

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

2013 - 2017

Trabajo de fin de Grado

Caracterización de la combustión de éter de dimetilo (DME)

Alberto Ruiz de Alegría Gimeno



Universidad
Carlos III de Madrid

Fecha de presentación: Julio de 2017

Tutor: Alejandro Millán Merino

Departamento: Ingeniería Térmica y Mecánica de Fluidos

Resumen

Esta memoria realizada por **Alberto Ruiz de Alegría Gimeno** como **Trabajo de Fin de Grado** pretende realizar un estudio sobre la **combustión del dimetiléter** (DME) con el objetivo de caracterizarlo para conocer más sobre este hidrocarburo y evaluar el estado del arte de la cinética química del **DME**. Para ello, se han realizado simulaciones con diversos mecanismos de cinética química que también han sido evaluados.

El trabajo se centra en el desarrollo de simulaciones relativas a **tiempos de ignición** y a **velocidades laminares de llama**. Se han empleado: el mecanismo desarrollado por la universidad de **San Diego**; el mecanismo desarrollado por el **Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore**; y el mecanismo desarrollado por la **Universidad Nacional de Irlanda**. Sus características serán detalladas más adelante (número de especies químicas y reacciones).

Además, también se ha probado un mecanismo reducido desarrollado por A. Millán [16] para etanol, que parte como base del de la universidad de San Diego. En este trabajo, dicho mecanismo reducido, ha sido adaptado, ampliado y evaluado para el **dimetiléter**.

Todas las simulaciones numéricas se han realizado empleando el software **Cosilab** (*Combustion Simulation Laboratory*) [18]. Esta herramienta permite resolver los complejos problemas de cinéticas químicas que serían inabarcables con métodos tradicionales. No se ha utilizado todo su potencial puesto que para obtener tiempos de ignición y velocidades de propagación de llamas son suficientes problemas canónicos en 0 y 1 dimensión, respectivamente.

Índice

1. Introducción	4
2. Selección de Mecanismos de Combustión	6
2.1 Ecuaciones de la cinética química	6
2.2. Mecanismos	6
3. Tiempos de Ignición	8
3.1 Ecuaciones y formulación del problema	10
3.2 Resultados y discusión	11
3.2.1 Simulaciones a diferentes presiones con diferentes dosados	11
3.2.2 NTC	18
4. Velocidad Laminar de Llama	20
4.1 Ecuaciones y formulación del problema	20
4.2. Velocidad Laminar de Llama en función del dosado	22
4.2.1. Validación de las cinéticas empleadas	23
4.3. Velocidad Laminar de Llama en función de la presión	25
4.3.1. Validación de las cinéticas empleadas	26
5. Análisis de un mecanismo reducido	28
5.1. Validación del mecanismo reducido	30
5.1.1. Tiempos de ignición	30
5.1.2. NTC	36
5.1.3. Velocidad laminar de llama	37
6. Conclusiones y trabajos futuros	41
7. Anexo: Mecanismo reducido	42
8. Bibliografía	47

1. Introducción

La contaminación y el cambio climático son dos de los grandes problemas de la actualidad, gran parte de la contaminación proviene del sector transportes. La innovación en coches híbridos y eléctricos podrá reducir las emisiones de vehículos ligeros en un futuro cercano. No obstante, para el transporte de mercancías por vía terrestre no parece desarrollarse una solución a corto o medio plazo, puesto que los motores eléctricos no tienen la capacidad de mover grandes vehículos como camiones. La reformulación o cambio del combustible podría ser una alternativa al problema de las emisiones de gases contaminantes (NO_x , CO , SO_2 ...) de estos vehículos que, como vemos en la figura 1, representan un porcentaje significativo.

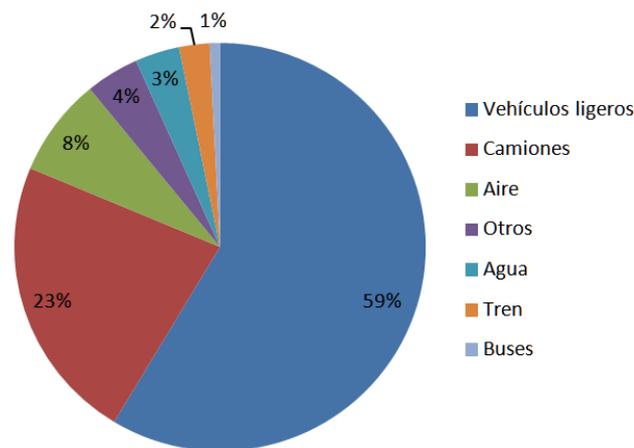


Figura 1. Porcentaje del uso de combustible en el sector transportes. [1]

Desde 1995, los motores diesel alimentados con **dimetiléter** (éter de dimetilo o DME) han sido ampliamente probados, mostrando resultados muy prometedores incluyendo la reducción del ruido de combustión en hasta 15 dB y la eliminación de la emisión de micropartículas. Además, el dimetiléter puede ser sintetizado a partir de gas natural, no contiene azufre, tiene una baja toxicidad y puede dar emisiones de NO_x muy bajas con una adecuada afinación del motor. La formación rápida de la mezcla, el retraso en el encendido y el buen arranque en frío caracterizan la combustión del dimetiléter en los motores diesel, debido al índice de cetano adecuado (de 55 a 60) y un punto de ebullición bajo (-24°C). Según Dagaut et al. [2]

Hoy en día los **avances** de las tecnologías en las que se utiliza dimetiléter son cada vez mayores, podrían llegar a competir con los motores convencionales de encendido por compresión (MEC) porque, como ya se ha comentado, el alto índice de cetano lo hace equiparable a estos. Eso sí, no serían comparables a motores de encendido por ignición (MEI) que requieren mayor número de octano. Otra posibilidad sería la de utilizarlo como un aditivo para combustibles tradicionales como gas-oil para reducir el balance de emisiones.

La combustión del dimetiléter se asocia con menos HC y CO, bajas emisiones de NO_x y con la baja emisión de micropartículas debido a su estructura molecular. El dimetiléter tiene características superiores de atomización y vaporización que el diesel convencional. Por ello, se puede utilizar una alta tasa de recirculación de gases de escape (EGR) para reducir más aún la emisión de NO_x sin ningún aumento en la emisión de hollín, porque la combustión del dimetiléter está esencialmente

libre de hollín, que sería el problema de aumentar la tasa de EGR en un motor diesel convencional. Existen gran diversidad de estudios al respecto donde se encuentran estas conclusiones como el de Geng et al. [3]

En motores experimentales que utilizan dimetiléter, para disminuir la emisión de NO_x , se han aplicado dispositivos de post-tratamiento del motor, tales como trampas de NO_x (LNT), reducción catalítica selectiva de urea y la combinación de EGR y catalizador. Además de varios ajustes respecto a otros MEC como la presurización del combustible (dimetiléter), la forma de la cámara de combustión, el punto de inyección, la duración de la inyección y las inyecciones múltiples para encontrar las condiciones operativas óptimas. Una evaluación de estas técnicas se encuentra en el trabajo de Kim et al.[4]

No obstante, también existen diversas **dificultades tecnológicas** asociadas con su aplicación en sistemas de motores reales. Para utilizar dimetiléter en vehículos, el diseño del inyector, la bomba de alimentación de combustible y la bomba de inyección tienen que ser **modificados**, los componentes del sistema de combustión, incluyendo los materiales de sellado, deben ser rigurosamente diseñados. Para utilizar dimetiléter en los vehículos diesel, se requiere más investigación y mejoras para aumentar el rendimiento del motor puesto que tiene un bajo poder calorífico y el motor tiene menos durabilidad debido a la baja lubricidad del dimetiléter [5]. No obstante, el dimetiléter, tiene una mejor combustión que, en parte, compensa el bajo poder calorífico del mismo. Cabe destacar, que a la hora de almacenarlo, el dimetiléter es parecido al butano, debido a su bajo punto de ebullición ya comentado (-24°C), se debe de almacenar presurizado, lo cual puede ser peligroso en un vehículo móvil.

La **caracterización del combustible** es primordial para cualquier compuesto químico que se quiera desarrollar, puesto que es necesario saber qué ocurre en la combustión a fin de poder modelizarla adecuadamente. Además se debe mencionar que con problemas de equilibrio termodinámico, en los que solo se tienen en cuenta el inicio y la solución final, sería un problema inabarcable porque no podríamos caracterizar ni los tiempos de ignición ni las velocidades laminares de llama. Por ello, la importancia de la cinética química que tiene en cuenta el transcurso del tiempo

Por ello, el **objetivo** de este trabajo es **caracterizar la combustión del dimetiléter** consiguiendo una **cinética química** adecuada. El primer objetivo consiste en la determinación de los modelos de cinéticas químicas existentes en la bibliografía para la combustión del dimetiléter. Una vez detectados, se evalúan contra resultados experimentales en dos posibles configuraciones, tiempos de ignición y velocidades laminares de llama. Una vez evaluados, el último objetivo es adaptar un mecanismo reducido para el etanol (isómero del dimetiléter) al caso de estudio.

La **estructura** de este trabajo consta de un primer capítulo en el que se exponen y detallan las cinéticas químicas utilizadas y evaluadas. Posteriormente, se caracteriza el dimetiléter detallando sus propiedades químicas más esenciales, primero tiempos de ignición y después velocidades laminares de llama, en el tercer y cuarto capítulo, respectivamente. En el quinto capítulo se adapta un mecanismo reducido para el etanol, al caso del dimetiléter. Y por último, conclusiones y trabajos futuros, terminando con un anexo y la bibliografía utilizada.

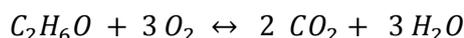
2. Selección de Mecanismos de Combustión

La caracterización del dimetiléter es un punto fundamental de cara a la aplicación del mismo en cualquier campo. Para modelizar su combustión, se requiere una **cinética química para la combustión del dimetiléter** adecuada que se ajuste a la realidad para poder sacar conclusiones a base de simulaciones. En este trabajo se ha caracterizado la combustión de este hidrocarburo.

Como se dice en la introducción, hay que destacar, que estos resultados no son abarcables con problemas termodinámicos, porque no tiene en cuenta el trascurso del tiempo, solamente un estado inicial y final. Por eso, necesitamos químicas complejas.

2.1 Ecuaciones de la cinética química

La cinética química es un área de la fisicoquímica que se encarga del estudio de la rapidez de reacción, cómo cambia la rapidez de reacción bajo condiciones variables y qué eventos moleculares se efectúan mediante la reacción general. El objetivo de la cinética química es medir la rapidez de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la rapidez de una reacción con variables experimentales. A continuación se detallan las ecuaciones de la cinética química para la reacción del dimetiléter.



La velocidad de la reacción se define como

$$w = C_1 C_2^3 \cdot k(T)$$

Donde C_1 es C_2H_6O , C_2 es O_2 y k es la constante de la rapidez de la reacción, según la ecuación de Arrhenius

$$k(T) = A \cdot T^n \cdot e^{-E/R \cdot T}$$

Donde A , n y E son constantes conocidas para cada reacción y R es la constante de los gases ideales.

2.2. Mecanismos

El **dimetiléter** o **éter dimetílico** (llamado tradicionalmente) es el primero de la serie éter y está formado por dos grupos metilo unidos por un oxígeno (figura 2). Es un gas incoloro pero con fuerte olor característico y es insoluble en agua. Su fórmula semidesarrollada es CH_3OCH_3 y su fórmula empírica C_2H_6O , que comparte con el etanol, su isómero funcional. La IUPAC modificó su nomenclatura de éter dimetílico a dimetiléter (DME), nomenclatura utilizada en todo este trabajo.

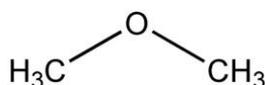


Figura 2. Estructura del dimetiléter.

El dimetiléter consta tan solo de 2 carbonos, es de esperar que en los diferentes procesos de combustión se generen pocas especies químicas con más de 3 carbonos. Por ello, los mecanismos que han sido utilizados en este trabajo son relativamente simples. Además, han sido escogidos por ser los más utilizados en este campo. Mecanismos:

- Mecanismo de la Universidad de California, en San Diego (**SD**). La versión más reciente (14/12/2016), de F.A. Williams, añadiendo la ampliación para el DME, versión (31/07/2015).
- Mecanismo del Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore (**LLNL**). Versión de Nick M. Marinov, año 2004.
- Mecanismo de la Universidad Nacional de Irlanda en Galway, llamado AramcoMech1.3 (**ARAMCO**), de H.J. Curran. Se ha utilizado una versión reducida del mismo para DME, denominada "CH₄/DME".

Mecanismo	Nº de Especies	Nº de Reacciones	Nº de Carbonos	Referencia
SD	56	282	4	[6]
LLNL	94	351	3	[7]
ARAMCO	104	710	4	[8]

Además, más adelante se propone una adaptación para DME de un mecanismo reducido del etanol que parte del original de SD. Uno de los objetivos de este trabajo es ver si este mecanismo puede valer para el DME.

3. Tiempos de Ignición

Para la caracterización de la combustión de cualquier hidrocarburo, los tiempos de ignición son datos fundamentales, que se correlacionan con los índices de octano (gasolina) y de cetano (gas-oil). En este apartado se ha hecho un estudio de todas las simulaciones realizadas con **Cosilab**, comparando siempre los resultados teóricos con datos experimentales de la bibliografía.

Como criterio para definir el tiempo de ignición, se ha definido como el tiempo en el que la **curva** de la **temperatura frente al tiempo** (azul) tiene la **pendiente máxima** (rojo), es decir, es el punto de inflexión. En el ejemplo de la figura 3 el tiempo de ignición es de aproximadamente 0,45 segundos.

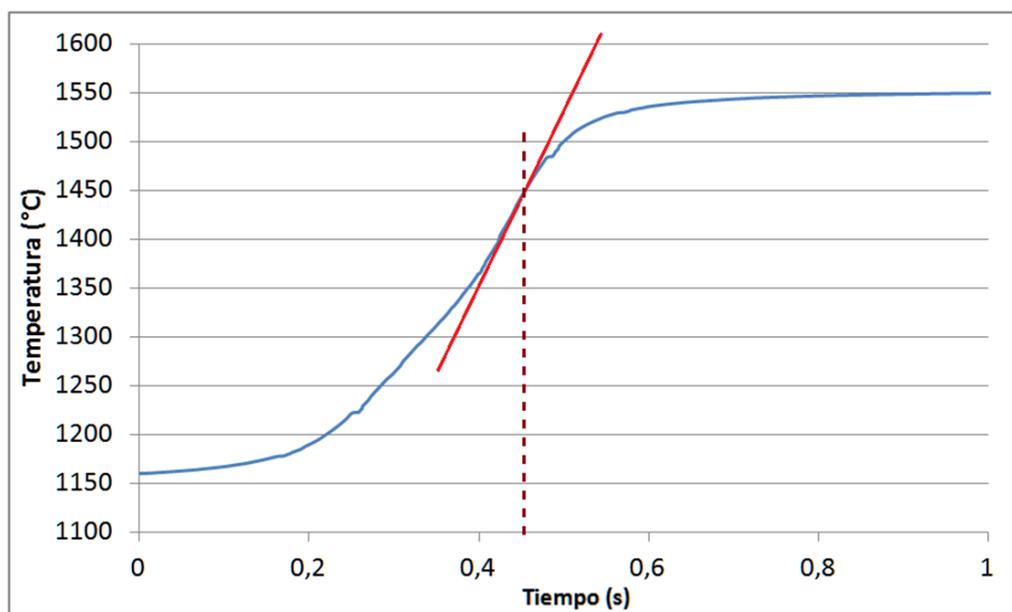


Figura 3. Autoignición de la mezcla 1% de DME en Ar/Aire, presión atmosférica y $\phi=1$. Evolución de la temperatura frente al tiempo.

No obstante, existen otros **criterios** para definir los tiempos de ignición. En particular, Cosilab da la posibilidad de utilizar tres:

- Basado en la máxima pendiente de la temperatura.
- Basado en la máxima pendiente del volumen.
- Máxima fracción molar de una especie predefinida.

En este trabajo se ha utilizado el primer criterio ya mencionado. El motivo de utilizar este es debido a que es el más intuitivo y, sobretodo, porque en la búsqueda bibliográfica se ha visto que es el más utilizado y es del que existen más datos experimentales.

Los tiempos de simulaciones obtenidos con Cosilab han sido comparados con experimentos realizados en tubo de choque o *shock tube*. La elección de este tipo de experimentos es porque se necesita un espacio con condiciones homogéneas. Esto es difícil de obtener, por ejemplo, en una cámara cerrada, al calentarla se producirán zonas de mayor temperatura donde comienza la ignición. Sin embargo, en el tubo de choque es más fácil llegar a estas condiciones iniciales homogéneas. Se parte de dos gases dentro de un tubo (figura 4), uno a alta y otro a baja presión, entonces se forma una onda de choque de compresión que deja un incremento de temperatura a su paso. Posteriormente, la onda rebota en la pared dejando otro incremento de temperatura a su paso. Entonces, en esa zona cercana a la pared, se obtienen las condiciones homogéneas para la ignición, donde se puede realizar el experimento.

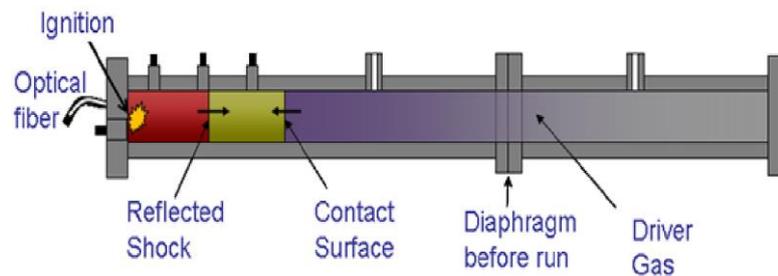


Figura 4. Tubo de choque [17]

Este es el principal motivo por el que se han escogido estos experimentos, porque da resultados menos dependientes de parámetros de difícil control. Además, los tiempos utilizados son muy pequeños (es un sistema casi instantáneo) y, por lo tanto, con menos pérdidas por transferencia de calor, puede ser considerado adiabático. Por ello, se consideran experimentos más limpios.

Además, durante la búsqueda de datos experimentales, ha sido difícil encontrar experimentos que solo utilicen dimetiléter, debido a que este hidrocarburo no está tan estudiado como otros como el etanol o el metanol. Es con experimentos de *shock tube* como se podía obtener más experimentos.

Como se ha comentado, en este trabajo los tiempos de ignición para las diferentes simulaciones (variando condiciones de temperatura inicial, presión, dosado...) se han obtenido mediante la herramienta **Cosilab** que permite realizar varias simulaciones a la vez y exportar directamente de cada una el tiempo de ignición correspondiente. A continuación se detallan las ecuaciones que utiliza Cosilab.

3.1 Ecuaciones y formulación del problema

Se consideran mezclas de gases ideales de K especies químicas. Las ecuaciones que se resuelven para tiempos de ignición son:

La ecuación de conservación de las especies

$$\rho \frac{dY_k}{dt} = w_k \quad k = 1, \dots, K,$$

La ecuación de la energía

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = - \sum_{k=1}^K h_k w_k$$

Y la ecuación de estado

$$p^\circ = \rho R_g T \quad \text{donde} \quad R_g = \frac{R}{W}$$

Y_k es la fracción másica de las especies, w_k denota la velocidad de la reacción y la entalpía es h_k de k las especies. El calor específico a presión constante para cada especie es c_{pk}

$$c_p = \sum_{k=1}^K Y_k c_{pk}$$

Y W es la masa molar

$$W = \left(\sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{W_k} \right)^{-1}$$

La densidad de la mezcla se denota por ρ y la temperatura por T . El volumen del cilindro se toma como una función implícitamente dada del tiempo, $V(t)$, pero en un caso como este de ignición a presión constante evoluciona libremente.

