

# HACIA UN MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL METANOL VÁLIDO PARA ALTA Y BAJA PRESIÓN

## RESUMEN

Como ejemplo más común de biocombustibles siempre se han destacado los alcoholes y han sido objeto de considerable interés. El metanol es el alcohol más simple y a pesar existir estudios sobre su oxidación, no hay ningún mecanismo capaz de reproducir los datos experimentales en un amplio rango de condiciones. Debido al desarrollo de modelos jerárquicos, el mecanismo del metanol forma parte de los mecanismos de oxidación de alcoholes superiores, por lo que su conocimiento resulta de gran importancia.

Este proyecto se apoya en los resultados obtenidos en dos trabajos desarrollados anteriormente en los que se proponen mecanismos para la conversión del metanol en diferentes condiciones y válidos respectivamente para presión atmosférica y para elevada presión. Estos mecanismos de oxidación describen la oxidación de metanol y la interacción con óxidos de nitrógeno. Ambos mecanismos funcionan de manera correcta bajo las condiciones en las que se desarrollaron pero fallan en el rango de presiones opuesto. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de un nuevo mecanismo para la simulación del metanol en todo el rango de presiones.

En base a estos dos mecanismos existentes se creó una primera versión de un mecanismo de oxidación de metanol común para los dos rangos de presión. Los mecanismos de partida comparten la mayor parte de las reacciones y sus parámetros de velocidad, sin embargo existen 28 reacciones diferentes entre ellos cuyos parámetros se calcularon de nuevo para incluirlos en el mecanismo común. Los resultados de la simulación de los tres mecanismos muestran las diferentes concentraciones de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono obtenidas en comparación con los resultados experimentales disponibles.

El análisis global de sensibilidad es una herramienta ampliamente utilizada para investigar los mecanismos de combustión de manera detallada. Para cada parámetro de velocidad de reacción del mecanismo común se estimaron sus límites de incertidumbre y se llevaron a cabo simulaciones de Monte Carlo para predecir las concentraciones máximas y mínimas que es posible obtener a diferentes temperaturas.

Con el fin de identificar los coeficientes globales de sensibilidad y obtener las reacciones más sensibles globalmente susceptibles de ser modificadas para mejorar el rendimiento general del mecanismo se utilizó el método de la Representación de Modelos de Alta Dimensionalidad (HDMR: *High Dimensional Model Representation*).

La reacción más importante de este mecanismo en todas las circunstancias investigadas fue la Reacción 121,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , que controla la concentración de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Para mejorar el mecanismo de reacción, se revisaron los parámetros de velocidad de la misma con lo que se propuso un nuevo mecanismo de reacción.

Se procedió a investigar el mecanismo mejorado mediante un nuevo análisis de sensibilidad, cuyos resultados se mejoraron significativamente lo que sugiere que las recomendaciones de los nuevos parámetros deben estar presentes en la actualización del mecanismo para la conversión del metanol.

## Tabla de contenidos

1. INTRODUCCIÓN .....	4
1.1. Antecedentes .....	4
1.1.1. La importancia del metanol.....	4
1.1.2. Mecanismos originales.....	4
1.1.3. Sistemas experimentales .....	4
1.1.4. Análisis de sensibilidad.....	5
1.2. Objetivo.....	5
1.3. Alcance.....	6
1.4. Contexto y limitaciones.....	6
1.5. Métodos.....	7
1.5.1. Parametrización y simulaciones de los mecanismos de reacción.....	7
1.5.2. Análisis local de sensibilidad .....	8
1.5.3. Simulación de Monte Carlo.....	8
1.5.4. Análisis global de sensibilidad.....	8
2. EL MECANISMO COMÚN.....	10
2.1. Mecanismos de reacción sin reacciones relativas a óxidos de nitrógeno.....	10
2.2. Creación del mecanismo común .....	10
2.2.1. Nuevos parámetros de velocidad.....	10
2.3. Primeras simulaciones y gráficas comparativas .....	11
2.4. Modificaciones .....	15
3. LOS LÍMITES DE INCERTIDUMBRE .....	16
3.1. Bases de datos utilizadas .....	16
3.2. Obtención de los límites de incertidumbre.....	16
4. ANÁLISIS LOCAL DE SENSIBILIDAD.....	21
4.1. Cálculo de los coeficientes locales de sensibilidad.....	21
4.2. Las reacciones más sensibles .....	22
5. SIMULACIONES DE MONTE CARLO .....	24
5.1. Generación de las variables aleatorias de entrada .....	24
5.2. Resultados de fiabilidad .....	24

6.	ANÁLISIS GLOBAL DE SENSIBILIDAD.....	27
6.1.	High Dimensional Model Representation (HDMR) .....	27
6.1.1.	Resultados de primer orden.....	27
6.1.2.	Resultados de segundo orden .....	29
6.2.	Reacción controlante .....	29
7.	VERSIÓN ACTUALIZADA DEL MECANISMO.....	30
7.1.	Nuevos parámetros de reacción.....	30
7.2.	Análisis de sensibilidad.....	32
8.	CONCLUSIONES .....	35
8.1.	Resumen de los resultados .....	35
8.2.	Trabajo futuro.....	36
8.3.	Impacto del trabajo desarrollado .....	36
	BIBLIOGRAFÍA.....	38
	LISTA DE TABLAS.....	39
	LISTA DE FIGURAS .....	40

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Antecedentes

### 1.1.1. La importancia del metanol

Como ejemplo más común de biocombustibles siempre se han destacado los alcoholes y han sido objeto de considerable interés [1]. Los hidrocarburos oxigenados, son considerados hoy en día como una alternativa a la gasolina en materia de transporte. Entre ellos, el metanol, siendo el alcohol más simple, posee gran interés debido a los diferentes recursos posibles para su producción. El metanol es, comparativamente, un combustible limpio, entre otras cosas, por la presencia de oxígeno en su composición y la ausencia del fuerte enlace C-C en su estructura, lo que limita la probabilidad de que se produzca una combustión incompleta.

Un mecanismo de reacción es un conjunto de procesos elementales (también llamados pasos elementales o reacciones elementales) que explican cómo se desarrolla el proceso de reacción. El hecho de que el mecanismo explique los resultados experimentales no es una prueba de que dicho mecanismo sea el correcto. El mecanismo es nuestra racionalización de una reacción química.

El metanol es el alcohol más simple y, a pesar de existir estudios sobre su oxidación, no hay ningún mecanismo capaz de reproducir los datos experimentales en un amplio rango de condiciones. Debido al desarrollo de modelos jerárquicos, el mecanismo del metanol forma parte de los mecanismos de oxidación de alcoholes superiores, por lo que el conocimiento de dicho mecanismo resulta de gran importancia.

### 1.1.2. Mecanismos originales

Este proyecto se apoya en los resultados obtenidos en dos trabajos desarrollados anteriormente en los que se proponen mecanismos para la conversión del metanol en diferentes condiciones y válidos respectivamente para presión atmosférica y para elevada presión.

Se considera (i) un mecanismo de oxidación de metanol para la simulación de la conversión de metanol en un reactor de flujo-pistón a presión atmosférica en un rango de temperaturas de 700-1500 K [2], y (ii) un mecanismo de oxidación de metanol para el análisis de la conversión de metanol a presiones elevadas, de hasta 100 bares [3]. Estos mecanismos de oxidación describen la oxidación de metanol y la formación de óxidos de nitrógeno. El mecanismo a presión atmosférica contiene 502 reacciones de 68 especies (27 especies y 168 reacciones sin considerar las reacciones en las que participa el óxido de nitrógeno). El mecanismo de alta presión contiene 506 reacciones de 68 especies (27 especies y 172 reacciones sin los óxidos de nitrógeno). Todas las reacciones que componen los mecanismos, sin la química de nitrógeno, están detalladas en el Anexo A.

### 1.1.3. Sistemas experimentales

En la Tabla 1.1 y Tabla 1.2 se detallan los dos tipos de datos experimentales que se utilizaron en el desarrollo de cada mecanismo, en concreto, en la Tabla 1.1 se incluyen los experimentos a baja presión (1 bar) correspondientes a los sets 1-6 [2] y en la Tabla 1.2 los experimentos a alta presión correspondientes a los sets E1-E5 [3]. La instalación experimental

utilizada durante el desarrollo del mecanismo de metanol se describe detalladamente en los trabajos de referencia [2,3].

**Tabla 1.1 Condiciones iniciales y tiempos de residencia de los experimentos a presión atmosférica [2]**

Experimento	CH <sub>3</sub> OH(ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O(%)	NO(ppm)	N <sub>2</sub> (%)	λ	res.Time(s)
Set 1	225	206	1.75	0	98.2069	0.61	179/T
Set 2	325	429	1.87	0	98.0546	0.88	180/T
Set 3	321	3821	1.78	0	97.8058	7.94	180/T
Set 4	450	250	1.16	505	98.7195	0.37	188/T
Set 5	450	771	1.10	416	98.7363	1.14	182/T
Set 6	330	7256	0.94	3450	97.9564	14.66	185/T

**Tabla 1.2 Condiciones iniciales y tiempos de residencia de los experimentos a alta presión [3]**

Experimento	P(bar)	CH <sub>3</sub> OH(ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	NO(ppm)	N <sub>2</sub> (%)	λ	res.Time(s)
E1	20	3070	921	0	99.6009	0,2	1317,36/T
E2	50	3070	921	0	99.6009	0,2	3293,39/T
E3	100	3070	921	0	99.6009	0,2	6586,79/T
E4	100	3070	4605	0	99.2325	1	6586,79/T
E5	100	3070	92100	0	90.483	20	6586,79/T

#### 1.1.4. Análisis de sensibilidad

Los mecanismos de reacción se actualizan constantemente a través de nuevos experimentos y cálculos para mejorar el rendimiento de los datos cinéticos. El análisis de sensibilidad permite identificar cuáles son los efectos de cada una de las variables de entrada sobre la salida de un modelo químico. Se tiene en cuenta el efecto de cada una de estas variables cuando actúan de forma independiente y los efectos de éstas cuando actúan de manera combinada.

El análisis de sensibilidad permite mejorar el diseño de los modelos químicos que son insatisfactorios, por lo que las reacciones que tienen mayor influencia en los resultados pueden ser identificadas.

## 1.2. Objetivo

Los mecanismos de oxidación de metanol a alta presión y presión atmosférica funcionan correctamente bajo las condiciones a las que fueron desarrollados pero fallan en el rango de presión opuesto. Estos mecanismos utilizan diferentes parámetros de velocidad para algunas reacciones implicadas.

El objetivo de este proyecto es presentar las pautas a seguir para la creación de un nuevo mecanismo de oxidación de metanol común basado en los ya existentes, para simular la conversión de metanol a lo largo de todo el rango de presiones.

### 1.3. Alcance

Este proyecto se apoya en los resultados obtenidos gracias a dos trabajos desarrollados anteriormente, por lo tanto, el primer paso ha sido analizar ambos mecanismos en los que luego se va a basar el avance de todo el proyecto.

Se buscó el primer mecanismo simplificado con el que comenzar el análisis que conduzca a un solo mecanismo unificado. Se compararon ambos mecanismos principales con el fin de seleccionar, ya sea aquellas reacciones pertenecientes a ambos pero con diferentes parámetros de reacción, o bien aquellas reacciones que solo pertenecen a uno de los mecanismos.

A continuación, se calcularon los nuevos parámetros de las reacciones comunes. Para ello se realizó un promedio sencillo de los parámetros de Arrhenius. Un mecanismo más sofisticado se desarrollará más adelante. Se analizó este nuevo mecanismo del mismo modo que los dos originales. Una vez obtenido el nuevo mecanismo fusionado, se asignaron los límites de incertidumbre de cada reacción acudiendo a diferentes bases de datos.

Dichos límites de incertidumbre permiten crear las variables aleatorias que servirán de entrada para la simulación de Monte Carlo. A partir de dicha simulación se obtuvieron los valores nominales de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y se pudieron conocer sus límites de fiabilidad (máximo y mínimo valor de concentración a la salida) así como los valores medios. Los parámetros de salida se reservarán para el posterior análisis global de sensibilidad.

El análisis local de sensibilidad permitió obtener la temperatura a la que las reacciones poseen un valor de sensibilidad mayor, para ser utilizada en el posterior análisis global de sensibilidad.

El último paso fue un análisis global de sensibilidad. Se utilizó el método HDMR para identificar los coeficientes globales de sensibilidad y obtener las reacciones más sensibles globalmente que puedan ser modificadas para mejorar la interpretación general del mecanismo.

Una vez conocida dicha reacción se procedió a la mejora de sus parámetros de velocidad con el que se modifica el mecanismo para realizar de nuevo los mismos análisis de sensibilidad y observar la variación respecto a los anteriores resultados.

Se comprobó la diferencia del último mecanismo de unión analizado tras los cambios para proceder a la comparación gráfica de los resultados y su análisis, y así exponer las pautas a seguir para la obtención del mejor mecanismo de oxidación de metanol posible.

### 1.4. Contexto y limitaciones

Este proyecto se ha realizado gracias a la unión de dos universidades por medio de una estancia Erasmus de cinco meses en la ciudad de Budapest. La Universidad de Zaragoza, ha aportado los mecanismos de reacción con los que se ha trabajado, y la Universidad Eötvös Loránd de Budapest ha aportado su amplio conocimiento y las herramientas necesarias para el análisis de dichos mecanismos y la obtención de un único mecanismo mejorado.

En el momento de la realización de este proyecto el mecanismo de alta presión se encontraba en desarrollo, por tanto, los datos experimentales disponibles se limitan a uno sólo de

los experimentos mencionados anteriormente, en concreto el Experimento E4, lo que impide hacer un estudio más exhaustivo del mecanismo de alta presión, y por consiguiente, del mecanismo de unión que se requiere.

