

Formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y hollín en la pirólisis de DMC y DMM

Fausto Viteri^{1,2}, Ángela Millera¹, Rafael Bilbao¹, María U. Alzueta¹

¹Grupo 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: fviteri@unizar.es

²Universidad Tecnológica Equinoccial, Quito, Ecuador

Resumen

Compuestos orgánicos como carbonato de dimetilo (DMC) y dimetoximetano (DMM) pueden ser utilizados como aditivos oxigenados a combustibles convencionales para reducir las emisiones contaminantes. El presente trabajo realiza un estudio de la formación de PAH y hollín durante la pirólisis de DMM y DMC, analizando la influencia de la temperatura.

Introducción

La reformulación de combustibles implica el uso de compuestos oxigenados para incrementar su eficiencia en la combustión y, además, para reducir la emisión de contaminantes. Carbonato de dimetilo $C_3H_6O_3$ (DMC) y dimetoximetano $C_3H_8O_2$ (DMM) han sido considerados en varios estudios por su alta solubilidad, bajo punto de ebullición, nula presencia de enlaces C-C y por su alto contenido a oxígeno, 53 y 42 %, respectivamente, además de su capacidad para la mejora del proceso de combustión y reducción de contaminantes [1, 2]. Las mezclas de DMC y DMM con diésel han sido capaces de reducir las emisiones de CO y materia particulada. La eficiencia de estos compuestos en reducir la formación de materia particulada (hollín) se debe a sus rutas de descomposición. La principal ruta de descomposición de DMC produce formaldehído (CH_2O) y radicales metoxiformilo (CH_3OC^*O) [3]. Algo similar ocurre en la descomposición de DMM, ya que forma radicales metoxi (CH_3O^*) y formaldehído (CH_2O) [4]. El formaldehído formado, en las dos rutas de descomposición, conduce a la formación de CO y CO_2 . Esto favorece la eliminación de carbono de otros caminos de reacción que intervienen en la formación de PAH y hollín.

El presente trabajo se centra en el estudio de la formación de PAH y hollín durante la pirólisis de DMC y DMM a diferentes temperaturas de reacción. Se ha considerado analizar 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), clasificados por la Agencia de Protección Ambiental

(EPA) como contaminantes prioritarios debido a su potencial cancerígeno. Los 16 PAH analizados han sido: Naftaleno (NAPH), Acenaftileno (ACNY), Acenafteno (ACN), Fluoreno (FLUO), Fenantreno (PHEN), Antraceno (ANTH), Fluoranteno (FANTH), Pireno (PYR), Benzo[a]antraceno (B[a]A), Criseno (CHR), Benzo[b]fluoranteno (B[b]F), Benzo[k]fluoranteno (B[k]F), Benzo [a]pireno (B[a]P), Dibenzo [a,h] antraceno (DB[ah]A), Benzo [g,h,i] perileno (B[ghi]P), Indeno[1,2,3-c,d]pireno (I[123-cd]P).

Metodología

Los experimentos de pirólisis de DMC y DMM se realizaron en un reactor de flujo, bajo condiciones de laboratorio bien controladas. Se consideró un intervalo de temperaturas de estudio desde 1075 a 1475 K. Debido a que los reactivos utilizados se encontraban en fase líquida, se utilizó una bomba isocrática HPLC y una línea calefactada para vaporizarlos antes de su entrada al reactor. La concentración de entrada de los compuestos oxigenados fue de 50000 ppmv. El hollín se recolectó en un cartucho de fibra de cuarzo, situado al final del sistema de reacción. Los PAH formados en la fase gas se capturaron en una resina XAD-2, la cual se colocó después del recolector de hollín. Las paredes del reactor se lavaron con diclorometano para recoger los PAH condensados. Durante el desarrollo de los experimentos, se utilizó un cromatógrafo de gases para analizar los gases formados. El análisis de los PAH formados durante cada experimento se llevó a cabo mediante el procedimiento analítico desarrollado en nuestro grupo de investigación [5], que consiste en extracción Soxhlet y concentración de las muestras en un rotaevaporador. Posteriormente, los PAH fueron identificados y cuantificados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