Estas son las ecuaciones que Cosilab utiliza para realizar los cálculos, según su manual para un **reactor homogéneo a presión constante en 0 dimensiones** [12]. En cuanto a condiciones iniciales, para estas las simulaciones de *shock tube*, son necesarias puesto que es un problema no estacionario. Para un t_0 las condiciones de riqueza las calcula Cosilab en función de los datos de mezcla utilizada y del dosado. Además, es necesario especificar una T_0 y una P_0 que se especifican previamente a cada simulación.

3.2 Resultados y discusión

El tiempo de ignición del DME se ha estudiado para mezclas diluidas de dimetiléter / oxígeno / argón en el rango de temperatura 600 a 1600 K, a presiones entre 1 y 40 atmósferas, y con dosados de entre 0,5 y 2. Esto se debe a que estos son los rangos más interesantes de cara a aplicaciones para el dimetiléter y, por lo tanto, donde encontramos más información bibliográfica. No obstante, hay que destacar, que pese a una búsqueda exhaustiva, los resultados experimentales son escasos puesto que el dimetiléter no es un hidrocarburo muy común.

3.2.1 Simulaciones a diferentes presiones con diferentes dosados

En este apartado se ha hecho un estudio sobre los tiempos de ignición del DME con dosados pobres, estequiométricos y ricos a distintas presiones de 1,2, 4, 10 y 20 atm, comparando los diversos mecanismos. Todos están simulados con una mezcla de 1% de DME en Ar/Aire.

3.2.1.1 Mezclas pobres. $\phi = 0,5$

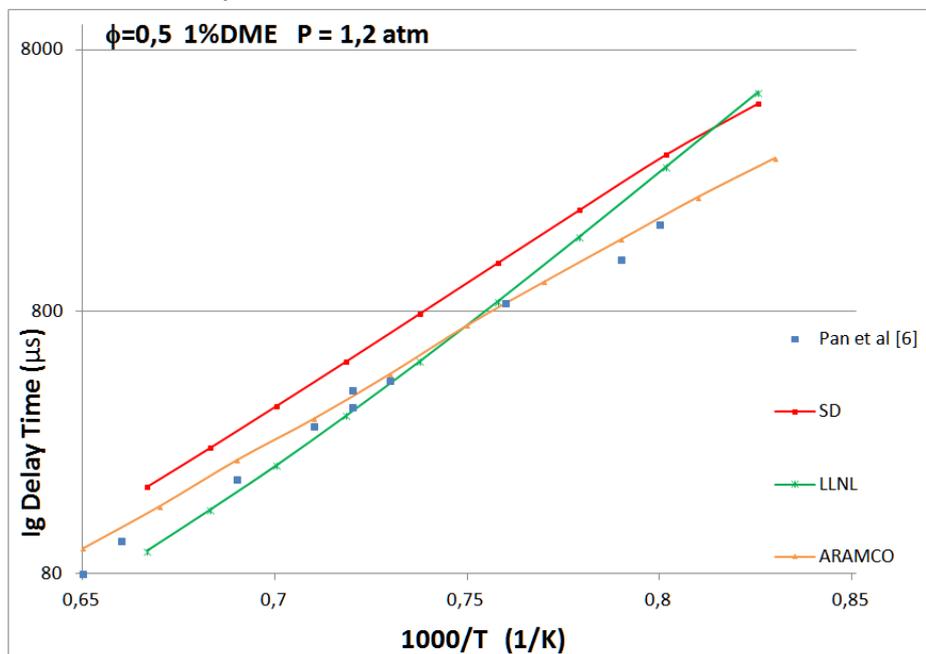


Figura 5 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión atmosférica. Datos experimentales $P=1,2$ atm de Pan et al [6]

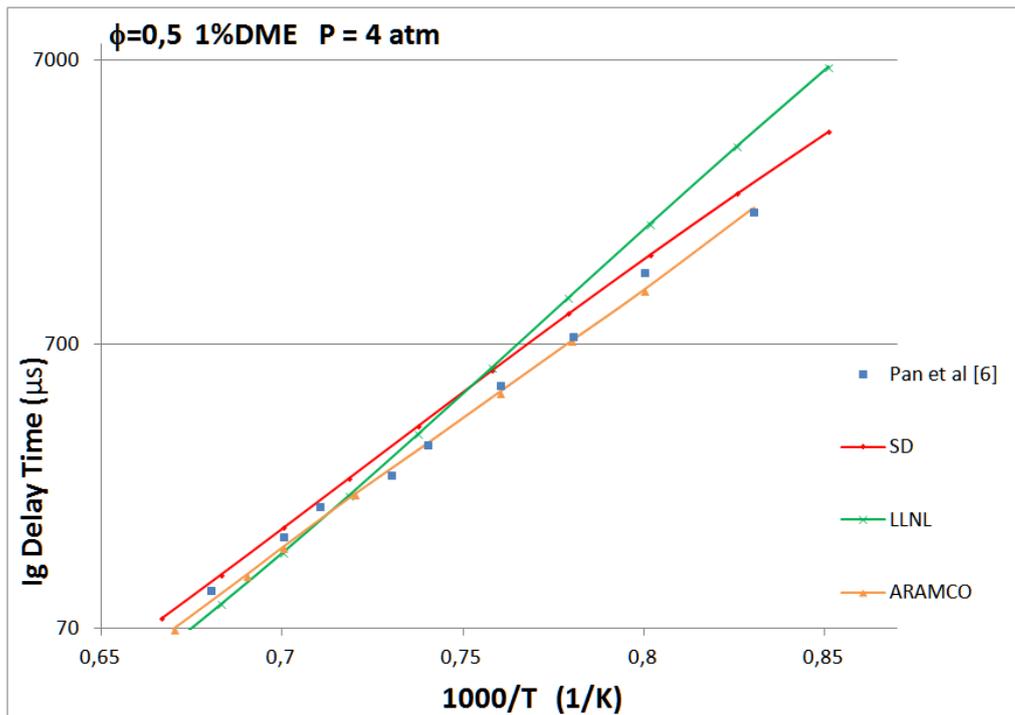


Figura 6 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión de 4 atmósferas. Datos experimentales $P=4$ atm de Pan et al [6]

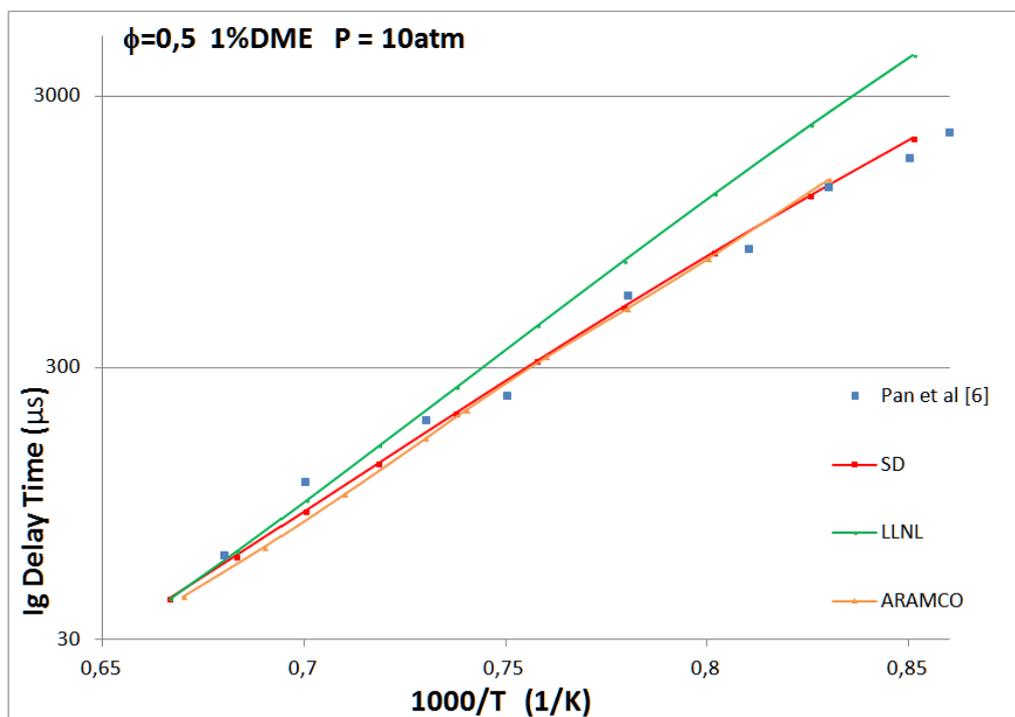


Figura 7 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión de 10 atmósferas. Datos experimentales $P=10$ atm de Pan et al [6]

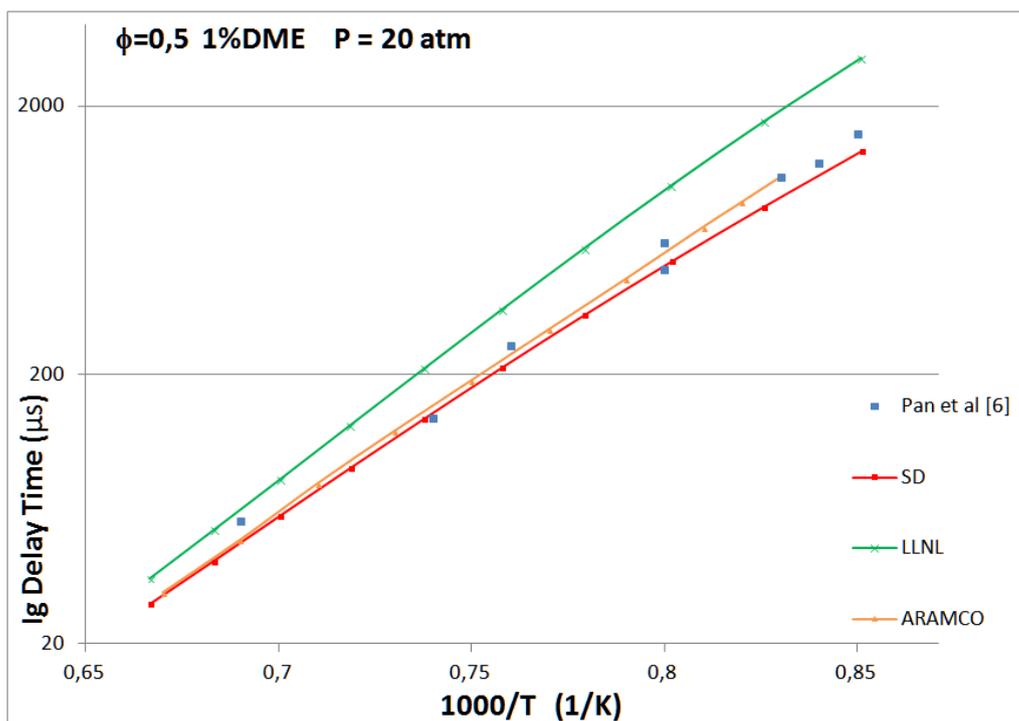


Figura 8 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión de 20 atmósferas. Datos experimentales P=20atm de Pan et al [6]

Para dosado 0,5 todos los mecanismos se adaptan en mayor o menos medida a los resultados experimentales de *shock tube*. Cabe destacar que el modelo de LLNL presenta mayores discrepancias según aumenta la presión.

3.2.1.2 Mezcla estequiométrica. $\phi = 1$

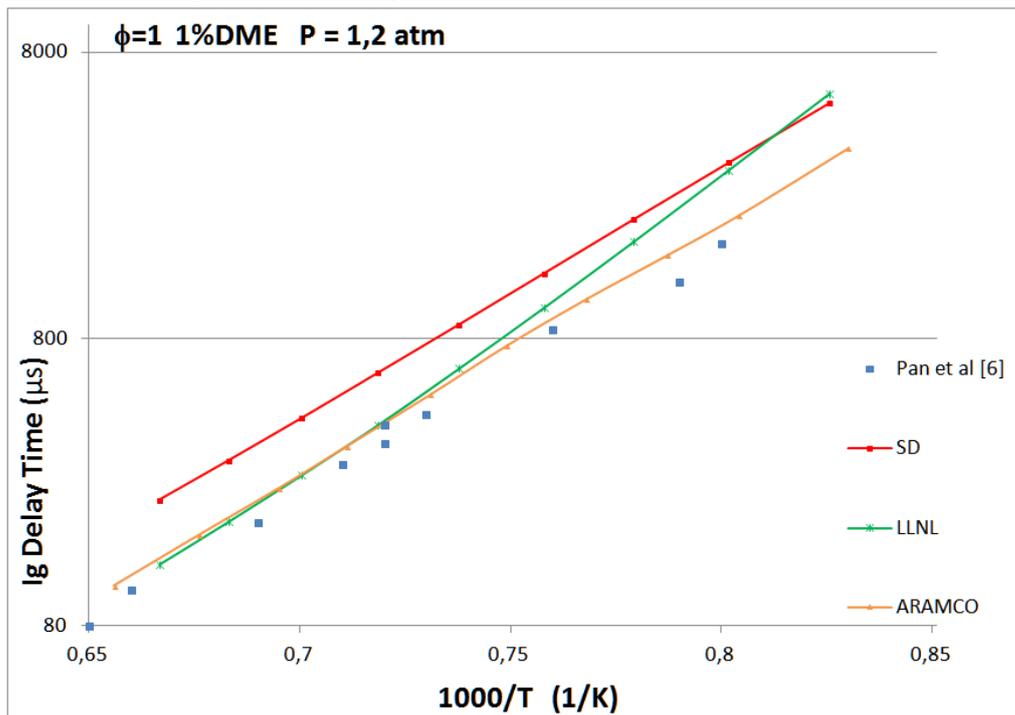


Figura 9 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 1,2 atmósferas. Datos experimentales P=1,2 atm de Pan et al [6]

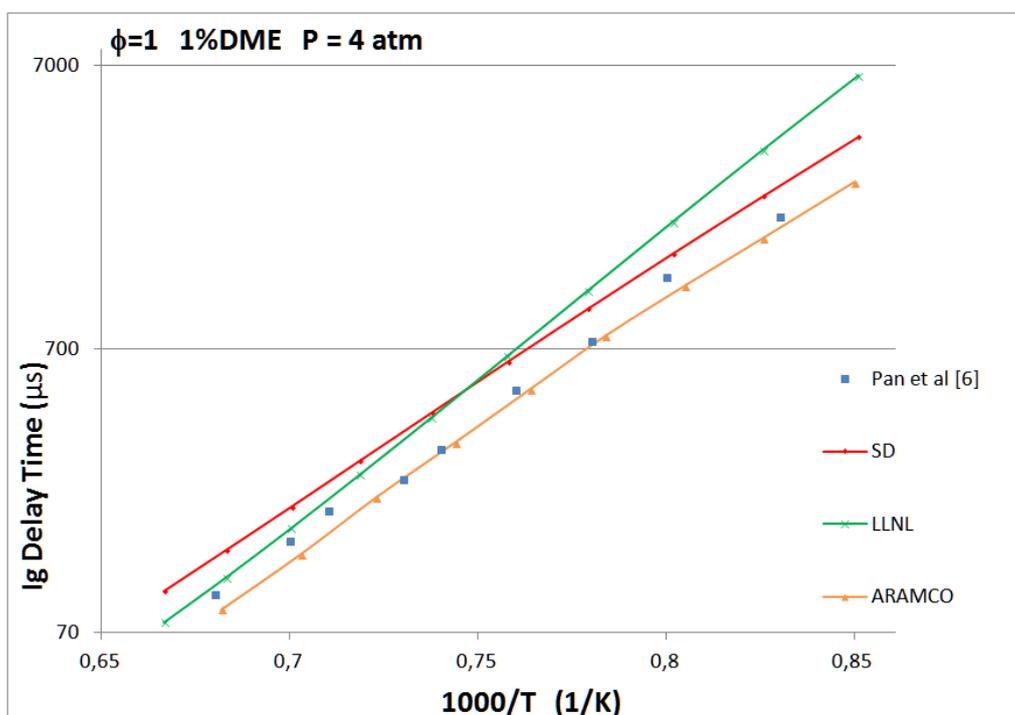


Figura 10 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 4 atmósferas. Datos experimentales P=4 atm de Pan et al [6]

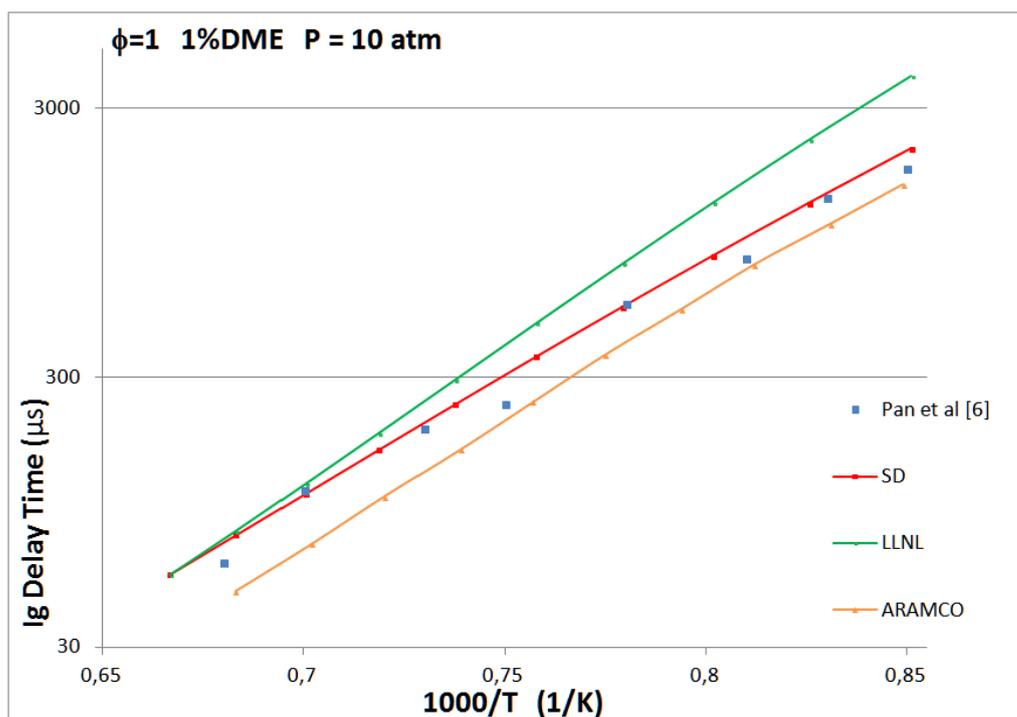


Figura 11 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 10 atmósferas. Datos experimentales $P=10$ atm de Pan et al [6]

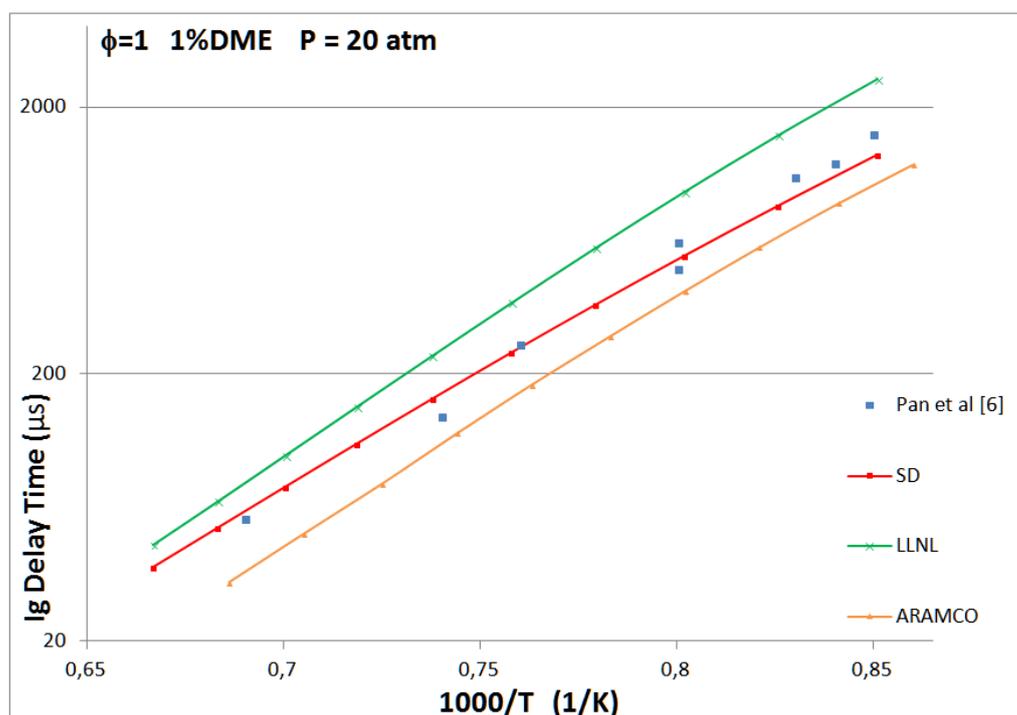


Figura 12 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 20 atmósferas. Datos experimentales $P=20$ atm de Pan et al [6]

Con los resultados obtenidos para dosado estequiométrico se sacan las mismas conclusiones. El modelo LLNL tiene mayores discrepancias a mayores presiones. También cabe destacar, que en general todos los mecanismos han perdido algo de precisión respecto a dosados más pobres.

