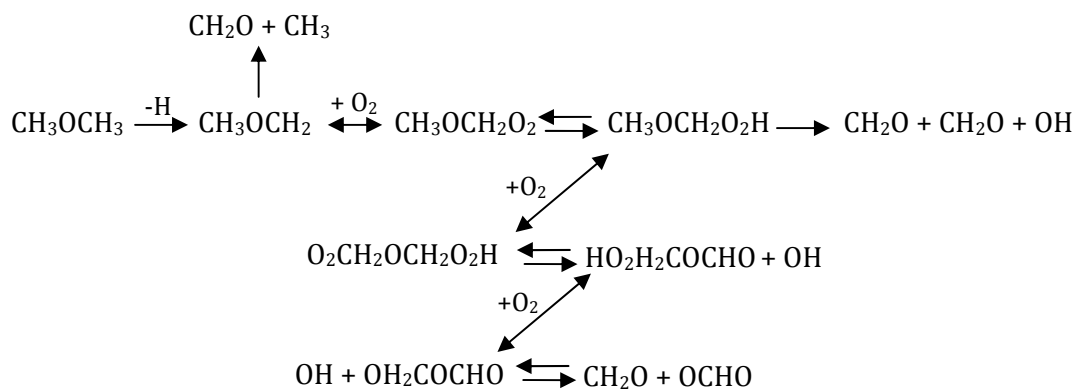


Figura 2.19. Esquema de la reacción global de oxidación de DME propuesto por Curran y cols. (1998).

Por otro lado, Alzueta y cols. (1999) estudian la oxidación de dimetiléter en un reactor de flujo a presión atmosférica entre 600 y 1500 K en distintos regímenes de oxidación, observando que la conversión completa del DME en estas condiciones se alcanza alrededor de los 1000 K. Los autores proponen un mecanismo cinético-químico detallado para describir la oxidación del DME. Dicho mecanismo está basado en un mecanismo anterior (Glarborg y cols., 1998), capaz de simular la oxidación de hidrocarburos de 1 y 2 carbonos, al que se añaden reacciones de oxidación para el DME procedentes en su mayoría del mecanismo de Curran y cols. (1998). El mecanismo propuesto es capaz de reproducir de manera satisfactoria los datos experimentales y sirve para identificar la ruta $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ como el principal camino de descomposición del dimetiléter. Se establece el siguiente diagrama para las rutas de reacción que tienen lugar en la oxidación del dimetiléter (Figura 2.20):

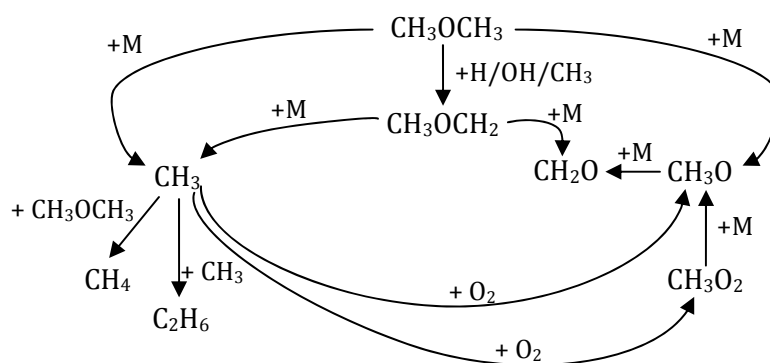


Figura 2.20. Rutas de reacción en la oxidación del DME propuestas por Alzueta y cols. (1999).

Las reacciones de oxidación del DME de este trabajo son las que se utilizan en el mecanismo desarrollado para esta tesis doctoral, ya que su aplicabilidad en reactores de flujo queda demostrada.

Kaiser y cols. (2000) utilizan el mecanismo de Curran y cols. (1998) optimizado para estudiar el comportamiento de una llama premezclada de aire-DME, obteniendo un buen ajuste entre los datos experimentales y de modelado, aunque indican que es necesario mejorar el modelo para condiciones reductoras. Además, los autores comparan esta llama con una llama similar de metano, observando que ambas producen la misma cantidad de hidrocarburos de dos carbonos y destacan la mayor cantidad de formaldehído encontrada en las llamas de dimetiléter. También se observa la formación de pequeñas cantidades de hollín en la llama de DME, que son inferiores a las registradas en una llama similar de etano, lo que los autores identifican como un indicativo de la baja tendencia del DME para formar hollín comparado con otros hidrocarburos.

En un estudio posterior se analiza la pirólisis de dimetiléter a entre 900 y 1900 K utilizando un mecanismo cinético-químico detallado y analizando la validez y aplicabilidad de los datos cinéticos disponibles en las condiciones del estudio realizado (Hidaka y cols., 2000). Los autores observan una menor propensión del DME a formar hidrocarburos pesados en condiciones pirolíticas que otros compuestos hidrogeno-carbonados.

Cabe destacar un reciente estudio en el que se analizan una llama de etanol y otra de dimetiléter con el fin de investigar el efecto de la estructura molecular sobre el comportamiento de estos dos isómeros (Wang y cols., 2011). Gracias a la interpretación de los resultados experimentales a través de dos mecanismos cinético-químicos, se identifican diferencias en el comportamiento cinético de ambos oxigenados. De este modo, los autores identifican la deshidrogenación por interacción con radicales H, OH y O como la ruta principal de descomposición en ambos casos. Sin embargo, en el caso del DME da lugar al radical CH_3OCH_2 , que se descompone en formaldehído y finalmente se oxida a CO y CO_2 . Mientras, en el caso del etanol da lugar a los tres isómeros del radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, que reaccionan de maneras diferentes. El radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ se descompone en etileno y radicales OH, el radical CH_3CHOH da lugar a acetaldehído y el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ se descompone en radicales metilo, acetaldehído y formaldehído. Finalmente, tanto el acetaldehído como el formaldehído se oxidan a CO y CO_2 .

Estas diferencias detectadas son importantes ya que se observa que prácticamente todo el DME da lugar a productos de oxidación, mientras que

el etanol se descompone también en etileno, que como se sabe, puede contribuir al crecimiento de los precursores de hollín.

Aparte de los estudios descritos, otros autores han desarrollado trabajos de investigación en torno a la combustión del dimetiléter en distintas condiciones y sistemas de experimentales, contribuyendo al avance del conocimiento de este proceso. Así, se han desarrollado estudios con el fin de determinar la velocidad de llama del DME (Daly y cols., 2001; Wang y cols., 2009b; De Vries y cols., 2011), la formación y/o destrucción de contaminantes como formatos o NO_x en llamas de dimetiléter (Liu y cols., 2001b; Hwang y cols., 2009), temperatura y retraso del tiempo de ignición (Zheng y cols., 2005; Chen y cols., 2007b; Cook y cols., 2009) o parámetros cinéticos relevantes en la descomposición del dimetiléter (Rosado-Reyes y cols., 2005; Zhao y cols., 2008; Fernandes y cols., 2009).

Mezclas de hidrocarburos y dimetiléter

Dado que el atractivo del DME radica en la posibilidad de ser utilizado como aditivo o sustituto en mezclas combustibles, son varios los trabajos de investigación que se han encontrado a nivel de laboratorio con distintas mezclas de hidrocarburos y dimetiléter. En general, los hidrocarburos utilizados son aquéllos que muestran cierta tendencia a la formación de hollín y sus precursores. Una gran parte de estos trabajos comparan el efecto del etanol y el DME, debido a su carácter isómero, sobre la formación del hollín y analizan las causas de las diferencias encontradas.

De este modo, Song y cols. (2003) y Park (2006) estudian los efectos que produce la adición de DME y de etanol sobre una llama de etano. En ambos trabajos se observa una disminución de la formación de compuestos aromáticos con la adición de ambos compuestos, si bien el dimetiléter presenta un efecto supresor mayor que el etanol, por lo que se deduce que la estructura molecular del oxigenado afecta al proceso de combustión de la mezcla. En el primero de los estudios (Song y cols., 2003), se realiza un análisis más exhaustivo de los datos obtenidos. De este modo, se concluye que ambos compuestos son capaces de disminuir la formación de aromáticos debido a que presentan un enlace C-O en su estructura, que favorece la formación de CO en lugar de la de precursores de aromáticos. La mayor capacidad del DME para reducir la formación de aromáticos se atribuye a su menor propensión, por la ausencia de enlaces C-C en su estructura, a formar especies de dos carbonos que contribuyan a la formación de dichos aromáticos. Estas observaciones y conclusiones quedan corroboradas por los

misimos autores en un estudio posterior en el que analizan el efecto de la adición de etanol y dimetiléter sobre llamas de etileno (Wu y cols., 2006).

Posteriormente, se estudia la influencia del carácter isómero del etanol y el dimetiléter sobre los productos de reacción procedentes de llamas DME/propeno y etanol/propeno (Wang y cols., 2008). Ambos compuestos disminuyen la formación de benceno respecto a la que se produce en llama de propeno puro, alcanzando niveles de reducción muy similares. No obstante, se observan diferencias en la descomposición de ambos oxigenados. Así, el DME contribuye al aumento de radicales metilo, mientras que desfavorece en gran medida la formación de hidrocarburos con 2 y 4 carbonos. En el caso del etanol, la formación de radicales metilo es menor y la de especies C_2 es mayor debido a que se descompone directamente en etileno. Los dos compuestos contribuyen a la menor formación de hidrocarburos de tres carbonos por lo que la disminución de la formación de benceno se asocia fundamentalmente a este factor. Los autores observan las mayores diferencias en el proceso debido a la estructura de ambos oxigenados en la formación de contaminantes oxigenados. Mientras el DME tiende a formar mayores cantidades de formaldehído debido a la descomposición unimolecular del radical CH_3OCH_2 , el etanol forma mayores cantidades de acetaldehído a partir de la deshidrogenación del radical CH_3CHOH . Estos resultados son corroborados más adelante por Frassoldati y cols. (2011)

El efecto reductor del DME sobre la formación de hollín también se observa en reactores de onda de choque en mezclas con n-heptano (Hong y cols., 2009).

Sin embargo, no en todos los estudios encontrados se registra una disminución de la formación de hollín y sus precursores gracias a la adición de DME. En el estudio realizado por McEnally y Pfefferle (2007), se observa que la adición tanto de etanol, como se ha mencionado anteriormente, como de dimetiléter provocan un aumento de la formación de hollín en llamas de etileno. De hecho, las llamas etileno/DME producen una mayor cantidad de hollín que las llamas etileno/etanol. Según los autores, esto se debe a que los oxigenados tienden a descomponerse en radicales metilo, que participan en reacciones con hidrocarburos de dos carbonos dando lugar al propargilo, que como se sabe se recombina para producir benceno. La explicación más razonable, según los autores, para la mayor formación de hollín observada en las llamas etileno/DME, es que este oxigenado presenta una mayor tendencia que el etanol a formar radicales metilo y por tanto su presencia favorecería la formación de los precursores del benceno.

En otros trabajos de investigación en los que también se analizan llamas etileno/DME se observa el aumento de la formación de hollín y PAH debido a la adición del dimetiléter. Todos los autores justifican la mayor cantidad de hollín y PAH formados por la descomposición de DME en radicales metilo, que por reacción con etileno y otras especies con dos carbonos, que fomentan la formación de aromáticos (Yoon y cols., 2008; Bennett y cols., 2009; Liu y cols., 2011a). El denominador común de todos estos estudios es el etileno, el hidrocarburo al cual se adiciona el dimetiléter. Esto conduce a pensar que la adición de DME puede llegar a promover la formación de hollín y sus precursores cuando se adiciona sobre hidrocarburos de dos carbonos favoreciendo la formación de radicales propargilo.

De nuevo, existen discrepancias sobre el efecto promotor o supresor que tiene, en este caso, el dimetiléter, sobre la formación de hollín y sus precursores; por lo que hay todavía desconocimiento, y esta línea de investigación sigue abierta.

2.3 Contextualización de la presente investigación

La revisión bibliográfica que se acaba de presentar permite establecer un marco en el cual se justifica la necesidad y el valor del desarrollo de esta tesis doctoral.

La legislación vigente obliga a disminuir las emisiones de hollín procedentes de los vehículos con motores diesel, lo que se puede conseguir a través de la modificación del sistema de combustión, las condiciones de trabajo o la reformulación de los combustibles. Esta tesis se enfoca desde el punto de vista de la reformulación de combustibles, teniendo en cuenta la experiencia del Grupo de Procesos Termoquímicos y la aplicabilidad más inmediata que puede tener esta tecnología.

Gracias a los estudios realizados previamente en torno a los procesos de formación de hollín, se sabe que la composición elemental del combustible, así como su estructura molecular, determinan la capacidad de un combustible para dar lugar a la formación de hollín y sus precursores. Así, los compuestos que presentan menores relaciones C/H y C/O en su composición presentan una menor tendencia a la formación de hollín y aromáticos. Es por esto que los alcoholes y los éteres se consideran unos candidatos idóneos, como aditivos o sustitutos del combustible principal, en la reformulación de combustibles.

Sin embargo, tal y como se ha visto en el análisis del funcionamiento y emisiones de motores diesel, el efecto de dichos oxigenados sobre las emisiones depende en gran medida de las condiciones de operación de cada estudio. Este hecho ha llevado a un buen número de investigadores a interesarse en la combustión de estos compuestos oxigenados y sus mezclas con otros hidrocarburos en condiciones bien controladas a nivel de laboratorio. Dichos estudios son la herramienta necesaria que permite dilucidar los mecanismos a través de los cuales reaccionan los distintos combustibles y se forman los productos de reacción.

No obstante, siguen existiendo discrepancias en cuanto a las rutas de descomposición de compuestos oxigenados que pueden dar lugar a la formación de productos de oxidación, en lugar de precursores del hollín, pero también forman radicales e hidrocarburos de pequeño tamaño que pueden contribuir a la formación y crecimiento de aromáticos. Es por esto, que en muchos de los estudios se sigue destacando la necesidad de seguir realizando este tipo de estudios en diferentes sistemas y condiciones de combustión, de forma que se disponga de una mayor cantidad de datos experimentales que ayuden a definir los procesos de manera completa.

Debido a la experiencia del GPT en el estudio de este tipo de procesos, se considera oportuno realizar un estudio en un reactor ideal de flujo, de modo que los efectos turbulentos puedan considerarse despreciables y el estudio pueda centrarse en la influencia de la cinética química sobre la descomposición de reactantes y formación de productos. Como combustible de referencia se escoge el acetileno, ya que es uno de los precursores fundamentales del hollín. Este estudio se centra en varios oxigenados, pero la investigación más exhaustiva es la relativa al etanol ya que se considera más ventajoso que el resto de oxigenados analizados. La fundamental ventaja del etanol sobre el metanol es que presenta mejores propiedades como combustible, como un mayor poder calorífico y es más seguro a la hora de manipularlo. Aunque el propanol y el butanol tienen un mayor poder calorífico y mejores condiciones como combustibles que el etanol, el proceso de producción a partir de recursos biomásicos de estos dos alcoholes, todavía no está totalmente desarrollado y es menos factible económicamente que el del etanol. El uso del DME como combustible presenta como principal desventaja, frente al etanol, su baja viscosidad y lubricidad que podrían causar problemas de funcionamiento en el motor, lo que exige ciertas modificaciones en los sistemas actuales de combustión.

A continuación, se presenta una descripción detallada de todos los experimentos realizados y las instalaciones utilizadas.

Capítulo 3. Metodología experimental y Modelado computacional

3.1 Instalaciones experimentales

3.2 Técnicas de caracterización de hollín

3.3 Procedimiento experimental

3.4 Modelado computacional

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y MODELADO COMPUTACIONAL

En este capítulo se describe la metodología seguida y las tres instalaciones experimentales utilizadas en esta tesis para estudiar la formación de hollín y contaminantes gaseosos procedentes de la interacción de mezclas de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados como dimetiléter (DME), metanol, isopropanol y butanol. Todos los experimentos que se incluyen en la tesis han sido realizados en las instalaciones del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

La primera de las instalaciones se ha utilizado en el estudio de las reacciones en fase gas de oxidación de las distintas mezclas combustibles; en la segunda se ha llevado a cabo el estudio de la pirólisis de las distintas mezclas en condiciones de formación de hollín y la tercera instalación es utilizada para el estudio de la interacción de los hollines obtenidos con O_2 y NO . Además, se incluye una descripción de las distintas técnicas empleadas para la caracterización del hollín.

3.1 Instalaciones experimentales

Las tres instalaciones experimentales son plantas de concepción modular que constan básicamente de tres sistemas:

- Sistema de alimentación de gases.
- Sistema de reacción.
- Sistema de detección y análisis de gases.

3.1.1 Sistema de alimentación de gases, conducciones y conexiones

En todas las instalaciones experimentales utilizadas durante el desarrollo del trabajo experimental de esta tesis, se usa el mismo tipo de sistema de alimentación, conducciones de gases y conexiones. Estos componentes comunes se explican a continuación, mientras que los sistemas de reacción y análisis de gases se explican detalladamente para cada una de las instalaciones.

3.1.1.1 Sistema de alimentación de gases

El sistema de alimentación de gases está diseñado de tal manera que permite alimentar los distintos reactantes en las condiciones de caudal y concentración deseadas. Este sistema consta de: gases reactantes, medidores y controladores de flujo másico, sistema de alimentación de líquidos reactivos por borboteo, un sistema independiente de inyección de agua por borboteo y conducciones.

Gases reactantes

Los gases reactantes se encuentran almacenados en botellas a presión, que están dotadas de manorreductores y permiten alimentar los gases a la entrada de los medidores de caudal a la presión adecuada (4 bar). Las concentraciones en las botellas de los gases mencionados, a partir de los que se preparan las mezclas reactantes, se muestran en la Tabla 3.1. Todos los gases se encuentran diluidos en nitrógeno.

Tabla 3.1. Concentraciones nominales de los gases comerciales en las botellas a presión.

Gas	Concentración (ppm)
N ₂	Puro
O ₂	4500/18000
Aire sintético	21% O ₂ + 79% N ₂
NO	5200
C ₂ H ₂	4300/130000
C ₂ H ₅ OH	350
DME	2500/100000

Dependiendo de la concentración deseada y del alcohol en concreto, puede ocurrir que sea posible obtenerlo a través de casas comerciales, debido a sus características. En dicho caso, los alcoholes correspondientes, se alimentan al reactor mediante borboteo como se explica más adelante.

Todos los experimentos se realizan a presión atmosférica para un caudal total que se fija en 1000 mLN/min y la dilución se realiza con nitrógeno como gas inerte. El caudal a introducir de cada uno de los gases se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$Q_i = \frac{C_g \cdot Q_t}{C_0} \quad (Ec. 3.1)$$

donde,

Q_i: Caudal del gas reactante i (mLN/min).

C_g : Concentración inicial del gas reactante en cada experimento (ppm).

Q_t : Caudal total de gases introducido al reactor (mLN/min).

C_0 : Concentración del gas reactante en la botella a presión (ppm.)

El caudal de nitrógeno en todos los experimentos se calcula como diferencia entre el caudal total de trabajo (fijado en 1000 mLN/min) y la suma de los caudales obtenidos para los gases reactantes.

Medidores y controladores de flujo másico

Los gases se alimentan al reactor mediante medidores de flujo másico de alta precisión suministrados por la casa comercial Fisher-Rosemund (modelo 5850TRP). Los medidores se encuentran conectados a una unidad de control que permite mantener el caudal de gas constante mediante la utilización de una unidad CPU y un software desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Los medidores de flujo másico están calibrados con nitrógeno y en condiciones normales de presión y temperatura. Al no trabajar en dichas condiciones, se utiliza un flujómetro para medir el caudal real.

Conducciones

Las conducciones de la planta consisten en tubos de poliuretano y acero inoxidable de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno. Las uniones se realizan con racores de acero inoxidable lineales y de tipo T y con conexiones rápidas.

Todas las uniones de entrada y salida de gases a los sistemas de reacción con sus respectivas conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo. De esta forma se evita la rotura por tensión debida a la dilatación y las posibles fugas por unión entre los elementos.

Sistema de alimentación de líquidos por borboteo

Las características de los distintos alcoholes utilizados en este estudio (metanol, etanol, isopropanol y butanol) impiden que dichos compuestos sean almacenados en botellas a presión con la concentración deseada en el presente trabajo y no son suministrados por casas comerciales. Por ello, para poder alimentar los alcoholes en forma gaseosa al reactor, se hace circular una corriente de nitrógeno a través de alcohol líquido puro contenido en un borboteador, de forma que la corriente de nitrógeno queda saturada en alcohol.

La cantidad de vapor arrastrada por la corriente de N_2 se calcula aplicando el modelo de Amagat, que supone la saturación de corriente de N_2 , y se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$Q_{alcohol} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{(1 - y_v)}{y_v} - 1} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_v} - 1} \quad (Ec. 3.2)$$

donde,

$Q_{alcohol}$: Caudal de alcohol que se desea introducir al reactor (mLN/min).

Q_{N_2} : Caudal de N_2 que entra al borboteador (mLN/min).

y_v : Fracción molar de vapor de etanol.

P_{sr} : Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor (mbar).

P_v : Presión de vapor de etanol a la temperatura del borboteador (mbar).

La presión de vapor del alcohol se calcula mediante la ecuación de Antoine:

$$Q_{alcohol} = \exp\left(A - \frac{B}{T_{borboteador}(K) + C}\right) \quad (Ec. 3.3)$$

donde,

A, B y C: Constantes de Antoine (ver Tabla 3.2).

$T_{borboteador}$: Temperatura del borboteador (temperatura del laboratorio, en K)

Tabla 3.2. Constantes de Antoine para los alcoholes estudiados (Perry y cols., 2001)

Alcohol	A	B	C
Metanol	8,08097	1582,27	226,280
Etanol	8,11220	1592,864	226,184
Isopropanol	8,87829	2010,320	252,636
Butanol	7,36366	1305,198	173,427

Sistema de inyección de agua

El sistema de inyección de agua se utiliza en la instalación para el estudio de las interacciones en fase gas. Para evitar el efecto *quenching* (o congelamiento de la reacción) sobre las paredes del reactor en los experimentos, se genera una reserva de radicales a elevada temperatura introduciendo una determinada cantidad de vapor de agua en todos los experimentos (aproximadamente 7000 ppm).

El sistema de inyección de agua consiste en un borboteador metálico de 20 litros de capacidad (20 cm × 20 cm × 50 cm). Este equipo incluye una resistencia sumergible ADFO con termostato que permite mantener el agua a la temperatura deseada. Así mismo, este dispositivo permite acoplar un termopar de tipo K para comprobar que la temperatura del líquido es la indicada por el termostato.

La cantidad de vapor de agua arrastrada por el caudal de nitrógeno (200 mL/min) introducido al borboteador puede calcularse de manera análoga a la explicada anteriormente para los alcoholes. Las constantes de Antoine para el agua se recogen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Constantes de Antoine para el agua (Perry y cols., 2001)

	A	B	C
Agua	8,07131	1730,630	233,426

3.1.2 Instalación para el estudio de la oxidación de mezclas combustibles en fase homogénea

El estudio en fase gas de la interacción de acetileno con los distintos alcoholes objeto de estudio, en diferentes condiciones de oxidación, se ha llevado a cabo a partir de los experimentos realizados en la instalación que se muestra en la Figura 3.1.

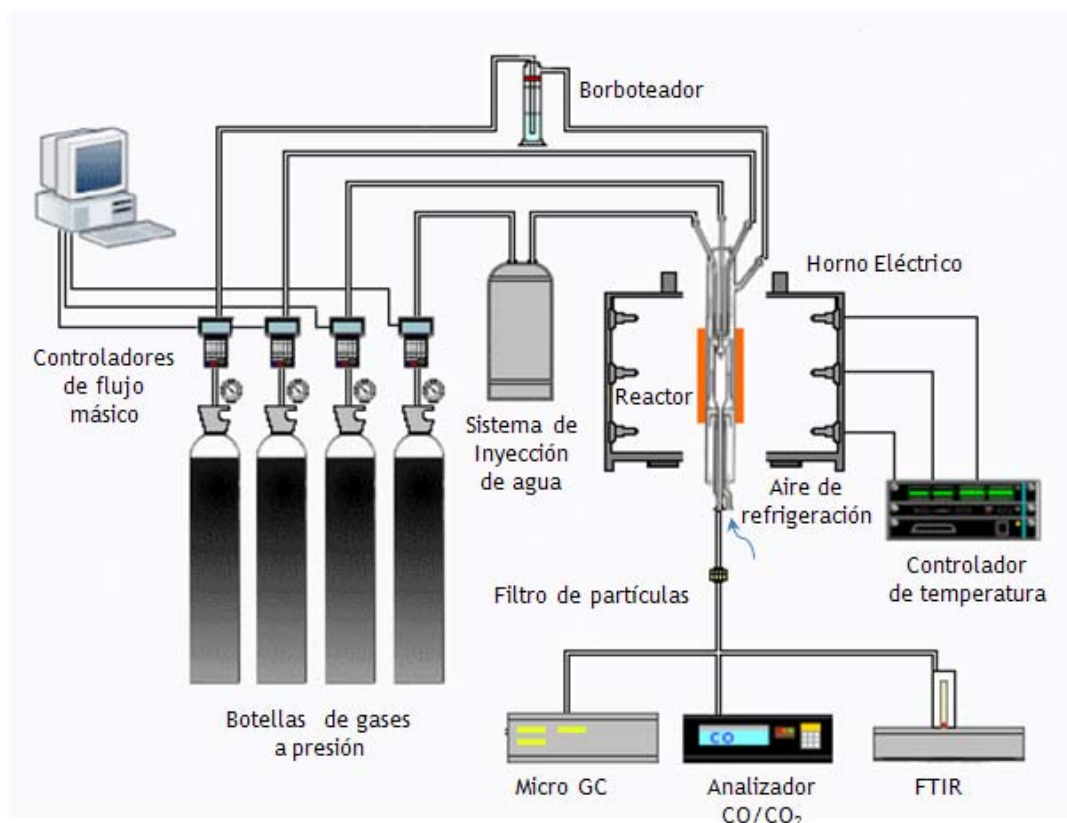


Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental utilizada para el estudio de la oxidación de mezclas combustibles en fase homogénea.

Los distintos módulos y componentes de esta instalación, se detallan a continuación, exceptuando el sistema de alimentación de reactantes que ya ha sido detallado en la Sección 3.1.1.

3.1.2.1 Sistema de reacción

La instalación consta de un sistema de reacción compuesto por un reactor de cuarzo, un horno eléctrico y su correspondiente controlador de temperatura, tal y como se detalla seguidamente.

Reactor

Para el estudio de la oxidación de las distintas mezclas combustibles en fase gas se emplea un reactor tubular de cuarzo. Se eligió este tipo de material dado que es inerte respecto a las reacciones que tienen lugar en el interior del reactor, de esta forma se minimizan las reacciones catalíticas promovidas por las superficies sólidas del mismo.

El diseño del reactor es análogo al propuesto por (Kristensen y cols., 1996) con el objetivo de evitar en lo posible la dispersión axial de gas y operar así en régimen de flujo pistón.

En la Figura 3.2. se puede observar un esquema del reactor.

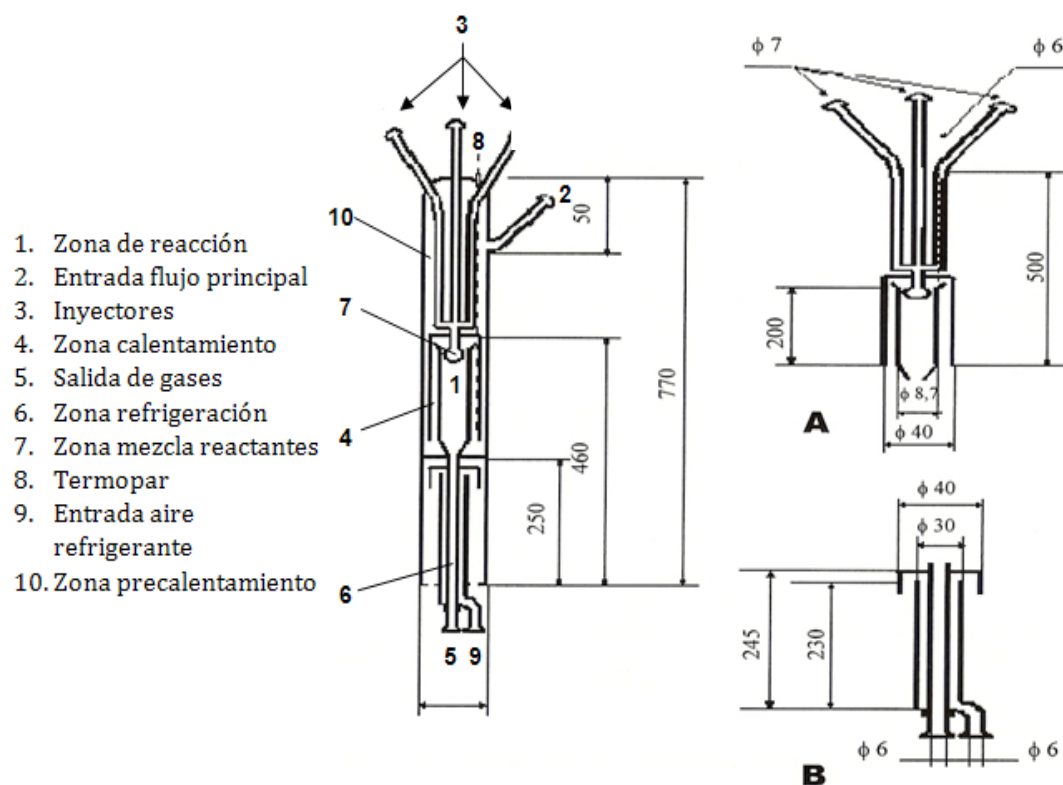


Figura 3.2. Esquema del reactor de cuarzo de flujo pistón.

El reactor dispone de cuatro entradas independientes: tres inyectores y la entrada de flujo principal. Es importante destacar que la corriente de oxígeno debe introducirse por la entrada principal (2). De otra forma, los resultados obtenidos no serían válidos, ya que podría producirse la reacción antes de la mezcla total de los gases de los inyectores con el flujo principal (7). Antes de alcanzar la zona de mezcla de reactantes (7), el flujo principal circula por las zonas de precalentamiento (4 y 10). El resto de gases se introduce por los inyectores (3) y se precalientan en la zona (10). Estos gases se mezclan rápidamente en la zona de mezcla (7). La reacción tiene lugar en la zona de reacción (1) que tiene 8,7 mm de diámetro interno y 200 mm de longitud. El tiempo de residencia en el reactor viene dado por la siguiente expresión (Ec.3.4):

donde,

t_r : Tiempo de residencia (s).

P_{sr} : Presión del sistema de reacción (mbar).

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

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

Posteriormente, los productos de reacción atraviesan la zona de refrigeración (6) donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire (9) que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases. El termopar de tipo K (8) mide en todo momento la temperatura de la zona de reacción.

Las uniones de las entradas del reactor y salida con sus respectivas conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo que evitan las roturas por tensión debidas a la dilatación. A la salida del reactor se coloca un filtro de partículas que evita, dado el caso de su formación, que las partículas alcancen los analizadores afectando a su buen funcionamiento.

Horno

El reactor se ubica en un horno eléctrico de tubo vertical abierto de 20 kW de potencia, con tres zonas calefactoras independientes que proporcionan la temperatura adecuada para cada experimento mediante una unidad de control que regula la potencia de trabajo. La temperatura máxima que permite alcanzar este equipo es 1500 K.

Con el fin de evitar pérdidas de calor, el interior del horno está reforzado con un aislante de baja densidad que recubre la parte interior del horno, mientras que la holgura existente entre el reactor y el horno a la entrada y salida del mismo, queda recubierta por lana de cuarzo.

Perfiles de temperatura

Aunque el sistema de reacción presenta una zona isoterma, ha de determinarse el perfil de temperaturas en el interior del reactor. Para ello, se mide la temperatura a lo largo del perfil longitudinal del reactor cada 2 cm utilizando un termopar tipo S de platino con vaina cerámica de 5 mm de diámetro y longitud de 110 cm. Se toman las temperaturas en la zona de debido a que es lo que permite el diseño del reactor. En la Figura 3.3. se muestran los perfiles de temperatura obtenidos experimentalmente para

975, 1075, 1175, 1275 y 1375 K. La desviación que se obtiene en la medida de las temperaturas es de ± 10 K.

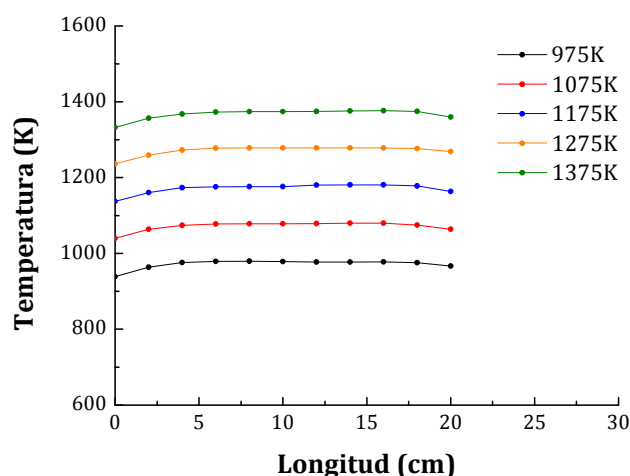


Figura 3.3. Perfiles de temperatura del sistema de reacción de la instalación para el estudio de la interacción de gases.

3.1.2.2 Sistemas de detección y análisis de gases

Los gases de salida procedentes del reactor son dirigidos hacia distintos analizadores con el propósito de detectar los compuestos presentes en la corriente de salida y cuantificar sus concentraciones. Los equipos que integran el sistema de detección y análisis de gases, y que se describen en detalle a continuación, son un analizador infrarrojo (IR) de CO/CO₂, un microcromatógrafo de gases y un espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*).

Analizador IR 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. Este equipo permite determinar cuantitativamente y en continuo la concentración de CO y CO₂ presentes en la corriente de salida del reactor.

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. La Tabla 3.4 muestra las principales características del analizador IR de CO/CO₂.

Tabla 3.4. Principales características del analizador IR de CO/CO₂.

Analizador IR de CO/CO₂	
Intervalo de medida	0-2000 ppm
2 rangos disponibles	0-20000 ppm
Tiempo de respuesta	2,5
t _r (s)	
Modo de alimentación del gas	Sí
Bomba	
Gas de entrada	20-100
Caudal (L/h)	
Estabilidad	≤ 0,5% calibrado
Límite de detección	

Microcromatógrafo de gases

Para este estudio se ha utilizado un microcromatógrafo de gases marca Agilent, modelo 3000, que se utiliza para identificar y cuantificar en línea distintas especies gaseosas presentes en la corriente de salida.

Este equipo consta de 3 módulos independientes con un inyector común. La Tabla 3.5 muestra la configuración de cada uno de los módulos, incluyendo los gases detectados en cada una de las columnas y las condiciones del método cromatográfico desarrollado.

Tabla 3.5. Configuración de los módulos del microcromatógrafo y características del método cromatográfico

	Módulo A	Módulo B	Módulo C
Columna	OV1	PPU	MS5A
Gases detectados	Compuestos pesados y oxigenados	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ y H ₂ O	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO
Gas portador	Helio	Helio	Argón
Temperatura de columna (°C)	80	120	100
Tiempo de retorno (s)	-	10	10
Presión (psi)	25	25	40
Tiempo de análisis (s)	100	100	100

El inyector dispone de un filtro Genie G2817A que impide el paso de sustancias como aerosoles, vapores condensables, líquidos y partículas sólidas, que podrían dañar el equipo.

Cada módulo está conformado por una columna de separación, un micro-detector de conductividad térmica, un equipo de control electrónico de

presión (EPC), detectores de flujo de gas y una tarjeta de control. Además, los módulos pueden estar dotados de una precolumna situada antes de la columna de análisis. Esta columna separa previamente los compuestos a analizar de aquéllos que se considera que no deben entrar en la columna de análisis, que suelen ser compuestos pesados que quedarían retenidos en la columna. Una vez separados los compuestos a analizar, la precolumna gira de modo que envía a la salida del equipo los compuestos indeseados. Esta técnica, denominada *backflush* o retorno, suele implementarse en los módulos destinados a la detección de gases permanentes y ligeros, como se ha hecho en este caso.

Una vez inyectada la muestra gaseosa en el equipo, los distintos compuestos presentes en la corriente de salida se separan en las columnas de análisis. Dichos compuestos pasan entonces a través del micro-detector de conductividad térmica, que permite detectar y cuantificar las concentraciones de los distintos compuestos presentes en la muestra gaseosa introducida.

Espectrómetro FTIR

El espectrómetro FTIR se utiliza en este estudio como un equipo auxiliar, ya que se emplea exclusivamente para identificar la posible presencia de compuestos adicionales a los cuantificados con los equipos anteriormente mencionados en la corriente gaseosa de salida. Este equipo ha sido utilizado de esta forma debido a la existencia de amplias bases de datos, como por ejemplo la web de National Institute of Standards and Technology (NIST, 2011), que contiene información respecto a una gran variedad de compuestos que pueden detectarse mediante el uso de espectrometría FTIR. De esta manera, se descartó la presencia en la corriente de salida de gases de sustancias tales como el formaldehído o el fenol.

En este estudio, se emplea un espectrómetro FTIR perteneciente a la casa comercial Ati Mattson modelo GENESIS II, compuesto por un láser de He-Ne, un divisor de haz de ZnSe, un detector de IR medio 4000-400 cm^{-1} y una celda de análisis, que trabaja a temperatura ambiente, de 2 L de capacidad y 10 m de recorrido óptico del láser.

3.1.3 Instalación para el estudio de la formación de hollín en la pirólisis de mezclas combustibles

Los experimentos de formación de hollín a partir de la pirólisis de las distintas mezclas de acetileno con etanol y el resto de compuestos

oxigenados estudiados (DME, metanol, isopropanol y butanol) se llevaron a cabo en la instalación experimental mostrada en la Figura 3.4.

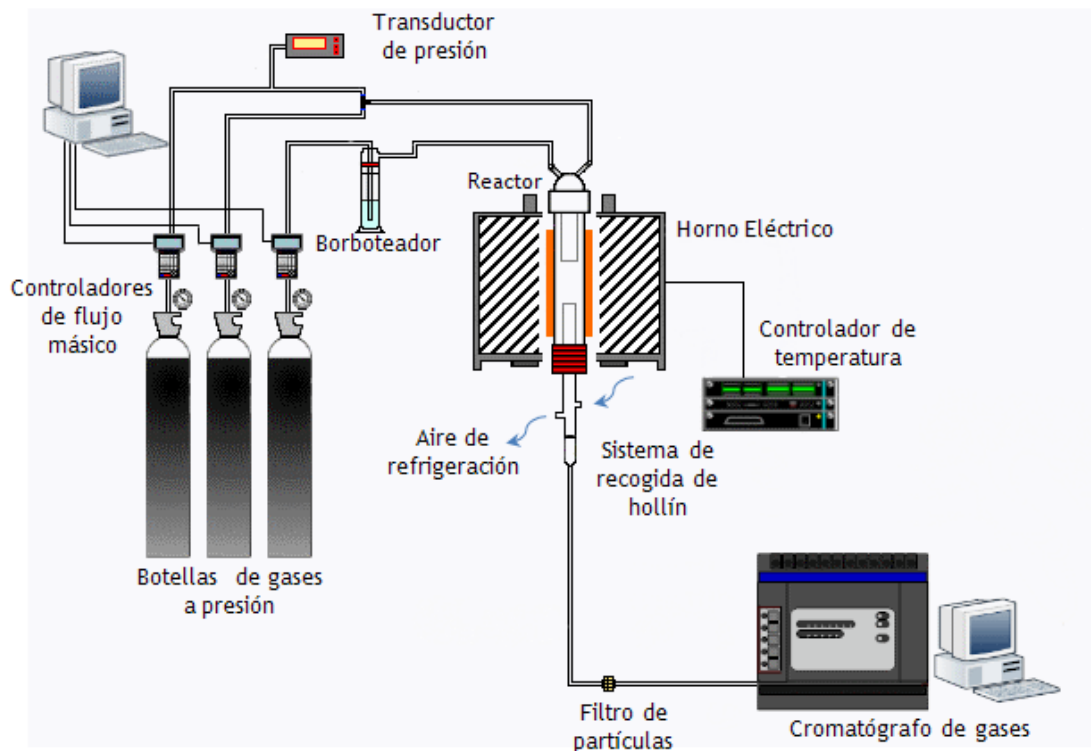


Figura 3.4. Esquema de la instalación experimental para el estudio de pirólisis de mezclas combustibles.

A continuación se describen detalladamente los distintos módulos que componen la instalación experimental, a excepción del sistema de alimentación de gases que ya ha sido descrito en la Sección 3.1.1.

3.1.3.1 Sistema de reacción y de recogida de hollín

El sistema de reacción está compuesto por un reactor tubular de cuarzo y un horno eléctrico y su correspondiente sistema de control de temperatura, que se describen a continuación.

Reactor

El reactor que se utiliza para el estudio de la formación de hollín a partir de mezclas de acetileno y los distintos compuestos oxigenados, es un reactor tubular fabricado en cuarzo, material inerte a las reacciones que tienen lugar en el interior del reactor.

El reactor consta de tres partes diferenciadas: cabeza, cuerpo y sonda móvil, tal y como se observa en la fotografía mostrada en la Figura 3.5. Así

mismo, se muestra un esquema detallado de las distintas partes del reactor en la Figura 3.6.

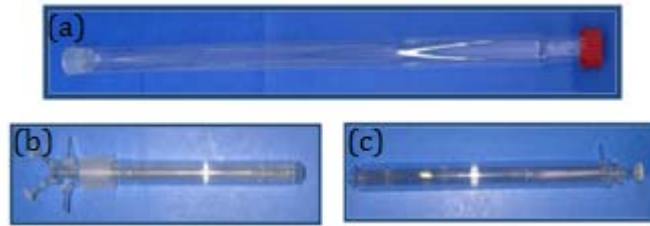


Figura 3.5. Fotografía de las distintas partes del reactor de cuarzo, a) cabeza, b) cuerpo y c) sonda móvil de salida, utilizado en los experimentos de pirólisis de mezclas combustibles.

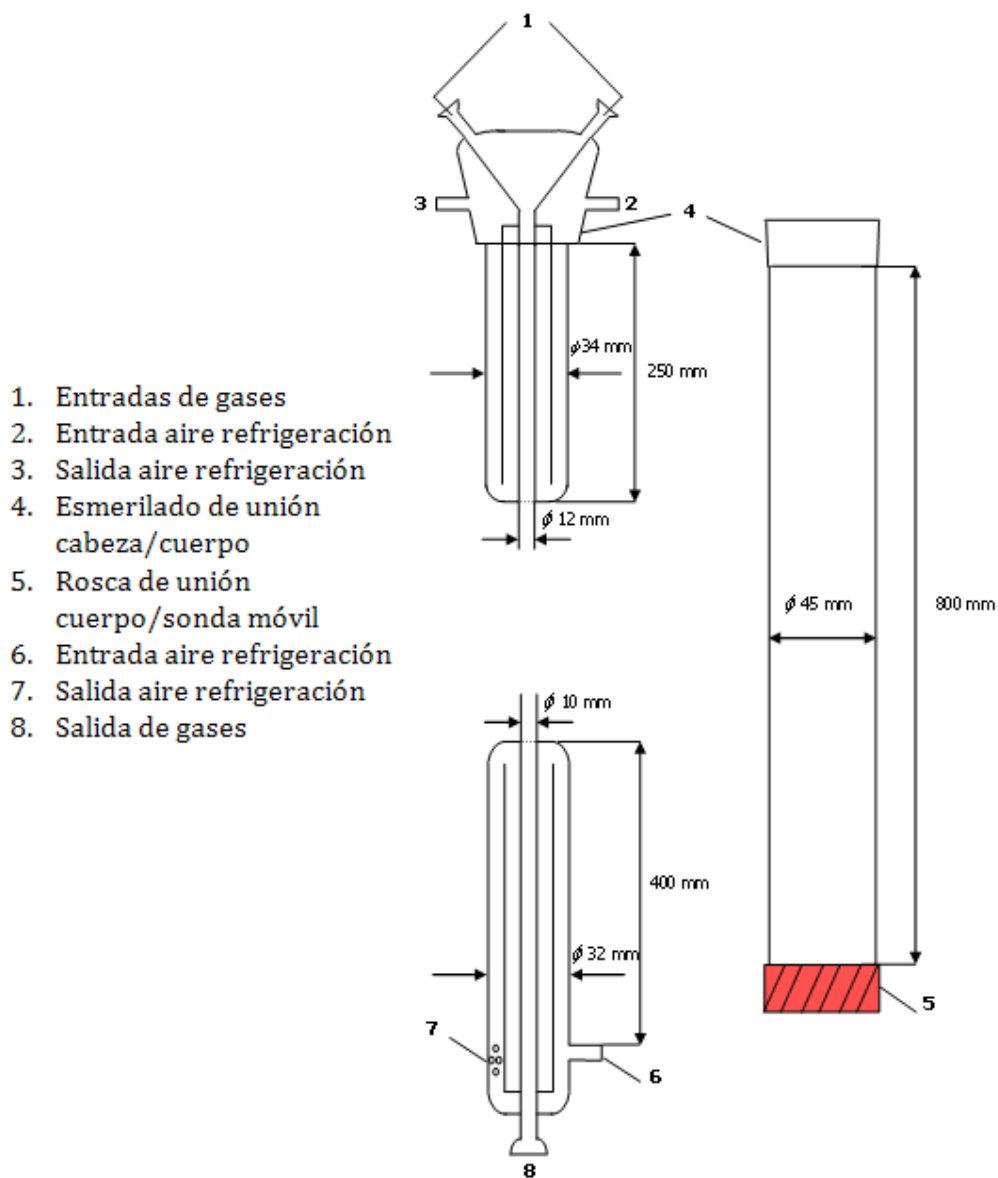


Figura 3.6. Esquema y dimensiones del reactor utilizado en los experimentos de formación de hollín en la pirólisis de mezclas combustibles.

El diseño del reactor está basado en el reactor de flujo laminar utilizado por Liesa (2004) con modificaciones realizadas en estudios posteriores (Ruiz y cols., 2007a; Ruiz y cols., 2007c; Ruiz, 2008). Las características de diseño y el caudal de trabajo seleccionado, garantizan flujo pistón a lo largo del reactor.

La cabeza del reactor consta de un tubo de 250 mm de longitud y 35 mm de diámetro con doble encamisado de refrigeración, que permite el control del perfil de temperaturas en el interior del reactor. Los gases reactantes se introducen al reactor por dos entradas independientes (1), permitiendo la mezcla perfecta de reactantes.

El cuerpo del reactor y la cabeza se unen mediante un esmerilado (4). Dicho cuerpo, donde se alcanza la temperatura de trabajo y reaccionan los gases, consiste en un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro interno. A la salida del cuerpo del reactor se encuentra una rosca de poliamida con una junta tórica (5) que permite fijar la sonda móvil a la salida del reactor. Para el estudio llevado a cabo en esta tesis, la sonda se ha mantenido siempre en la misma posición, siendo la longitud de la zona de reacción de 16 cm, lo que resulta en un tiempo de residencia del gas en función de la temperatura, dado por la Ecuación 3.5:

$$t_r = \frac{V_{\text{reacción}}}{Q_t(P_{sr}, T_{sr})} = \frac{4550}{T_{sr}} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde,

t_r : Tiempo de residencia (s).

P_{sr} : Presión del sistema de reacción (mbar).

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

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

Los gases de salida, arrastrando el hollín formado en la reacción, circulan por la sonda móvil de salida. Dicha sonda consiste en un tubo de 300 mm de longitud, 32 mm de diámetro y 12 mm de diámetro interno. La sonda presenta una doble camisa de refrigeración (6 y 7) con el fin de controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor y detener la reacción. La salida de la sonda consta de una rótula (8) que permite la unión de ésta con el portafiltros de cuarzo donde se recoge el hollín.

Sistema de recogida de hollín

El hollín formado en el interior del reactor es arrastrado por la corriente de gases y retenido en el filtro de microfibra de vidrio, contenido en un portafiltros de cuarzo unido al cuerpo del reactor. Ambos pueden observarse en la Figura 3.7. Dicho filtro, de la casa ALBET, y presenta un diámetro externo de 26 mm y una longitud de 60 mm. El espesor del filtro es de 3,6 mm y la luz de poro es de 1 μm .



Figura 3.7. Filtro y portafiltros utilizados para la recogida de hollín.

La salida del portafiltros está conectada a un filtro de partículas, con el fin de evitar que éstas, arrastradas por la corriente gaseosa, puedan llegar a los equipos de detección y análisis de gases.

Horno

El reactor de cuarzo se encuentra ubicado en un horno eléctrico de 5 kW de potencia fabricado por la casa Forns Hobersal S.L. y que permite alcanzar temperaturas de hasta 1800 K. La temperatura del horno viene regulada por un sistema de control que permite trabajar a la temperatura adecuada para cada experimento.

El horno se encuentra reforzado por dos tipos de aislantes diferentes que evitan las pérdidas de calor. El interior del horno está recubierto por un aislante de baja densidad, mientras que la holgura existente entre el reactor y el horno a la entrada y salida del mismo se cubre con lana de cuarzo.

Perfiles de temperatura

Aunque el sistema de reacción se ha diseñado con el objeto de mantener una zona de reacción isoterma, ha de determinarse el perfil de temperaturas en el interior del reactor. Para ello se midió la temperatura a lo largo del perfil longitudinal del reactor cada 2 cm utilizando un termopar tipo S, descrito en el Capítulo 3.1.1.2. En la Figura 3.8. se muestran los perfiles de temperatura obtenidos experimentalmente para 1275, 1325, 1375, 1425 y 1475 K, que son las temperaturas a las que se observa experimentalmente la formación de hollín. En dicha figura se puede observar la zona sombreada, considerada como isoterma, que tiene 16 cm de longitud.

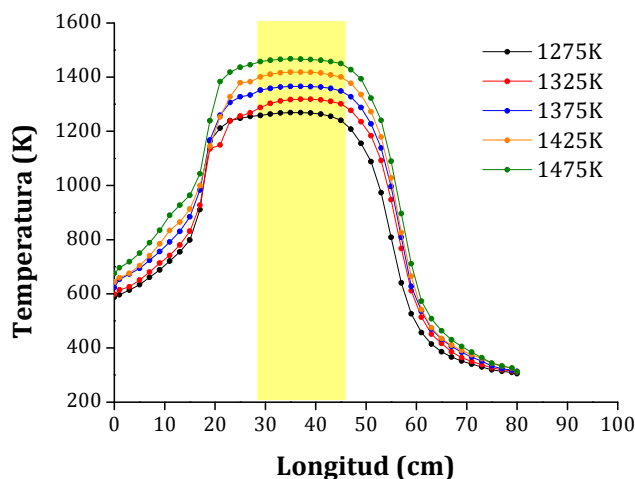


Figura 3.8. Perfiles de temperatura del sistema de reacción de la instalación para el estudio de la formación de hollín.

3.1.3.2 Sistema de detección y análisis de gases.

Para el análisis de los gases procedentes de la pirólisis de mezclas de acetileno con etanol y los distintos compuestos oxigenados se utiliza fundamentalmente un cromatógrafo de gases.

Las concentraciones de salida de etanol, metanol, isopropanol, butanol y DME han sido determinadas utilizando el microcromatógrafo de gases descrito en el Capítulo 3.1.1.3 debido a la flexibilidad que presenta este equipo para calibrar y posteriormente identificar y cuantificar distintos compuestos. Además, los valores de concentraciones obtenidos para el resto de compuestos detectados permiten verificar los resultados obtenidos con otros equipos.

Adicionalmente, se tomaron algunas muestras que fueron analizadas mediante el espectrómetro FTIR descrito en el Capítulo 3.1.1.3 con el propósito de detectar la presencia de compuestos, distintos a los analizados por cromatografía, que podrían aparecer en la corriente gaseosa de salida.

