

---

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

**Escuela de Ingeniería y Arquitectura**

**Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente**

---



**Universidad  
Zaragoza**



Instituto Universitario de Investigación  
de Ingeniería de Aragón  
**Universidad Zaragoza**

**OXIDACIÓN DE METIL  
FORMATO EN UN REACTOR  
DE FLUJO**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**MÁSTER EN INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN EN  
INGENIERÍA QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE**

**Autora: Verónica Aranda Luque**

**Directora: María Ujué Alzueta Anía**

**Septiembre, 2011**



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría agradecer a mi directora del trabajo fin de máster, M<sup>a</sup> Ujué Alzqueta Anía el interés, apoyo y dedicación recibidos a lo largo de todo el trabajo realizado.

Me gustaría también hacer una mención especial a Fabiola Monge, compañera de máster, de despacho, de laboratorio y en definitiva de todo, por estar siempre ahí cuando la necesito y por animarme en todo momento. No quiero olvidarme de mis compañeras Claudia Esarte y María Abián, por sus consejos y apoyos recibidos.

Por último, a mi familia y a Víctor, quienes me han animado y apoyado a lo largo de todo este año que ha resultado ser un poco duro.

Muchas gracias a todos,

Zaragoza, Agosto del 2011

---

Verónica Aranda Luque



# RESUMEN

## OXIDACIÓN DE METIL FORMATO EN UN REACTOR DE FLUJO

La situación ambiental actual ha llevado a la imposición de límites de emisión muy restrictivos, lo cual ha repercutido directamente en el sector automovilístico. Las emisiones más perjudiciales de los motores diesel son la materia particulada y los  $\text{NO}_x$ . La materia particulada se relaciona con importantes efectos sobre la salud, porque debido a su pequeño tamaño, son partículas respirables, y además, pueden llevar adsorbidos compuestos como por ejemplo hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que pueden ser cancerígenos (Kampa y Castanas, 2008). Los óxidos de nitrógeno también tienen serios efectos sobre la salud humana, los animales y las plantas. Además, estos compuestos también contribuyen a la formación de smog fotoquímico y lluvia ácida. Por lo tanto, la reducción conjunta de estos contaminantes se establece como un gran reto en la actualidad. Una de las alternativas que están siendo investigada para el control de estos dos contaminantes es la aditivación del gasóleo mediante compuestos oxigenados como alcoholes, éteres o ésteres (Ribeiro y cols., 2007). Entre los posibles éteres destacan el dimetiléter y el dimetoximetano, cuyas combustiones dan lugar a la formación de metil formato (MF:  $\text{CH}_3\text{OCHO}$ ). Debido a los pocos estudios experimentales encontrados en bibliografía acerca de la oxidación de este compuesto, resulta necesario el estudio del mismo.

En este escenario, el presente proyecto se centra en la oxidación de MF en un reactor de flujo, a presión atmosférica, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y 1150°C, para distintas estequiometrías, desde condiciones de pirólisis ( $\lambda=0$ ) hasta muy oxidantes ( $\lambda=35$ ), y en ausencia y presencia de NO. Adicionalmente, se ha realizado un experimento de formación de hollín en otro reactor de flujo, a presión atmosférica, a 1200°C y en ausencia de oxígeno.

Los resultados experimentales indican que el intervalo de temperaturas en el que se produce la reacción del MF es la misma para todos los casos analizados, estando éste en torno a 675-1100 K. Sin embargo, en condiciones oxidantes en presencia de NO, la reacción del MF es más rápida, finalizando además a una menor temperatura. En el resto de condiciones estequiométricas, la presencia de NO no tiene un efecto notable sobre los perfiles de concentración del MF. Como principales productos de reacción se detectan  $\text{CH}_3\text{OH}$ , CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , todos ellos en todas las condiciones estudiadas, excepto el  $\text{H}_2$  que no se detecta en condiciones oxidantes. Los resultados experimentales se han interpretado a través de un modelo cinético químico detallado con 566 reacciones y 94 especies, obteniendo tendencias similares a las observadas experimentalmente para todos los compuestos, excepto para el metanol, el cual según el modelo original apenas se forma. Con el objetivo de mejorar la predicción de los resultados, se ha realizado un análisis de velocidad de reacción, el cual proporciona las principales rutas de reacción, y un análisis de sensibilidad, con el cual se obtienen las reacciones para las cuales los resultados son más sensibles. Respecto al experimento de formación de hollín realizado, no se ha recogido ninguna partícula del mismo, lo que puede estar relacionado con la concentración de MF alimentada al reactor, 2500 ppm aproximadamente, la cual puede resultar no suficiente para que se empiecen a formar partículas de hollín. En este caso, los principales productos de reacción son CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , siendo el primero de ellos el más importante.