Resultados

La Figura 1 muestra los rendimientos obtenidos a hollín, gases y PAH a partir de la pirólisis de DMC y DMM. Se observa que los rendimientos de ambos compuestos presentan una tendencia similar a lo largo de las temperaturas analizadas. Sin embargo, la pirólisis de DMM tiene un menor rendimiento a hollín y a gases, Figuras 1a y 1b, no cerrando el balance de átomos de carbono. Este hecho puede ser explicado ya que compuestos oxigenados como formaldehído pudieron haberse formado durante el proceso, pero no fueron cuantificados. El rendimiento a PAH presenta un máximo a diferente temperatura, 1375 K para DMC y 1425 K para DMM. Esta tendencia ha sido previamente vista en la pirólisis de 2 metilfurano [6].

Se puede observar que durante la pirólisis de DMC hay una alta formación de CO₂ hasta 1325 K, después disminuye drásticamente, coincidiendo con el aumento de la concentración de CO, Figura 2. Esto puede deberse a la reacción $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$ que, a temperaturas altas, puede darse en un sentido inverso [7]. Sin embargo, la pirólisis de DMM tiene una baja formación de CO₂, y mantiene una tendencia con constante concentración de CO. La formación de CO y CO₂ disminuye así el carbono disponible para las rutas de formación de PAH y hollín.

La especiación de los PAH durante la pirólisis de DMM y DMC se muestra en la Figura 3. Para ambos compuestos, se observa que las más altas concentraciones provienen de NAPH, ACNY, PHEN, FANTH, PYR y B[ghi]P, y en menor proporción de FLUO, ANTH y B[a]P. La mayor formación de PAH ligeros, como NAPH y ACNY, se produce en la pirólisis de DMM a 1425 K, y a 1375 K en la pirólisis de DMC, coincidiendo con un mayor incremento en la formación de hollín, Figura 1a. La presencia de PAH pesados a temperaturas altas indica que estos PAH no pueden continuar con las vías típicas de formación de hollín.

Conclusiones

Los resultados demuestran que la pirólisis de DMC presenta una mayor tendencia a la formación de hollín y gases que la de DMM.

El rendimiento de PAH presenta un máximo, a diferente temperatura para cada compuesto, que coincide con el incremento de la formación de hollín. La formación de altas concentraciones de CO

y CO₂ hace que exista una menor formación de PAH y por tanto de hollín.

La especiación de PAH muestra que hay una mayor formación de PAH ligeros: NAPH, ACNY, PHEN, FANTH, PYR, y que PAH pesados como B[ghi]P se obtienen en baja concentración.

Agradecimientos

Los autores agradecen a MINECO y FEDER (Proyecto CTQ2015-65226) y al Gobierno de Aragón y Fondo Social Europeo (Grupo GPT) la financiación recibida. Fausto Viteri agradece a la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) de Ecuador, la beca predoctoral otorgada.

REFERENCIAS

- [1]. ROUNCE, P., TSOLAKIS, A, LEUNG, P., y YORK, A.P.E. A comparison of diesel and biodiesel emissions using dimethyl carbonate as an oxygenated additive. *Energy & Fuels*. 2010, 24, 4812-4819.
- [2]. ZHU, R., MIAO, H., WANG, X., y HUANG, Z. Effects of fuel constituents and injection timing on combustion and emission characteristics of a compression-ignition engine fueled with diesel-DMM blends. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2013, 34, 3013-3020
- [3]. GLAUDE, P.A., PITZ, W.J., y THOMSON, M.J. Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2005, 30, 1111-1118.
- [4]. DIAS, V., LORIES, X., VANDOOREN, J. Lean and rich premixed dimethoxymethane / oxygen / argon flames: Experimental and modeling. *Combustion Science and Technology*. 2010, 182, 350-364.
- [5]. SÁNCHEZ, N.E., SALAFRANCA, J., CALLEJAS, A., MILLERA, Á., BILBAO, R., and ALZUETA, M.U. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*. 2013, 107, 246-253.
- [6]. VITERI F., BAENA C., MILLERA Á., BILBAO R., ALZUETA M.U. (2016) Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the pyrolysis of 2-methylfuran at different reaction temperatures. *Combustion Science and Technology*. 2016, 188, 4-5, 611-622.
- [7]. ALEXANDRINO, K., SALINAS, J., MILLERA, Á., BILBAO, R., ALZUETA, M.U. Sooting propensity of dimethyl carbonate, soot reactivity and characterization, *Fuel*. 2016, 183, 64-72.

