

EFECTO DE LA ADICION DE ETANO E HIDROGENO EN LA QUIMICA DEL MATERIAL PRECURSOR DEL HOLLIN GENERADO EN LA LLAMA DE DIFUSION INVERSA DE ETILENO

Diana Pemberthy M.¹, Alexander Santamaría¹, Eric G. Eddings², Fanor Mondragón¹,

1.+ Institute of Chemistry, University of Antioquia, Medellín, Colombia

2 Department of Chemical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, USA

fmondra@quimbaya.udea.edu.co

Recibido para evaluación: 11 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 19 de Noviembre de 2007

Resumen

La incorporación de aditivos al sistema de combustión ha sido una alternativa planteada por muchos investigadores con el fin de reducir el problema de la emisión de material particulado al medio ambiente. En este estudio se evaluó el efecto de la adición de compuestos hidrogenados (C_2H_6 y H_2) en la naturaleza química de las fracciones solubles en solventes del hollín obtenidas a diferentes alturas de la llama en un quemador de difusión de llama inversa (IDF) de etileno. Para llevar a cabo esta caracterización se utilizaron técnicas tales como FT-IR y RMN-1H. Los resultados obtenidos indican que la adición de etano o hidrógeno al etileno aumentan la producción de estructuras alifáticas en los materiales promotores del hollín, a medida que la altura sobre el quemador aumenta, seguido por una disminución en el carácter aromático.

Palabras Clave: FT-IR, RMN-1H, hollín, llama de difusión inversa, aditivo.

Abstract

The incorporation of additives into the combustion system has been an alternative raised by many researchers with the purpose of reducing the problem of the emission of particulate matter into the environment. In this study the effect of a hydrogenated compound addition (C_2H_6 and H_2) was evaluated on the chemical nature of the soluble fractions of soot obtained at different heights of an ethylene inverse diffusion flame (IDF) was investigated. In order to carry out this characterization, analytical techniques such as FT-IR and 1H-NMR were used. The results indicate that the addition of ethane or molecular hydrogen to the ethylene flame increases the aliphatic content, followed by a reduction in the aromatic character of the soot precursor material obtained near the soot inception point.

Key Words: FT-IR, 1H-NMR, soot, inverse diffusion flame, additive.

1. INTRODUCCION

El uso intensivo y racional de combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural conducen a la generación de emisiones contaminantes tales como CO, CO₂, NO_x, SO_x, que junto con el material particulado contribuyen a incrementar el efecto invernadero, la lluvia ácida, la contaminación del aire, suelo y agua [1]. Dentro del material particulado se encuentra el material carbonoso subproducto de la combustión incompleta conocido como hollín [2]. Por lo general, este material esta acompañado de un alto contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) adsorbidos en la superficie de las partículas y por ende pueden traer serias consecuencias en la salud humana debido a su carácter carcinogénico y mutagénico [3,4]. Por esta razón, se han establecido medidas de control más estrictas para la regulación de las emisiones de hollín al medio.

Aunque muchos esfuerzos experimentales y teóricos han sido orientados para entender el proceso de formación del hollín, los procesos concernientes a su reducción a través del uso de aditivos no son muy claros, especialmente en el nivel químico-molecular, ya que la mayoría de estos interpretan sus resultados de una manera fenomenológica. Por ejemplo se ha encontrado que algunos aditivos pueden inhibir algunas etapas de la formación del hollín, mientras que otros pueden actuar como catalizadores favoreciendo los procesos de oxidación [3,8]