## 1.5.Métodos

Es necesario crear un nuevo mecanismo válido para ambas, alta y baja presión, y para ello se lleva a cabo un análisis de sensibilidad, que es una técnica que provoca cambios sistemáticos de los parámetros de un modelo para determinar los efectos de dichos cambios.

Con la acumulación de conocimiento sobre los mecanismos cinéticos bajo investigación y con el avance y poder de las nuevas tecnologías de la computación, detallados modelos cinéticos complejos son cada vez más utilizados como herramienta de predicción y ayuda para la comprensión de los fenómenos subyacentes. El análisis de sensibilidad ha demostrado ser una herramienta poderosa para la investigación de un modelo cinético complejo.

El análisis de sensibilidad puede ser utilizado para identificar aquellos parámetros más influyentes en el mecanismo así como descartar las especies redundantes permitiendo la reducción de las reacciones en el modelo.

### 1.5.1. Parametrización y simulaciones de los mecanismos de reacción

El paquete de programas CHEMKIN es una colección de subrutinas y programas de simulación escrito en lenguaje FORTRAN para resolver problemas que afectan a la cinética de eliminación de gases, el equilibrio y las propiedades de transporte. En este proyecto se utilizó la versión CHEMKIN -II [6]. CHEMKIN -II permite resolver las ecuaciones diferenciales de un mecanismo de reacción detallado, con miles de reacciones de varias especies, esto puede conducir a la comprensión global de un proceso en detalle, y que involucra múltiples especies químicas, rangos de concentración y temperaturas. Las capacidades de cómputo de CHEMKIN - II permiten el estudio en detalle de un proceso químico, incluyendo compuestos intermedios así como trazas de compuestos.

Para los coeficientes de velocidad de reacción generalmente se asume una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius. Dado que en la mayoría de los procesos de combustión se cubre un amplio rango de temperatura durante las simulaciones, se utiliza la expresión de Arrhenius extendida:

$$k = A T^{\beta} \exp\left(\frac{-E}{R_c T}\right)$$

donde  $A$  es el "factor pre-exponencial",  $\beta$  es el exponente de la temperatura, y  $E$  la energía de activación. Estos tres parámetros son necesarios para la entrada al paquete de datos de CINÉTICA EN FASE GAS (*GAS-PHASE KINETICS*) para cada reacción.

### 1.5.2. Análisis local de sensibilidad

Los valores de sensibilidad local se calculan mediante las derivadas parciales de la salida respecto a las entradas del modelo y describen el efecto de pequeñas perturbaciones en los parámetros en torno a su valor nominal. Debido a su naturaleza, se tiene en cuenta el efecto del cambio de un parámetro mientras todos los demás se fijan en sus valores nominales. Este análisis se hace generalmente usando el cálculo de sensibilidad incorporado en los programas de simulación cinética.

En los paquetes de programas de simulación se suele investigar la sensibilidad solamente respecto a los factores pre-exponenciales. El cálculo puede hacerse también utilizando el método de fuerza bruta (modificación del parámetro pre-exponencial de las reacciones de forma manual), pero es muy raro que el impacto de otros parámetros, como por ejemplo, los límites de baja presión, sean investigados. Sin embargo, los resultados de la simulación pueden ser sensibles a los límites de baja presión de algunas reacciones. En este trabajo, se calculó también la sensibilidad de las reacciones con parámetros de baja presión. Se realizaron las simulaciones y cálculos de los coeficientes de sensibilidad local mediante un programa automático [4]. Dicho programa, escrito en MATLAB [5], utiliza el paquete CHEMKIN-II [6] para las simulaciones. Dado que el programa requiere los datos en formato PriMe[<http://www.primekinetics.org/>] todos los experimentos se convirtieron en archivos xml.

Los valores experimentales y los resultados de la simulación deben ser comparados con regularidad durante el procedimiento de desarrollo del mecanismo y la concordancia de los resultados es observada tan sólo cualitativamente. La representación gráfica de los errores experimentales se está convirtiendo en una herramienta común. La concordancia puede ser cuantitativamente caracterizada usando las medidas disponibles en el trabajo de Szely y cols.[7].

### 1.5.3. Simulación de Monte Carlo

El Método de Monte Carlo es una serie de simulaciones para la evaluación iterativa de un modelo determinista con conjuntos de números aleatorios como entradas. Este método se utiliza a menudo cuando el modelo es complejo, no lineal, o implica algo más que un par de parámetros inciertos.

El Muestreo por Hipercubo Latino (LHS: *Latin Hypercube Sampling*) es una técnica de generación de muestras. LHS es un método estadístico para la generación de una distribución multidimensional de todos los parámetros posibles. El método de muestreo se aplica a menudo en el análisis de incertidumbre.

### 1.5.4. Análisis global de sensibilidad

Con el análisis de sensibilidad se puede identificar cuáles son las entradas que afectan más a las salidas del modelo, lo que define la importancia de cada variable. El grado de importancia de una variable es directamente proporcional al grado de esfuerzo que debe prestarse a su medición o muestreo. Un análisis global de sensibilidad explora las interacciones entre las variables en todo el espacio de las variables de entrada, mientras que los análisis locales de sensibilidad solo pueden aplicarse cuando las incertidumbres del espacio de entrada son pequeñas, como en el caso en el que los parámetros de entrada son bien conocidos o cuando el modelo no es altamente-no lineal. Cuando las incertidumbres del espacio de entrada son

grandes, las sensibilidades obtenidas con un análisis local con frecuencia no son representativas para todas las regiones del espacio de entrada.

El análisis global de sensibilidad es un método ampliamente utilizado para la investigación de los mecanismos de combustión de una manera más detallada. El método de Representación de Modelos de Alta Dimensionalidad (HDMR: *High Dimensional Model Representation*) es un conjunto de herramientas que pueden utilizarse para construir un metamodelo plenamente funcional y para calcular de manera eficiente los índices de sensibilidad basados en la varianza. El método fue presentado por Rabitz y Alis [8] y se aplica en el campo de la cinética de reacción [9, 10]. Un algoritmo de optimización, que determina automáticamente el orden óptimo de los polinomios utilizados en la expansión HDMR para la aproximación de las funciones de los componentes ha sido desarrollada por Ziehn y Tomlin [10] como una extensión a las herramientas existentes. Además, con el fin de excluir reacciones que no son importantes una mejora del método HDMR ha sido introducida recientemente por Ziehn y Tomlin [9]. Esto es particularmente útil si el número de parámetros de entrada es mayor que 20, que es el caso en el mecanismo de oxidación de metanol investigado en este proyecto.

En este trabajo, se utilizó el software GUI-HDMR basado en MATLAB [11] para calcular los coeficientes de sensibilidad global.

## 2. EL MECANISMO COMÚN

### 2.1. Mecanismos de reacción sin reacciones relativas a óxidos de nitrógeno

La fiabilidad de un mecanismo de oxidación de metanol es crucial para una predicción precisa de los óxidos de nitrógeno. Por ello, el primer paso fue el estudio de la química del metanol puro, sin tener en cuenta la presencia de reacciones o especies en las que intervienen óxidos de nitrógeno. De los mecanismos de reacción originales se eliminaron las reacciones relativas a óxidos de Nitrógeno con el fin de obtener una versión del mecanismo simplificada.

Por lo tanto, de los seis sistemas experimentales presentados en la Tabla 1.1, aquellos que contienen nitrógeno no han sido utilizados en el desarrollo de este mecanismo. Es decir, solamente los Sistemas 1, 2 y 3 de los experimentos de presión atmosférica se han estudiado. Así mismo, como comentábamos anteriormente, estos experimentos se completan con el único experimento disponible para el mecanismo de alta presión, el Sistema E4 de la Tabla 1.2.

### 2.2. Creación del mecanismo común

#### 2.2.1. Nuevos parámetros de velocidad

Para crear un mecanismo de reacción común para baja y alta presión, es necesario crear un sub-sistema de reacciones comunes mediante la unión de las reacciones involucradas en cada mecanismo. Afortunadamente, ambos mecanismos de reacción contienen el mismo conjunto de especies, sin embargo, usan distinto sistema de reacciones. La mayoría de las reacciones son comunes, pero hay 8 reacciones que se encuentran tan sólo en uno de los mecanismos, concretamente, 6 reacciones aparecen únicamente en el mecanismo de baja presión y 2 reacciones en el mecanismo de alta presión. Además, de todas las reacciones comunes existentes en ambos mecanismos hay 28 que utilizan diferentes parámetros de velocidad según el caso de alta o baja presión. Todas las reacciones de los mecanismos originales y sus parámetros aparecen en el Anexo A.

El primer paso para la obtención de un mecanismo válido para ambos rangos de presión es la unión de dichos mecanismos con el fin de obtener un único mecanismo común que permita iniciar el análisis y desarrollo del mismo para su posterior mejora. Para hallar los nuevos parámetros de velocidad de las 28 reacciones comunes se realizó un promedio entre sus parámetros originales como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{2} \ln k_1 = \frac{1}{2} \left( \ln A_1 + \beta_1 \ln T - \frac{E_1}{R T} \right)$$

$$\frac{1}{2} \ln k_2 = \frac{1}{2} \left( \ln A_2 + \beta_2 \ln T - \frac{E_2}{R T} \right)$$

---

$$\ln(k_1 k_2)^{1/2} = \ln(A_1 A_2)^{1/2} + \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \ln T - \frac{E_1 + E_2}{2} \frac{1}{R T}$$

$$\ln k = \ln A + \beta \ln T - \frac{E}{RT}$$

Consideremos la Reacción 119 como ejemplo:



Los parámetros de Arrhenius en el mecanismo de alta presión son:

$$A_h = 1.50 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta_h = 1.4434, E_h = 113 \text{ cal mol}^{-1}$$

Y en el mecanismo de baja presión:

$$A_l = 1.40 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta_l = 2, E_l = -3510 \text{ cal mol}^{-1}$$

Los valores intermedios que se utilizaron en el mecanismo común son:

$$A_m = \sqrt{A_h \cdot A_l} = 14491377 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$\beta_m = \frac{\beta_h + \beta_l}{2} = 1.7217,$$

$$E_m = \frac{E_h + E_l}{2} = -1698.5 \text{ cal mol}^{-1}$$

La Figura 1 muestra las diferencias entre los parámetros cinéticos considerados para la Reacción 119.

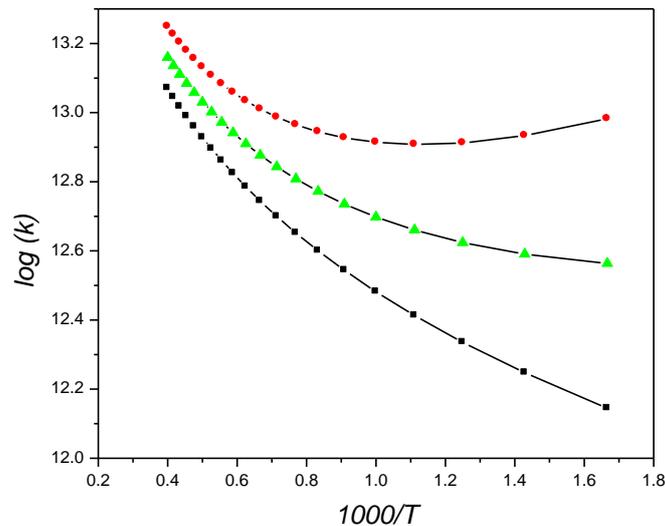


Figura 1. Gráfica de Arrhenius de la reacción  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  para alta presión (cuadrados), baja presión (círculos) y variables intermedias (triángulos)

### 2.3. Primeras simulaciones y gráficas comparativas

Una vez que el mecanismo común ya está definido, las primeras simulaciones de los experimentos se llevaron a cabo. SENKIN es un programa que predice el comportamiento cinético químico de una mezcla gaseosa homogénea en un sistema cerrado [17].

Para resolver un problema usando SENKIN, el usuario debe acceder a la base de datos termodinámicos de CHEMKIN, ejecutar el intérprete de CHEMKIN (lo que permite la lectura de la información acerca de las especies y reacciones químicas de un determinado mecanismo de reacción), e introducir los datos de entrada en SENKIN. Cada uno de estos datos es almacenado en un fichero de texto y contiene los datos de un problema particular y los parámetros necesarios para resolverlo. Un caso típico es este tipo de ficheros de entrada es:

```
CONT
PRES 1
TEMP 700
TIME 0.25714
TLIM 1800
DELT 1.0e-6
RTOL 1.0e-5
ATOL 1.0e-15
REAC CH3OH 0.0325
REAC O2 0.0429
REAC H2O 1.87
REAC N2 98.0546
END
```

Este caso pertenece al Experimento 2, en el que la temperatura (TEMP) de 700 K es constante durante toda la simulación (CONT), la presión es de 1 bar (PRES), el tiempo de residencia (TIME) se calcula mediante la expresión  $180/T$ , donde el tiempo de residencia se expresa en segundos y la temperatura en Kelvin. Se detalla la concentración de las sustancias involucradas y sus unidades vienen dadas en fracciones molares (REAC). Las simulaciones se llevaron a cabo bajo las condiciones indicadas en los sistemas experimentales, y se compararon los resultados obtenidos con cada mecanismo de reacción.

A partir de estas simulaciones se obtienen la concentración de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono a partir de los tres mecanismos que deseamos estudiar, el mecanismo a presión atmosférica, a alta presión y el mecanismo común creado a partir de los dos anteriores. Estos resultados se compararon a su vez con los resultados experimentales para cada uno de los experimentos de baja presión (Experimentos 1, 2 y 3) y el experimento disponible de alta presión (Experimento E4).