3.2.1.3 Mezclas ricas. $\phi = 2$

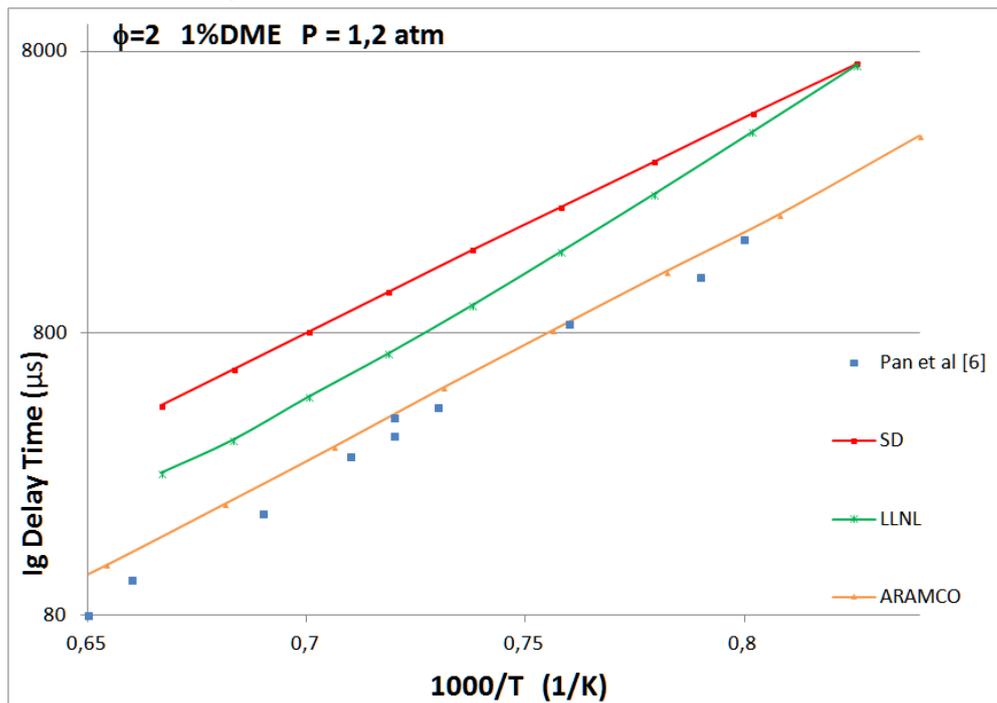


Figura 13 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 1,2 atmósferas. Datos experimentales P=1,2 atm de Pan et al [6]

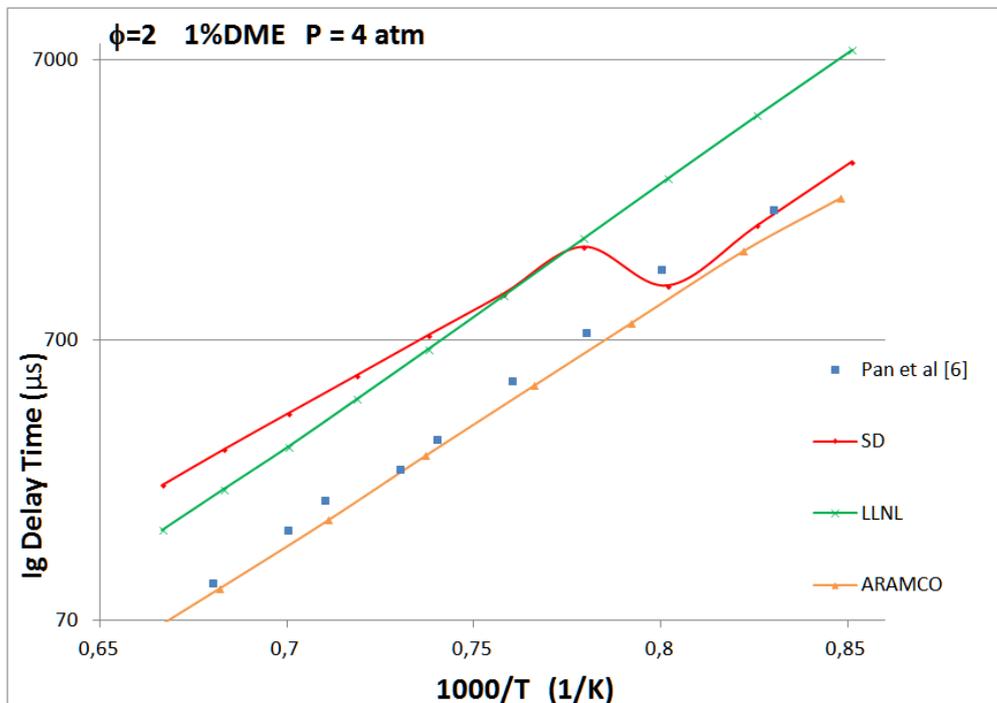


Figura 14 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 4 atmósferas. Datos experimentales P=4 atm de Pan et al [6]

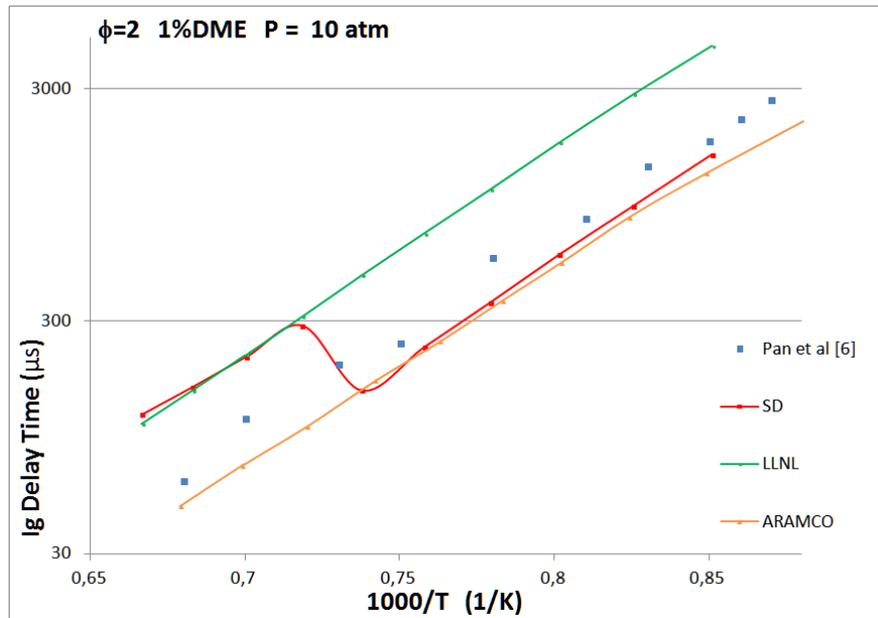


Figura 15 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 10 atmósferas. Datos experimentales $P=10$ atm de Pan et al [6]

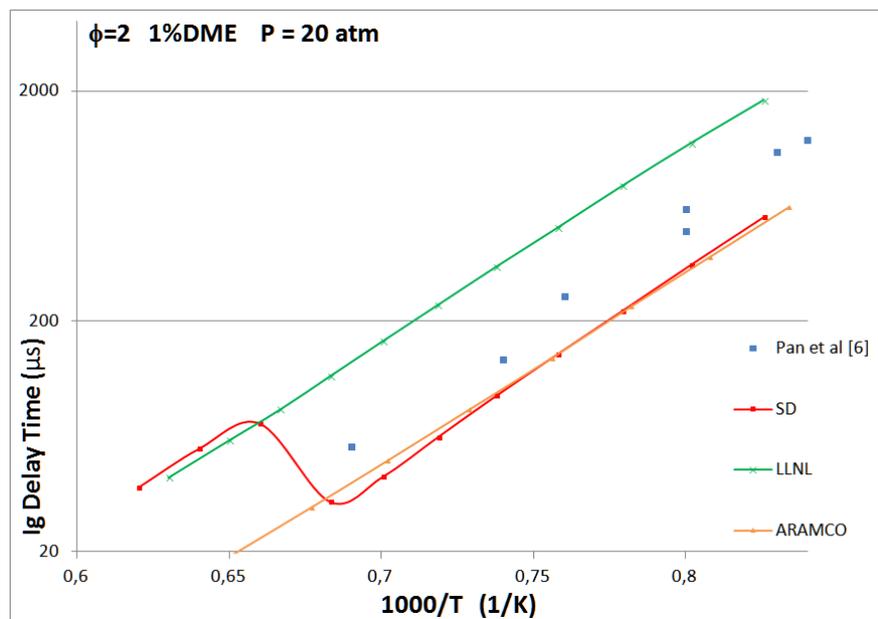


Figura 16 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 20 atmósferas. Datos experimentales $P=20$ atm de Pan et al [6]

Lo más significativo que se puede observar para mezclas ricas es que a medida que la presión aumenta, hay aspectos de las simulaciones que no corresponden con la realidad. Aparece una zona con un coeficiente negativo de temperatura que se detallará más adelante. No obstante, se puede apreciar que los que menos se ajustan a la realidad son el de **SD** y el de **LLNL**, sobretodo a dosados ricos. Esto se debe a que para estas mezclas, se forman especies con mayor contenido en carbono. Por lo tanto, las cinéticas que cuentan con mayor número de carbonos (C_4) tienen más probabilidad de representar con precisión los datos reales. Además, bajo esas condiciones se producen fenómenos que son más fáciles de aproximar cuantas más especies químicas y reacciones contemple el mecanismo. Es por ello que el mecanismo de **ARAMCO** es el que más se ajusta.

3.2.2 NTC

El **NTC** (*Negative Temperature Coefficient*) es un fenómeno que se da en la combustión de hidrocarburos de moléculas grandes (en los alcanos a partir de C_3H_8). Como se ha comentado anteriormente, es a altas presiones y para dosado estequiométrico o rico cuando se dará este fenómeno, debido a que aparecen estas moléculas más grandes. En este trabajo solo se ve el NTC de cara al DME.

Como se aprecia en la figura 17, para estas condiciones iniciales, existen dos puntos donde la pendiente es máxima (línea roja). Dependiendo del mecanismo, esta doble pendiente puede simularse a unos rangos de temperatura algo mayores. Se debe tener en cuenta que Cosilab da los datos del tiempo de ignición en función del momento del tiempo en el que la curva de temperatura tiene pendiente máxima. Por lo tanto, a partir de cierta T inicial, dará el primero tiempo en vez del segundo.

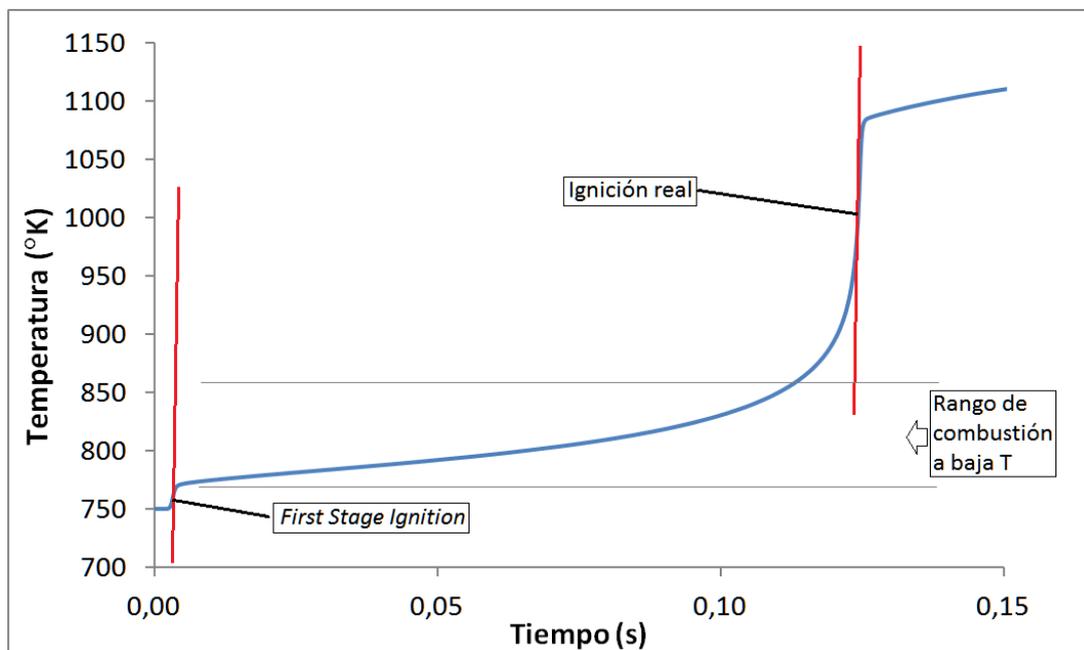


Figura 17. Mezcla de DME/Ar/Aire. Temperatura frente al tiempo para 1% de DME, dosado estequiométrico y presión de 13 bar. Mecanismo de SD.

Los tiempos de ignición de mezclas de DME/Ar/Aire a, con un 1% de DME y dosado estequiométrico fueron medidos por Pfahl et al. [10] en un tubo de choque a 13 y 40 bar, en el rango de temperatura 650-1250 °K, se han utilizado en este trabajo para evaluar las cinéticas químicas. Los resultados de las figuras 18 y 19 muestran claramente un régimen de llama fría de 650 a 750 °K seguido de una región de NTC (*Negative Temperature Coefficient*) (750-1000 °K), terminado por un régimen de ignición a alta temperatura. Los diferentes modelos son capaces de predecir las características experimentales de la ignición de DME, si bien la diferencia con los datos experimentales es casi de un orden de magnitud en tiempos de ignición.

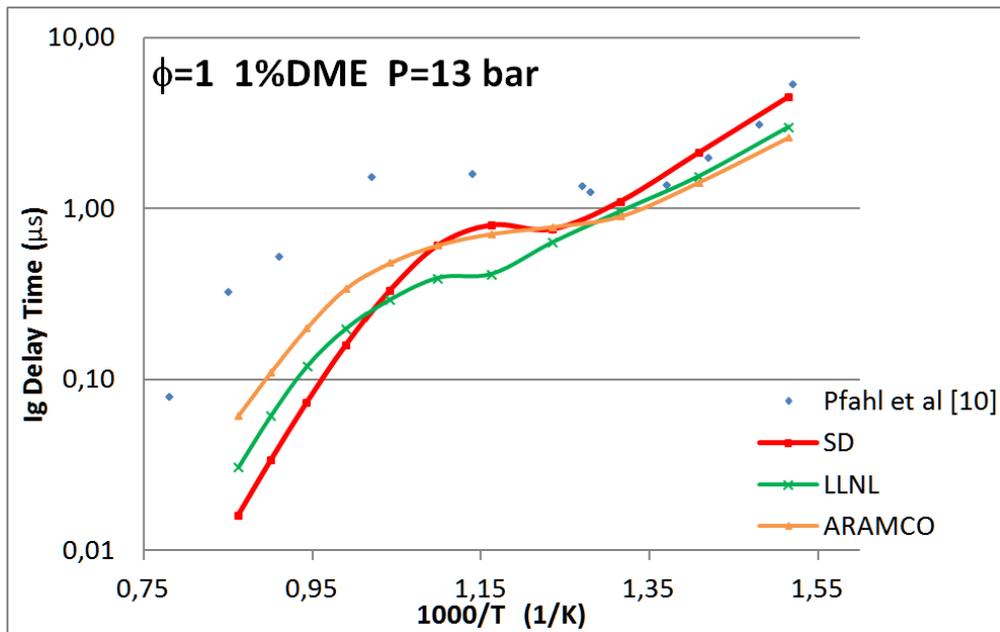


Figura 18. Tiempos de Ignición frente al inverso de la temperatura. NTC

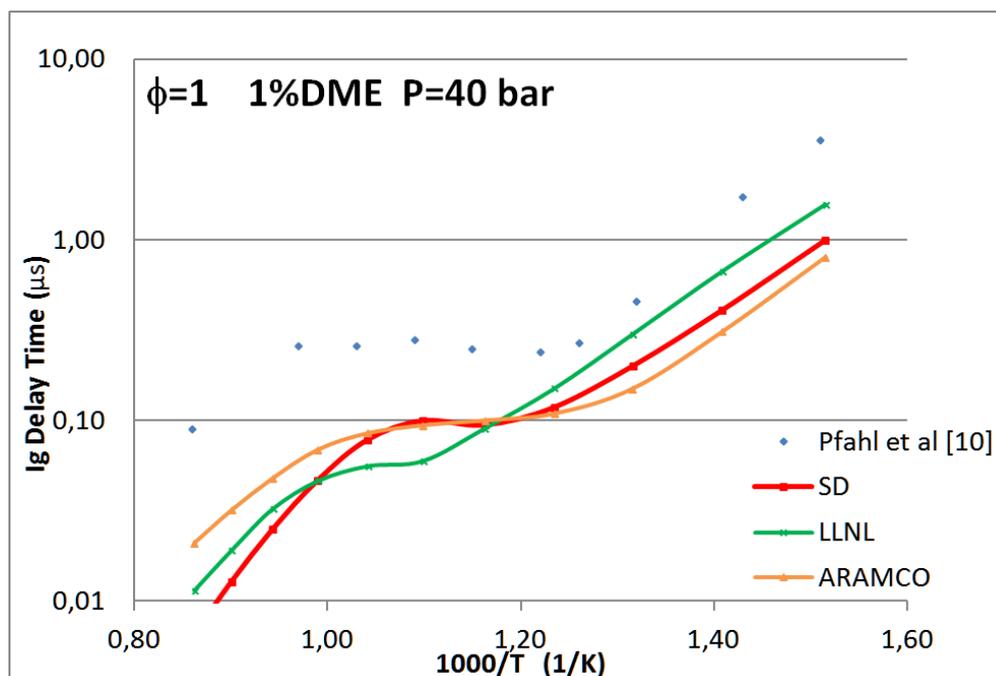


Figura 19. Tiempos de Ignición frente al inverso de la temperatura. NTC

Tanto para 13 como para 40 bar podemos apreciar la zona del coeficiente negativo de temperatura ya comentado, que se produce entre 750°C y 1000°C. Este fenómeno ocurre a altas presiones, normalmente, para dosados cerca del estequiométrico o ricos, según el estudio ya mencionado de Pfahl et al. [10]

4. Velocidad Laminar de Llama

Dada una premezcla de combustible y oxidante, tras producirse la ignición, se define la velocidad laminar de llama o de quemado como la velocidad a la que se desplaza el frente de llama (o zona de reacción) hacia la zona de gases sin quemar (gases de premezcla) en una llama plana y estable. En este trabajo se considera una llama ideal, sin pérdidas de calor. En la figura 20 se muestra una llama de premezcla laminar considerada unidimensional a partir de la cual se define la velocidad de deflagración (S_L). Se puede entender como una tasa de la rapidez con que un combustible libera la energía térmica que se almacena en sus enlaces químicos. Es una propiedad única para cada mezcla de combustible-comburente, en unas condiciones de presión y temperatura determinadas, que permite caracterizar el comportamiento de la combustión y con ello, realizar diseños más eficientes de los dispositivos que utilizan dichas mezclas. Por lo tanto, es un dato fundamental a caracterizar para cualquier hidrocarburo que quiera ser utilizado como combustible. [11]

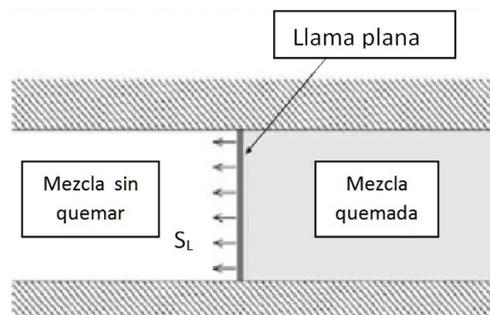


Figura 20. Esquema de frente de llama.