Cromatógrafo de gases

En este estudio se utiliza un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 6890N. Este equipo consta de dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID). El detector TCD funciona en conjunto con una columna tipo HP-PLOT Q de dimensiones 30 m x 0,53 mm x 40 μ m y un tamiz molecular (HP-PLOT MoleSieve) de

dimensiones 15 m x 0,53 mm x 25 μ m. El detector FID consta de una columna HP-PONA cuyas dimensiones son 50 m x 0,2 mm x 0,5 μ m. El gas portador utilizado por el equipo es el helio. En la Tabla 3.6. se muestra la configuración del cromatógrafo y los gases que pueden ser detectados con este equipo, de acuerdo a las mezclas patrón utilizadas para el calibrado del mismo.

Tabla 3.6. Configuración del cromatógrafo y gases detectados por el equipo

Detector	Columnas	Dimensiones	Gases detectados
TCD	HP-PLOT MoleSieve	15 m x 0,53 mm x 25 μ m	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄
	HP-PLOT Q	30 m x 0,53 mm x 40 μ m	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀ , n-C ₄ H ₁₀ , 1,3-butadieno
FID	HP-PONA	50 m x 0,2 mm x 0,5 μ m	Benceno, etilbenceno, tolueno y xileno

El análisis cromatográfico de las muestras gaseosas se realiza según las características de operación que se muestran en la Tabla 3.7. El horno del cromatógrafo se encuentra inicialmente a 40°C y se mantiene así durante 8 minutos. Posteriormente se programa una rampa de temperatura de 20 °C/min hasta alcanzar una temperatura de trabajo de 230 °C y se mantiene dicha temperatura durante 4 minutos.

Tabla 3.7. Características de operación del Cromatógrafo Agilent 6890N.

Detector	Temperatura inyección (°C)	Presión inyección (psi)	Modo inyección	Split ratio	Temperatura detector (°C)	Gas portador
TCD	200	8,99	Split	10:1	199	Helio
FID	200	31,82	Split	10:1	250	Helio

Para la identificación y cuantificación de los gases de salida, el cromatógrafo se calibra mediante el uso de botellas de gases patrón, que contienen los gases a analizar en concentraciones conocidas (Tabla 3.8).

Tabla 3.8. Composición de las botellas patrón.

Gas	Concentración Botella 1 (ppm)	Concentración Botella 2 (ppm)
H ₂	1250	10560
CO	1491	1010
CO ₂	2174	994
CH ₄	2008	50
C ₂ H ₂	7500	964
C ₂ H ₄	186	19
C ₂ H ₆	189	19
C ₃ H ₄	-	20
C ₃ H ₆	-	20
C ₃ H ₈	-	20
Isobutano	-	9
n-butano	-	8
1,3-butadieno	-	20
C ₆ H ₆	199	47
Etilbenceno	-	10
C ₇ H ₈	195	30
M-xileno	-	9
N ₂	Balance	Balance

3.1.4 Instalación para el estudio de la interacción de hollín con O₂ y NO

El estudio de la interacción o reactividad de los hollines formados en los experimentos de pirólisis de mezclas de acetileno y etanol con O₂ y NO se ha llevado a cabo en la instalación mostrada en la Figura 3.9.

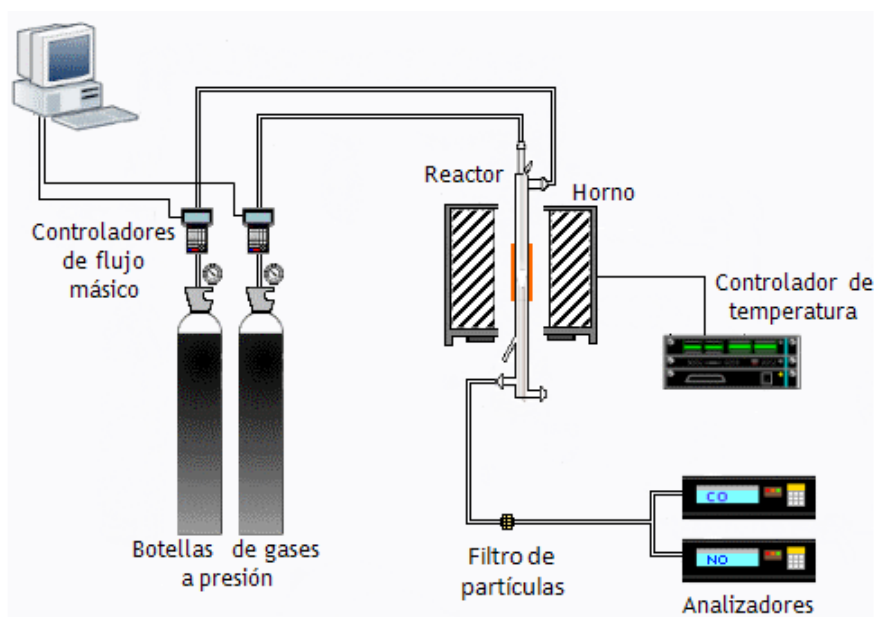


Figura 3.9. Esquema de la instalación experimental utilizada para el estudio de la interacción de hollín con O_2 y NO .

El sistema de alimentación de gases de esta instalación ha sido descrito en la Sección 3.1.1. El sistema de reacción y de detección de análisis de gases se detallan a continuación.

3.1.4.1 Sistema de reacción

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

Reactor

Los experimentos de interacción de hollín/ O_2 y hollín/ NO se han llevado a cabo en un reactor tubular de cuarzo. La Figura 3.10. muestra un esquema del reactor utilizado y sus dimensiones, basado en el diseño realizado por Jensen (1996), con ligeras modificaciones. Otros estudios de reacciones gas-sólido se han realizado en dicho reactor (Mendiara, 2006; Guerrero, 2007; Ruiz, 2008) o similares (Garijo y cols., 2003; Garijo y cols., 2004)

El reactor consta de dos partes, cabeza y cuerpo, unidas entre sí por un esmerilado. Los sólidos (hollín y arena de sílice) se depositan sobre un soporte de lana de cuarzo situada en el estrechamiento existente en el interior del cuerpo del reactor. El hollín se mezcla con arena de sílice, como 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.

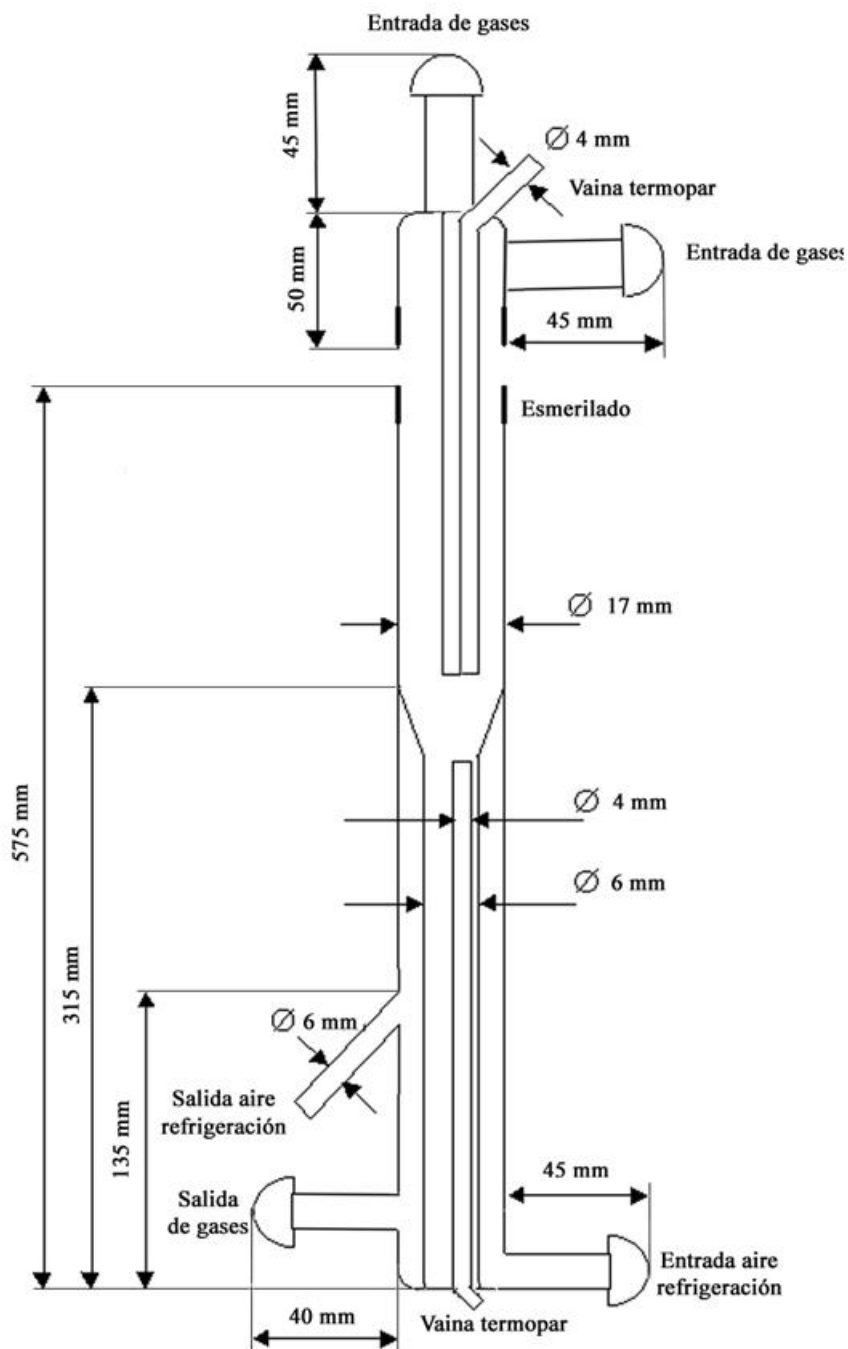


Figura 3.10. Esquema y dimensiones del reactor tubular de cuarzo utilizado para el estudio de la interacción hollín/ O_2 y hollín/ NO .

La cabeza del reactor dispone de dos entradas de gases independientes. De esta forma, se consigue que la mezcla de los gases reactantes se produzca justo 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 de 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. El termopar de control, de tipo K, se sitúa justo debajo del soporte de lana de cuarzo.

Horno

El reactor tubular de cuarzo se sitúa en el interior de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado, de 6 kW de potencia, suministrado por la casa Forns Hobersal S.L. Este horno permite trabajar a temperaturas de hasta 1500 K. La temperatura del horno se controla mediante un termopar situado en el interior del reactor, a la altura del lecho de sólidos.

3.1.4.2 Sistema de detección y análisis de gases.

En el estudio de la interacción de los hollines procedentes de la pirólisis de mezclas de acetileno y etanol, el análisis de los gases de salida del reactor se realiza mediante analizadores IR en continuo de CO/CO₂ y NO. En el estudio de la oxidación del hollín se emplea únicamente el analizador de CO/CO₂, mientras que en el estudio de la interacción con NO, se utiliza además el analizador de NO.

Analizador de CO/CO₂

El analizador de CO/CO₂ utilizado en el análisis de los gases procedentes de la interacción de hollín con O₂ y NO es el descrito en el Capítulo 3.1.1.3.

Analizador de NO

El analizador en continuo de NO empleado es un fotómetro infrarrojo de la marca ABB ADVANCE OPTIMA con módulo analizador Uras 14. Su funcionamiento es análogo al del analizador de CO/CO₂ descrito anteriormente (Capítulo 3.1.1.3).

Las características principales del analizador IR de NO se indican en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Principales características del analizador IR de NO.

Analizador IR de NO	
Intervalo de medida	0-500 ppm
2 rangos disponibles	0-5000 ppm
Tiempo de respuesta	2,5
t_r (s)	
Modo de alimentación del gas	Sí
Bomba	
Gas de entrada	20-100
Caudal (L/h)	
Estabilidad	$\leq 0,5\%$ calibrado
Límite de detección	

3.2 Técnicas de caracterización de hollín

Los hollines formados en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol han sido caracterizados mediante distintas técnicas que se describen a continuación. Parte de los análisis de caracterización han sido realizados en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante y parte han sido realizados en los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona. Las técnicas y los equipos utilizados se detallan a continuación.

3.2.1 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de C, H, N y S mediante la completa e instantánea oxidación de la muestra con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1275 K. Los productos de combustión se separan y detectan por un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Esta técnica se aplica para una gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos, tanto sólidos como líquidos.

El equipo utilizado es un Analizador elemental Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestreador y perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante.

3.2.2 Análisis de superficie específica con N₂

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la

caracterización de la textura porosa de un sólido, los parámetros a determinar son la superficie específica y el volumen y la distribución de los poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc.) a temperatura constante. Para conocer la superficie específica de cada uno de los hollines formados, se emplea la isoterma de nitrógeno a 77 K. La superficie específica ha sido determinada mediante el modelo de adsorción isoterma de Brunnauer, Emmett y Teller (BET).

El equipo utilizado es un equipo volumétrico automático de adsorción física de gases AUTOSORB-6 y un desgasificador AUTOSORB DEGASSER, ambos de la marca Quantachrome, pertenecientes al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución

La microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM-HR) es un método óptico que permite visualizar la estructura porosa y la textura de sólidos carbonosos. Esta técnica consiste esencialmente en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. En la columna de electrones, éstos se aceleran a través de un campo eléctrico de forma que adquieren energía cinética, que se deposita en la muestra por acción del bombardeo, y su disipación produce una variedad de señales. Dichas señales son captadas con detectores adecuados de forma que proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

El equipo utilizado es un microscopio ESEM Quanta 200 FEI XTE325/D8395 perteneciente a los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona.

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR) se emplea para obtener información sobre la naturaleza de una muestra, incluyendo morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc. En el microscopio se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de estos electrones son transmitidos, otros dispersados y otros dan lugar a diversas interacciones.

Las imágenes TEM-HR se han obtenido con un microscopio JEOL-1010 perteneciente a los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona.

3.2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite evaluar cambios en la estructura microscópica de los materiales carbonosos. Esta técnica está basada en un proceso bifotónico en el que la radiación incidente es dispersada por la muestra que es perturbada, produciéndose transiciones de tipo vibracional y rotacional. Para que un modo vibracional sea activo en espectroscopia Raman es necesario que se produzcan cambios en la polarizabilidad del enlace o la molécula considerada, lo que conlleva la producción de momentos dipolares inducidos. Para ello, cuando la luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica en la molécula, efecto que viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que actúa, a su vez, como fuente de radiación, originando las dispersiones Rayleigh y Raman.

El equipo empleado, perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante, es un espectrómetro Raman dispersivo, modelo LabRam (JOBIN-IVON) dotado de un microscopio confocal y tres líneas de excitación láser (longitud de onda 514 y 632 nm y 785 nm) y un detector CCD (*charge coupled device*) enfriado por efecto Peltier.

3.3 Procedimiento experimental

En este apartado se explica el procedimiento experimental seguido durante la realización de los experimentos en cada una de las instalaciones y se presentan las condiciones de cada uno de los experimentos realizados en las mismas.

3.3.1 Experimentos de oxidación de mezclas combustibles en fase homogénea

El estudio de la interacción de las distintas mezclas combustibles bajo distintas condiciones de oxidación en fase homogénea se realiza en la

instalación representada en la Figura 3.1. En dicha instalación se estudian distintos regímenes de oxidación desde condiciones reductoras hasta condiciones muy oxidantes. Dichos regímenes de oxidación vienen determinados por el parámetro λ o relación de exceso de aire (Capítulo 2.1.1.3 - Ecuación 2.1.).

En primer lugar, tras comprobar que no existen fugas en la instalación y calibrar los equipos de detección y análisis de gases, se procede al calentamiento del sistema. Para ello, se fija la temperatura mínima de trabajo (875 K) en el controlador del horno y se hace circular una corriente de 1000 mLN/min de N₂. En cada experimento se barre el intervalo de temperaturas desde 875 a 1375 K. Cuando se alcanza la temperatura inicial de trabajo, se introduce la mezcla reactante alimentando los distintos compuestos en la proporción adecuada para obtener las concentraciones y el régimen de oxidación deseados en cada experimento. Se dejan transcurrir unos minutos para permitir que el sistema alcance el estado estacionario. Para comprobar que se trabaja en estado estacionario, se van tomando muestras a la salida del reactor y se considera que se ha alcanzado estado estacionario cuando la variación de las concentraciones de salida en muestras diferentes no supera las 10-15 ppm.

Una vez alcanzado el estado estacionario, se procede al análisis de la corriente gaseosa a la salida del reactor mediante el analizador de CO/CO₂, el microcromatógrafo de gases y espectrómetro FTIR. Para cada una de las temperaturas estudiadas, se toma un mínimo de cuatro muestras gaseosas y se toma como resultado el valor promedio obtenido en estos análisis. Tomadas las distintas muestras gaseosas para una determinada temperatura, se fija un nuevo valor de temperatura a estudiar en el controlador del horno y se repite todo el proceso hasta llegar a la temperatura máxima de trabajo determinada, 1375 K.

La Tabla 3.10 recoge las condiciones de los experimentos de oxidación de mezclas acetileno-etanol en distintos regímenes, desde condiciones muy reductoras a condiciones muy oxidantes. Estos experimentos se llevan a cabo con el propósito de conocer la interacción acetileno-etanol en fase gas en distintas condiciones de oxidación. Además, estos datos se utilizan para validar e identificar las distintas rutas de reacción que tienen lugar a través de un mecanismo cinético detallado en fase gas, tal y como se explica más detalladamente en el Capítulo 3.4.

Tabla 3.10. Oxidación de mezclas acetileno-etanol. Balance cerrado con N₂ para Q = 1000 mLN/min, $t_r(s) = 195/T(K)$, [H₂O]=7000 ppm.

Experimento	λ	[C ₂ H ₂] (ppm)	[C ₂ H ₅ OH] (ppm)	[O ₂] (ppm)
A.1	0,2	500	0	250
A.2	0,2	500	50	280
A.3	0,2	500	100	310
A.4	0,2	500	200	370
A.5	0,7	500	0	875
A.6	0,7	500	50	980
A.7	0,7	500	100	1085
A.8	0,7	500	200	1295
A.9	1	500	0	1250
A.10	1	500	50	1400
A.11	1	500	100	1550
A.12	1	500	200	1850
A.13	20	500	0	25000
A.14	20	500	50	28000
A.15	20	500	100	31000
A.16	20	500	200	37000

La Tabla 3.11 recoge los experimentos de oxidación en condiciones estequiométricas de mezclas acetileno-alcohol (metanol, isopropanol y butanol) realizados en condiciones en las que no se forma hollín. La realización de estos experimentos tiene como objeto la validación de un mecanismo cinético detallado en fase gas que incluye reacciones de oxidación para los distintos reactantes, tal y como se describe en el Capítulo 3.4.

Tabla 3.11. Oxidación de mezclas acetileno-alcohol. Balance cerrado con N₂ para Q = 1000 mLN/min, $t_r(s) = 195/T(K)$, [H₂O]=7000 ppm.

Experimento	λ	[C ₂ H ₂] (ppm)	Alcohol	[Alcohol] (ppm)	[O ₂] (ppm)
B.1	1	6000	CH ₃ OH	4000	21000
B.2	1	6000	C ₃ H ₇ OH	4000	33000
B.3	1	6000	C ₄ H ₉ OH	4000	39000

3.3.2 Experimentos de formación de hollín en la pirólisis de mezclas combustibles

En la Figura 3.3 se muestra la instalación en la que se llevan a cabo los experimentos de formación de hollín a partir de la pirólisis de las distintas mezclas combustibles. En primer lugar, tras el montaje y la comprobación de que no existen fugas en la instalación, se procede al calentamiento del horno.

Para ello se fija la temperatura de trabajo en el controlador del horno y se hace pasar una corriente de N_2 puro de 1000 mLN/min.

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se introduce la mezcla combustible, alimentando los distintos reactantes en la proporción adecuada para obtener las concentraciones deseadas de reactantes en cada experimento. Se dejan transcurrir unos minutos para permitir que el sistema alcance el estado estacionario. Se comprueba que se ha alcanzado dicho estado estacionario de manera análoga a como se hacía en los experimentos de oxidación en fase homogénea (Capítulo 3.3.1). Se considera que se ha alcanzado estado estacionario cuando la variación de las concentraciones de salida en muestras diferentes no supera las 10-15 ppm.

Cuando se alcanza el estado estacionario, se procede a la toma y análisis de muestras gaseosas a la salida del reactor cada 30 minutos aproximadamente, utilizando el cromatógrafo de gases. Dado que el sistema alcanza el estado estacionario muy rápidamente se observa que las distintas muestras presentan prácticamente la misma composición. En cada experimento, a cada temperatura, se toma un mínimo de cuatro muestras gaseosas. Para el tratamiento de datos se toman el valor promedio de las concentraciones de los distintos gases obtenidos en las muestras.

La concentración de alcoholes y DME se determina mediante el microcromatógrafo de gases, tal y como se ha mencionado anteriormente.

La duración de cada experimento es de tres horas, que es el tiempo necesario para recoger una cantidad considerable de hollín, sin exceder una sobrepresión de 50 mbar que podría alterar el buen funcionamiento del sistema.

Una vez finalizado el experimento, el hollín formado se recoge tanto del filtro situado en el sistema de recogida de hollín como de las paredes del reactor y se cuantifica pesándolo en una balanza de precisión. Este proceso se realiza con sumo cuidado y atención para cometer el mínimo error en la recogida de hollín y evitar que la muestra se mezcle con el carbón pirolítico que se forma inevitablemente (Oberlin, 2002) y que también queda adherido a las paredes del reactor.

Siguiendo esta metodología, y teniendo en cuenta los objetivos de la tesis, se han realizado distintos experimentos con el fin de estudiar la formación de hollín y los contaminantes gaseosos procedentes de distintas mezclas reactantes. Dichos experimentos se presentan en las Tablas 3.12 a 3.16. Cada experimento a una temperatura dada es independiente de los

demás y tiene una duración de 3 horas. Sin embargo en las siguientes tablas se presentan agrupados en series de experimentos según la concentración inicial de reactantes con el fin de facilitar su presentación.

La Tabla 3.12 muestra las condiciones de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol en los que el etanol se considera sustituto del combustible principal, en este caso, el acetileno. En dichos experimentos, la concentración de reactantes se fija en 50000 ppm y se va variando la proporción de reactantes en la mezcla.

Tabla 3.12. Pirólisis de mezclas acetileno-etanol. Etanol como sustituto del combustible principal. Balance cerrado con N_2 para $Q = 1000$ mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$

Serie	[C ₂ H ₂] (ppm)	[C ₂ H ₅ OH] (ppm)	C ₂ H ₅ OH (% vol)	Intervalo T(K)
C.1	50000	0	0	975-1475
C.2	47500	2500	5	1275-1475
C.3	45000	5000	10	975-1475
C.4	40000	10000	20	975-1475
C.5	30000	20000	40	975-1475

La Tabla 3.13 recoge las condiciones experimentales establecidas en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol en los que el etanol es considerado como un aditivo al combustible principal. En la mayoría de estos experimentos de pirólisis de mezclas se mantiene constante la concentración de acetileno en 30000 ppm y se añaden distintas cantidades de etanol desde 50 hasta 20000 ppm (Experimentos D.1 a D.9). Además se realizan experimentos en los que se toman concentraciones de acetileno de 15000, 20000 y 40000 ppm (Experimentos D.10 a D.13) con el propósito de evaluar el efecto de la relación concentración inicial de acetileno/concentración inicial de etanol (R). Con el fin de estudiar el efecto sinérgico de las mezclas, se llevan a cabo experimentos de pirólisis individual de acetileno y etanol (Experimentos D.14 a D.25), cuyos resultados se comparan con los experimentos de pirólisis de las mezclas de ambos reactantes.

Tabla 3.13. Pirólisis de mezclas acetileno-etanol y pirólisis individual de acetileno y etanol. Etanol como aditivo al combustible principal. Balance cerrado con N₂ para Q = 1000 mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$. $R=[C_2H_2]/[C_2H_5OH]$

Serie	[C ₂ H ₂] (ppm)	[C ₂ H ₅ OH] (ppm)	R=[C ₂ H ₂]/[C ₂ H ₅ OH]	Intervalo T(K)
D.1	30000	0	-	975-1475
D.2	30000	50	600	1375, 1475
D.3	30000	100	300	975-1475
D.4	30000	500	60	1375, 1475
D.5	30000	1000	30	975-1475
D.6	30000	2500	12	975-1475
D.7	30000	5000	6	975-1475
D.8	30000	10000	3	975-1475
D.9	30000	20000	1,5	975-1475
D.10	15000	10000	1,5	1475
D.11	20000	30000	0,7	1475
D.12	40000	10000	4	1475
D.13	40000	20000	2	1475
D.14	15000	0	-	1475
D.15	20000	0	-	1475
D.16	40000	0	-	1475
D.17	0	50	0	1475
D.18	0	100	0	1275, 1475
D.19	0	500	0	1475
D.20	0	1000	0	1275, 1475
D.21	0	2500	0	1275, 1475
D.22	0	5000	0	1275, 1475
D.23	0	10000	0	1275, 1475
D.24	0	20000	0	1275, 1475
D.25	0	30000	0	1475

En la Tabla 3.14 se recogen las condiciones de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-alcohol, incluyendo los alcoholes objeto de estudio en esta tesis (metanol, etanol, isopropanol y n-butanol). En este caso se mantiene fija la concentración inicial de acetileno y la concentración de los distintos alcoholes se varía con el fin de alimentar la misma cantidad de carbono en todos los experimentos.

Tabla 3.14. Pirólisis de mezclas acetileno-alcohol. Alcohol como sustituto del combustible principal. Balance cerrado con N₂ para Q = 1000 mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$

Serie	[C ₂ H ₂] (ppm)	Alcohol	[Alcohol] (ppm)	Intervalo T(K)
G.1	50000	-	0	975-1475
G.2	30000	CH ₃ OH	40000	975-1475
G.3	30000	C ₂ H ₅ OH	20000	975-1475
G.4	30000	C ₃ H ₇ OH	13333	975-1475
G.5	30000	C ₄ H ₉ OH	10000	975-1475

La Tabla 3.15 presenta las condiciones experimentales establecidas en el estudio de la pirólisis de mezclas acetileno-DME. En dichos experimentos la concentración de reactantes se mantiene fija y se varía el porcentaje de dimetiléter en la muestra combustible, considerándose sustituto del combustible principal (acetileno).

Tabla 3.15. Pirólisis de mezclas acetileno-DME. DME como sustituto del combustible principal. Balance cerrado con N₂ para Q = 1000 mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$

Serie	[C ₂ H ₂] (ppm)	[DME] (ppm)	DME (% vol)	Intervalo T(K)
E.1	50000	0	0	975-1475
E.2	45000	5000	10	975-1475
E.3	30000	20000	40	975-1475
E.4	50000	0	100	975-1475

En la Tabla 3.16, se incluyen las condiciones experimentales consideradas en los experimentos de oxidación de acetileno, en los que se mantiene constante la concentración de acetileno en 50000 ppm y se estudian dos concentraciones de oxígeno de 2500 y 10000 ppm.

Tabla 3.16. Oxidación de acetileno. Balance cerrado con N₂ para Q = 1000 mLN/min. $t_r(s) = 4550/T(K)$

Serie	[C ₂ H ₂] (ppm)	[O ₂] (ppm)	Intervalo T(K)
F.1	50000	2500	1275-1475
F.2	50000	10000	975-1475

3.3.3 Experimentos de interacción de hollín con O₂ y NO

Una selección de muestras de hollín procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol obtenidas en las condiciones experimentales de los experimentos C.3 y C.5 (Tabla 3.12) han sido sometidas a un estudio de interacción con oxígeno y monóxido de nitrógeno según las condiciones de la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Condiciones experimentales en el estudio de reactividad de hollín con O₂ y NO.

Serie	Interacción	[O ₂] (ppm)	[NO] (ppm)	T(K)
H.1	Hollín/O ₂	500	-	1275
H.2	Hollín/NO	-	2000	1275

Antes de estudiar la reactividad de las muestras de hollín obtenidas en los distintos experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, éstas son

sometidas a un proceso de acondicionamiento tal y como se detalla a continuación.

3.3.3.1 Acondicionamiento de las muestras de hollín

El hollín formado a partir de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol a distintas temperaturas se recoge y cuantifica, tal y como se ha explicado anteriormente, con el propósito de someterlo a estudios de caracterización y de interacción con O_2 y NO . Las muestras de hollín pueden tener adsorbidos en su superficie distintos compuestos, tales como PAH. La presencia de estas sustancias puede alterar tanto los resultados obtenidos a través de las técnicas de caracterización como los de 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.

El proceso de purificación consiste en el calentamiento de la muestra de hollín en atmósfera inerte de N_2 durante 1 hora. La temperatura de trabajo es de 1375 K, excepto para las muestras de hollín formadas a 1275 y 1325 K, que son purificadas a su temperatura de formación 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 O_2 y NO (Figura 3.7.).

Para realizar el proceso de acondicionamiento, se colocan aproximadamente 150 mg de la muestra de hollín objeto del tratamiento en el estrechamiento existente en el cuerpo del reactor sobre lana de cuarzo (100 mg aproximadamente), que actúa como soporte del lecho de sólidos. Una vez preparado el reactor, se introduce en el horno y se conectan y sellan los distintos conductos de entrada y salida del mismo.

Se introduce al reactor una corriente de 1000 mL/min de N_2 puro y se procede al calentamiento de la muestra hasta la temperatura deseada. Una vez alcanzada la temperatura de purificación, se mantiene constante durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se detiene el calentamiento y se deja enfriar el reactor, se extrae la muestra de hollín purificada y se almacena para ser sometida más adelante a los distintos estudios de caracterización y reactividad.

3.3.3.2 Procedimiento experimental

Para estudiar la reactividad de una muestra de hollín, se coloca un soporte de lana de cuarzo (100 mg aproximadamente) en el estrechamiento existente en el cuerpo del reactor, actuando como lecho de sólidos.

Se introduce en el reactor, con ayuda de un embudo de vástago largo, una muestra de hollín de 10 mg mezclada con, aproximadamente, 300 mg de arena de sílice con un diámetro de partícula entre 150–300 μm . La mezcla con arena de sílice facilita la introducción del hollín en el cuerpo del reactor, evitando aglomeraciones y pérdida de muestra por deposición en las paredes del embudo y/o reactor. Además, la mezcla con arena permite que las partículas de hollín estén separadas y aisladas, que es una de las pautas necesarias para el estudio de la interacción de dichas partículas con los distintos gases.

Una vez 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.

Durante el calentamiento de la muestra, que se produce mediante una rampa de temperatura de unos 90 min hasta alcanzar la temperatura de trabajo (1275 K), se introduce una corriente de gas inerte (N_2) de 1000 mL/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada se introduce el flujo de gas reactante con la concentración seleccionada de O_2 o NO .

Se toman en continuo los datos de concentración para CO , CO_2 y NO , en ppm.

El experimento se da por finalizado cuando las concentraciones de CO y CO_2 llegan a cero o en cuando la concentración de NO alcanza de nuevo el valor inicial, en el estudio de la interacción de las muestras de hollín con O_2 y NO respectivamente.

3.4 Modelado computacional

A continuación se describen los paquetes informáticos y modelos utilizados para la simulación e interpretación de los resultados experimentales obtenidos en las instalaciones descritas en este capítulo.

3.4.1 Chemkin

Chemkin es un software de cinética química, programado en Fortran y orientado a la resolución de problemas que involucran modelos químicos complejos en los que participan un elevado número de especies y reacciones químicas. Este programa es capaz de formular, resolver e interpretar problemas en fase homogénea e incluso en algunos casos en fase heterogénea. Entre los problemas que se pueden simular utilizando esta herramienta informática, los más relevantes son los relacionados con la combustión, la catálisis y la corrosión. En esta tesis se ha utilizado la versión Chemkin-II (Kee y cols., 1989) de este programa para modelar la pirólisis y oxidación de las mezclas de acetileno con etanol y el resto de compuestos oxigenados objeto de estudio.

3.4.1.1 Estructura de funcionamiento del programa

La figura 3.11. muestra un esquema de la estructura general de funcionamiento del programa, que se describe a continuación.

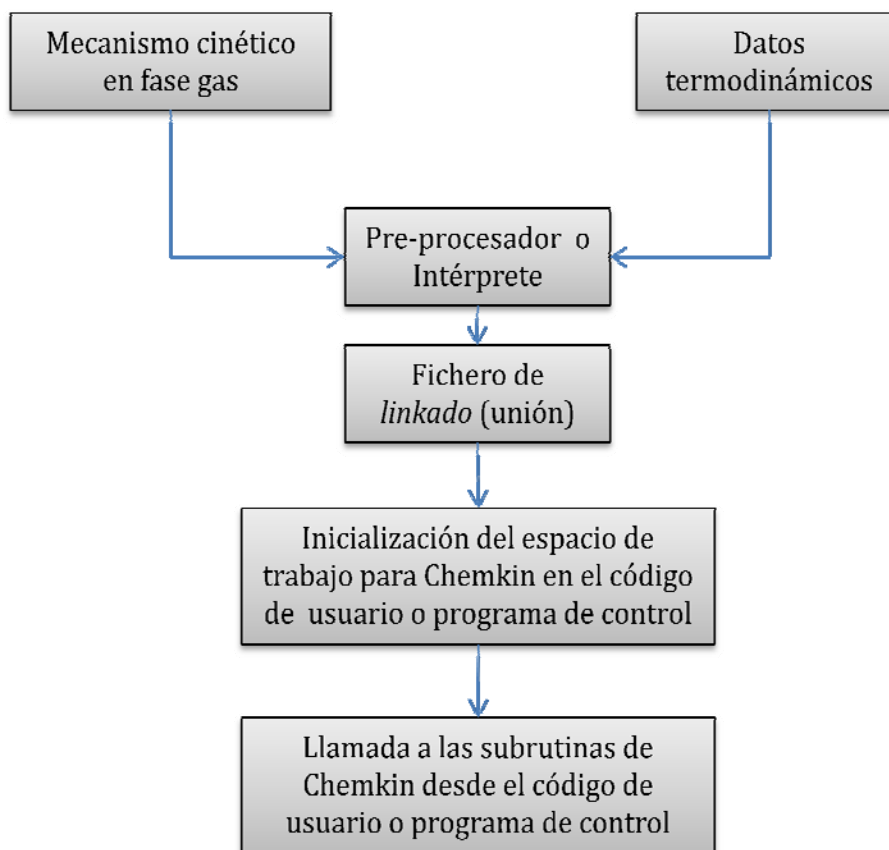


Figura 3.11. Esquema de la estructura general de funcionamiento del software Chemkin-II

El **pre-procesador o intérprete** de Chemkin requiere unos ficheros de entrada que deben contener la información relativa al mecanismo cinético en fase gas, incluyendo los elementos, las especies y las reacciones químicas involucradas en el proceso, y la información termodinámica de las especies comprendidas en el mecanismo de reacción.

El fichero de descripción de las reacciones químicas se crea utilizando una notación química familiar. Dicho fichero describe las reacciones incluyendo los tres coeficientes de la reacción de Arrhenius modificada para el cálculo de la constante cinética de la reacción:

$$k = A \cdot T^\beta \cdot e^{(E_a/R \cdot T)} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

donde, k es la constante cinética de la reacción, A es el factor pre-exponencial, β el exponente de la temperatura, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

El mecanismo de reacción puede incluir además algunas reacciones, como por ejemplo, las reacciones de recombinación o de disociación, que con frecuencia, requieren de la presencia de un tercer cuerpo para que puedan transcurrir. El tercer cuerpo es una especie que, aunque no participa en la reacción, es imprescindible para que ésta tenga lugar. Dicho tercer cuerpo actúa cediendo o absorbiendo la energía necesaria para que se produzca la reacción en el sentido en el que ocurre realmente. Las eficiencias de los terceros cuerpos para las especies seleccionadas han de ser especificadas a continuación de las reacciones que incluyan un tercer cuerpo.

El fichero de datos termodinámicos incluye una base de datos donde está incluida toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción.

Una vez que el pre-procesador o intérprete recibe la información de los ficheros de entrada en el formato adecuado, se ejecuta produciendo un **fichero de *linkado* (o unión)**, que contiene toda la información relativa a los elementos, especies y reacciones involucradas en el mecanismo de reacción propuesto. Este fichero es un fichero binario, que no puede ser leído por el usuario. En su lugar, las llamadas a las subrutinas de inicialización dentro de la librería de subrutinas para fase gas facilitan la extracción de los datos almacenados. Estas subrutinas pueden ser llamadas para obtener ecuaciones de variables de estado, propiedades termodinámicas, velocidades de reacción, derivadas de las ecuaciones de las variables de estado, derivadas de las velocidades de reacción y parámetros de sensibilidad.

El fichero de *linkado* es leído por la **subrutina de iniciación** que debe ser incluida en el código del usuario (programa de control) de modo que se crean unas matrices que engloban la mayor parte de la información utilizada en la resolución del problema.

El usuario debe utilizar también un **programa de control o código de usuario**, que está programado en Fortran por el usuario de Chemkin para cada caso particular. El usuario tiene que llamar aquellas subrutinas de Chemkin que definan los términos que, en el sistema de ecuaciones propuesto, se refieran a las ecuaciones de estado, velocidades de reacción y propiedades termodinámicas, y así combinar los resultados obtenidos para resolver el sistema de ecuaciones que tienen lugar en el proceso considerado.

La resolución del sistema de ecuaciones que definen el proceso es un problema de valor inicial. A menudo, las ecuaciones diferenciales que rigen el comportamiento de la cinética son numéricamente rígidas, es decir, involucran escalas de tiempo muy diferentes. Debido a la complejidad del planteamiento y resolución de estos sistemas de ecuaciones, existen disponibles distintas recopilaciones de subrutinas informáticas para resolver los sistemas rígidos de ecuaciones diferenciales. En este trabajo, la solución del problema viene dada por el código Senkin (Lutz y cols., 1990), que es parte de los códigos del paquete informático Chemkin II. El código Senkin resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales mediante la subrutina DASAC (Caracotsios y Stewart, 1985), consistente en un método implícito de resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias basado en DASSL (Petzold, 1982).

3.4.1.2 Fundamentos cinético-químicos

Chemkin es capaz de resolver los balances de materia y energía para cada tiempo en función de la composición de la mezcla gaseosa considerada, mediante el método numérico propuesto y reacciones elementales reversibles. De esta manera, partiendo de unas condiciones iniciales de operación dadas, se obtiene la concentración de productos que aparecen para un tiempo final de reacción considerado.

Las ecuaciones diferenciales de conservación que describen la evolución en el tiempo de una reacción química (K especies en I etapas elementales) en condiciones adiabáticas y de volumen constante son las siguientes:

Conservación de las especies:

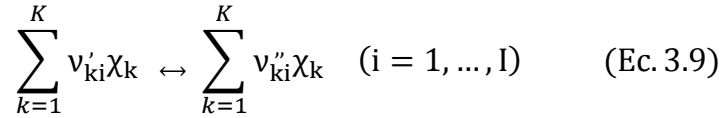
$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde Y_k es la fracción en masa de la especie k , W_k es el peso molecular de la especie k , ρ es la densidad másica (constante) y $\dot{\omega}_k$ es la velocidad molar de producción de la especie k por reacción química por unidad de volumen, es decir, la velocidad total de producción de la especie k que viene dada por:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{k=1}^K (v_{ki}'' - v_{ki}') \left\{ k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}''} \right\} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde v_{ki}' y v_{ki}'' son los coeficientes estequiométricos, de las reacciones directa e inversa, de los reactantes y los productos de la especie k en la reacción i , respectivamente; k_{fi} y k_{ri} son los coeficientes de velocidad directa e inversa de la reacción química i , respectivamente, y $[X_k]$ es la concentración molar de la especie k .

En general, cada reacción elemental i , que involucra K especies químicas, puede representarse de la forma:



donde v_{ki}' y v_{ki}'' son los coeficientes estequiométricos, de las reacciones directa e inversa, de los reactantes y los productos de la especie k en la reacción i y χ_k es el símbolo químico para cada especie implicada.

Generalmente, para definir la constante de velocidad de la reacción directa se asume una dependencia de la temperatura según el modelo de Arrhenius (análoga a la presentada en la Ecuación 4.1):

$$k_{fi} = A \cdot T^{\beta_i} \cdot e^{(-E_{ai}/R \cdot T)} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde, A_i es el factor pre-exponencial, β_i el exponente de la temperatura, E_{ai} la energía de activación de la reacción i , R la constante universal de los gases y T la temperatura.

Por otra parte, la constante de velocidad inversa está relacionada con la constante de velocidad directa a través de la constante de equilibrio (K_{ci})

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde K_{ci} es la constante de equilibrio en términos de concentración de la reacción i . Dicha constante se obtiene a partir de la constante de equilibrio K_{pi} , en las condiciones de operación y en las unidades de presión utilizadas:

$$K_{ci} = K_{pi} \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^K (v_{ki}'' - v_{ki}')} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

K_{pi} se determina a partir de las variaciones de entalpía (ΔH_i^0) y de entropía (ΔS_i^0) para cada reacción i :

$$K_{pi} = \exp \left(\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{R} \right) \quad (\text{Ec. 3.13})$$

Conservación de la energía:

$$\rho C_v \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^K e_k \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (\text{Ec. 3.14})$$

donde C_v es el calor específico a volumen constante, T es la temperatura, t es el tiempo y e_k es la energía interna por unidad de masa de la especie k , $\dot{\omega}_k$ y W_k son la velocidad molar de producción de la especie k por reacción química por unidad de volumen y el peso molecular de la especie k , respectivamente.

Ecuación de estado:

$$P = \frac{\rho RT}{\bar{W}} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

donde P es la presión, ρ es la densidad másica, R es la constante universal de los gases, T la temperatura y $\bar{W}$ es el peso molecular medio de la mezcla, definido como:

$$\bar{W} = \sum_{k=1}^K x_k W_k \quad (\text{Ec. 3.16})$$

donde x_k y W_k son la fracción molar y el peso molecular de la especie k , respectivamente.

Reacciones de tercer cuerpo:

En algunas reacciones es necesaria la presencia de un *tercer cuerpo* o especie para que la reacción tenga lugar. Esto suele ocurrir en reacciones de disociación o recombinación. En estos casos, la velocidad molar de producción de la especie k queda de la forma:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^K \alpha_{ki} [X_k] (v_{ki}'' - v_{ki}') \left\{ k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}''} \right\} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

donde α_{ki} es un coeficiente de eficiencia de tercer cuerpo que se usa para especificar el aumento de eficacia de la especie k en la reacción i.

3.4.1.3 Propiedades termodinámicas

El cálculo de las propiedades termodinámicas en Chemkin viene dado por una serie de ajustes polinómicos en función de la temperatura, cuyos coeficientes son obtenidos a partir de una base de datos termodinámicos.

El calor molar a presión constante para la especie k, referida a condiciones estándar viene dado por:

$$\frac{C_{pk}^o}{R} = \sum_{n=1}^N a_{nk} T^{(n-1)} \quad (\text{Ec. 3.18})$$

donde a_{nk} corresponde a los diferentes términos del polinomio de ajuste C_{pk}^o y N es el número total de términos considerados para el mismo.

Otras propiedades termodinámicas vienen dadas como integrales de la capacidad calorífica molar. De esta forma, la entalpía molar (H_{pk}^o) en condiciones estándar se define como:

$$H_{pk}^o = \int_0^{T_k} C_{pk}^o dT + H_k^o(0) \Rightarrow \frac{H_k^o}{RT_k} = \sum_{m=1}^M \frac{a_{mk} T_k^{(m-1)}}{m} + \frac{a_{M+1,k}}{T_k} \quad (\text{Ec. 3.19})$$

donde la constante de integración $a_{M+1,k} \cdot R$ es la entalpía estándar de formación a 0K.

La entropía estándar también se calcula como función integral del calor molar:

$$S_k^o = \int_{298}^{T_k} \frac{C_{pk}^o}{T} dT + S_k^o(0) \Rightarrow \frac{H_k^o}{R} = a_{1k} \ln T_k + \sum_{m=1}^M \frac{a_{mk} T_k^{(m-1)}}{m-1} + a_{M+2,k} \quad (\text{Ec. 3.20})$$

donde la constante de integración $a_{M+2,k} \cdot R$ es la entalpía estándar de formación a 298K.

En estas ecuaciones se utiliza un número arbitrario de términos (hasta 7: a_{7k}), recogidos en el fichero de datos termodinámicos, y se incluyen en el

polinomio de ajuste considerado. Las expresiones que se obtienen para trabajar con Chemkin son:

$$\frac{C_{pk}^o}{R} = a_{1k} + a_{2k}T_k + a_{3k}T_k^2 + a_{4k}T_k^3 + a_{5k}T_k^4 \quad (\text{Ec. 3.21})$$

$$\frac{H_k^o}{RT_k} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T_k + \frac{a_{3k}}{3}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{4}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{5}T_k^4 + \frac{a_{6k}}{T_k} \quad (\text{Ec. 3.22})$$

$$\frac{S_k^o}{R} = a_{1k} \ln T_k + a_{2k}T_k + \frac{a_{3k}}{2}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{3}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{4}T_k^4 + a_{7k} \quad (\text{Ec. 3.23})$$

Estas propiedades termodinámicas se obtienen, para unas determinadas condiciones de operación, a partir de sus correspondientes valores en condiciones estándar, aplicando ecuaciones del tipo:

$$S_k = S_k^o - R \ln[X_k] - R \ln \frac{P}{P_{\text{atm}}} \quad (\text{Ec. 3.24})$$

El resto de propiedades termodinámicas, como son el calor específico a volumen constante (C_v), la energía interna (U) y la energía libre de Gibbs se obtienen mediante sencillas relaciones termodinámicas comúnmente utilizadas, a partir de C_p , H y S .

3.4.1.4 Reactor de flujo pistón (PFR)

Para la simulación de los experimentos realizados se ha utilizado un modelo de reactor ideal que permite el modelado utilizando una cinética química detallada y una fluidodinámica simplificada. El modelo de reactor escogido es un reactor de tipo tubular en estado estacionario, en el que se asume que el flujo es unidimensional. En este modelo de reactor de flujo pistón ideal no hay mezcla en la dirección radial del flujo, sino que sólo hay variación de la concentración de las especies en dirección longitudinal.

Las ecuaciones que rigen el comportamiento del reactor de flujo pistón son versiones simplificadas de las relaciones generales de conservación de masa, energía y momento. Se pueden obtener fácilmente mediante los balances sobre una sección diferencial en la dirección del flujo, haciendo dos suposiciones:

- No hay variación en la dirección transversal.
- La difusión radial es despreciable en comparación con el término convectivo correspondiente.

De esta forma, el balance de materia general para K_g especies en la fase gas queda:

$$\rho u \frac{dA}{dx} + \rho A \frac{du}{dx} + uA \frac{d\rho}{dx} = \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k \quad (\text{Ec. 3.25})$$

donde ρ es la densidad másica, u la velocidad del gas, A y $a_{i,m}$ son las áreas transversal y de superficie interna efectiva por longitud unitaria de material, respectivamente, W_k es el peso molecular de la especie k y $\dot{s}_{k,m}$ la tasa de producción molar de esta especie.

Para cada especie se puede obtener una expresión similar:

$$\rho u A \frac{dY_k}{dx} + Y_k \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k = W_k \left(\sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k + \dot{\omega}_k A \right) \quad (\text{Ec. 3.26})$$

donde Y_k es la fracción másica de la especie k y $\dot{\omega}_k$ es su tasa de producción molar por reacciones homogéneas del gas.

El balance de energía queda de la forma:

$$\begin{aligned} \rho u A \left(\sum_{k=1}^{K_g} h_k \frac{dY_k}{dx} + C_p \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} \right) + \left(\sum_{k=1}^{K_g} h_k Y_k + \frac{1}{2} u^2 \right) \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k = \\ = a_e Q_e - \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_b} \dot{s}_{k,m} W_k^h \end{aligned} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

donde h_k es la entalpía específica de la especie k , C_p es la capacidad calorífica por unidad de masa del gas, T la temperatura absoluta del gas, Q_e es el flujo de calor desde el medio a la pared externa del tubo y a_e es la superficie por unidad de la longitud.

La ecuación de momento del gas, que expresa el balance entre fuerzas de presión, inercia, resistencia viscosa y momento, queda de la forma:

$$A \frac{dP}{dx} + \rho u A \frac{du}{dx} + \frac{dF}{dx} + u \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k = 0 \quad (\text{Ec. 3.28})$$

donde P es la presión absoluta y F es la fuerza de resistencia ejercida sobre el gas por las paredes del tubo.

3.4.2 MOPS

MOPS, llamado así en honor a su creador (Matt's Operattor Splitting), es el software creado en el grupo Computational Modelling (CoMo) del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Cambridge (Celnik, 2007). MOPS aúna la resolución de un modelo estocástico de formación de hollín con la resolución de la cinética en fase gas mediante el uso de métodos multipaso de integración numérica. De esta forma, el programa es capaz de resolver conjuntamente la parte cinético-química y la formación de hollín en un sistema. MOPS, como se detalla más adelante, anida otros dos programas en sí: Sprog, desarrollado para resolver la cinética química en fase gas y Sweep, diseñado para simular la formación de partículas y las interacciones en las que éstas están involucradas. Este programa se encuentra todavía en fase de desarrollo por sus creadores, aunque ya ha mostrado buenos resultados en diversos trabajos (Celnik, 2007; Celnik y cols., 2007, 2009a).

Existen dos versiones de MOPS, una de ellas programada en Fortran y la más reciente programada en C++. Para la simulación de los experimentos llevados a cabo en esta tesis se ha utilizado, fundamentalmente, la versión más reciente programada en C++.

3.4.2.1 Sprog

Inicialmente el código de MOPS fue desarrollado utilizando el código de Chemkin para la resolución de las reacciones en fase gas de los procesos. Sin embargo, debido a que Chemkin ya no está disponible de manera gratuita y libre, se hizo necesario el desarrollo de un código capaz de reemplazar el código procedente de Chemkin. Con este propósito se desarrolló Sprog. Sprog presenta todas las características de Chemkin y además incluye algoritmos implementados de manera más eficiente con el fin de reducir los tiempos computacionales de resolución de los sistemas de ecuaciones. Para los cálculos desarrollados con Sprog son necesarios el mismo tipo de archivos de entrada que en Chemkin, incluyendo la información relativa a los elementos, las especies y las reacciones químicas involucradas en el proceso, así como la información termodinámica de las especies comprendidas en el mecanismo de reacción.

Sprog se utiliza para calcular las velocidades de las reacciones en fase gas, así como las propiedades termodinámicas de las especies químicas y mezclas reactantes. Al igual que en Chemkin, las reacciones se describen

según la reacción de Arrhenius modificada para el cálculo de la constante cinética de reacción. En esta tesis no se profundiza más en la explicación de Sprog, dado que está basado en los mismos fundamentos cinético-químicos y funciona de manera análoga a como lo hace Chemkin para la resolución de problemas en fase homogénea.

La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se lleva a cabo utilizando el método numérico RADAU5 que emplea un método Runge-Kutta de quinto orden (Hairer y Wanner, 1996).

3.4.2.2 Sweep

Sweep es un código capaz de resolver sistemas de formación de partículas que existen en un medio en fase gas. El código Sweep está basado en un algoritmo de Monte Carlo para resolver sistemas de formación de partículas, incluyendo algunas modificaciones con el fin de mejorar la eficiencia de cálculo.

Modelo físico

Sweep es capaz de resolver la ecuación de Smoluchowski, que describe la evolución del número de densidad de partícula de un tamaño determinado en un tiempo t para un sistema de partículas, utilizando una técnica de Monte Carlo modificada mediante LPDA (Linear Process Deferred Algorithm) (Patterson y cols., 2006a). La formación y evolución del sistema de partículas son modelados en un medio en fase gas y se incluyen también interacciones entre el hollín y las especies en fase gas. Los procesos que se modelan mediante Sweep son:

- Formación de partículas
- Reacciones superficiales
- Procesos de condensación
- Coagulación

Estos procesos se detallan a continuación.