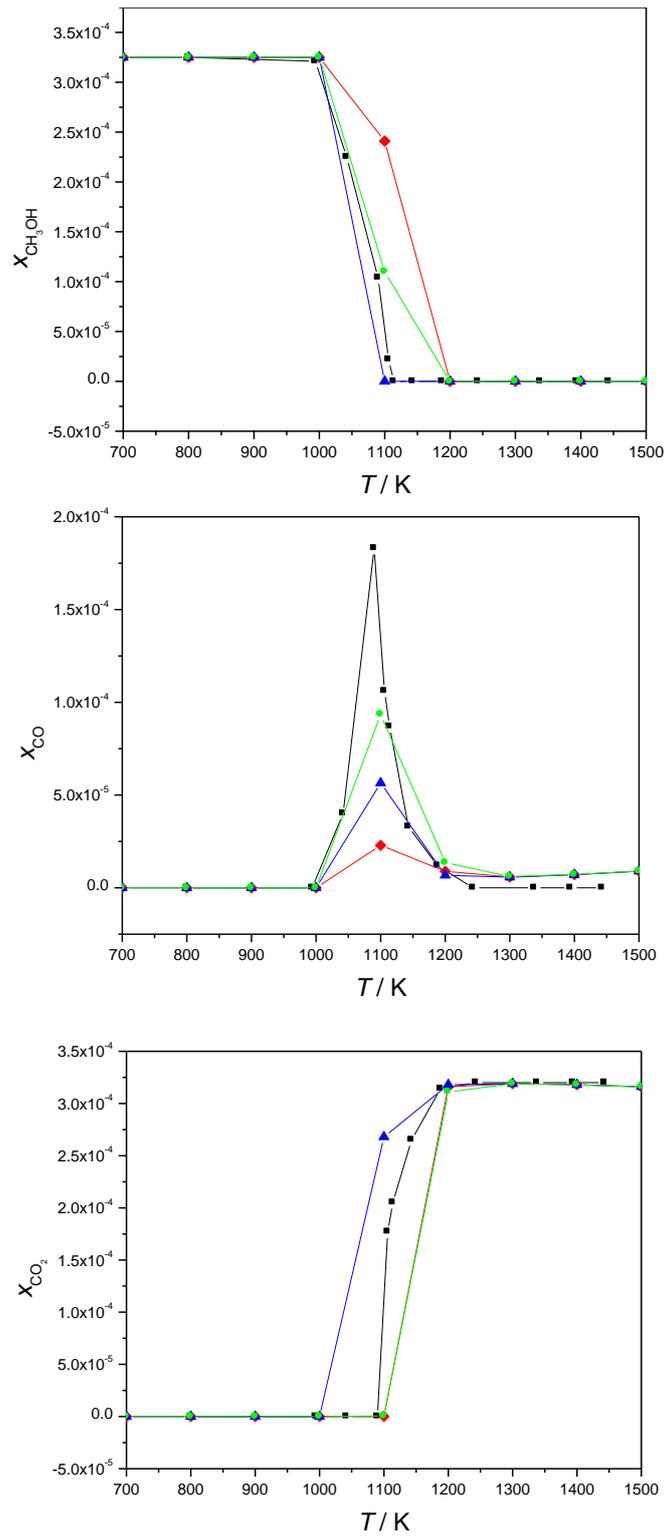


Figura 2. Fracción molar de (a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (b)  $\text{CO}$  and (c)  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 2 [2]. Los cuadrados representan los valores medidos experimentalmente, los rombos corresponden a los resultados de alta presión, los círculos corresponden al mecanismo de baja presión y los triángulos a los resultados de simulación del mecanismo común.

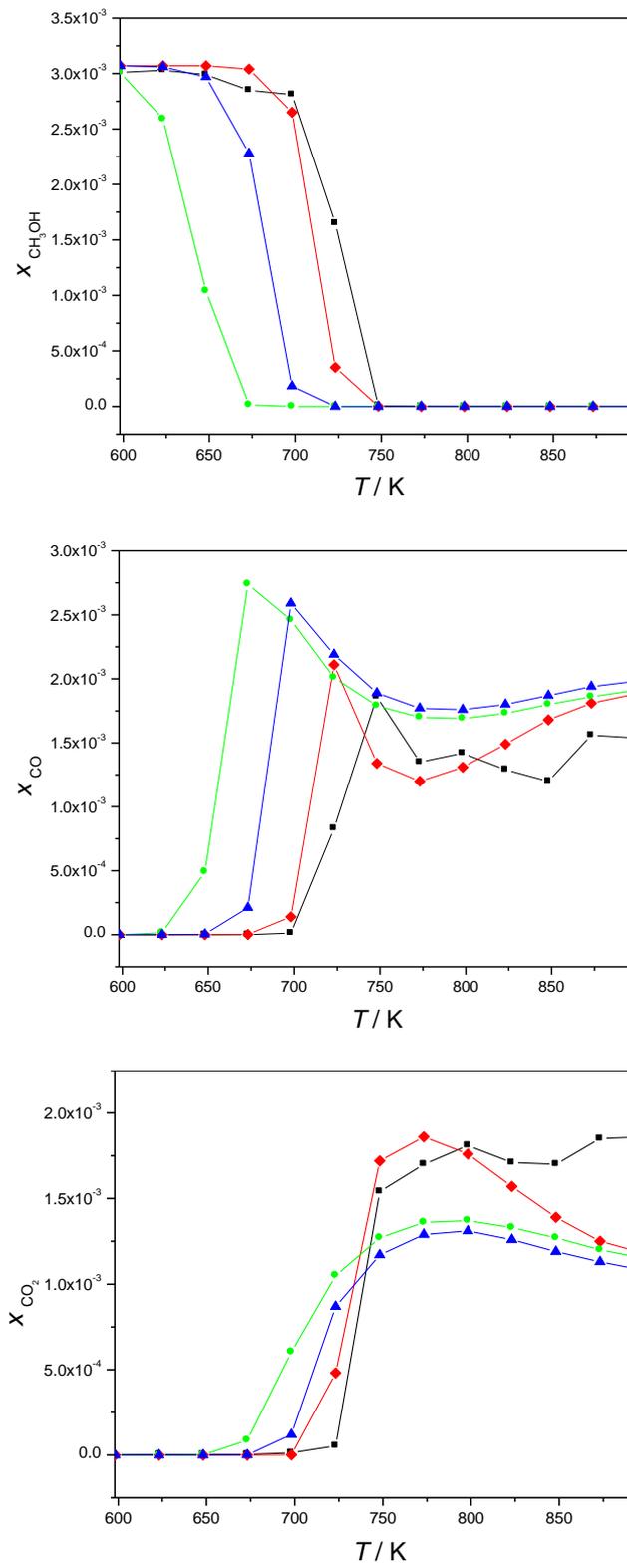


Figura 3. Fracción molar de (a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (b)  $\text{CO}$  and (c)  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento E4 [3]. Los cuadrados representan los valores medidos experimentalmente, los rombos corresponden a los resultados de alta presión, los círculos corresponden al mecanismo de baja presión y los triángulos a los resultados de simulación del mecanismo común.

El mecanismo a presión atmosférica explica de manera más precisa la conversión de las sustancias en el Experimento 2 (ver Figura 2), mientras que el mecanismo de alta presión es más efectivo en el Experimento E4 (ver Figura 3), donde la presión es de 100 bar. La primera versión del mecanismo común y unificado es una buena aproximación para comenzar los cálculos del análisis de sensibilidad.

## 2.4. Modificaciones

La dependencia con la temperatura de algunas reacciones del mecanismo se describe mediante dos (7 reacciones) o tres (1 reacción) ecuaciones de Arrhenius. Dicha reacción descrita por tres ecuaciones de Arrhenius supone un problema para el análisis de sensibilidad ya que contiene un valor negativo en uno de los factores pre-exponenciales de la ecuación,  $A$ . La suma de los tres parámetros produce un coeficiente de velocidad correcto, pero este tipo de parametrización debe ser modificada ya que un valor negativo del factor pre-exponencial no puede ser manipulado en el espacio logarítmico. Para este trabajo, una parametrización simple descrita por Keyser [12] se usó de acuerdo con Dryer y cols. [13] en lugar de la triple descripción original.

Parametrización en el mecanismo original:

	<b>A</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>E</b>
20. HO <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	3.6E21	-2.100	9000
DUPLICATE			
21. HO <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	2.0E15	-0.600	0
DUPLICATE			
22. HO <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	-2.2E96	-24.000	49000
DUPLICATE			

Modificación de los parámetros:

	<b>A</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>E</b>
20. HO <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	2.89E13	0.0	-497.0

El mecanismo de reacción completo, con todas las reacciones y sus parámetros de velocidad están detallados en el Anexo B.

### 3. LOS LÍMITES DE INCERTIDUMBRE

#### 3.1. Bases de datos utilizadas

Un "límite de incertidumbre" es una estimación del error total de una medición. Puesto que no podemos presumir de conocer el "verdadero" valor de una cantidad medida simplemente a partir de la experiencia, sólo podemos estimar el error observando la dispersión de los resultados, que es la señal que permite hallar errores aleatorios.

Para llevar a cabo las posteriores simulaciones de Monte Carlo es necesario estimar los límites de incertidumbre de los parámetros de velocidad en cada reacción del mecanismo común. Estas estimaciones estuvieron basadas en la más reciente evaluación de Baulch y cols. [14]. El documento presenta los datos cinéticos evaluados para el modelado de la combustión, estableciendo los datos termodinámicos relevantes, mediciones de los coeficientes de velocidad, evaluación de la fiabilidad de los datos, referencias, y para cada reacción se recomiendan los coeficientes de velocidad más adecuados. En general, se aceptan los límites de incertidumbre recomendados por Baulch y cols. pero si estos valores no cubren el coeficiente de velocidad utilizado en el mecanismo común, el valor de dichos límites se aumenta hasta que se sitúe dentro de los límites.

Para aquellas reacciones que no poseen recomendaciones en la evaluación de Baulch y cols., se utilizó la base de datos cinético químicos de NIST [15]. En el mecanismo común existen 20 reacciones que no aparecen en ninguna de estas dos referencias, en este caso, el intervalo de incertidumbre fue estimado en una unidad,  $\Delta \log(k) = 1$ .

#### 3.2. Obtención de los límites de incertidumbre

La representación gráfica de los valores recomendados por Baulch con su incertidumbre y los valores que se usan en el mecanismo común, permite observar si el valor usado en el mecanismo del metanol se encuentra entre los límites de incertidumbre de Baulch a cualquier temperatura.

Vamos a considerar la Reacción 57 del mecanismo común como ejemplo:



Los parámetros de Arrhenius de esta reacción son los siguientes:

$$A = 4.1 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta = 3.156, E = 8755 \text{ cal mol}^{-1}$$

Los valores recomendados y la fiabilidad de éstos de acuerdo con Baulch son:

$$k = 1.02 \cdot 10^{-18} T^{2.50} \exp(-4825/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ over the range } 350\text{-}2500 \text{ K}$$

$$A = 6.14E05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta = 2.5, E = 9581.857 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta \log k = \pm 0.2 \text{ at } 1000 \text{ K, rising to } \pm 0.4 \text{ at } 350 \text{ K and } 2500 \text{ K}$$

La representación gráfica de estos valores (ver Figura 4) permite observar si el valor utilizado por la reacción del mecanismo común se encuentra entre los límites de incertidumbre.

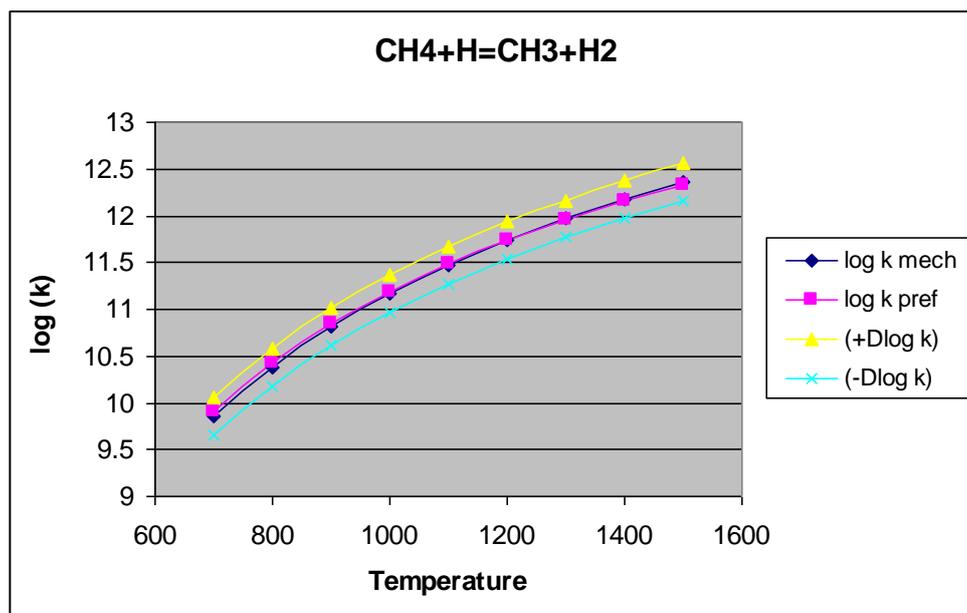


Figura 4. Temperatura [K] frente a  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  del mecanismo común (rombos), valores recomendados por Baulch (cuadrados) y los límites de incertidumbre asignados a los valores del mecanismo común (triángulos y cruces)

Para este caso, los coeficientes de velocidad son muy similares y caen entre los límites de incertidumbre, sin embargo, en el caso de que la curva de velocidad se encontrase fuera de dichos límites, éstos se extenderían hasta que se pudiesen mantener las dos curvas entre los límites.

Como se ha comentado anteriormente, cuando los parámetros de velocidad de una reacción no están disponibles entre los datos evaluados de Baulch, el recurso utilizado es la base de datos cinético químicos de NIST (National Institute of Standards and Technology) donde es posible encontrar una recopilación de datos cinéticos de reacción en fase gas.