Todas las simulaciones realizadas en este trabajo han sido con el caso de Cosilab de **propagación libre de llama laminar, unidimensional y premezclada** [13]. Ahora se explican las ecuaciones del modelo matemático.

4.1 Ecuaciones y formulación del problema

Se trata de flujos reactivos unidimensionales de bajo número de Mach en tubos de corriente. Aquí el adjetivo "bajo-número Mach" implica que se trata de deflagraciones, que tomamos la parte termodinámica de la presión como espacialmente uniforme, y que se descuidan los efectos de la disipación viscosa. Así, las ecuaciones que se utilizan son para velocidad laminar de llama son:

La ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v) = 0$$

La ecuación de conservación de la masa de las especies

$$\rho \left(\frac{\partial Y_k}{\partial t} + v \frac{\partial Y_k}{\partial x} \right) = - \frac{\partial}{\partial x} (j_k) + w_k$$

La ecuación de la energía

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{dT}{dx} \sum_{k=1}^K j_k c_{pk} - \sum_{k=1}^K h_k w_k$$

La ecuación de flujo de las especies químicas, donde V_k es la velocidad de difusión de cada una de las especies químicas

$$j_k = Y_k V_k$$

La ecuación de estado de gas ideal

$$p^0 = \rho \bar{R} T \sum_{k=1}^K (Y_k / W_k)$$

Donde el calor específico a presión constante es

$$c_p = \sum_{k=1}^K Y_k c_{pk}$$

Y el peso molecular de la mezcla

$$W = \left(\sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{W_k} \right)^{-1} = \sum_{k=1}^K X_k W_k$$

Además de las ecuaciones, para velocidad laminar de llama, son necesarias las condiciones de contorno. Inicialmente se parte de un frente de llama que respecto a tierra es transitorio y se cambia a un sistema de referencia móvil, que se mueve a la velocidad de la llama S_L , como se mostraba en la figura X. Para p^0 , las condiciones de contorno aguas abajo y arriba de la llama son

$$x \rightarrow -\infty \quad T = T_u, \quad Y_k = Y_{ku}$$

$$x \rightarrow \infty \quad \partial T / \partial x = \partial Y_k / \partial x = 0$$

Teniendo en cuenta que, en un sistema de referencia ligado a la llama, el problema estacionario con la condición

$$T = T_0 \quad \text{en} \quad x = x_0$$

Permite fijar la llama y determinar la velocidad de propagación de la misma V_L , que aparece como autovalor del problema. [13]

4.2. Velocidad Laminar de Llama en función del dosado

Como se puede observar en la figura 21, en el dimetiléter, la velocidad laminar de llama alcanza su máximo a dosados mayores que el estequiométrico, alrededor de 1,1 para presión atmosférica. En la figura 21 se comprueba que al aumentar la presión, la V_L disminuye. Esto ocurre para todos los dosados.

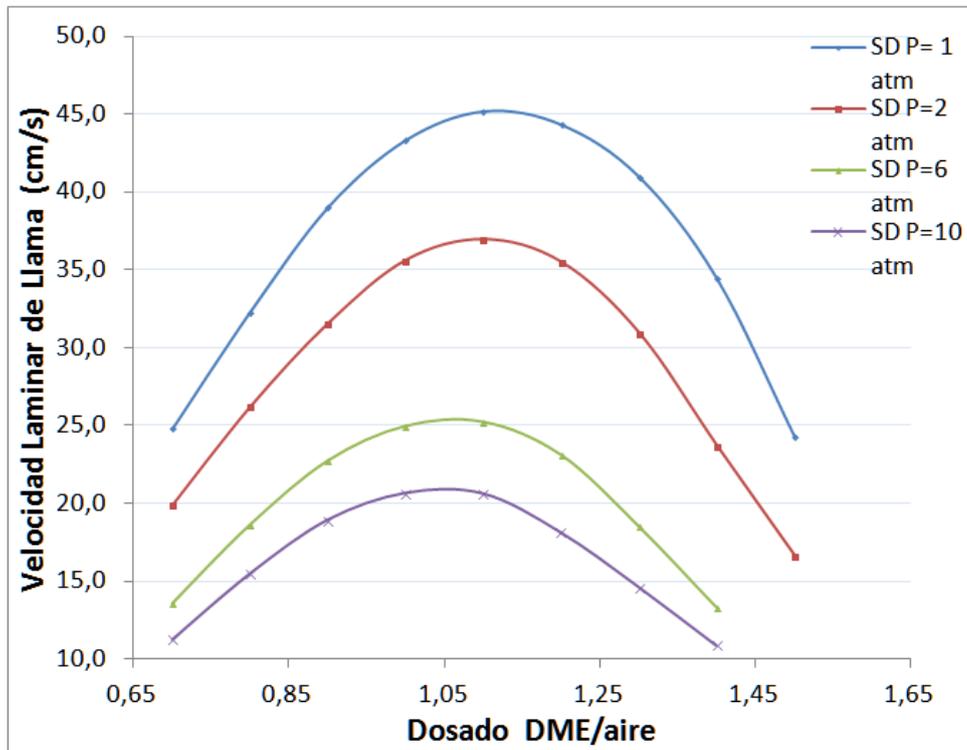


Figura 21. Velocidad laminar de llama frente al dosado, diferentes presiones.

4.2.1. Validación de las cinéticas empleadas

En las siguientes figuras se comparan los diferentes mecanismos con los datos experimentales de la bibliografía que, como ya se han comentado, son escasos en este tipo de experimentos para el dimetiléter. Se aprecia que las diferentes cinéticas no terminan de ajustarse a la realidad del mecanismo, deben de ser algo más refinadas para simulaciones de DME.

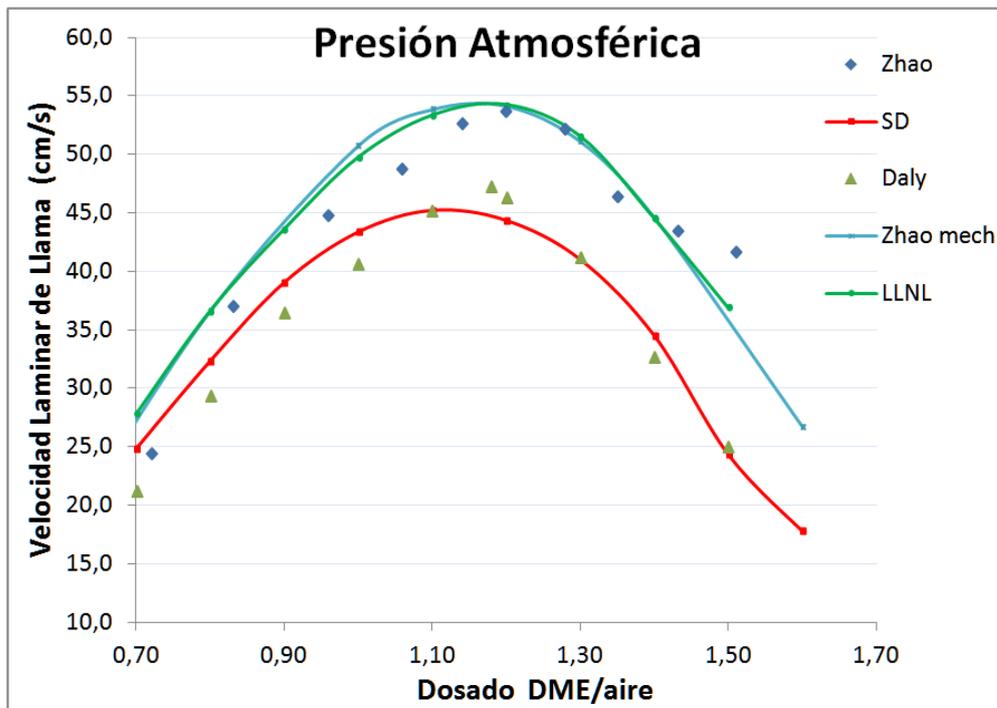


Figura 22. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión atmosférica. Datos Daly [14] y Zhao [15].

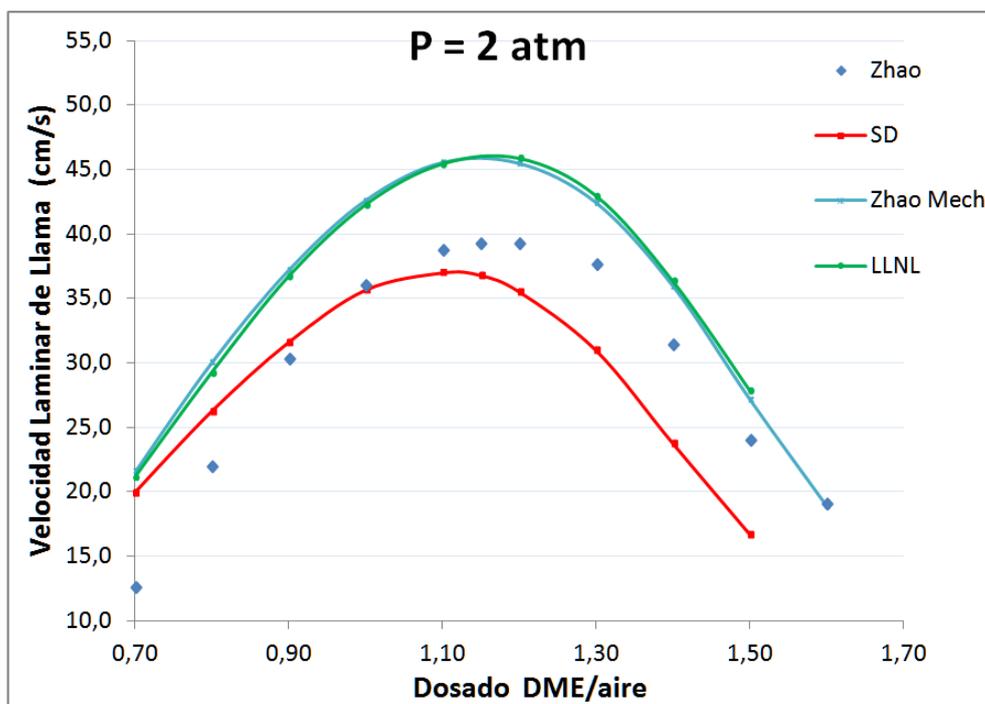


Figura 23. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión de 2 atm. Zhao [15].

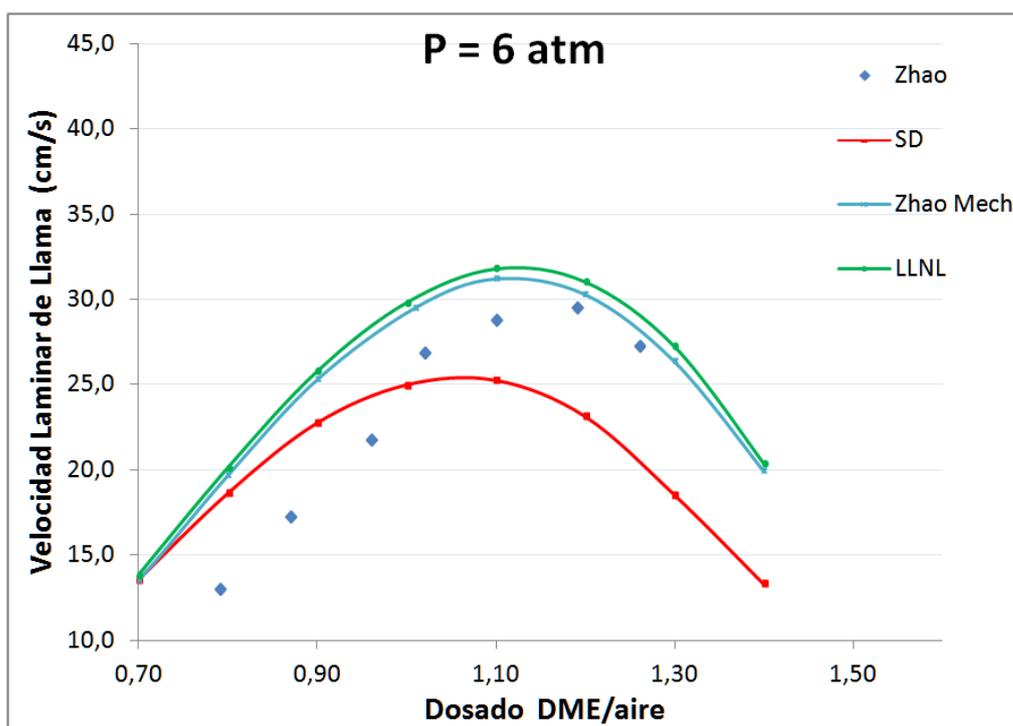


Figura 24. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión de 6 atm. Zhao [15].

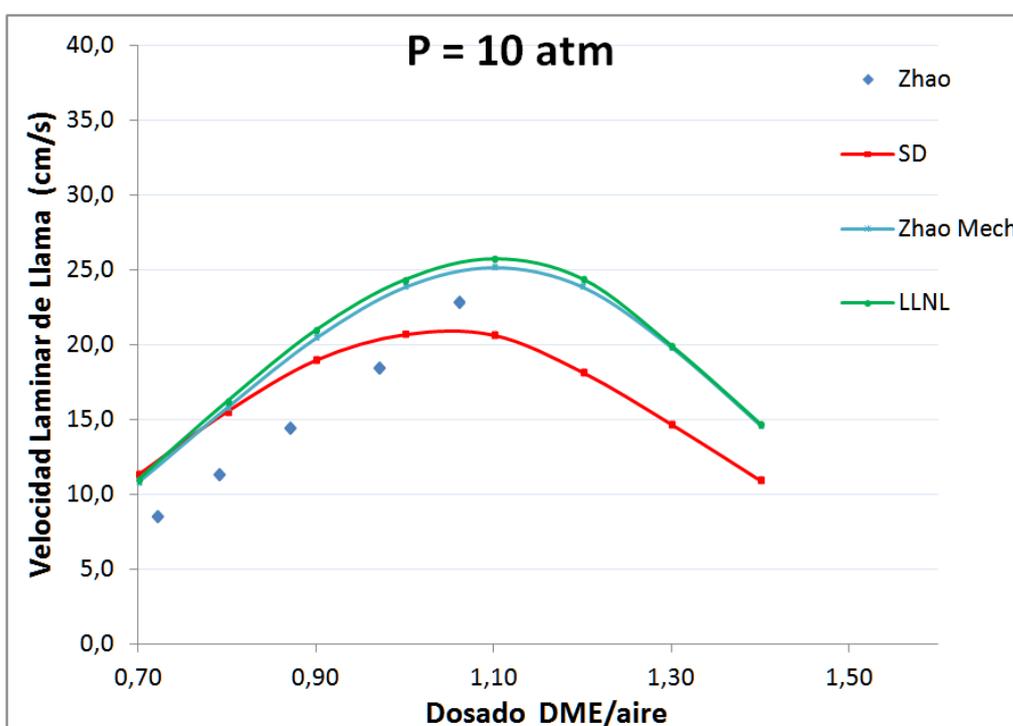


Figura 25. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión de 10 atm. Zhao [15].

4.3. Velocidad Laminar de Llama en función de la presión

El dimetiléter, como la mayoría de hidrocarburos, reduce su velocidad laminar de llama a medida que aumenta la presión. Esto ocurre para cualquier dosado como podemos apreciar en la figura 26.

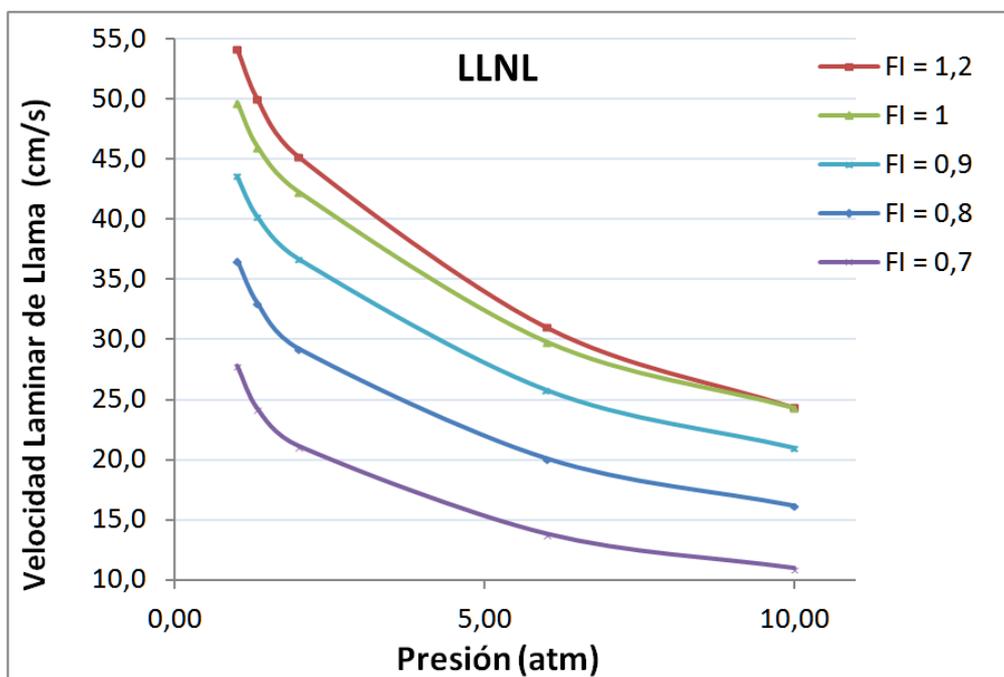


Figura 26. Velocidad laminar de llama frente a la presión a diferentes dosados, 1%DME.

4.3.1. Validación de las cinéticas empleadas

Al igual que pasa con las velocidades de llama en función del dosado, en las siguientes figuras se aprecia que las diferentes cinéticas no terminan de ajustarse a la realidad del mecanismo. Así se concluye nuevamente, que en cuanto a velocidades de llama, deben de ser más refinadas.