Formación de partículas

Las reacciones de formación o inepción de partículas están definidas en Sweep como la colisión entre dos cuerpos, en concreto la colisión entre dos moléculas de pireno. La colisión viene determinada mediante la transición

Kernel (Patterson y cols., 2006b). La velocidad de inepción de partícula por unidad de volumen toma la forma:

$$R_{insepcción} = \frac{1}{2} k_{tr} N_A^2 C_A C_B \quad (\text{Ec. 3.29})$$

donde, k_{tr} es la constante de coagulación Kernel de transición, N_A es el número de Avogadro, C_A es la concentración en fase gas de la molécula A y C_B es la concentración en fase gas de la molécula B.

La constante de coagulación Kernel de transición viene dada por:

$$k_{tr} = \frac{k_{fm} \cdot k_{sf}}{k_{fm} + k_{sf}} \quad (\text{Ec. 3.30})$$

donde k_{fm} da la constante Kernel de recorrido libre y k_{sf} , la constante Kernel de flujo de deslizamiento.

La constante Kernel de recorrido libre y de flujo de deslizamiento, vienen dadas por:

$$k_{fm} = 2,2 \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot k_B \cdot T}{2} \cdot \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot (d_A + d_B)^2 \quad (\text{Ec. 3.31})$$

$$k_{sf} = \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{3\mu} \cdot \left(\frac{1 + 1,275 \cdot K_{nA}}{d_A} + \frac{1 + 1,275 \cdot K_{nB}}{d_B}\right) \cdot (d_A + d_B) \quad (\text{Ec. 3.32})$$

donde, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, μ la viscosidad de la fase gas, m_i y d_i son la masa y el diámetro de colisión, respectivamente, de la especie i y K_{ni} es el número de Knudsen de una esfera de tamaño d_i .

El número de Knudsen de una esfera de diámetro d_i , viene dado por la siguiente expresión:

$$K_{ni} = 4,74 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T}{P \cdot d_i} \quad (\text{Ec. 3.33})$$

donde P es la presión.

Reacciones superficiales

Las reacciones superficiales se definen como las reacciones químicas que tienen lugar en la superficie de la partícula. Las velocidades de reacción (por partícula) muestran la forma general:

$$R_{superficial} = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \prod_{j=1}^J \theta_j^{p_j} \prod_{i=1}^I \theta_i^{p_i} \cdot C_i^{v_i} \quad (\text{Ec. 3.34})$$

donde, A es el factor pre-exponencial de Arrhenius, n es el exponente de la temperatura de Arrhenius, E_a corresponde a la energía de activación, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, θ_j es una propiedad de la partícula elevada a cierta potencia p_j , J es el número de propiedades de la partícula de hollín utilizadas en la expresión de velocidad, C_i y v_i son la concentración y el coeficiente estequiométrico directo de la especie i en fase gas e I es el número de especies reactantes en la reacción.

Las variables θ_j utilizadas por Sweep son: volumen, masas, diámetro de colisión, área superficial y área superficial activa.

Procesos de condensación

Para el modelado de los procesos de condensación, dichos procesos se consideran como una colisión libre entre una única especie en fase gas y una partícula de hollín. La tasa de condensación por partícula viene definida por:

$$R_{condensación} = \eta \cdot 2,2 \cdot C \sqrt{\frac{\pi \cdot k_B \cdot T}{2m}} \cdot (d^2 + 2 \cdot d \cdot d_p + d_p^2) \quad (\text{Ec. 3.35})$$

donde, η representa la eficiencia de colisión, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, m es la concentración de la especie en fase gas, m es la masa de la especie en fase gas y d es el diámetro de colisión de la partícula.

Coagulación

La coagulación de partículas viene dada por la ecuación de coagulación de Smoluchowski:

$$\frac{d}{dt}n(x) = \sum_{y=1}^{x-1} \beta \cdot (x-y, y) \cdot n(x-y) \cdot n(y) - \sum_{y=1}^{\infty} \beta \cdot (x, y) \cdot n(x) \cdot n(y) \quad (\text{Ec. 3.36})$$

donde, $n(x)$ es el número de densidad de partículas del tipo x y β representa la coagulación Kernel de partículas de tipos x e y.

Modelo de partículas

Sweep presenta dos modelos de partículas programados, el modelo de partícula esférica y el modelo de superficie-volumen. En la versión utilizada del programa, se implementa el modelo de partícula esférica que se define a continuación.

Modelo de partícula esférica:

- Las partículas son consideradas como esferas perfectas y pueden ser definidas por una variable: el volumen.
- La coagulación tiene lugar por coalescencia y no se conserva el área superficial.

En este trabajo, las partículas de hollín se consideran homogéneas con una densidad másica de $1,8 \text{ g/cm}^3$. Se considera como partícula de hollín cualquier estructura que conteniendo carbono e hidrógeno tenga al menos 32 átomos de carbono.

3.4.3 Mecanismos cinético-químicos detallados en fase gas

Para el modelado de los distintos experimentos de pirólisis y oxidación de mezclas de acetileno con etanol y el resto de compuestos oxigenados objeto de estudio en esta tesis, se utilizan los siguientes mecanismos en fase gas:

- Modelo cinético desarrollado por Skjøth-Rasmussen y cols. (2004), que describe la formación de benceno, a partir de hidrocarburos de cadena corta. Posteriormente, el modelo fue actualizado por Alzueta y cols. (2008) para representar la oxidación de acetileno en un reactor de flujo pistón.
- Modelo cinético propuesto por Alzueta y cols. (2001) para la oxidación del metanol.
- Modelo cinético propuesto por Alzueta y Hernández (2002) para la oxidación del etanol.
- Modelo cinético desarrollado por Frassoldati y cols. (2010) para la combustión de n-propanol e isopropanol.
- Modelo cinético para la oxidación de n-butanol propuesto por Sarathy y cols. (2009).
- Reacciones de formación y consumo de PAH procedentes del mecanismo conocido como ABF (Appel, Bockhorn y Frenkalch), desarrollado por Appel y cols. (2000).
- Modelo cinético publicado por Alzueta y cols. (1999) para la oxidación de dimetiléter.

Estos mecanismos o combinaciones de los mismos se utilizan para analizar los datos obtenidos en los distintos experimentos. En cada capítulo se indica cuál ha sido el mecanismo implementado para cada caso, con el fin de facilitar la interpretación de los datos experimentales.

3.4.4 Interpretación de experimentos

Con el fin de interpretar los resultados obtenidos experimentalmente mediante el uso de los resultados obtenidos por el modelado computacional, se pueden utilizar dos herramientas de análisis distintas: análisis de sensibilidad y análisis de velocidad. Dichas herramientas se describen a continuación.

3.4.4.1 Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad es una herramienta que permite obtener información cuantitativa del efecto que los cambios sufridos en los parámetros cinéticos utilizados pueden tener sobre las predicciones obtenidas con el modelo. Este análisis también puede ser utilizado para determinar qué constantes de velocidad necesitarían una mejor determinación experimental en el caso de que se tenga incertidumbre en los valores de las mismas. El análisis de sensibilidad se realiza habitualmente para una especie concreta y ofrece un valor numérico para cada reacción incluida en el mecanismo, que representa la variación que sufriría la especie analizada si el parámetro pre-exponencial (A) de esa reacción se duplicara. Si la respuesta a la perturbación en la constante cinética es notable, la reacción puede identificarse como relevante.

3.4.4.2 Análisis de velocidad de reacción

Otra herramienta de gran utilidad a la hora de analizar los resultados obtenidos mediante la simulación es el análisis de la velocidad de reacción. Esta herramienta permite determinar la contribución de cada reacción a las velocidades de formación o destrucción globales de cada especie. De este modo, se pueden establecer los caminos preferenciales por los que transcurre un mecanismo de reacción en unas condiciones determinadas. Además, este análisis también puede utilizarse para la eliminación de reacciones que no contribuyan de forma significativa a la formación y destrucción de especies y poder así reducir los esquemas de reacción.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Estudio de la interacción de mezclas combustibles en fase gas y validación del mecanismo cinético para mezclas acetileno-etanol

4.2 Estudio de la formación de hollín y compuestos gaseosos a partir de mezclas acetileno-etanol

4.3 Estudio de la formación de hollín y compuestos gaseosos a partir de mezclas acetileno-alcohol (metanol, etanol, isopropanol y n-butanol)

4.4 Comparación del efecto del etanol, el dimetiléter y el oxígeno en mezclas con acetileno sobre la formación de hollín y productos gaseosos

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez descritas las instalaciones, la metodología experimental y las técnicas de modelado utilizadas, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de oxidación y pirólisis de mezclas de acetileno con etanol y el resto de compuestos oxigenados. Los resultados experimentales obtenidos tanto en los experimentos en fase gas, como en los experimentos de formación de hollín se muestran conjuntamente con los datos resultantes del modelado cinético. Además, se incluyen los resultados obtenidos en el estudio de la interacción con O_2 y NO de los hollines procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol a distintas temperaturas, así como los datos procedentes de los análisis de caracterización de los mismos hollines.

4.1 Estudio de la interacción de mezclas combustibles en fase gas y validación del mecanismo cinético para mezclas acetileno-etanol

Uno de los objetivos principales de esta tesis es estudiar la interacción del acetileno y el etanol cuando reaccionan conjuntamente en distintas condiciones de combustión. En este capítulo se realiza un estudio exhaustivo de las interacciones gaseosas (en ausencia de formación de hollín) que tienen lugar durante la oxidación de las mezclas acetileno-etanol. Además, se analiza la influencia de distintos parámetros de operación sobre los productos de reacción.

Para ello, se llevan a cabo experimentos de oxidación de mezclas de acetileno y etanol en distintas condiciones estequiométricas, desde una atmósfera muy reductora hasta una muy oxidante. Las condiciones experimentales de partida de estos experimentos se han resumido en la Tabla 3.10 (Experimentos A.1 a A.16). Los experimentos se llevan a cabo a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas entre 775 y 1375 K. Las concentraciones de partida de ambos reactantes son muy bajas (500 ppm de acetileno y entre 50 y 200 ppm de etanol), con el fin de evitar la formación de hollín, analizando únicamente las interacciones en la fase gaseosa. Estas bajas concentraciones iniciales de los reactantes evitan también variaciones de temperatura ligadas a la liberación de calor en las reacciones exotérmicas que tienen lugar dentro del reactor.

Los productos mayoritarios encontrados en la corriente gaseosa de salida son acetileno, etanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Únicamente en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), se detecta la presencia en concentraciones muy bajas, de metano, etano y etileno. Dichas concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección de los aparatos de medida y se consideran despreciables frente a las de los productos mayoritarios de combustión y por ello no se muestran en este trabajo.

Para evaluar la interacción de acetileno y etanol en las condiciones descritas, se utiliza un mecanismo cinético-químico detallado en fase gas compuesto por un bloque de reacciones para el acetileno (Alzueta y cols., 2008), un bloque de reacciones para el etanol (Alzueta y Hernández, 2002) y un bloque de reacciones de formación y consumo de PAH hasta pireno (Appel y cols., 2000). Los cálculos se realizan utilizando el paquete informático de cinética química CHEMKIN y el código Senkin para reactor de flujo. El análisis de los resultados experimentales a través del mecanismo cinético-químico detallado en fase gas permite validar dicho mecanismo, así como profundizar en el análisis de la interacción de los reactantes en la mezcla y conocer las reacciones que tienen lugar durante el proceso.

De este modo, a partir de los datos experimentales y el mecanismo en fase gas utilizado, se pretende analizar la influencia de distintos factores, como son:

- Influencia de la temperatura.
- Influencia de la estequiometría.
- Influencia de la cantidad de etanol adicionada en la mezcla reactante.

Para una mejor estructuración de los datos mostrados y dada la importancia de la temperatura de reacción en el proceso, se presentan los resultados del estudio de la influencia de la estequiometría y la cantidad de etanol en función de la temperatura.

4.1.1 Análisis de la influencia de la estequiometría

Con el fin de mostrar el estudio de la influencia de la estequiometría de la mezcla reactante sobre los productos de combustión en la oxidación de mezclas acetileno-etanol se han seleccionado los resultados obtenidos en los experimentos A.3, A.7, A.11 y A.15 (Tabla 3.12). En dichos experimentos, la

concentración acetileno es de 500 ppm y la concentración de etanol es de 100 ppm, mientras que la relación de exceso de aire (λ) toma distintos valores entre 0,2 (condiciones muy reductoras) y 20 (condiciones muy oxidantes).

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los datos experimentales (símbolos) y de modelado (líneas) de concentración de acetileno y etanol y formación de CO y CO₂ en función de la temperatura para las distintas relaciones de exceso de aire consideradas. En general, en las condiciones estudiadas, los resultados procedentes del modelo reproducen de manera satisfactoria los resultados experimentales. Por ello, aunque el modelo presenta ciertas limitaciones puede ser de utilidad para explicar los procesos que tienen lugar en la combustión de las mezclas acetileno-etanol.

Tal y como se puede observar en la Figura 4.1, a partir de una determinada temperatura la concentración de acetileno y etanol disminuye según aumenta la temperatura para cualquiera de los valores de exceso de aire estudiados. Ambos compuestos comienzan a reaccionar alrededor de los 900 K independientemente de la relación de exceso de aire en la mezcla alimentada al reactor. La conversión de acetileno y etanol se produce a menores temperaturas a medida que aumenta la disponibilidad de oxígeno. Adicionalmente, el intervalo de temperaturas en el que se alcanza la conversión total o máxima de los reactantes es menor según aumenta λ .

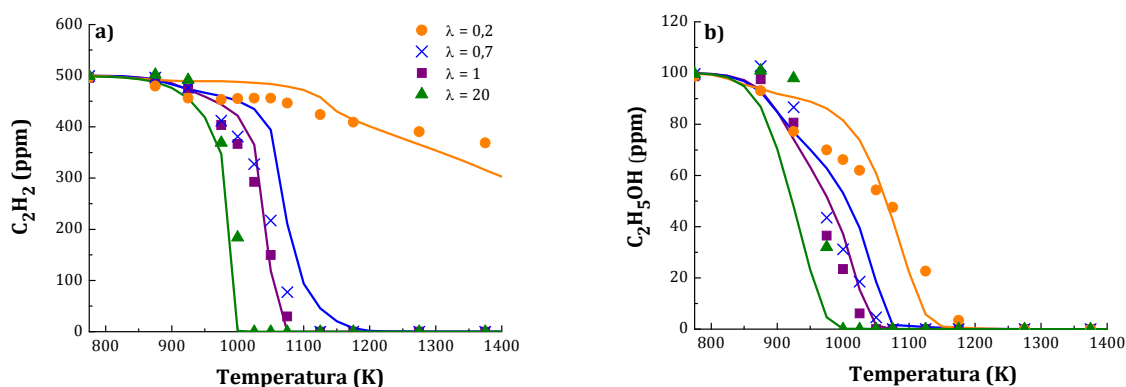


Figura 4.1. Concentración de salida de acetileno y etanol (experimental y modelado) en función de la temperatura para distintas relaciones de exceso de aire. Condiciones iniciales: [C₂H₂] = 500 ppm; [C₂H₅OH] = 100 ppm (Experimentos A.3, A.7, A.11 y A.15).

En el caso de la atmósfera más oxidante ($\lambda=20$), la conversión total de los reactantes se alcanza alrededor de los 1000 K, mientras que para condiciones estequiométricas y ligeramente reductoras ($\lambda=0,7$), el acetileno ha reaccionado completamente a 1100 K y el etanol a 1050 K.

Cuando la atmósfera presenta las condiciones más reductoras ($\lambda=0,2$), el acetileno no llega a consumirse por completo, ni siquiera a la temperatura más alta a la cual se lleva a cabo este estudio. Este hecho puede atribuirse a la menor formación de radicales en las atmósferas reductoras, que podría estar dificultando que el acetileno reaccione y se consuma totalmente. No ocurre lo mismo con el etanol que incluso en las condiciones más reductoras reacciona en su totalidad. Este hecho puede asociarse a la presencia de oxígeno en la molécula de etanol, lo que favorecería en mayor medida su oxidación, incluso en atmósferas reductoras (Alzueta y Hernández, 2002). Se puede observar en la Figura 4.1 que, en todos los casos estudiados, una vez que el etanol se consume, el descenso de la concentración de acetileno con la temperatura es más pronunciado.

La formación de monóxido de carbono (Figura 4.2) tiene lugar en paralelo al consumo de acetileno y etanol, y su concentración aumenta hasta alcanzar un máximo alrededor de 1025 K, para después disminuir de manera continua. La presencia de oxígeno afecta de manera notable a la evolución de la concentración de CO con la temperatura, y por tanto también a la de CO₂. Cuando la atmósfera es más oxidante, la máxima concentración de CO se alcanza a temperaturas más bajas y el perfil de concentración presenta un pico más pronunciado. En las condiciones más reductoras estudiadas ($\lambda=0,2$), la concentración de CO aumenta según lo hace la temperatura, sin llegar a alcanzar un máximo en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

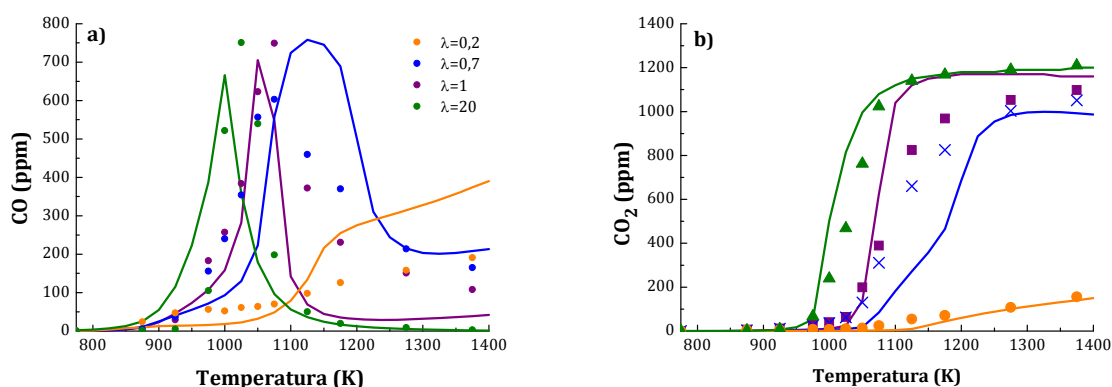


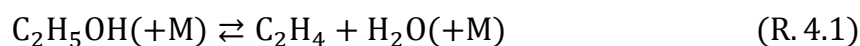
Figura 4.2. Concentración de salida de CO y CO₂ (experimental y modelado) en función de la temperatura para distintas relaciones de exceso de aire. Condiciones iniciales: [C₂H₂] = 500 ppm; [C₂H₅OH] = 100 ppm (Experimentos A.3, A.7, A.11 y A.15).

La concentración de CO₂ presenta un aumento coincidiendo con el máximo de CO que se acentúa cuanto más oxidante es la atmósfera de reacción. La oxidación de CO a CO₂ se ve favorecida a altas temperaturas y cuanto más oxidante es la atmósfera de combustión.

En general, el mecanismo cinético utilizado reproduce de manera satisfactoria las tendencias y valores de concentración registrados en los experimentos. Sin embargo, cabe señalar que cuanto más reductora es la atmósfera (para valores inferiores a $\lambda=0,7$), los resultados procedentes de la simulación divergen en mayor grado de los obtenidos experimentalmente. La discrepancia en el modelado puede deberse a que el modelo sólo incluye reacciones en fase gas y la formación de PAH hasta pireno y no incluye la formación de PAH más complejos y hollín; por tanto no se están considerando algunas de las reacciones que podrían cobrar mayor importancia en atmósferas reductoras.

A continuación, se presentan las rutas más importantes a partir de las cuales se consumen el acetileno y el etanol, según el modelo cinético utilizado. El consumo de ambos reactantes transcurre principalmente a través de la reacción con O_2 y radicales, como por ejemplo, OH, H, O, CH_3 y HO_2 .

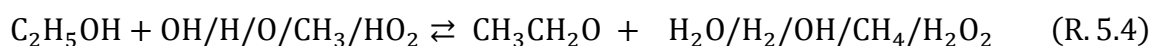
Generalmente, los alcoholes sufren reacciones de deshidratación, descomposición o deshidrogenación, dejando el átomo de O intacto en la molécula original y dando lugar a compuestos intermedios (aldehídos o cetonas) (Norton y Dryer, 1991b). Por otro lado, se producen en paralelo otras rutas de reacción, que dan lugar a radicales OH, principales responsables de la oxidación del hollín y sus precursores (Frenklach y cols., 1988):

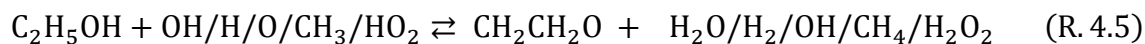


donde M representa un tercer cuerpo

A través de un análisis de velocidad de reacción, se determinan los caminos por los cuales el etanol se consume en las condiciones estudiadas en este trabajo. La ruta prioritaria de iniciación de la descomposición del etanol en este trabajo, según el mecanismo empleado, es la deshidrogenación del mismo.

La oxidación del etanol comienza mediante la reacción con radicales libres, principalmente OH, aunque la interacción con los radicales H y CH_3 es también significativa. Independientemente de las condiciones estequiométricas consideradas, el etanol reacciona con los distintos radicales dando lugar a las tres formas isoméricas del radical C_2H_5O :

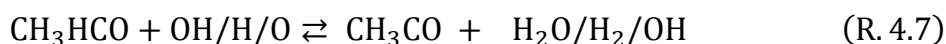




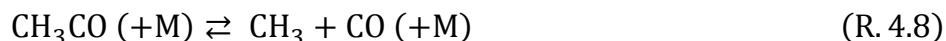
En las condiciones estudiadas, el isómero cuya presencia es dominante respecto a los demás es el CH_3CHOH y reacciona casi exclusivamente con oxígeno molecular a través de la reacción 4.6:



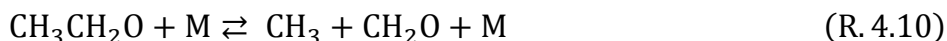
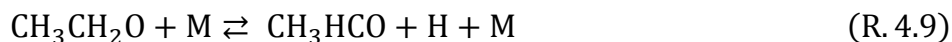
dando lugar a acetaldehído, que sufre la abstracción de un átomo de hidrógeno, dando lugar al radical acetilo:



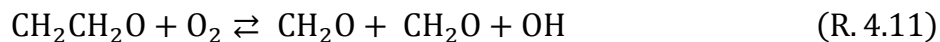
que a continuación se descompone en el radical metilo y CO:



Por otro lado, el radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ se descompone dando lugar a acetaldehído o bien dando lugar a formaldehído y radicales metilo:



El formaldehído se obtiene también, como producto principal, en la descomposición del tercer isómero formado:



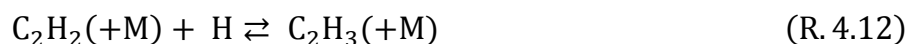
En las condiciones de este estudio, el formaldehído se consume, mediante reacción con radicales H y OH se oxida a CO y finalmente CO_2 , según la secuencia: $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$

El radical metilo, que se forma en pequeñas cantidades en las condiciones estudiadas, se recombina para dar lugar a productos como etano o etileno, como se explica más adelante, o bien acaba dando lugar a productos de oxidación.

El análisis de velocidad llevado a cabo para el estudio de la oxidación de las distintas mezclas acetileno-etanol permite identificar también las reacciones que contribuyen de manera significativa al consumo de acetileno. El acetileno presenta un enlace carbono-hidrógeno fuerte (Laskin y Wang, 1999; Alzueta y cols., 2008) lo que dificulta la reacción con otros radicales. Por ello, el acetileno se recombina dando lugar a compuestos intermedios para posteriormente seguir la reacción inversa o reaccionar para formar nuevos

productos. En las condiciones de operación de este trabajo, las reacciones de acetileno dominantes son la interacción del mismo con O_2 y los radicales H, OH, O.

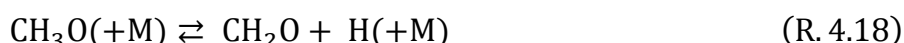
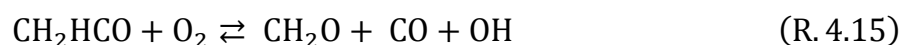
La ruta más importante de consumo de acetileno, en las distintas condiciones estudiadas, tiene lugar a través de la reacción 4.12 en la que por medio de adición de un átomo de H, el acetileno forma radicales vinilo



El radical vinilo, que ha sido identificado como uno de los radicales que juegan un papel relevante en el consumo de acetileno (Varatharajan y Williams, 2001), se descompone para dar lugar a HCO y formaldehído (reacción 4.13), que posteriormente se oxidan a CO y CO_2 .



El radical vinilo puede dar lugar también a CH_2HCO según la reacción 4.14, lo que deriva en la formación de formaldehído de manera directa a través de la reacción 4.15, o bien siguiendo las reacciones 4.16 a 4.18.

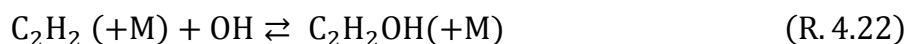


Paralelamente a la reacción con los radicales H, otra de las vías de consumo de acetileno más importante es la que tiene lugar a través de las reacciones con los radicales O:



Siendo, en este caso, predominante la reacción 4.20 que da lugar a la formación de HCCO que posteriormente se oxida a CO y CO_2 mediante la interacción con O_2 . Las reacciones 4.19 y 4.20 son lentas a temperaturas inferiores a 1000 K y por tanto la concentración de radicales en el medio es un parámetro crucial para que dichas reacciones puedan tener lugar. Al aumentar la temperatura de trabajo, la concentración de radicales libres también aumenta y el consumo de acetileno se acelera, tal y como se observa en la Figura 4.1, a la vez que aumenta la formación de CO y CO_2 (Figura 4.2).

Además de interactuar con radicales H y O, que aparecen como las rutas principales de consumo de acetileno en las diferentes condiciones estudiadas, el acetileno reacciona a través de otras rutas comparativamente menos importantes. Así, las interacciones con O₂ y radicales OH cobran importancia en atmósferas más oxidantes a través de las reacciones 4.21 a 4.25:



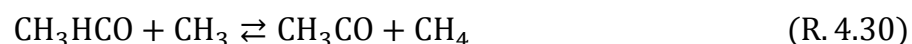
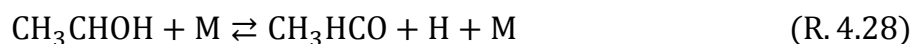
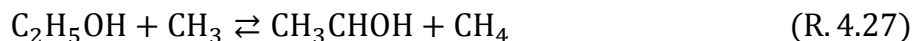
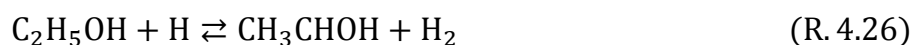
En la Figura 4.1 se puede observar que tanto a partir de los datos experimentales como de modelado, la concentración de acetileno sufre un descenso brusco, coincidiendo con un aumento en la formación de CO y CO₂ (Figura 4.2) y con la mayor disponibilidad de oxígeno. Estas observaciones pueden atribuirse al hecho de que, tras el inicio del proceso de reacción, las principales reacciones de consumo de acetileno en condiciones oxidantes son aquéllas en las que están implicados el radical O y el O₂ (reacciones 4.20 y 4.21), que finalmente dan lugar a CO y CO₂ a través de la rápida conversión de HCO.

Según el análisis de velocidad de reacción realizado, se puede decir que en condiciones muy reductoras ($\lambda = 0,2$), una vez consumidos el oxígeno y el etanol, el acetileno continúa reaccionando (Figura 4.1) y la concentración de CO y CO₂ aumenta en todo el intervalo de temperaturas estudiado (Figura 4.2). Las rutas de consumo que sigue el acetileno pueden ser, según indica el modelo, bien la descomposición térmica (favorecida por el aumento de temperatura) o bien la oxidación a través de las reacciones 4.20, 4.21, 4.24 y 4.25, favorecidas por la descomposición de etanol en radicales O y OH.

Tal y como se menciona anteriormente, en condiciones muy reductoras ($\lambda = 0,2$), se detectan trazas de metano, etano y etileno en la corriente gaseosa de salida del reactor. A través del análisis de velocidad de reacción se pueden determinar las rutas de formación de estas especies. Así mismo, se observa la formación de una ligera capa de hollín apenas perceptible, que queda adherida a las paredes del reactor.

Según el modelo, el etileno detectado se forma directamente a partir de la descomposición de etanol a través de la reacción 4.1.

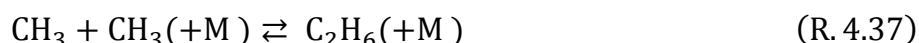
El radical metilo, necesario para la formación de metano y etano, se forma mayoritariamente a través de las reacciones 4.8 y 4.10. En menor medida, el CH_3 se forma a partir de las reacciones 4.16 y las reacciones 4.26 a 4.33:



La velocidad de formación de metano es muy baja en el intervalo de bajas temperaturas, donde el metano se forma a través las reacciones 4.34 a 4.36. A partir de 1075 K, únicamente la hidrogenación del radical metilo (reacción 4.34) contribuye a la formación de metano.



El etano se forma exclusivamente mediante la recombinación de radicales metilo a través de la reacción 4.37:



El etano y el etileno, que es la forma estable del radical vinilo (Norton y Dryer, 1991b), pueden reaccionar con otros hidrocarburos de cadena corta y benceno para producir PAH (Ledesma y cols., 2002) y posteriormente hollín, lo que podría explicar la fina capa de hollín observada en estos experimentos llevados a cabo en condiciones muy reductoras.

4.1.2 Análisis de la influencia de la cantidad de etanol añadida en la mezcla reactante

Con el fin de analizar la influencia de la cantidad de etanol adicionada en la mezcla reactante sobre los principales compuestos encontrados en la corriente gaseosa de salida (C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO y CO_2), se han seleccionado los

experimentos realizados en condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$). En estos experimentos (Tabla 3.12 – Experimentos A.1 a A.4) la concentración de acetileno se fija en 500 ppm, mientras que la cantidad de etanol adicionada toma distintos valores: 0, 50, 100 y 200 ppm.

La Figura 4.3 muestra la evolución de la concentración de acetileno y etanol, en función de la temperatura, para las distintas cantidades de etanol añadidas en la mezcla reactante en condiciones estequiométricas. De nuevo se comprueba que el modelo es capaz de reproducir los datos experimentales, por lo que se considera adecuado su uso para interpretar los resultados obtenidos. Comparando la evolución de ambos reactantes se puede decir que el etanol es más reactivo que el acetileno y se consume a temperaturas más bajas. Una vez consumido todo el etanol, el consumo de acetileno se acelera de manera notable.

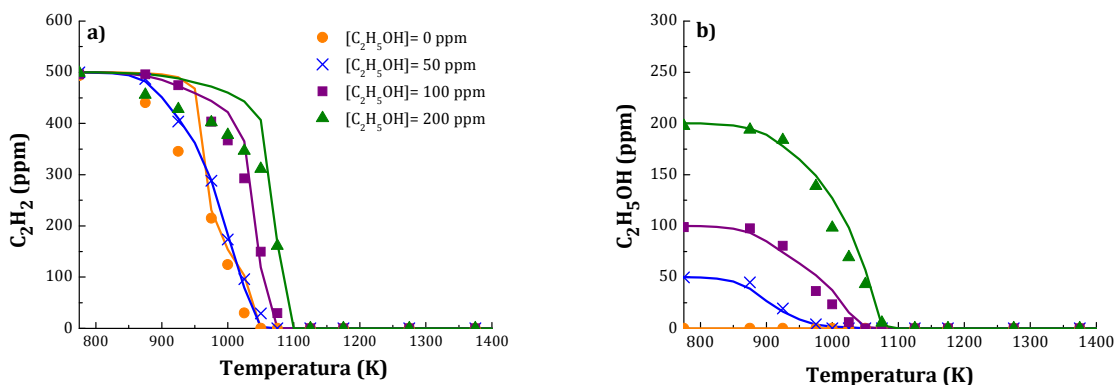


Figura 4.3. Concentración de salida de acetileno y etanol (experimental y modelado) en función de la temperatura en condiciones estequiométricas. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500$ ppm; $[C_2H_5OH] = 0, 50, 100$ y 200 ppm (Experimentos A.1 a A.4).

A partir de la Figura 4.3 se puede deducir que la presencia etanol afecta a la temperatura a la cual el acetileno comienza a reaccionar. Así, en ausencia de etanol, el acetileno comienza a reaccionar a temperaturas más bajas que en presencia del mismo. La temperatura a la que el acetileno comienza a reaccionar aumenta según aumenta la cantidad de etanol adicionada a la mezcla combustible.

De acuerdo al análisis de velocidad de reacción realizado, en las condiciones de este estudio, las reacciones que inician el consumo de acetileno presentan una dependencia mínima con la cantidad de etanol en la mezcla reactante. Sin embargo, las rutas a través de las que transcurre la reacción del acetileno sí que se ven afectadas por la cantidad de etanol en la mezcla inicial. Según el modelo cinético empleado, al aumentar la concentración de etanol

alimentada al reactor, se favorece la reacción del acetileno con O para dar lugar a radicales quetenilo (HCCO) (reacción 4.20). De este modo, se favorece la oxidación de acetileno y otros compuestos intermedios a CO y CO₂, dificultando la formación de precursores de PAH y hollín.

Con el propósito de evaluar la influencia de la concentración de etanol sobre la formación de CO y CO₂, se definen los rendimientos a CO y CO₂, η_{CO} y η_{CO_2} , que relacionan la cantidad de carbono presente en el CO y CO₂ resultantes de la reacción con la cantidad de carbono alimentada al reactor:

$$\eta_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}_{\text{salida}}}{2[\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{entrada}}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$\eta_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2_{\text{salida}}}{2[\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{entrada}}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

En la Figura 4.4 se muestran los rendimientos definidos en las ecuaciones 4.1 y 4.2 obtenidos en los experimentos A.1 a A.4 (Tabla 3.12) en función de la temperatura. Una vez más, queda demostrada la capacidad del modelo para predecir las tendencias experimentales. La evolución del valor de dichos rendimientos no varía apreciablemente a pesar de la variación de la cantidad de etanol que se adiciona en la mezcla alimentada al reactor. Sin embargo, sí se puede observar que al aumentar la concentración de etanol, el máximo que alcanza el rendimiento a CO se alcanza a temperaturas más altas, lo que concuerda con el inicio de la reacción de acetileno que también se da a temperaturas más altas según aumenta la concentración de etanol en la mezcla inicial. Así mismo, según aumenta la cantidad de etanol en la mezcla inicial, el valor máximo de rendimiento a CO presenta unos valores más bajos, favoreciendo la oxidación a CO₂.

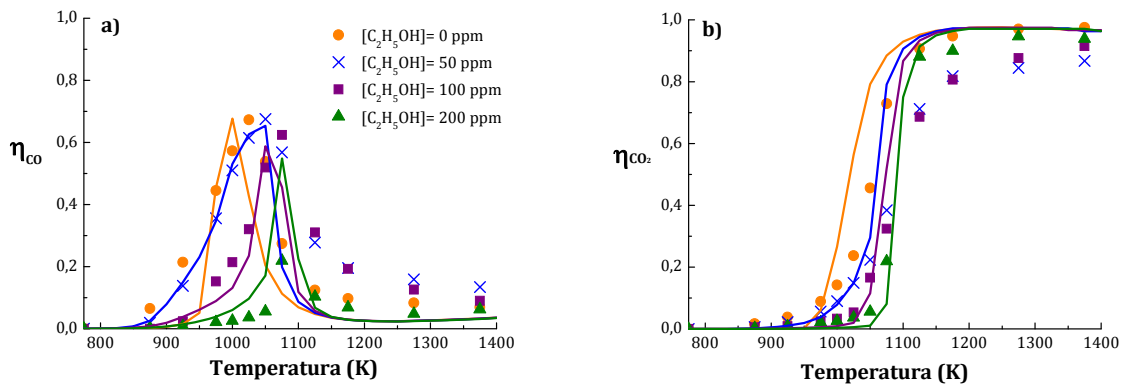


Figura 4.4. Rendimientos a CO y CO₂ (experimental y modelado) en función de la temperatura en condiciones estequiométricas. Condiciones iniciales: [C₂H₂] = 500 ppm; [C₂H₅OH] = 0, 50, 100 y 200 ppm.

4.2 Estudio de la formación de hollín y compuestos gaseosos a partir de mezclas acetileno-etanol

Tal y como ya se ha mencionado, el objetivo fundamental de este trabajo consiste en estudiar la formación de hollín y contaminantes gaseosos a partir de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol. Para conseguir dicho objetivo, se han llevado a cabo experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol a presión atmosférica entre 975 y 1475 K (Tablas 3.12 y 3.13).

En este estudio, el acetileno, como precursor del hollín, se considera el combustible principal en las mezclas; mientras que la influencia de la presencia de etanol sobre la formación de hollín y productos gaseosos se evalúa desde dos puntos de vista:

Influencia del etanol como sustituto del combustible principal. En estos experimentos se mantiene fija la concentración total de reactantes (acetileno y etanol) en 50000 ppm y se va variando el porcentaje en volumen de etanol en la mezcla. Las condiciones iniciales de estos experimentos se presentan en la Tabla 3.12.

Influencia del etanol como aditivo al combustible principal. En la mayoría de estos experimentos se mantiene fija la concentración de acetileno en 30000 ppm y se varía la concentración de etanol desde 0 hasta 20000 ppm (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.1 a D.9). Se llevan a cabo también experimentos complementarios en los que se toman concentraciones de acetileno de 15000, 20000 y 40000 ppm (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.10 a D.13) con el objeto de evaluar el efecto de la relación concentración inicial de acetileno/concentración inicial de etanol (R). Con el propósito de estudiar el efecto sinérgico de las mezclas, se llevan a cabo experimentos de pirólisis individual de acetileno y etanol (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.14 a D.25), cuya suma de resultados se compara con los resultados de los experimentos de pirólisis de las correspondientes mezclas de ambos reactantes.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en las distintas series de experimentos, incluyendo la cantidad total de hollín recogido y las concentraciones de las especies gaseosas detectadas y cuantificadas a la salida del reactor. Además, para facilitar el análisis de resultados, se muestran los valores de rendimientos a hollín y a gas, $\eta_{\text{hollín}}$ y η_{gas} , que se definen como el porcentaje de la cantidad de carbono presente en el hollín y en la corriente

gaseosa, respectivamente, con respecto a la cantidad de carbono presente en los gases de entrada (Ecuaciones 4.3 y 4.4)

$$\eta_{\text{hollín}} = \frac{C_{\text{hollín}}}{C_{\text{gases entrada}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$\eta_{\text{gas}} = \frac{C_{\text{gases salida}}}{C_{\text{gases entrada}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Así mismo, se presentan los datos que se obtienen a partir del modelado cinético. En este punto, es primordial destacar que utilizando el modelado cinético no se puede reproducir de manera exacta los datos experimentales, ya que el modelo, en esta etapa de desarrollo, incluye únicamente reacciones en fase gas y todavía no incluye reacciones y procesos de formación de hollín. Los datos obtenidos a partir de la simulación, incluyendo el análisis de velocidad de reacción, han de ser interpretados de manera cauta cuando se aplican a experimentos en los que se forma hollín. En este estudio se decide usar el modelado computacional con el fin de analizar las interacciones en fase gas e identificar los principales caminos de reacción que llevan a la disminución de PAH y hollín, siempre teniendo en cuenta las limitaciones mencionadas.

A pesar de que son numerosos los grupos de investigación que hoy en día trabajan en el modelado de los procesos de combustión, todavía no se dispone de un software capaz de modelar de manera conjunta las interacciones en fase gas, la transición de fase a gas a fase sólida y la formación de hollín. Por ello, en esta tesis se utilizan los mecanismos cinéticos en fase gas ya descritos en el Capítulo 3.4 y el software CHEMKIN con el código Senkin para reactor de flujo para el análisis de resultados.

No obstante, en este capítulo (Sección 5.2.1.4) se muestran los resultados obtenidos, a través del programa de simulación MOPS, para algunos experimentos seleccionados. Dicho programa, creado por el grupo CoMo de la Universidad de Cambridge y descrito detalladamente en el Capítulo 3.4, está diseñado con el propósito de resolver conjuntamente la parte cinético-química y la formación de hollín en un sistema de reacción.

4.2.1 Influencia de la presencia de etanol, como sustituto del combustible principal, sobre la formación de hollín y productos gaseosos, en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol

A continuación se analiza, fundamentalmente, la influencia de la presencia de etanol como sustituto del acetileno, sobre la formación de hollín y productos gaseosos procedentes de la pirólisis de las mezclas de acetileno y etanol. Para ello se llevan a cabo experimentos en los cuales la concentración total de reactantes se fija en 50000 ppm y el volumen de etanol con respecto a la cantidad total de reactantes se varía entre el 5 y el 40% (Tabla 3.14 – Series de Experimentos C.2 a C.5). Además se llevan a cabo experimentos de pirólisis de 50000 ppm de acetileno (Tabla 3.14 – Serie de Experimentos C.1). Todos los experimentos se realizan a presión atmosférica, entre 975 y 1475 K.

4.2.1.1 Influencia de la temperatura de operación y la cantidad de etanol en la mezcla reactante sobre el rendimiento a hollín y a gas

En este apartado se analiza la influencia, tanto de la temperatura de operación como de la cantidad de etanol sobre el rendimiento a hollín y a gases como un primer análisis general de los productos obtenidos. En la Figura 4.5 se muestran los resultados experimentales obtenidos para el rendimiento a hollín y a gas en función de la temperatura. Cabe destacar que la suma de ambos rendimientos no es del 100%, como podría esperarse, ya que paralelamente a la formación de hollín tiene lugar la formación de alquitranes y carbón pirolítico (Oberlin, 2002). Estos subproductos no se recogen ni se cuantifican, ya que permanecen pegados a las paredes del reactor y su recogida interferiría de manera negativa en la recogida del hollín, que es uno de los objetivos principales de esta tesis. No obstante, se han llevado a cabo una serie de experimentos de combustión completa que han permitido verificar el balance atómico del carbono tal y como se ha hecho en estudios anteriores (Ruiz y cols., 2007a; 2007b; 2007c; Ruiz, 2008). En dichos experimentos, además de cuantificar el hollín y los gases a la salida del reactor, se lleva a cabo la combustión completa, con aire sintético a 1200 K, de los materiales que quedan adheridos a las paredes del reactor. El balance total de carbono en todos los casos cierra por encima del 96%.

Los datos experimentales muestran una buena repetitividad, tal como se puede observar en la Figura 4.5. Se presentan como ejemplo dos series de experimentos llevadas a cabo en las mismas condiciones de operación,

alimentando una mezcla con el 20% de etanol en volumen respecto a la cantidad total de reactantes (20% etanol y 20% etanol (R)). Los resultados indican que existe una muy buena repetitividad, apareciendo de hecho superposición entre los datos experimentales en algunos casos, lo que dificulta la distinción entre experimentos.

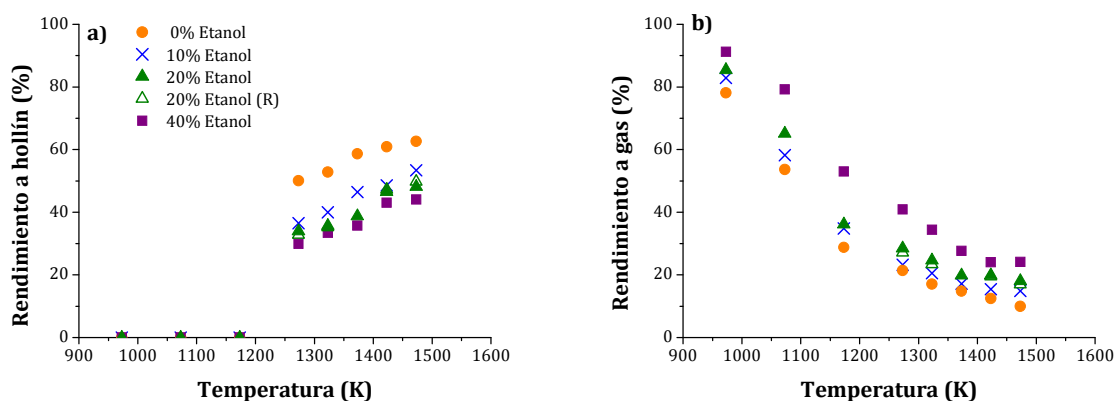


Figura 4.5. Rendimientos a hollín y gas obtenidos en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.

Como se ve en la Figura 4.5, el hollín comienza a formarse en cantidades apreciables a partir de 1275 K, coincidiendo con trabajos similares realizados anteriormente (Mendiara y cols., 2005; Ruiz y cols., 2007a; 2007c) y su formación se ve favorecida al aumentar la temperatura. Por el contrario, el rendimiento a gas disminuye al aumentar la temperatura, ya que cuanto más carbono está formando parte del hollín, menor es la cantidad de carbono disponible para dar lugar a productos gaseosos.

Según aumenta el porcentaje volumétrico de etanol con respecto a la cantidad total de reactantes en la mezcla, se observa una disminución del rendimiento a hollín. De forma contraria, el rendimiento a gases aumenta con la cantidad de etanol en la mezcla inicial, debido de nuevo a la menor disponibilidad del carbono para recombinarse dando, por tanto, lugar a especies gaseosas. Este hecho indica que la presencia de etanol en la mezcla reactante afecta a los procesos de reacción que están teniendo lugar en el sistema, dando lugar a esta disminución en la formación de hollín. Un examen más profundo de los resultados experimentales relativos a los productos de reacción obtenidos a la salida del reactor puede ayudar a analizar los procesos que están teniendo lugar. De esta forma se puede llegar a identificar las causas que llevan a esta reducción de la formación de hollín y aumento de los productos gaseosos carbonosos a la salida del reactor.

4.2.1.2 Influencia de la temperatura y la cantidad de etanol en la mezcla reactante sobre los productos gaseosos

A continuación se presenta un análisis más detallado de la influencia de la temperatura y la concentración de etanol en la mezcla reactante sobre los productos gaseosos mayoritarios que aparecen en la corriente gaseosa de salida del reactor. En este análisis se incluyen datos experimentales (símbolos) y resultados procedentes del modelado cinético (líneas). Únicamente se incluyen los datos de modelado cinético para las mezclas con un contenido en 10 y 40% de etanol con el fin de facilitar el análisis de resultados.

A partir del modelado cinético no se pretende reproducir con exactitud los datos experimentales, como ya se ha explicado en el apartado anterior. El objetivo es, en este caso y con los medios disponibles, analizar las tendencias y evoluciones de las concentraciones de los distintos compuestos gaseosos. De esta forma, mediante el apoyo de una base teórica, se pueden conocer y analizar los distintos procesos en fase gas que tienen lugar en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol y ofrecer una explicación a la variación de la formación de hollín debido a la presencia de etanol en la mezcla reactante.

Las especies gaseosas detectadas y cuantificadas a la salida del reactor en cada experimento son acetileno, etanol, monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno, metano, etileno, etano, propano, propileno, propadieno, 1,3-butadieno, isobutano, n-butano y benceno. Los valores de concentración de dichos compuestos en los distintos experimentos realizados se muestran en las Figuras 4.6 a 4.13.

En primer lugar, a partir de la Figura 4.6, se analiza la evolución de la conversión del acetileno observada experimentalmente en función de la temperatura.

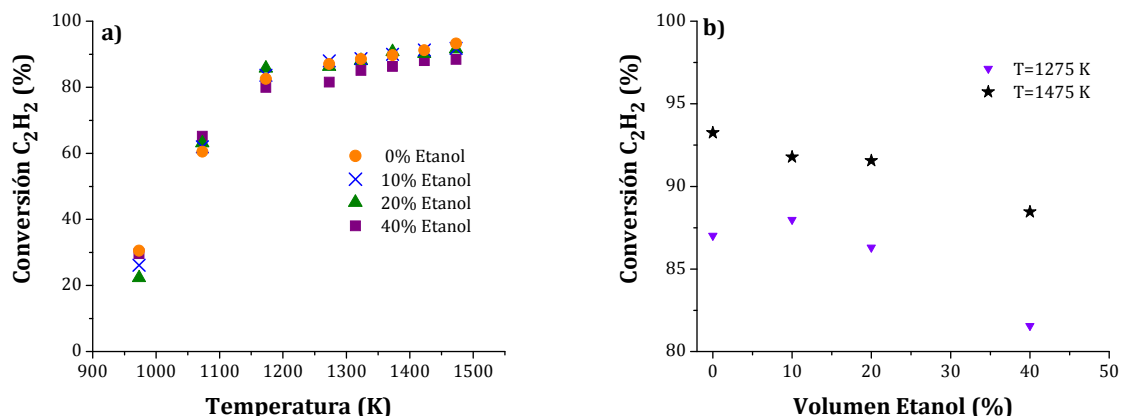
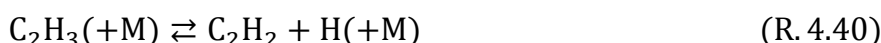
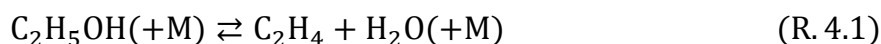


Figura 4.6. Conversión de acetileno en función de a) temperatura y b) porcentaje de etanol en la mezcla; en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.

La descomposición de acetileno se ve favorecida al aumentar la temperatura independientemente de la cantidad de etanol presente en la mezcla reactante (Figura 4.6a). La conversión de acetileno se ve afectada ligeramente por el porcentaje de etanol en la mezcla alimentada al reactor, produciendo un descenso global de la conversión de acetileno al aumentar el porcentaje de etanol en la mezcla (Figura 4.6b). A partir del análisis de velocidad de reacción realizado se deduce que este hecho está provocado por la descomposición de parte del etanol en etileno, que da lugar a acetileno según las reacciones 4.1 y 4.38 a 4.42:



Si se analiza de manera conjunta la evolución de las concentraciones de acetileno e hidrógeno (Figura 4.7), se observa que el aumento de la temperatura de reacción conlleva la disminución de la concentración de acetileno y el aumento de la concentración de hidrógeno. El consumo de acetileno y la producción de hidrógeno concuerdan con la teoría de formación de hollín a través de la ruta HACA en la que se consume acetileno y se produce H₂, y que se ve favorecida a altas temperaturas. La evolución de estos dos compuestos con la temperatura concuerda también con la tendencia creciente

encontrada en la formación de hollín con el aumento de la temperatura, mostrada anteriormente (Figura 4.5).

Al aumentar la concentración inicial de etanol en la mezcla combustible, se puede observar en la Figura 4.7 una disminución en la concentración de acetileno a la salida del reactor, debido a que el contenido en acetileno en la mezcla reactante es también más bajo. El aumento del porcentaje de etanol en la mezcla inicial supone un aumento en la concentración de hidrógeno en la corriente de salida, lo que se atribuye al mayor contenido de átomos de hidrógeno en la molécula de etanol que en la molécula de acetileno.

