

Formación de hollín en la pirólisis de 2,5-dimetilfurano

Katuska Alexandrino, 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, España.
Tel. +34-876555484, e-mail: katyalex@unizar.es.

Resumen

El 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF, C_6H_8O), un éter cíclico insaturado, ha sido propuesto como sustituto o como aditivo a los combustibles convencionales (gasolina y gasóleo), con el objeto de disminuir las emisiones de contaminantes, principalmente de hollín. Por lo tanto, es necesario estudiar la tendencia que tiene el 2,5-DMF a formar hollín.

Introducción

La reducción de las emisiones de contaminantes provenientes del sector del transporte es un tema de interés para la sociedad actual. Por ello, los gobiernos de todo el mundo han fijado límites para estas emisiones. En el ámbito de la Unión Europea, los límites aceptables para algunas de las emisiones de contaminantes de los vehículos nuevos (NO_x , hollín, hidrocarburos inquemados y CO) vienen regulados por la Norma Euro.

Son varias las técnicas que se emplean actualmente para reducir estos contaminantes (e.g. catalizadores, filtros de partículas, gases de recirculación, etc.). No obstante, surgen otras propuestas como es la adición de compuestos oxigenados a los combustibles convencionales.

Algunos estudios realizados en motores han demostrado que los compuestos oxigenados son capaces de reducir las emisiones de los contaminantes regulados (e.g. [1]), aunque estas reducciones dependen mucho de las condiciones de operación del motor.

En relación a las emisiones de hollín, éstas disminuyen debido a la presencia de oxígeno en la estructura del compuesto oxigenado, el cual favorece la oxidación de los precursores de hollín. Además, estudios de laboratorio han demostrado que la estructura del compuesto oxigenado influye notoriamente sobre estas emisiones (e.g. [2]).

Cuando un compuesto es propuesto para usarlo como combustible en motores con el fin de reducir

las emisiones de hollín, se hace necesario estudiar su tendencia a formar el hollín.

Sabiendo que la formación de hollín está favorecida a altas temperaturas y en condiciones de defecto de oxígeno, el objetivo principal de este trabajo es estudiar experimentalmente la formación de hollín durante la pirólisis de 2,5-DMF bajo diferentes condiciones experimentales.

Metodología experimental

Los experimentos se realizan en un reactor de flujo en condiciones diluidas, con un caudal total de 1000 mLN/min. Se varía la temperatura (1073, 1173, 1273, 1373 y 1473 K) y la concentración inicial de 2,5-DMF (5000, 7500 y 15000 ppm). El tiempo de residencia de los gases dentro del reactor viene definido por la ecuación: $t_r(s)=4168,2/T(K)$.

Los experimentos transcurren en estado estacionario durante 3 horas, sin sobrepasar una presión dentro del reactor de 1,3 bar. Además del 2,5-DMF, se cuantifican gases ligeros, tales como CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, CH₄, C₂H₆, C₆H₆, propano, propileno, propadieno, 1,3-butadieno, isobutano, n-butano y tolueno, usando un cromatógrafo de gases (Agilent 6890). El hollín que es arrastrado por el gas se recoge en un filtro a la salida del reactor. Por otro lado, el hollín que queda en las paredes del reactor también se recoge una vez finalizado el experimento. Ambos hollines se pesan y se suman sus masas.

Resultados

En la Figura 1, se observa el rendimiento porcentual a hollín del 2,5-DMF obtenido mediante la ecuación 1: $R. \text{Hollín} (\%) = C_{\text{hollín}}/C_{\text{entrada}}$ (1), donde $C_{\text{hollín}}$ es la masa de carbono en el hollín y C_{entrada} la masa de carbono a la entrada del reactor. El rendimiento a hollín aumenta con el aumento de la temperatura y con la concentración inicial de 2,5-DMF desde 1173 hasta 1473 K.

Los valores de rendimientos obtenidos indican la gran capacidad que tiene el 2,5-DMF de formar

hollín. Este hecho posiblemente se deba a su estructura aromática, la cual contribuye a formar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, precursores del hollín) por un camino más directo, que no el de la vía *HACA* (*Hydrogen abstraction-C₂H₂ addition*).