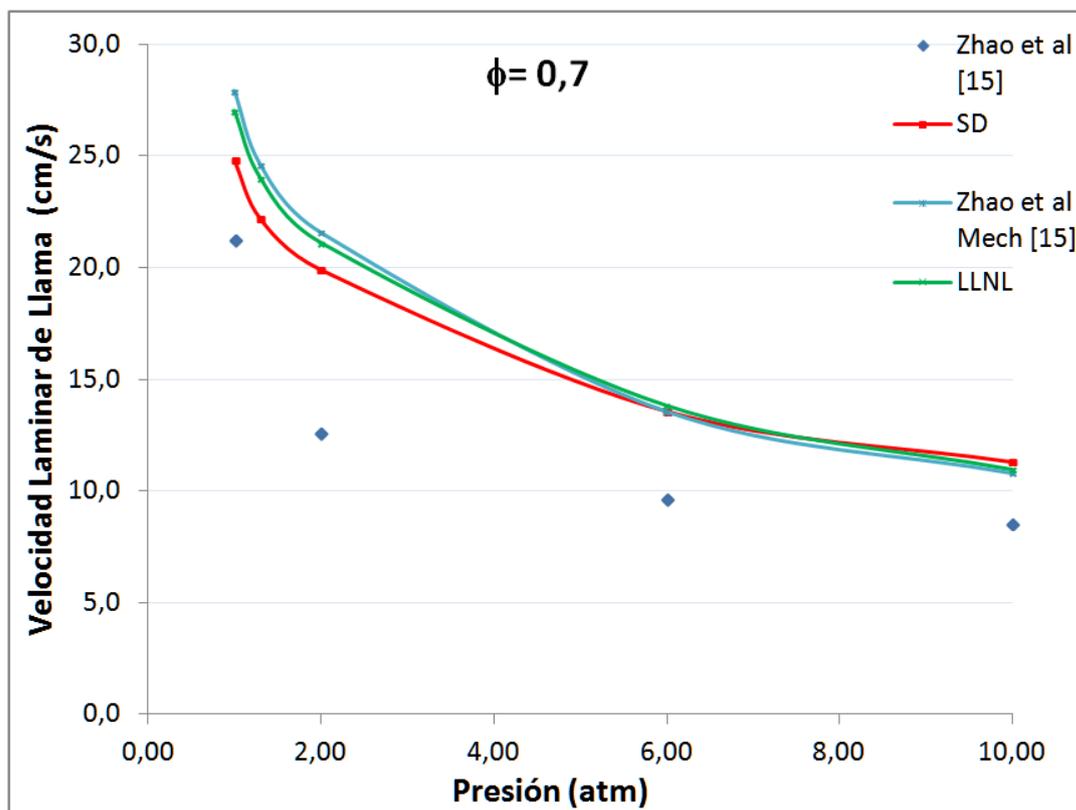


Figura 27. Velocidad laminar de llama frente a la presión, 1% DME. Zhao Exp [15].

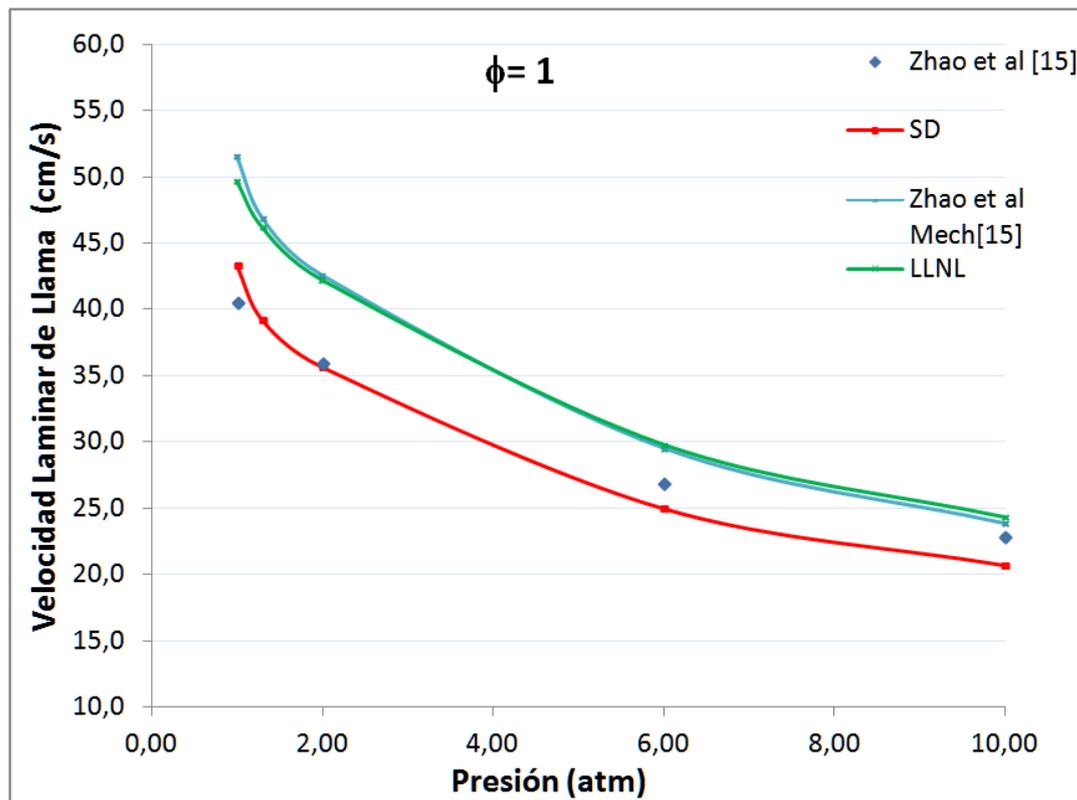


Figura 28. Velocidad laminar de llama frente a la presión, 1% DME. Zhao Exp [15].

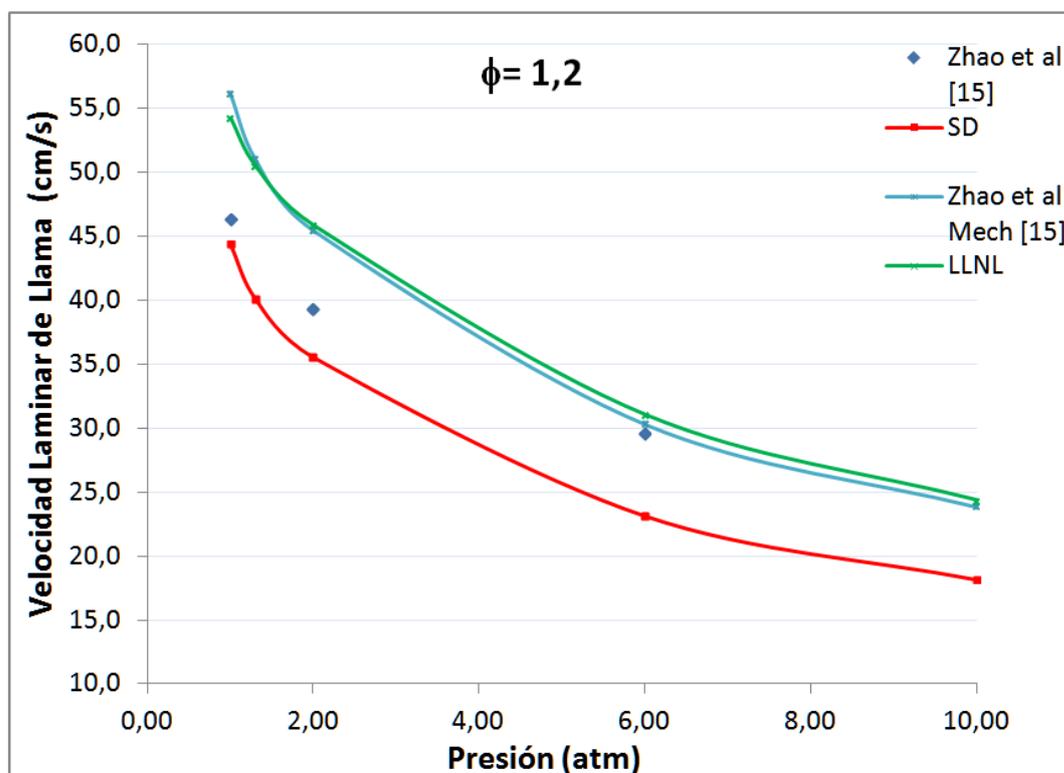


Figura 29. Velocidad laminar de llama frente a la presión, 1% DME. Zhao Exp [15].

5. Análisis de un mecanismo reducido

Como se ha visto a lo largo del trabajo es muy importante tener una buena cinética química para obtener soluciones que se aproximen lo máximo posible a la realidad de forma que podamos realizar simulaciones fiables y que sean útiles. No obstante, otro factor a tener en cuenta es el coste computacional, medido en tiempo de **tiempo de CPU**. Por ejemplo, de poco vale que un equipo de fórmula 1 tenga el software más preciso del mundo para describir detalladamente lo que realmente ocurre en el interior de un motor si para cuando termina el cálculo computacional ha acabado la temporada.

En cuanto a los mecanismos utilizados en este proyecto, al margen de la precisión que tenga cada uno, se ha observado que el **ARAMCO** es el que necesita más tiempo para realizar las simulaciones. Esto se debe a que, aún siendo una versión reducida para DME del original, sigue constando del orden de 700 reacciones químicas. Mientras tanto, los mecanismos de **LLNL** y **SD** cuentan con unas 300 reacciones cada uno, por este motivo los tiempos necesarios para las simulaciones son menores. Además el de San Diego solo cuenta con 56 especies mientras que el de LLNL con 94. Esto se traducirá en menos tiempo aun.

Se puede imaginar la importancia de seguir reduciendo estos tiempos, siempre y cuando no se pierda precisión en la simulación. Según para qué aplicaciones no es necesaria una cinética química detallada. Eliminando las reacciones y especies químicas que no son significativas para una aplicación determinada, se puede llegar a una cinética mínima, capaz de representar el fenómeno en cuestión, este tipo se denomina cinética skeletal. Es por ello, que en este trabajo se utiliza un mecanismo reducido de etanol desarrollado por Alejandro Millán [16], partiendo como base del de San Diego [7]. Este ha sido adaptado para el DME, añadiendo las especies químicas y reacciones correspondientes y es denominado **Skeletal (SK)**.

Para hacer una idea de lo que supone la reducción del mecanismo, se pone un ejemplo significativo. En lo que se refiere a tiempos de ignición, no merece la pena hacer una comparativa puesto que todos los mecanismos tardan menos de 30 segundos para todos los casos, si bien, el mecanismo de SD tarda menos de un segundo.

Los problemas en cuanto a **tiempo de CPU** se encuentran en simulaciones de **velocidad laminar de llama**. La siguiente tabla muestra los tiempos del cálculo computacional para un caso sencillo con 1% DME, presión atmosférica y dosado estequiométrico, además de las características ya mostradas de cada mecanismo.

Mecanismo	Tiempo de CPU para caso simple de VLL	Nº de Especies	Nº de Reacciones	Nº de Carbonos
SD	36 s	56	282	4
LLNL	2 min 32 s	94	351	3
ARAMCO	No converge	104	710	4
SK	8 s	30	75	3

Como se observa en la tabla, las diferencias de tiempo son notables. Además debe de tenerse en cuenta que estos cálculos son partiendo desde un **radio de convergencia lo más próximo posible a la solución** y realizando el cálculo estacionario, es la forma en la que todos los mecanismos convergen más rápido. En otras simulaciones en las que no se parte de un radio de convergencia próximo a la solución, se pueden alcanzar tiempos mayores a 10 minutos, si bien, no siempre converge en la solución.

Las características del mecanismo reducido, especies químicas y reacciones que contempla están especificadas en el anexo.

5.1. Validación del mecanismo reducido

Se ha comparado el mecanismo propuesto con el mecanismo de San Diego puesto que es del que parte como base y al que debe aproximar las simulaciones lo máximo posible.

5.1.1. Tiempos de ignición

De las siguientes figuras observamos que, en lo que a tiempos de ignición respecta, el Skeletal se aproxima en gran medida a la solución del mecanismo de San Diego. Por lo tanto, para tiempos de ignición simples se puede dar como válido.

Mezcla pobre. $\phi = 0,5$

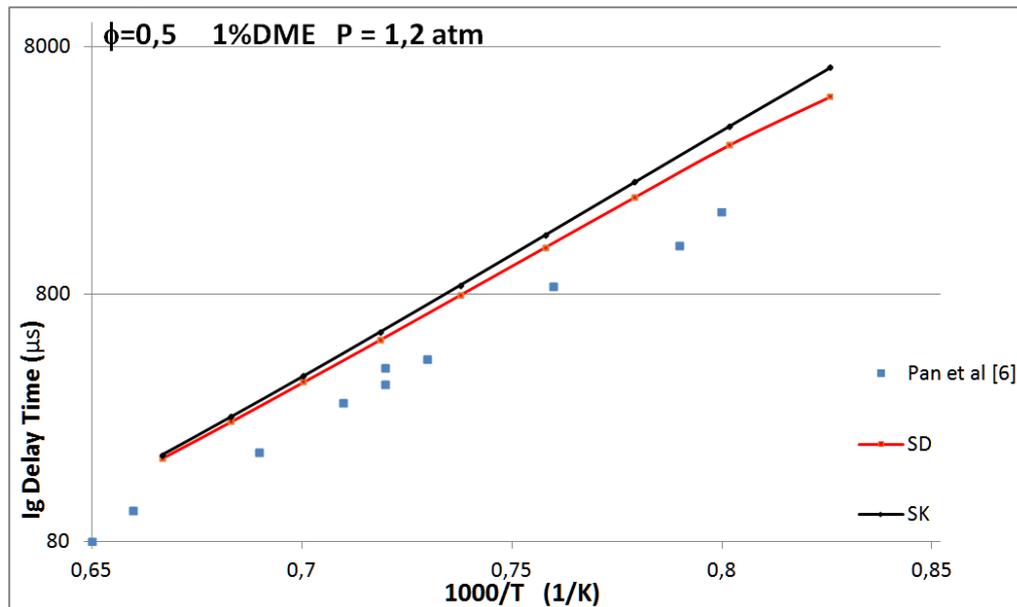


Figura 30 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión de 1,2 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

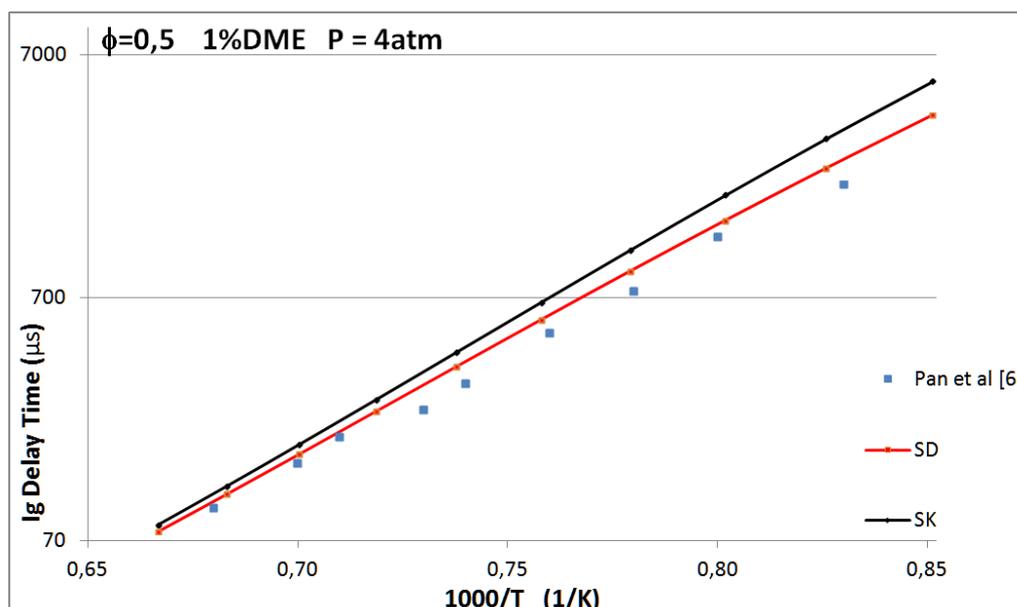


Figura 31 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión de 4 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

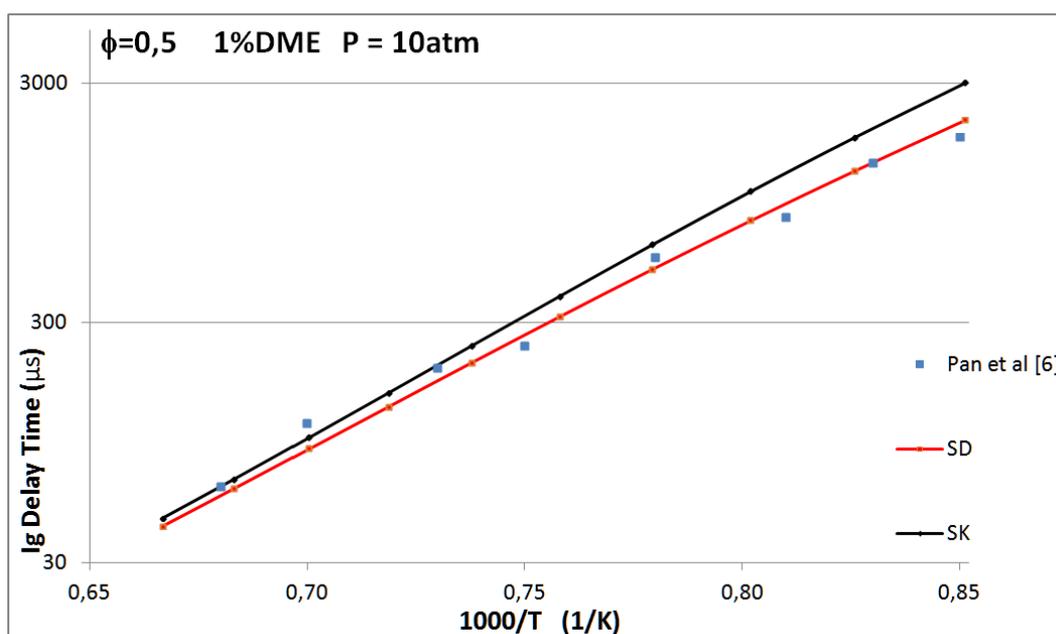


Figura 32 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión de 10 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

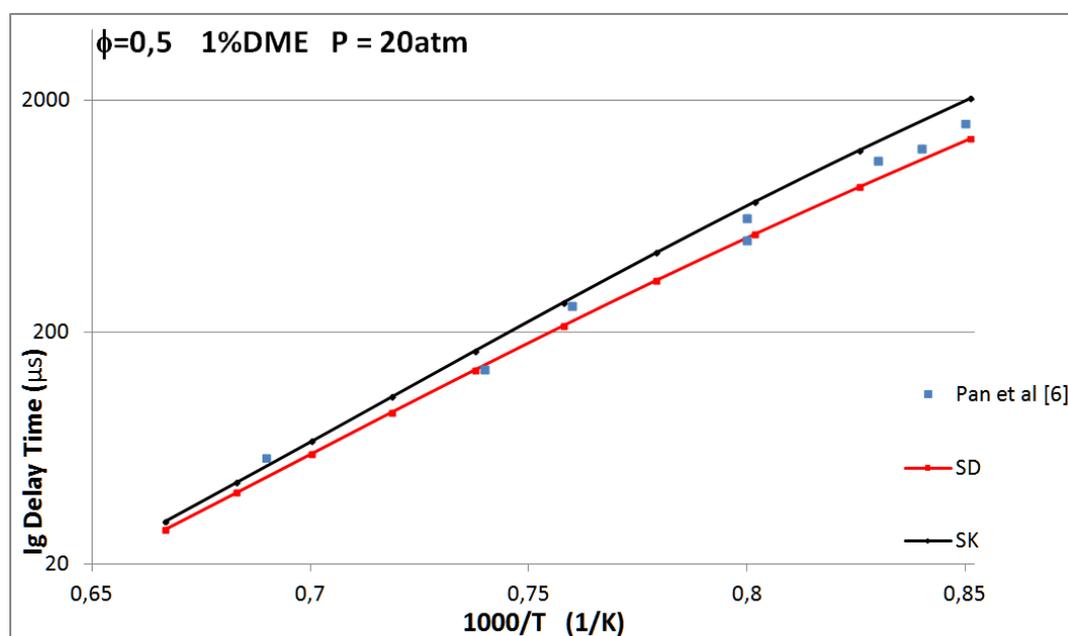


Figura 33 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=0,5$ y presión de 20 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