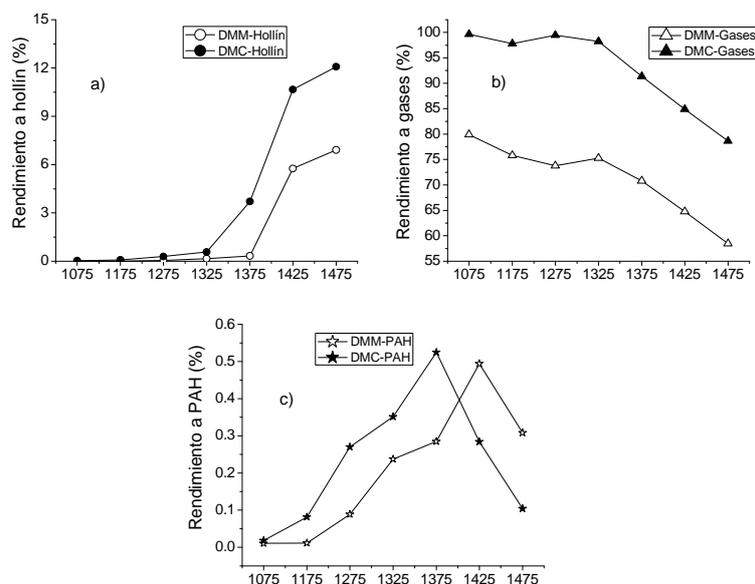


Figura 1. Rendimientos a productos obtenidos a partir de la pirólisis de DMM y DMC en función de la temperatura de reacción. a) rendimiento a hollín, b) rendimiento a gases, c) rendimiento a PAH.

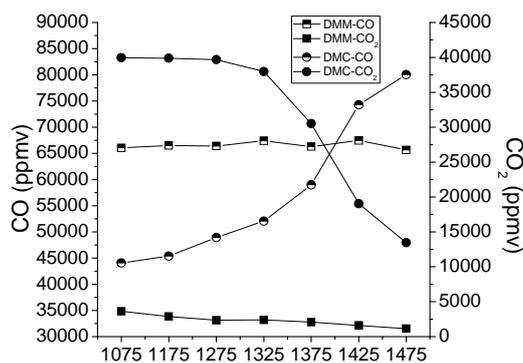


Figura 2. Formación de CO y CO₂ durante la pirólisis de DMM y DMC en función de la temperatura de reacción.

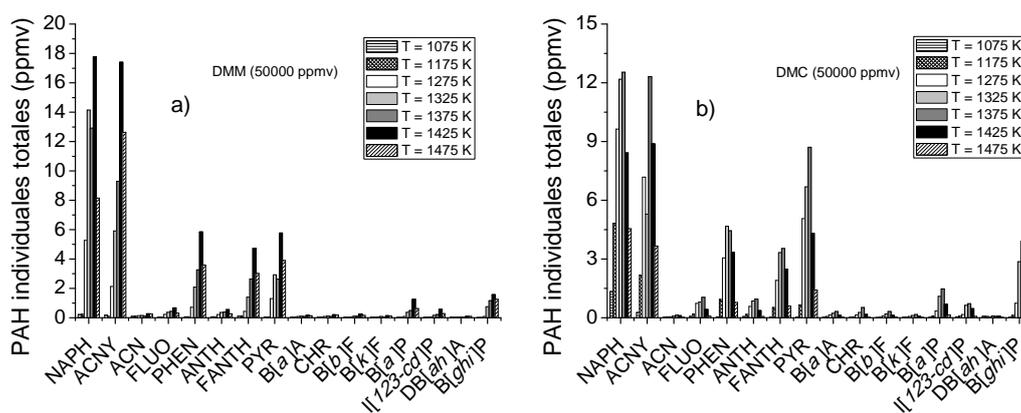


Figura 3. Especiación de PAH a partir de la pirólisis de: a) DMM y b) DMC.