La mayoría de los aditivos que han sido usados frecuentemente pueden ser clasificados en tres categorías, aditivos metálicos, oxigenados y gaseosos [3,9]. Tanto los aditivos metálicos como los oxigenados (alcoholes éteres, ésteres y varios nitrocompuestos) presentan una buena capacidad en la reducción del hollín. Sin embargo, el uso de metales ha sido generalmente descartado debido a problemas asociados con la salud y medio ambiente [8,10,11]. De igual forma, aditivos gaseosos han sido evaluados en la reducción del hollín y la mayoría de estos presentan propiedades oxidantes similares al oxígeno. Sin embargo, la adición de compuestos hidrogenados en sistemas de combustión ha sido poco estudiada a nivel molecular debido a la dificultad experimental que representa recoger "hollín joven" por los métodos convencionales. Por lo tanto, para poder estudiar la química de formación y el efecto de los aditivos en la reducción del hollín simultáneamente, es necesario

seleccionar un modelo de combustión adecuado que permita obtener hollín joven soluble en solventes orgánicos y con química discernible [12,13]. Por esta razón, los estudios se centran en el uso de una llama de difusión inversa (IDF) [14,15].

El objetivo de este trabajo consiste en evaluar el efecto de la adición de H₂ and Etano a través de los cambios en la composición y la estructura química del hollín generado en una llama IDF de etileno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Quemador

El quemador de llama de difusión inversa consiste de tres tubos concéntricos, un tubo central por donde circula el aire, un tubo intermedio por donde circula el combustible y un tubo externo por donde circula N₂ (ver Figura 1) [16]. El combustible usado como referencia en este trabajo es el etileno, el cual fue mezclado con etano en una proporción 80/20 e H₂ en una proporción 93/7. Las condiciones de flujo de los gases fueron de 27, 126 y 289 cm³/s para el aire, combustible y N₂ respectivamente.

2.2 Muestreo

Las muestras de hollín fueron tomadas por succión a diferentes alturas: 6, 15, 25, 35, 45, 60 mm y escape (200 mm) a lo largo del eje lateral de las llamas, usando una sonda removible de acero que fue conectada a un sistema de vacío en línea con un filtro de teflón y una trampa fría, los cuales fueron usados para recoger las partículas de hollín. El tiempo de muestreo fue de 20 minutos y las muestras recogidas fueron extraídas con cloroformo, posteriormente, el material soluble fue filtrado y secado con N₂ para ser almacenado.

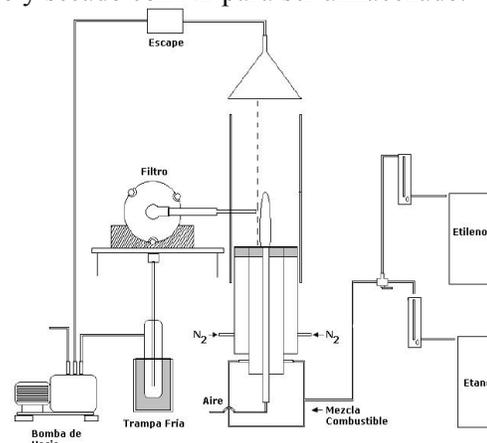


Figura 1. Esquema gráfico del quemador de llama de difusión inversa (IDF) de etileno-etano y etileno-H₂.

2.3. Análisis FTIR

Pequeñas cantidades del material soluble del hollín en cloroformo obtenido en las llamas de etileno, etileno-etano y etileno-H₂ fueron usadas para preparar las pastillas de KBr al 1% y secadas bajo atmósfera de N₂ para eliminar humedad. Los espectros de FTIR fueron el resultado de 32 barridos llevados a cabo en un espectrofotómetro Nicolet Magna 560 equipado con un detector MCT/A operado a 77K y en el rango de longitud de onda entre 600-4000 cm⁻¹.

2.4 Analisis de 1H-RMN

Los espectros de H1-RMN fueron llevados a cabo sobre la forma anhidra de los extractos redissueltos en CDCl₃ que además contenía trazas de tetrametilsilano (TMS) usado como referencia de desplazamiento químico. Los espectros fueron corridos en un espectrómetro Bruker AMX 300. Todos los espectros obtenidos fueron corregidos inicialmente por fase, luego se realizó un ajuste manual de multipuntos a la línea base y finalmente cada espectro se integró 3 veces.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caracterización por FTIR