Mezcla estequiométrica. $\phi = 1$

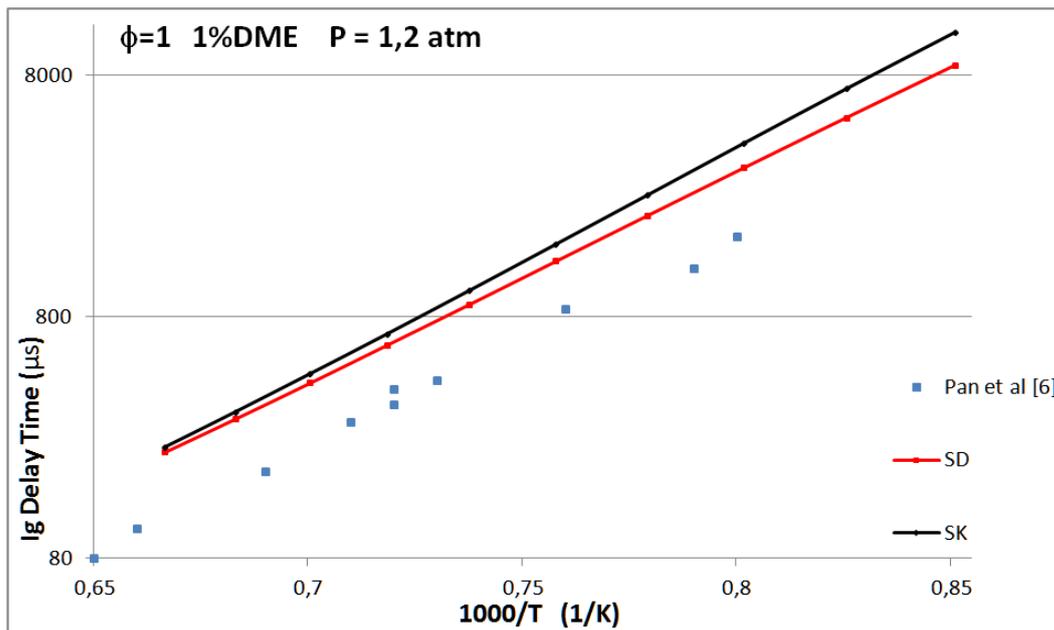


Figura 34 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 1,2 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

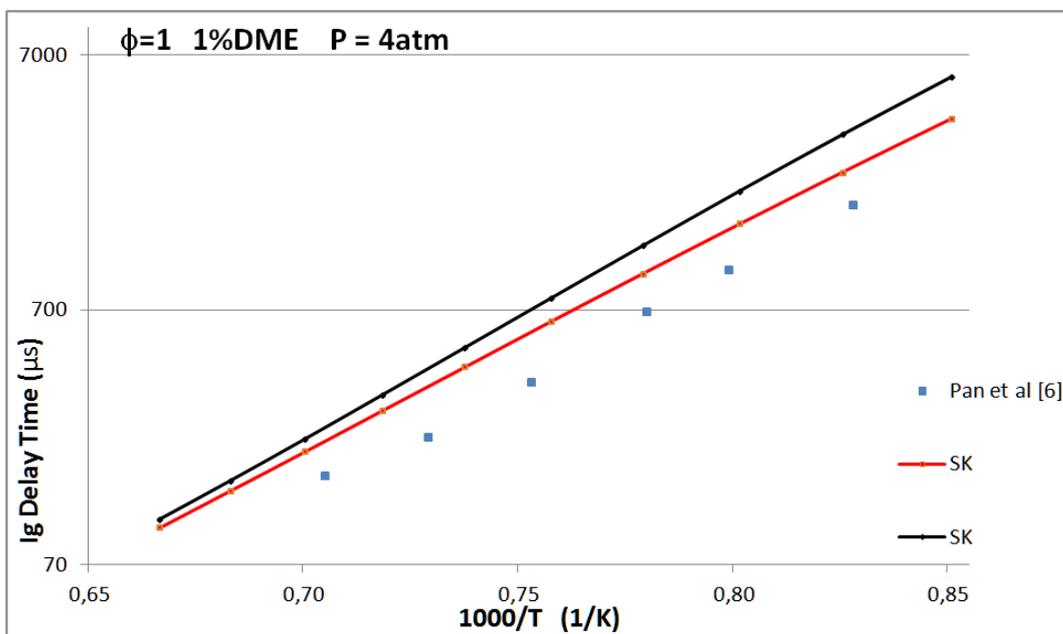


Figura 35 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 4 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

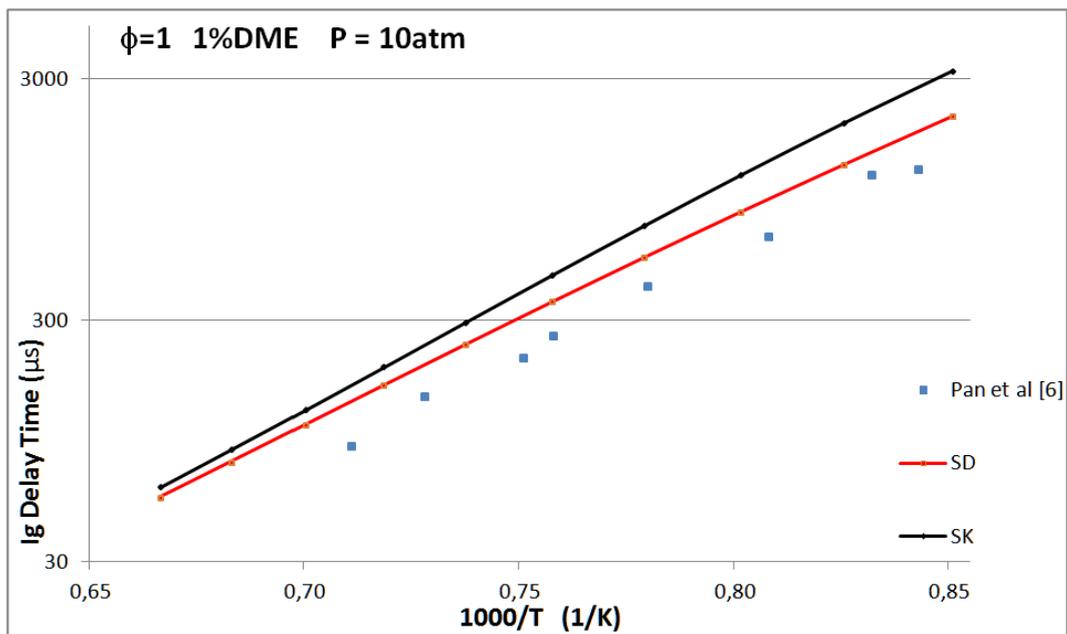


Figura 36 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 10 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

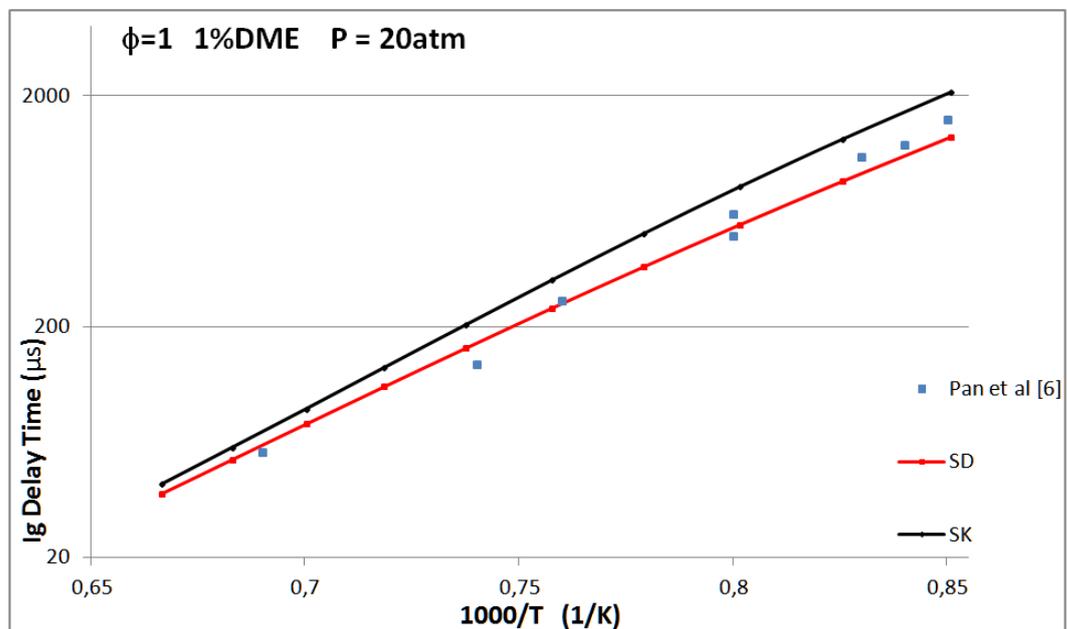


Figura 37 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 20 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

Mezcla rica. $\phi = 2$

Al llegar a dosados ricos, se observa que el mecanismo reducido tiene discrepancias respecto al original, concretamente en la zona de NTC, ya explicada en este trabajo. En las figuras 39, 40 y 41 se aprecia como el mecanismo de San Diego, simula una zona de NTC que no aparece en el Skeletal. Si bien el mecanismo de San Diego no simula la realidad con precisión, lo que interesa en este apartado es que el Skeletal se aproxime al de San Diego. Como se explica en el siguiente apartado, el mecanismo Skeletal no puede ser considerado como válido para zonas en las que haya coeficientes negativos de temperatura.

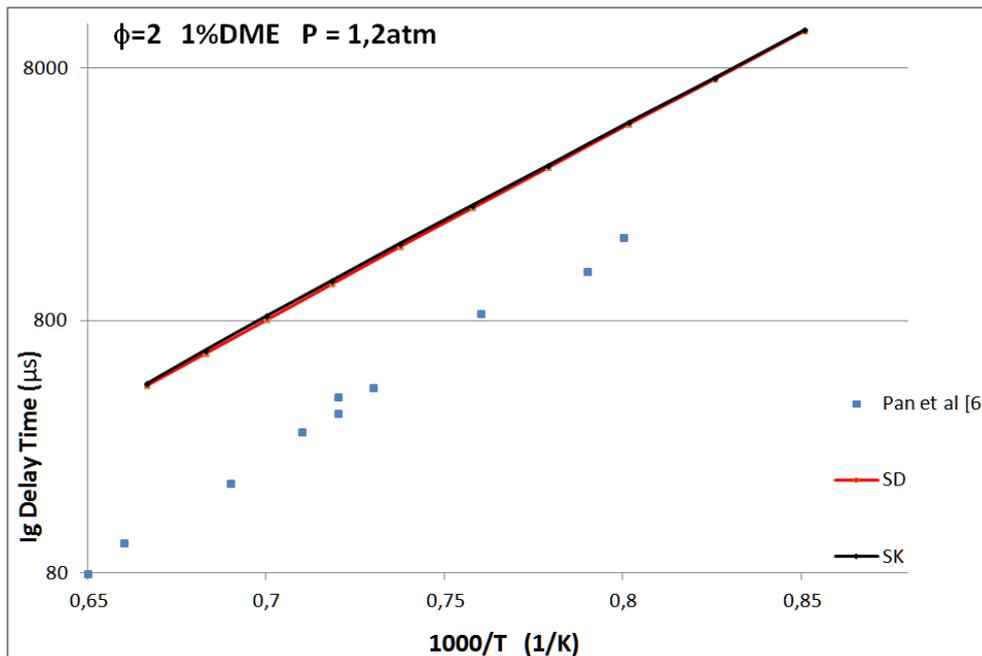


Figura 38. Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=2$ y presión de 1,2 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

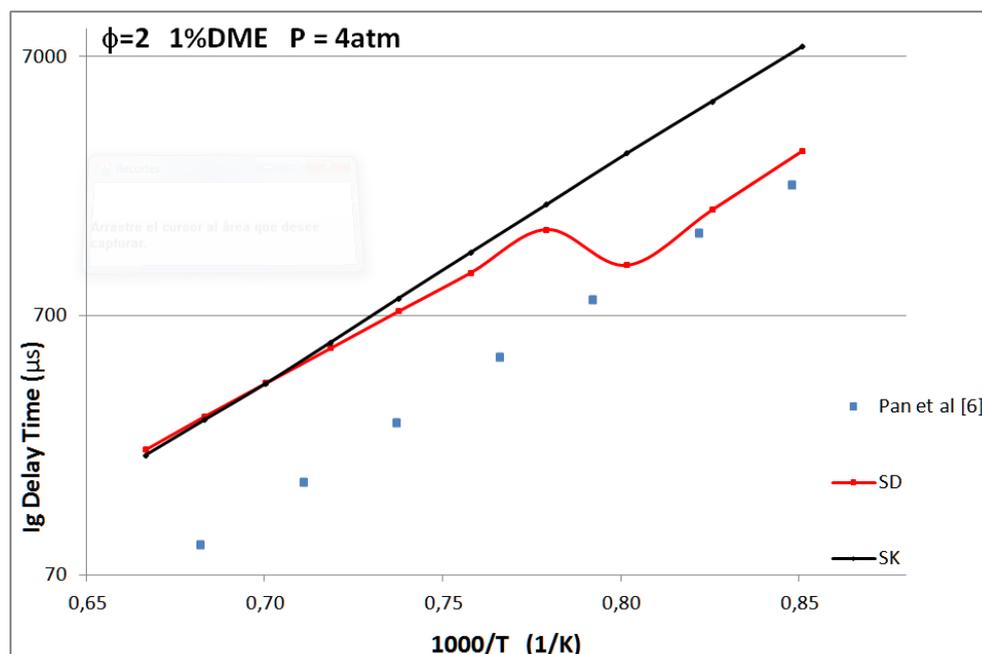


Figura 39 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=2$ y presión de 4 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

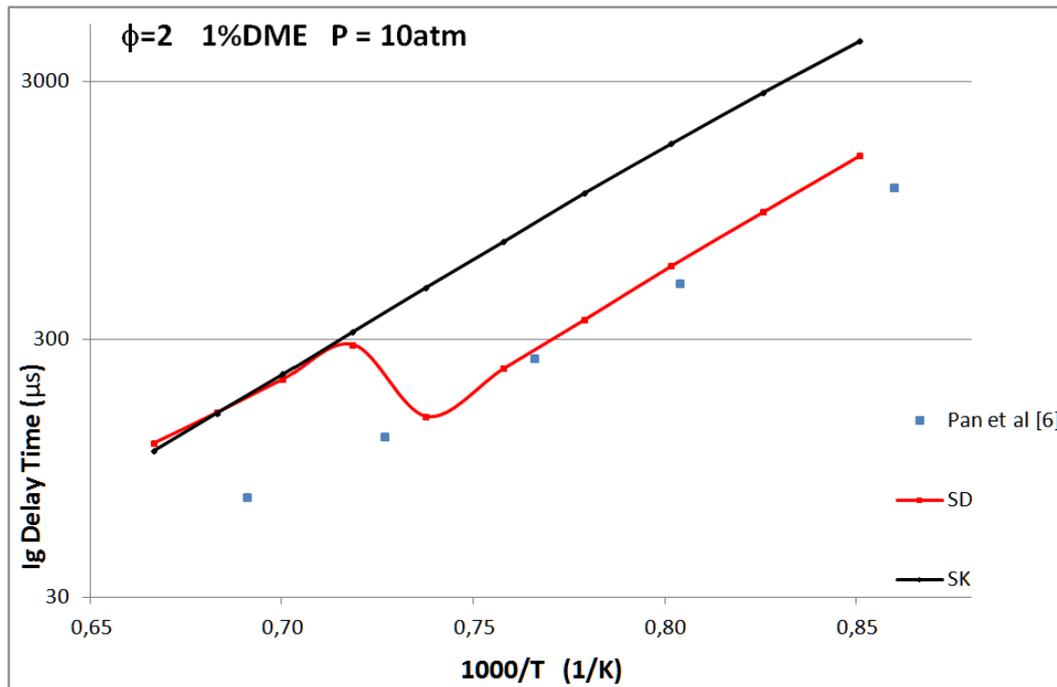


Figura 40 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=2$ y presión de 10 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

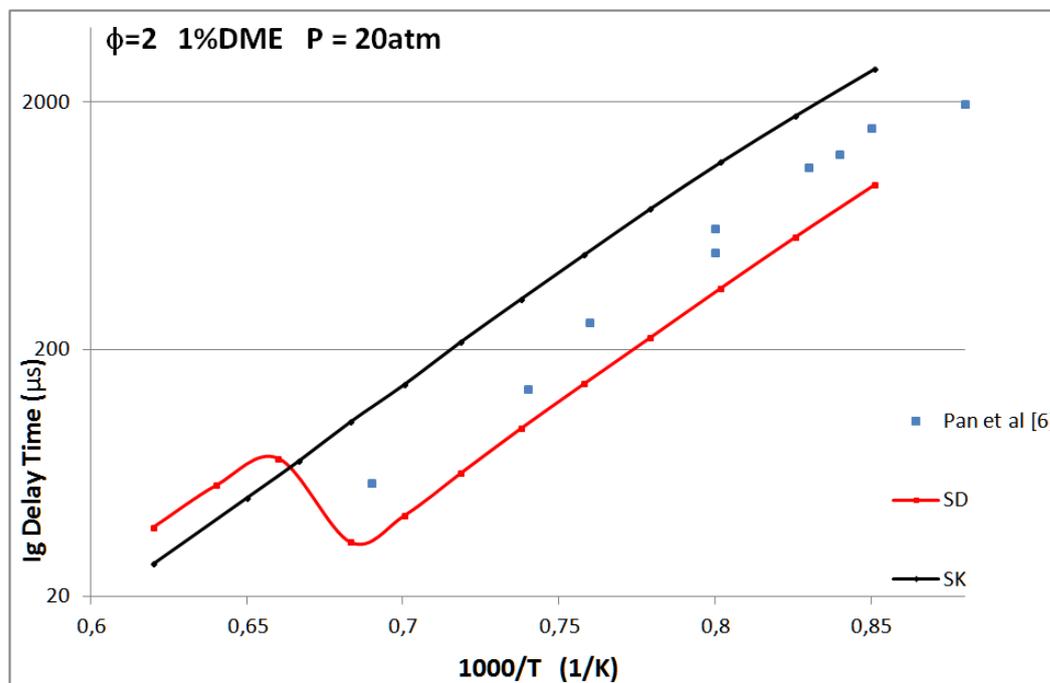


Figura 41 Tiempos de Ignición frente el inverso de la temperatura para $\phi=2$ y presión de 20 atmósferas. Datos experimentales de Lun Pan et al [6]

5.1.2. NTC

Como se ha mencionado, el mecanismo reducido no simula bien la zona del coeficiente negativo de temperatura. Se debe a que se han eliminado demasiadas reacciones que, a priori, no influían en resultados de simulaciones más simples. Se aprecia que el mecanismo reducido tiene variaciones en su pendiente pero no se puede considerar próximo al original de San Diego ni realistas.