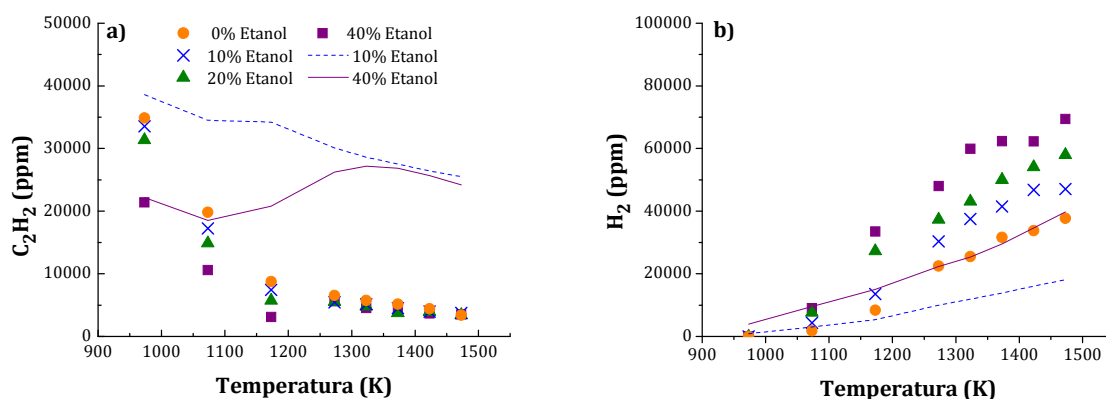


Figura 4.7. Concentración de a) acetileno y b) hidrógeno a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.

Para las temperaturas más elevadas, el modelo no reproduce adecuadamente los resultados experimentales obtenidos para el acetileno y el hidrógeno. Esto se debe a que el mecanismo cinético-químico en fase gas empleado no incluye los procesos de formación de hollín en los que dichos compuestos juegan un papel fundamental. A través de la ruta HACA, que conlleva el consumo de acetileno y la producción de hidrógeno, comienzan a formarse y crecer los precursores de los PAH y el hollín. Por ello, el modelo sobreestima los valores de concentración de acetileno, cuyo consumo no se refleja y se predicen valores de hidrógeno más bajos que los registrados experimentalmente, ya que su producción no está contemplada. Mientras que en el caso del hidrógeno, el modelo es capaz de reproducir la tendencia experimental, no ocurre lo mismo con el acetileno, debido a que se consume, pero también se forma a partir de ciertas reacciones (reacciones 4.1 y 4.38 a 4.42) y el modelo no es capaz de reproducir la tendencia descendente de su concentración con la temperatura. Dicha observación es más evidente en el caso en el que la concentración de etanol supone un 40% en volumen en la mezcla, dado que hay más radicales disponibles que favorecen la diversificación de reacciones.

La concentración de etanol disminuye rápidamente con el aumento de temperatura, mostrando una conversión muy elevada a partir de 1075 K y se consume totalmente por encima de 1275 K (Figura 4.8). Si se compara el consumo de acetileno y etanol a partir de los datos presentados en las Figuras 4.7 y 4.8, se puede decir que el etanol es significativamente más reactivo que el acetileno, y se consume por completo a temperaturas más bajas. El modelo reproduce de forma satisfactoria la evolución de la concentración de etanol con la temperatura.

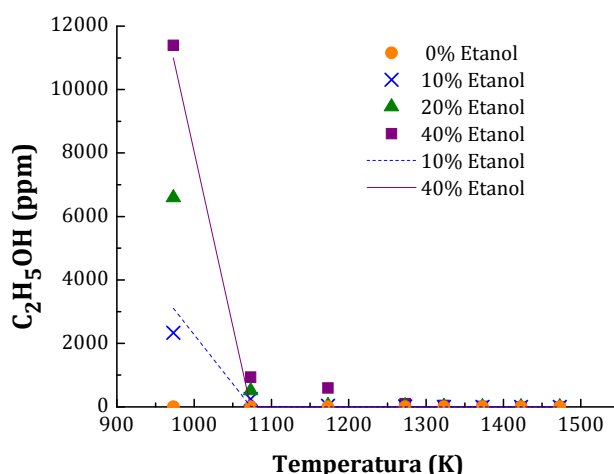


Figura 4.8. Concentración de etanol a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.

En la corriente de salida se observa la presencia de cantidades considerables de CO y CO₂ (Figura 4.9). Cuanto mayor es el contenido de etanol en la corriente de alimentación, mayor es el contenido en CO y CO₂ en la corriente de salida, debido al contenido de oxígeno en la molécula de etanol, que favorece las reacciones de oxidación de compuestos intermedios. Este hecho probablemente causa la disminución de la concentración de precursores del hollín, ya que a través de las reacciones de oxidación se impide que el carbono participe en reacciones de crecimiento de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Para una concentración inicial de etanol dada, en general, la concentración de CO aumenta al aumentar la temperatura hasta alcanzar una concentración más o menos constante alrededor de 1075 K.

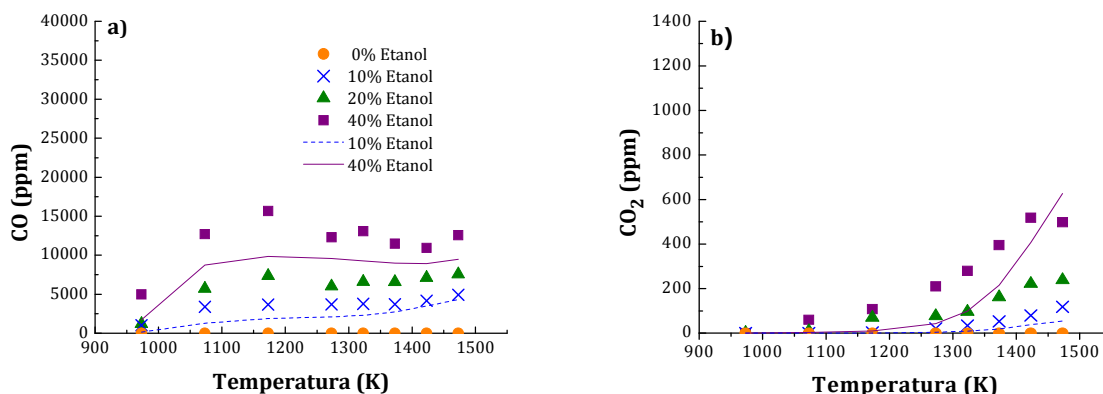


Figura 4.9. Concentración de a) CO y b) CO₂ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactivos de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.

Las reacciones 4.43 a 4.49 describen las rutas principales de formación de CO en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol.



La concentración de CO₂ (Figura 4.9b) aumenta de manera continua por encima de 1075 K, debido a la interacción de CO con radicales. Por tanto, se puede decir que la oxidación hacia CO₂ se ve comparativamente favorecida a altas temperaturas, mientras que la de CO permanece básicamente constante. Los datos experimentales quedan razonablemente bien representados por los resultados obtenidos a partir del modelo.

La presencia de metano en la corriente de salida es notable (Figura 4.10). El metano es un gas especialmente estable en las condiciones de este estudio y por ello aparece como un producto final de la reacción. El metano se forma mayoritariamente a través de la hidrogenación del radical metilo (reacción 4.34) que se forma, en las condiciones presentes, a partir de la reacción 4.8 y las reacciones 4.26 a 4.31.

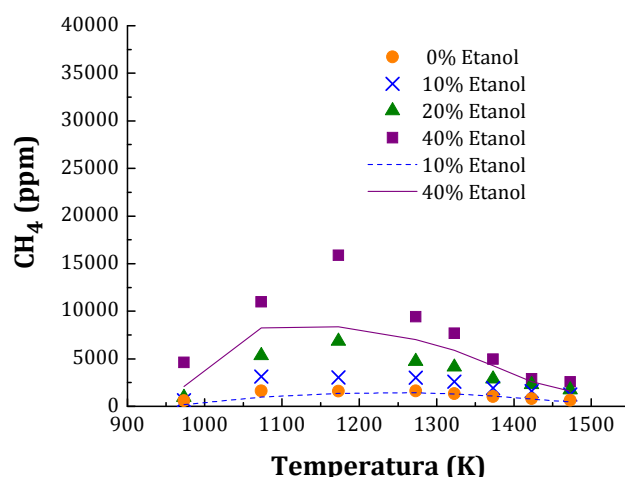


Figura 4.10. Concentración de metano a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.

Los radicales metilo formados a partir de estas reacciones pueden recombinarse con hidrógeno para dar lugar a metano. La concentración de metano aumenta hasta alcanzar un máximo a 1175 K (Figura 4.10). Este hecho apunta a que la concentración de metano disminuye a partir de 1175 K debido a que se ven favorecidas las reacciones de formación de PAH y hollín, en lugar de la secuencia de reacciones anteriormente mencionadas. Al aumentar la concentración de etanol en la corriente de alimentación, aumenta la concentración de metano en la corriente gaseosa de salida. A partir de estos resultados se deduce que la presencia de etanol favorece la secuencia de reacciones que dan lugar a la formación de metano, que se da en mucha menor medida en la pirólisis del acetileno (Mendiara y cols., 2005; Ruiz y cols., 2007c). Esto indica que la presencia de etanol dificulta la participación de carbono en las rutas de reacción que dan lugar a los precursores de hollín, dando en su lugar otros productos, como en este caso, el metano. El modelo es capaz de captar de manera aceptable los resultados y tendencias experimentales, teniendo en cuenta que los radicales metilo, tan importantes en la formación de metano, pueden tener también un papel fundamental en la formación de precursores de hollín.

La Figura 4.11 muestra los valores de concentración de etileno y etano, que provienen de la descomposición de las mezclas acetileno-etanol, en función de la temperatura. Como puede ser observado en dicha figura, las concentraciones de ambos compuestos alcanzan un máximo cercano a los 1075 K.

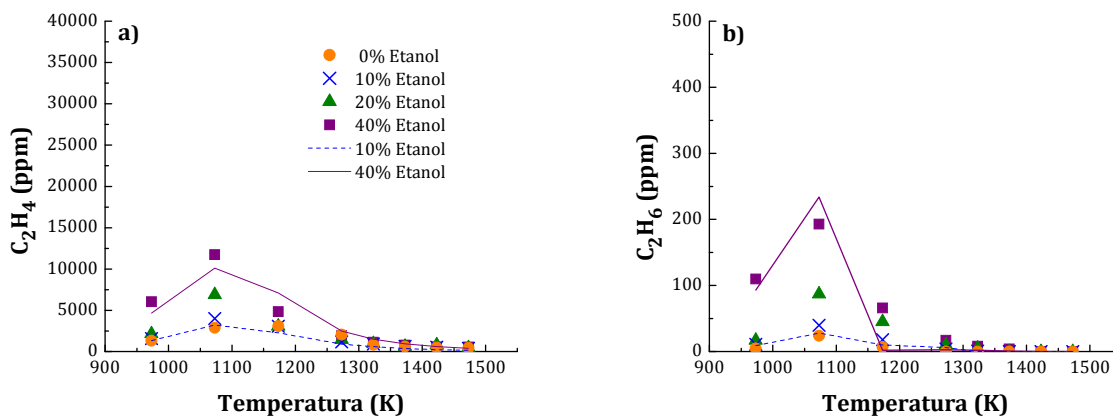
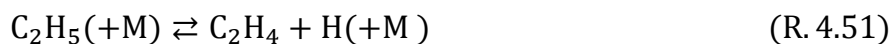


Figura 4.11. Concentración de a) C_2H_4 y b) C_2H_6 a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Intervalo de temperatura: 975 - 1475 K.

El etileno, que se forma principalmente a partir de la descomposición térmica del etanol, y el etano, que proviene en su mayoría de la recombinación de radicales metilo, aparecen como resultado de la competición entre la descomposición del etanol y la adición de hidrógeno a las moléculas de acetileno. El etano y el etileno, que se considera precursor del radical vinilo (a través de la secuencia reacciones 4.39, 4.50 y 4.51), pueden participar en reacciones con benceno o con otros intermedios que contribuyen al crecimiento de PAH (Ledesma y cols., 2002). Por lo tanto, la tendencia descendente que presentan ambos compuestos con la temperatura, apunta probablemente al consumo de estos compuestos en la formación de PAH y hollín.



El modelo reproduce satisfactoriamente los resultados y tendencias experimentales.

El incremento en la concentración de etanol en la mezcla reactante, se traduce en un incremento de las concentraciones de etileno y etano a la salida del reactor. Este hecho apunta a que la presencia de etanol aparentemente modifica las especies y radicales reactantes, dificultando las reacciones de crecimiento de PAH y posterior formación de hollín y formando en su lugar otros productos finales de salida.

Entre los compuestos detectados en la corriente de salida, se encuentra también el benceno, el primer anillo aromático, considerado un compuesto clave en las reacciones de crecimiento de PAH. En la Figura 4.12 se observa el máximo que alcanza la concentración de benceno cerca de 1075 K. Según aumenta la temperatura, se registran concentraciones más bajas de benceno, lo que se puede atribuir al consumo de benceno en el crecimiento de hidrocarburos aromáticos de mayor tamaño.

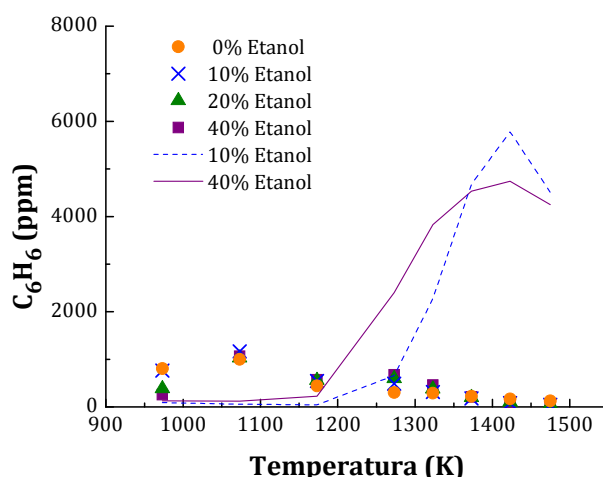


Figura 4.12. Concentración de benceno a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Intervalo de temperatura: 975 - 1475 K.

En el intervalo de temperaturas más bajas se puede observar que cuanto más baja es la concentración de etanol a la entrada del reactor, más alta es la concentración de benceno en la corriente de salida. Esto es debido a que la mayor concentración de acetileno en la mezcla combustible favorece la formación de benceno en las condiciones estudiadas de acuerdo a las reacciones 4.12, 4.52 y 4.53:



Se observa que el perfil del modelo está sobredimensionado y desplazado a mayores temperaturas, aun así los caminos de reacción obtenidos a partir del mismo para la formación de benceno sí parecen explicar las tendencias experimentales observadas.

Sin embargo, al aumentar la temperatura, esta tendencia se invierte, y se observa que al aumentar la concentración de etanol a la entrada del reactor,

aumenta la concentración de benceno en la corriente de salida. Esto se debe probablemente a que el incremento de la cantidad de etanol en la alimentación favorece reacciones competitivas que oxidan los compuestos intermedios y dificultan que el benceno se recombine, para dar lugar a PAH de mayor tamaño.

El modelo no es capaz de reproducir las tendencias experimentales observadas ya que el benceno, al igual que el acetileno y el hidrógeno, es una especie que juega un papel relevante en las reacciones de formación de hollín que no están incluidas en el mecanismo cinético en fase gas utilizado. El modelo sobrepredice la producción de benceno ya que no contempla un consumo de dicho compuesto tan rápido y a tan bajas temperaturas, sino que estima un aumento constante de la formación de benceno para finalmente disminuir en reacciones de formación y crecimiento de PAH de mayor tamaño.

La suma de las cantidades totales de hidrocarburos de tres carbonos (propano, propadieno y propileno) y de cuatro carbonos (1,3-butadieno, isobutano y n-butano) presentes en su estructura frente a la temperatura, se presentan en la Figura 4.13.

El crecimiento de especies y radicales estables de dos carbonos puede resultar en una cantidad apreciable de hidrocarburos de tres y cuatro carbonos, que pueden aparecer como productos finales estables, o bien pueden reaccionar con otros radicales y especies estables para dar lugar a PAH.

El aumento de la temperatura causa una disminución de los compuestos de tres y cuatro carbonos, mientras que aumenta la formación de hollín, como ha sido indicado previamente. Aunque no es tan obvio como en las representaciones de los intermedios que han sido presentados hasta el momento, parece que según aumenta la concentración de etanol en la mezcla combustible, la concentración de los compuestos de tres y cuatro carbonos aumenta.

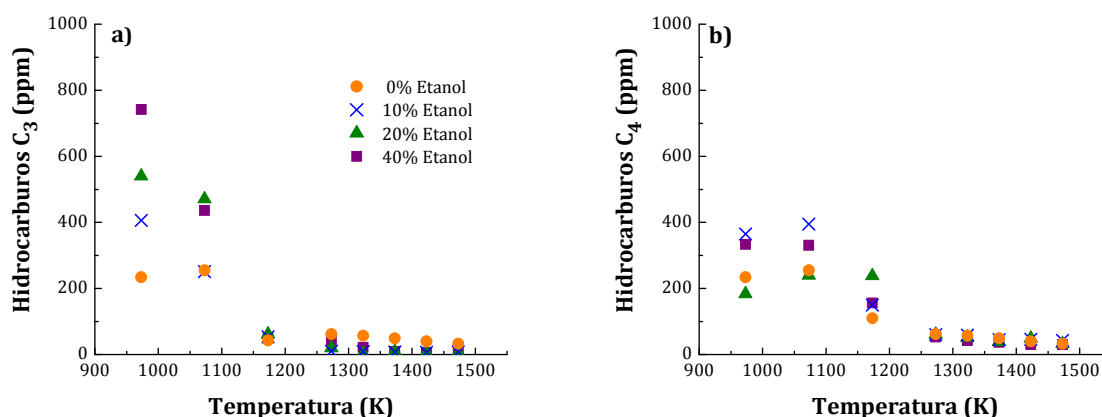


Figura 4.13. Concentración de a) hidrocarburos C₃ y b) hidrocarburos C₄ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Intervalo de temperatura: 975 - 1475 K.

Analizando conjuntamente la evolución de los compuestos intermedios (Figuras 4.10 a 4.13), puede observarse la correspondencia en la tendencia de estos compuestos tanto con el aumento de la temperatura como con el aumento de la concentración de etanol. Este hecho apoyaría la suposición de que estos compuestos se consumen al aumentar la temperatura, favoreciendo la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y hollín. El efecto contrario se observa cuando aumenta la concentración de etanol a la entrada del reactor, que dificultaría la producción de hollín y PAH.

4.2.1.3 Influencia de la cantidad de etanol en la mezcla reactante sobre la cantidad de hollín formada

La Figura 4.14 muestra la cantidad de hollín, en gramos, recogida en cada experimento de 3 h de duración, con una incertidumbre de $\pm 0,01$ g, frente al volumen de etanol en la mezcla respecto a la cantidad total de reactantes. La presencia de etanol en la mezcla inicial alimentada al reactor origina una disminución de la cantidad de hollín formada con respecto a la que se forma en los experimentos en los que no se incluye etanol. En la Figura 4.14 se puede observar como la disminución del hollín formado no muestra una dependencia lineal con el porcentaje de etanol en la mezcla.

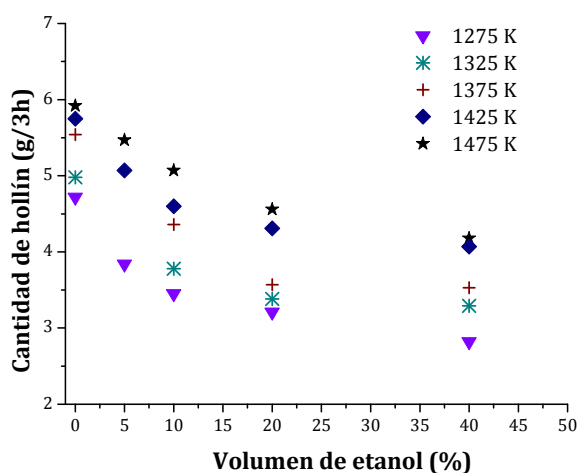


Figura 4.14. Cantidad de hollín recogida (g) durante en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla. Experimentos de 3 h de duración.

En la Figura 4.14 se aprecia como bajos contenidos de etanol en la mezcla reactante provocan una disminución de la cantidad de hollín formada muy pronunciada. Cuando la concentración de etanol en la mezcla inicial es mayor a 5000 ppm (10% en volumen respecto a la cantidad total de reactantes), la disminución de la cantidad de hollín es menos acusada. Esta observación es relevante desde un punto de vista práctico, ya que diversos autores han hecho hincapié en las limitaciones que existen en la cantidad de etanol que puede ser adicionada a los combustibles convencionales con el fin de no alterar el funcionamiento de los motores diesel y evitar que éstos tengan que ser modificados (Abu-Qudais y cols., 2000; Satgé de Caro y cols., 2001; Chen y cols., 2007a). Los resultados obtenidos en este estudio indican que la reducción de hollín es significativa para bajas concentraciones de etanol. Además, a partir de un cierto valor de concentración de etanol en la mezcla, la disminución de la cantidad de hollín producida es menos acusada.

A continuación se presentan los resultados obtenidos experimentalmente en la pirólisis en las mezclas con un 10 y un 40% de etanol y los de modelado cinético utilizando el modelo presentado, que incluye reacciones para el acetileno y el etanol (Mecanismo 1). Además, debido a que el denominado Mecanismo 1 no reproduce de manera satisfactoria los datos experimentales relativos a las especies involucradas en la formación de hollín recogida, se presentan los resultados obtenidos con el Mecanismo 2, que está basado en el Mecanismo 1 haciendo irreversible la reacción 4.54.



Dicha reacción inicia una secuencia de reacciones que da lugar a la formación de precursores del hollín y es una de las que más afecta a la reactividad de acetileno de acuerdo a los análisis de sensibilidad realizados con el fin de comprobar la capacidad del modelo para reproducir los datos experimentales registrados

Ambos mecanismos se utilizan para reproducir los datos experimentales en fase gas y el hollín producido. Sólo se observan cambios sustanciales entre los resultados del Mecanismo 1 y el Mecanismo 2 en la cantidad de PAH formados, el acetileno, el hidrógeno y el benceno, que son las especies que juegan un papel relevante en los procesos de formación de hollín. La evolución y valores de la concentración de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ no sufren variaciones con respecto a los presentados a lo largo de este capítulo, por ello no se presentan a continuación.

La Figura 4.15 presenta la evolución de las concentraciones de acetileno, hidrógeno y benceno con la temperatura, así como la comparación de la cantidad de hollín recogida experimentalmente con la suma de PAH estimados por el modelo.

A partir de la Figura 4.15a se observa como la modificación de la reacción 4.54 (Mecanismo 2) supone un incremento de la reactividad de acetileno, que hace que los resultados del modelo se asemejen más a la evolución experimental de dicho compuesto. En lugar de disminuir en un primer momento para aumentar a continuación por el efecto de la descomposición del etanol (Mecanismo 1), la evolución de acetileno calculada a través del Mecanismo 2 muestra una tendencia descendente con la temperatura que se ajusta mejor a las observaciones experimentales. Esto se debe a que al hacer irreversible la reacción 4.54, se desencadena una secuencia de reacciones (4.55 a 4.59) que fomentan el consumo de acetileno y se favorece la reacción de acetileno en la formación de PAH en reacciones similares a las reacciones 4.60 a 4.68:





En todas estas reacciones A_i representa un compuesto aromático formado por i anillos bencénicos y A_1^- representa un anillo aromático cargado negativamente tras la abstracción del átomo de hidrógeno.

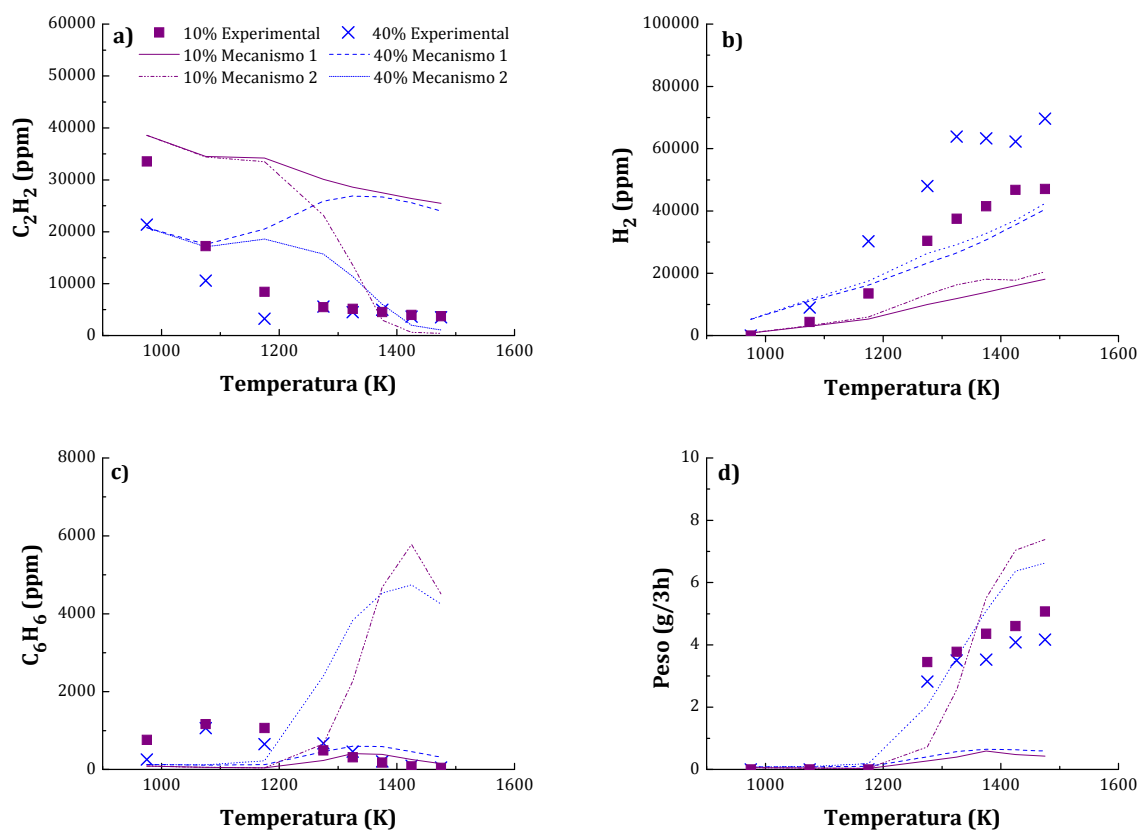


Figura 4.15. Concentración de a) C_2H_2 , b) H_2 y c) C_6H_6 y d) comparación de la cantidad de hollín recogida con la suma de PAH calculada a través del modelo a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol para una concentración total de reactantes de 50000 ppm y distintos porcentajes en volumen de etanol en la mezcla.

En el caso del hidrógeno, la tendencia ascendente es captada por ambos modelos, sin embargo el Mecanismo 2 predice valores de hidrógeno más altos que se ajustan mejor a los valores experimentales. Esto se debe a que al

irreversibilizar la reacción 4.54, y por tanto favorecer el consumo de C_2H_2 a través de la ruta HACA, también se favorece la formación de hidrógeno.

Se sabe que los PAH son los principales precursores del hollín y participan en el proceso de crecimiento de las partículas de hollín a través de la ruta HACA (Appel y cols., 2000). Por ello, la comparación de la cantidad de hollín recogida en los experimentos con la suma de la cantidad de PAH que predice el modelo puede ayudar a analizar de manera cualitativa los efectos y la importancia de la adición de etanol basándonos en datos experimentales y de modelado. La Figura 4.15 muestra, a modo de ejemplo, las cantidades de hollín recogidas experimentalmente en las mezclas con un 10 y un 40% de etanol respecto a la cantidad total de reactantes entre 975 y 1475 K. Ambos mecanismos reproducen la tendencia creciente de las mezclas a formar hollín según aumenta la temperatura. Sin embargo, el Mecanismo 2 reproduce mejor los datos experimentales, lo que indica que el cambio realizado en la reacción 4.54 es aceptable.

En la Figura 4.15 se observa como el modelo predice un aumento de la formación de hollín con la temperatura que se debe al consumo de pequeños hidrocarburos en reacciones de formación de PAH. Mientras que en algunos casos el modelo predice cantidades más bajas de PAH que las cantidades de hollín recogidas experimentalmente, en otros, dichas cantidades se sobreestiman. Las diferencias entre los valores calculados y los experimentales se pueden atribuir a que el modelo, en efecto, no incluye las reacciones de formación de partículas de hollín y la oxidación de las mismas.

El modelo predice la menor formación de hollín cuando el porcentaje de etanol es mayor en la mezcla. Esto es debido a que en dichas mezclas hay una menor cantidad de acetileno disponible, lo que desfavorece las reacciones de recombinación de acetileno y otros pequeños hidrocarburos para dar lugar a hidrocarburos aromáticos policíclicos de mayor tamaño, de acuerdo a reacciones similares a las reacciones 4.60 a 4.68. La disminución de la formación de PAH finalmente da lugar a una menor formación de hollín.

4.2.1.4 MOPS: Simulación conjunta de las interacciones en fase gas y la formación de hollín en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol

Como ya se ha mostrado, utilizar un mecanismo cinético-químico que sólo incluye reacciones en fase gas presenta limitaciones importantes a la hora de reproducir los resultados experimentales, especialmente en referencia a las especies que están implicadas de manera más directa en la formación de

hollín y sus precursores. Por ello es necesario desarrollar un modelo completo, que incluya la formación de hollín, con el fin de tener un mejor conocimiento de los procesos que tienen lugar en los sistemas de combustión.

Se consideró oportuno realizar una colaboración con el Computational Modelling (CoMo) Group de la Universidad de Cambridge, debido a su prestigio en la simulación de este tipo de procesos (Balthasar y cols., 2002; Kraft, 2005; Celnik y cols., 2007; Celnik y cols., 2009b; Mosbach y cols., 2009), de modo que complementara la experiencia del GPT en relación al modelado cinético en fase gas.

Esta sección incluye un resumen de las actividades desarrolladas en el marco de la colaboración establecida, se presentan los resultados obtenidos y las decisiones tomados durante el proceso de colaboración. A continuación, se presentan los datos obtenidos utilizando el software MOPS, desarrollado por el grupo CoMo, para la simulación conjunta de las interacciones en fase gas, la transición de fase gas a sólida y la formación de hollín. Para ello se utiliza el mecanismo cinético en fase gas ya presentado en esta Sección (4.2), que incluye reacciones para el acetileno, el etanol y la formación de PAH.

A continuación se muestran los resultados de la simulación de los experimentos de formación de hollín a partir de mezclas acetileno-etanol, con un 40% en volumen de etanol, entre 975 y 1475 K.

Simulaciones considerando los perfiles de temperatura

Hasta este punto del trabajo, las simulaciones que se presentan se han llevado a cabo considerando únicamente la zona isoterma del reactor, tal y como se ha hecho de manera satisfactoria en trabajos anteriores (Alzueta y cols., 2001; 2008; Alzueta y Hernández, 2002). Sin embargo, hay que tener en cuenta que MOPS está diseñado para calcular la fracción volumétrica de hollín (F_v) a lo largo del reactor en cada momento, mientras que experimentalmente se cuantifica la cantidad total de hollín formado durante el tiempo de reacción. Por tanto, para conocer dicha cantidad total de hollín formado es necesario aplicar el modelo a la longitud total del reactor y considerar el perfil de temperaturas (presentado en la Figura 3.8) a lo largo del mismo.

Para realizar dichas simulaciones, se deben fijar algunos parámetros de entrada necesarios para que el programa realice los cálculos pertinentes. Las simulaciones se llevan a cabo para un reactor de flujo, fijando en 1024 el número máximo de partículas estocásticas ($N_{\max}$), un número máximo de densidad de partícula (M_0) de $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ y 1 ejecución. Los cálculos se

realizan tanto con el algoritmo Strang como con el Predictor-Corrector, que ha demostrado presentar resultados más estables (Celnik y cols., 2009a)

En estas condiciones, no se llegan a alcanzar resultados de simulación satisfactorios. MOPS no es capaz de procesar los casos de estudio y de acuerdo a los informes generados por el programa, estos problemas pueden atribuirse a:

- El método de resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias falla debido a problemas de rigidez.
- El tamaño de paso de cálculo no es el adecuado.
- Existen problemas de ensamblado entre las reacciones en fase gas y las de formación de partículas.
- Errores desconocidos que requieren una investigación más profunda en el código del programa.

Se aplican distintas estrategias variando distintos parámetros de entrada, tales como $N_{\max}$, M_0 , el número de ejecuciones e iteraciones, el tamaño de paso de cálculo y los valores de tolerancia, sin obtener mejoras significativas. Dado que no se encuentra un patrón que permita encontrar una solución a los problemas acontecidos, se toma la decisión de estudiar sistemas de una mayor simplicidad. Por ello, a continuación se muestran los análisis llevados a cabo en condiciones isotermas.

Simulaciones en condiciones isotermas

El reactor se considera isotermo en toda su longitud con el fin de simplificar el sistema y facilitar los cálculos llevados a cabo por el programa. De esta forma se pretende encontrar los problemas que están causando el fallo del software y poder simular finalmente el reactor teniendo en cuenta los perfiles de temperatura.

MOPS es capaz de procesar la mayoría de los datos de entrada de los casos definidos en condiciones isotermas y en estas condiciones se obtienen, en general, resultados razonables a partir del modelado.

A continuación, se analizan algunos ejemplos de los resultados obtenidos en aquellos casos en los que el modelo genera resultados con el fin de identificar los problemas existentes. Con el fin de interpretar los resultados obtenidos a partir de la simulación, se seleccionan cuatro variables directamente relacionadas con la formación de PAH y partículas de hollín:

- La concentración de acetileno se escoge como una variable relacionada con la fase gas y con los procesos de formación de hollín.
- La concentración de pireno (A_4) se selecciona como una variable relacionada con la fase gas, directamente implicada en la formación de hollín y que además, juega un papel fundamental en la fase gas y en las reacciones de crecimiento de PAH.
- El número de densidad de partícula (M_0).
- La fracción volumétrica de hollín (F_v).

Como un ejemplo de los resultados obtenidos, a continuación se presentan los datos procedentes de la simulación de la pirólisis de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275 K (Figura 4.16):

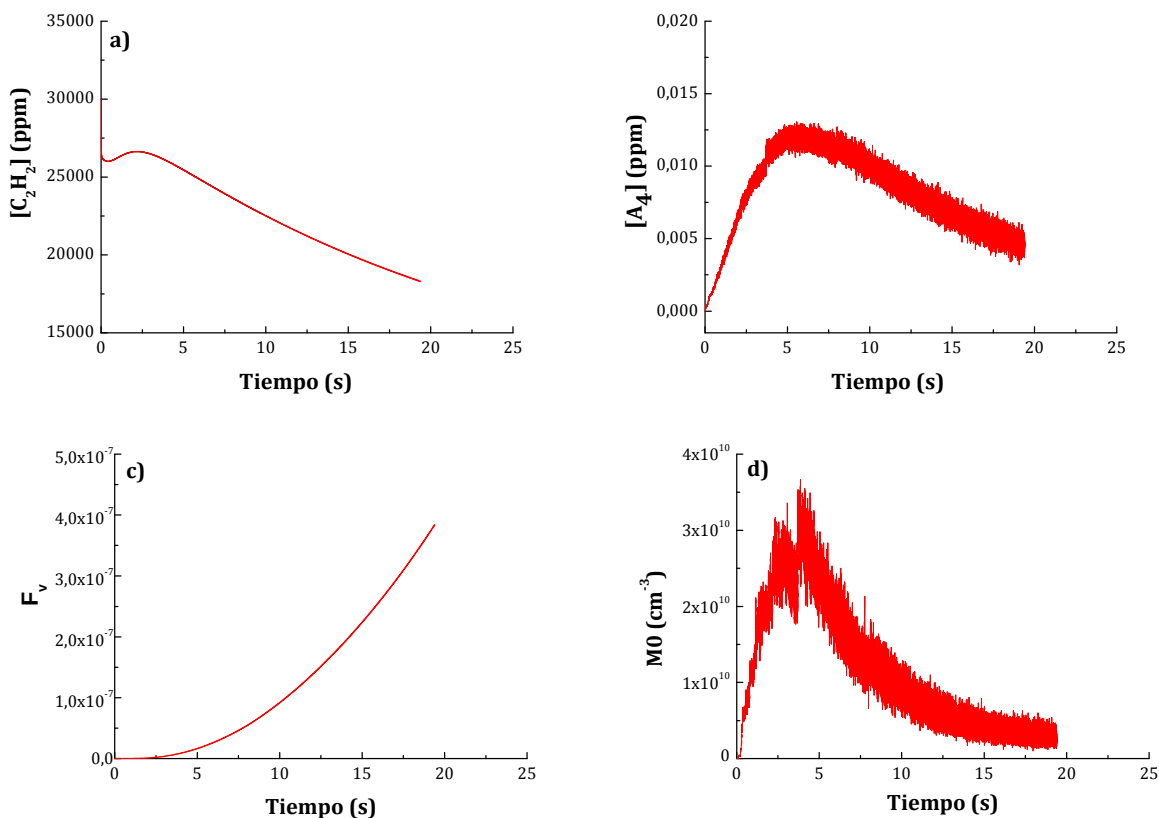


Figura 4.16. Resultados obtenidos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275 K para las variables a) Concentración de C_2H_2 , b) Concentración de pireno (A_4), c) Fracción volumétrica del hollín (F_v) y d) número de densidad de partícula (M_0).

En la Figura 4.16 se puede observar cómo el acetileno (Figura 4.16a) reacciona alrededor del 30%. La evolución de la concentración de pireno (A_4) (Figura 4.16b) se corresponde con la formación inicial de pireno y su

posterior consumo en reacciones de formación de PAH y hollín, coincidiendo con la tendencia ascendente que se observa en la evolución de la fracción volumétrica de hollín (Figura 4.16c). De igual modo, M_0 (Figura 4.16d) muestra la típica evolución asociada a los sistemas en los cuales se forma el hollín. En dichos sistemas, inicialmente, el número de densidad de partícula aumenta rápidamente debido a la inepción de partículas, alcanzando un máximo en el cual las velocidades de inepción y coagulación son comparables. Finalmente, el valor de número de densidad de partícula disminuye debido a que el proceso de coagulación domina sobre el proceso de inepción, dando lugar a partículas de mayor tamaño, pero un menor número de las mismas.

Sin embargo, aunque la evolución de las distintas variables con el tiempo podría interpretarse en función de los resultados experimentales, los resultados obtenidos para M_0 y A_4 son irregulares, indicando la inestabilidad de los cálculos.

Hasta este punto, dado que los resultados alcanzados no son estables, no se considera oportuno extraer conclusiones definitivas a partir de la simulación. Por tanto, se analizan las diferencias obtenidas en la evolución de algunas especies seleccionadas cuando se realizan los cálculos únicamente en fase gas, y cuando los cálculos se realizan conjuntamente para la fase gas y la formación de partículas. Para ello, en la Figura 4.17 se compara la evolución de acetileno, hidrógeno, benceno y pireno. Cabría esperar que los resultados de concentración de dichas especies fueran sensibles a la inclusión de las reacciones de formación de partículas en el modelo debido a su implicación directa en las reacciones de formación de precursores y hollín.

A partir de la Figura 4.17 se puede observar que únicamente aparecen diferencias en la evolución del pireno al comparar los resultados obtenidos cuando se tiene en cuenta la fase gas y cuando se tiene en cuenta también la formación de partículas. La evolución ascendente observada cuando sólo se tiene en cuenta la interacción en fase gas es estable y está asociada a la producción creciente de pireno, que no se consume en reacciones de formación de partículas de hollín. Cuando se incluye la formación de partículas en el modelo, la evolución de la concentración de pireno alcanza un máximo, debido a su formación inicial y posterior consumo en los procesos de crecimiento de partículas, como ya se ha explicado. El hecho de que especies tan relevantes en la formación de hollín como el acetileno no sean sensibles a la formación de partículas, podría indicar que el acoplamiento que debe existir entre las interacciones en fase gas y la formación de partículas es deficiente.

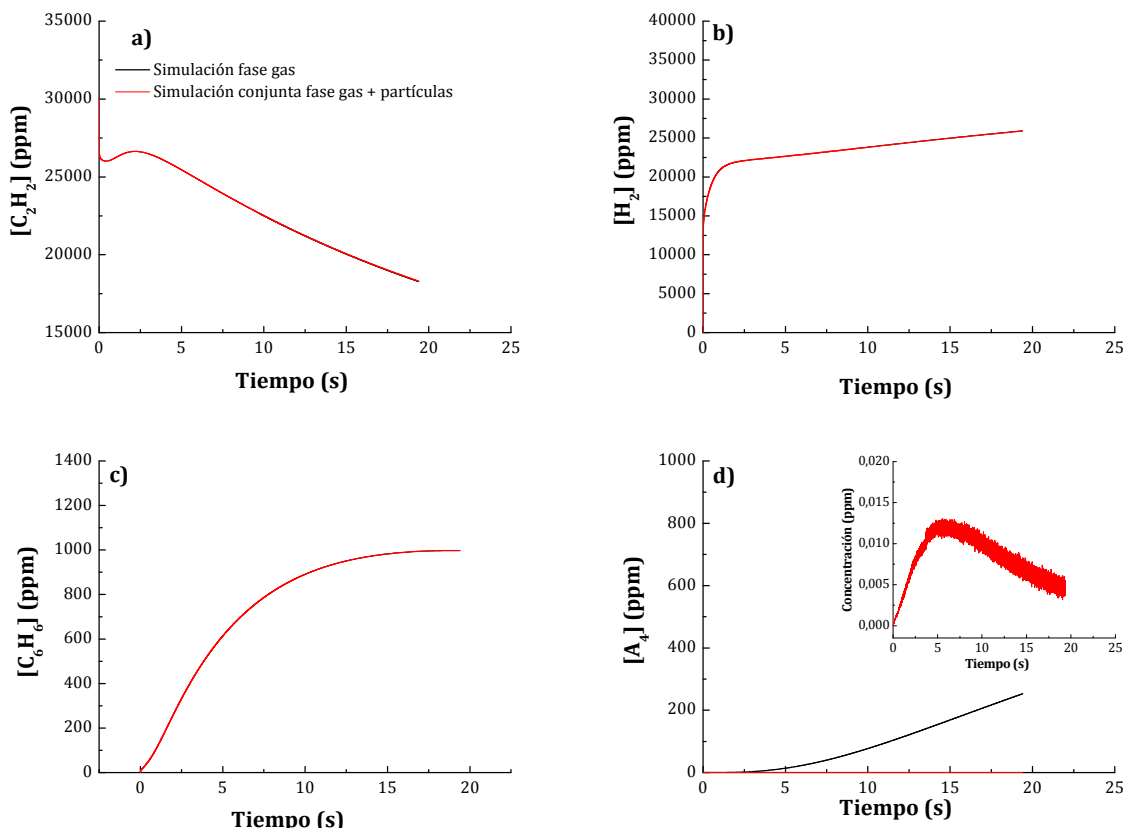


Figura 4.17. Resultados obtenidos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275 K para la evolución de a) acetileno, b) hidrógeno, c) benceno, d) pireno teniendo en cuenta los resultados de los cálculos de las interacción en fase gas y los resultados de los cálculos conjuntos de la interacción en fase gas y los procesos de formación de partículas de hollín.

Con el objeto de encontrar el origen de la inestabilidad de los cálculos, se toman distintos valores para el número de pasos de cálculo, y por tanto el tamaño de paso. Como un ejemplo de los resultados obtenidos para distinto número de pasos de cálculo, la Figura 4.18 muestra la evolución de los cuatro parámetros escogidos para el análisis de los resultados del modelo en las condiciones anteriormente descritas.

La convergencia de los cálculos de los distintos parámetros puede analizarse en la Figura 4.18. La concentración de acetileno converge independientemente del número de pasos de cálculo, como ocurre con el resto de especies en fase gas. Los resultados obtenidos para los valores de M_0 y A_4 son inestables para los distintos valores de número de pasos estudiados. Es difícil establecer una conclusión relativa a la influencia del número de pasos en los valores calculados de M_0 y A_4 debido a la inestabilidad de los cálculos

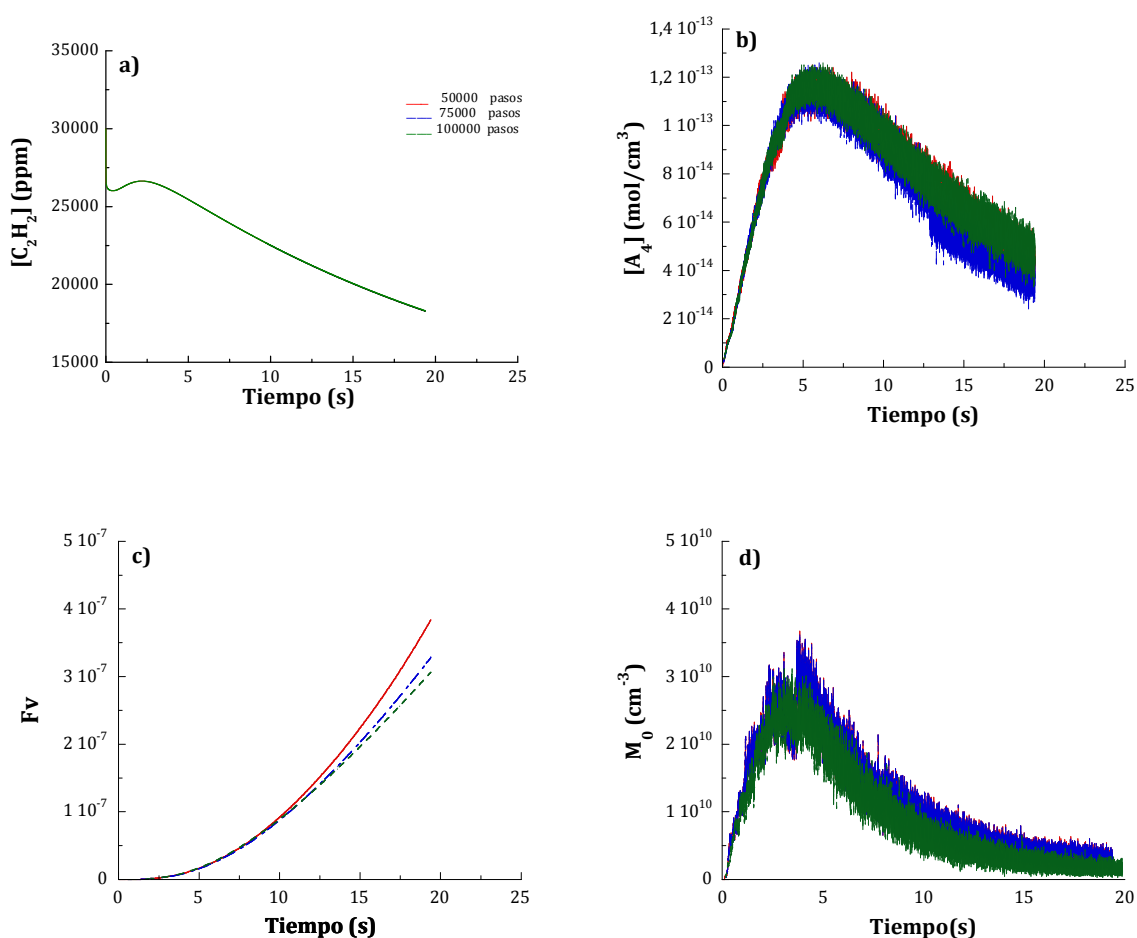


Figura 4.18. Resultados obtenidos utilizando distinto número de pasos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275 K para las variables a) Concentración de C_2H_2 , b) Concentración de pireno (A_4), c) Fracción volumétrica del hollín (F_v) y d) número de densidad de partícula (M_0).

Si se consideran los datos calculados para la fracción volumétrica del hollín (Figura 4.18c), se percibe que al aumenta el número de pasos, y por tanto disminuir el tamaño de paso, los cálculos tienden a converger. Además, a bajos tiempos de residencia los resultados convergen para los distintos valores de número de pasos.

Igualmente, es interesante mostrar una comparativa de los resultados de modelado que se obtienen a diferentes temperaturas. A pesar de que los resultados del modelo no son estables, la comparación de los resultados de modelado obtenidos a distintas temperaturas demuestran que el modelo es capaz de predecir, de manera general, las tendencias experimentales de la formación de hollín con la temperatura (Figura 4.19).

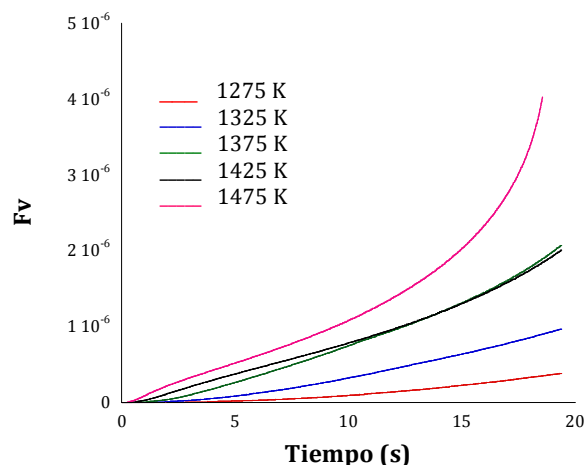


Figura 4.19. Resultados para la fracción volumétrica de hollín obtenidos en la simulación (MOPS) de la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol a 1275, 1325, 1375, 1425 y 1475 K

Al aumentar la temperatura, la cantidad de hollín recogida experimentalmente para una mezcla combustible dada también aumenta, debido a que las reacciones de formación de hollín se ven favorecidas a altas temperaturas. Se observa la misma tendencia en la evolución de la fracción volumétrica de hollín (Figura 4.19), indicando que, a pesar de los problemas de inestabilidad detectados, su desarrollo se está realizando de manera adecuada.

Los resultados obtenidos en este trabajo, en contraste con resultados satisfactorios obtenidos en otros sistemas de combustión (Celnik, 2007; Celnik y cols., 2009a; 2009b), hacen pensar que el sistema de reacción que se utiliza en esta tesis es, quizá, demasiado complejo, debido a los elevados tiempos de residencia y los perfiles de temperatura. Por tanto, el esfuerzo computacional es enorme y el software MOPS, que está en etapa de desarrollo, no es capaz de simular todavía un sistema tan complejo como el utilizado para realizar los experimentos de esta tesis.

Desafortunadamente, al término del trabajo de esta tesis no se han logrado mejorar los problemas de inestabilidad y de desacoplamiento entre la fase gas y la formación de partículas, por lo que no se pueden obtener conclusiones definitivas en este aspecto. Sin embargo, la experiencia de colaboración se ha considerado positiva y ambos grupos están predispuestos a seguir en contacto y trabajar conjuntamente con el fin de alcanzar resultados fructíferos en un futuro próximo.

4.2.2 Influencia de la presencia de etanol, como aditivo al combustible principal, sobre la formación de hollín y productos gaseosos en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol

A continuación se presenta el estudio de la influencia del etanol como aditivo al combustible principal sobre la formación de hollín y productos gaseosos procedentes de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol. Con este objetivo se llevan a cabo distintos experimentos en los cuales la concentración inicial de acetileno se fija en 30000 ppm y la concentración de etanol se varía entre 50 y 20000 ppm (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.1 a D.9). Además, fijando la concentración inicial de acetileno en 15000, 20000 y 40000 ppm y añadiendo distintas concentraciones de etanol (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.10 a D.13), se realiza un análisis adicional del efecto del etanol como aditivo al combustible, teniendo en cuenta la relación R definida en la ecuación 4.5:

$$R = \frac{[C_2H_2]_{entrada}}{[C_2H_5OH]_{entrada}} \quad (Ec. 4.5)$$

De manera adicional, y con el fin de evaluar el carácter sinérgico y la interacción de los reactantes en las mezclas, se llevan a cabo experimentos de pirólisis individual de acetileno y etanol (Tabla 3.13 - Series de Experimentos D.14 a D.25). Para ello, la suma de los resultados experimentales obtenidos en la pirólisis individual de acetileno y etanol, se compara con los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de las mezclas correspondientes de ambos reactantes.

En esta sección sólo se muestran los resultados más relevantes de la simulación, ya que los resultados y las conclusiones que se pueden extraer en esta parte del estudio a partir del modelado son similares a los obtenidos en el Capítulo 4.2.1.