Los límites de incertidumbre en este caso se calcularon manteniendo entre ellos todas las curvas de reacción en todo el intervalo de temperatura. Por ejemplo, la Reacción 16 del mecanismo común es:



Cuyos parámetros de reacción de Arrhenius son:

$$A = 7.40 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta = 2.433, E = 53502 \text{ cal mol}^{-1}$$

Los valores recomendados y su fiabilidad según NIST son:

2000MIC/SUT1471-1478

$$T = 400 - 2300 \quad 1.28 \times 10^{-12} [\text{cm}^3/\text{molec} \text{ule s}] (T/298 \text{ K})^{2.43} e^{-224 [\text{kJ}/\text{mole}]/RT}$$

$$A = 7.49 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta = 2.43, E = 53498.93 \text{ cal mol}^{-1}$$

1999KAR/OSH11918-11927

$$T = 298 - 1000 \quad 6.31 \times 10^{-11} [\text{cm}^3/\text{molec} \text{ule s}] (T/298 \text{ K})^{0.17} e^{-233 [\text{kJ}/\text{mole}]/RT}$$

$$A = 1.44 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta = 0.17, E = 55648.44 \text{ cal mol}^{-1}$$

1989KOI2480-2484

$$T = 1000 - 1400 \quad 6.81 \times 10^{-8} \text{ [cm}^3/\text{molec} \cdot \text{s}] e^{-285 \text{ [kJ/mole]}/RT}$$

$$A = 4.10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta = 0, E = 68067.83 \text{ cal mol}^{-1}$$

1986TSA/HAM1087

$$T = 300 - 2500 \quad 2.41 \times 10^{-10} \text{ [cm}^3/\text{molec} \cdot \text{s}] e^{-237 \text{ [kJ/mole]}/RT}$$

$$A = 1.45 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \beta = 0, E = 56603.77 \text{ cal mol}^{-1}$$

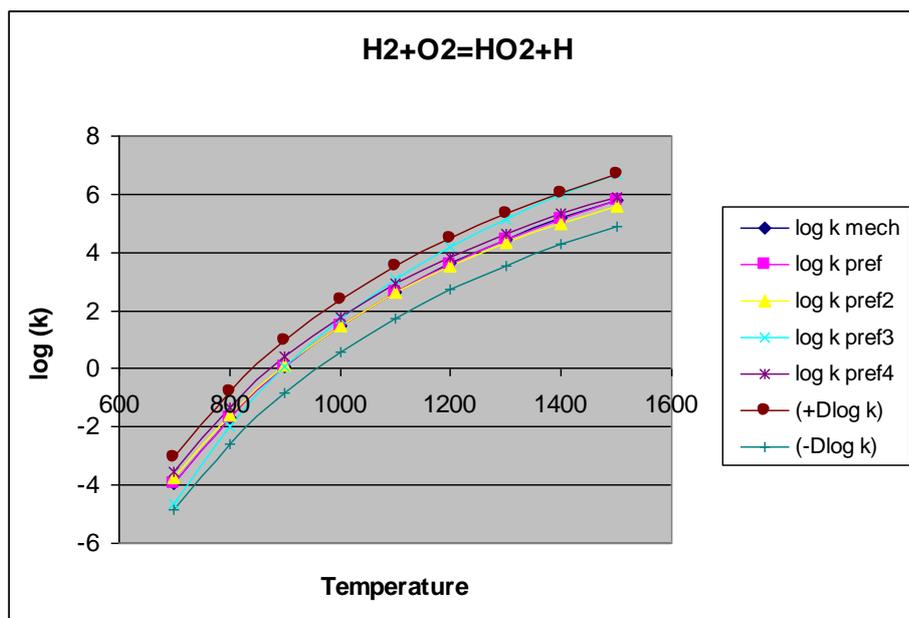


Figura 5. Temperatura [K] frente a  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  del mecanismo común (rombos), las velocidades de reacción procedentes de NIST (4 referencias) y los límites de incertidumbre asignados al mecanismo unificado (círculos y rayas horizontales)

Representando gráficamente los datos de NIST y la velocidad de reacción original (ver Figura 5), se obtiene el intervalo de incertidumbre. Estos límites han sido determinados para mantener todos los parámetros recomendados entre ellos. El valor de dicha incertidumbre para esta reacción es de  $\pm 0.9$ .

Bajo ciertas condiciones, algunas expresiones de la velocidad de reacción dependen de la presión además de depender de la temperatura. En los datos evaluados de Baulch también están incluidas este tipo de reacciones. Como ejemplo, la Reacción 9 del mecanismo unificado:



A la hora de numerar las reacciones, los valores para alta presión y baja presión se separaron, por lo tanto la Reacción 9 corresponde a los valores límites de alta presión y la Reacción 175 se corresponde con los límites de baja presión. A partir de estos límites se pueden calcular las velocidades de reacción utilizando una serie de ecuaciones detalladas en el manual de CHEMKIN [6] y que pueden ser consultadas en el Anexo C.

Los parámetros de velocidad la reacción son:

Límites de alta presión:  $A = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta = 0.6$ ,  $E = 0 \text{ cal mol}^{-1}$   
 Límites de baja presión:  $A = 6.37 \cdot 10^{20} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta = -1.72$ ,  $E = 520 \text{ cal mol}^{-1}$   
 TROE /  $\alpha = 0.8$        $T^{***} = 1.0\text{E-}30$        $T^* = 1.0\text{E}30 /$

Los valores recomendados y la fiabilidad según Baulch son:

$k_o = 7.3 \cdot 10^{-29} T^{-1.3} \text{ cm}^6 \text{ molecules}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for  $M = N_2$  over the range 298-2000 K.  
 $k_\infty = [0.32 T^{0.56} + 2.9 \cdot 10^4] \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  over the range 298-1500 K  
 $F_c = 0.57$  for  $M = N_2$  over the range 298-1500 K.  
 $\Delta \log k_o = \pm 0.1$  at 298 K rising to  $\pm 0.2$  at 2000 K for  $M = \text{Ar}$  and for  $M = N_2$ .  
 $\Delta F_c(\text{Ar}) = \Delta F_c(\text{N}_2) = \Delta F_c(\text{H}_2\text{O}) = \pm 0.1$  over the range 298-1500 K.

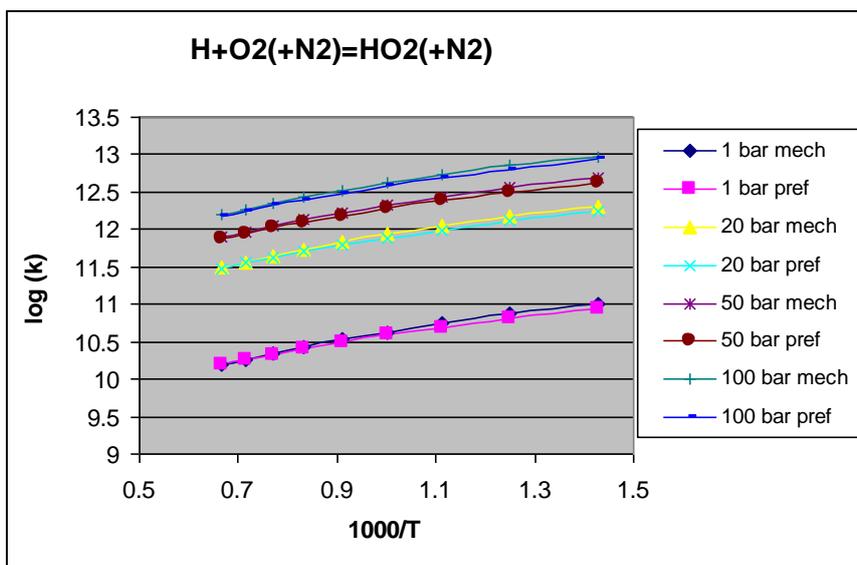


Figura 6. Gráficas de Arrhenius para diferentes presiones de ambos parámetros de velocidad, el mecanismo unificado y las variables recomendadas para la Reacción 9

Representaciones de los valores para cada presión permite obtener los límites de incertidumbre de cada una (Figura 7):

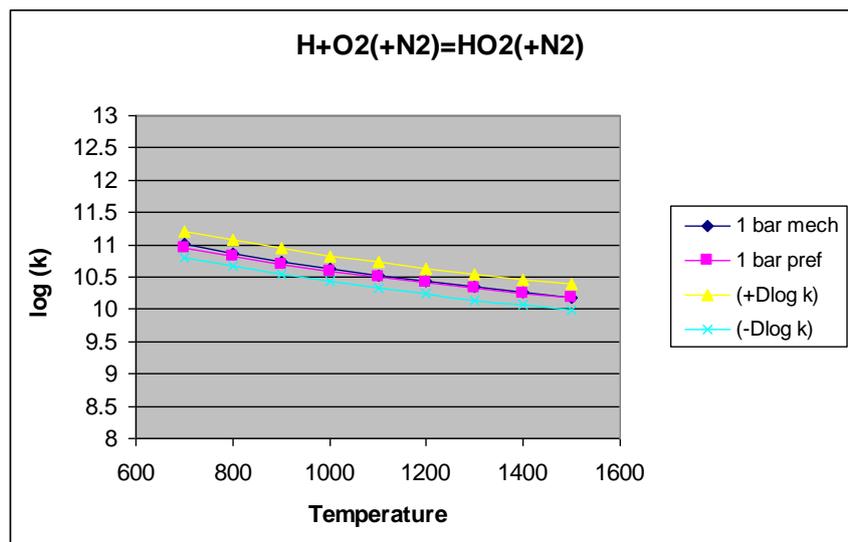


Figura 7. Temperatura [K] frente a  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  del mecanismo unificado (rombos), valores recomendados (cuadrados) y fiabilidad (triángulo y cruces) a la presión de 1 bar para la Reacción 9

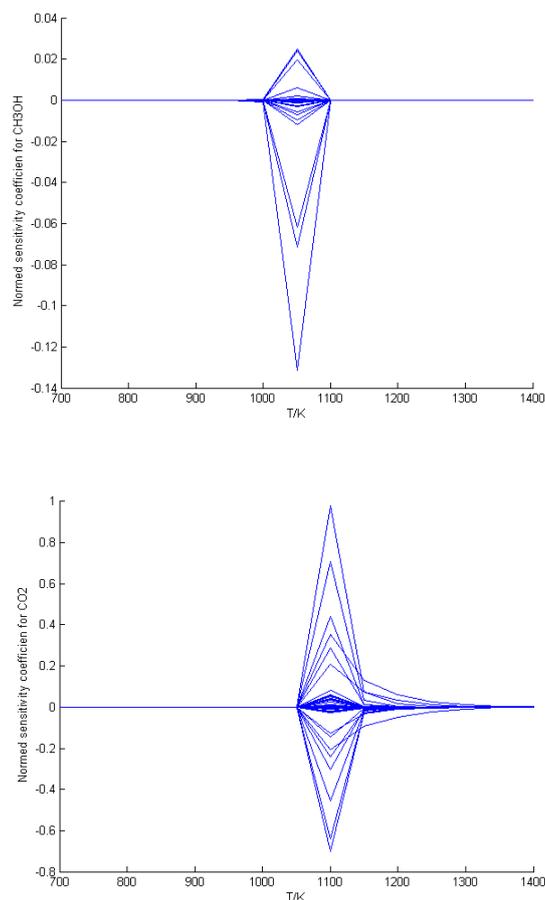
La lista completa de los límites de incertidumbre para cada reacción se encuentra detallada en la última columna ( $\Delta\log k$ ) de la tabla incluida en el Anexo B. En el Anexo C se pueden encontrar los cálculos más detallados que se han utilizado para este capítulo.

## 4. ANÁLISIS LOCAL DE SENSIBILIDAD

### 4.1. Cálculo de los coeficientes locales de sensibilidad

La simulación cinética y el cálculo de los coeficientes de sensibilidad local se realizan mediante un programa automático [4]. El programa fue escrito en MATLAB [5] y utiliza el paquete de datos de CHEMKIN-II [6] en las simulaciones. El análisis automático local de sensibilidad se realizó para cada grupo experimental. Los límites de baja presión también se incluyeron en el análisis. El mecanismo unificado contiene 172 reacciones y 27 especies, pero 14 reacciones son dependientes de la presión y tiene límite de baja presión. En total, 186 parámetros (factores pre-exponenciales) fueron variados.

Este programa permite obtener la concentración de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono, así como los coeficientes locales de sensibilidad de la reacción más sensible a cada temperatura y la sensibilidad relativa para el resto de reacciones. La Figura 8 presenta los resultados típicos del análisis local de sensibilidad.