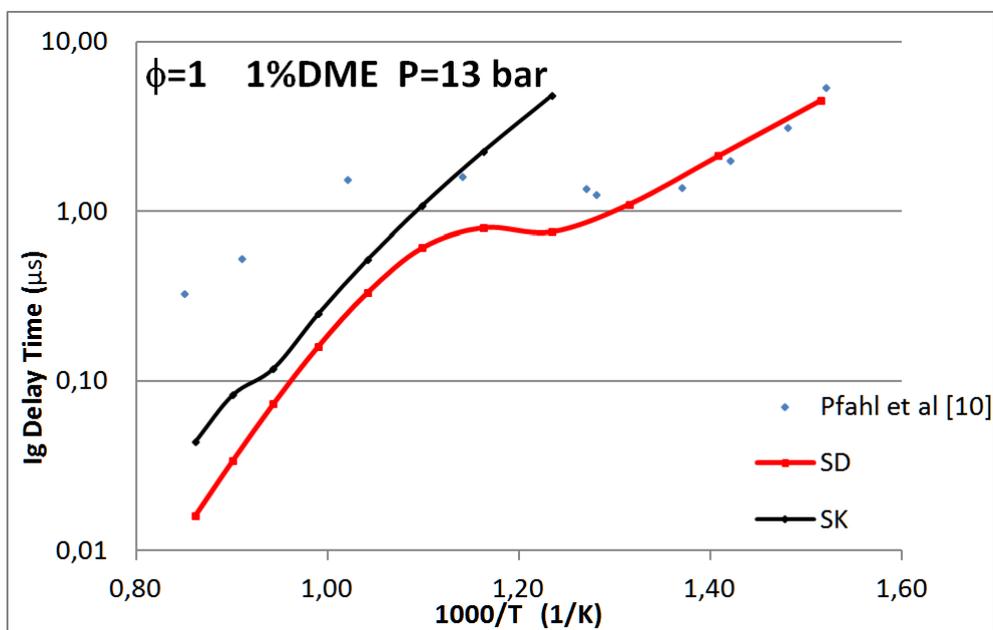


Figura 42. Tiempos de Ignición frente al inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 13 bar. Datos experimentales de Pfahl et al. [10]

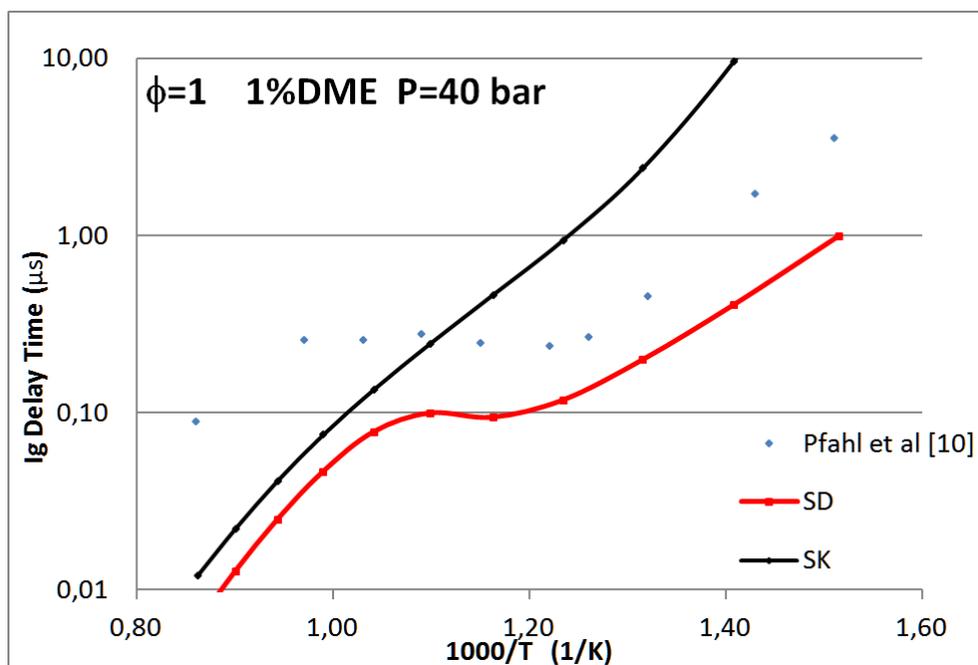


Figura 43. Tiempos de Ignición frente al inverso de la temperatura para $\phi=1$ y presión de 13 bar. Datos experimentales de Pfahl et al. [10]

5.1.3. Velocidad laminar de llama

En este apartado se refleja como los datos de las simulaciones obtenidos para velocidad laminar de llama sí se aproximan a los de San Diego. Por lo tanto, para este tipo de aplicaciones sí que podríamos usar el mecanismo reducido con seguridad.

5.1.3.1 En función del dosado

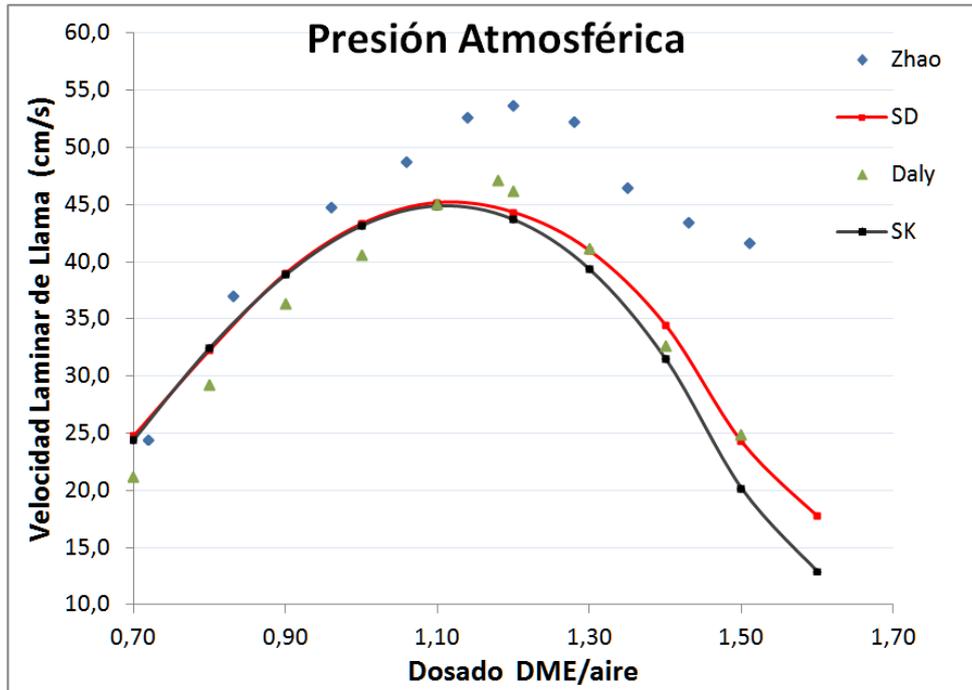


Figura 44. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión atmosférica. Zhao [15].

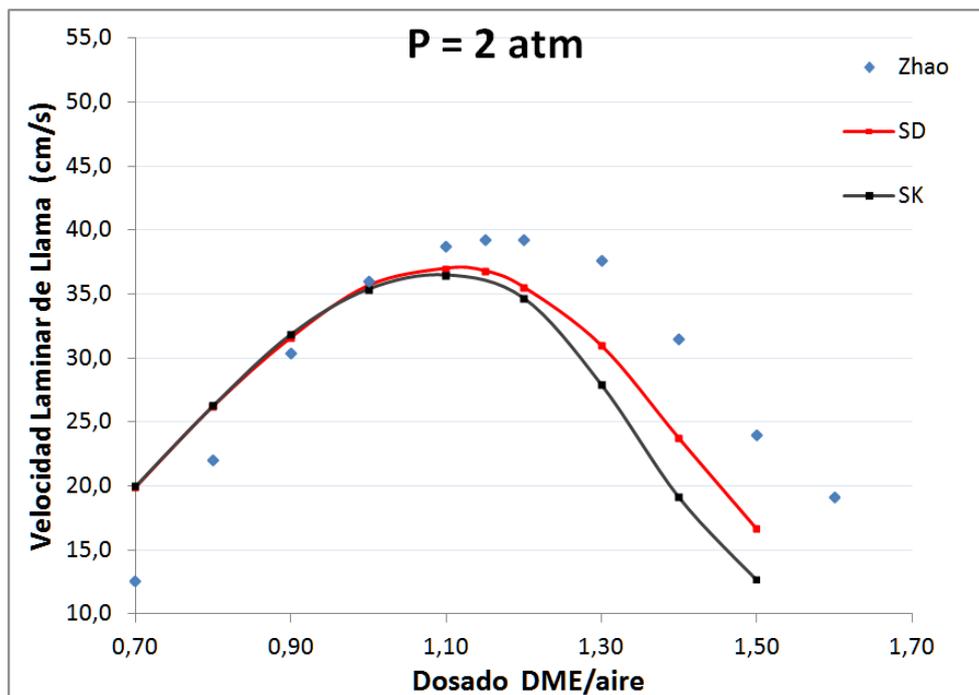


Figura 45. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión de 2 atm. Zhao [15].

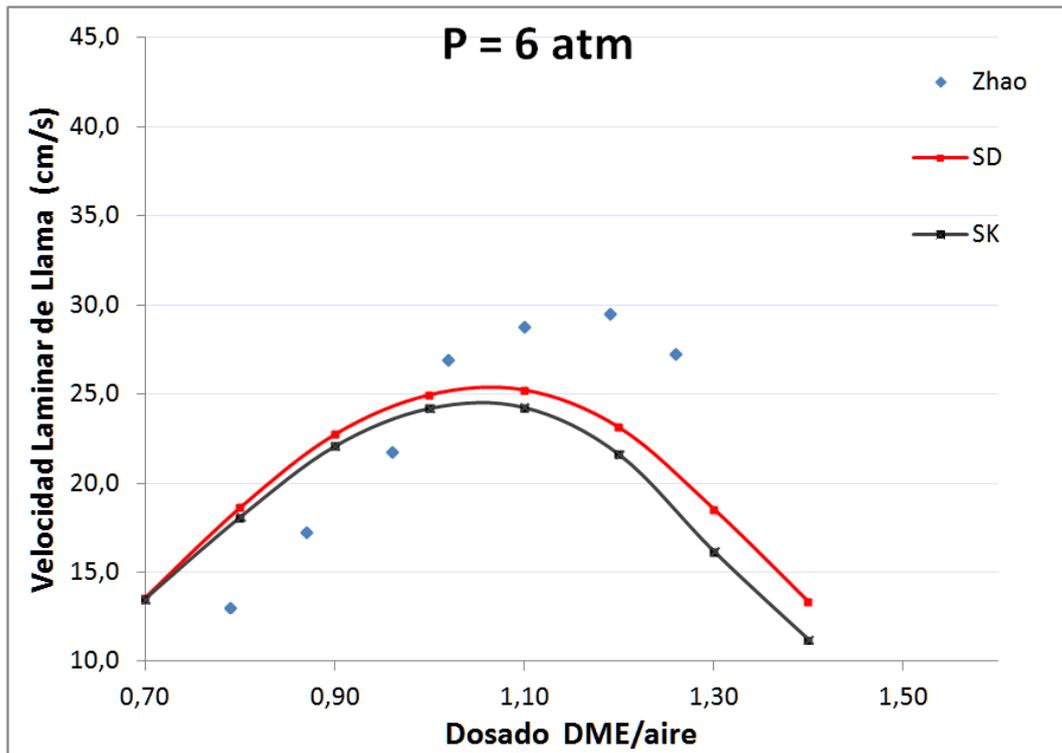


Figura 46. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión de 6 atm. Zhao [15].

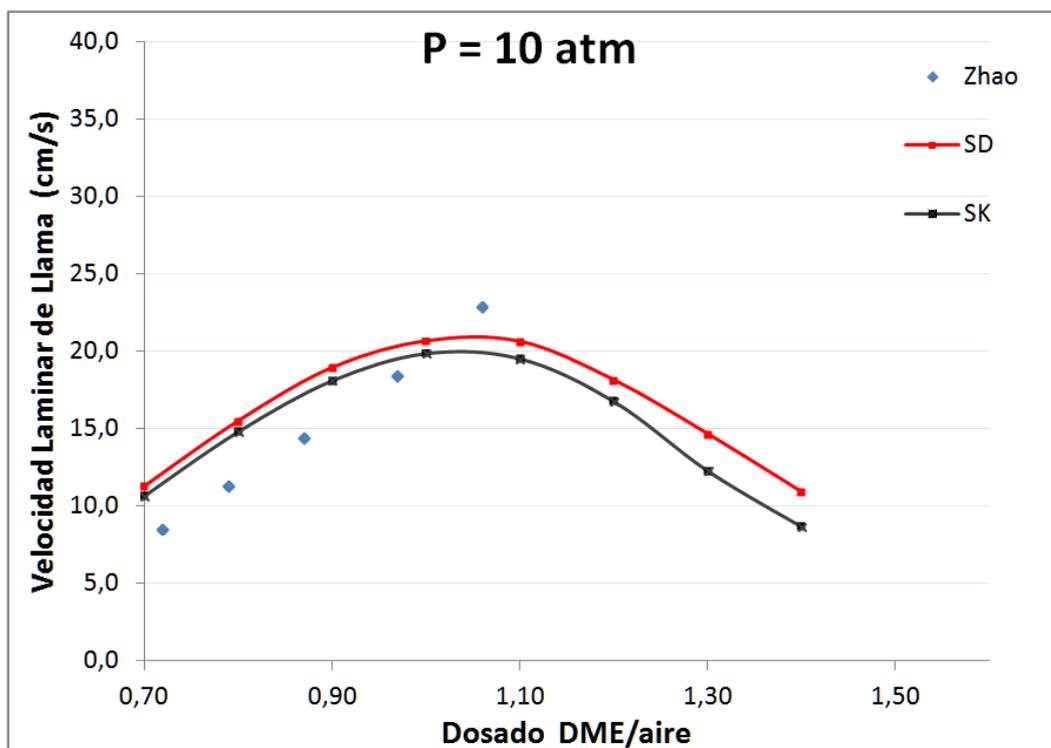


Figura 47. Velocidad laminar de llama frente al dosado a presión de 10 atm. Zhao [15].

5.1.3.2 En función de la presión

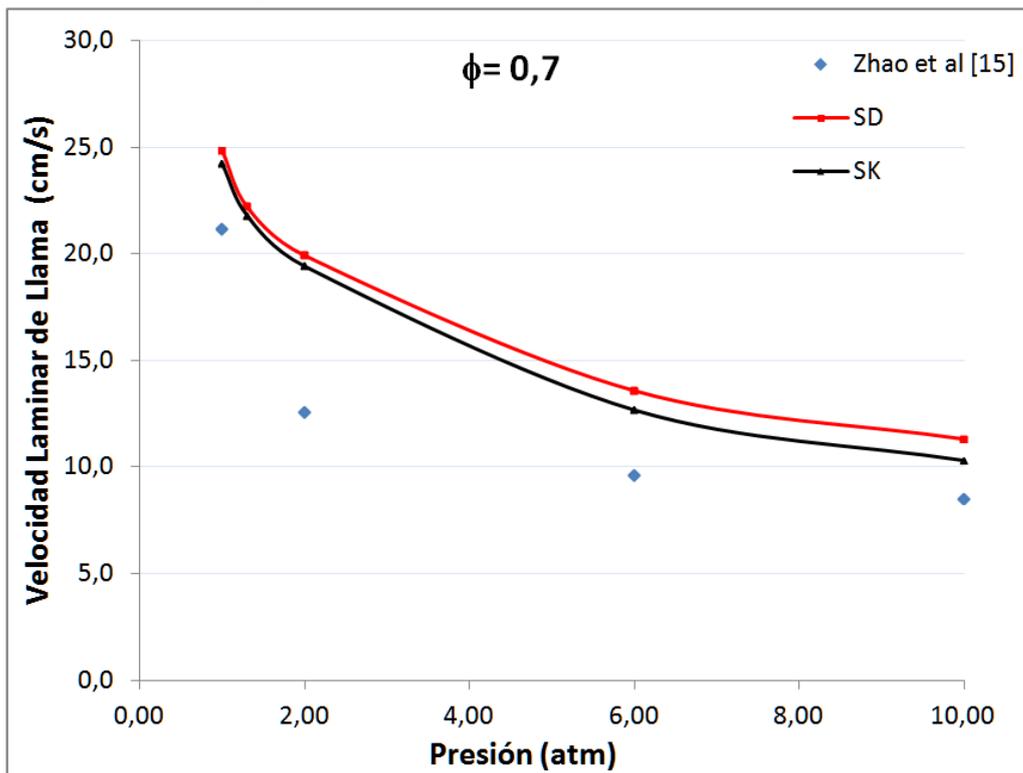


Figura 48. Velocidad laminar de llama frente a la presión, 1% DME. Zhao Exp [15].

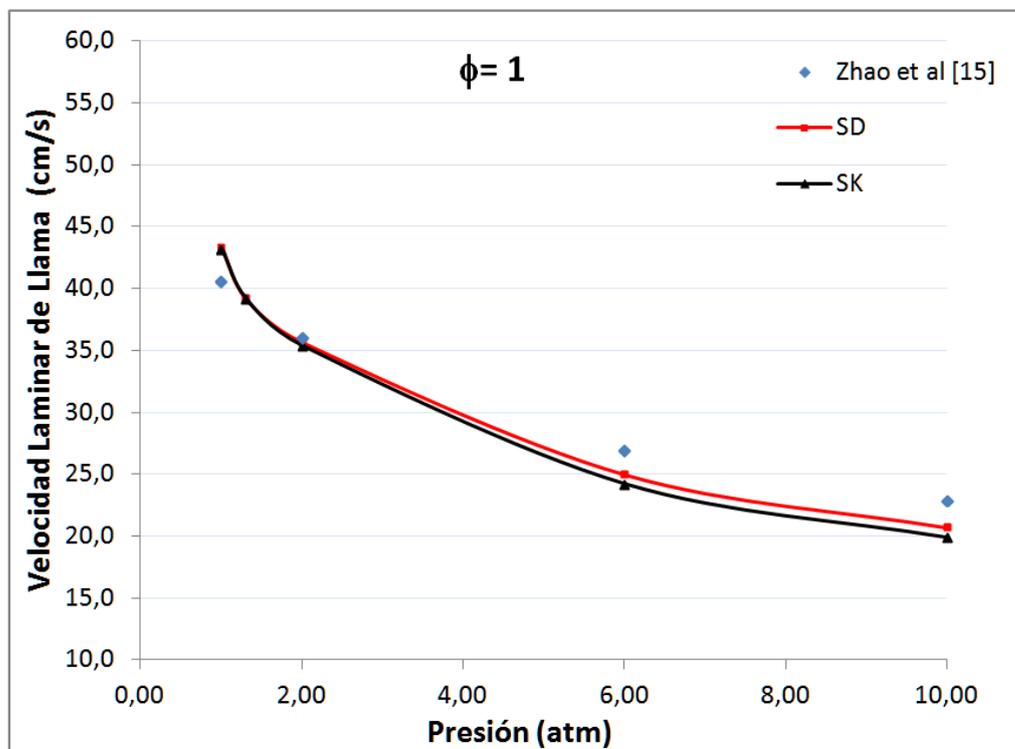


Figura 49. Velocidad laminar de llama frente a la presión, 1% DME. Zhao Exp [15].

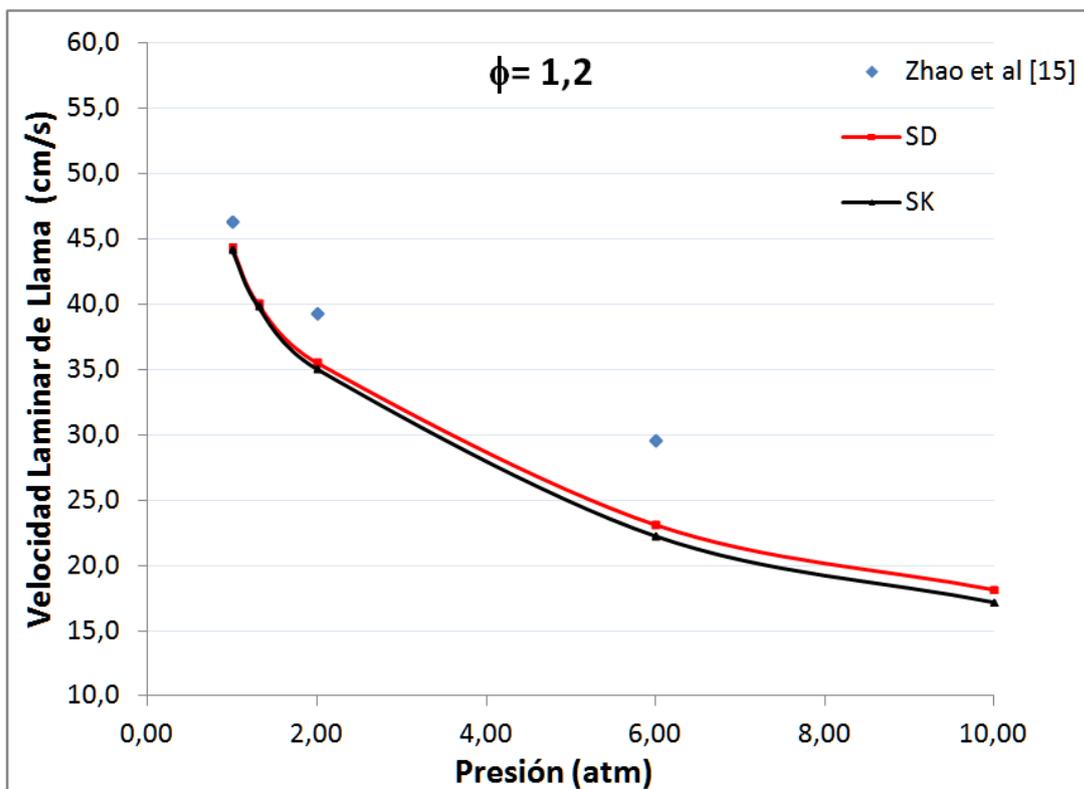


Figura 50. Velocidad laminar de llama frente a la presión, 1% DME. Zhao Exp [15].