4.2.2.1 Efecto de la adición de distintas cantidades de etanol en la pirólisis de acetileno

La influencia del aumento de la concentración de etanol, como aditivo al combustible principal (acetileno), sobre los productos gaseosos y la formación de hollín se evalúa a partir de los experimentos de las series D.1 a D.9 (Tabla 3.15). Los citados experimentos se llevan a cabo entre 975 y 1475 K, la concentración de acetileno se mantiene constante en 30000 ppm y la concentración de etanol se varía entre 50 y 20000 ppm. Se muestran los

resultados experimentales a partir de 1275 K, que es la temperatura a partir de la cual se aprecia la formación de hollín, ya que en esta sección se pretende estudiar los efectos sobre dicha formación.

La Figura 4.21 muestra los resultados obtenidos en las series de experimentos D.1 a D.9 (Tabla 3.15) para el rendimiento a hollín y gas en función de la concentración de etanol en la mezcla reactante. El rendimiento a hollín aumenta con la temperatura, mientras que el rendimiento a gas disminuye, debido a que la formación de hollín está favorecida a altas temperaturas. La diferencia en la evolución de los rendimientos a hollín y gas se atribuye al hecho de que cuanto más carbono participa en la formación de hollín, menos carbono queda disponible para formar compuestos carbonosos gaseosos.

Según aumenta la concentración de etanol en la mezcla reactante, disminuye el rendimiento a hollín (Figura 4.20a), mientras que el rendimiento a gas sigue la tendencia opuesta (Figura 4.20b). La disminución del rendimiento a hollín al añadir etanol en la mezcla reactante es más notable para concentraciones de etanol inferiores a las 5000 ppm.

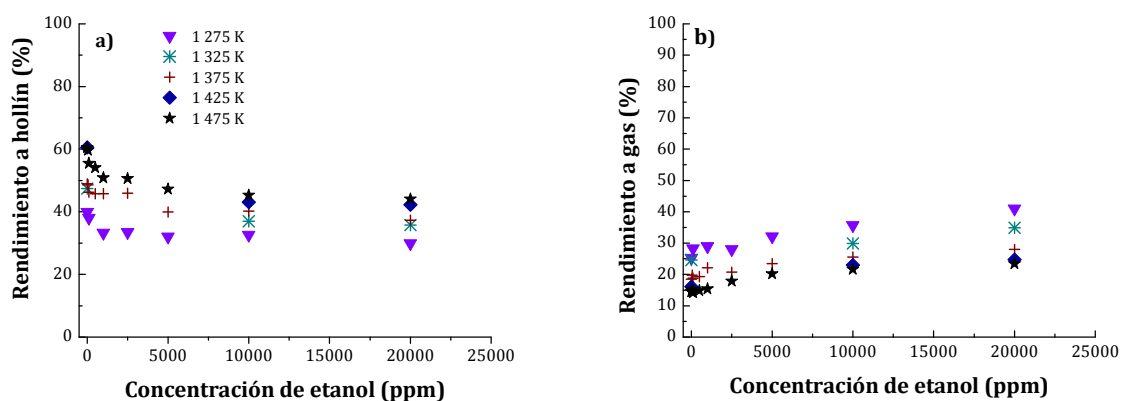


Figura 4.20. Rendimientos a a) hollín y b) gas obtenidos en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol para una concentración fija de acetileno de 30000 ppm y distintas concentraciones de etanol en la mezcla reactante entre 1275 y 1475 K.

La cantidad total de hollín producida con respecto a la concentración de etanol en la mezcla reactante se muestra en la Figura 4.21. Únicamente se presentan los resultados a 1275, 1375 y 1475 K para facilitar el análisis de los mismos. De nuevo, se observa que la formación de hollín está favorecida según aumenta la temperatura, coincidiendo con la Figura 4.20a. Sin embargo, al analizar la influencia de la concentración de etanol en la mezcla inicial sobre la cantidad de hollín formado, la tendencia encontrada ya no es la misma que la observada en el rendimiento a hollín, presentando interesantes diferencias.

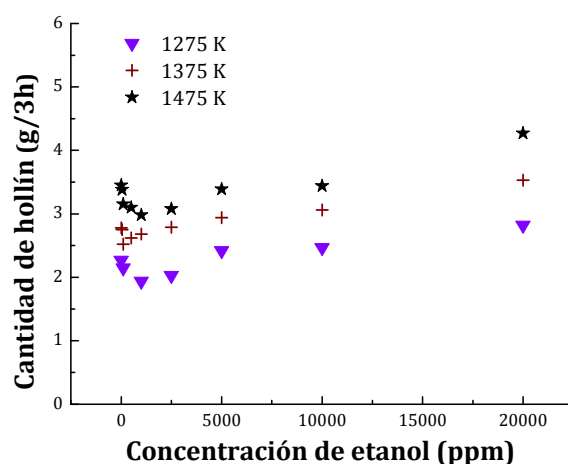


Figura 4.21. Cantidad de hollín recogida (g) en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol para una concentración fija de acetileno de 30000 ppm y distintas concentraciones de etanol en la mezcla reactante a 1275, 1375 y 1475 K. Experimentos de 3 h de duración.

La adición de pequeñas cantidades de etanol (hasta 5000 ppm) a las 30000 ppm de acetileno, resulta en una menor cantidad de hollín recogido con respecto a la cantidad recogida en la pirólisis de 30000 ppm de acetileno puro. Por otro lado, al aumentar la concentración de etanol inicial por encima de 5000 ppm, la cantidad total de hollín recogida aumenta respecto a la cantidad de hollín recogida en la pirólisis de acetileno puro. Las cantidades más bajas de hollín se recogen cuando se adicionan 1000 ppm de etanol en la mezcla combustible, alcanzándose una reducción máxima de la cantidad de hollín del 15% respecto a la cantidad de hollín recogida en la pirólisis de 30000 ppm de acetileno.

Un aumento de la concentración de etanol en la mezcla reactante supone un aumento de la cantidad de carbono disponible para la formación de hollín, pero también supone el incremento de la cantidad de oxígeno en la mezcla. La presencia de oxígeno, como ya se ha comentado anteriormente, puede alterar la evolución de los caminos de reacción y las especies reactantes, resultando en una menor formación de hollín.

Los resultados obtenidos en este estudio indican que, para los valores de concentración más bajos que se contemplan (hasta 5000 ppm), el incremento de oxígeno debido a la presencia de etanol en la mezcla, es más efectivo para evitar la formación de hollín que el correspondiente efecto del aumento de la cantidad de C, que es el doble que la cantidad de O. No obstante, cuando la concentración de etanol es mayor, el efecto de incrementar el carbono alimentado, contrarresta el efecto positivo que tiene el O sobre la reducción de hollín y se obtienen mayores cantidades de hollín que en la pirólisis de

acetileno puro. Vuelve a quedar evidenciada la importancia de la cantidad de etanol que se añade a la mezcla reactante y los beneficios de añadir pequeñas cantidades de etanol al combustible.

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha decidido distinguir entre dos intervalos de concentración de etanol. En primer lugar, el que se ha denominado “intervalo de baja concentración de etanol”, en el cual el etanol puede ser considerado como un aditivo al principal componente de la mezcla (acetileno) y alcanza hasta las 5000 ppm. En segundo lugar, el “intervalo de alta concentración de etanol”, que incluye los experimentos en los que la concentración de etanol es de 10000 y 20000 ppm y el etanol puede considerarse también un componente de la mezcla combustible.

A continuación, se muestran los datos obtenidos para las principales especies encontradas en la corriente gaseosa de salida, en este caso C_2H_2 , CO, CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , y C_6H_6 (Figura 4.22).

Las conclusiones que se pueden extraer de la Figura 4.22 son similares a las ya presentadas en el Capítulo 4.2.1 y se comentan de manera breve en esta sección. La presencia de CO, CO_2 y otros intermedios (CH_4 , C_2H_4 , y C_6H_6) indica que se favorecen las reacciones de oxidación y competición que dan lugar a dichos productos. Aunque se puede pensar que el efecto de los oxigenados en la reducción de hollín se debe al fuerte enlace C-O, estos resultados demuestran que se debe también a dichas reacciones de competición y oxidación, como también se concluye en los resultados presentados anteriormente en este capítulo.

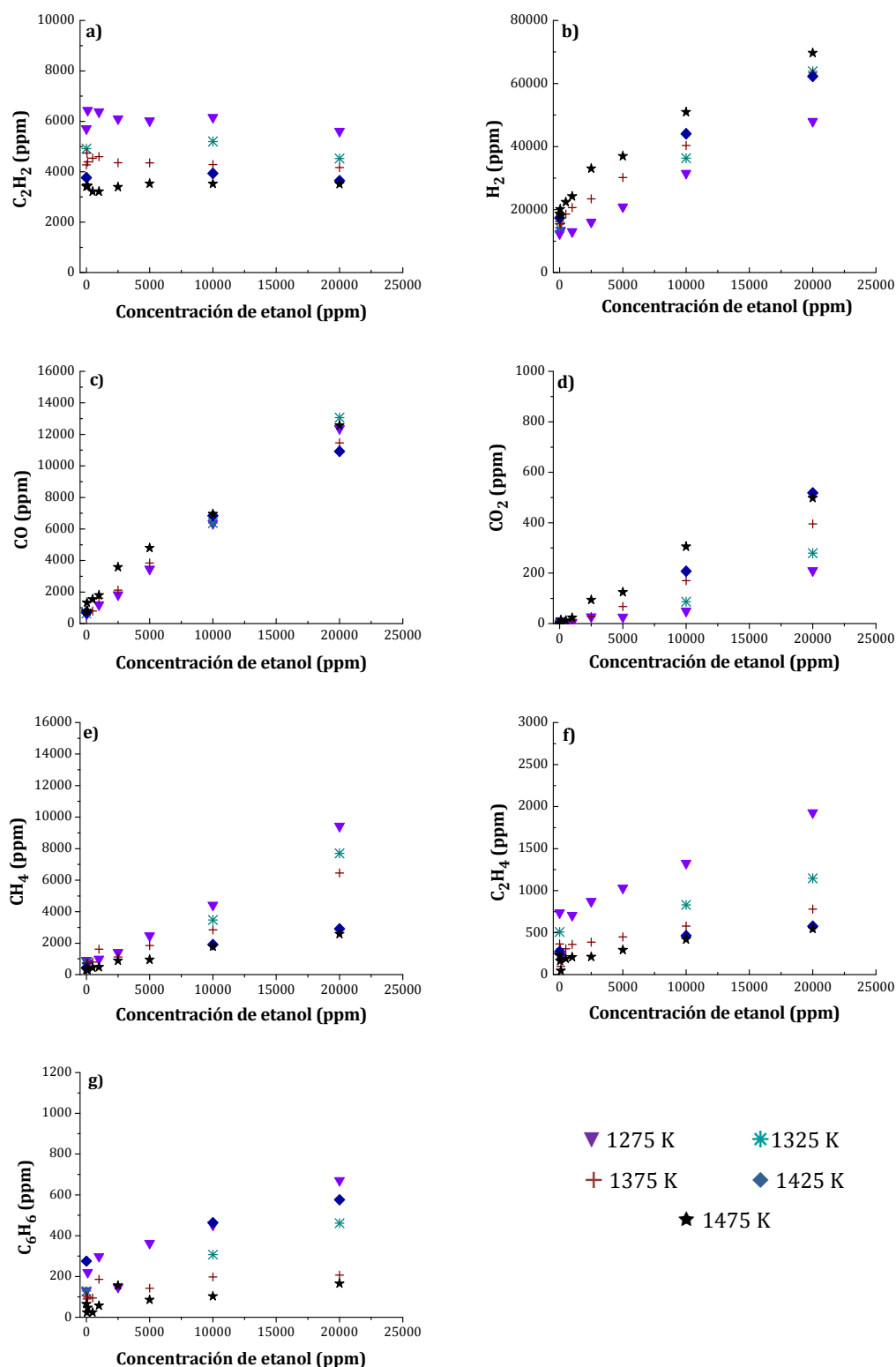


Figura 4.22. Concentración (ppm) de los principales productos gaseosos a la salida del reactor en función de la concentración inicial de etanol en los experimentos de pirólisis de 30000 ppm de acetileno y distintas concentraciones de etanol para distintas temperaturas: a) C_2H_2 , b) H_2 , c) CO , d) CO_2 , e) CH_4 , f) C_2H_4 , g) C_6H_6

En la Figura 4.23 se muestra la comparación de la cantidad de hollín recogida en los experimentos con la suma de la cantidad de PAH que predicen

el Mecanismo 1 y el Mecanismo 2 a 1375 K. Ambos modelos son capaces de predecir el aumento de la formación de PAH a partir de 1000 ppm. Sin embargo, el Mecanismo 1 reproduce mejor la pendiente de la curva experimental, mientras que los resultados del Mecanismo 2 son más cercanos a los valores experimentales, lo que de nuevo apunta a la aceptabilidad del cambio realizado en la reacción 4.54.

Ambos mecanismos predicen un incremento de los PAH con la concentración de etanol que puede asociarse a la formación de hollín observada experimentalmente a partir de 1000 ppm. Dicho incremento se debe, según el análisis de velocidad realizado, al consumo de pequeños hidrocarburos en la formación de PAH. Los altos valores de cantidad de PAH registrados en el caso del Mecanismo 2 se pueden atribuir a que el modelo no incluye procesos de formación de partículas de hollín, ni oxidación de las mismas.

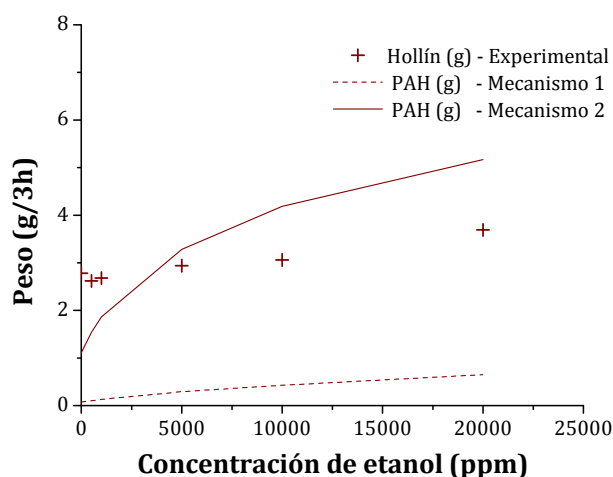


Figura 4.23. Comparación de la cantidad de hollín recogida experimentalmente con la suma de los resultados de modelado para PAH a la salida del reactor en función de la concentración inicial de etanol en los experimentos de pirólisis de 30000 ppm de acetileno y distintas concentraciones de etanol a 1375 K.

Por otro lado, ninguno de los dos mecanismos es capaz de reproducir la tendencia decreciente de la cantidad de hollín recogida experimentalmente que se observa para bajas concentraciones de etanol (por debajo de 1000 ppm). Por ello no se puede utilizar dichos mecanismos para analizar cualitativamente lo que está ocurriendo en estos casos. Este hecho resalta la importancia de conseguir el desarrollo completo de un modelo que incluya la formación de hollín. Aún así, se debe señalar que los mecanismos podrían estar reproduciendo correctamente las tendencias de la cantidad de PAH ya que se ha de tener en cuenta que la cantidad de PAH formados y la cantidad de

hollín formados no tienen por qué presentar necesariamente las mismas tendencias.

4.2.2.2 Evaluación de la interacción de acetileno y etanol en la mezcla y su influencia en la formación de hollín

En esta sección se pretende evaluar la interacción y la contribución de acetileno y etanol en la mezcla y su influencia sobre la formación de hollín. Para ello, se compara la suma de las cantidades de hollín procedentes de la pirólisis individual de acetileno (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.1, D.14 a D.16) y etanol (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.17 a D.25) con la cantidad de hollín procedente de la pirólisis de la mezcla correspondiente (Tabla 3.13 –Series de Experimentos D.2 a D.13).

En la Figura 4.24 se puede observar la suma de las cantidades de hollín obtenidas en la pirólisis individual de 30000 ppm de acetileno (Tabla 3.13 – Serie de Experimentos D.1) y en la pirólisis individual de etanol entre 50 y 20000 ppm (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.17 a D.24) a 1275 y 1475 K. Además, en dicho gráfico se muestra, con el fin de comparar, la cantidad de hollín recogida en los experimentos de pirólisis conjunta de las mezclas correspondientes (Tabla 3.13 – Series de Experimentos D.2 a D.9). Es importante destacar que a 1275 K no se observa formación de hollín en la pirólisis individual de etanol para ninguna de las concentraciones estudiadas; por ello la única contribución a la suma de las cantidades de hollín procedente de la pirólisis individual de reactantes procede de la pirólisis de acetileno. A 1475 K, la formación de hollín en la pirólisis de etanol se observa a partir de 5000 ppm.

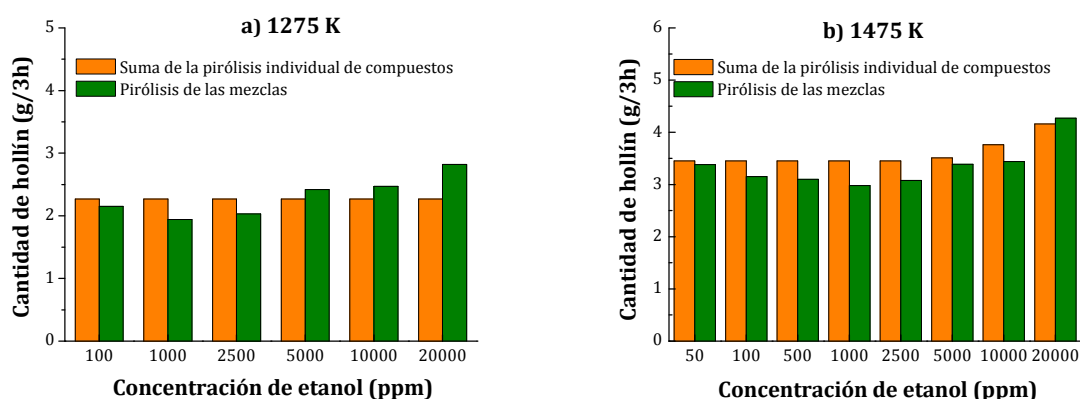


Figura 4.24. Comparación de la suma de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) en la pirólisis individual de acetileno y etanol y la cantidad total de hollín recogida en la pirólisis de la mezcla correspondiente acetileno-etanol en función de la concentración de entrada de etanol. $[C_2H_2] = 30000$ ppm; $[C_2H_5OH] = 0 - 20000$ ppm; a) $T = 1275$ K b) $T = 1475$ K.

A partir de la Figura 4.24, se puede observar que la suma de las cantidades de hollín obtenidas en la pirólisis individual de los compuestos no coincide con la cantidad total de hollín recogida en los experimentos de pirólisis de las mezclas correspondientes. Esta observación denota que la interacción entre acetileno y etanol está interfiriendo de alguna manera en los procesos de formación de hollín. Cuando la concentración de etanol en la mezcla inicial es baja, la presencia de oxígeno en la molécula de etanol altera los procesos que están teniendo lugar. Este hecho provoca la reducción de la cantidad de hollín recogida comparada con la suma de las cantidades de hollín producido en la pirólisis individual de acetileno y etanol. Esto se debe a alteraciones en los caminos de reacción, ya que se favorecen rutas de oxidación que compiten con las típicas rutas que resultan en la formación de precursores de hollín y del propio hollín. El efecto de la presencia de oxígeno debido a la adición de bajas concentraciones de etanol es más fuerte que el efecto del aumento de la cantidad de carbono alimentado, que podría favorecer la formación de hollín.

Por otro lado, a partir de una concentración dada de etanol, 5000 ppm a 1275 K (Figura 4.24a) y 20000 ppm a 1475 K (Figura 4.24b), el efecto positivo del etanol sobre la formación de hollín se ve contrarrestado por la mayor concentración de reactantes a la entrada del reactor. Además de alimentar una mayor cantidad de carbono al reactor que podría favorecer la formación de hollín, al aumentar la concentración de reactantes en la mezcla combustible se favorece la interacción entre las moléculas. Esto resulta en una mayor cantidad de hollín recogida en la pirólisis de las mezclas que la cantidad resultante de sumar la cantidad de hollín recogida en la pirólisis individual de acetileno y etanol. Es importante señalar que esto ocurre incluso en los casos en los que no se forma hollín en la pirólisis individual de etanol.

A partir de los resultados experimentales mostrados (Figura 4.24), se puede deducir que la temperatura es un parámetro clave para estudiar la interacción de los componentes de las mezclas en condiciones pirolíticas. Según los resultados del presente trabajo, el efecto positivo o negativo del etanol sobre la cantidad de hollín formada a partir de las mezclas depende en gran medida de las condiciones operacionales, en este caso de la temperatura. Los datos obtenidos no permiten establecer una conclusión directa en relación a la interacción de los componentes en la mezcla. Sin embargo, sí se puede destacar que existe un valor umbral de concentración de etanol a partir del cual la suma de las cantidades de hollín obtenidas en la pirólisis individual de acetileno y etanol es menor que la cantidad total de hollín recogida en la pirólisis de la mezcla correspondiente.

A la vista de estos resultados, se considera interesante ampliar el análisis de la interacción de acetileno y etanol en la mezcla, con el fin de tener una mayor cantidad de datos y poder establecer conclusiones más esclarecedoras. Para ello se selecciona como temperatura de trabajo 1475 K, ya que a dicha temperatura se produce hollín en la pirólisis de etanol a partir de 5000 ppm, mientras que a temperaturas más bajas el hollín sólo se obtiene en la pirólisis individual de acetileno.

La Figura 4.25 muestra la suma de las cantidades de hollín obtenidas en la pirólisis individual de acetileno y etanol junto con las cantidades de hollín recogidas en la pirólisis de las mezclas correspondientes a 1475 K. Además de los experimentos mostrados en la Figura 4.24b, se analizan los resultados obtenidos en algunos experimentos adicionales (Tabla 3.15 – Series de Experimentos D.10 a D.16) que se han diferenciado de los anteriores (utilizando distintos colores) en la Figura 4.25.

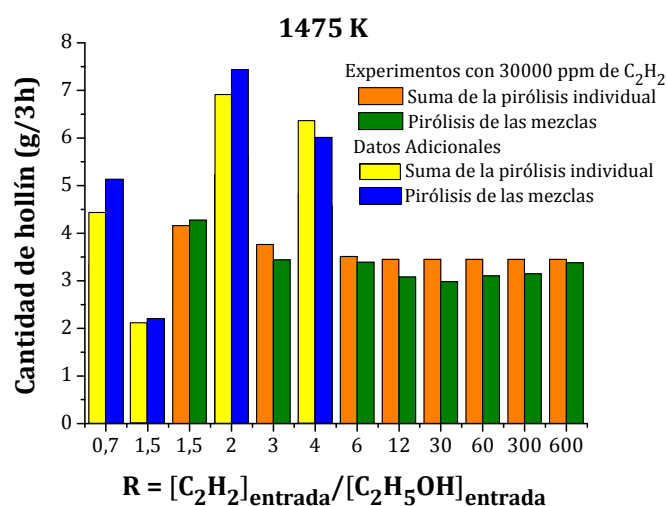


Figura 4.25. Comparación de la suma de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) a 1475 K en la pirólisis individual de acetileno y etanol y la cantidad total de hollín recogida en la pirólisis de la mezcla correspondiente acetileno-etanol en función de la relación de las concentraciones iniciales de reactantes (R).

Teniendo en cuenta que en esta ampliación del estudio, se toman distintos valores iniciales de concentración de acetileno, se ha utilizado, para facilitar el análisis de los datos, la relación R. Dicha relación se ha definido anteriormente como la relación entre la concentración inicial de acetileno y la concentración inicial de etanol (Ecuación 4.5). Los experimentos adicionales a los ya mostrados incluyen la pirólisis individual y conjunta de 15000 ppm de acetileno y 10000 ppm de etanol, es decir $R=1,5$ (la misma R que en el caso de los experimentos de pirólisis de 30000 ppm de acetileno y 20000 ppm de etanol). Además se analizan también los resultados obtenidos en la pirólisis

conjunta e individual de 20000 ppm de acetileno y 30000 ppm de etanol y 40000 ppm de acetileno con 10000 y 20000 ppm de etanol.

El análisis de la Figura 4.25 revela que, a 1475 K en las condiciones estudiadas, para valores de R igual a 2 e inferiores, la suma de las cantidades de hollín obtenidas en la pirólisis individual de acetileno y etanol es menor que la cantidad de hollín recogida en los experimentos de pirólisis de las mezclas correspondientes. Esta tendencia se invierte para valores de R a partir de 3. Estos datos resaltan la importancia de las concentraciones relativas de acetileno y etanol en la mezcla, reforzando la conclusión extraída en relación al efecto sinérgico de la adición de etanol sobre la formación de hollín, que sólo es tal para bajas concentraciones de etanol. Por tanto, a partir de los datos presentados, se puede inferir que, en las condiciones estudiadas, a 1475 K, la relación de concentraciones iniciales acetileno/etanol debe ser igual o mayor que 3 con el fin de reducir la formación de hollín.

De nuevo en este punto, merece la pena hacer énfasis en el hecho de que existe un intervalo apropiado de valores de concentración de etanol que pueden añadirse al combustible principal, produciendo efectos beneficiosos.

4.2.3 Caracterización y estudio de la interacción de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con O₂ y NO

Dentro del estudio de la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol y los productos procedentes de la misma, se considera oportuno analizar las características y las propiedades de las muestras de hollín obtenidas, así como su capacidad de interaccionar con reactantes gaseosos. De este modo, se intenta establecer una descripción global del proceso teniendo en cuenta aspectos como la influencia que pueden llegar a presentar las condiciones de trabajo y la mezcla combustible utilizada sobre la estructura y las características del hollín formado.

Para ello se han seleccionado algunas de las muestras obtenidas. Las muestras de hollín formadas a 1275, 1325, 1375, 1425 y 1475 K a partir de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un contenido inicial en un 10 y un 40% de etanol (Tabla 3.12 – Series de Experimentos C.3 y C.5) se someten a un estudio de caracterización y de interacción con oxígeno y NO.

Este estudio se realiza con la finalidad de conocer la estructura y propiedades de las muestras de hollín recogidas. Así mismo, cabe destacar que, aunque no se plantea como un estudio cinético detallado, se pretende

relacionar dicha estructura y propiedades con la capacidad de las muestras de hollín para interaccionar con reactantes gaseosos. Por otro lado, se analiza la posible dependencia de las características de las muestras de hollín y de su capacidad de reaccionar con compuestos gaseosos con la composición inicial de las mezclas combustibles de las que proceden las muestras de hollín.

4.2.3.1 Estudio de la interacción de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con O₂ y NO

Los experimentos de interacción de las muestras de hollín con oxígeno y NO se llevan a cabo según la metodología y en la instalación descritas anteriormente (Sección 3.3.3).

El análisis de los datos procedentes de los experimentos de interacción de las muestras de hollín con oxígeno y NO se realiza asumiendo que el carbono se libera en forma de CO y CO₂. Los valores de concentración de dichos compuestos se monitorizan de manera continua a la salida del reactor, por lo que el peso de carbono (W_C) en cada momento en el reactor se calcula mediante la variación temporal de las concentraciones de CO y CO₂ en ppm. Así, la cantidad total inicial de carbono (en mg) en el reactor (W_{C0}) se calcula según la Ecuación 4.6:

$$W_{C0} = M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \cdot \int_0^{\infty} (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad (\text{Ec. 4.6})$$

donde C es la concentración de cada especie, M_C es el peso atómico del carbono y F_T es el caudal de salida expresado en moles por unidad de tiempo, el cual viene dado por la Ecuación 4.7:

$$F_T = \frac{Q \cdot P}{R_g \cdot T} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

donde Q es el caudal de alimentación, P es la presión del sistema de reacción, R_g es la constante universal de los gases y T es la temperatura del reactor.

La cantidad de carbono en cada instante en el interior del reactor se calcula como se indica en la Ecuación 4.8:

$$W_C = W_{C0} - M_C \cdot F_T \cdot 10^{-3} \cdot \int_0^t (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Por tanto, la evolución de la conversión de carbono (X_C) en función del tiempo se puede calcular para cada experimento. La conversión de carbono se define como la cantidad de carbono que ha reaccionado respecto a la cantidad de carbono alimentada al reactor (Ecuación 4.9):

$$X_C = \frac{W_{C_0} - W_C}{W_{C_0}} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Los datos experimentales calculados para la conversión de carbono se ajustan mediante el Modelo de Núcleo Decreciente (Levenspiel, 2001) que es adecuado para describir la reacción sólido-gas no catalítica para este tipo de muestras de hollín (Mendiara, 2006; Ruiz, 2008). La concentración de gas en la superficie de las partículas de hollín se puede considerar constante. La ecuación resultante al aplicar el modelo del Núcleo Decreciente asumiendo control por parte de la reacción química es:

$$1 - (1 - X_C)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

donde τ es el tiempo total de conversión total del carbono y se puede calcular ajustando los datos experimentales a la Ecuación 4.10.

Interacción hollín-O₂

Para llevar a cabo el estudio de interacción hollín-O₂, se utilizan las muestras de hollín obtenidas en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10 y un 40 % de etanol en la mezcla (Tabla 3.12 – Series de Experimentos C.3 y C.5). Como ya se ha explicado más detalladamente en el Capítulo 3.3.3., en los experimentos presentados se estudia la interacción a 1275 K de 10 mg de hollín con una corriente gaseosa con una concentración de 500 ppm de oxígeno diluido en nitrógeno. Dado que no se pretende realizar un estudio cinético de la interacción de hollín con O₂, el valor de concentración de O₂ se escoge teniendo en cuenta resultados previos, de forma que el proceso no sea tan rápido ni tan lento que no sea posible estudiarlo de manera adecuada. A la salida del reactor se monitorizan de manera continua las concentraciones de CO y CO₂.

La Figura 4.26 muestra la evolución de la conversión de carbono (X_C) en función del tiempo en los experimentos de oxidación mencionados. La conversión total se alcanza de manera más rápida cuando el oxígeno interacciona con las muestras de hollín formadas a temperaturas más bajas.

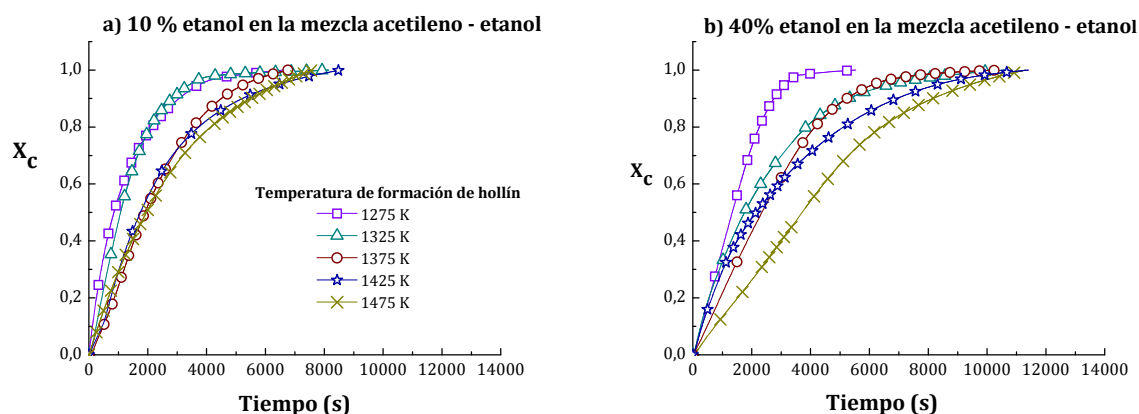


Figura 4.26. Evolución de la conversión de carbono respecto al tiempo en los experimentos de interacción hollín- O_2 a 1275 K para las muestras de hollín formadas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.

La influencia del contenido de etanol en la mezcla reactante puede observarse también en la Figura 4.26, en la que se aprecia que las muestras de hollín procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10% de etanol (Figura 4.26a) reaccionan más rápidamente que las que se forman en la pirólisis de mezclas con un 40% de etanol (Figura 4.26b).

Para corroborar las tendencias observadas y facilitar el análisis de los datos experimentales, en la Tabla 4.1 se recogen los valores calculados para el tiempo de conversión total de carbono (τ), calculado mediante ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 4.10. El tiempo de conversión total del carbono aumenta al aumentar la temperatura de formación de hollín, independientemente de la mezcla de la que procedan las muestras de hollín. Esto indica que el hollín formado a temperaturas más bajas presenta una mayor capacidad de interaccionar con oxígeno que el que se forma a temperaturas más altas, lo que de nuevo puede relacionarse con el mayor grado de ordenamiento en la estructura de los materiales formados a altas temperaturas.

Tabla 4.1. Tiempo de conversión total (τ) en los experimentos de interacción hollín- O_2 .

10% etanol en la mezcla		40% etanol en la mezcla	
Temperatura de formación de hollín (K)	τ (s)	Temperatura de formación de hollín (K)	τ (s)
1275	5440	1275	5540
1325	7003	1325	9257
1375	7940	1375	11053
1425	9587	1425	13444
1475	10194	1475	13568

Teniendo en cuenta la composición inicial de la mezcla de la que proceden las muestras de hollín, se puede observar que las muestras procedentes de las mezclas acetileno-etanol con un 10 % de etanol presentan los valores de τ más bajos. Por tanto, las muestras de hollín formadas a partir de mezclas acetileno-etanol con un menor contenido en etanol son más reactivas que aquéllas que proceden de mezclas con un mayor porcentaje de etanol en la composición inicial. Esta observación concuerda con otros trabajos en los que se concluye que la reactividad y estructura del hollín dependen del combustible del que procede (Vander Wal y Tomasek, 2003, 2004; Alfè y cols., 2010; Santamaría y cols., 2010).

Interacción hollín-NO

De nuevo, para estudiar la interacción hollín-NO, se utilizan las muestras de hollín obtenidas a partir de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10 y un 40 % de etanol en la mezcla (Tabla 3.12 – Series de Experimentos C.3 y C.5). Como ya se ha explicado más detalladamente en el Capítulo 3.3.3, en los presentes experimentos se estudia la interacción a 1275 K de 10 mg de hollín con una corriente gaseosa con una concentración de 2000 ppm de NO diluido en nitrógeno. Este valor de concentración de NO seleccionado es mayor que el de oxígeno, debido a la menor velocidad de reacción, que han mostrado en estudios previos (Ruiz y cols., 2007b; Ruiz, 2008), las muestras de hollín con NO que con O₂. A la salida del sistema de reacción se monitorizan de manera continua las concentraciones de NO, CO y CO₂.

La conversión de carbono en función del tiempo en los experimentos de interacción hollín-NO se muestra en la Figura 4.27. De igual manera que se observaba en los experimentos de oxidación de las muestras de hollín, en este caso también es evidente que las muestras de hollín formadas a más bajas temperaturas alcanzan la máxima conversión en un menor tiempo. Este fenómeno se puede atribuir nuevamente al mayor ordenamiento de la estructura de las muestras formadas a mayor temperatura, lo que disminuye su capacidad de interacción con los reactantes gaseosos. Así mismo, también se observa que las muestras de hollín obtenidas en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10% de etanol (Figura 4.27a) en la mezcla alcanzan la conversión completa a tiempos más bajos que las muestras obtenidas en la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol con un 40% de etanol (Figura 4.27b).

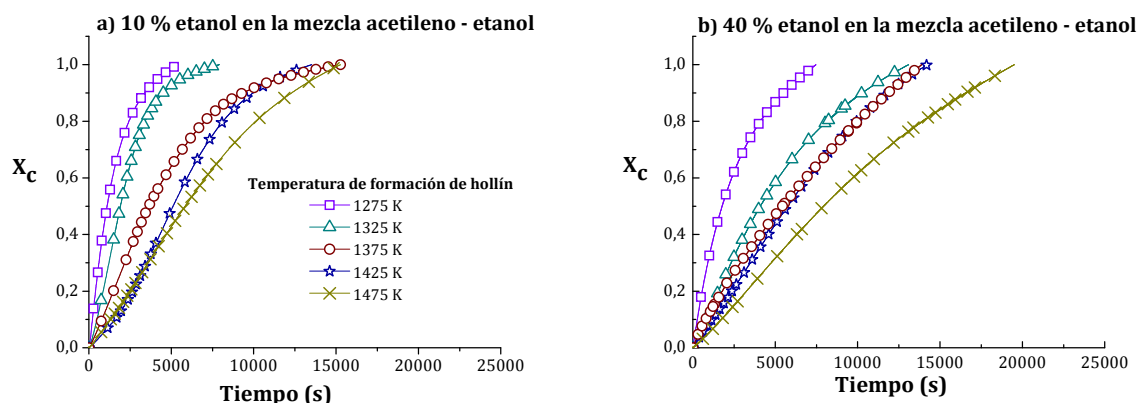


Figura 4.27. Evolución de la conversión de carbono respecto al tiempo en los experimentos de interacción hollín-NO a 1275 K para las muestras de hollín formadas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.

Los valores calculados para los tiempos de conversión completa obtenidos para las distintas muestras de hollín en los experimentos de interacción hollín-NO se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Tiempo de conversión total (τ) en los experimentos de interacción hollín-NO.

10% etanol en la mezcla		40% etanol en la mezcla	
Temperatura de formación de hollín (K)	τ (s)	Temperatura de formación de hollín (K)	τ (s)
1275	6818	1275	10779
1325	7486	1325	19131
1375	14954	1375	24666
1425	16256	1425	27777
1475	22202	1475	32094

Las muestras de hollín formadas a temperaturas más bajas muestran unos tiempos de conversión total de carbono más bajos, como ocurría en los experimentos de interacción hollín-O₂. Igualmente, las muestras de hollín que proceden de las mezclas acetileno-etanol con un menor contenido inicial de etanol en la mezcla, presentan unos valores de tiempos de conversión total menores, quedando patente su mayor propensión a interactuar con los compuestos gaseosos.

En la Figura 4.28 se han representado las curvas de evolución de la conversión de NO en función del tiempo cuando el NO interacciona con las muestras de hollín procedentes de mezclas acetileno-etanol con 10% y 40% de etanol.

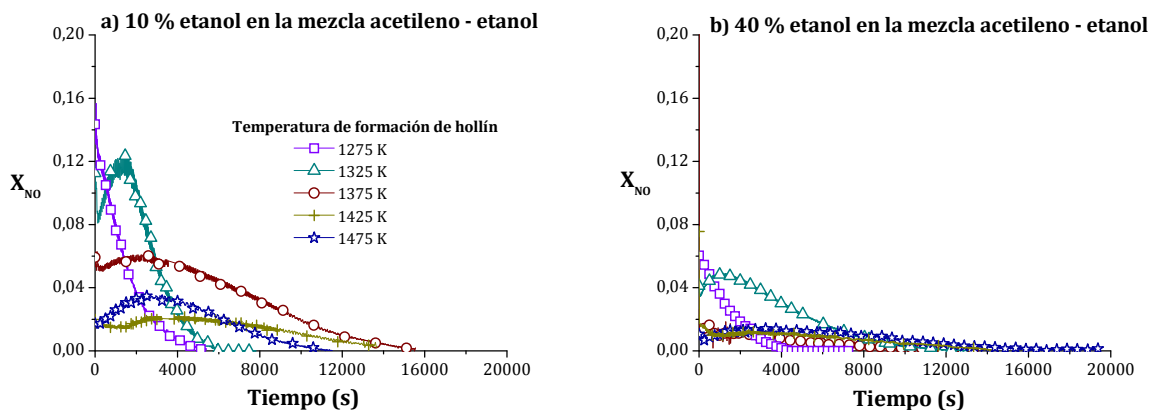


Figura 4.28. Evolución de la conversión de NO respecto al tiempo en los experimentos de interacción hollín-NO a 1275 K para las muestras de hollín formadas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.

Como ya se ha mencionado, las muestras de hollín formadas a bajas temperaturas son más reactivas que las que se forman a mayores temperaturas y por tanto, la conversión de NO alcanzada en los experimentos de interacción hollín-NO es mayor que con dichas muestras que con las que se forman a más altas temperaturas. En las condiciones de este estudio, se observa un mayor nivel de reducción de NO cuando dicho gas interacciona con las muestras de hollín procedentes de la mezcla acetileno-etanol con un 10% de etanol en su composición inicial, alcanzando niveles de reducción cercanos al 14%. Por otro lado, la reducción de NO, y de manera consecuente con los resultados obtenidos durante todo el estudio de interacción hollín-reactante gaseoso, las muestras de hollín formadas en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 40% de etanol, alcanzan una reducción de NO menor, alrededor del 8%.

4.2.3.2 Estudio de caracterización de las muestras de hollín obtenidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol

Las muestras de hollín se han sometido a distintas pruebas de caracterización con el propósito de analizar la estructura y composición del material. De esta forma, este estudio contribuye a aumentar la base de datos experimentales relativos a la estructura, composición y propiedades del hollín. Además, el análisis de los resultados obtenidos a través de la caracterización de las muestras de hollín, que han sido sometidas también al estudio de la interacción con los reactantes gaseosos, puede ayudar a relacionar la estructura y composición del material con su capacidad de reaccionar con dichos compuestos. A continuación se muestran los resultados

obtenidos en la caracterización de las muestras de hollín procedentes de las mezclas acetileno-etanol con un 10 y un 40% de etanol en su composición.

Se han tomado imágenes de las muestras de hollín seleccionadas utilizando dos técnicas de microscopía: HR-SEM y HR-TEM. Ambas técnicas han sido utilizadas de manera exitosa en distintos estudios que engloban la estructura y morfología de distintos materiales carbonosos (Di Stasio, 2001; Gwaze y cols., 2006; Mendiara, 2006; Ruiz y cols., 2007b; Santamaría y cols., 2007; Guerrero y cols., 2008; Ruiz, 2008; Santamaría y cols., 2010; Vander Wal y cols., 2010; Burr y cols., 2011; Rhodes y cols., 2011).

La técnica de HR-SEM se utiliza en este estudio para analizar la estructura macroscópica y morfología de las partículas de hollín. En la Figura 4.29 se muestran diversos ejemplos de las imágenes tomadas mediante HR-SEM. En ellas se observa que las muestras están compuestas por partículas más o menos esféricas, conocidas como monómeros o esférulas, que se agrupan entre sí en forma de agregados estableciendo espacios entre ellos y creando así estructuras porosas.

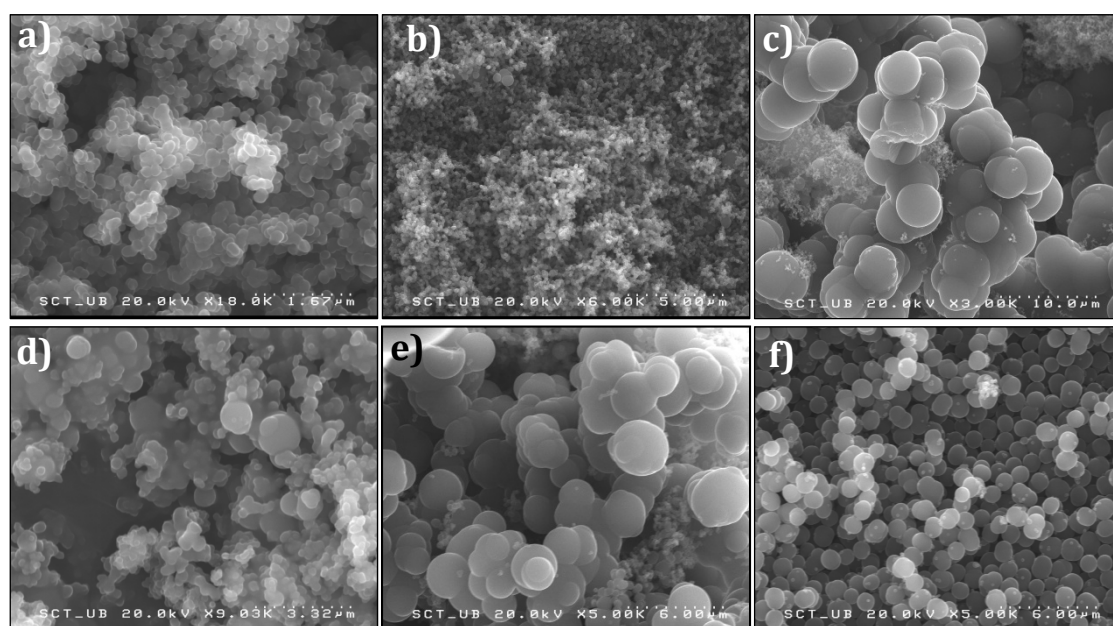


Figura 4.29. Ejemplos de las imágenes obtenidas mediante HR-SEM (distintos aumentos), para distintas aproximaciones, en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10% de etanol: a) 1275 K, b) 1375 K, c) 1475; y un 40% de etanol: e) 1275 K, f) 1375 K, g) 1475.

Las imágenes que se obtienen mediante HR-TEM permiten estudiar la microestructura de las partículas de hollín. En la Figura 4.29 se muestran como ejemplo algunas de las fotografías obtenidas mediante HR-TEM, donde se pueden observar las típicas estructuras en forma de cadenas (Figuras 4.29a, 4.29c, 4.29e y 4.29f) que pueden aparecer de forma ramificada o en aglomerados compactos (Dobbins y cols., 1998; Barone y cols., 2003;

Santamaría y cols., 2010). Dichas estructuras están conformados por cientos o miles de subunidades (monómeros o partículas). A partir de estas imágenes se puede obtener el diámetro de las partículas de hollín, que en este estudio varía entre 70 y 250 nm, que están englobados dentro de los valores típicos de diámetro de partícula observados en partículas maduras de hollín (Smekens y cols., 1997; Twigg, 2007).

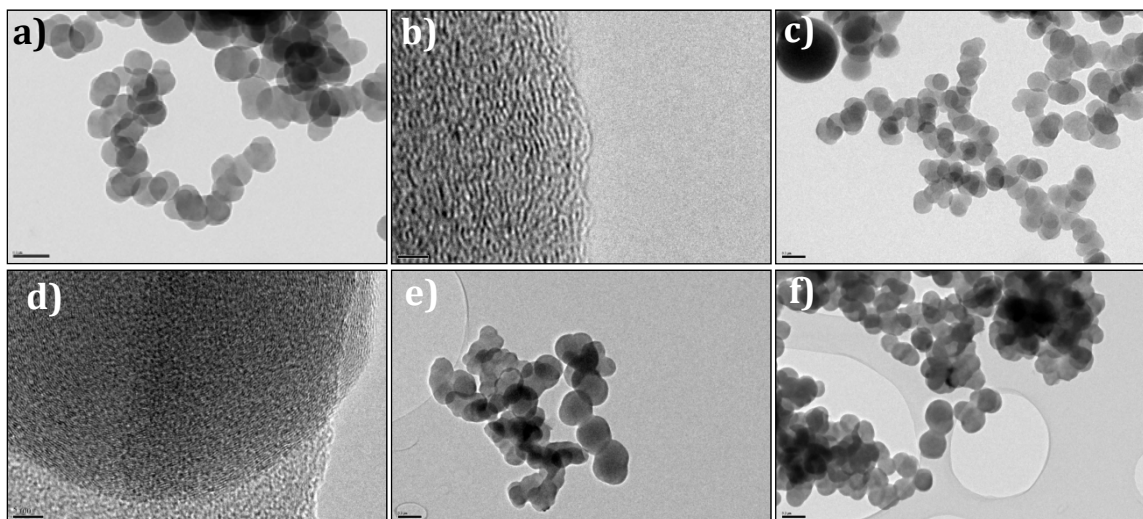


Figura 4.30. Ejemplos de las imágenes obtenidas mediante HR-TEM (distintos aumentos) en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10% de etanol: a) 1275 K, b) 1375 K, c) 1475; y un 40% de etanol: e) 1275 K, f) 1375 K, g) 1475.

Además, en las imágenes HR-TEM se puede apreciar la estructura de las partículas de hollín que es del tipo capas de cebolla (Figuras 4.30b y 4.30d), conformadas por capas de grafeno paralelas cuyos planos basales son perpendiculares al radio de la estructura, como ya se ha observado en otros trabajos (Sgro y cols., 2003; Santamaría y cols., 2010; Vander Wal y cols., 2010).

En la Tabla 4.3 se recogen los datos procedentes del resto de técnicas de caracterización utilizadas. A través del análisis elemental se obtienen los porcentajes en masa de carbono e hidrógeno. A partir del análisis BET se obtienen los valores de superficie específica (S_g). La relación entre las intensidades registradas para el carbono grafítico (I_g) y el carbono desordenado (I_d) se obtiene a través de espectroscopía Raman. Por último la aromaticidad (f), que se define más adelante (Ec. 4.11), se calcula a partir de los difractogramas obtenidos por XRD.

Tabla 4.3. Resultados de caracterización para las muestras de hollín seleccionadas.

10% etanol en la mezcla acetileno-etanol						
T formación hollín (K)	C (%)	H (%)	C/H	S_g(m²/g)	I_g/I_d	f
1275	94,30	0,66	11,86	17,54	1,026	0,58
1325	96,12	0,59	13,67	22,00	1,021	0,62
1375	98,02	0,30	27,53	26,88	0,948	0,59
1425	98,60	0,26	31,16	20,33	0,953	0,60
1475	97,11	0,25	32,87	24,51	0,953	0,62
40% etanol en la mezcla acetileno-etanol						
T formación hollín (K)	C (%)	H (%)	C/H	S_g(m²/g)	I_g/I_d	f
1275	94,15	0,50	15,71	6,86	0,939	0,55
1325	98,68	0,27	30,10	8,56	0,939	0,60
1375	95,98	0,37	31,82	13,64	0,970	0,65
1425	97,20	0,24	33,30	30,02	0,928	0,58
1475	98,18	0,22	36,38	16,92	0,966	0,67

A partir del análisis elemental llevado a cabo, se puede decir que las muestras de hollín están compuestas fundamentalmente por carbono en más del 94% en peso y un contenido en hidrógeno entre el 0,22 y el 0,78% en peso. La relación molar C/H aumenta al aumentar la temperatura de formación de las muestras de hollín, tal y como se ha observado en otros estudios (Ruiz y cols., 2007b; Alfè y cols., 2010). Según algunos autores (Chan y cols., 1999; Rockne y cols., 2000; Vander Wal y Tomasek, 2003; Vander Wal y cols., 2010), la capacidad de interacción de un material carbonoso con reactantes gaseosos está relacionada con su composición, siendo más reactivo cuanto mayor es el contenido en hidrógeno, que está directamente relacionado con la disponibilidad de sitios activos. Este hecho, explica la mayor reactividad observada para las muestras de hollín formadas a mayores temperaturas, que son las que presentan una mayor relación C/H y un mayor τ (Tablas 4.1 y 4.2). Se puede extraer una conclusión similar cuando se analiza la influencia de la composición de las mezclas combustibles de las que proceden las muestras, ya que al aumentar el porcentaje de etanol en la mezcla combustible, aumenta la relación C/H de las muestras, lo que concuerda con la disminución de reactividad observada en los experimentos anteriormente mostrados (Capítulo 4.2.3.1). Sin embargo, la correspondencia encontrada entre la relación C/H y el porcentaje de etanol en la mezcla no es tan significativa como la que se ha observado entre la relación C/H y la temperatura de formación de hollín.

Los valores de superficie específica (S_g), que también se muestran en la Tabla 4.3, son bajos. La dependencia de esta variable con la temperatura de

formación de hollín y la composición de la mezcla combustible no es clara tal y como se observa en la Tabla 5.4. Además, dado el carácter heterogéneo del material y el distinto origen de las muestras de hollín es difícil aislar de manera individual dicha independencia. Se puede decir que los valores de superficie específica son del mismo orden de magnitud que el área superficial externa, calculada a partir del diámetro de partícula asumiendo que las partículas son esféricas (varía entre 13 y 47 m²/g). Esto demuestra la baja porosidad de las muestras de hollín, tal y como ocurre en otros estudios. Los valores de área superficial registrados para las muestras de hollín procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10% de etanol en la mezcla son, en general, mayores que los que se obtienen para las muestras de hollín que proceden de la pirólisis de mezclas con un 40% de etanol. Esta observación puede relacionarse directamente con la menor capacidad de interacción con O₂ y NO de las muestras de hollín procedentes de las mezclas con mayor cantidad de etanol en su composición inicial (Capítulo 4.2.3). Esto se atribuye a que los bajos valores de área superficial están asociados a un alto contenido de grafito y un mayor ordenamiento estructural del material (Stanmore y cols., 2001; Fernandes y cols., 2003).