**Figura 8. Coeficientes locales de sensibilidad normalizados del metanol (a) y dióxido de carbono (b) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 1 [2]. Estas gráficas se generan automáticamente usando el programa presentado en [4]**

## 4.2. Las reacciones más sensibles

Tabla 4.1 Reacciones más sensibles y sensibilidades relativas (>5%) pertenecientes al Experimento 1 [2] para la concentración de metanol (a), monóxido de carbono (b) y dióxido de carbono (c)

CH3OH T=1050 K

Highest absolute sensitivity: -1.314084e-001

Number of reaction: 121 Relative sensitivity : 1.00000e+000

Number of reaction: 184 Relative sensitivity : 5.45133e-001

Number of reaction: 1 Relative sensitivity : 4.68975e-001

Number of reaction: 126 Relative sensitivity : -1.88438e-001

Number of reaction: 116 Relative sensitivity : -1.82657e-001

Number of reaction: 127 Relative sensitivity : -1.49354e-001

Number of reaction: 176 Relative sensitivity : 9.15978e-002

Number of reaction: 182 Relative sensitivity : 7.37272e-002

Number of reaction: 122 Relative sensitivity : 5.38901e-002

CO T=1050 K

Highest absolute sensitivity: 1.923726e+001

Number of reaction: 121 Relative sensitivity : 1.00000e+000

Number of reaction: 184 Relative sensitivity : 4.46452e-001

Number of reaction: 1 Relative sensitivity : 3.78291e-001

Number of reaction: 116 Relative sensitivity : -1.16839e-001

Number of reaction: 126 Relative sensitivity : -1.03324e-001

Number of reaction: 127 Relative sensitivity : -8.40255e-002

Number of reaction: 176 Relative sensitivity : 6.04467e-002

CO2 T=1100 K

Highest absolute sensitivity: 9.798240e-001

Number of reaction: 1 Relative sensitivity : 1.00000e+000

Number of reaction: 184 Relative sensitivity : 7.21996e-001

Number of reaction: 116 Relative sensitivity : -7.17712e-001

Number of reaction: 126 Relative sensitivity : -6.51625e-001

Number of reaction: 127 Relative sensitivity : -4.67029e-001

Number of reaction: 121 Relative sensitivity : 4.51105e-001

Number of reaction: 33 Relative sensitivity : 3.61254e-001

Number of reaction: 16 Relative sensitivity : -3.09621e-001

Number of reaction: 17 Relative sensitivity : 2.96090e-001

Number of reaction: 15 Relative sensitivity : -2.45087e-001

Number of reaction: 32 Relative sensitivity : 2.15366e-001

Number of reaction: 14 Relative sensitivity : -2.09258e-001

Number of reaction: 20 Relative sensitivity : -1.49025e-001

Number of reaction: 175 Relative sensitivity : -1.29861e-001

Number of reaction: 182 Relative sensitivity : 8.44683e-002

Number of reaction: 176 Relative sensitivity : 6.08207e-002

Number of reaction: 45 Relative sensitivity : 5.93460e-002

Number of reaction: 119 Relative sensitivity : 5.63587e-002

Number of reaction: 108 Relative sensitivity : 5.13380e-002

El análisis local de sensibilidad (Tabla 4.1) muestra que bajo las condiciones del Experimento 1 la reacción más importante del mecanismo es la Reacción 121,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  para metanol y monóxido de carbono y la Reacción 1,  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  para monóxido de carbono. En segundo lugar aparece la Reacción 184,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$  para los tres casos estudiados. Por lo tanto, variando los factores pre-exponenciales de la Reacción 121, las concentraciones de metanol y monóxido de carbono varían de manera más acusada, afectando a los parámetros de salida.

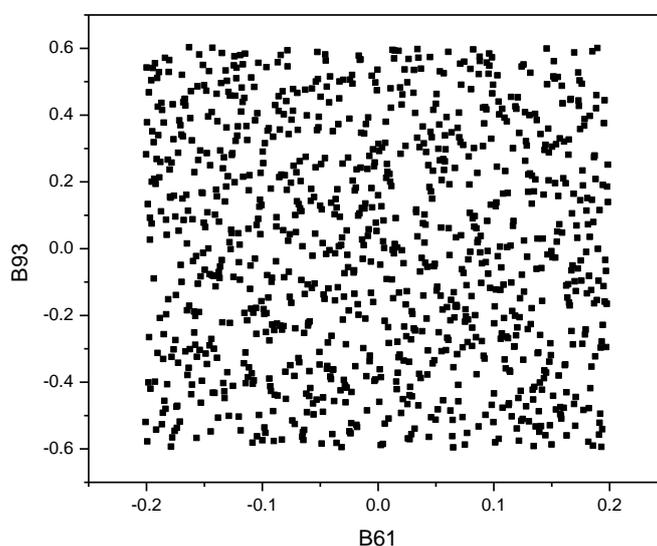
Las temperaturas a las que se obtiene mayores valores de sensibilidad local son seleccionadas para el posterior análisis global de sensibilidad. Debe notarse que estas temperaturas pueden ser diferentes para cada uno de los tres compuestos bajo estudio. Por ejemplo, en el análisis global de sensibilidad del Experimento 1 y para la concentración de metanol la temperatura a la que se lleva a cabo el mismo es de 1050 K, mientras que para el dióxido de carbono esta temperatura es de 1100 K, aproximadamente. Todos los resultados del análisis local se muestran en detalle en el Anexo D.

El análisis local de sensibilidad es tan solo una aproximación y los índices de sensibilidad corresponden a los valores nominales, pero puede ser usado como una primera suposición y proporciona una buena base para trabajar en el análisis global de sensibilidad.

## 5. SIMULACIONES DE MONTE CARLO

### 5.1. Generación de las variables aleatorias de entrada

En el capítulo 3, se estimaron los límites de incertidumbre de cada parámetro de velocidad de reacción de tal manera que se puedan aplicar intervalos simétricos en una escala logarítmica. Durante el análisis se toman muestras uniformes de estos intervalos. Se aplicó el Muestreo por Hipercubo Latino (LHS: *Latin Hypercube Sampling*). Este muestreo cubre el espacio paramétrico con un tamaño de muestra mínimo y de manera imparcial. El número de ejecuciones fue de 1000, 3000 y 10000 variables aleatorias distintas para cada rango de incertidumbre. La Figura 9 muestra un ejemplo de distribución de variables aleatorias, entre las cuales no hay ningún tipo de relación.



**Figura 9.** Variables generadas aleatoriamente para los límites de incertidumbre de dos reacciones sin ningún tipo de correlación entre ellas. B61 corresponde a la Reacción 61 cuyos límites de incertidumbre son  $\pm 0.2$  y B93 representa los límites  $\pm 0.6$  de la Reacción 93

### 5.2. Resultados de fiabilidad

A partir de las variables aleatorias generadas, usando el mecanismo unificado y a las condiciones iniciales de los experimentos bajo estudio se realizaron las simulaciones de Monte Carlo correspondientes. Se determinaron los posibles valores máximos y mínimos de concentración usando el conjunto de 1000, 3000 y 10000 muestras aleatorias.

La Figura 10 muestra las concentraciones de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono bajo las condiciones del Experimento 2 y con 10000 muestras. Las gráficas obtenidas para el resto de experimentos son similares a estas y pueden ser consultadas en el Anexo E.

Los resultados mostraron que los experimentos y las simulaciones utilizando el mecanismo de reacción unificado están de acuerdo, excepto la máxima concentración de monóxido de carbono en las condiciones del Experimento 1 a 1050 K (que se muestra en la Figura 11).

El documento de Alzueta y cols. [2] detalla que la incertidumbre experimental es de un 5%, pero nunca inferior a 10 ppm. Estos intervalos de incertidumbre también se representan en las figuras con líneas de puntos. Además, también se añaden la media y los valores nominales del trazado. Se puede concluir que las incertidumbres experimentales son mucho más pequeñas que las obtenidas de la simulación.

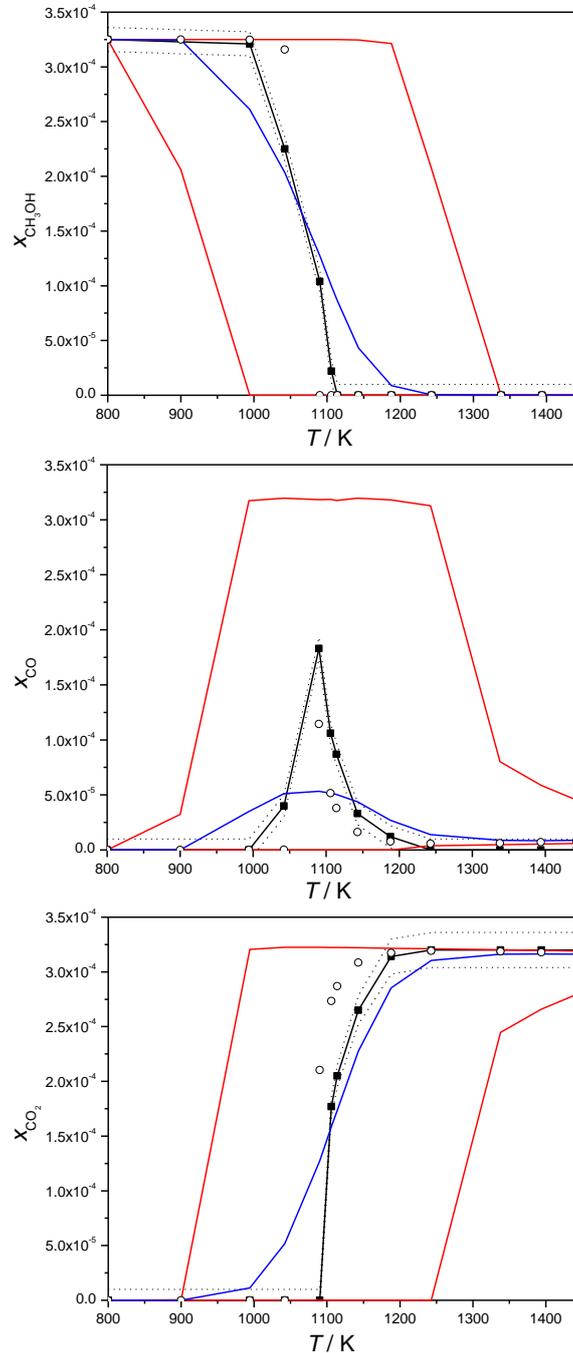
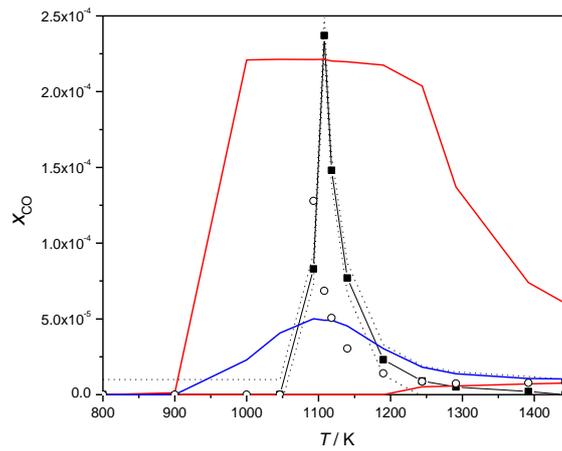


Figura 10. Fracción molar de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a),  $\text{CO}$  (b) y  $\text{CO}_2$  (c) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 2 [2]. La línea conectada por cuadrados indica el valor medido experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos abiertos son los resultados de la simulación utilizando los valores nominales, y las líneas muestran los valores medios de la simulación de Monte Carlo y los posibles valores máximos y mínimos que pueden ser alcanzados usando el mecanismo unificado y manteniendo todos los parámetros entre los límites de incertidumbre.



**Figura 11.** Fracción molar de CO frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 1 [2]. La línea conectada por cuadrados indica el valor medido experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos abiertos son los resultados de la simulación utilizando los valores nominales, y las líneas muestran los valores medios de la simulación de Monte Carlo y los posibles valores máximos y mínimos que pueden ser alcanzados usando el mecanismo unificado y manteniendo todos los parámetros entre los límites de incertidumbre.

Para el análisis global de sensibilidad se utilizaron los resultados de concentración a la salida obtenidos de las simulaciones de Monte Carlo.

## 6. ANÁLISIS GLOBAL DE SENSIBILIDAD

### 6.1. High Dimensional Model Representation (HDMR)

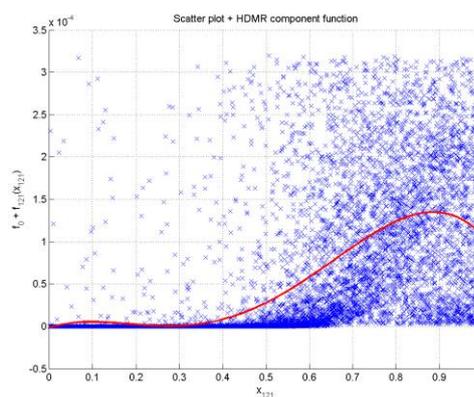
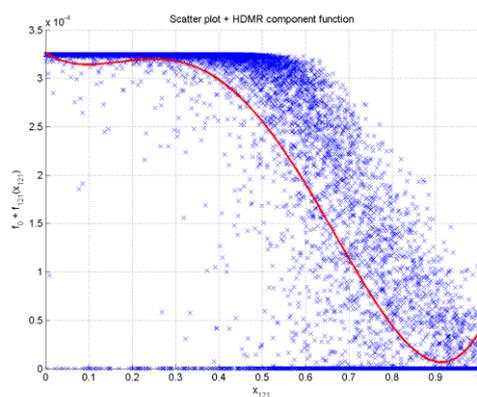
Como vimos en los resultados de la simulación de Monte Carlo, la fiabilidad de los resultados es pobre, ya que aparecen unos límites de incertidumbre de concentración a la salida de las distintas especies muy amplios. Para conocer qué reacciones pueden causar estos valores de incertidumbre tan elevados se aplicó el método de Representación de Modelos de Alta Dimensionalidad (HDMR: *High Dimensional Model Representation*). Puesto que se muestrearon uniformemente todos los parámetros cinéticos en la simulación de Monte Carlo para la determinación de los límites de incertidumbre, estos mismos cálculos se usaron en el método HDMR.

El cálculo de los índices globales de sensibilidad mediante el método HDMR requiere más tiempo del ordenador que el cálculo de los índices locales. Por lo tanto, se calcula solamente a una temperatura para cada experimento y cada especie según corresponda, en este caso tomaremos la temperatura a la que las sensibilidades locales son más elevadas.

#### 6.1.1. Resultados de primer orden

En la Figura 12 se presentan los gráficos de dispersión y las funciones de primer orden obtenidos para cada una de las especies estudiadas bajo las condiciones del Experimento 2, y en la Figura 13 el mismo tipo de gráficas para las condiciones del Experimento E4.