6. Conclusiones y trabajos futuros

Una vez concluido este trabajo, se han alcanzado los siguientes objetivos y conclusiones:

- Se ha realizado una **búsqueda bibliográfica exhaustiva** de resultados experimentales tanto de tiempos de ignición como de velocidades laminares de llama. No obstante, dada la **escasez de datos experimentales**, es necesario realizar experimentos consistentes y precisos tanto de tiempos de ignición como de velocidades de llama.
- Se han **evaluado 3 cinéticas**: la de **San Diego**, la del **Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore** y la de **ARAMCO** (de la Universidad Nacional de Irlanda). La cinética del DME parece ser, con carácter general, poco satisfactoria, aunque hay aspectos en los que funciona bien.
- Quedan **caracterizados** los **tiempos de ignición** y de **velocidad laminar de llama** para el dimetiléter. Además, se han evaluado los mecanismos y propuesto uno reducido, que será refinado en el futuro.
- De los estudios realizados y los resultados dispuestos en la bibliografía, se deduce la existencia de un régimen de **Negative Temperature Coefficient (NTC)**. Que es indicativo de que la cinética debe de ser algo más refinada. Por otra parte, el DME es un hidrocarburo C₂, lo cual quiere decir que es de las moléculas más pequeñas (y cinética más simple en consecuencia) para las que se da el NTC, ofreciendo una oportunidad de estudio más sencilla que en un alcano de cadena larga.
- Se ha adaptado por **primera vez** una **cinética mínima** multipropósito para la combustión del DME. Al ser una adaptación de una cinética química para etanol, tiene dificultades para ajustarse a regímenes de **NTC**, porque no está específicamente diseñado para DME. Es necesario seguir perfeccionando esta cinética y desarrollarla en profundidad en un proyecto a más largo plazo puesto que como el NTC indica, es más complicada. Además será interesante comparar resultados con otros hidrocarburos como metanol y etanol y probar mezclas con estos mismos.

7. Anexo: Mecanismo reducido

Especies químicas

H2	CH2	CH2(S)	CO
CH3	CH4	OH	CH2O
H2O	C2H2	C2H3	O2
C2H4	HCO	C2H5	CH3HCO
C2H6	CH2OH	CH3O	HOCH2O
HO2	H2O2	CO2	CH3OCH2OH
CH3OCH2	HCOOH	CH3OCH3	CH2OCH2O2H
CH3OCO	CH3OCHO	CH3OCH2O	HO2CH2OCHO
OCH2OCHO	HOCH2OCO	CH3OCH2O2	O2CH2OCH2O2H

Reacciones químicas

Número	Reacción	A	n	E
1	$H+O_2 = O+OH$	3,55E+18	-0.406	1,66E+08
2	$O+H_2 = H+OH$	5,08E+04	2.67	6,29E+03
3	$H_2+OH = H_2O+H$	2,16E+08	1.51	3,43E+03
4	$O+H_2O = OH+OH$	2,97E+09	2.02	1,34E+07
5	$H_2+M = H+H+M$	4,58E+22	-1.40	1,04E+09
6	$O+O+M = O_2+M$	6,17E+18	-0.50	0,00E+00
7	$O+H+M = OH+M$	4,71E+21	-1.00	0,00E+00
8	$H+OH+M = H_2O+M$	3,80E+25	-2.00	0,00E+00
9	$H+O_2(+M) = HO_2(+M)$	1,48E+15	0.60	0,00E+00
10	$HO_2+H = H_2+O_2$	1,66E+13	0.00	8,23E+02
11	$HO_2+H = OH+OH$	7,08E+16	0.00	2,95E+05
12	$HO_2+O = O_2+OH$	3,25E+16	0.00	0,00E+00
13	$HO_2+OH = H_2O+O_2$	2,89E+16	0.00	-4,97E+05
14	$HO_2+HO_2 = H_2O_2+O_2$	4,20E+17	0.00	1,20E+08
15	$H_2O_2(+M) = OH+OH(+M)$	2,95E+17	0.00	4,84E+07
16	$H_2O_2+H = H_2O+OH$	2,41E+16	0.00	3,97E+06
17	$H_2O_2+H = HO_2+H_2$	4,82E+16	0.00	7,95E+06
18	$H_2O_2+O = OH+HO_2$	9,55E+09	2.00	3,97E+06
19	$H_2O_2+OH = HO_2+H_2O$	1,00E+15	0.00	0,00E+00
20	$CO+O(+M) = CO_2(+M)$	1,80E+13	0.00	2,38E+06
21	$CO+O_2 = CO_2+O$	2,53E+15	0.00	4,77E+07
22	$CO+HO_2 = CO_2+OH$	3,01E+16	0.00	2,30E+07

23	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	2,23E+08	1.89	-1,16E+07
24	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	4,75E+05	0.65	1,49E+08
25	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	7,58E+15	0.00	4,10E+05
26	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	7,23E+16	0.00	0,00E+00
27	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	3,02E+16	0.00	0,00E+00
28	$\text{HCO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	3,02E+16	0.00	0,00E+00
29	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$	3,00E+16	0.00	0,00E+00
30	$\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	3,00E+16	0.00	0,00E+00
31	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	3,00E+15	0.00	0,00E+00
32	$\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CO} + \text{CH}_4$	2,65E+16	0.00	0,00E+00
33	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	3,00E+16	0.00	0,00E+00
34	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	3,30E+42	-6.30	9,99E+07
35	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$	3,10E+48	-8.00	9,75E+07
36	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	5,74E+10	1.90	2,75E+07
37	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$	1,81E+16	0.00	3,08E+06
38	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3,43E+12	1.18	-4,47E+05
39	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HO}_2$	1,23E+09	3.00	5,20E+07
40	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	4,11E+07	2.50	1,02E+07
41	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_4$	3,64E-03	5.42	9,98E+05
42	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	8,43E+16	0.00	0,00E+00
43	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	1,99E+21	-1.57	2,92E+07
44	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3,74E+14	0.00	1,46E+08
45	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	2,41E+13	0.76	-2,33E+06
46	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	2,28E+18	-0.69	1,75E+06
47	$\text{CH}_3 + \text{H}(+\text{M}) = \text{CH}_4(+\text{M})$	1,27E+19	5.42	3,83E+05
48	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	5,47E+10	1.97	1,12E+07
49	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	3,15E+15	0.50	1,03E+07
50	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5,72E+09	1.96	2,64E+06
51	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_4 + \text{O}_2$	3,16E+15	0.00	0,00E+00
52	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,81E+14	0.00	1,86E+07
53	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	1,00E+17	0.00	2,51E+07
54	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	6,00E+15	0.00	0,00E+00
55	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	9,64E+16	0.00	0,00E+00
56	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4,20E+16	0.00	0,00E+00
57	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,40E+16	0.00	0,00E+00
58	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1,51E+18	-1.00	0,00E+00
59	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	1,20E+16	0.00	0,00E+00
60	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	1,50E+16	0.00	0,00E+00
61	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	8,30E+20	-1.20	0,00E+00
62	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	3,20E+16	0.00	0,00E+00
63	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	6,00E+15	0.00	0,00E+00
64	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,80E+16	0.00	0,00E+00
65	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	9,03E+16	0.00	1,20E+07
66	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,00E+14	0.00	0,00E+00
67	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1,60E+16	0.00	1,18E+07

68	$\text{CH}_3+\text{CH}_3 = \text{H}+\text{C}_2\text{H}_5$	4,99E+15	0.10	1,06E+07
69	$\text{CH}_4+\text{CH}_2 = \text{CH}_3+\text{CH}_3$	2,46E+09	2.00	8,27E+06
70	$\text{CH}_4+\text{CH}_2(\text{S}) = \text{CH}_3+\text{CH}_3$	1,60E+16	0.00	-5,70E+05
71	$\text{CH}_3+\text{OH} = \text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	5,60E+10	1.60	5,42E+06
72	$\text{CH}_3+\text{OH} = \text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}$	2,50E+16	0.00	0,00E+00
73	$\text{CH}_3+\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	4,00E+16	0.00	0,00E+00
74	$\text{CH}_3+\text{CH}_2(\text{S}) = \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	1,20E+16	0.00	-5,70E+05
75	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H} = \text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}$	1,60E+16	0.00	0,00E+00
76	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2$	1,15E+11	1.90	7,53E+06
77	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5+\text{OH}$	8,98E+10	1.92	5,69E+06
78	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$	3,54E+09	2.12	8,70E+05
79	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{O}_2=\text{C}_2\text{H}_5+\text{HO}_2$	4,00E+16	0.00	5,09E+07
80	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{HO}_2=\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}_2$	2,94E+14	0.00	1,49E+07
81	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_4$	6,14E+09	1.74	1,05E+07
82	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	5,21E+20	-0.99	1,58E+06
83	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H} = \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$	2,00E+15	0.00	0,00E+00
84	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O} = \text{CH}_3+\text{CH}_2\text{O}$	1,32E+17	0.00	0,00E+00
85	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4+\text{HO}_2$	2,00E+13	0.00	0,00E+00
86	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6$	1,40E+15	0.00	0,00E+00
87	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O} = \text{CH}_3\text{HCO}+\text{H}$	8,02E+16	0.00	0,00E+00
88	$\text{C}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$	8,00E+15	0.44	8,88E+07
89	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	1,08E+15	0.454	1,82E+06
90	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$	6,08E+15	0.27	2,80E+05
91	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H} = \text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	1,33E+09	2.53	1,22E+07
92	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	1,80E+09	2.00	2,50E+06
93	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_4$	2,27E+08	2.00	9,20E+06
94	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O} = \text{CH}_3+\text{HCO}$	1,92E+10	1.83	2,20E+05
95	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$	5,00E+15	0.00	0,00E+00
96	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O} = \text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3$	1,51E+07	1.91	3,74E+06
97	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}_2=\text{C}_2\text{H}_3+\text{HO}_2$	4,22E+16	0.00	5,76E+07
98	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H} = \text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	9,64E+16	0.00	0,00E+00
99	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4+\text{HO}_2$	1,21E+13	0.00	-5,96E+05
100	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_4$	3,90E+14	0.00	0,00E+00
101	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_2$	9,60E+14	0.00	0,00E+00
102	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2 = \text{HCO}+\text{CH}_2\text{O}$	4,58E+19	-1.39	1,02E+06
103	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2 = \text{HO}_2+\text{C}_2\text{H}_2$	1,34E+09	1.61	-3,84E+05
104	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	5,60E+15	0.00	2,40E+06
105	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O} = \text{CH}_2+\text{CO}$	4,08E+06	2.00	1,90E+06
106	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH} = \text{CH}_3+\text{CO}$	4,83E-01	4.00	-2,00E+06
107	$\text{CH}_2+\text{H}(+\text{M}) = \text{CH}_3(+\text{M})$	2,50E+19	-0.80	0,00E+00
108	$\text{CH}_2+\text{O} = \text{HCO}+\text{H}$	8,00E+16	0.00	0,00E+00
109	$\text{CH}_2+\text{OH} = \text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	2,00E+16	0.00	0,00E+00
110	$\text{CH}_2+\text{H}_2 = \text{H}+\text{CH}_3$	5,00E+08	2.00	7,23E+06

111	$\text{CH}_2+\text{O}_2 = \text{HCO}+\text{OH}$	1,32E+16	0.00	1,50E+06
112	$\text{CH}_2+\text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	2,00E+16	0.00	0,00E+00
113	$\text{CH}_2+\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	3,20E+16	0.00	0,00E+00
114	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{M} = \text{CH}_2+\text{M}$	9,00E+15	0.00	6,00E+05
115	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	3,00E+16	0.00	0,00E+00
116	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO} = \text{CH}_2+\text{CO}$	9,00E+15	0.00	0,00E+00
117	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}_2 = \text{CH}_2+\text{CO}_2$	7,00E+15	0.00	0,00E+00
118	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O} = \text{CO}+\text{H}_2$	1,50E+16	0.00	0,00E+00
119	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O} = \text{HCO}+\text{H}$	1,50E+16	0.00	0,00E+00
120	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{OH} = \text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	3,00E+16	0.00	0,00E+00
121	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2 = \text{CH}_3+\text{H}$	7,00E+16	0.00	0,00E+00
122	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O}_2 = \text{H}+\text{OH}+\text{CO}$	2,80E+16	0.00	0,00E+00
123	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O}_2 = \text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1,20E+16	0.00	0,00E+00
124	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}_2 = \text{CH}_2\text{O}+\text{CO}$	1,40E+16	0.00	0,00E+00
125	$\text{CH}_3\text{HCO} = \text{CH}_3+\text{HCO}$	7,00E+18	0.00	8,17E+08
126	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 = \text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}$	5,36E+03	0.00	0,00E+00
127	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}_2\text{O}$	6,71E+09	2.00	-6,30E+06
128	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H} = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}_2$	2,97E+10	2.00	4,03E+08
129	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{CH}_4$	2,68E+04	0.00	9,63E+07
130	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{OH}$	1,86E+00	2.29	-1,09E+05
131	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	2,00E+16	0.00	1,65E+07
132	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{HO}_2$	4,10E+16	0.00	4,49E+07
133	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 = \text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3$	1,20E+16	0.00	2,58E+07
134	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{CH}_2\text{O}$	2,41E+16	0.00	0,00E+00
135	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}_2\text{O}$	6,71E+09	2.00	-6,30E+06
136	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H} = \text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}_2$	2,97E+10	2.00	4,03E+08
137	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{HCO}$	5,49E+06	2.80	5,86E+06
138	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}+\text{OH}$	9,00E+15	0.00	0,00E+00
139	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}+\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HO}_2$	5,00E+13	0.00	5,00E+05
140	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCHO}+\text{H}$	1,75E+19	-0.66	1,17E+07
141	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCO}+\text{HO}_2$	1,00E+16	0.00	4,97E+07
142	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{OH} = \text{CH}_3\text{OCO}+\text{H}_2\text{O}$	2,34E+10	1.61	-3,50E+04
143	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	1,22E+15	0.00	1,70E+07
144	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{O} = \text{CH}_3\text{OCO}+\text{OH}$	2,35E+08	2.50	2,23E+06
145	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{H} = \text{CH}_3\text{OCO}+\text{H}_2$	4,55E+09	2.00	5,00E+06
146	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{OCO}+\text{CH}_4$	7,55E+02	3.46	5,48E+06
147	$\text{CH}_3\text{OCO} = \text{CH}_3\text{O}+\text{CO}$	7,45E+15	-1.76	1,72E+07
148	$\text{CH}_3\text{OCO} = \text{CH}_3+\text{CO}_2$	1,51E+15	-1.78	1,38E+07
149	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$	2,00E+15	0.00	0,00E+00
150	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	9,72E+18	-1.10	2,06E+07
151	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{HCO}$	5,49E+06	2.80	5,86E+06
152	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}+\text{OH}$	9,00E+15	0.00	0,00E+00

153	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{HO}_2$	5,00E+13	0.00	5,00E+05
154	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	6,00E+13	0.00	2,15E+07
155	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	1,50E+16	0.00	2,05E+07
156	$\text{H}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	7,00E+14	0.00	0,00E+00
157	$2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{OH}$	4,00E+13	0.00	1,85E+07
158	$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO} = \text{OCH}_2\text{OCHO} + \text{OH}$	3,00E+19	0.00	4,00E+07
159	$\text{OCH}_2\text{OCHO} = \text{HOCH}_2\text{OCO}$	1,00E+14	0.00	1,40E+07
160	$\text{HOCH}_2\text{OCO} = \text{HOCH}_2\text{O} + \text{CO}$	2,18E+19	-2.69	1,72E+07
161	$\text{HOCH}_2\text{OCO} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2$	5,31E+18	-2.61	2,08E+07
162	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HCO}$	5,49E+06	2.80	5,86E+06
163	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH}$	9,00E+15	0.00	0,00E+00
164	$\text{HOCH}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{H}$	1,00E+17	0.00	1,49E+07
165	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HOCH}_2\text{O}$	4,50E+18	-1.11	0,00E+00
166	$\text{HCOOH} + \text{M} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	2,30E+16	0.00	5,00E+07
167	$\text{HCOOH} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	1,50E+19	0.00	5,70E+07
168	$\text{HCOOH} = \text{HCO} + \text{OH}$	4,59E+21	-0.46	1,08E+08
169	$\text{HCOOH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}$	2,62E+09	2.06	9,16E+05
170	$\text{HCOOH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	1,85E+10	1.51	-9,62E+05
171	$\text{HCOOH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}$	4,24E+09	2.10	4,87E+06
172	$\text{HCOOH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{OH}$	6,03E+16	-0.35	2,99E+06
173	$\text{HCOOH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{OH}$	3,90E-04	5.80	2,20E+06
174	$\text{HCOOH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{OH}$	1,00E+15	0.00	1,19E+07
175	$\text{HCOOH} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH} + \text{OH}$	1,77E+21	-1.90	2,98E+06

8. Bibliografía

- [1] U.S. Department of Energy. “*Transportation Energy Data Book*”.(2014)Tabla2.5. <http://cta.ornl.gov/data/chapter2.shtml>.
- [2] Philippe Dagaut, Catherine Daly, John M. Simmie y Michel Cathonnet. 28th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute. (1998) pp. 361–369
- [3] Peng Geng, Erming Cao, Qinming Tan y Lijiang Wei. “Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2017) vol. 71, issue C, pp 523-534
- [4] Hyung Jun Kim y Su Han Park. “Optimization study on exhaust emissions and fuel consumption in a dimethyl ether (DME) fueled diesel engine”. *Fuel* 182 (2016) pp. 541–549
- [5] Su Han Park y Chang Sik Lee. Corrigendum to “Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel” . *Energy Convers. Manage.* 86 (2014) pp. 848–863
- [6] Lun Pan, Erjiang Hu, Zeming Tian, Feiyu Yang y Zuohua Huang. “Experimental and Kinetic Study on Ignition Delay Times of Dimethyl Ether at High Temperatures” *Energy&Fuels* 29 (2015)
- [7]<http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
- [8] <https://combustion.llnl.gov/mechanisms/dimethyl-ether>
- [9] http://www.nuigalway.ie/c3/Mechanism_release/frontmatter.html
- [10] Pfahl, U., Fieweger, K. y Adomeit, G. 26th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, pp. 781–789.
- [11] J.J. Hernández, C. Serrano, J. Pérez y A.J. Horrillo “Velocidad de Combustión Laminar del Gas de Gasificación Calculada usando Diferentes Mecanismos de Reacción” Universidad de Valladolid.
- [12] Manuales de usuario de Cosilab. 0D Engine. The Governing Equations. 2.1 Mass and Energy Conservation. pp 5 y 6.
- [13] Manuales de usuario de Cosilab. 1D Premixed Flames & Counterflow Flames. pp. 4-5
- [14] C.A. Daly, J.M. Simmie, J. Wurmel, N. Djebaili y C. Paillard, *Combust. Flame* 125. pp. 1329–1340
- [15] Z. Zhao, A. Kazakov y F.L. Dryer. Technical Meeting of the Eastern States Section of the Combustion Institute. pp. 416–419.
- [16] Alejandro Millán Merino. 36th Symposium International on Combustion (2016), Corea.
- [17] John Martin. Imagen esquema tubo de choque. Whozwholive. (2015) <http://whozwholive.ning.com/profiles/blogs/shock-tube>
- [18] Cosilab. *Combustion Simulation Laboratory*. <http://www.rotexo.com/>