A 1073 K, el rendimiento a hollín para 7500 y 15000 ppm de 2,5-DMF es mayor que a 1173 K. Esto puede deberse a que a estas temperaturas y concentraciones iniciales de 2,5-DMF, se forma un condensado que dificulta la cuantificación del hollín. El análisis cualitativo del condensado indica que éste está formado mayoritariamente por PAH ligeros.

La presencia de oxígeno en la estructura del 2,5-DMF conlleva a que ocurra una oxidación parcial formándose productos como el CO y el CO₂, cuyos perfiles de concentración en función de la temperatura se muestran en la Figura 2. Se puede observar en la Figura 2a que la concentración de CO se mantiene relativamente constante a partir de 1173 K, mientras que en la Figura 2b se observa que la concentración de CO₂ aumenta monótonamente debido a la conversión del CO a través de la reacción $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$.

En la Figura 3 se representa el rendimiento porcentual a gas del 2,5-DMF, calculado usando la ecuación 2: $R_{\text{gas}} (\%) = C_{\text{gases}} / C_{\text{entrada}} (2)$, donde C_{gases} es la masa de carbono en el gas de salida y C_{entrada} la masa de carbono a la entrada del reactor. Se observa que a medida que aumenta la temperatura disminuye el rendimiento a gas. Este hecho se debe a que a mayor temperatura mayor es la cantidad de hollín formada, por lo cual, menor cantidad de carbono está disponible para participar en las reacciones de formación de los productos gaseosos. Por otro lado, no se observa una influencia notoria de la concentración inicial de 2,5-DMF, excepto para las dos temperaturas más bajas (1073 y 1173 K), donde a 15000 ppm de 2,5-DMF se observan valores superiores de rendimiento a gas.

Conclusiones

Como resultado de la investigación sobre la formación de hollín en la pirólisis de 2,5-DMF, es posible concluir que el proceso de formación de hollín está favorecido a altas temperaturas y concentraciones de 2,5-DMF. Además, debido a los elevados porcentajes de rendimiento a hollín

obtenidos, a causa de la estructura atómica del 2,5-DMF, no se considera el 2,5-DMF un buen candidato para ser usado como combustible o aditivo con intención de reducir las emisiones de hollín.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Gobierno de Aragón, a MINECO y a FEDER (CTQ2012-34423) por la financiación concedida. K. Alexandrino agradece a MINECO por su beca pre-doctoral (BES-2013-063049).

REFERENCIAS

- [1]. REN, Y., HUANG, Z., MIAO, H., DI, Y., JIANG, D., ZENG, K., LIU, B., WANG, X. Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenated blends. *Fuel*. 2008, 87 (12), 2691-2697.
- [2]. ESARTE, C., MILLERA, A., BILBAO, R., 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*. 2010, 49 (15), 6772-6779.

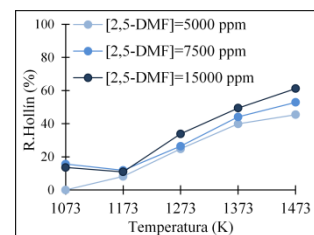


Figura 1. Rendimiento a hollín del 2,5-DMF.

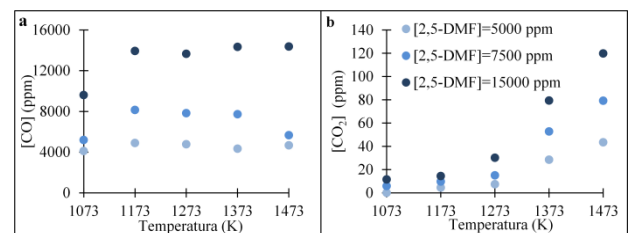


Figura 2. Perfil de concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura.

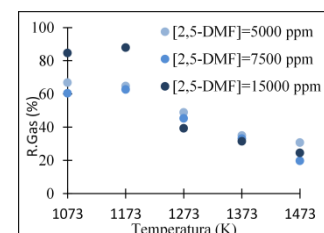


Figura 3. Rendimiento a gas del 2,5-DMF.