En todos los casos, la reacción que tiene una mayor sensibilidad global es la Reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ .



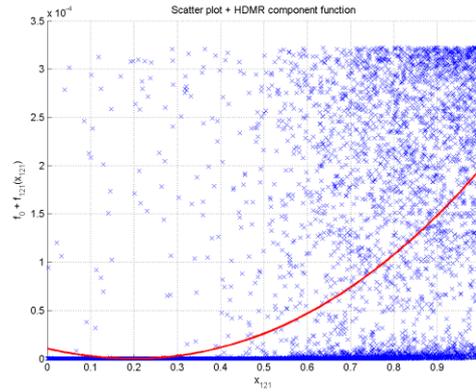


Figura 12. Función de primer orden y gráfica de dispersión de la fracción molar de (a) metanol, (b) monóxido de carbono y (c) dióxido de carbono para la reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  frente a  $x$  ( $x$  rango de 0 a 1 sobre el rango de incertidumbre de  $k$ ). Estos cálculos se realizaron a una  $T = 1042$  K vejo las condiciones del experimento 2 en [2]

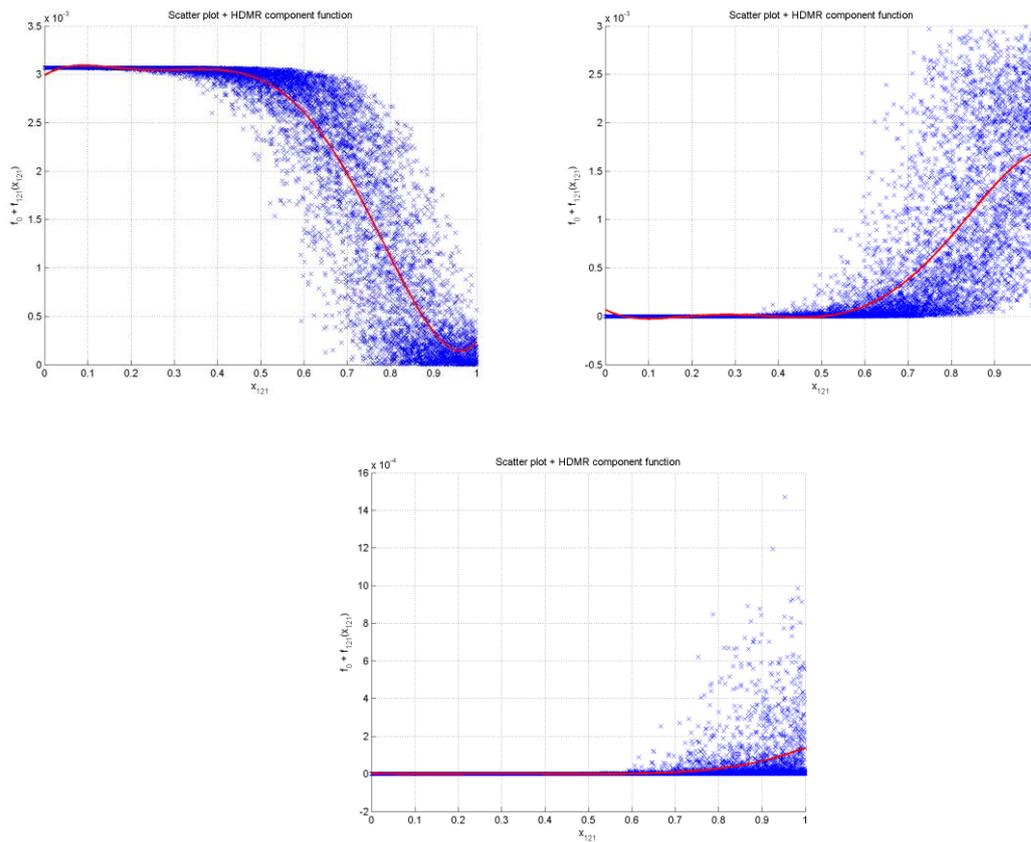
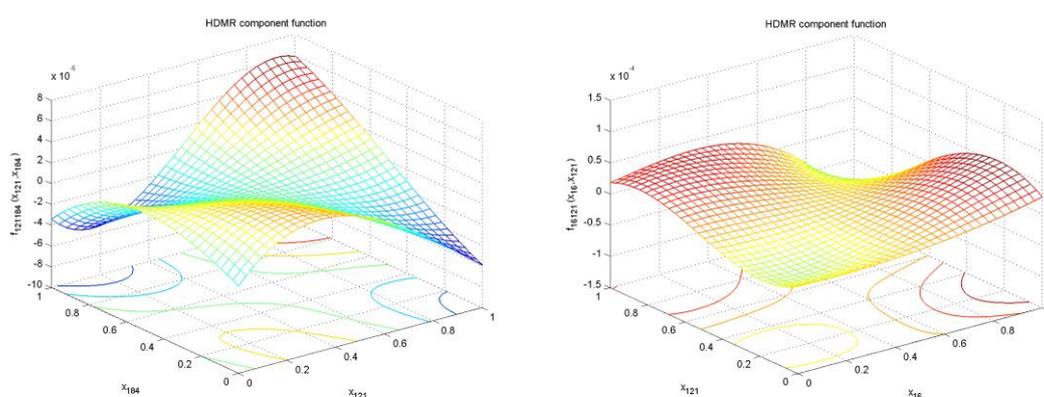


Figura 13. Función de primer orden y gráfica de dispersión de la fracción molar de (a) metanol, (b) monóxido de carbono y (c) dióxido de carbono para la reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  frente a  $x$  ( $x$  rango de 0 a 1 sobre el rango de incertidumbre de  $k$ ). Estos cálculos se realizaron a una  $T = 648$  K bajo las condiciones del Experimento E4 en [3]

### 6.1.2. Resultados de segundo orden

Para varios casos estudiados se encontraron fuertes efectos en los resultados de segundo orden del método HDMR, en la Figura 14 se pueden observar dos gráficas de este tipo.

Cuando el efecto del cambio de dos parámetros de reacción distintos depende de ambos parámetros se producen efectos de segundo orden, es decir, dichos efectos no son independientes. Por ejemplo, cuando el coeficiente de velocidad de la Reacción 121 es elevado, el hecho de aumentar el valor del coeficiente de la Reacción 184 provoca un aumento en la concentración de metanol. Sin embargo, cuando la Reacción 121 tiene valores pequeños, la concentración máxima del metanol se calcula en torno al valor nominal de la Reacción 184 y su modificación disminuye la concentración de metanol en ambas direcciones.



**Figura 14.** Funciones de segundo orden del (a) metanol bajo condiciones del Experimento 1 a 1092 K y del (b) dióxido de carbono bajo condiciones del Experimento 2 a 1042 K

Para mayor detalle de las explicaciones y los resultados para el resto de experimentos se pueden consultar el Anexo F.

## 6.2. Reacción controlante

Tras el análisis global de sensibilidad se puede concluir que la reacción más importante en el mecanismo de oxidación del metanol es la Reacción 121 (Anexo B)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , la cual controla la concentración de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Esto implica que pequeños cambios en los parámetros de velocidad de reacción afectan de forma significativa la concentración a la salida.

Por lo tanto, el primer paso para mejorar la eficacia del mecanismo de oxidación de metanol es encontrar unos parámetros de reacción más adecuados para la reacción más importante que se ha obtenido.

## 7. VERSIÓN ACTUALIZADA DEL MECANISMO

### 7.1. Nuevos parámetros de reacción

La reacción más importante del mecanismo unificado bajo todas las circunstancias estudiadas es la Reacción 121,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , la cual controla tanto la concentración de metanol como la de dióxido y monóxido de carbono. El mecanismo de oxidación de metanol ha sido estudiado recientemente por Skodje et al. [16] y el resultado obtenido ha sido el mismo que en el caso de este trabajo, la reacción más importante que controla el mecanismo de combustión de metanol es  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . En ese mismo documento se proponen unos nuevos parámetros de velocidad para esta reacción que han sido utilizados para mejorar el rendimiento de nuestro mecanismo unificado. En la Figura 15 se pueden ver los nuevos y viejos parámetros de esta reacción. Siguiendo las recomendaciones de este mismo documento también se actualizaron los valores de la Reacción 122,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$  (Figura 16).

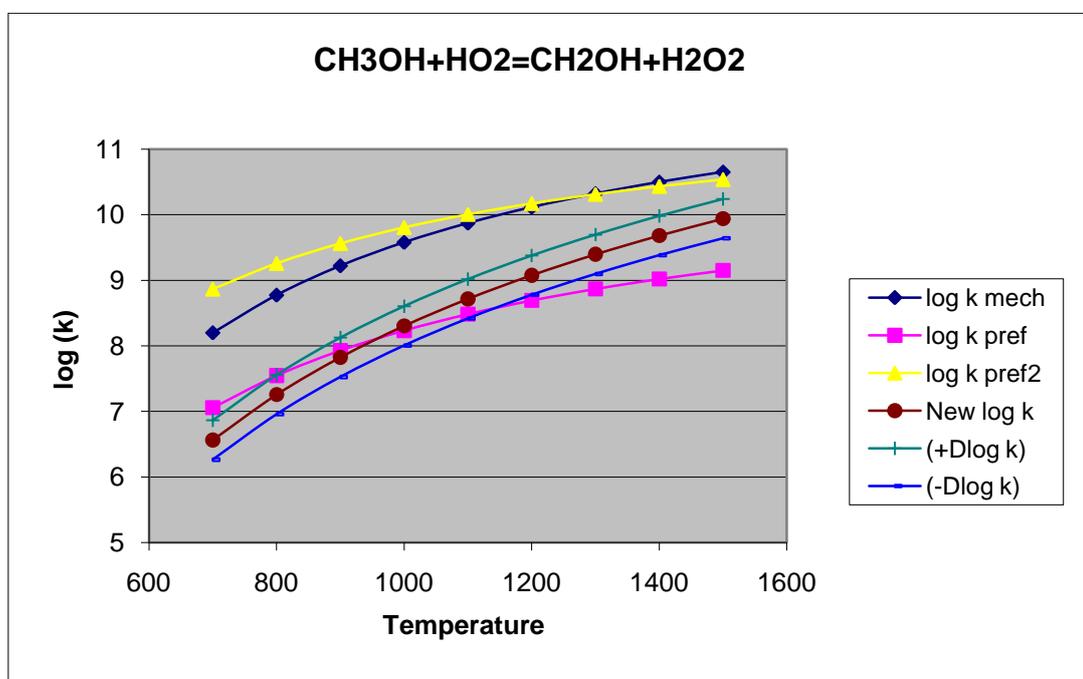


Figura 15.  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  frente a la temperatura [K] de la Reacción 121,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Rombos corresponden a los valores del mecanismo unificado, los círculos corresponden a los nuevos parámetros adaptados de Skodje et al.[16] con sus límites de incertidumbre correspondientes (rayas verticales y horizontales), cuadrados y triángulos pertenecen a los valores de los parámetros recomendados por NIST

Los valores de los nuevos parámetros están detallados en la tabla Tabla 7.1. Estos nuevos parámetros son muy diferentes a los anteriores, sin embargo la velocidad global de la reacción es muy similar a la anterior.

Tabla 7.1. Parámetros de velocidad del mecanismo unificado, de los valores recomendados y los nuevos valores actualizados

REACCIONES CONSIDERADAS	A	$\beta$	E	$\Delta\log(k)$
Parámetros de velocidad del mecanismo unificado				
121. CH <sub>3</sub> OH+HO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.30E+12	0.0	14730.0	1.4
122. CH <sub>3</sub> OH+O <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> OH+HO <sub>2</sub>	3.50E+13	0.0	45750.0	0.2
Valores recomendados en NIST				
121. CH <sub>3</sub> OH+HO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.64E+10	0.0	12569,86	
	1.00E+12	0.0	10028.66	
122. CH <sub>3</sub> OH+O <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> OH+HO <sub>2</sub>	2.05E+13	0.0	44900.88	
Nuevos parámetros de Skodje <i>et al.</i>				
121. CH <sub>3</sub> OH+HO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.28E-05	5.06	10207.41	0.3
122. CH <sub>3</sub> OH+O <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> OH+HO <sub>2</sub>	3.58E+05	2.27	42736.07	0.3