La espectroscopía Raman puede utilizarse para evaluar las variaciones en la estructura microscópica de los materiales carbonosos (Chen y cols., 2003; Kromka y cols., 2005; Roubin y cols., 2005; Sadezky y cols., 2005; Brunetto y cols., 2009). En los espectros obtenidos para las distintas muestras de hollín (Figura 4.31) pueden distinguirse dos picos. El primer pico aparece a 1350 cm⁻¹ y corresponde al carbono amorfo o desordenado y se denomina pico D, mientras que el segundo pico, denominado pico G, aparece a 1580 cm⁻¹ y corresponde al grafito (Sadezky y cols., 2005). La Tabla 4.3 muestra los valores obtenidos para la relación entre las intensidades registradas para el pico G (I_g) y el pico D (I_d). Todos los valores son cercanos a la unidad, indicando un grado importante de desorden en la estructura de las muestras de hollín analizadas. No se ha podido identificar una correspondencia clara entre la relación I_g/I_d y las dos variables analizadas (temperatura de formación de hollín y composición de la mezcla combustible).

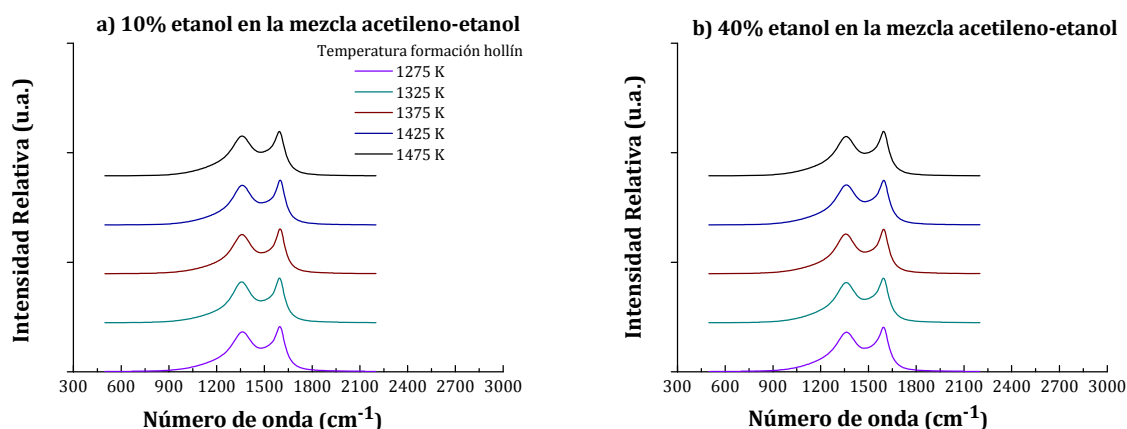


Figura 4.31. Espectros Raman de las muestras de hollín producidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.

La difracción de rayos X (XRD) permite identificar las estructuras cristalinas presentes en las muestras de hollín (Zhu y cols., 2004; Braun y cols., 2005; Pang y cols., 2010). Los difractogramas XRD se toman entre 5 y 90°. En la Figura 4.32 se pueden observar los difractogramas correspondientes a las muestras de hollín procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10 y un 40% de etanol.

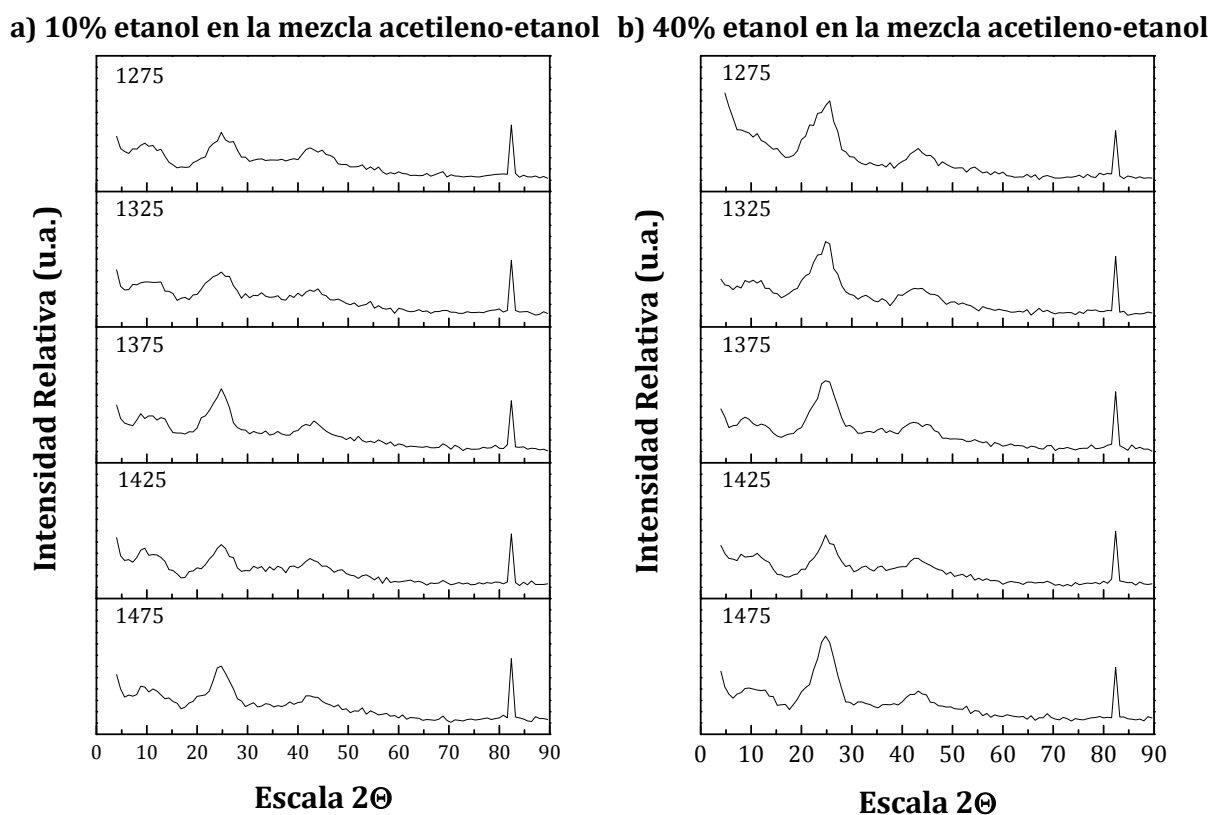


Figura 4.32. Difractogramas obtenidos por XRD de las muestras de hollín producidas en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un a) 10% y b) 40% de etanol en la mezcla.

En los difractogramas se pueden observar tres picos. El pico más pronunciado, que aparece a 25° en la escala 2-Theta, se conoce como Reflexión Bragg (0 0 2) y corresponde al grafito. A la izquierda de este pico, cerca de 20°, se puede apreciar la banda γ , que está asociada la presencia de cadenas alifáticas. El tercer pico, que se observa a 44°, corresponde a la estructura del diamante (Reflexión 1 1 1). Además de estas estructuras cristalinas, en las muestras de hollín analizadas aparecen también otras estructuras amorfas que son las responsables del ruido que aparece en la línea base en todos los difractogramas.

Para analizar los resultados procedentes de los análisis XRD se ajustan la Reflexión Bragg y la banda γ a funciones Gaussianas. Teóricamente las áreas bajo las curvas de la Reflexión Bragg y la banda γ son directamente proporcionales al número de carbonos aromáticos y saturados, respectivamente. Teniendo esto en cuenta, se describe la aromaticidad (f) según la Ecuación 4.11 (Lu y cols., 2001; Braun y cols., 2005):

$$f = \frac{A_{(0\ 0\ 2)}}{A_{(0\ 0\ 2)} + A_{\gamma}} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

donde $A_{(0\ 0\ 2)}$ y A_{γ} son las áreas bajo las curvas Gaussianas de la Reflexión Bragg y la banda γ , respectivamente.

La aromaticidad (f) está directamente relacionada con el contenido en carbono cristalino del material. Los valores calculados de f se presentan en la Tabla 4.3. A partir de los datos de aromaticidad obtenidos en este estudio no se puede apreciar una evidencia de la influencia de la temperatura de formación de hollín, ni de la composición del combustible. Sin embargo, observando la Figura 4.32 puede decirse que el pico correspondiente a la Reflexión Bragg es mayor para las muestras procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 40% de etanol en la composición inicial. Dado que la reflexión Bragg está directamente relacionada con la presencia de grafito en las muestras de hollín, se puede decir que las muestras procedentes de las mezclas con un 40% en etanol presentan un mayor contenido en grafito, lo que concuerda con la menor capacidad que presentan para interaccionar con NO y O₂ (Capítulo 4.2.3).

4.3 Estudio de la formación de hollín y compuestos gaseosos a partir de mezclas acetileno-alcohol (metanol, etanol, isopropanol y n-butanol)

El objetivo fundamental de esta sección es analizar la influencia que presentan diferentes alcoholes (metanol, etanol, isopropanol y n-butanol), cuando reaccionan en mezclas con acetileno, sobre la formación de hollín y productos gaseosos.

En primer lugar se lleva a cabo un estudio de la oxidación de mezclas acetileno-alcohol (Tabla 3.11 – Series de Experimentos B.1 a B.3) con el fin de validar un mecanismo cinético-químico en fase gas, cuyo propósito es servir como soporte teórico a la hora de analizar los caminos de reacción que llevan a la formación de los distintos productos.

A continuación, se estudia de manera comparativa la pirólisis de mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol con el propósito de analizar el efecto de cada alcohol sobre la formación de hollín y productos gaseosos a partir de la pirólisis de mezclas acetileno-alcohol. Para ello se llevan a cabo las Series de Experimentos G.1 a G.5 (Tabla 3.16). Gracias al modelo se pueden identificar las principales rutas de descomposición del acetileno y los alcoholes, de modo que se puede explicar la formación de los distintos productos obtenidos.

4.3.1 Experimentos en fase gas: Validación del mecanismo cinético-químico

Los experimentos de oxidación en fase gas de las mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol se llevan a cabo con el propósito de validar un mecanismo cinético-químico en fase gas desarrollado. Dicho mecanismo consta de de submecanismo para reacciones de pequeños hidrocarburos, metanol (Alzueta y cols., 2001), etanol (Alzueta y Hernández, 2002), isopropanol (Frassoldati y cols., 2010), n-butanol (Sarathy y cols., 2009) y reacciones de formación de PAH (Appel y cols., 2000) y se desarrolla con el propósito de utilizarlo como apoyo teórico para el análisis de los caminos de reacción que tienen lugar en la pirólisis de las mezclas acetileno-alcohol.

Los experimentos se llevan a cabo para bajas concentraciones de reactantes, con el fin de evitar la formación de hollín en el sistema y centrar la

atención en las interacciones en fase gas. Las condiciones de estos experimentos se muestran en la Tabla 3.11.

La Figura 4.33 muestra los resultados experimentales y de modelado calculados a través de CHEMKIN con el mecanismo cinético que se acaba de describir. Únicamente se muestran las concentraciones de acetileno, alcoholes, CO y CO₂, que son los productos mayoritarios detectados en la corriente de salida del reactor. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas con los correspondientes símbolos representan los datos procedentes del modelado.

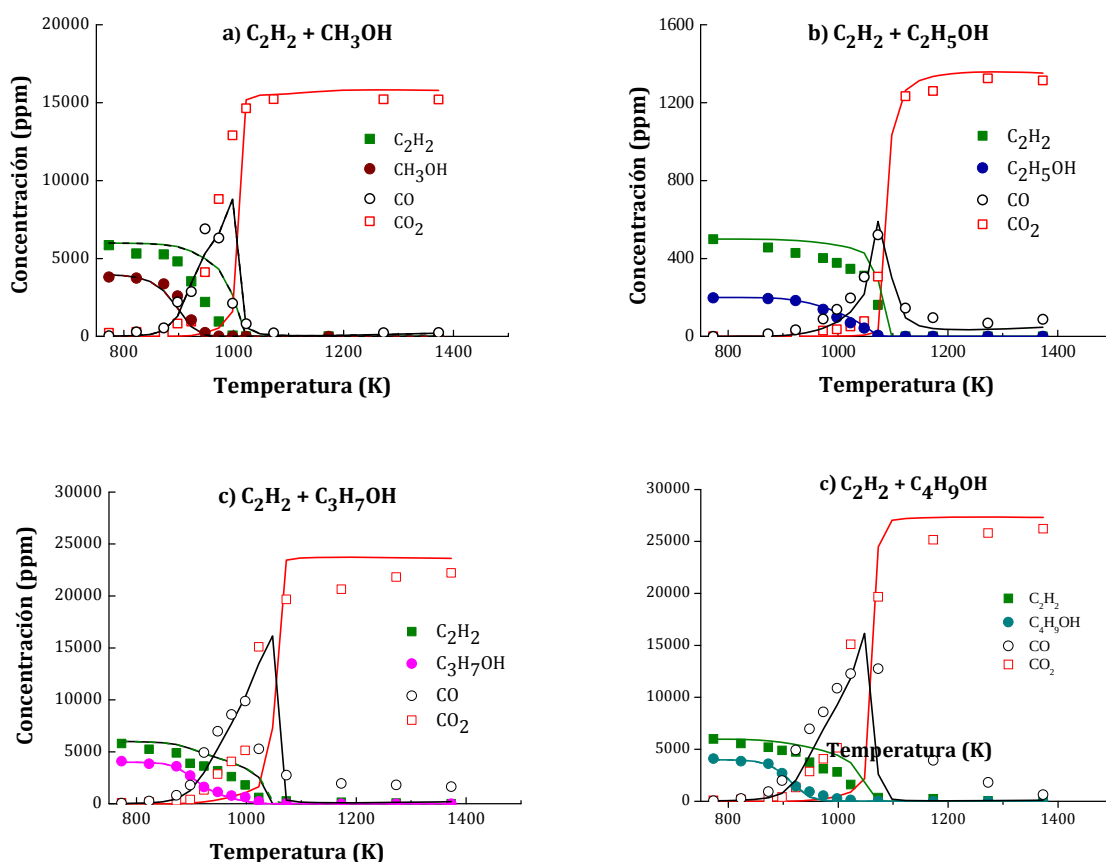


Figura 4.33. Valores de concentración experimentales y de modelado de los reactantes y productos gaseosos obtenidos en los experimentos de oxidación de las mezclas : a) acetileno-metanol, b) acetileno-etanol, c) acetileno-isopropanol, d) acetileno-n-butanol.

En la Figura 4.33 se aprecia como los resultados procedentes del modelo reproducen de manera satisfactoria las tendencias y valores de concentración registrados experimentalmente. Por tanto, el mecanismo se considera apropiado para ser utilizado como apoyo a la hora de analizar las interacciones en fase gas que tienen lugar en los procesos de pirólisis de mezclas de acetileno y los alcoholes seleccionados.

4.3.2 Experimentos de formación de hollín a partir de mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol

En esta parte del trabajo, se analiza la formación de hollín y productos gaseosos a partir de las distintas mezclas acetileno-alcohol. Para ello, en primer lugar se analiza el rendimiento de carbón a hollín y productos gaseosos. A continuación, se comprueba la capacidad del modelo para reproducir los resultados experimentales obtenidos en las condiciones de este estudio. Finalmente, con el apoyo de los resultados de modelado, se utilizan los resultados experimentales para elucidar los caminos de reacción que llevan al consumo de los reactantes y a la formación de los principales productos.

La Figura 4.34 muestra los rendimientos de carbono a hollín y productos gaseosos (definidos en las Ecuaciones 4.3 y 4.4) obtenidos en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol a partir de 1275 K, que es la temperatura mínima a la que se aprecia la formación de hollín en las condiciones estudiadas. De nuevo, se observa que la suma de los rendimientos a hollín y productos gaseosos no es 100%, debido a los procesos paralelos de formación de alquitranes y carbón pirolítico, que no pueden ser cuantificados. A través de la realización de experimentos complementarios de combustión completa similares a los ya descritos, se comprueba que el balance atómico de carbono cierra por encima del 96% en todos los casos.

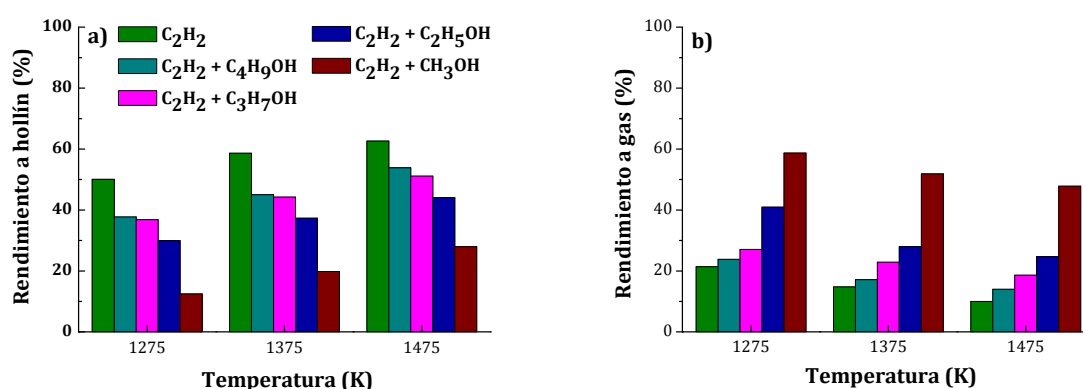


Figura 4.34. Rendimientos a hollín y gas obtenidos en la pirólisis de acetileno puro y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275 K, 1375 K, 1475 K.

A partir de la Figura 4.34a se puede observar que el rendimiento a hollín aumenta con la temperatura para una mezcla combustible dada, debido a que los procesos de formación de hollín se ven favorecidos a altas temperaturas.

Por otro lado, el rendimiento a gas, para una determinada mezcla, disminuye cuando aumenta la temperatura (Figura 4.34b), ya que al verse favorecida la formación de hollín, el carbono disponible para participar en reacciones de formación de productos gaseosos disminuye. La sustitución de parte del acetileno por los alcoholes en la mezcla reactante provoca una disminución de rendimiento a hollín (Figure 4.34a), mientras que aumenta el rendimiento a productos gaseosos (Figura 4.34b).

Entre los alcoholes considerados en este estudio, el metanol es el más efectivo para la reducción de la formación de hollín. Según aumenta la longitud de la cadena alifática de los alcoholes, se reduce su capacidad para disminuir la formación de hollín. En un primer análisis de los resultados, este hecho podría ser atribuido a que los alcoholes de cadena más corta presentan una menor relación C/O, que favorece las reacciones de oxidación y una menor relación C/H, que desfavorece la formación de hollín.

No obstante, es necesario llevar a cabo un análisis más exhaustivo de la evolución de los productos gaseosos encontrados a la salida del reactor, con el propósito de conocer más profundamente los procesos que tienen lugar en el sistema de reacción, que llevan a la reducción de la formación de hollín. El mecanismo cinético-químico validado anteriormente (Sección 4.3.2) se utiliza como ayuda para analizar los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-alcohol en los que se observa la formación de hollín.

Las Figuras 4.35 a 4.38 muestran los resultados experimentales y de modelado para las principales especies gaseosas (C_2H_2 , alcoholes, CO, CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 y C_6H_6) registradas a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-alcohol entre 975 y 1475 K. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas con símbolos los datos procedentes del modelo. En la corriente de salida aparecen también hidrocarburos de tres y cuatro carbonos en concentraciones cercanas al límite de detección del cromatógrafo de gases y dado que el análisis de la evolución de dichos compuestos no aporta información adicional, estos resultados no se incluyen en esta sección.

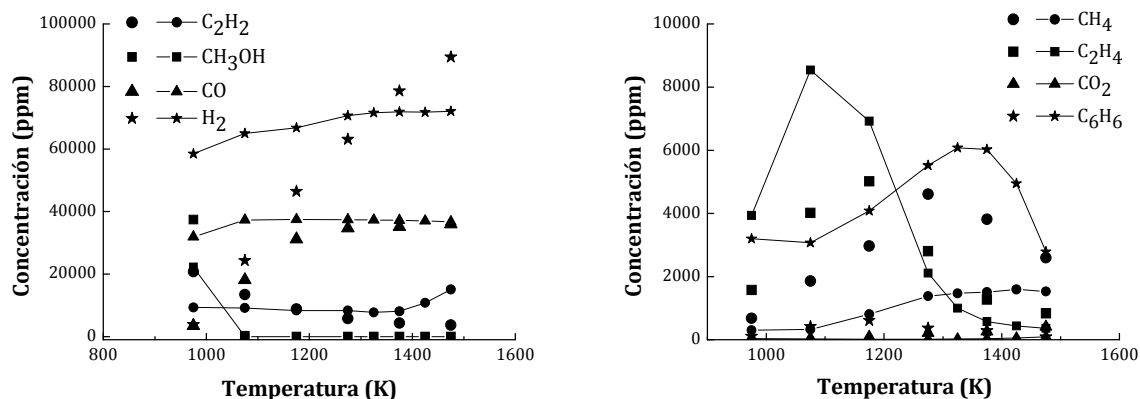


Figura 4.35. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-metanol entre 975 y 1475 K:

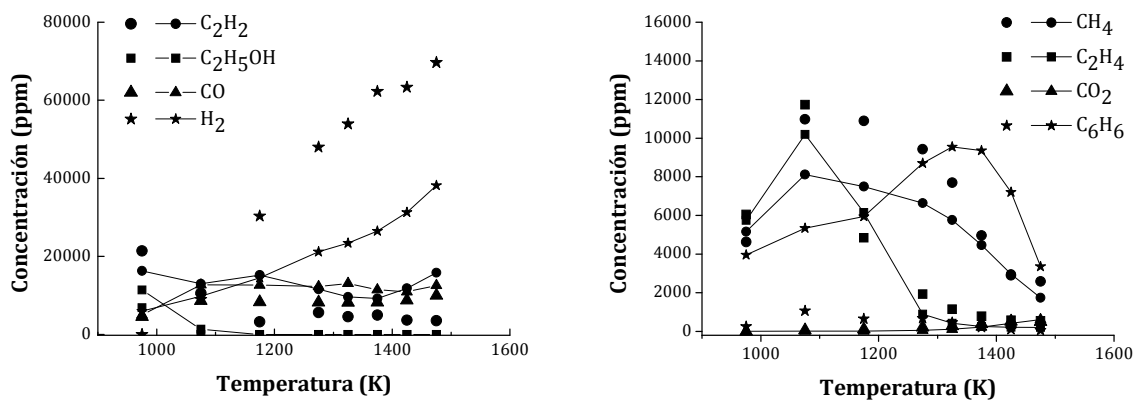


Figura 4.36. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol entre 975 y 1475 K:

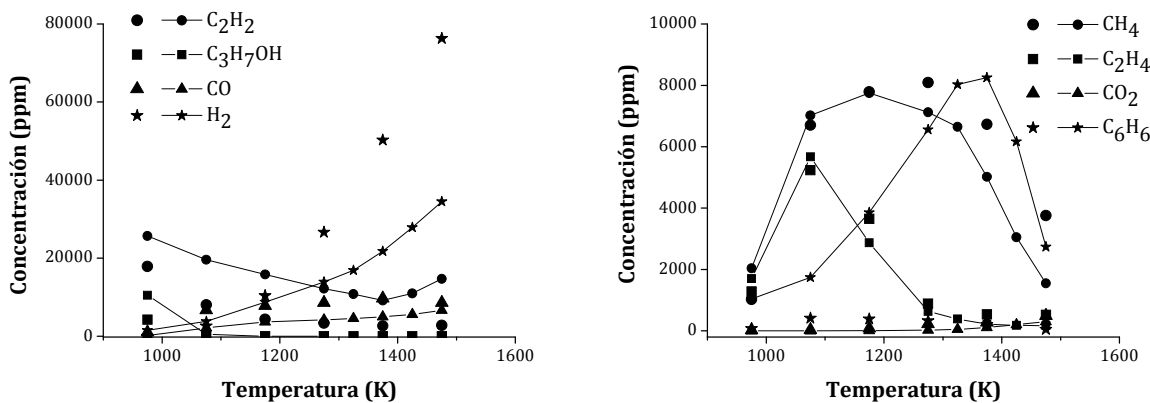


Figura 4.37. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-isopropanol entre 975 y 1475 K:

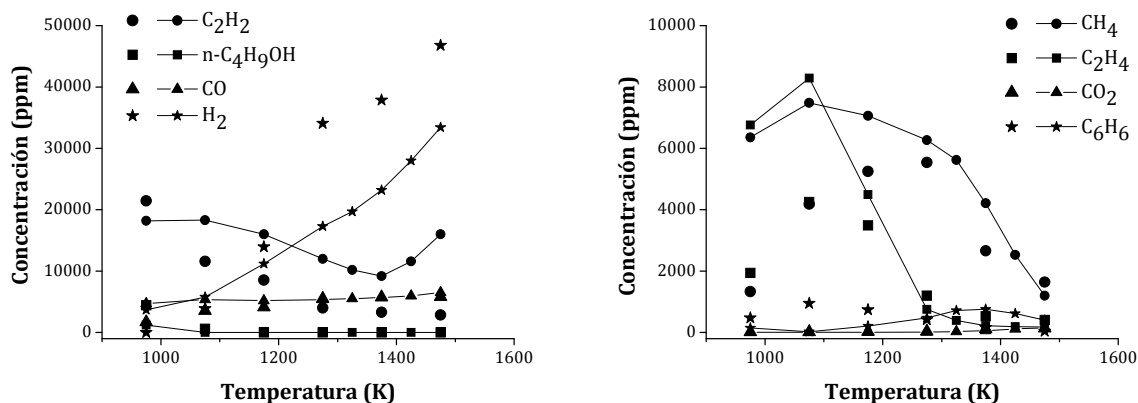


Figura 4.38. Resultados experimentales y de modelado procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-n-butanol entre 975 y 1475 K:

De manera general, en las Figuras 4.35 a 4.38, se puede apreciar que el mecanismo reproduce de manera razonable las tendencias experimentales observadas para las concentraciones de los distintos alcoholes, CO, CO_2 , CH_4 , y C_2H_4 . Por otra parte, se observan mayores discrepancias para las especies directamente implicadas en los procesos de formación de hollín (C_2H_2 , H_2 y C_6H_6). En el caso del acetileno y el benceno, los resultados obtenidos a partir de la simulación sobreestiman los valores experimentales, ya que no se predice el consumo de acetileno en reacciones de formación de PAH de mayor tamaño y hollín. Además, el modelo predice valores más bajos de hidrógeno que los registrados experimentalmente ya que el mecanismo no tiene en cuenta la formación de hidrógeno asociada a la formación y crecimiento de PAH y hollín. Es lógico que el modelo presente ciertas limitaciones a la hora de reproducir los resultados experimentales ya que sólo incluye reacciones de formación de PAH hasta pireno y no contiene reacciones de formación de PAH de mayor tamaño y hollín, que sí que tienen lugar en el sistema de reacción real.

Una vez más es necesario indicar que este modelo se utiliza como apoyo para conocer y analizar las rutas de reacción que tienen lugar en el proceso de pirólisis de las mezclas, por tanto el objetivo no es reproducir de manera exacta las observaciones experimentales. A la vista de los resultados obtenidos a partir de la simulación se considera adecuado aplicar el mecanismo desarrollado para elucidar los caminos de reacción por los que transcurre el proceso de descomposición de la mezclas.

El análisis comparativo de la concentración final de los productos gaseosos procedentes de la pirólisis de las distintas mezclas acetileno-alcohol se presenta a continuación. En primer lugar se analiza el consumo de los reactantes (acetileno y alcoholes).

Analizando los valores de concentración de acetileno (Figura 4.39), el reactante principal en la mezcla combustible, se observa que cuando los alcoholes forman parte de la mezcla reactante, la concentración final de acetileno disminuye a cualquier temperatura respecto a la concentración obtenida en la pirólisis de acetileno puro. Este hecho se debe en parte a que la concentración inicial de acetileno es menor en las mezclas y en parte a que los alcoholes generan radicales, como H y OH, que favorecen la conversión del acetileno.

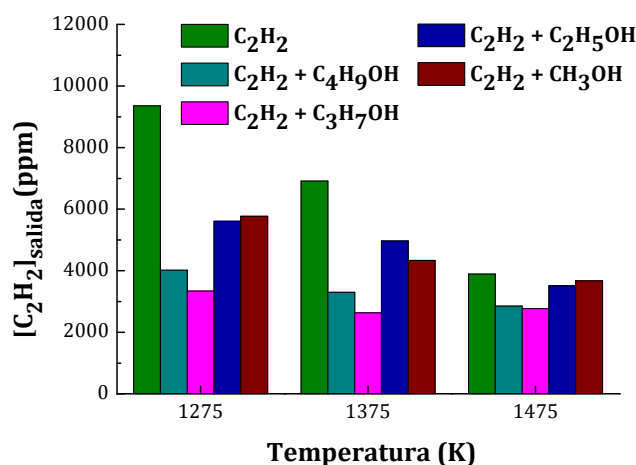


Figura 4.39. Concentración final de acetileno en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.

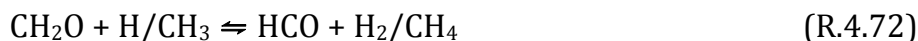
Si se compara la concentración final de acetileno procedente de la pirólisis de las mezclas acetileno-alcohol, se aprecia que los valores de concentración de acetileno registrados cuando el isopropanol y el n-butanol forman parte de la mezcla son menores que cuando se utilizan metanol y etanol. Al aumentar la temperatura, la concentración final de acetileno decrece, contrariamente al rendimiento a hollín (Figura 4.34a), de acuerdo con la ruta HACA de formación de aromáticos y hollín.

A través de un análisis de velocidad a través del mecanismo cinético-químico compuesto por las reacciones de acetileno (Alzueta y cols., 2008), metanol (Alzueta y cols., 2001), etanol (Alzueta y Hernández, 2002), isopropanol (Frassoldati y cols, 2010), n-butanol (Sarathy y cols. 2009) Y PAH (Appel y cols., 2000), se identifican las rutas de reacción del acetileno tanto en la pirólisis de acetileno puro como en la pirólisis de las mezclas. La principal diferencia que se encuentra es que en la pirólisis de acetileno puro, todas las rutas de descomposición llevan a la formación de benceno y PAH, mientras que cuando los alcoholes se alimentan al reactor, la reactividad de acetileno

aumenta ligeramente por la presencia de radicales O y OH que favorecen la formación de productos de oxidación.

Todos los alcoholes reaccionan completamente a partir de 1075 K, demostrando que son más reactivos que el acetileno.

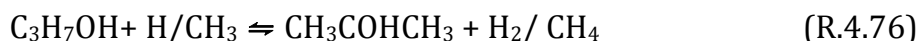
Según el análisis de velocidad de reacción realizado, la mayor parte del metanol da lugar a CO a través de la formación de formaldehído, a través de la secuencia:

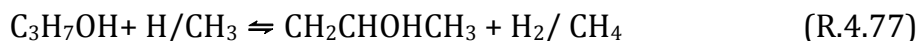


Por otro lado, el resto de los alcoholes no reaccionan dando lugar exclusivamente a CO, si no que en cierta medida dan lugar a la formación de hidrocarburos de cadena corta y otros radicales.

La reacción del etanol transcurre a través de las reacciones 4.51 a 4.68 tal y como se ha descrito en profundidad en el Capítulo 4.2.1 y por tanto, en esta sección sólo se presenta un breve recordatorio. Así, la conversión de etanol tiene lugar a través de la deshidratación, formando etileno, parte del cual puede dar lugar a acetileno, a través de deshidrogenación dando lugar a los isómeros $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ y CH_3CHOH y la descomposición unimolecular a CH_2OH y CH_3 . Seguidamente, el radical CH_2OH forma CO; mientras que los isómeros del radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ se descomponen dando lugar a formaldehído y acetaldehído, formando finalmente CO y radicales CH_3 .

Por otra parte, el isopropanol también sufre reacciones de deshidratación, descomposición unimolecular y deshidrogenación según las reacciones 4.74 a 4.77:





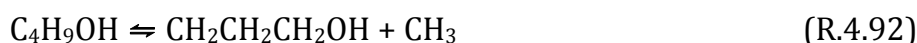
A continuación, el radical CH_3CHOH reacciona para dar formaldehído, que se oxida a CO , mientras que el C_3H_6 da lugar a hidrocarburos de 2 y 3 carbonos (Reacciones 4.78 a 4.80) y los radicales $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ dan lugar a acetona (Reacciones 4.81 y 4.82):



La acetona se descompone unimolecularmente en CH_3 y CH_3CO , el cual a su vez forma CH_3 y CO . Además, la acetona también reacciona siguiendo las reacciones 4.83 a 4.88, dando como productos monóxido de carbono y precursores de PAH.

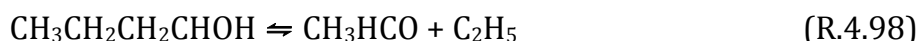
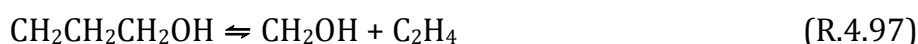


El n-butanol se descompone a través de rutas de deshidratación, deshidrogenación y descomposición unimolecular tal y como se describe en las reacciones 4.89 a 4.93:





Seguidamente, los productos procedentes de la descomposición del n-butanol reaccionan a través de las reacciones 4.94 a 4.98 formando precursores de PAH y compuestos oxigenados intermedios que finalmente dan lugar a CO, como se ha descrito anteriormente.



Recopilando toda la información sobre los caminos de reacción que se han identificado en la pirólisis de las distintas mezclas acetileno-alcohol, se puede decir que cada alcohol favorece la formación de diferentes productos. En el caso del metanol, la mayor parte del carbono procedente del alcohol contribuye a la formación de CO. Cuando se adiciona etanol a la mezcla, además de CO, también se forma etileno y radicales CH_3 , por tanto el etanol es menos efectivo que el metanol a la hora de evitar que el carbono presente en la mezcla contribuya a la formación del hollín y sus precursores. El isopropanol es menos efectivo que el metanol y el etanol como supresor de la formación de hollín, ya que además de no promover tanto las reacciones de oxidación, presenta propensión a formar hidrocarburos de 2 y 3 carbonos que pueden recombinarse para dar lugar a PAH. Por último el n-butanol presenta la menor capacidad de reducir la formación de hollín a través de reacciones de oxidación, ya que presenta la mayor relación C/O, y favorece la formación de hidrocarburos de cadena corta que contribuyen a la formación de PAH y hollín.

A continuación, se presenta un análisis más detallado de los datos experimentales obtenidos para CO, CO_2 , H_2 , CH_4 y C_6H_6 . De este modo se pretende hacer hincapié en la importancia de seleccionar un determinado alcohol para ser utilizado en las mezclas combustibles y describir la influencia de los distintos alcoholes sobre la cantidad de las especies formadas.

Es interesante presentar los resultados de CO y CO_2 (Figura 4.40), que aparecen en la corriente gaseosa de salida procedentes de la pirólisis de

mezclas acetileno-alcohol, debido a que su formación impide la participación de parte del carbono en la formación del hollín y sus precursores.

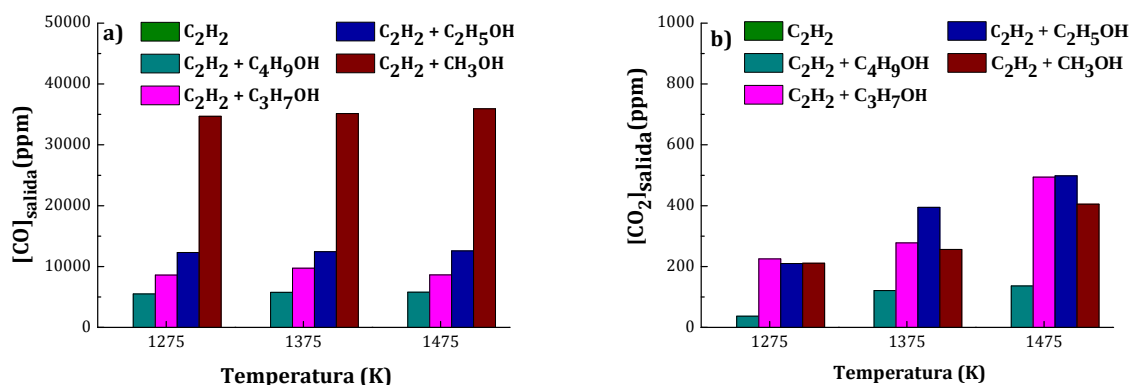


Figura 4.40. Concentración final de a)CO y b)CO₂ en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.

El monóxido de carbono es el producto de oxidación mayoritario encontrado a la salida del reactor (Figura 4.40a) y su presencia está relacionada con la relación C/O en la mezcla reactante, por lo que la mayor concentración de este producto se obtiene para las mezclas acetileno-metanol. Se observa que cuanto mayor es la concentración de CO a la salida del reactor, menor es el rendimiento a hollín (Figura 4.40a). Este hecho se atribuye al hecho de que la formación de CO, disminuye la disponibilidad de carbono para participar en reacciones de formación de precursores de hollín, contrariamente a lo que ocurre en la pirólisis del acetileno puro, cuando se registra el mayor rendimiento a hollín.

No obstante, las diferencias encontradas en la concentración de CO procedente de las distintas mezclas acetileno-alcohol no está únicamente ligada a la relación C/O en la mezcla combustible, sino que también se deben a las distintas rutas por las que transcurre la descomposición de las mezclas. Tal y como se ha explicado, el metanol se descompone principalmente para dar CO, de este modo se impide que el carbono procedente de la molécula de carbono participe en la formación de precursores del hollín. Mientras, el etanol, el isopropanol y el n-butanol reaccionan mediante rutas que llevan a la formación de CO, pero también siguen otras rutas que dan lugar a otros subproductos como hidrocarburos de cadena corta y radicales que pueden contribuir a la formación de PAH y hollín.

El CO₂ también aparece a la salida del reactor como resultado de la interacción de CO y OH y los resultados experimentales se muestra en la Figura (4.40b). La concentración de CO₂ aumenta de manera continua con la

temperatura, para una mezcla combustible dada, ya que la oxidación completa se ve favorecida a altas temperaturas.

La concentración de hidrógeno, que se muestra en la Figura 4.41, está directamente relacionada con la relación C/H en la mezcla reactante, por tanto cuanto menor es la relación C/H a la entrada del reactor, mayor es la concentración de hidrógeno a la salida. Por ello, la concentración final de hidrógeno es mayor cuanto menor es la longitud de la cadena alifática del alcohol, ya que la relación C/H se ve disminuida en el combustible. Además, para una mezcla reactante dada, la formación de H_2 está directamente relacionada con la formación de hollín, consecuentemente al aumentar la temperatura, la concentración de hidrógeno también aumenta.

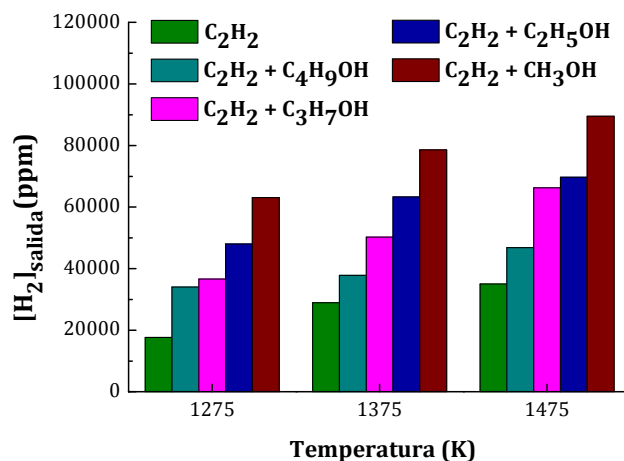


Figura 4.41. Concentración final de H_2 en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.

El análisis de la evolución de las concentraciones de compuestos intermedios, como metano o benceno, puede ayudar a analizar y de alguna manera identificar las causas que alteran los procesos que llevan a la formación de hollín.

Los valores de concentración de metano a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de las mezclas acetileno-alcohol se presentan en la Figura 4.42. El metano se selecciona para este análisis debido a su baja reactividad en las condiciones de este estudio y a los distintos valores que se han registrado dependiendo de la mezcla combustible.

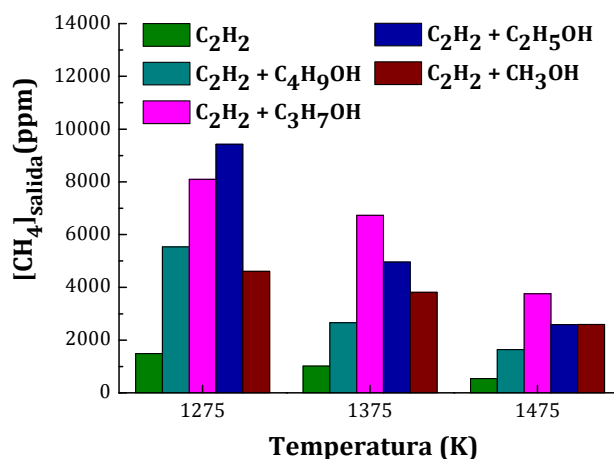


Figura 4.42. Concentración final de CH_4 en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.

Los valores más altos de concentración de metano, para una temperatura dada, se registran en la corriente de salida procedente de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-isopropanol. De acuerdo al análisis de velocidad de reacción realizado, esto se debe a la mayor tendencia del etanol y el isopropanol, respecto a los otros alcoholes, de descomponerse en radical metilo que puede recombinarse con hidrógeno para formar a metano. La presencia de este compuesto en la corriente de salida es un indicativo de la ocurrencia de reacciones de competición que dan lugar a metano, impidiendo que parte del carbono participe en reacciones de formación de hollín y sus precursores.

Por último, la concentración de benceno, que es una especie clave en el crecimiento de aromáticos, se presenta en la Figura 4.43. No se observa una influencia clara de los distintos alcoholes en la concentración final de benceno ya que los valores de concentración a la salida de dicho compuesto son muy similares para una temperatura determinada.

Las diferencias encontradas en los valores de concentración de benceno procedentes de la pirólisis de acetileno puro y de las mezclas acetileno-alcohol no permiten establecer conclusiones sobre el efecto de los distintos alcoholes sobre la formación de benceno. Sin embargo, se observa un descenso general de la concentración de benceno al aumentar la temperatura, lo que se asocia al incremento de la formación de hollín al aumentar la temperatura, lo que podría estar causando el consumo de benceno en reacciones de crecimiento de PAH de mayor tamaño y hollín.

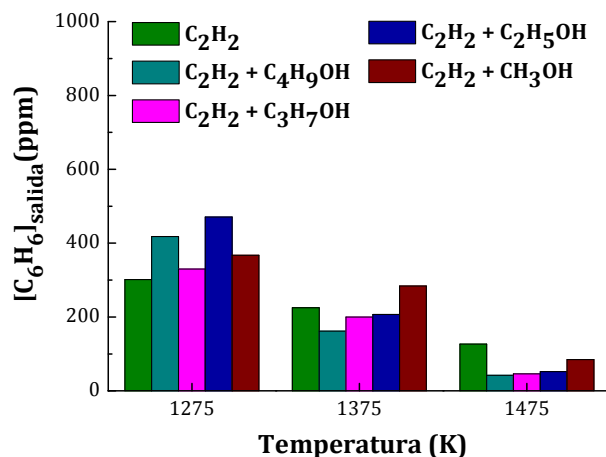


Figura 4.43. Concentración final de C_6H_6 en la corriente de salida en los experimentos de pirólisis de acetileno y de las mezclas acetileno-alcohol a 1275, 1375 y 1475 K.

4.4 Comparación del efecto del etanol, el dimetiléter y el oxígeno en mezclas con acetileno sobre la formación de hollín y productos gaseosos

En esta sección se pretende comparar la influencia que tienen el etanol y el dimetiléter, cuando reaccionan con acetileno, sobre la formación de hollín y productos gaseosos. El carácter isómero del etanol y el dimetiléter permite estudiar la influencia de la estructura molecular del compuesto oxigenado, así como la importancia del origen del carbono y el oxígeno que pueden proceder de distintos componentes de la mezcla combustible. Con este propósito se tienen en cuenta los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME considerando los compuestos oxigenados como sustitutos del combustible principal (acetileno). En los experimentos, la concentración de reactantes se mantiene constante en 50000 ppm y se estudia el comportamiento de la mezcla para un 5 y un 10% en volumen de compuestos oxigenado (Tabla 3.14 – Series de Experimentos C.3 y C.5 y Tabla 3.16 – Series de Experimentos E.1 a E.4). Además de los experimentos mencionados, se llevan a cabo experimentos adicionales de oxidación de 50000 ppm de acetileno con dos concentraciones distintas de O_2 (Tabla 3.17- Series de Experimentos F.1 y F.2). Dichos experimentos permiten ampliar y completar el estudio relativo al origen de carbono y oxígeno. Los experimentos de pirólisis de acetileno puro se utilizan como referencia.

A continuación se presentan los datos experimentales obtenidos durante la pirólisis de las mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y oxidación de acetileno. Estos datos se analizan utilizando el mecanismo cinético en fase gas presentado en las secciones 4.1 y 4.2 (Mecanismo 1), que incluye bloques de reacciones para el acetileno, etanol y PAH; y además se incluye un bloque extra de reacciones para el DME (Alzueta y cols., 1999) y los cálculos se realizan con el paquete informático CHEMKIN.

Las cantidades de hollín recogidas en los distintos experimentos en función de la temperatura se presentan en las Figuras 4.44 y 4.45 para una relación molar inicial C/O de 5 y 20, respectivamente. Se muestran los resultados obtenidos para temperaturas a partir de 1275 K, que es la temperatura mínima a la cual se observa formación de hollín. En ambas figuras, se observa que, para la misma cantidad de carbono alimentada al reactor, la presencia de etanol o DME como sustitutos del acetileno como combustible principal, o la presencia de O₂ en la mezcla reactante resulta en una disminución de la cantidad de hollín recogida si se compara con la recogida en la pirólisis de 50000 ppm de acetileno. La disminución de la formación de hollín es más acusada a bajas temperaturas ya que el etanol y el DME no producen hollín a dichas temperaturas.

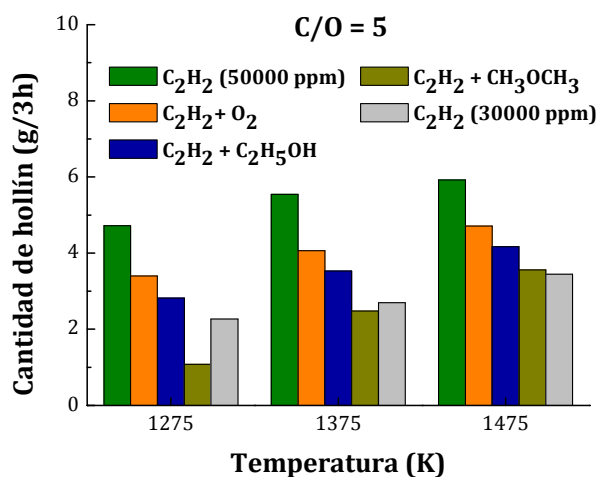


Figura 4.44. Comparación de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

La menor formación de hollín a partir de las mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME con respecto a la formación de hollín observada en la pirólisis de 50000 ppm de acetileno puro, puede atribuirse en primer lugar a la concentración más baja de acetileno en las mezclas que en la pirólisis de acetileno puro. El acetileno muestra una alta tendencia a formar hollín en

ausencia de otras especies y compuestos dado que todo el carbono puede reaccionar para dar lugar a hollín y sus precursores. Al sustituir parte del acetileno por etanol o DME, la concentración de acetileno en la mezcla combustible disminuye y teniendo en cuenta la baja relación C/H de los oxigenados, que implica una menor tendencia formar hollín, se puede esperar la disminución de la cantidad de hollín recogida. Además, la presencia de O en las moléculas de etanol y DME supone la variación de las especies presentes en el medio reactante y en las rutas de reacción, viéndose favorecidas las rutas de oxidación que compiten con las de formación de hollín.

Por otro lado, en la Figura 4.44 se incluyen las cantidades de hollín recogidas en la pirólisis de 30000 ppm de acetileno puro (Ruiz y cols., 2007c), ya que esta concentración es la concentración inicial de acetileno en todas las mezclas que presentan C/O = 5 (Tabla 3.14 – Serie de Experimentos C.5 y Tabla 3.16 – Serie de Experimentos E.3). A partir de estos datos se observa que la cantidad de hollín recogida en la pirólisis de las mezclas es menor que la recogida en la pirólisis de 30000 ppm de acetileno, a pesar de la mayor cantidad de carbono alimentada al reactor en las mezclas. Este hecho indica que la reducción en la formación de hollín no sólo está asociada a la baja tendencia del etanol y el DME a formar hollín, sino que tienen lugar reacciones competitivas que hacen que una menor cantidad de carbono participe en los procesos de formación de PAH y hollín.

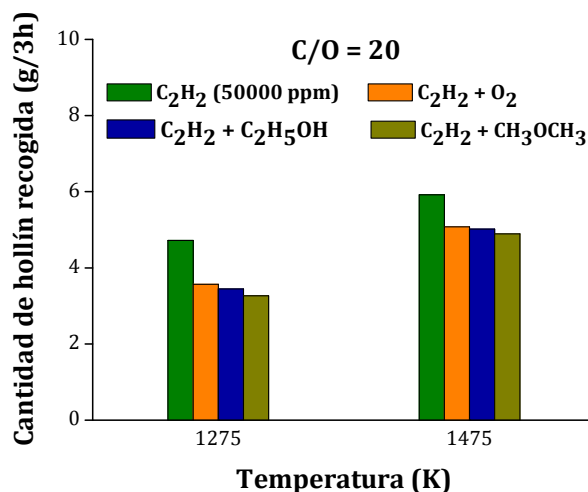


Figura 4.45. Comparación de las cantidades de hollín recogidas (g/3 h) en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 20 (en los casos que se puede aplicar).

Para una relación inicial de C/O igual a 5, la reducción de la formación de hollín es mayor que cuando la relación inicial C/O es igual a 20 (Figuras 4.44 y 4.45, respectivamente). Esto se debe a que tanto la concentración de

compuestos oxigenados es mayor y por tanto el efecto del oxígeno sobre la formación de hollín es también más notable. La mayor reducción de hollín se alcanza en los experimentos en los que el DME se utiliza como sustituto del combustible principal.

Las diferencias encontradas en la producción de hollín cuando se introduce la misma cantidad de etanol o DME en la mezcla reactante revelan la importancia de la estructura de la molécula, ya que estos dos compuestos presentan la misma fórmula química y distinta estructura. El factor clave parece residir en los enlaces C-C, que están presentes en la estructura del etanol pero no en la del dimetiléter. Como ya han señalado algunos autores (Rubino y Thomson, 1999; Ogawa y cols., 2003), el número de enlaces C-C está directamente relacionado con la tendencia que presentan los compuestos a formar precursores de hollín. La ausencia de enlaces C-C en la molécula de DME hace que se vea disminuida su capacidad de producir precursores de hollín en comparación con el etanol, que presenta una mayor tendencia de formación de precursores de hollín ya que se descompone en C_2H_4 y finalmente dando lugar a acetileno tal y como se ha explicado anteriormente (reacciones 4.1 y 4.38 a 4.42).

En las Figuras 4.44 y 4.45 se puede observar que la cantidad de hollín recogida en los experimentos de oxidación de 50000 ppm de acetileno es inferior a la recogida en los experimentos de pirólisis de la misma cantidad de acetileno. Cuando el oxígeno está presente en la mezcla reactante se ven favorecidas las reacciones de oxidación de algunos intermedios dando lugar a productos de oxidación en lugar de a precursores de hollín. De esta manera, a pesar de que la cantidad de carbono alimentada es la misma, la cantidad final de hollín producido es menor. No obstante, la cantidad de hollín recogida en los experimentos de oxidación de acetileno es mayor que la recogida a partir de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME para una misma relación inicial C/O. Por tanto, queda resaltada la importancia de la fuente de O y C, ya que partiendo de una misma cantidad inicial de C y O en las mezclas reactantes, los resultados son sustancialmente diferentes.