La Figura 2 muestra los espectros FT-IR del material soluble del hollín obtenido de la llama base de etileno y dopadas (etileno-etano y etileno-H₂). Al comparar los tres espectros es claro observar que los picos de la región 2975-2850 cm⁻¹ mostraron la mayor intensidad de todas las señales presentes y que corresponden a extensiones C-H de especies alifáticas. También es posible observar que la fracción de especies alifáticas para las muestras tomadas a bajas posiciones en la llama (15 mm de altura) aumenta con la incorporación de especies hidrogenadas, siendo más significativa para el material obtenido de la llama dopada con etano. Estos resultados sugieren que las especies hidrogenadas adicionadas a sistema de combustión favorecen los procesos de alquilación debido a la presencia de especies tipo C₂ que dan lugar al incremento en el contenido de especies alifáticas alrededor del punto de inyección. Ciajolo et al. [17], encontraron que la contribución de estructuras alifáticas es bastante importante en el proceso de crecimiento alrededor del punto de inyección, resultados que también fueron confirmados por Öktem et al [18].

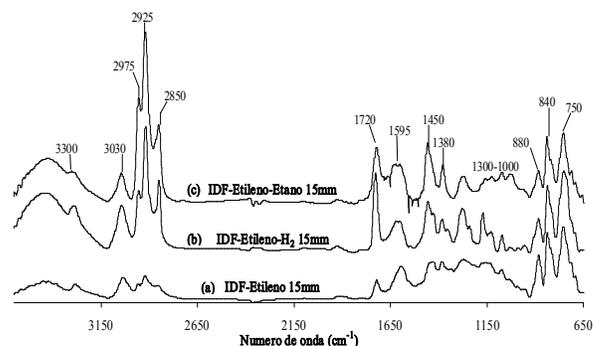


Figura 2. Espectro FT-IR para una muestra a 15 mm de una llama IDF de (a) etileno (b) etileno-etano (c) etileno-H₂

Otras señales importantes que se observan en los espectros de la Figura 2 corresponden a grupos acetilénicos (3300 cm⁻¹) y aromáticos (3030 cm⁻¹), cuya presencia resalta la importancia del mecanismo HACA (H-abstraction-C₂H₂-addition) reportado en la literatura como el mecanismo dominante en el proceso de inyección y crecimiento del hollín.

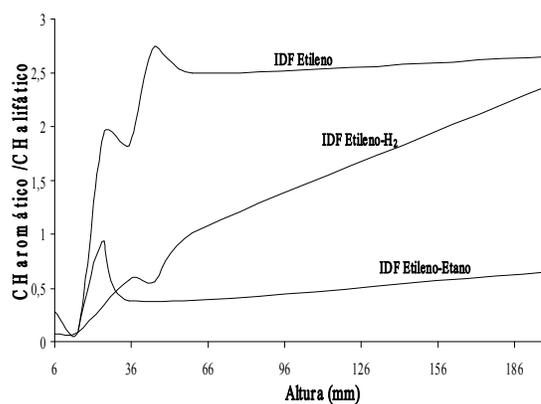


Figura 3. Relación de los espectros FT-IR para las muestras obtenidas de las llamas IDFs de (a) $\frac{CH_{aromático}}{CH_{alifático}}$

La Figura 3 presenta los perfiles correspondientes a la relación CH_{ar}/CH_{al} para el material precursor del hollín obtenido en función de la altura de la llama base de etileno y las llamas de etileno-etano y etileno-H₂. De las tres situaciones evaluadas, el material precursor generado en la llama de referencia (etileno) presentó la relación CH_{ar}/CH_{al} más alta, lo que indica que el contenido de estructuras alifáticas decrece mucho más rápido con la altura de la llama comparado con las señales del material precursor obtenido en las llamas dopadas con especies hidrogenadas.