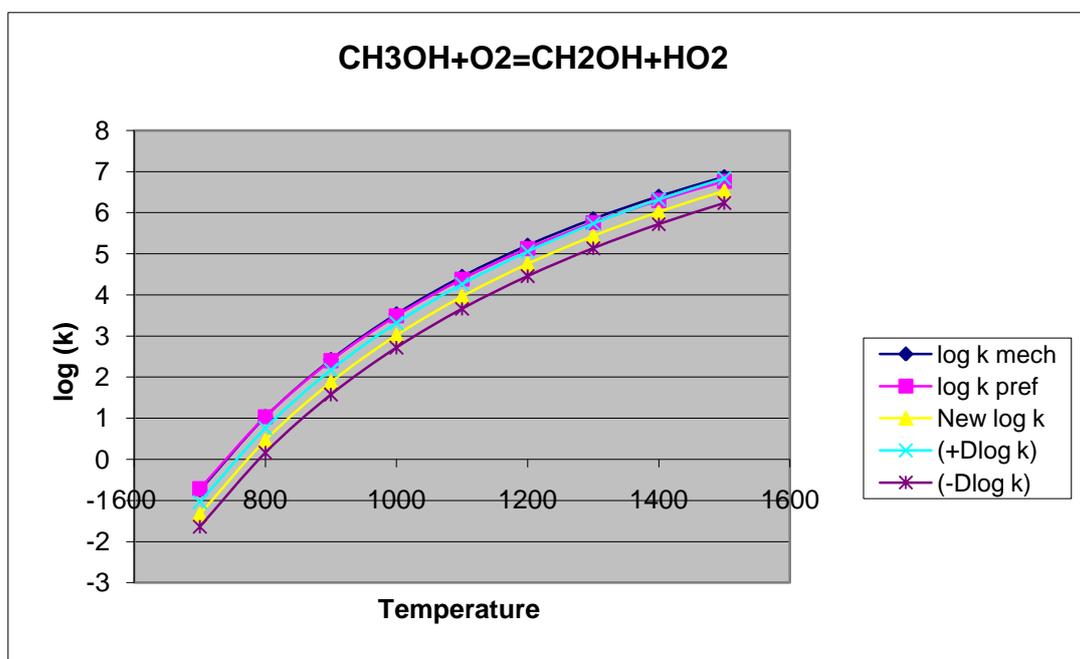
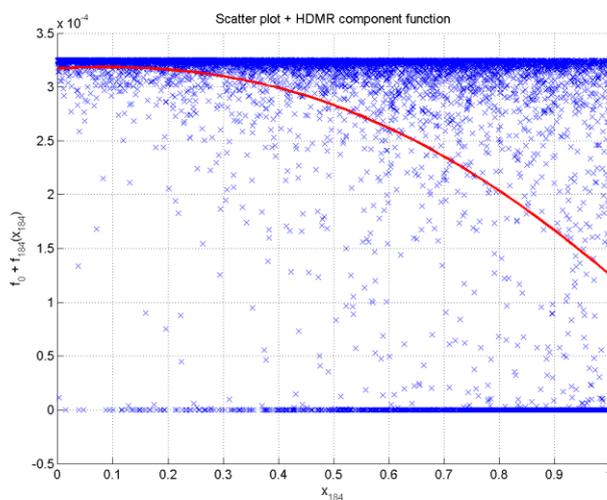


Figura 16.  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  frente a la temperatura [K] de la Reacción 122,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$ . Rombos corresponden a los valores del mecanismo unificado, los triángulos corresponden a los nuevos parámetros adaptados de Skodje *et al.*[16] con sus límites de incertidumbre correspondientes (cruces y estrellas), los cuadrados pertenecen a los valores de los parámetros recomendados por NIST

## 7.2. Análisis de sensibilidad

Después del cambio realizado en los parámetros de velocidad de las reacciones 121 y 122 se obtiene un nuevo mecanismo mejorado. Para esta nueva versión del mecanismo se realiza de nuevo un análisis de sensibilidad. Del mismo modo que en el caso anterior, el análisis local de sensibilidad del nuevo mecanismo proporciona la temperatura a la que los índices locales de sensibilidad son mayores. La simulación de Monte Carlo permite obtener las posibles máximas y mínimas concentraciones y el análisis global de sensibilidad permite conocer los índices globales de las reacciones más sensibles. Debido a que el estudio es muy similar al efectuado anteriormente, este caso se centra en los resultados obtenidos. Para mayor detalle de estos cálculos y resultados consultar el Anexo G.

El análisis muestra que la simulación todavía tiene una amplia incertidumbre, pero la reacción más sensible ha cambiado. Por ejemplo, en el Experimento 2 la Reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  desaparece de las reacciones más sensibles globalmente y la que hasta entonces era la segunda reacción más sensible pasa a ser la reacción más importante del nuevo mecanismo, la Reacción 184,  $\text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$  que se corresponde con el límite de baja presión de la Reacción 139. La Figura 17 presenta las funciones de primer orden y la gráfica de dispersión para este caso. La aparición de los límites de baja presión entre las reacciones más sensibles verifica que estos parámetros no pueden ser descuidados durante el análisis de sensibilidad e incertidumbre del mecanismo de oxidación del metanol.



**Figura 17. Función de primer orden y gráfica de dispersión de la fracción molar de metanol para la reacción 184  $\text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$  en el límite de baja presión frente a  $x$  ( $x$  rango de 0 a 1 sobre la incertidumbre del rango de  $k$ ). Estos cálculos corresponden a la  $T = 1090$  K bajo las condiciones del Experimento 2 [2]**

En general, los resultados han mejorado significativamente, lo que sugiere que las recomendaciones de Skojde et al. [16] deben estar presentes en el conjunto de actualización propuestas para la mejora del mecanismo de oxidación del metanol.

La modificación del mecanismo ha provocado cambios en los resultados obtenidos, estos resultados, comparados con el mecanismo anterior y las medidas experimentales se muestran en la Figura 18 para el Experimento 2 y en la Figura 19 para el Experimento E4.

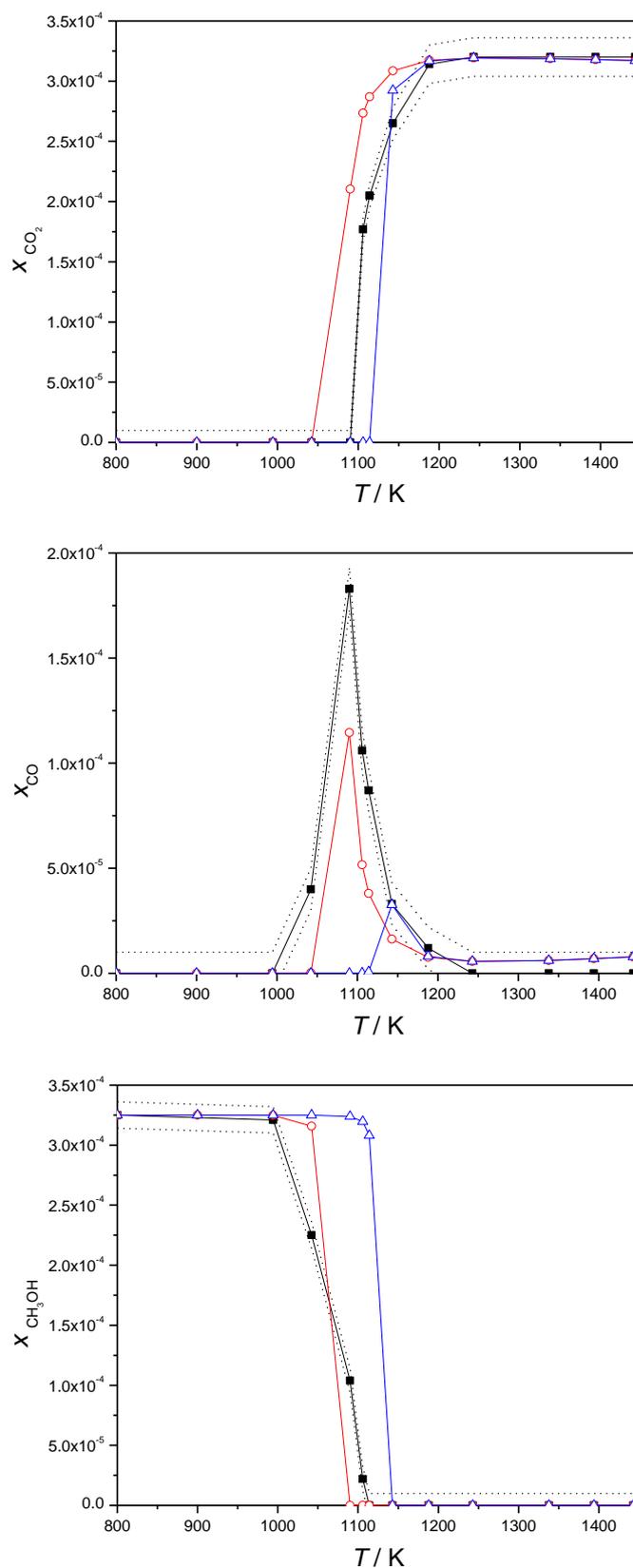


Figura 18. Fracción molar de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a),  $\text{CO}$  (b) and  $\text{CO}_2$  (c) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 2 [2]. Los cuadrados indican los valores medidos experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos muestran los resultados usando el mecanismo unificado y los triángulos representan el mecanismo actualizado

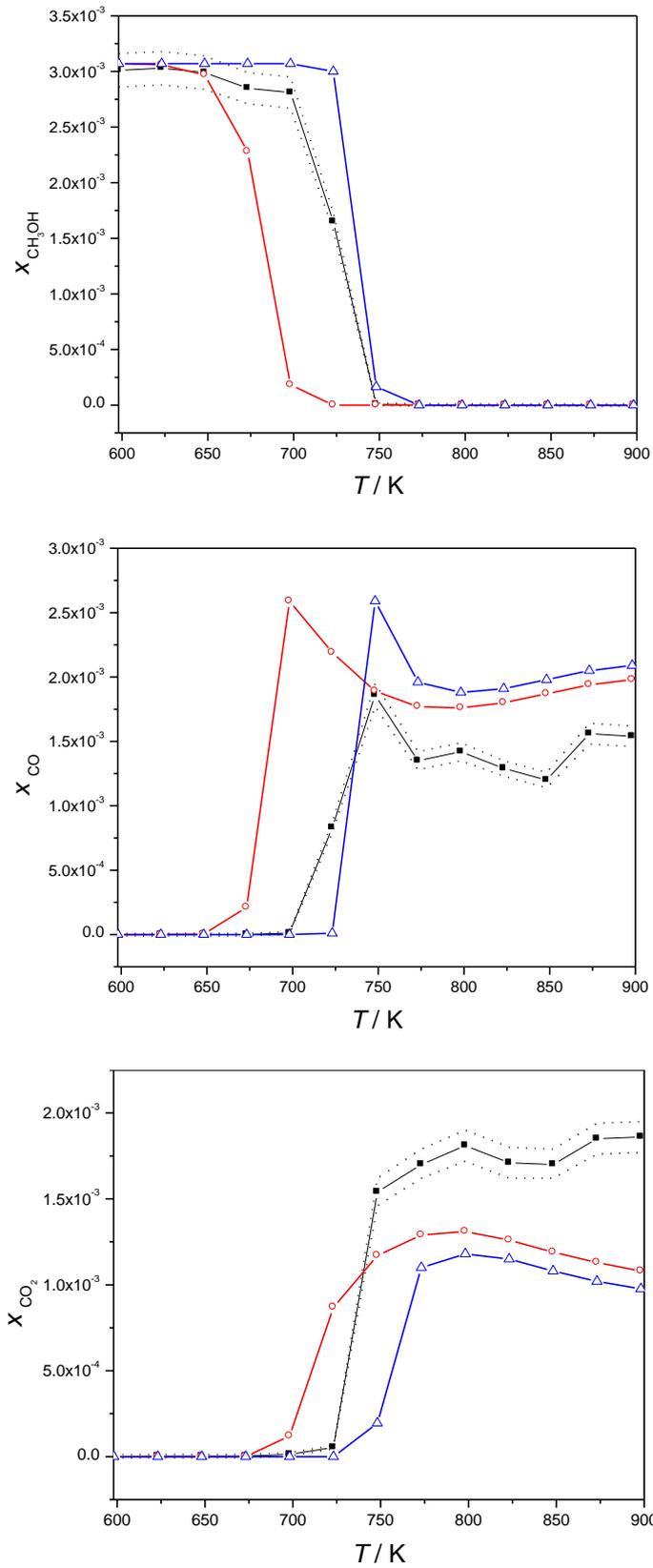


Figura 19. Fracción molar de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a),  $\text{CO}$  (b) and  $\text{CO}_2$  (c) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento E4 [3]. Los cuadrados indican los valores medidos experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos muestran los resultados usando el mecanismo unificado y los triángulos representan el mecanismo actualizado

## 8. CONCLUSIONES

### 8.1. Resumen de los resultados

En primer lugar, se creó un mecanismo unificado de oxidación de metanol basado en los mecanismos ya existentes para baja y alta presión. Este nuevo mecanismo contiene 172 reacciones de 27 especies. Los nuevos parámetros de las reacciones comunes se determinaron mediante el valor promedio de los parámetros de Arrhenius usados en los mecanismos originales. La simulación del mecanismo permite estudiar la concentración a la salida de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Para cada experimento disponible se llevó a cabo el análisis local de sensibilidad. De las 172 reacciones que contiene el mecanismo unificado, 16 poseen límites de baja presión por lo que se estudian por separado. En total, se modificaron 186 parámetros (factores pre-exponenciales). Se seleccionaron las temperaturas a las que los valores locales de sensibilidad son mayores para cada experimento y cada especie a la salida para aplicarlas en el análisis global de sensibilidad.

Se estimaron los límites de incertidumbre de cada parámetro de velocidad de reacción. Se trata de intervalos simétricos muestreados uniformemente para ser utilizados en la simulación de Monte Carlo. Se determinaron las concentraciones máximas y mínimas de las especies estudiadas para cada temperatura usando 10000 muestras diferentes para cada reacción.

Estos cálculos mostraron que las simulaciones utilizadas el mecanismo unificado concuerdan con los valores experimentales ya que éstos se encuentran entre los límites obtenidos, excepto la concentración máxima de monóxido de carbono bajo las condiciones del Experimento 1 a 1100 K. Se puede concluir que las incertidumbres experimentales son mucho menores que las de la simulación. A pesar de esta concordancia entre los experimentos y las simulaciones llevadas a cabo, la incertidumbre de estas últimas deben ser disminuidas de forma significativa para mejorar el rendimiento del mecanismo objeto de estudio.

Con el fin de descubrir qué reacciones causan estos valores tan grandes de incertidumbre se aplicó un análisis global de sensibilidad mediante el método de Representación de Modelos de Alta Dimensionalidad (HDMR: *High Dimensional Model Representation*). Puesto que los parámetros cinéticos se muestrearon uniformemente en las simulación de Monte Carlo, los mismos cálculos se utilizaron en el método HDMR. Para obtener información sobre la fiabilidad de los resultados, el método se aplicó usando 1000, 3000 y 10000 muestras.