Con el fin de comprender los procesos que tienen lugar en el sistema y corroborar las conclusiones extraídas hasta el momento, se lleva a cabo un análisis de los productos gaseosos encontrados a la salida del reactor. Dado que la influencia de los compuestos oxigenados y el oxígeno es más evidente para una relación molar C/O igual a 5, los datos experimentales obtenidos en dichas condiciones son los que se analizan a continuación. Se muestran las concentraciones de las especies mayoritarias en la corriente gaseosa de salida del reactor H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , y C_6H_6 (Figuras 4.46 a 4.50). Al igual

que en el resto de experimentos de formación de hollín, aparecen otras especies minoritarias como etano o hidrocarburos con tres y cuatro carbonos, cuya concentración es muy baja y su análisis no proporciona información adicional y por ello no se presentan, ni analizan a continuación. Es importante señalar que el etanol y el DME no aparecen en la corriente gaseosa de salida para temperaturas por encima de 1075 K, indicando que a partir de dicha temperatura ambos compuestos se consumen totalmente.

El CO y CO₂ aparecen en la corriente gaseosa de salida como resultado de las reacciones de oxidación que compiten con las reacciones de formación de PAH y hollín, excepto en los experimentos de pirólisis de acetileno puro en los que el O no está presente en la mezcla reactante. Los valores de concentración de ambas especies obtenidos en la pirólisis de las distintas mezclas a 1275, 1375 y 1475 K se muestran en la Figura 4.46.

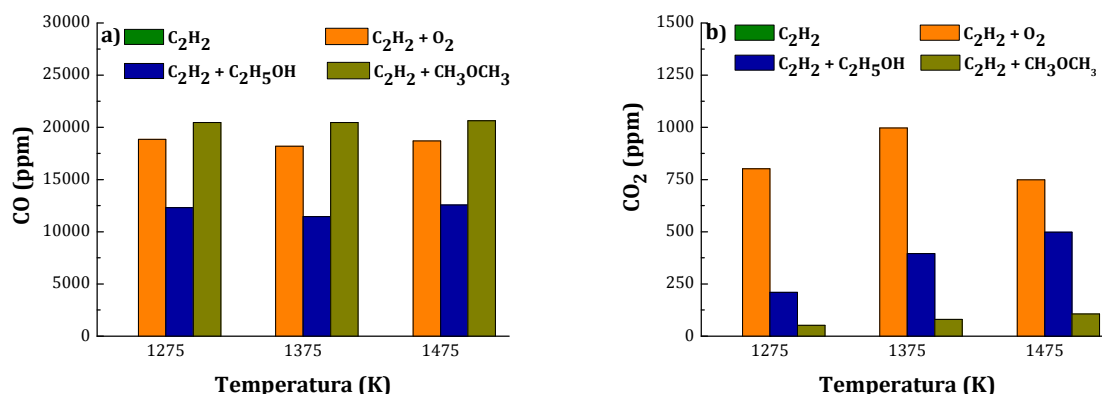
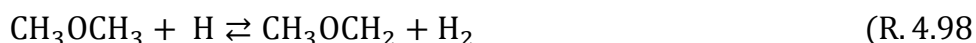


Figura 4.46. Concentración de a) CO y b) CO₂ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

Cuando el etanol, DME u oxígeno forman parte de la mezcla reactante, se detectan valores de concentración de CO significativos (Figura 4.46a). Este hecho es importante, ya que la presencia de CO en la corriente gaseosa de salida implica que el carbono que forma parte del CO, no ha participado en reacciones de formación de PAH y hollín, dando lugar a la reducción de la formación de los mismos. La temperatura apenas afecta a la concentración final de CO para una mezcla dada y la mayor concentración de CO se registra en la corriente gaseosa de salida de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-DME. Los resultados procedentes del modelado indican que las diferencias encontradas en los valores de concentración de CO son debidas a los distintos caminos de reacción que tienen lugar dependiendo de la fuente de carbono y oxígeno en la mezcla combustible.

Según el análisis de velocidad de reacción, la mayor parte del DME reacciona siguiendo la secuencia de reacciones 4.98 a 4.100 para dar lugar a formaldehído, que a través de la abstracción de un átomo de hidrógeno da lugar a HCO (reacciones 4.36 y 4.43) y finalmente produce CO. Esta secuencia de reacciones explica la alta concentración de CO en la corriente de salida del reactor cuando el DME está presente en la mezcla inicial. Además, dicho valor de concentración de CO prácticamente coincide con la concentración inicial de DME, lo que apunta a que la mayor parte del CO procede directamente de la molécula de DME, evitando que parte del C presente en esta molécula participe en reacciones de formación de PAH y hollín.



Como ya se ha mencionado en la sección, las reacciones 4.36 y 4.43 a 4.49 describen las rutas principales de formación de CO en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol.

Por otro lado, la oxidación de acetileno transcurre a través de las reacciones 4.12, 4.20 y 4.22 y según la secuencia de las reacciones 4.46 a 4.49.

El CO₂ aparece en la corriente de salida del reactor a través de la reacción del CO con radicales OH. A partir de la Figura 4.46b, se puede deducir que la oxidación hacia dióxido de carbono está comparativamente favorecida a altas temperaturas cuando el acetileno reacciona con O₂, y la menor cantidad de CO₂ observada en la pirólisis de mezclas acetileno-DME puede atribuirse a la baja tendencia del DME para producir radicales OH en comparación con el oxígeno y el etanol.

El análisis de los datos de concentración de salida de acetileno, mostrados en la Figura 4.47 debe realizarse teniendo en cuenta que en las mezclas acetileno-DME y acetileno-etanol la concentración inicial de acetileno (30000 ppm) es menor que la concentración de acetileno (50000 ppm) en los experimentos de pirólisis y oxidación. Se puede esperar que la concentración final de acetileno sea menor cuando la concentración inicial también lo es y los valores de concentración de acetileno en la corriente de salida no pueden considerarse estrictamente comparables. Por tanto, se analizan conjuntamente los resultados de los experimentos en los cuales la concentración inicial de acetileno es la misma.

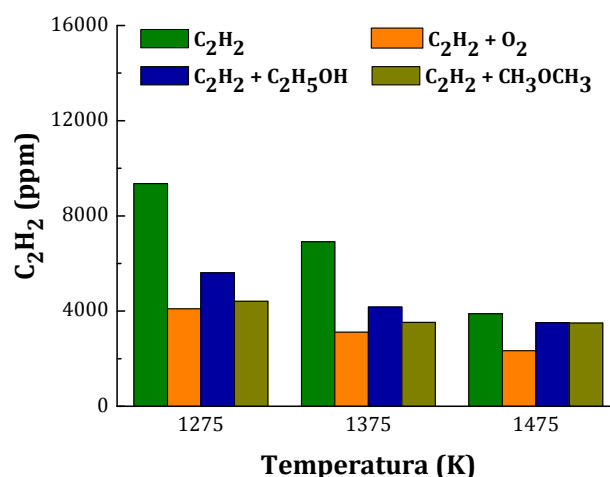
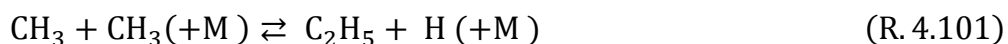


Figura 4.47. Concentración de C₂H₂ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

A partir de la Figura 4.47 se puede observar como en los experimentos de pirólisis de acetileno la concentración final de acetileno es mayor que en los de oxidación, siendo en ambos la concentración inicial de acetileno 50000 ppm. Este hecho puede atribuirse a la fuerte influencia de la adición de O₂ sobre el proceso, que incrementa el consumo de acetileno a través de reacciones de oxidación. El incremento de la conversión de acetileno con la presencia de O₂ no se corresponde con un aumento de la cantidad de hollín recogida (Figura 4.45), sino que se refleja en el aumento de la concentración final de otros productos, especialmente CO y CO₂ (Figura 4.46), metano (Figura 4.49) y etileno (Figura 4.50).

Los experimentos de pirólisis de las mezclas de acetileno con etanol y dimetiléter se llevan a cabo para una concentración de 30000 ppm de acetileno. La concentración final de acetileno en dichos experimentos es el resultado del consumo de acetileno en distintos procesos de reacción, pero también se forma a partir de los compuestos oxigenados, etanol y DME, en la mezcla. Como ya se ha mencionado previamente, una de las rutas más importantes de descomposición de etanol lleva a la formación de acetileno a través del etileno (reacciones 4.1 y 4.38 a 4.42). Parte del dimetiléter puede contribuir también a la formación de hollín, ya que el radical metilo puede recombinarse a través de las reacciones 4.34 y 4.101 a 4.103 para formar etileno (Dagaut y cols., 1996), que da lugar a acetileno a través de las reacciones 4.38 a 4.42.





Teniendo en cuenta todos estos factores y analizando la Figura 4.47, se puede deducir que la presencia de los compuestos oxigenados estudiados alteran los caminos de reacción a través de los que la pirólisis de acetileno transcurre típicamente. El consumo de acetileno está directamente relacionado con la formación de hollín, por lo que el descenso de la concentración final de acetileno al aumentar la temperatura está en concordancia con el incremento de la cantidad de hollín recogida con la temperatura (Figura 4.43).

Los valores de concentración de hidrógeno, que es el principal producto gaseoso en la corriente de salida, se muestran en la Figura 4.48. La formación de H_2 para una mezcla dada está directamente asociada a la producción de hollín (Figura 4.44) y el consumo de acetileno (Figura 4.47), así cuanto más hollín se forma más hidrógeno se libera y más acetileno se consume, en concordancia con la teoría de formación de PAH y hollín a través de la ruta HACA.

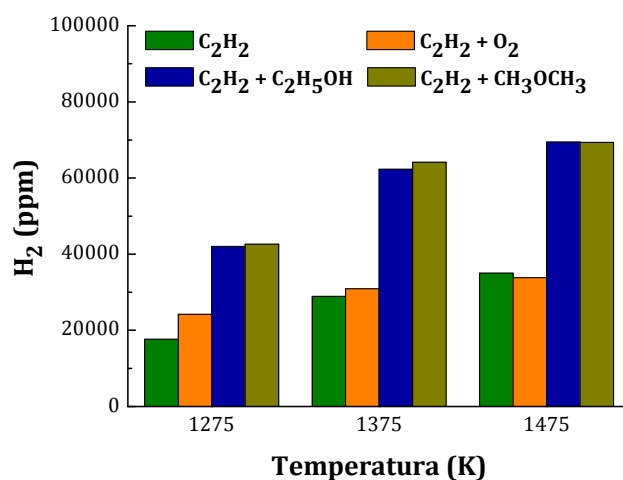


Figura 4.48. Concentración de H_2 a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

Debido al mayor contenido en H en las moléculas de etanol y DME y las reacciones de deshidrogenación que están involucradas en el proceso de formación de hollín, la concentración final de hidrógeno resultante de los experimentos de pirólisis de las mezclas de acetileno con dichos compuestos es mayor que la concentración de hidrógeno resultante de los experimentos de pirólisis y oxidación de acetileno puro.

El metano, cuya concentración a la salida del reactor en los distintos experimentos se muestra en la Figura 4.49, es uno de los principales productos de reacción de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME, mientras que su concentración es mucho más baja en los experimentos de oxidación y pirólisis de acetileno puro.

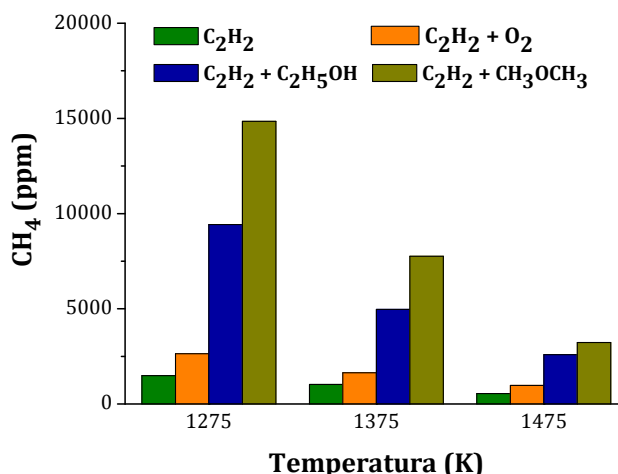
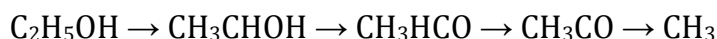


Figura 4.49. Concentración de CH₄ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

Los resultados obtenidos a través del modelado cinético indican que este hecho se debe fundamentalmente a la tendencia de etanol y DME a descomponerse en radicales metilo, según las respectivas secuencias:



El radical metilo, como ya se ha mencionado anteriormente, se recombina con hidrógeno para producir metano, que muestra una baja reactividad en las condiciones estudiadas y por ello aparece en la corriente de salida como producto final. De nuevo, el proceso de formación de metano, que se ve favorecido en la pirólisis de acetileno con etanol y DME, está dificultando la participación de una parte del carbono en reacciones de crecimiento de precursores de hollín, resultando en una menor formación de este contaminante, como se ha mostrado en la Figura 4.44. Al aumentar la temperatura y consecuentemente la formación de hollín, la concentración de metano disminuye, lo que apunta a que el metano y su precursor el radical metilo a altas temperaturas se consumen en reacciones que finalmente lleva a la formación de hollín.

Es también interesante analizar la presencia de etileno en la corriente gaseosa de salida (Figura 4.50), igual que en las secciones anteriores, debido a su capacidad para formar el radical vinilo, que puede jugar un papel relevante, por su interacción con el benceno y otros radicales, en los procesos de crecimiento de precursores de hollín.

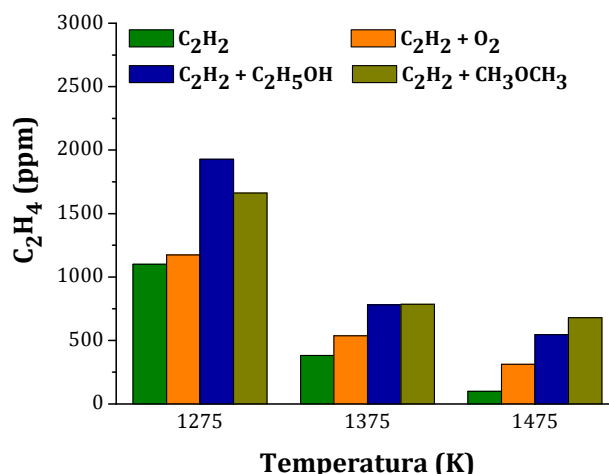
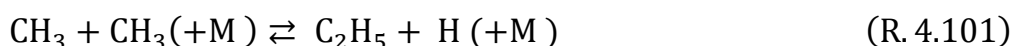
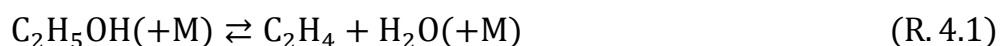


Figura 4.50. Concentración de C₂H₄ a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

La presencia de etileno en la corriente de salida del reactor procedente de los experimentos de pirólisis de acetileno-etanol y acetileno-DME se atribuye a la secuencia de reacciones:



La mayor concentración de etileno en la corriente de salida de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME denota, de nuevo, que el etileno aparece como resultado de reacciones que compiten con las de formación de aromáticos y hollín. La diferencia entre los valores de concentración de etileno procedentes de la oxidación y pirólisis de acetileno puro no es muy notable y puede ser atribuida a alteraciones en las especies radicales reactantes que favorecerían la conversión de acetileno en etileno. El

consumo de etileno aumenta a altas temperatura debido a que las reacciones de formación de hollín se ven favorecidas al aumentar la temperatura.

Los valores de concentración de benceno registrados a la salida del reactor, en los diferentes experimentos se muestran en la Figura 4.51. La concentración de benceno no presenta una clara tendencia en función de la composición de la mezcla.

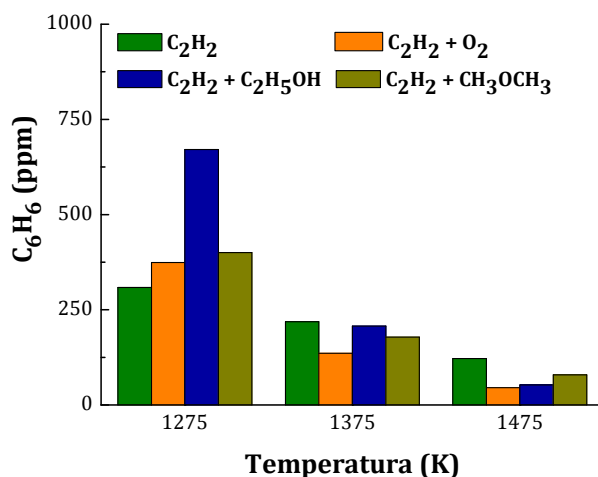


Figura 4.51. Concentración de C_6H_6 a la salida del reactor en los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

Debido a su carácter de intermedio y el papel clave que juega en los procesos de formación de PAH y hollín, el benceno sufre continuos procesos de formación y consumo; por ello, su evolución no muestra una tendencia clara y no se puede extraer información de utilidad. Sin embargo, analizando los experimentos para una mezcla dada, se observa que un aumento de la temperatura supone una disminución de la concentración de benceno, lo que ocurre, probablemente, debido a su consumo en reacciones de crecimiento de PAH y formación de hollín.

Además, si se analiza el carbono presente en la corriente gaseosa de salida (Figura 4.52) y la cantidad de hollín recogida (Figura 4.44), se puede observar cómo la cantidad de carbono en el gas de salida es mayor en los experimentos en los que la cantidad de hollín recogida es menor. Este hecho indica de nuevo que el carbono alimentado que podría dar lugar a una mayor cantidad final de hollín, está en realidad participando en otras reacciones de formación de productos distintos del hollín y sus precursores.

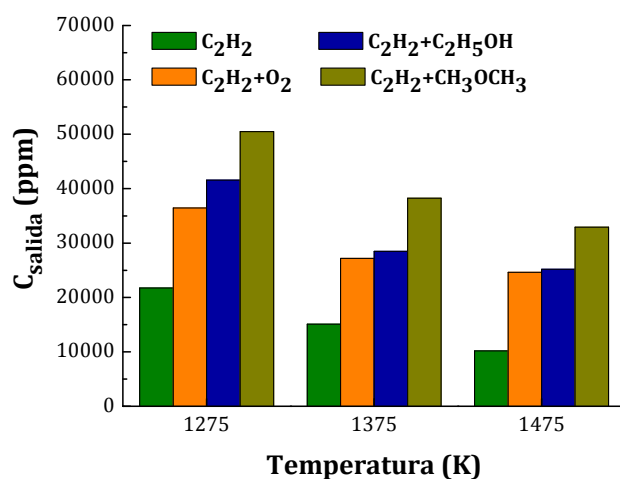


Figura 4.52. Comparación de la cantidad de carbono en los productos de gaseosos de salida procedentes de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol, acetileno-DME y de la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K. Relación molar C/O inicial = 5 (en los casos que se puede aplicar).

Capítulo 5. Conclusiones y trabajo futuro

5.1 Conclusiones

5.2 Trabajo Futuro

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1 Conclusiones

Las principales conclusiones que se extraen de este trabajo se presentan clasificadas según las mezclas combustibles y condiciones estudiadas.

5.1.1 Oxidación de mezclas acetileno-etanol en fase gas

En el estudio de la oxidación de las mezclas acetileno-etanol en fase gas en condiciones de reactor de flujo en el intervalo de temperatura de 775 a 1375 K, se concluye:

- El etanol es más reactivo que el acetileno y se consume a temperaturas más bajas.
- La adición de etanol afecta al régimen de oxidación del acetileno, desplazándolo a temperaturas más altas. Una vez que todo el etanol se consume, la concentración de acetileno disminuye significativamente.
- El inicio de la reacción de la mezcla es prácticamente independiente del exceso de oxígeno en la mezcla inicial y se da alrededor de los 900 K en las condiciones estudiadas.
- La conversión total de acetileno se da en una ventana de temperaturas más estrecha al aumentar la temperatura de reacción, el contenido inicial en etanol y el contenido inicial en oxígeno.
- Las rutas de reacción a través de las cuales se descompone el acetileno son las mismas en ausencia y en presencia de etanol.
- La influencia del etanol se refleja en la capacidad de este compuesto de modificar los radicales presentes en el sistema de reacción, favoreciendo la oxidación de acetileno y otros compuestos intermedios debido al aumento de radicales O y OH que provoca la presencia de etanol en la mezcla reactante.

5.1.2 Formación de hollín y productos gaseosos a partir de mezclas acetileno-etanol

A partir de los experimentos de pirólisis de mezclas acetileno-etanol manteniendo constante la cantidad de reactantes y sustituyendo parte de la mezcla por etanol, en el intervalo de temperatura de 975 a 1475 K, las principales conclusiones extraídas son:

- Un contenido mayor en etanol en la mezcla reactante supone un descenso del rendimiento de carbono a hollín y en la cantidad de hollín formada, y consecuentemente un aumento del rendimiento de carbono a productos gaseosos.
- El descenso de la formación de hollín no presenta una relación lineal con el porcentaje de etanol en la mezcla inicial. Para porcentajes de etanol por debajo del 10%, la disminución de la producción de hollín debido a la presencia de etanol es comparativamente más significativa que la disminución alcanzada para porcentajes de etanol mayores. Esta observación es importante desde un punto de vista práctico, debido a las limitaciones que existen en la cantidad de etanol que puede ser añadida en combustibles y sistemas de combustión reales.
- El aumento de la concentración de productos intermedios como metano, etano, etileno, hidrocarburos de 3 y 4 carbonos y benceno en la corriente de salida, al aumentar el contenido en etanol en la alimentación al reactor, indica una variación en las especies reactantes, dificultando el crecimiento de los PAH y por tanto, resultando en una menor cantidad de hollín formado.
- La presencia de CO y CO₂ en la corriente gaseosa de salida indica que parte del carbono está participando en reacciones de oxidación en competición con las típicas rutas que llevan a la formación de hollín, resultando en un menor rendimiento a hollín. Conforme aumenta el porcentaje de etanol en la mezcla reactante, la concentración de CO y CO₂ en la corriente de salida aumenta, lo que concuerda con la disminución de la cantidad de hollín recogida y el mayor rendimiento a productos gaseosos.

En el estudio de la influencia de la adición de etanol en la pirólisis de una cantidad fija de acetileno en el intervalo de temperaturas entre 975 y 1475 K, las conclusiones extraídas son:

- Cuando la concentración de acetileno se mantiene constante (30000 ppm) y se varía la concentración de etanol (entre 0 y 20000 ppm), el rendimiento de carbono a hollín disminuye, aunque no ocurre lo mismo con la cantidad total de hollín recolectada, y el rendimiento de carbono a gas aumenta.
- A pesar de la mayor cantidad de carbono alimentada al reactor, para concentraciones de etanol hasta 5000 ppm la cantidad de hollín recolectada disminuye con respecto a la cantidad de hollín obtenida en los experimentos de pirólisis de 30000 ppm de acetileno puro. Este hecho se atribuye a la influencia de la presencia de oxígeno en las muestras reactantes, que es más notable para bajas concentraciones de etanol que el efecto de aumentar el carbono en la mezcla inicial.
- Para concentraciones de etanol superiores a 5000 ppm, aumenta la cantidad de hollín recolectada en la pirólisis de mezclas de 30000 ppm de acetileno y etanol con respecto a la recolectada en la pirólisis de acetileno puro debido a la mayor cantidad de carbono alimentado al reactor. La mayor cantidad de reactantes en las mezclas combustibles, favorece la interacción entre las moléculas y contrarresta el efecto de la presencia de oxígeno procedente del etanol.

En la comparación de la suma de las cantidades de hollín obtenidas en la pirólisis individual de acetileno y etanol con la cantidad total de hollín recolectada en la pirólisis de las mezclas correspondientes, se concluye:

- Se ha observado que existe un valor umbral para la cantidad de etanol que puede adicionarse en la mezcla para que la cantidad de hollín recolectada a partir de la pirólisis de las mezclas sea menor que la suma de las cantidades de hollín obtenidas en los correspondientes experimentos de pirólisis individual de acetileno y etanol. Este valor umbral depende de la temperatura, que se identifica como un parámetro clave.
- La importancia de la relación inicial acetileno/etanol (R) es notable y refuerza las conclusiones sobre los efectos positivos de la adición de pequeñas cantidades de etanol.

El análisis de los resultados obtenidos en la caracterización y el estudio de la interacción con NO y O_2 de las muestras de hollín procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol con un 10 y un 40% de etanol, permite concluir:

- Todas las muestras de hollín estudiadas presentan una mayor capacidad de interacción con O_2 que con NO , incluso a pesar de que la concentración de oxígeno utilizada en los experimentos es menor que la de NO .
- Las muestras de hollín formadas a más bajas temperaturas y/o a partir de mezclas con un menor contenido en etanol, muestran valores de tiempo de conversión total (τ) menores. Por tanto, dichas muestras presentan una mayor capacidad de interaccionar con los reactantes gaseosos (O_2 y NO) que las que se forman a temperaturas más mayores.
- Los resultados obtenidos a través de la caracterización de las muestras de hollín aumentan la base de datos relativa a las propiedades y estructura de este tipo de material.
- Debido al carácter heterogéneo de las muestras de hollín y a las distintas mezclas combustibles de las que proceden dichas muestras, es difícil identificar una relación entre los parámetros de caracterización y la temperatura de formación de hollín o la composición de la mezcla reactante.
- El estudio de caracterización revela un cierto grado de grafitización asociado a las muestras de hollín formadas a partir de mezclas con un mayor contenido en etanol y/o a altas temperaturas, coincidiendo con la menor reactividad observada para dichas muestras.

5.1.3 Comparación de la formación de hollín y productos gaseosos a partir de la pirólisis de acetileno y mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol

A partir del estudio comparativo de los productos formados a partir de las mezclas acetileno-metanol, acetileno-etanol, acetileno-isopropanol y acetileno-n-butanol, considerados como sustitutos del combustible principal (acetileno) entre 975 y 1475 K, se puede concluir que:

- Cuanto menor es la longitud de la cadena alifática del alcohol, menor es el rendimiento a hollín observado en la pirólisis de las correspondientes mezclas acetileno-etanol. Esto se puede atribuir en principio a las menores relaciones C/O y C/H asociadas a los alcoholes de cadena más corta.

- La presencia de alcohol en las mezclas combustibles afecta al proceso de reacción, favoreciendo las reacciones que compiten con aquéllas que típicamente llevan a la formación de hollín y por tanto, los productos de reacción varían.
- El metanol se descompone fundamentalmente en formaldehído, que se oxida a CO, impidiendo de este modo que el carbono procedente del alcohol participe en los procesos de formación de hollín.
- El etanol reacciona dando lugar a CO y CH₄, evitando que parte del carbono contribuya a la formación de hollín y sus precursores. Sin embargo, es menos efectivo que el metanol en la reducción de hollín ya que también produce etileno, parte del cual puede dar lugar a acetileno.
- El isopropanol desfavorece la formación de PAH ya que forma CO y CH₄, pero también hidrocarburos de 2 y 3 carbonos que juegan un papel relevante en el crecimiento de PAH y hollín.
- El n-butanol favorece reacciones de oxidación a CO y de formación de metano en un grado menor que el resto de alcoholes y tiende a descomponerse en hidrocarburos de cadena corta que pueden contribuir a la formación y crecimiento de aromáticos y hollín.

5.1.4 Comparación del efecto del etanol, el dimetiléter y el oxígeno en mezclas con acetileno sobre la formación de hollín y productos gaseosos

El estudio comparativo de las mezclas de acetileno-etanol y acetileno-DME (compuestos oxigenados como sustitutos del combustible principal) con la oxidación y pirólisis de acetileno puro, alimentando la misma cantidad de carbono y de oxígeno, en los casos correspondientes, para relaciones C/O de 5 y 20, permite extraer las siguientes conclusiones:

- La presencia de compuestos oxigenados y oxígeno en la mezcla reactante causa una disminución en la producción de hollín respecto al hollín producido en la pirólisis de acetileno puro. El efecto de los compuestos oxigenados en la mezcla reactante es más notable a las temperaturas más bajas que se han estudiado y para el valor inicial más bajo de C/O que se ha analizado.
- La menor cantidad de hollín se recoge en los experimentos de pirólisis de las mezclas acetileno-DME, por tanto el DME es más

efectivo que el etanol como sustituto para reducir la formación de hollín. Las diferencias encontradas en la producción de hollín a partir de las mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME se atribuyen a la distinta estructura de los oxigenados y en concreto a la ausencia de enlaces C-C en la molécula de DME que hacen que presente una menor tendencia a formar hollín y sus precursores. La principal diferencia encontrada en los productos gaseosos procedentes de las mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME se halla en la concentración de salida de CO. La formación de CO es mayor cuando el DME está presente en la mezcla combustible debido al fuerte enlace C-O en la molécula de DME; mientras que el etanol se descompone mediante reacciones de deshidratación que reducen la formación de CO.

- Alimentando una misma cantidad de C y O al reactor, se observa que la menor cantidad de hollín se recoge en la pirólisis de las mezclas acetileno-DME, seguida por las mezclas acetileno-etanol y la oxidación de acetileno; recogiendo la mayor cantidad de hollín en los experimentos de pirólisis de acetileno. Este hecho apunta a la importancia del origen de C y O.
- En la pirólisis de acetileno, la totalidad del carbono puede participar en reacciones de formación de hollín; mientras que al introducir O en la mezcla reactante, tienen lugar reacciones de oxidación que dan lugar a CO y CO₂, consumiendo carbono que ya no toma parte en los caminos típicos de formación de hollín.
- La presencia de etanol y DME causa la mayor disminución de la producción de hollín, no sólo por la presencia de oxígeno en la estructura, sino porque no todo el carbono procede del acetileno, como ocurre en los experimentos de pirólisis de acetileno puro y oxidación de acetileno. En los casos en que se alimenta etanol y DME, el carbono procede también de los compuestos oxigenados que presentan una relación C/H menor que el acetileno y por tanto una menor tendencia a la formación de hollín.
- La diferencia más importante en los productos gaseosos procedentes de la pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME, se observa en la concentración de CO. Dicha concentración de CO es mayor cuando el DME está presente en la mezcla, mientras que en el caso del etanol se ven favorecidas las reacciones de deshidratación que reducen la formación de CO y hacen que aumente la presencia de otros compuestos, como el

etileno. Según los resultados de la simulación, está disparidad, y la que se observa también en otras especies (CO_2 , CH_4 , C_2H_4) aunque en menor medida, puede atribuirse a los distintos caminos de reacción que están favorecidos dependiendo del aditivo presente en la mezcla.

5.1.5 Modelado computacional

A partir de los resultados de modelado obtenidos para los experimentos de oxidación de las mezclas acetileno-etanol en fase gas y los experimentos de pirólisis de acetileno, mezclas acetileno-alcohol, acetileno-DME y oxidación de acetileno, se puede concluir que:

- El mecanismo cinético-químico en fase gas es capaz de predecir las tendencias y valores experimentales de manera adecuada para los procesos homogéneos en los que no se observa la formación de hollín.
- Teniendo en cuenta las limitaciones del modelo, que está todavía en fase de desarrollo y no incluye procesos de formación de hollín, se puede decir que se ha obtenido cierta mejora en la simulación al añadir reacciones de formación de PAH y modificando algunas reacciones. No obstante, cuando se forma hollín en el sistema, el modelo no es capaz de reproducir los datos experimentales, especialmente para el acetileno, el hidrógeno y el benceno, que son especies directamente implicadas en los procesos de formación de hollín. Los análisis realizados apunta a las reacciones de conversión del acetileno como el cuello de botella que dificulta el buen funcionamiento del modelo.
- El modelo resulta de utilidad para determinar las rutas a través de las cuales se consumen los reactantes y se forman los productos de reacción.
- A través del software MOPS se pretende simular conjuntamente las reacciones en fase gas y las de formación de hollín que ocurren en el sistema de reacción de este estudio. Sin embargo, debido a problemas de estabilidad en la simulación que no pudieron ser resueltos antes de finalizar la realización de esta tesis, no se pueden extraer conclusiones definitivas en este aspecto.

5.2 Trabajo futuro

A partir de los principales resultados, observaciones y conclusiones obtenidas en este trabajo, se pueden establecer ciertas directrices para el desarrollo de algunas líneas de investigación en el futuro. Así, se proponen las siguientes actuaciones futuras:

- Se considera oportuno ampliar la investigación de los procesos de oxidación de las mezclas de acetileno con metanol, isopropanol, n-butanol y DME en condiciones heterogéneas, en las que no se forma hollín. De esta manera, se pretende validar el mecanismo cinético-químico detallado en fase gas para un intervalo más amplio de condiciones experimentales y regímenes de oxidación.
- Así mismo, resulta interesante el estudio de la formación de hollín a partir de las mezclas de acetileno con metanol, isopropanol, n-butanol y DME con el objetivo de analizar la influencia de la concentración del compuesto oxigenado y la interacción de los componentes en la mezcla en la pirólisis de acetileno y los compuestos oxigenados citados.
- El presente estudio está centrado en la formación de hollín y productos gaseosos a partir de distintas mezclas combustibles. Por tanto, se propone la realización de experimentos idénticos a los realizados con el propósito de recoger y cuantificar los PAH y analizar la influencia de la adición de los distintos oxigenados sobre su formación. Además, de esta forma se podría llegar a definir el proceso de la combustión de las mezclas estudiadas de manera mucho más completa.
- Todavía es necesario seguir desarrollando el modelo cinético, especialmente en las etapas de formación, crecimiento y oxidación de PAH y hollín.
- El estudio de la combustión de mezclas acetileno-compuesto oxigenado resulta igualmente necesario, tanto en fase gas como en condiciones de formación de hollín, ya que dichas condiciones se aproximan más a aquéllas que pueden encontrarse en los sistemas de combustión real. Por tanto, los resultados de estos estudios podrían contribuir al desarrollo de un mecanismo más completo que permita reproducir y comprender los procesos que tiene lugar en los sistemas de combustión reales.

Capítulo 6. Referencias

6. REFERENCIAS

- Aarna, I. y Suuberg, E.M. *A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction*. Fuel 76, 475-491, 1997.
- Abu-Qudais, M., Haddad, O. y Qudaisat, M. *The effect of alcohol fumigation on diesel engine performance and emissions*. Energy Conversion and Management 41, 389-399, 2000.
- Agarwal, A.K. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science 33, 233-271, 2007.
- Ajav, E.A., Singh, B. y Bhattacharya, T.K. *Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol-diesel blends as fuel*. Biomass and Bioenergy 17, 357-365, 1999.
- Al-Hasan, M.I. y Al-Momany, M. *The effect of iso-butanol-diesel blends on engine performance*. Transport 23, 306-310, 2008.
- Alexiou, A., Williams, A. y Abdalla, A.Y. *A shock tube investigation of soot formation from toluene/methanol mixtures*. Symposium on Combustion Chemistry, 1547-1554, 1991.
- Alexiou, A. y Williams, A. *Soot formation in shock-tube pyrolysis of toluene, toluene-methanol, toluene-ethanol, and toluene-oxygen mixtures*. Combustion and Flame 104, 51-65, 1996.
- Alfè, M., Apicella, B., Rouzaud, J.N., Tregrossi, A. y Ciajolo, A. *The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames*. Combustion and Flame 157, 1959-1965, 2010.
- Alptekin, E. y Canakci, M. *Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends*. Renewable Energy 33, 2623-2630, 2008.
- Alzueta, M.U., Muro, J., Bilbao, R. y Glarborg, P. *Oxidation of dimethylether and its interaction with nitrogen oxides*. Israel Journal of Chemistry 39, 73-86, 1999.
- Alzueta, M.U., Bilbao, R. y Finestra, M. *Methanol oxidation and its interaction with nitric oxide*. Energy & Fuels 15, 724-729, 2001.
- Alzueta, M.U. y Hernández, J.M. *Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide*. Energy & Fuels 16, 166-171, 2002.
- Alzueta, M.U., Borruey, M., Callejas, A., Millera, A. y Bilbao, R. *An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor*. Combustion and Flame 152, 377-386, 2008.
- Anand, K., Sharma, R.P. y Mehta, P.S. *Experimental investigations on combustion, performance and emissions characteristics of neat karanja*

- biodiesel and its methanol blend in a diesel engine*. Biomass and Bioenergy 35, 533-541, 2011.
- Anderson, K.H. y Benson, S.W. *Termination products and processes in pyrolysis of dimethyl ether*. Journal of Chemical Physics 36, 2320, 1962.
- Aniolek, K.W. y Wilk, R.D. *Preflame Oxidation Characteristics of Methanol*. Energy & Fuels 9, 395-405, 1995.
- Appel, J., Bockhorn, H. y Frenklach, M. *Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons*. Combustion and Flame 121, 122-136, 2000.
- Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R. y Kinoshita, E. *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*. Fuel 87, 1014-1030, 2008.
- Aronowitz, D., Naegeli, D.W. y Glassman, I. *Kinetics of the pyrolysis of methanol*. The Journal of Physical Chemistry 81, 2555-2559, 1977.
- Asfar, K.R. y Hamed, H. *Combustion of fuel blends*. Energy Conversion and Management 39, 1081-1093, 1998.
- Atsumi, S., Cann, A.F., Connor, M.R., Shen, C.R., Smith, K.M., Brynildsen, M.P., Chou, K.J.Y., Hanai, T. y Liao, J.C. *Metabolic engineering of Escherichia coli for 1-butanol production*. Metabolic Engineering 10, 305-311, 2008.
- Atsumi, S. y Liao, J.C. *Directed evolution of Methanococcus jannaschii Citramalate Synthase for biosynthesis of 1-propanol and 1-butanol by escherichia coli*. Applied and Environmental Microbiology 74, 7802-7808, 2008.
- Avedisian, C.T., Presser, C. y Gupta, A.K. *Observation of soot in the combustion of methanol/toluene spray flames*. Journal of Propulsion and Power 18, 781-787, 2002.
- Balat, M., Balat, H. y Öz, C. *Progress in bioethanol processing*. Progress in Energy and Combustion Science 34, 551-573, 2008.
- Balat, M. y Balat, H. *Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel*. Applied Energy 86, 2273-2282, 2009.
- Balthasar, M., Mauss, F., Knobel, A. y Kraft, M. *Detailed modeling of soot formation in a partially stirred plug flow reactor*. Combustion and Flame 128, 395-409, 2002.
- Bansal, K.M. y Freeman, G.R. *Free-radical chain reactions in the radiation-sensitized pyrolysis of ethanol vapor*. Journal of the American Chemical Society 90, 7190-7196, 1968.
- Barnard, J.A. *The pyrolysis of n-butanol*. Transactions of the Faraday Society 53, 1423-1430, 1957.
- Barnard, J.A. *The pyrolysis of isopropanol*. Transactions of the Faraday Society 56, 72-79, 1960.

- Barnard, J.A. y Hughes, H.W.D. *The pyrolysis of n-propanol*. Transactions of the Faraday Society 56, 64-71, 1960a.
- Barnard, J.A. y Hughes, H.W.D. *The pyrolysis of ethanol*. Transactions of the Faraday Society 56, 55-63, 1960b.
- Barnes, K.D., Kittelson, D.B. y Murphy, T.E. *Effect of alcohols as supplemental fuel for turbocharged diesel engines*. SAE Technical Paper 750469, 1975.
- Barone, A.C., D'Alessio, A. y D'Anna, A. *Morphological characterization of the early process of soot formation by atomic force microscopy*. Combustion and Flame 132, 181-187, 2003.
- Bashyam, R. y Zelenay, P. *A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells*. Nature 443, 2006.
- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J.A., Troe, J., Walker, R.W. y Warnatz, J. *Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data 21, 411-734, 1992.
- Bell, K.M. y Tipper, C.F.H. *The slow combustion of methyl alcohol. A general investigation*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 238, 256-268, 1956.
- Bennett, B.A.V., McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Smooke, M.D. y Colket, M.B. *Computational and experimental study of the effects of adding dimethyl ether and ethanol to nonpremixed ethylene/air flames*. Combustion and Flame 156, 1289-1302, 2009.
- Benson, S.W. y Jain, D.V.S. *Further studies of the pyrolysis of dimethyl ether*. The Journal of Chemical Physics 31, 1008-1017, 1959.
- Bittner, J.D. y Howard, J.B. *Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame*. Proceedings of the Combustion Institute 18, 1105-1116, 1981.
- Black, G., Curran, H.J., Pichon, S., Simmie, J.M. y Zhukov, V. *Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model*. Combustion and Flame 157, 363-373, 2010.
- Bockhorn, H. *A short introduction to the problem - Structure of the following parts in Soot Formation on Combustion. Mechanism and Models*, H. Bockhorn, Editor. Springer-Verlag, Heidelberg. p. 3-7, 1994.
- Böhm, H. y Braun-Unkhoff, M. *Numerical study of the effect of oxygenated blending compounds on soot formation in shock tubes*. Combustion and Flame 153, 84-96, 2008.
- Bone, W.A. y Gardner, J.B. *Comparative studies of the slow combustion of methane, methyl alcohol, formaldehyde, and formic acid*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 154, 297-328, 1936.

- Boyarshinov, B.F. y Fedorov, S.Y. *Temperature and OH concentration measurements in alcohol-air flame using laser-induced fluorescence*. Combustion Explosion and Shock Waves 39, 243-247, 2003.
- Braun, A., Shah, N., Huggins, F.E., Kelly, K.E., Sarofim, A., Jacobsen, C., Wirick, S., Francis, H., Ilavsky, J., Thomas, G.E. y Huffman, G.P. *X-ray scattering and spectroscopy studies on diesel soot from oxygenated fuel under various engine load conditions*. Carbon 43, 2588-2599, 2005.
- Brennan, L. y Owende, P. *Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 557-577, 2010.
- Brown, J. y Tipper, C.F.H. *The cool flame combustion of ethanol*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 312, 399-415, 1969.
- Brunetto, R., Pino, T., Dartois, E., Cao, A.T., d'Hendecourt, L., Strazzulla, G. y Bréchnignac, P. *Comparison of the Raman spectra of ion irradiated soot and collected extraterrestrial carbon*. Icarus 200, 323-337, 2009.
- Bui, B.H., Zhu, R.S. y Lin, M.C. *Thermal decomposition of iso-propanol: First-principles prediction of total and product-branching rate constants*. Journal of Chemical Physics 11, 11188-11195, 2002.
- Burr, D.W., Daun, K.J., Link, O., Thomson, K.A. y Smallwood, G.J. *Determination of the soot aggregate size distribution from elastic light scattering through Bayesian inference*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 112, 1099-1107, 2011.
- Calcote, H.F. *Mechanisms of soot nucleation in flames-A critical review*. Combustion and Flame 42, 215-242, 1981.
- Callear, A.B. y Smith, G.B. *Addition of atomic hydrogen to acetylene. Chain reactions of the vinyl radical*. Chemical Physics Letters 105, 119-122, 1984.
- Can, Ö., Çelikten, I. y Usta, N. *Effects of ethanol addition on performance and emissions of a turbocharged indirect injection Diesel engine running at different injection pressures*. Energy Conversion and Management 45, 2429-2440, 2004.
- Canakci, M., Sayin, C. y Gumus, M. *Exhaust emissions and combustion characteristics of a direct injection (DI) diesel engine fueled with methanol-diesel fuel blends at different injection timings*. Energy & Fuels 22, 3709-3723, 2008.
- Caracotsios, M. y Stewart, W.E. *Sensitivity analysis of initial value problems with mixed ODEs and algebraic equations*. Computers and Chemical Engineers 9, 359-365, 1985.
- Castoldi, L., Artioli, N., Matarrese, R., Lietti, L. y Forzatti, P. *Study of DPNR catalysts for combined soot oxidation and NO_x reduction*. Catalysis Today 157, 384-389, 2010.

- Cathonnet, M., Boettner, J.C. y James, H. *Etude de l'oxidation et de l'auto-inflammation du methanol dans le domaine de temperatures 500-600°C*. Journal de Chimie Physique 79, 475-490, 1982.
- Celnik, M. *On the numerical modelling of soot and carbon nanotube formation*. PhD Thesis, Universidad de Cambridge (Reino Unido), 2007.
- Celnik, M., Patterson, R., Kraft, M. y Wagner, W. *Coupling a stochastic soot population balance to gas-phase chemistry using operator splitting*. Combustion and Flame 148, 158-176, 2007.
- Celnik, M., Patterson, R., Kraft, M. y Wagner, W. *A predictor-corrector algorithm for the coupling of stiff ODEs to a particle population balance*. Journal of Computational Physics 228, 2758-2769, 2009a.
- Celnik, M.S., Sander, M., Raj, A., West, R.H. y Kraft, M. *Modelling soot formation in a premixed flame using an aromatic-site soot model and an improved oxidation rate*. Proceedings of the Combustion Institute 32, 639-646, 2009b.
- Cipolat, D. *Analysis of energy release and NO_x emissions of a CI engine fuelled on diesel and DME*. Applied Thermal Engineering 27, 2095-2103, 2007.
- Cook, R.D., Davidson, D.F. y Hanson, R.K. *Shock tube measurements of ignition delay times and OH time-histories in dimethyl ether oxidation*. Proceedings of the Combustion Institute 32, 189-196, 2009.
- Cribb, P.H., Dove, J.E. y Yamazaki, S. *A shock tube study of methanol pyrolysis*. Proceedings of the Combustion Institute 20, 779-787, 1985.
- Cullis, C.F. y Newitt, E.J. *The gaseous oxidation of aliphatic alcohols. I. Ethyl alcohol: the products formed in the early stages*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 237, 530-542, 1956.
- Cullis, C.F. y Newitt, E.J. *The gaseous oxidation of aliphatic alcohols. II. Ethyl alcohol: the products formed in the later stages of reaction*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 242, 516-533, 1957.
- Curran, H.J., Dunphy, M.P., Simmie, J.M., Westbrook, C.K. y Pitz, W.J. *Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE: Experiments and modeling*. Proceedings of the Combustion Institute 24, 769-776, 1992.
- Curran, H.J., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Dagaut, P., Boettner, J.C. y Cathonnet, M. *A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics 30, 229-241, 1998.
- Curran, H.J., Fisher, E.M., Glaude, P.A., Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Layton, D.W., Flynn, P.F., Durrett, R.P., Zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C. y Dryer, F.L. *Detailed chemical kinetic modeling of diesel combustion with oxygenated fuels*. SAE Technical Paper 2001-01-0653, 2001.

- Chakraborty, B.B. y Long, R. *The formation of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons in ethylene diffusion flames with methanol as an additive*. Combustion and Flame 12, 168-170, 1968.
- Chan, M.L., Jones, J.M., Pourkashanian, M. y Williams, A. *The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure*. Fuel 78, 1539-1552, 1999.
- Chang, J., Fu, Y. y Luo, Z. *Experimental study for dimethyl ether production from biomass gasification and simulation on dimethyl ether production*. Biomass and Bioenergy In Press, Corrected Proof, 2011.
- Chao, M.-R., Lin, T.-C., Chao, H.-R., Chang, F.-H. y Chen, C.-B. *Effects of methanol-containing additive on emission characteristics from a heavy-duty diesel engine*. The Science of The Total Environment 279, 167-179, 2001.
- Chen, H., Shuai, S.-J. y Wang, J.-X. *Study on combustion characteristics and PM emission of diesel engines using ester-ethanol-diesel blended fuels*. Proceedings of the Combustion Institute 31, 2981-2989, 2007a.
- Chen, P., Huang, F. y Yun, S. *Characterization of the condensed carbon in detonation soot*. Carbon 41, 2093-2099, 2003.
- Chen, Z., Qin, X., Ju, Y., Zhao, Z., Chaos, M. y Dryer, F.L. *High temperature ignition and combustion enhancement by dimethyl ether addition to methane-air mixtures*. Proceedings of the Combustion Institute 31, 1215-1222, 2007b.
- Cheng, C.H., Cheung, C.S., Chan, T.L., Lee, S.C. y Yao, C.D. *Experimental investigation on the performance, gaseous and particulate emissions of a methanol fumigated diesel engine*. Science of The Total Environment 389, 115-124, 2008.
- Cheng, P.J. *Carbon black manufacture*. Phillips Petroleum Company. United States Patent 4446108. 1984.
- Cheung, C.S., Zhu, L. y Huang, Z. *Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol*. Atmospheric Environment 43, 4865-4872, 2009.
- Choi, C.Y. y Reitz, R.D. *An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions*. Fuel 78, 1303-1317, 1999.
- Dagaut, P., Boettner, J.C. y Cathonnet, M. *Kinetic modeling of ethanol pyrolysis and combustion*. Journal de Chimie Physique 89, 867-884, 1992.
- Dagaut, P., Boettner, J.-C. y Cathonnet, M. *Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 atm: Experiments and kinetic modeling*. Proceedings of the Combustion Institute 26, 627-632, 1996.
- Dagaut, P., Daly, C., Simmie, J.M. y Cathonnet, M. *The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500-1600 K): Experiments*

- and kinetic modeling*. Proceedings of the Combustion Institute 27, 361-369, 1998.
- Dagaut, P., Sarathy, S.M. y Thomson, M.J. *A chemical kinetic study of n-butanol oxidation at elevated pressure in a jet stirred reactor*. Proceedings of the Combustion Institute 32, 229-237, 2009.
- Dagaut, P. y Togbé, C. *Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of butanol-n-heptane mixtures in a jet-stirred reactor*. Energy & Fuels 23, 3527-3535, 2009.
- Daly, C.A., Simmie, J.M., Würmel, J., Djebaïli, N. y Paillard, C. *Burning velocities of dimethyl ether and air*. Combustion and Flame 125, 1329-1340, 2001.
- De Vries, J., Lowry, W.B., Serinyel, Z., Curran, H.J. y Petersen, E.L. *Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10 atm*. Fuel 90, 331-338, 2011.
- Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico
- Demirbas, A. *Biofuels securing the planet's future energy needs*. Energy Conversion and Management 50, 2239-2249, 2009.
- Di Stasio, S. *Electron microscopy evidence of aggregation under three different size scales for soot nanoparticles in flame*. Carbon 39, 109-118, 2001.
- Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente (DOCE núm. L 296 de 21 de noviembre de 1996).
- Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límites para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente (DOCE núm. L 313 de 13 de diciembre de 2000).
- Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente (DOCE núm. L 67 de 9 de marzo de 2002).
- Dobbins, R.A., Fletcher, R.A. y Chang, H.C. *The evolution of soot precursor particles in a diffusion flame*. Combustion and Flame 115, 285-298, 1998.
- Dockery, D.W. *Health effects of particulate air pollution*. Annals of Epidemiology 19, 257-263, 2009.
- Dogan, O. *The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions*. Fuel 90, 2467-2472 2011.
- Dunphy, M.P., Patterson, P.M. y Simmie, J.M. *High-temperature oxidation of ethanol. Part 2 - Kinetic modelling*. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 87, 2549-2559, 1991.