3.2. Caracterización por 1H-RMN

La Figura 4, muestra los espectros de H1-RMN típicos del material precursor del hollín obtenido a bajas posiciones y el escape de llamas IDF, los cuales fueron divididos en 7 regiones correspondientes a siete tipos de protones: hidrógeno alifático H β de grupos metil en posición β a anillos aromáticos, hidrógeno alifático H β 2 en posición β a 2 anillos aromáticos, hidrógeno alifático H β 1 en metil o metilenos en posición β a un anillo aromático, hidrógeno alifático H γ de grupo metileno en posición γ a un anillo aromático, hidrógeno alifático H δ de grupo metileno δ a 2 anillos aromáticos (tipo fluoreno), hidrógeno olefinico H α e hidrógeno aromático H α [19].

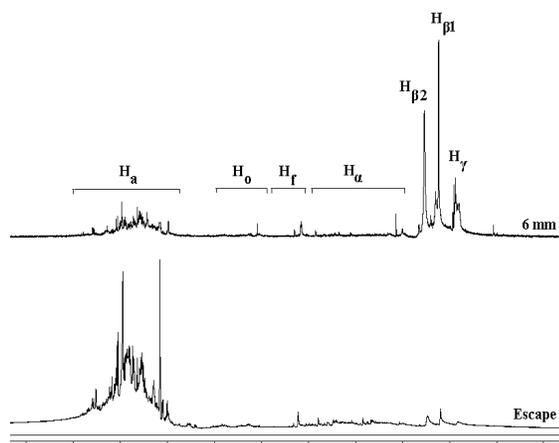


Figura 4. Espectro de H1-RMN para el material precursor del hollín obtenido a 6 mm y en el escape de una llama IDF.

En la parte superior de la Figura 4 se puede observar los espectros de H1-RMN del material precursor del hollín obtenido a 6 mm y escape de la llama IDF etileno-H2. A bajas posiciones de la llama es posible observar un alto contenido de compuestos alifáticos en posición β y γ , lo que corrobora los datos obtenidos por FTIR. Sin embargo a medida que la altura incrementa el contenido alifático disminuye seguido por un aumento en el carácter aromático de las muestras reflejado a través de H α . La reducción en el contenido de estructuras alifáticas se debe principalmente a efectos térmicos que ocurre alrededor del punto de inyección (comienzo de la luminosidad amarilla) o bajas posiciones de la llama donde la temperatura es suficientemente alta para promover los procesos de descomposición y ciclación, que en última instancia conducen a la formación de estructuras más compactas.

Similarmente, los espectros de resonancia muestran que la adición de especies hidrogenadas favorecen los procesos de alquilación alrededor del punto de inyección (ver Figura 5). Sin embargo, a medida que la altura sobre el quemador incrementa la contribución de hidrógeno alifático no es tan significativo como lo que se observó por FTIR, pero la tendencia se mantiene. Una explicación de este hecho se debe principalmente a la contribución de hidrógeno aromático el cual se hace más evidente por esta técnica que por FTIR y al hacer la relación se sobredimensiona como en el caso anterior.

También es posible observar en la Figura 5 que la distribución de H α de los espectros incrementa significativamente con la altura así como el incremento en el grado de condensación de las unidades aromáticas, hecho que se refleja en la baja solubilidad en CH₃Cl que presento esta muestra.

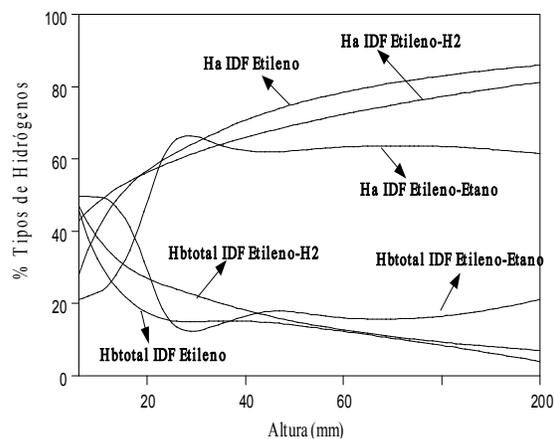


Figura 5. Variación del porcentaje de hidrógeno del material precursor del hollín en función de la altura sobre el quemador IDF