Tras el estudio del mecanismo se concluyó que la reacción más importante del mismo es la Reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , la cual controla la concentración de metanol, monóxido de carbono y dióxido de carbono bajo todas las condiciones investigadas. Esta misma reacción resultó ser la reacción controlante de la ignición de metanol en un estudio reciente de Skodje et al. El coeficiente de velocidad actualizado recomendado por Skodje et al. se utilizó como primera mejora del mecanismo unificado. Bajo recomendaciones de este mismo estudio también se modificaron los parámetros de la Reacción 122  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$ . Para este nuevo mecanismo se realizó un análisis de sensibilidad que permitió comparar los resultados con los obtenidos para el mecanismo anterior.

Estas modificaciones provocaron un desplazamiento de la concentración de metanol hacia temperaturas más elevadas y disminuyeron la concentración de monóxido de carbono en la mayoría de los experimentos. Teniendo en cuenta sólo el cambio de los valores nominales, la descripción de los experimentos a presión atmosférica no se ve mejorada significativamente, sin embargo, el experimento de alta presión bajo estudio mejora cualitativamente.

De las simulaciones de Monte Carlo se obtuvo que la incertidumbre de los resultados es todavía elevada pero la reacción más sensible ha cambiado. La Reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  desaparece de los resultados de sensibilidad global, y la que anteriormente era la segunda reacción más sensible pasa a convertirse en la reacción controlante,  $\text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$  (Reacción 184, límites de baja presión de la Reacción 139).

## 8.2. Trabajo futuro

El objetivo principal de este proyecto era la obtención de un mecanismo de oxidación de metanol válido para todo el rango de presiones, a partir de dos mecanismos ya existentes. Dicho objetivo se ha visto cumplido puesto que dos mecanismos mejorados han sido estudiados de manera detallada. Sin embargo, este sólo ha sido el primer paso para alcanzar un objetivo más ambicioso y que requiere un estudio más detallado de los resultados experimentales de alta presión, que todavía se encontraban en desarrollo durante la ejecución de este proyecto.

Los resultados obtenidos tras los análisis de sensibilidad realizados a los dos mecanismos propuestos como mejora para la oxidación de metanol en todo el rango de temperaturas pueden ser mejorados de varias maneras diferentes. Una vez realizados los cambios que se han propuesto en este trabajo, el siguiente paso sería el estudio y mejora del submecanismo de hidrógeno ( $\text{H}_2/\text{O}_2$ ) que forma parte del mecanismo de metanol. Recientemente se ha publicado un estudio realizado por Hong et al. [18], en el que se propone una mejora para dicho submecanismo que permitiría incrementar la fiabilidad de los resultados y mejorar el rendimiento del mecanismo bajo estudio.

Otra mejora importante que (como apuntaba anteriormente) en el momento de la realización de este proyecto no estaba disponible sería la incorporación de los resultados experimentales para el mecanismo de alta presión. Cuanta más información disponible de ambos mecanismos, mayor fiabilidad y confianza se puede conseguir de los resultados obtenidos.

Una vez que se ha encontrado un mecanismo adecuado para la simulación de la oxidación de metanol y con los experimentos necesarios de alta presión, el siguiente paso sería incluir las reacciones que tienen en cuenta la formación de óxidos de nitrógeno, y que para este proyecto se han eliminado de los mecanismos. Este mecanismo sería analizado de la misma manera que los anteriores y siguiendo los mismos pasos que se han realizado en este proyecto.

## 8.3. Impacto del trabajo desarrollado

Existen tres aspectos fundamentales que han hecho que el desarrollo de este proyecto resulte muy interesante. En primer lugar, es la primera vez a lo largo de mis estudios que he llevado a cabo en solitario un proyecto real con aplicaciones reales. Durante el desarrollo del proyecto pude comprobar cómo funciona un trabajo fuera del ámbito y rutina de las clases. Lo que más

me ha llamado la atención ha sido el continuo ajuste y realimentación de la información disponible para la realización del proyecto, siempre teniendo en cuenta las últimas investigaciones publicadas y los resultados más actuales para la mejora constantemente del propio proyecto en desarrollo.

En segundo lugar, destacar el apoyo y ayuda recibida tanto por el director de este proyecto como por mis compañeros de despacho en la universidad de Budapest, que además han participado en este proyecto proporcionando algunas de las herramientas utilizadas para el análisis local de sensibilidad. Por lo que, el trabajo en equipo también se ha visto reflejado en el desarrollo de este proyecto.

Y finalmente, el hecho de haber trabajado en un país diferente ha sido una experiencia enormemente enriquecedora, no sólo profesionalmente sino también personalmente. Un reto tan importante como es la realización de un proyecto final de carrera en un país extranjero requiere gran responsabilidad. No es un intercambio fácil, ya que la dedicación y esfuerzo necesarios son mucho mayores. Además, el utilizar un idioma distinto al castellano ha provocado que el esfuerzo requerido sea todavía mayor, al igual que ha supuesto una motivación extra a la hora de llevar a cabo este proyecto.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. K. Agarwal, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **2007**, 33, 233-271.
2. M. U. Alzueta; R. Bilbao; M. Finestra, *Energy and Fuels* **2001**, 15, (3), 724-729.
3. V. Aranda; J. M. Christensen; M. U. Alzueta; P. Glarborg, **2011**.
4. T. Varga; I. G. Zsély; T. Turányi, *Proc. ECM 2011* **2011**, submitted.
5. MATLAB. <http://www.mathworks.com> (02/21),
6. R. J. Kee; F. M. Rupley; J. A. Miller *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*; SAND89-8009B; Sandia National Laboratories: 1991.
7. I. G. Zsély; J. Zádor; T. Turányi, *Proc. Combust. Instit.* **2005**, 30/1, 1273-1281.
8. H. Rabitz; F. Alis, *J. Math. Chem.* **1999**, 25, 197-233.
9. T. Ziehn; A. S. Tomlin, *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, 40, (742-753).
10. T. Ziehn; A. S. Tomlin, *Atmos. Environ.* **2008**, 42, 1857-1873.
11. T. Ziehn; A. S. Tomlin, *Env. Model. Soft.* **2009**, 24, 775-785.
12. L. F. Keyser, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1193-1200.
13. J. Li; Z. Zhao; A. Kazakov; M. Chaos; F. L. Dryer;
14. D. L. Baulch; C. T. Bowman; C. J. Cobos; R. A. Cox; T. Just; J. A. Kerr; M. J. Pilling; D. Stocker; J. Troe; W. Tsang; R. W. Walker; J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, (3), 757-1397.
15. J. A. Manion; R. E. Huie; R. D. Levin; J. D. R. Burgess; V. L. Orkin; W. Tsang; W. S. McGivern; J. W. Hudgens; V. D. Knyazev; D. B. Atkinson; E. Chai; A. M. Tereza; C.-Y. Lin; T. C. Allison; W. G. Mallard; F. Westlet; J. T. Herron; R. F. Hampson; D. H. Frizzell NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. <http://kinetics.nist.gov/> (08/01/2010).
16. R. T. Skodje; A. S. Tomlin; S. J. Klippenstein; L. B. Harding; M. J. Davis, **2011**, 114, 8286-8301.
17. The SENKIN program is part of the CHEMKIN Collection. R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, and P. Glarborg, CHEMKIN Collection, Release 3.5, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (1999).
18. An Improved H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Mechanism based on Recent Shock Tube/Laser Absorption Measurements, Zekai Hong, David F. Davidson, Ronald K. Hanson *Combust. Flame* (2010), doi:10.1016/j.combustflame.2010.10.002

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Condiciones iniciales y tiempos de residencia de los experimentos a presión atmosférica [2] .....	5
Tabla 1.2 Condiciones iniciales y tiempos de residencia de los experimentos a alta presión [3] .....	5
Tabla 4.1 Reacciones más sensibles y sensibilidades relativas (>5%) pertenecientes al Experimento 1 [2] para la concentración de metanol (a), monóxido de carbono (b) y dióxido de carbono (c).....	22
Tabla 7.1. Parámetros de velocidad del mecanismo unificado, de los valores recomendados y los nuevos valores actualizados.....	31

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Gráfica de Arrhenius de la reacción  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  para alta presión (cuadrados), baja presión (círculos) y variables intermedias (triángulos) ..... 11
- Figura 2. Fracción molar de (a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (b)  $\text{CO}$  and (c)  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 2 [2]. Los cuadrados representan los valores medidos experimentalmente, los rombos corresponden a los resultados de alta presión, los círculos corresponden al mecanismo de baja presión y los triángulos a los resultados de simulación del mecanismo común. .... 13
- Figura 3. Fracción molar de (a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (b)  $\text{CO}$  and (c)  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento E4 [3]. Los cuadrados representan los valores medidos experimentalmente, los rombos corresponden a los resultados de alta presión, los círculos corresponden al mecanismo de baja presión y los triángulos a los resultados de simulación del mecanismo común. .... 14
- Figura 4. Temperatura [K] frente a  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  del mecanismo común (rombos), valores recomendados por Baulch (cuadrados) y los límites de incertidumbre asignados a los valores del mecanismo común (triángulos y cruces) ..... 17
- Figura 5. Temperatura [K] frente a  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  del mecanismo común (rombos), las velocidades de reacción procedentes de NIST (4 referencias) y los límites de incertidumbre asignados al mecanismo unificado (círculos y rayas horizontales) ..... 18
- Figura 6. Gráficas de Arrhenius para diferentes presiones de ambos parámetros de velocidad, el mecanismo unificado y las variables recomendadas para la Reacción 9 ..... 19
- Figura 7. Temperatura [K] frente a  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  del mecanismo unificado (rombos), valores recomendados (cuadrados) y fiabilidad (triángulo y cruces) a la presión de 1 bar para la Reacción 9 ..... 20
- Figura 8. Coeficientes locales de sensibilidad normalizados del metanol (a) y dióxido de carbono (b) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 1 [2]. Estas gráficas se generan automáticamente usando el programa presentado en [4] ..... 21
- Figura 9. Variables generadas aleatoriamente para los límites de incertidumbre de dos reacciones sin ningún tipo de correlación entre ellas. B61 corresponde a la Reacción 61 cuyos límites de incertidumbre son  $\pm 0.2$  y B93 representa los límites  $\pm 0.6$  de la Reacción 93 ..... 24
- Figura 10. Fracción molar de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a),  $\text{CO}$  (b) y  $\text{CO}_2$  (c) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 2 [2]. La línea conectada por cuadrados indica el valor medido experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos abiertos son los resultados de la simulación utilizando los valores nominales, y las líneas muestran los valores medios de la simulación de Monte Carlo y los

posibles valores máximos y mínimos que pueden ser alcanzados usando el mecanismo unificado y manteniendo todos los parámetros entre los límites de incertidumbre..... 25

Figura 11. Fracción molar de CO frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 1 [2]. La línea conectada por cuadrados indica el valor medido experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos abiertos son los resultados de la simulación utilizando los valores nominales, y las líneas muestran los valores medios de la simulación de Monte Carlo y los posibles valores máximos y mínimos que pueden ser alcanzados usando el mecanismo unificado y manteniendo todos los parámetros entre los límites de incertidumbre. .... 26

Figura 12. Función de primer orden y gráfica de dispersión de la fracción molar de (a) metanol, (b) monóxido de carbono y (c) dióxido de carbono para la reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  frente a  $x$  ( $x$  rango de 0 a 1 sobre el rango de incertidumbre de  $k$ ). Estos calculos se realizaron a una  $T = 1042$  K bejo las condiciones del experimento 2 en [2] ..... 28

Figura 13. Función de primer orden y gráfica de dispersión de la fracción molar de (a) metanol, (b) monóxido de carbono y (c) dióxido de carbono para la reacción 121  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  frente a  $x$  ( $x$  rango de 0 a 1 sobre el rango de incertidumbre de  $k$ ). Estos calculos se realizaron a una  $T = 648$  K bajo las condiciones del Experimento E4 in [3] ..... 28

Figura 14. Funciones de segundo orden del (a) metanol bajo condiciones del Experimento 1 a 1092 K y del (b) dióxido de carbono bajo condiciones del Experimento 2 a 1042 K..... 29

Figura 15.  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  frente a la temperatura [K] de la Reaction 121,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Rombos corresponden a los valores del mecanismo unificado, los círculos corresponden a los nuevos parámetros adaptados de Skojde et al.[16] con sus límites de incertidumbre correspondientes (rayas verticales y horizontales), cuadrados y triángulos pertenecen a los valores de los parámetros recomendados por NIST..... 30

Figura 16.  $\log(k[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}])$  frente a la temperatura [K] de la Reacción 122,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$ . Rombos corresponden a los valores del mecanismo unificado, los triángulos corresponden a los nuevos parámetros adaptados de Skojde et al.[16] con sus límites de incertidumbre correspondientes (cruces y estrellas), los cuadrados pertenecen a los valores de los parámetros recomendados por NIST ..... 31

Figura 17. Función de primer orden y gráfica de dispersión de la fracción molar de metanol para la reacción 184  $\text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$  en el límite de baja presión frente a  $x$  ( $x$  rango de 0 a 1 sobre la incertidumbre del rango de  $k$ ). Estos cálculos corresponden a la  $T = 1090$  K bajo las condiciones del Experimento 2 [2]..... 32

Figura 18. Fracción molar de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a),  $\text{CO}$  (b) and  $\text{CO}_2$  (c) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento 2 [2]. Los cuadrados indican los valores medidos experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos

muestran los resultados usando el mecanismo unificado y los triángulos representan el mecanismo actualizado ..... 33

Figura 19. Fracción molar de CH<sub>3</sub>OH (a), CO (b) and CO<sub>2</sub> (c) frente a la temperatura bajo las condiciones del Experimento E4 [3]. Los cuadrados indican los valores medidos experimentalmente, las líneas de puntos el error experimental, los círculos muestran los resultados usando el mecanismo unificado y los triángulos representan el mecanismo actualizado ..... 34