- Dunphy, M.P. y Simmie, J.M. *High-temperature oxidation of ethanol. Part 1 - Ignition delays in shock waves*. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 87, 1691-1696, 1991.
- Egolfopoulos, F.N., Du, D.X. y Law, C.K. *A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes*. Proceedings of the Combustion Institute 24, 833-841, 1992a.
- Egolfopoulos, F.N., Du, D.X. y Law, C.K. *A comprehensive study of methanol kinetics in freely-propagating and burner-stabilized flames, flow and static reactors and shock tubes*. Combustion Science and Technology 83, 33-57, 1992b.
- Egsgaard, H. *Investigation of the initial reactions of the calcote mechanism for soot formation*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 7, 559-564, 1996.
- Ergut, A., Granata, S., Jordan, J., Carlson, J., Howard, J.B., Richter, H. y Levendis, Y.A. *PAH formation in one-dimensional premixed fuel-rich atmospheric pressure ethylbenzene and ethyl alcohol flames*. Combustion and Flame 144, 757-772, 2006.
- Farias, T.L., Carvalho, M.G. y Köylü, Ü.Ö. *Radiative heat transfer in soot-containing combustion systems with aggregation*. International Journal of Heat and Mass Transfer 41, 2581-2587, 1998.
- Fernandes, M.B., Skjemstad, J.O., Johnson, B.B., Wells, J.D. y Brooks, P. *Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features*. Chemosphere 51, 785-795, 2003.
- Fernandes, R.X., Fittschen, C. y Hippler, H. *Kinetic investigations of the unimolecular decomposition of dimethyl ether behind shock waves*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 96, 279-289, 2009.
- Fort, R. y Hinshelwood, C.N. *Further investigations on the kinetics of gaseous oxidation reactions*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 129, 284-299, 1930.
- Frassoldati, A., Cuoci, A., Faravelli, T., Niemann, U., Ranzi, E., Seiser, R. y Seshadri, K. *An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and iso-propanol combustion*. Combustion and Flame 157, 2-16, 2010.
- Frassoldati, A., Faravelli, T., Ranzi, E., Kohse-Höinghaus, K. y Westmoreland, P.R. *Kinetic modeling study of ethanol and dimethyl ether addition to premixed low-pressure propene-oxygen-argon flames*. Combustion and Flame 158, 1264-1276, 2011.
- Freeman, G.R. *The thermal decomposition of diethyl ether V. The production of ethanol from diethyl ether and the pyrolysis of ethanol*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 245, 75-83, 1957.

- Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, J.W.C. y Stein, S.E. *Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene*. Proceedings of the Combustion Institute 20, 887-901, 1985.
- Frenklach, M., Clary, D.W., Yuan, T., Gardiner, W.C. y Stein, S.E. *Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures*. Combustion Science and Technology 50, 79 - 115, 1986.
- Frenklach, M., Yuan, T. y Ramachandra, M.K. *Soot formation in binary hydrocarbon mixtures*. Energy & Fuels 2, 462-480, 1988.
- Frenklach, M. y Wang, H. *Detailed modeling of soot particle nucleation and growth*. Proceedings of the Combustion Institute 23, 1559-1566, 1991.
- Frenklach, M. y Wang, H. *Detailed mechanism and modeling of soot particle formation in Soot formation in combustion. Mechanisms and models*, H. Bockhorn, Editor. Springer-Verlag, Heidelberg. p. 165-192, 1994.
- Frenklach, M. *Reaction Mechanism of soot formation in flames*. Physical Chemistry Chemical Physics 4, 2028-2037, 2002.
- Garijo, E.G., Jensen, A.D. y Glarborg, P. *Reactivity of coal char in reducing NO*. Combustion and Flame 136, 249-253, 2004.
- Garijo, E.G.a., Jensen, A.D. y Glarborg, P. *Kinetic Study of NO Reduction over Biomass Char under Dynamic Conditions*. Energy & Fuels 17, 1429-1436, 2003.
- Gilot, P., Bonnefoy, F., Marcuccilli, F. y Prado, G. *Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis*. Combustion and Flame 95, 87-100, 1993.
- Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K. y Miller, J.A. *Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor*. Combustion and Flame 115, 1-27, 1998.
- Glassman, I. *Phenomenological models of soot processes in combustion systems*. Princeton University. Mechanical and Aerospace Engineering Department. Technical Report AD-A-077395/2, 1979.
- Glassman, I. *Soot formation in combustion processes*. Proceedings of the Combustion Institute 22, 295-311, 1989.
- Grana, R., Frassoldati, A., Faravelli, T., Niemann, U., Ranzi, E., Seiser, R., Cattolica, R. y Seshadri, K. *An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol*. Combustion and Flame 157, 2137-2154, 2010.
- Grotheer, H.H. y Just, T. *Reaction via chemically activated methanol and their meaning for the modeling of CH₄-air flames and CH₃OH-air flames*. Combustion Science and Technology 91, 15-20, 1993.

- Gu, X., Huang, Z., Wu, S. y Li, Q. *Laminar burning velocities and flame instabilities of butanol isomers-air mixtures*. Combustion and Flame 157, 2318-2325, 2010.
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Alzueta, M.U., Bilbao, R. y Millera, A. *Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74, 307-314, 2005.
- Guerrero, M. *Char de biomasa. Preparación, caracterización y reactividad en diferentes atmósferas*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2007.
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Millera, A., Alzueta, M.U. y Bilbao, R. *Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: differences between rice husk and eucalyptus*. Energy & Fuels 22, 1275-1284, 2008.
- Guerrero, M., Millera, A., Alzueta, M.U. y Bilbao, R. *Experimental and kinetic study at high temperatures of the NO reduction over eucalyptus char produced at different heating rates*. Energy & Fuels 25, 1024-1033, 2011.
- Guo, H. y Smallwood, G.J. *The interaction between soot and NO formation in a laminar axisymmetric coflow ethylene/air diffusion flame*. Combustion and Flame 149, 225-233, 2007.
- Guo, Z., Li, T., Dong, J., Chen, R., Xue, P. y Wei, X. *Combustion and emission characteristics of blends of diesel fuel and methanol-to-diesel*. Fuel 90, 1305-1308, 2011.
- Gwaze, P., Schmid, O., Annegarn, H.J., Andreae, M.O., Huth, J. y Helas, G. *Comparison of three methods of fractal analysis applied to soot aggregates from wood combustion*. Journal of Aerosol Science 37, 820-838, 2006.
- Hairer, E. y Wanner, G. *Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and differential-algebraic problems*. Springer Verlag, 2ª Edición, 1996.
- Hansen, A.C., Zhang, Q. y Lyne, P.W.L. *Ethanol-diesel fuel blends - a review*. Bioresource Technology 96, 277-285, 2005.
- Harper, M.R., Van Geem, K.M., Pyl, S.P., Marin, G.B. y Green, W.H. *Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion*. Combustion and Flame 158, 16-41, 2011.
- Hasegawa, F., Yokoyama, S. y Imou, K. *Methanol or ethanol produced from woody biomass: Which is more advantageous?* Bioresource Technology 101, S109-S111, 2010.
- Haworth, D.C. *Progress in probability density function methods for turbulent reacting flows*. Progress in Energy and Combustion Science 36, 168-259, 2010.
- Haynes, B.S. y Wagner, H.G. *Soot formation*. Progress in Energy and Combustion Science 7, 229-273, 1981.

- He, B.Q., Shuai, S.J., Wang, J.X. y He, H. *The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine*. Atmospheric Environment 37, 4965-4971, 2003.
- Heinrich, W., Marquardt, K.J. y Schaefer, A.J. *Methanol as a fuel for commercial vehicles*. SAE Technical Paper 861581, 1986.
- Held, A.M., Manthorne, K.C., Pacey, P.D. y Reinholdt, H.P. *Individual rate constants of methyl radical reactions in the pyrolysis of dimethyl ether*. Canadian Journal Chemistry 55, 4128-4134, 1977.
- Held, T.J. y Dryer, F.L. *A comprehensive mechanism for methanol oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics 30, 805-830, 1998.
- Hidaka, Y., Sato, K. y Yamane, M. *High-temperature pyrolysis of dimethyl ether in shock waves*. Combustion and Flame 123, 1-22, 2000.
- Homann, K.H. y Wagner, H.G. *Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames*. Proceedings of the Combustion Institute 11, 371-379, 1967.
- Hong, Z., Davidson, D.F., Vasu, S.S. y Hanson, R.K. *The effect of oxygenates on soot formation in rich heptane mixtures: A shock tube study*. Fuel 88, 1901-1906, 2009.
- Hotzapple, M., Davidson, R.R., Ross, M.K., Aldrett-Lee, S., Nagwani, M., Lee, M., Lee, C., Adelson, S., Kaar, W., Gaskin, D., Shigare, H., Chang, N., Chang, V.S. y Loescher, M.E. *Biomass conversion to mixed alcohol fuels using the MixAlco process*. Applied Biochemistry and Biotechnology 79, 609-631 1999.
- Huang, J., Wang, Y., Li, S., Roskilly, A.P., Yu, H. y Li, H. *Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol-diesel blends*. Applied Thermal Engineering 29, 2484-2490, 2009.
- Hwang, C.-H., Lee, C.-E. y Lee, K.-M. *Fundamental studies of NO_x emission characteristics in dimethyl ether (DME)/air non-premixed flames*. Energy & Fuels 23, 754-761, 2009.
- Inal, F. y Senkan, S.M. *Effects of oxygenate additives on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soot formation*. Combustion Science and Technology 174, 1-19, 2002.
- Inal, F. y Senkan, S.M. *Effects of oxygenate concentration on species mole fractions in premixed n-heptane flames*. Fuel 84, 495-503, 2005.
- Ing, W.-C., Sheng, C.Y. y Bozzelli, J.W. *Development of a detailed high-pressure reaction model for methane/methanol mixtures under pyrolytic and oxidative conditions and comparison with experimental data*. Fuel Processing Technology 83, 111-145, 2003.
- Jazbec, M. y Haynes, B.S. *Kinetic study of methanol oxidation and the effect of NO_x at low oxygen concentrations*. 5th Asia-Pacific Conference on Combustion. The University of Adelaide, Australia, 2005.

- Jensen, A.D. *Nitrogen chemistry in fluidised bed combustion of coal*. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark., 1996.
- Jie, L., Shenghua, L., Yi, L., Yanju, W., Guangle, L. y Zan, Z. *Regulated and nonregulated emissions from a dimethyl ether powered compression ignition engine*. Energy & Fuels 24, 2465-2469, 2010.
- Jodkowski, J.T., Rayez, M.T., Rayez, J.C., Bérces, T. y Dóbé, S. *Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 3. Reaction of methanol with hydrogen atom, methyl, and hydroxyl radicals*. The Journal of Physical Chemistry A 103, 3750-3765, 1999.
- Johnson, M.V., Goldsborough, S.S., Serinyel, Z., Toole, P., Larkin, E., Malley, G. y Curran, H.J. *A shock tube study of n- and iso-propanol ignition*. Energy & Fuels 23, 5886-5898, 2009.
- Kaiser, E.W., Wallington, T.J., Hurley, M.D., Platz, J., Curran, H.J., Pitz, W.J. y Westbrook, C.K. *Experimental and modeling study of premixed atmospheric-pressure dimethyl ether-air flames*. The Journal of Physical Chemistry A 104, 8194-8206, 2000.
- Kampa, M. y Castanas, E. *Human health effects of air pollution*. Environmental Pollution 151, 362-367, 2008.
- Karabektas, M. y Hosoz, M. *Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends*. Renewable Energy 34, 1554-1559, 2009.
- Kasper, T., Oßwald, P., Struckmeier, U., Kohse-Höinghaus, K., Taatjes, C.A., Wang, J., Cool, T.A., Law, M.E., Morel, A. y Westmoreland, P.R. *Combustion chemistry of the propanol isomers investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry*. Combustion and Flame 156, 1181-1201, 2009.
- Kasper, T.S., Oßwald, P., Kamphus, M. y Kohse-Höinghaus, K. *Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry*. Combustion and Flame 150, 220-231, 2007.
- Kass, M.D., Thomas, J.F., Storey, J.M., Domingo, N., Wade, J. y Kenreck, G. *Emissions from a 5.9 liter diesel engine fuelled with ethanol diesel blends*. SAE Technical Paper 2001-01-2475, 2001.
- Kee, R.J., Rupley, F.M. y Miller, J.A. *Chemkin II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics*. Sandia Report SAND89-8009, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1989.
- Kidd, C.A. y Kreeb, R.M. *Conversion to a two-stroke diesel bus engine to methanol fuel*. SAE Technical Paper 841687, 1984.
- Kim, H.J., Park, S.H., Lee, K.S. y Lee, C.S. *A study of spray strategies on improvement of engine performance and emissions reduction characteristics in a DME fueled diesel engine*. Energy 36, 1802-1813, 2011.

- Kohse-Höinghaus, K., Oßwald, P., Struckmeier, U., Kasper, T., Hansen, N., Taatjes, C.A., Wang, J., Cool, T.A., Gon, S. y Westmoreland, P.R. *The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene-oxygen-argon flames*. Proceedings of the Combustion Institute 31, 1119-1127, 2007.
- Kohse-Höinghaus, K., Oßwald, P., Cool, T., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C. y Westmoreland, P. *Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel*. Angewandte Chemie International Edition 49, 3572-3597, 2010.
- Korobeinichev, O.P., Yakimov, S.A., Knyazkov, D.A., Bolshova, T.A., Shmakov, A.G., Yang, J. y Qi, F. *A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling*. Proceedings of the Combustion Institute 33, 569-576, 2011.
- Köylü, Ü.Ö. y Faeth, G.M. *Carbon monoxide and soot emissions from liquid-fueled buoyant turbulent diffusion flames*. Combustion and Flame 87, 61-76, 1991.
- Kraft, M. *Modelling of particulate processes*. Kona, Powder and Particle Journal 23, 18-35, 2005.
- Krejci, J.C. *Carbon black process*. Phillips Petroleum Company United States Patent 2781247. 1957.
- Krestinin, A.V. *Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis*. Combustion and Flame 121, 513-524, 2000.
- Kristensen, P.G., Glarborg, P. y Dam-Johansen, K. *Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion*. Combustion and Flame 107, 211-222, 1996.
- Kromka, A., Breza, J., Kadlecíková, M., Janík, J. y Balon, F. *Identification of carbon phases and analysis of diamond/substrate interfaces by Raman spectroscopy*. Carbon 43, 425-429, 2005.
- Ladommatos, N., Rubenstein, P. y Bennett, P. *Some effects of molecular structure of single hydrocarbons on sooting tendency*. Fuel 75, 114-124, 1996.
- Lapuerta, M., Armas, O. y Herreros, J.M. *Emissions from a diesel-bioethanol blend in an automotive diesel engine*. Fuel 87, 25-31, 2008.
- Laskin, A. y Wang, H. *On initiation reactions of acetylene oxidation in shock tubes: A quantum mechanical and kinetic modeling study*. Chemical Physics Letters 303, 43-49, 1999.
- Law, M.E., Westmoreland, P.R., Cool, T.A., Wang, J., Hansen, N., Taatjes, C.A. y Kasper, T. *Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame*. Proceedings of the Combustion Institute 31, 565-573, 2007.

- Ledesma, E.B., Marsh, N.D., Sandrowitz, A.K. y Wornat, M.J. *An experimental study on the thermal decomposition of catechol*. Proceedings of the Combustion Institute 29, 2299-2306, 2002.
- Lee, R., Pedley, J. y Hobbs, C. *Fuel quality impact on heavy duty diesel emissions:-A literature review*. SAE Transactions 107, SAE Paper 982649, 1998.
- Lee, S., Oh, S. y Choi, Y. *Performance and emission characteristics of an SI engine operated with DME blended LPG fuel*. Fuel 88, 1009-1015, 2009.
- Leplat, N., Seydi, A. y Vandooren, J. *An experimental study of the structure of a stoichiometric ethanol/oxygen/argon flame*. Combustion Science and Technology 180, 519-532, 2008.
- Leplat, N., Dagaut, P., Togbé, C. y Vandooren, J. *Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor*. Combustion and Flame 158, 705-725, 2011.
- Leusden, C.P. y Peters, N. *Experimental and numerical analysis of the influence of oxygen on soot formation in laminar counterflow flames of acetylene*. Proceedings of the Combustion Institute 28, 2619-2625, 2000.
- Levenspiel, O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Editorial Reverté, Barcelona, 2001.
- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera (BOE núm. 275 de 16 de noviembre de 2007).
- Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico (BOE núm. 309 de 22 de diciembre de 1972)
- Li, D.-g., Zhen, H., Xingcai, L., Wu-gao, Z. y Jian-guang, Y. *Physico-chemical properties of ethanol-diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines*. Renewable Energy 30, 967-976, 2005.
- Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Chaos, M., Dryer, F.L. y Scire, J.J. *A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion*. International Journal of Chemical Kinetics 39, 109-136, 2007.
- Li, S.C. y Williams, F.A. *Experimental and numerical studies of two-stage methanol flames*. Proceedings of the Combustion Institute 26, 1017-1024, 1996.
- Li, Y., Wei, L., Tian, Z., Yang, B., Wang, J., Zhang, T. y Qi, F. *A comprehensive experimental study of low-pressure premixed C₃-oxygenated hydrocarbon flames with tunable synchrotron photoionization*. Combustion and Flame 152, 336-359, 2008.
- Liao, S.Y., Jiang, D.M., Huang, Z.H. y Zeng, K. *Characterization of laminar premixed methanol-air flames*. Fuel 85, 1346-1353, 2006.
- Liao, S.Y., Li, H.M., Mi, L., Shi, X.H., Wang, G., Cheng, Q. y Yuan, C. *Development and validation of a reduced chemical kinetic model for methanol oxidation*. Energy & Fuels 25, 60-71, 2011.

- Lieb, D.F. y Roblee, L.H.S. *A radioisotopic tracer study of carbon formation in ethanol -air diffusion flames*. Combustion and Flame 14, 285-296, 1970.
- Liesa, F. *Influencia de la mezcla en el proceso de reburning*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2004.
- Lindstedt, R.P. y Meyer, M.P. *A dimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation*. Proceedings of the Combustion Institute 29, 1395-1402, 2002.
- Litzinger, T., Colket, M., Kahandawala, M., Katta, V., Lee, S.Y., Liscinsky, D., McNesby, K., Pawlik, R., Roquemore, M., Santoro, R., Sidhu, S., Stouffer, S. y Wu, J. *Fuel additive effects on soot across a suite of laboratory devices. Part 1: Ethanol*. Combustion Science and Technology 181, 310-328, 2009.
- Liu, F., Guo, H., Smallwood, G.J. y Gülder, Ö.L. *The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: implications for soot and NOx formation*. Combustion and Flame 125, 778-787, 2001a.
- Liu, F., He, X., Ma, X., Zhang, Q., Thomson, M.J., Guo, H., Smallwood, G.J., Shuai, S. y Wang, J. *An experimental and numerical study of the effects of dimethyl ether addition to fuel on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in laminar coflow ethylene/air diffusion flames*. Combustion and Flame 158, 547-563, 2011a.
- Liu, I., Cant, N.W., Bromly, J.H., Barnes, F.J., Nelson, P.F. y Haynes, B.S. *Formate species in the low-temperature oxidation of dimethyl ether*. Chemosphere 42, 583-589, 2001b.
- Liu, W., Kelley, A.P. y Law, C.K. *Non-premixed ignition, laminar flame propagation, and mechanism reduction of n-butanol, iso-butanol, and methyl butanoate*. Proceedings of the Combustion Institute 33, 995-1002, 2011b.
- Lu, L., Sahajwalla, V., Kong, C. y Harris, D. *Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals*. Carbon 39, 1821-1833, 2001.
- Lucht, R.P., Sweeney, D.W. y Laurendeau, N.M. *Laser-saturated fluorescence measurements of OH in atmospheric pressure CH₄/O₂/N₂ flames under sooting and non-sooting conditions*. Combustion Science and Technology 42, 259-281, 1985.
- Luo, C.-H., Grace Lee, W.-M., Lai, Y.-C., Wen, C.-Y. y Liaw, J.-J. *Measuring the fractal dimension of diesel soot agglomerates by fractional Brownian motion processor*. Atmospheric Environment 39, 3565-3572, 2005.
- Lutz, A.E., Kee, R.J. y Miller, J.A. *Senkin: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis*. Sandia Report SAND87-8248, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1990.

- Marinov, N.M. *A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics 31, 183-200, 1999.
- Markiewicz, M.E.P. y Bergens, S.H. *A liquid electrolyte alkaline direct 2-propanol fuel cell*. Journal of Power Sources 195, 7196-7201, 2010.
- McConnell, J.R., Edwards, R., Kok, G.L., Flanner, M.G., Zender, C.S., Saltzman, E.S., Banta, J.R., Pasteris, D.R., Carter, M.M. y Kahl, J.D.W. *20th century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing*. Science 317, 1381-1384, 2007.
- McEnally, C.S. y Pfefferle, L.D. *Fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: butyl alcohols*. Proceedings of the Combustion Institute 30, 1363-1370, 2005.
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B. y Kohse-Höinghaus, K. *Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap*. Progress in Energy and Combustion Science 32, 247-294, 2006.
- McEnally, C.S. y Pfefferle, L.D. *The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames*. Proceedings of the Combustion Institute 31, 603-610, 2007.
- McEnally, C.S. y Pfefferle, L.D. *Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames*. Environmental Science & Technology 45, 2498-2503, 2011.
- McKenney, D.J. y Laidler, K.J. *Kinetics and mechanism of pyrolysis of dimethyl ether. 1. Uninhibited reaction*. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie 41, 1984, 1963.
- McNesby, K.L., Miziolek, A.W., Nguyen, T., Delucia, F.C., Reed Skaggs, R. y Litzinger, T.A. *Experimental and computational studies of oxidizer and fuel side addition of ethanol to opposed flow air/ethylene flames*. Combustion and Flame 142, 413-427, 2005.
- Mehta, R.N., Chakraborty, M., Mahanta, P. y Parikh, P.A. *Evaluation of fuel properties of butanol-biodiesel-diesel blends and their impact on engine performance and emissions*. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 7660-7665, 2010.
- Mendiara, T., Domene, M.P., Millera, A., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74, 486-493, 2005.
- Mendiara, T. *Oxidación de hollín (soot) obtenido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos y su interacción con NO*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2006.
- MICYT. *La energía en España 2008*. Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. Secretaría General Técnica. Madrid, 2009.

- Miller, J.A. y Melius, C.F. *Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels*. Combustion and Flame 91, 21-39, 1992.
- Miller, J.A., Klippenstein, S.J. y Robertson, S.H. *A Theoretical Analysis of the Reaction between Vinyl and Acetylene: Quantum Chemistry and Solution of the Master Equation*. The Journal of Physical Chemistry A 104, 7525-7536, 2000.
- Miller, J.A. y Klippenstein, S.J. *The recombination of propargyl radicals and other reactions on a C_6H_6 potential*. The Journal of Physical Chemistry A 107, 7783-7799, 2003.
- Miller, J.A., Pilling, M.J. y Troe, J. *Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions*. Proceedings of the Combustion Institute 30, 43-88, 2005.
- Miller, S.P. y Savonen, C.L. *Development status of the Detroit Diesel Corporation methanol engine*. SAE Technical Paper 901564, 1990.
- Miyamoto, N., Ogawa, H., Nurun, N., Obata, K. y Arima, T. *Smokeless, low NOx, high thermal efficiency and low noise diesel combustion with oxygenated agents as main fuel*. Sae Technical Paper 980506, 1998.
- Miyamoto, N., Ogawa, H. y Nabi, M.N. *Approaches to extremely low emissions and efficient diesel combustion with oxygenated fuels*. International Journal of Engine Research 1, 71-85, 2000.
- Mosbach, S., Celnik, M.S., Raj, A., Kraft, M., Zhang, H.R., Kubo, S. y Kim, K.-O. *Towards a detailed soot model for internal combustion engines*. Combustion and Flame 156, 1156-1165, 2009.
- Moss, J.T., Berkowitz, A.M., Oehlschlaeger, M.A., Biet, J., Warth, V.r., Glaude, P.-A. y Battin-Leclerc, F.d.r. *An experimental and kinetic modeling study of the oxidation of the four isomers of butanol*. The Journal of Physical Chemistry A 112, 10843-10855, 2008.
- MSDS. *MSDS Database*. <http://www.msdssearch.com/dblinksn.htm>,
- Myburgh, I.S. *Performance and durability testing of a diesel engine fuelled with a propanol-plus/diesel blend*. SAE Technical Paper 861583, 1986.
- Najafi, G. y Yusaf, T.F. *Experimental investigation of using methanol-diesel blended fuels in diesel engine*. Proceedings of the fourth International conference on thermal engineering: theory and applications, Abu Dhabi, UAE, 2009.
- Nakamura, M., Koda, S. y Akita, K. *Sooting behavior and radiation in methanol/benzene/air diffusion flames*. Proceedings of the Combustion Institute 19, 1395-1401, 1982.
- Natarajan, K. y Bhaskaran, K.A. *An experimental and analytical investigation of high temperature ignition of ethanol*. Proceedings of the 13th International Symposium on Shock Tubes and Waves 834-842, 1982.

- Neitz, A. *MAN methanol engines for use in buses*. SAE Technical Paper 885178, 1988.
- Neoh, K.G., Howard, J.B. y Sarofim, A. *Particulate carbon formation during combustion*, 261. Plenum Press, New York, 1981.
- Ni, T., Gupta, S.B. y Santoro, R.J. *Suppression of soot formation in ethene laminar diffusion flames by chemical additives*. Proceedings of the Combustion Institute 25, 585-592, 1994.
- Nigam, P.S. y Singh, A. *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Progress in Energy and Combustion Science 37, 52-68, 2010.
- NIST. *NIST Chemistry Webbook*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2011.
- Noorani, K.E., Akih-Kumgeh, B. y Bergthorson, J.M. *Comparative high temperature shock tube ignition of C1-C4 primary alcohols*. Energy & Fuels 24, 5834-5843, 2010.
- Noorani, K.E., Akih-Kumgeh, B. y Bergthorson, J.M. *Comparative high temperature shock tube ignition of C1-C4 primary alcohols*. Energy & Fuels 24, 5834-5843, 2011.
- Norton, T.S. PhD Thesis. University of Princeton, 1989.
- Norton, T.S. y Dryer, F.L. *Some new observations on methanol oxidation chemistry*. Combustion Science and Technology 63, 107-129, 1989.
- Norton, T.S. y Dryer, F.L. *Toward a comprehensive mechanism for methanol pyrolysis*. International Journal of Chemical Kinetics 22, 219-241, 1990.
- Norton, T.S. y Dryer, F.L. *The flow reactor oxidation of C1-C4 alcohols and MTBE*. Symposium (International) on Combustion 23, 179-185, 1991a.
- Norton, T.S. y Dryer, F.L. *The flow reactor oxidation of C1-C4 alcohols and MTBE*. Proceedings of the Combustion Institute 23, 179-185, 1991b.
- Norton, T.S. y Dryer, F.L. *Experimental and modeling study of the ethanol oxidation kinetics in atmospheric pressure flow reactor*. International Journal of Chemical Kinetics 24, 319-344, 1992.
- Oberlin, A. *Pyrocarbons*. Carbon 40, 7-24, 2002.
- Ogawa, H., Miyamoto, N. y Yagi, M. *Chemical-kinetic analysis on PAH formation mechanisms of oxygenated fuels*. SAE Transactions 112, 2413-2421, 2003.
- Ohara, K., Tsukikawa, M., Araki, Y., Hayakawa, A., Kobayashi, S. y Kitagawa, T. *Properties of ethanol laminar and turbulent premixed flames*. Proceedings of the International Conference on Power Engineering-09 (ICOPE-09), November 16-20, Kobe, Japan., 2009.
- Oßwald, P., Güldenbergl, H., Kohse-Höinghaus, K., Yang, B., Yuan, T. y Qi, F. *Combustion of butanol isomers - A detailed molecular beam mass*

- spectrometry investigation of their flame chemistry*. Combustion and Flame 158, 2-15, 2011.
- Owen, N.A., Inderwildi, O.R. y King, D.A. *The status of conventional world oil reserves-Hype or cause for concern?* Energy Policy 38, 4743-4749, 2010.
- Pacey, P.D. *The initial stages of the pyrolysis of dimethyl ether*. Canadian Journal of Chemistry 53, 2742-2747, 1974.
- Pan, C., Liu, Y., Cao, F., Wang, J. y Ren, Y. *Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers from ethanol flames*. Micron 35, 461-468, 2004.
- Pandya, T.P. y Srivastava, N.K. *Structure of counterflow diffusion flame of ethanol*. Combustion Science and Technology 11, 165-180, 1975.
- Pang, H., Wang, X., Zhang, G., Chen, H., Lv, G. y Yang, S. *Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy*. Applied Surface Science 256, 6403-6407, 2010.
- Park, J.K. *Modelling study of the effect of chemical additives on soot precursors reduction*. International Journal of Automotive Technology 7, 2006.
- Patterson, R.I.A., Singh, J., Balthasar, M., Kraft, M. y Norris, J.R. *The Linear Process Deferment Algorithm: A new technique for solving population balance equations*. SIAM Journal on Scientific Computing 28, 303-320, 2006a.
- Patterson, R.I.A., Singh, J., Balthasar, M., Kraft, M. y Wagner, W. *Extending stochastic soot simulation to higher pressures*. Combustion and Flame 145, 638-642, 2006b.
- Pepiot-Desjardins, P., Pitsch, H., Malhotra, R., Kirby, S.R. y Boehman, A.L. *Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels*. Combustion and Flame 154, 191-205, 2008.
- Perry, R.H., Green, D.W. y Maloney, J.O. *Manual del Ingeniero Químico*. McGraw Hill, 2001.
- Petzold, L.R. *A description of DASSL: A differential/algebraic system solver*. Sandia Report SAND82-8367, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1982.
- Pfromm, P.H., Amanor-Boadu, V., Nelson, R., Vadhvani, P. y Madl, R. *Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or Clostridium acetobutylicum*. Biomass and Bioenergy 34, 515-524, 2010.
- Qi, Z. y Kaufman, A. *Performance of 2-propanol in direct-oxidation fuel cells*. Journal of Power Sources 112, 121-129, 2002.
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Kakaras, E.C. y Giakoumis, E.G. *Effects of ethanol-diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of*

- heavy duty DI diesel engine*. Energy Conversion and Management 49, 3155-3162, 2008.
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Giakoumis, E.G., Dimaratos, A.M. y Kyritsis, D.C. *Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine*. Energy Conversion and Management 51, 1989-1997, 2010a.
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T., Kakaras, E.C., Giakoumis, E.G. y Papagiannakis, R.G. *Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends*. Fuel 89, 2781-2790, 2010b.
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Papagiannakis, R.G. y Kyritsis, D.C. *Combustion heat release analysis of ethanol or n-butanol diesel fuel blends in heavy-duty DI diesel engine*. Fuel 90, 1855-1867, 2011.
- Rasmussen, C.L., Wassard, K.H., Dam-Johansen, K. y Glarborg, P. *Methanol oxidation in a flow reactor: Implications for the branching ratio of the CH₃OH+OH reaction*. International Journal of Chemical Kinetics 40, 423-441, 2008.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Real Decreto 717/1987, de 27 de mayo, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de nitrógeno y plomo (BOE núm. 135 de 6 de junio de 1987).
- Real Decreto 1321/1992, de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Real Decreto 1613/1985, de 1 de agosto, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas (BOE núm. 289 de 2 de diciembre de 1992).
- Real Decreto 1613/1985, de 1 de agosto, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas (BOE núm. 219 de 12 de septiembre de 1985).
- Reichert, D., Bockhorn, H. y Kureti, S. *Study of the reaction of NO_x and soot on Fe₂O₃ catalyst in excess of O₂*. Applied Catalysis B: Environmental 80, 248-259, 2008.
- Rhodes, J., Smith, C. y Stec, A.A. *Characterisation of soot particulates from fire retarded and nanocomposite materials, and their toxicological impact*. Polymer Degradation and Stability 96, 277-284, 2011.
- Ribeiro, N.M., Pinto, A.C., Quintella, C.M., Do Rocha, G.O., Teixeira, L.S.G., Guarieiro, L.L.N., Do Carmo Rangel, M.C.C., Rezende, M.J.C., Serpa da Cruz, R., Oliveira, A.M., Torres, E.A. y Andrade, J.B. *The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review*. Energy & Fuels 21, 2433-2445, 2007.

- Richter, H. y Howard, J.B. *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot. A review of chemical reaction pathways*. Progress in Energy and Combustion Science 26, 565-608, 2000.
- Richter, H., Granata, S., Green, W.H. y Howard, J.B. *Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame*. Proceedings of the Combustion Institute 30, 1397-1405, 2005.
- Rockne, K.J., Taghon, G.L. y Kosson, D.S. *Pore structure of soot deposits from several combustion sources*. Chemosphere 41, 1125-1135, 2000.
- Rodríguez-Mirasol, J., Ooms, A.C., Pels, J.R., Kapteijn, F. y Moulijn, J.A. *NO and N₂O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions*. Combustion and Flame 99, 499-507, 1994.
- Rodríguez, A., Canosa, J., Domínguez, A. y Tojo, J. *Viscosities of dimethyl carbonate with alcohols at several temperatures: UNIFAC-VISCO interaction parameters (-OCOO-/alcohol)*. Fluid Phase Equilibria 216, 167-174, 2004.
- Rosado-Reyes, C.M., Francisco, J.S., Szente, J.J., Maricq, M.M. y Ostergaard, L. *Dimethyl ether oxidation at elevated temperatures (295-600 K)*. The Journal of Physical Chemistry A 109, 10940-10953, 2005.
- Rotzoll, G. *High-temperature pyrolysis of ethanol*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 9, 43-52, 1985.
- Roubin, P., Martin, C., Arnas, C., Colomban, P., Pégourié, B. y Brosset, C. *Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of some deposited carbon layers in Tore Supra*. Journal of Nuclear Materials 337-339, 990-994, 2005.
- Rubino, L. y Thomson, M.J. *The effect of oxygenated additives on soot precursor formation in a counterflow diffusion flame*. SAE Technical Paper 1999-01-3589, 1999.
- Ruiz, M.P., Callejas, A., Millera, A., Alzueta, M.U. y Bilbao, R. *Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79, 244-251, 2007a.
- Ruiz, M.P., de Villoria, R.G., Millera, A., Alzueta, M.U. y Bilbao, R. *Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C₂H₂ pyrolysis*. Chemical Engineering Journal 127, 1-9, 2007b.
- Ruiz, M.P., Guzman de Villoria, R., Millera, A., Alzueta, M.U. y Bilbao, R. *Influence of different operation conditions on soot formation from C₂H₂ pyrolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research 46, 7550-7560, 2007c.
- Ruiz, M.P. *Formación y caracterización del soot producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2008.

- Ryan, T.W., Maymar, M., Ott, D., LaViolette, R.A. y MacDowall, D. *Combustion and emissions characteristics of minimally processed methanol in a diesel engine without ignition assist*. SAE Technical Paper 940326, 1994.
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R. y Pöschl, U. *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*. Carbon 43, 1731-1742, 2005.
- Saisirirat, P., Togbé, C., Chanchaona, S., Foucher, F., Mounaim-Rousselle, C. y Dagaut, P. *Auto-ignition and combustion characteristics in HCCI and JSR using 1-butanol/n-heptane and ethanol/n-heptane blends*. Proceedings of the Combustion Institute 33, 3007-3014, 2011.
- Santamaría, A., Eddings, E.G. y Mondragón, F. *Effect of ethanol on the chemical structure of the soot extractable material of an ethylene inverse diffusion flame*. Combustion and Flame 151, 235-244, 2007.
- Santamaría, A., Yang, N., Eddings, E. y Mondragon, F. *Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels*. Combustion and Flame 157, 33-42, 2010.
- Sarathy, S.M., Thomson, M.J., Togbé, C., Dagaut, P., Halter, F. y Mounaim-Rousselle, C. *An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion*. Combustion and Flame 156, 852-864, 2009.
- Saravanan, C.G., Saravanan, B., Sitharthaseelan., J., Sudhakar, S., Raja, A. y Sharavanan, A. *Fumigation of methanol and fuel additives in a diesel engine testing the performance and emission characteristics*. SAE Technical Paper 2002-01-2722, 2002.
- Satgé de Caro, P., Mouloungui, Z., Vaitilingom, G. y Berge, J.C. *Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines*. Fuel 80, 565-574, 2001.
- Saxena, P. y Williams, F.A. *Experimental and numerical studies of ethanol flames*. ASME Turbo Expo 2006: Power for land, sea and air 1, 263-270, 2006.
- Saxena, P. y Williams, F.A. *Numerical and experimental studies of ethanol flames*. Proceedings of the Combustion Institute 31, 1149-1156, 2007.
- Sayin, C. *Engine performance and exhaust gas emissions of methanol and ethanol-diesel blends*. Fuel 89, 3410-3415, 2010.
- Sayin, C., Ozsezen, A.N. y Canakci, M. *The influence of operating parameters on the performance and emissions of a DI diesel engine using methanol-blended-diesel fuel*. Fuel 89, 1407-1414, 2010.
- Schuetz, C.A. y Frenklach, M. *Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization*. Proceedings of the Combustion Institute 29, 2307-2314, 2002.

- Schumacher, L.G., Marshall, W., Krahl, J., Wetherell, W.B. y Graboski, M.S. *Biodiesel emissions data from series 60 DDC engines*. Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers 44, 1465-1468, 2001.
- Seiser, R., Humer, S., Seshadri, K. y Pucher, E. *Experimental investigation of methanol and ethanol flames in nonuniform flows*. Proceedings of the Combustion Institute 31, 1173-1180, 2007.
- Seiser, R., Seshadri, K. y Williams, F.A. *Detailed and reduced chemistry for methanol ignition*. Combustion and Flame In Press, Corrected Proof, 2011.
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L. y Greene, H.L. *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*. Journal of Power Sources 156, 497-511, 2006.
- Sgro, L.A., Basile, G., Barone, A.C., D'Anna, A., Minutolo, P., Borghese, A. y D'Alessio, A. *Detection of combustion formed nanoparticles*. Chemosphere 51, 1079-1090, 2003.
- Shaddix, C.R., Palotás, Á.B., Megaridis, C.M., Choi, M.Y. y Yang, N.Y.C. *Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire*. International Journal of Heat and Mass Transfer 48, 3604-3614, 2005.
- Shi, X., Yu, Y., He, H., Shuai, S., Wang, J. y Li, R. *Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine*. Fuel 84, 1543-1549, 2005.
- Shukla, B. y Koshi, M. *Comparative study on the growth mechanisms of PAHs*. Combustion and Flame 158, 369-375, 2011.
- Silva, G.d. y Bozzelli, J.W. *Indene formation from alkylated aromatics: Kinetics and products of the fulvenallene + acetylene reaction*. The Journal of Physical Chemistry A 113, 8971-8978, 2009.
- Sinha, A. y Thomson, M.J. *The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C₃ oxygenated hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures*. Combustion and Flame 136, 548-556, 2004.
- Sison, K., Ladommatos, N., Song, H. y Zhao, H. *Soot generation of diesel fuels with substantial amounts of oxygen-bearing compounds added*. Fuel 86, 345-352, 2007.
- Skjøth-Rasmussen, M.S., Glarborg, P., Østberg, M., Johannessen, J.T., Livbjerg, H., Jensen, A.D. y Christensen, T.S. *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor*. Combustion and Flame 136, 91-128, 2004.
- Smekens, A., Pauwels, J.F., Berghmans, P. y Van Grieken, R. *Correlation study between the aerodynamic diameter and the number of primary particles of soot aggregates by STEM*. Journal of Aerosol Science 28, 761-762, 1997.

- Smith, S.R. y Gordon, A.S. *Studies of diffusion flames II. Diffusion flames of some simple alcohols*. Journal of Chemical Physics 60, 1059-1062, 1956.
- Smith, S.R., Gordon, A.S. y Hunt, M.H. *Studies of diffusion flames. III. The diffusion flames of the butanols*. Journal of Chemical Physics 61, 553-558, 1957.
- Smooke, M.D., Long, M.B., Connelly, B.C., Colket, M.B. y Hall, R.J. *Soot formation in laminar diffusion flames*. Combustion and Flame 143, 613-628, 2005.
- Song, J., Yao, C., Liu, S. y Xu, H. *Effects of ethanol addition on n-heptane decomposition in premixed flames*. Energy & Fuels 22, 3806-3809, 2008.
- Song, J., Yao, C., Liu, S., Tian, Z. y Wang, J. *Experiment study of oxygenates impact on n-heptane flames with tunable synchrotron vacuum UV photoionization*. Fuel 88, 2297-2302, 2009.
- Song, K.H., Nag, P., Litzinger, T.A. y Haworth, D.C. *Effects of oxygenated additives on aromatic species in fuel-rich, premixed ethane combustion: a modeling study*. Combustion and Flame 135, 341-349, 2003.
- Sorenson, S.C. *Dimethyl ether in diesel engines: Progress and perspectives*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 123, 652-658, 2001.
- Stanmore, B.R., Brilhac, J.F. y Gilot, P. *The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models*. Carbon 39, 2247-2268, 2001.
- Svensson, K.I. *Effects of fuel molecular structure and composition on soot formation in direct-injection spray flames*. Ph.D Thesis. Brigham Young University, Provo, 2005.
- Taylor, P.H., Cheng, L. y Dellinger, B. *The influence of nitric oxide on the oxidation of methanol and ethanol*. Combustion and Flame 115, 561-567, 1998.
- Teng, H., Suuberg, E.M. y Calo, J.M. *Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the nitric oxide-carbon gasification reaction*. Energy & Fuels 6, 398-406, 1992.
- Therrien, R.J., Ergut, A., Levendis, Y.A., Richter, H., Howard, J.B. y Carlson, J.B. *Investigation of critical equivalence ratio and chemical speciation in flames of ethylbenzene-ethanol blends*. Combustion and Flame 157, 296-312, 2010.
- Togbe, C., Dagaut, P., Halter, F. y Foucher, F. *2-Propanol oxidation in a pressurized jet-stirred reactor (JSR) and combustion bomb: experimental and detailed kinetic modeling study*. Energy & Fuels 25, 676-683, 2011.

- Togbé, C., Mzé-Ahmed, A. y Dagaut, P. *Kinetics of oxidation of 2-butanol and isobutanol in a jet-stirred reactor: Experimental study and modeling investigation*. Energy & Fuels 24, 5244-5256, 2010.
- Tree, D.R. y Svensson, K.I. *Soot processes in compression ignition engines*. Progress in Energy and Combustion Science 33, 272-309, 2007.
- Trenwith, A.B. *Thermal decomposition of isopropanol*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 71, 2405-2412, 1975.
- Tsang, W.J. *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol*. Journal of Physical and Chemical Reference Data 16, 471, 1987.
- Tsuboi, T. y Hashimoto, K. *Shock tube study on homogeneous thermal oxidation of methanol*. Combustion and Flame 42, 61-76, 1981.
- Tsuboi, T., Katoh, M., Kikuchi, S. y Hashimoto, K. *Thermal decomposition of methanol behind shock waves*. Japanese Journal of Applied Physics 20, 985-992, 1981.
- Twigg, M. *Controlling diesel exhaust particulate emissions*. The Chemical Engineer 789, 28-31, 2007.
- Udayakumar, R., Sundaram, S. y Sivakumar, K. *Engine performance and exhaust characteristics of dual fuel operation in DI diesel engine with methanol*. SAE Technical Paper 200-01-0096, 2004.
- Ullman, T.L. *Investigation of the effects of fuel composition on heavy-duty diesel engine emissions*. SAE Transactions 98, SAE Paper 892072, 1989.
- Van Geem, K.M., Pyl, S.P., Marin, G.B., Harper, M.R. y Green, W.H. *Accurate high-temperature reaction networks for alternative fuels: butanol isomers*. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 10399-10420, 2010.
- Vander Wal, R.L. y Tomasek, A.J. *Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure*. Combustion and Flame 134, 1-9, 2003.
- Vander Wal, R.L. y Tomasek, A.J. *Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions*. Combustion and Flame 136, 129-140, 2004.
- Vander Wal, R.L., Bryg, V.M. y Hays, M.D. *Fingerprinting soot (towards source identification): Physical structure and chemical composition*. Journal of Aerosol Science 41, 108-117, 2010.
- Vandooren, J. y Van Tiggelen, P.J. *Experimental investigation of methanol oxidation in flames: Mechanisms and rate constants of elementary steps*. Proceedings of the Combustion Institute 18, 473-483, 1981.
- Varatharajan, B. y Williams, F.A. *Chemical-kinetic descriptions of high-temperature ignition and detonation of acetylene-oxygen-diluent systems*. Combustion and Flame 124, 624-645, 2001.

- Veloo, P.S., Wang, Y.L., Egolfopoulos, F.N. y Westbrook, C.K. *A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames*. Combustion and Flame 157, 1989-2004, 2010.
- Veloo, P.S. y Egolfopoulos, F.N. *Studies of n-propanol, iso-propanol, and propane flames*. Combustion and Flame 158, 501-510, 2011a.
- Veloo, P.S. y Egolfopoulos, F.N. *Flame propagation of butanol isomers/air mixtures*. Proceedings of the Combustion Institute 33, 987-993, 2011b.
- Walker Jr, P.L., Taylor, R.L. y Ranish, J.M. *An update on the carbon-oxygen reaction*. Carbon 29, 411-421, 1991.
- Wang, H. y Frenklach, M. *A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames*. Combustion and Flame 110, 173-221, 1997.
- Wang, H. *Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames*. Proceedings of the Combustion Institute 33, 41-67, 2011.
- Wang, J., Struckmeier, U., Yang, B., Cool, T.A., Osswald, P., Kohse-Höinghaus, K., Kasper, T., Hansen, N. y Westmoreland, P.R. *Isomer-specific influences on the composition of reaction intermediates in dimethyl ether/propene and ethanol/propene flames*. The Journal of Physical Chemistry A 112, 9255-9265, 2008.
- Wang, J., Wu, F., Xiao, J. y Shuai, S. *Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions*. Fuel 88, 2037-2045, 2009a.
- Wang, K., Qian, L., Zhang, L., Liu, H. y Yan, Z. *Simultaneous removal of NO_x and soot particulates over La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ perovskite oxide catalysts*. Catalysis Today 158, 423-426, 2010.
- Wang, R. y Cadman, P. *Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves*. Combustion and Flame 112, 359-370, 1998.
- Wang, Y.L., Holley, A.T., Ji, C., Egolfopoulos, F.N., Tsotsis, T.T. y Curran, H.J. *Propagation and extinction of premixed dimethyl-ether/air flames*. Proceedings of the Combustion Institute 32, 1035-1042, 2009b.
- Wang, Y.L., Veloo, P.S., Egolfopoulos, F.N. y Tsotsis, T.T. *A comparative study on the extinction characteristics of non-premixed dimethyl ether and ethanol flames*. Proceedings of the Combustion Institute 33, 1003-1010, 2011.
- Warnatz, J., Maas, U. y Dibble, R.W. *Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. Springer Verlag, 1996.
- Werner, H., Herein, D., Blöcker, J., Henschke, B., Tegtmeier, U., Schedel-Niedrig, T., Keil, M., Bradshaw, A.M. y Schlögl, R. *Spectroscopic and chemical characterisation of "fullerene black"*. Chemical Physics Letters 194, 62-66, 1992.

- Westbrook, C.K. y Dryer, F.L. *A comprehensive mechanism for methanol oxidation*. Combustion Science and Technology 20, 125-140, 1979.
- Westbrook, C.K., Pitz, W.J. y Curran, H.J. *Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines* The Journal of Physical Chemistry A 110, 6912-6922, 2006.
- Wook Park, S. *Numerical study on optimal operating conditions of homogeneous charge compression ignition engines fueled with dimethyl ether and n-heptane*. Energy & Fuels 23, 3909-3918, 2009.
- Wu, J., Song, K.H., Litzinger, T., Lee, S.-Y., Santoro, R., Linevsky, M., Colket, M. y Liscinsky, D. *Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of ethanol*. Combustion and Flame 144, 675-687, 2006.
- Xing-cai, L., Jian-guang, Y., Wu-gao, Z. y Zhen, H. *Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol-diesel blend fuel*. Fuel 83, 2013-2020, 2004.
- Xingcai, L., Yuchun, H., Libin, J., Linlin, Z. y Zhen, H. *Heat Release Analysis on Combustion and Parametric Study on Emissions of HCCI Engines Fueled with 2-Propanol/n-Heptane Blend Fuels*. Energy & Fuels 20, 1870-1878, 2006.
- Xingcai, L., Libin, J., linlin, Z.M. y Zhen, H. *Numerical simulation and experimental study on the n-heptane HCCI combustion with port injection of reaction additive*. SAE Technical Paper 2007-01-1875, 2007.
- Xinling, L. y Zhen, H. *Emission reduction potential of using gas-to-liquid and dimethyl ether fuels on a turbocharged diesel engine*. Science of The Total Environment 407, 2234-2244, 2009.
- Xu, H., Yao, C., Yuan, T., Zhang, K. y Guo, H. *Measurements and modeling study of intermediates in ethanol and dimethyl ether low-pressure premixed flames using synchrotron photoionization*. Combustion and Flame In Press, Corrected Proof, 2011.
- Yalamanchili, S., Sirignano, W.A., Seiser, R. y Seshadri, K. *Reduced methanol kinetic mechanisms for combustion applications*. Combustion and Flame 142, 258-265, 2005.
- Yang, B., Oßwald, P., Li, Y., Wang, J., Wei, L., Tian, Z., Qi, F. y Kohse-Höinghaus, K. *Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure*. Combustion and Flame 148, 198-209, 2007.
- Yao, C., Cheung, C.S., Cheng, C., Wang, Y., Chan, T.L. y Lee, S.C. *Effect of diesel/methanol compound combustion on diesel engine combustion and emissions*. Energy Conversion and Management 49, 1696-1704, 2008.

- Yao, M., Wang, H., Zheng, Z. y Yue, Y. *Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions*. Fuel 89, 2191-2201, 2010.
- Ying, W., Longbao, Z. y Hewu, W. *Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels*. Atmospheric Environment 40, 2313-2320, 2006.
- Ying, W., Genbao, L., Wei, Z. y Longbao, Z. *Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine*. Fuel Processing Technology 89, 1272-1280, 2008.
- Yoon, S.S., Anh, D.H. y Chung, S.H. *Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation*. Combustion and Flame 154, 368-377, 2008.
- Yoshimoto, Y., Onodera, M. y Tamaki, H. *Performance and emission characteristics of diesel engines fueled by vegetable oils*. SAE Technical Paper 2001-01-1807, 2001.
- Yoshimoto, Y. y Onodera, M. *Performance of a diesel engine fueled by rapeseed oil blended with oxygenated organic compounds*. SAE Technical Paper 2002-01-2854, 2002.
- Zervas, E., Montagne, X. y Lahaye, J. *Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio*. Environmental Science & Technology 36, 2414-2421, 2002.
- Zhang, L. y Huang, Z. *Life cycle study of coal-based dimethyl ether as vehicle fuel for urban bus in China*. Energy 32, 1896-1904, 2007.
- Zhang, Z.H., Tsang, K.S., Cheung, C.S., Chan, T.L. y Yao, C.D. *Effect of fumigation methanol and ethanol on the gaseous and particulate emissions of a direct-injection diesel engine*. Atmospheric Environment 45, 2001-2008, 2011.
- Zhao, Z., Chaos, M., Kazakov, A. y Dryer, F.L. *Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether*. International Journal of Chemical Kinetics 40, 1-18, 2008.
- Zheng, X.L., Lu, T.F., Law, C.K., Westbrook, C.K. y Curran, H.J. *Experimental and computational study of nonpremixed ignition of dimethyl ether in counterflow*. Proceedings of the Combustion Institute 30, 1101-1109, 2005.
- Zhu, L., Cheung, C.S., Zhang, W.G. y Huang, Z. *Emissions characteristics of a diesel engine operating on biodiesel and biodiesel blended with ethanol and methanol*. Science of The Total Environment 408, 914-921, 2010.
- Zhu, L., Cheung, C.S., Zhang, W.G. y Huang, Z. *Combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine fueled with ethanol-biodiesel blends*. Fuel 90, 1743-1750, 2011.

- Zhu, W., Miser, D.E., Geoffrey Chan, W. y Hajaligol, M.R. *Characterization of combustion fullerene soot, C60, and mixed fullerene*. Carbon 42, 1463-1471, 2004.
- Zoldy, M., Hollo, A. y Thernesz, A. *Butanol as a diesel extender option for internal combustion engines*. SAE Technical Paper 2010-01-0481, 2010.