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que la adición de etano o hidrógeno al etileno aumentan la producción de estructuras alifáticas en los materiales precursores del hollín. Los espectros de FT-IR indican que en las zonas cercanas a la llama, las estructuras alifáticas son un componente principal en las muestras de hollín. De igual manera, los resultados obtenidos por RMN-1H, sugieren el alto contenido de grupos alifáticos que disminuyen notablemente a medida que las muestras son tomadas lejos de la llama.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa sostenibilidad de la Universidad de Antioquia la financiación del proyecto. DPM agradece al programa "Jóvenes Investigadores 2006" de la Universidad de Antioquia por el apoyo económico recibido. ASP agradece a Colciencias y la Universidad de Antioquia la beca para realizar sus estudios de doctorado

6. REFERENCIAS

- [1] Cassedy, E. S. 1990. Paradigms of new technologies. Introduction to energy. Resources, technology, and society. Cambridge University Pres. pp 289-293.
- [2] Alfaro, Edgar B., et al. 1997. Factores que determinan la emisión de contaminantes gaseosos y particulados por la combustión de combustibles fósiles. Revista facultad de ingeniería universidad de Antioquia. (Medellín), No. 15. pp 51-61.
- [3] Haynes, B. S., et al. 1991. Soot and Hydrocarbons in combustion. Fossil Fuel Combustion, pp 261-326.
- [4] Sarofim, A.F., et al. 2002. Fine particles: Health effects, Characterization mechanisms of formation and modelling. Fuel Chemistry. Division. Preprints, Vol. 47, No. 2. p p 618-621.
- [5] Frenklach, M., et al. 2002. Reaction Mechanism of soot formation in flames. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 4, No. 11. pp 2028-2037.
- [6] Kennedy, I. M. 1997. Models of Soot Formation and Oxidation. Progress in Energy and Combustion. Science, Vol. 23. pp 95-132.
- [7] Frenklach, M., Wang, H. 1994. Soot Formation in Combustion; Mechanisms and Models, Springer-Verlag. Berlin. pp 165.
- [8] Haynes, B. S., et al. 1981. The influence of various metals on carbon formation in premixed flames. En: Combustion and Flame, Vol. 40. pp 101-103.
- [9] Haynes, B.S. et al. 1982. The influence of gaseous additives on the formation of soot in premixed flames. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 19. pp 1379-1385.
- [10] Haynes, B. S., et al. 1979. Effect of metal additives on soot formation in premixed flames. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 17. pp 1365-1374.
- [11] Miyamoto, N., et al. 1998. Smokeless, Low NOx, High Thermal Efficiency, and Low Noise Diesel Combustion with Oxygenated Agents as Main Fuel. Society of Automotive Engineers publication SAE-980506.
- [12] Blevins, L.G., et al. 2002. The existence of young soot in the exhaust of inverse diffusion flames. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 29. pp 2325-2333
- [13] Yang, N.Y., et al. 2002. Early soot from inverse diffusion flames. Fuel Chemistry. Division. Preprints, Vol. 47, No. 2. pp 740-741.
- [14] Wu, K.T., Essenhigh, R.H. 1984. Mapping and structure of inverse diffusion flames of methane. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 20. pp 925-1932
- [15] Makel, D.B., Kennedy, I.M. 1994. Soot formation in laminar inverse diffusion flame. Combustion Science and Technology, Vol. 97, No 4-6. pp 303-314
- [16] Santamaría, A., et al. 2006. FT-IR and 1H-NMR characterization of the products of an ethylene inverse diffusion flame. Combustion and Flame, Vol. 146. pp 52-62.
- [17] Ciajolo, A. et al. 1998. Spectroscopic and compositional signatures of PAH-loaded mixtures in the soot inception region of a premixed ethylene flame Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 27. pp 1481-1487.
- [18] Öktem, B. et al. 2005. Chemical species associated with the early stage of soot growth in laminar premixed. Combustion and Flame, Vol. 142. pp 364-373
- [19] Guillen, M. D, et al. 1998. Characterization of coal tar pitches with different softening points by 1H NMR; Role of the different kind of protons in thermal process. Fuel Processing Technology, Vol. 58. pp 1-15.

