

Dimetil éter y etanol: ¿Isómeros para reducir emisiones contaminantes?

Lorena Marrodán, Jorge Arnal, Ángela Millera, Rafael Bilbao, María U. Alzueta

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: marrodan@unizar.es

Abstract

Se ha llevado a cabo un estudio experimental y de modelado cinético de la oxidación a alta presión (20-60 bar) de dimetil éter y etanol. Se ha analizado la influencia de variables como la estequiometría, temperatura y presión en la conversión de ambos compuestos oxigenados, así como en la formación de los principales productos.

Introducción

Actualmente, el transporte es uno de los principales responsables de la emisión a la atmósfera de diferentes contaminantes, como son los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre, los óxidos de carbono o la materia particulada. Estos contaminantes provocan una gran variedad de efectos nocivos, no sólo sobre el medio ambiente (lluvia ácida, *smog* fotoquímico, etc.) sino también sobre la salud humana.

Los motores diésel han sido ampliamente utilizados por su alta eficiencia de combustión y menores emisiones de hidrocarburos inquemados y CO. Sin embargo, este tipo de motores presenta el inconveniente de las altas emisiones de NO_x y de materia particulada (principalmente, hollín). La reducción simultánea de ambas emisiones resulta complicada, ya que las condiciones que favorecen la reducción de uno, favorecen la formación del otro y viceversa.

Asimismo, debido al creciente interés en la protección del medio ambiente, las normas que regulan las emisiones producidas en este tipo de motores son cada vez más restrictivas, por lo que se han propuesto algunas medidas para tratar de reducirlas o minimizarlas. Algunas de éstas incluyen medidas correctivas, como trampas de hollín, o medidas preventivas, como la recirculación del flujo de gas, o la reformulación de los combustibles tradicionales, bien mediante la sustitución total de los combustibles fósiles por otros alternativos (por ejemplo, biodiésel o bioetanol), o bien mediante la

adición de compuestos orgánicos oxigenados. De esta manera, se suministra una mayor cantidad de oxígeno durante la oxidación sin tener que realizar cambios significativos en el interior de la cámara de combustión. En la reformulación de los combustibles se enmarcan etanol (CH₃-CH₂-OH) y dimetil éter (DME, CH₃-O-CH₃), compuestos isómeros con igual fórmula molecular (C₂H₆O) pero con distinta estructura, lo que implica diferentes propiedades.

El etanol es hoy en día uno de los biocombustibles más comunes y abundantes que se puede obtener a partir de distintos materiales biomásicos renovables [1] e incluso a partir de microalgas marinas [2]. Su uso como aditivo para combustibles lleva analizándose desde hace aproximadamente 30 años.

En el caso de DME, su interés radica en su alto índice de cetano, su rápida vaporización, baja toxicidad, su alto contenido en oxígeno, la ausencia de enlaces C-C en su estructura, lo que minimiza la formación de los precursores de hollín, y su baja tendencia a producir humo y ruido durante la combustión [3].

Ámbito y objetivos

En este contexto, en el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio experimental tanto de la oxidación de DME como de etanol, bajo condiciones de laboratorio muy controladas y a presiones superiores a la atmosférica. El conocimiento del régimen de oxidación de los compuestos orgánicos oxigenados considerados permitirá determinar las mejores condiciones para su posible uso posterior en mezclas combustibles en motores reales.

Además, los resultados experimentales han sido utilizados para validar el mecanismo cinético que describe la oxidación de ambos compuestos en las diferentes condiciones de operación. Ello permitirá extender su aplicabilidad a condiciones de reacción diferentes a las estudiadas en el presente trabajo.

Los cálculos con el modelo se han realizado utilizando como herramientas CHEMKIN II y CHEMKIN PRO, considerando constante la presión en el interior del reactor y el correspondiente perfil de temperatura.

Metodología Experimental

Este trabajo incluye un estudio experimental de la oxidación de DME y etanol en el intervalo de temperaturas de 473-1073 K, desde condiciones reductoras hasta condiciones oxidantes y para diferentes presiones, 20, 40 y 60 bar. Una descripción mdetallada de la instalación utilizada puede encontrarse en [4].

En el caso del etanol, para llevar a cabo los experimentos a la presión deseada es necesario vaporizar previamente etanol líquido. Ello se consigue utilizando un CEM (*Controlled Evaporation Mixer*). Por el contrario, los gases son alimentados a partir de botellas a presión a través de los correspondientes controladores de flujo másico.

La corriente de gases a la salida del reactor se analiza mediante un micro-cromatógrafo de gases equipado con detectores TCD, que permiten detectar y cuantificar etanol y DME así como los principales productos obtenidos.

Resultados

En la Figura 1, se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos en la oxidación de DME y etanol para una presión dada (40 bar) y condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda>1$). Estos resultados indican que la concentración de oxígeno a la entrada influye ligeramente en la temperatura a la que comienza la oxidación de ambos compuestos. La oxidación de DME se produce a temperaturas inferiores que la de etanol, lo que indica que el grupo funcional éter presenta un mayor reactividad que el grupo alcohol. La conversión de DME es casi completa para todas las condiciones de operación estudiadas. Sin embargo, en el caso de etanol, para las temperaturas más altas consideradas, aún quedan en torno a unas 700 ppm que no se consumen incluso bajo condiciones oxidantes.

En la conversión de DME se detectan mayormente CO, CO₂ e H₂, mientras que en la oxidación de

etanol se han cuantificado además CH₃OH, MF e hidrocarburos como CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂.

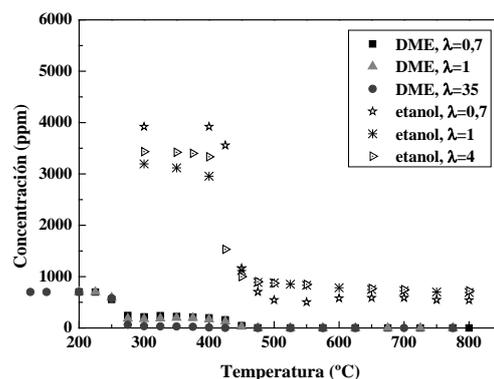


Fig. 1. Influencia de la temperatura y estequiometría en la oxidación de DME y etanol a 40 bar.

Conclusiones

A pesar de ser isómeros, la oxidación de DME y etanol es diferente, no sólo en cuanto a la temperatura a la que se produce la reacción sino también en lo que respecta a las rutas por las que se lleva a cabo, como lo demuestran los diferentes productos obtenidos.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su gratitud al Gobierno de Aragón (Grupo GPT) y a MINECO y FEDER (Proyecto CTQ2012-34423) por la financiación recibida.

REFERENCIAS

- [1]. BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*. 2011, 52(2), 858-875.
- [2]. BRENNAN, L., and OWENDE, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, 14(2), 557-577.
- [3]. CROOKES, R.J., and BOB-MANUEL, K.D.H. RME or DME: A preferred alternative fuel option for future diesel engine operation. *Energy Conversion and Management*. 2007, 48(11), 2971-2977.
- [4]. MARRODÁN, L., MILLERA, Á., BILBAO, R. and ALZUETA, M.U. High-pressure study of methyl formate oxidation and its interaction with NO. *Energy and Fuels*. 2014, 28(9), 6107-6115.