# ÍNDICE

	PÁG
<b>MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER</b>	
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS -----	1
2. ANTECEDENTES -----	3
2.1 Introducción -----	3
2.2 Emisiones de motores que operan con mezclas gasóleo-compuesto oxigenado -----	3
2.2.1 Efecto de los compuestos oxigenados sobre las emisiones de materia particulada -----	4
2.2.2 Efecto de los compuestos oxigenados sobre las emisiones de NO <sub>x</sub> --	4
2.2.3 Efecto de los compuestos oxigenados sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados -----	4
2.3 Oxidación de metil formato -----	5
2.3.1 Introducción -----	5
2.3.2 Estudios en condiciones atmosféricas -----	5
2.3.3 Estudios de combustión y modelado -----	6
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL -----	9
3.1 Descripción de las instalaciones experimentales -----	9
3.1.1 Instalación de fase gas -----	9
3.1.2 Instalación de formación de hollín -----	10
3.2 Condiciones de los experimentos -----	11
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES -----	13
4.1 Experimentos de fase gas -----	13
4.1.1 Balance de carbono -----	13
4.1.2 Influencia de la temperatura -----	14
4.1.3 Influencia de la estequiometria -----	15
4.1.4 Influencia de la presencia de NO -----	20
4.1.5 Análisis de la repetitividad -----	21
4.2 Experimentos de formación de hollín -----	23
5. SIMULACIÓN -----	25
5.1 Software y modelo utilizados -----	25
5.2 Comparación entre los resultados experimentales y de simulación -----	26
5.3 Análisis de velocidad de reacción -----	28

# ÍNDICE

	PÁG
5.4 Análisis de sensibilidad -----	29
5.5 Mejora del mecanismo -----	31
6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO -----	37
7. BIBLIOGRAFÍA -----	39
<b>ANEXOS</b>	
ANEXO A: ANTECEDENTES -----	47
A.1 Introducción -----	47
A.2 Emisiones de motores que operan con mezclas gasóleo-compuesto oxigenado -----	48
A.2.1 Efecto de los compuestos oxigenados sobre las emisiones de particulada -----	48
A.2.2 Efecto de los compuestos oxigenados sobre las emisiones de NO <sub>x</sub> --	49
A.2.3 Efecto de los compuestos oxigenados sobre las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados -----	50
A.3 Oxidación de metil formato -----	50
A.3.1 Introducción -----	50
A.3.2 Estudios en condiciones atmosféricas -----	51
A.3.2.1 Reacciones con OH -----	51
A.3.2.2 Fotólisis -----	52
A.3.2.3 Reacciones con cloro -----	52
A.3.3 Estudios de combustión y modelado -----	53
ANEXO B: DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL -----	59
B.1 Sección de alimentación de gases -----	60
B.2 Sección de reacción -----	64
B.2.1 Instalación de fase gas -----	64
B.2.2 Instalación de formación de hollín -----	66
B.3 Sección de análisis de gases -----	69
B.3.1 Instalación de fase gas -----	69
B.3.2 Instalación de formación de hollín -----	71
ANEXO C: PERFIL DE TEMPERATURAS -----	73
C.1 Instalación de fase gas -----	73
C.2 Instalación de formación de hollín -----	75



# ÍNDICE

	PÁG
ANEXO D: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL -----	77
D.1 Preparación previa de los experimentos -----	77
D.2 Realización de los experimentos -----	78
ANEXO E: RESULTADOS EXPERIMENTALES -----	79
ANEXO F: INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRIA EN PRESENCIA DE NO -----	91
ANEXO G: INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE NO -----	95
ANEXO H: ANÁLISIS DE LA REPETITIVIDAD -----	101
ANEXO I: MODELADO COMPUTACIONAL -----	113
I.1 CHEMKIN-Pro -----	114
I.2 CHEMKIN-II -----	115
ANEXO J: DETERMINACIÓN DE DATOS TERMODINÁMICOS -----	117
J.1 Software THERM -----	117
J.2 Obtención de los parámetros termodinámicos -----	119
ANEXO K: MECANISMO DE REACCIÓN -----	121
ANEXO L: COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN -----	135
ANEXO M: ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN -----	147
ANEXO N: COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN UTILIZANDO EL MECANISMO CINÉTICO QUÍMICO MODIFICADO ( $E_{a,R501}=48700$ cal/mol, $A_{R52}=9,9 \cdot 10^{11}$ cm/(mol/s) -	153
ANEXO Ñ: COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN UTILIZANDO EL MECANISMO CINÉTICO QUÍMICO MODIFICADO ( $E_{a,R501}=50600$ cal/mol, $A_{R52}=9,9 \cdot 10^{11}$ cm/(mol/s) -	165



# **MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER**



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El agotamiento de los combustibles fósiles y la degradación del medio ambiente han derivado en la imposición de unos límites de emisión muy restrictivos, lo cual ha repercutido a uno de los mayores demandantes de energía, el sector automovilístico. Dentro de este sector, en los últimos años los motores diesel han cobrado gran importancia respecto a los motores de gasolina, debido a la mayor dificultad de reducción de emisiones de hidrocarburos, CO y CO<sub>2</sub> para estos últimos. Sin embargo, el gran reto de estos motores se encuentra en la reducción conjunta de materia particulada y NO<sub>x</sub>, cuyas emisiones resultan ser más elevadas si se compara con los motores de gasolina (Yoon y cols., 2010).

La disminución de emisiones de materia particulada y NO<sub>x</sub> se puede lograr de tres modos distintos (Kocis y cols., 2000):

- Modificaciones en el motor: aumento de la presión de inyección, retardo del tiempo de inyección o recirculación de gases de escape (EGR).
- Tratamiento de los gases de escape: utilización de trampas de partículas y catalizadores de tres vías.
- Cambios en el combustible: se incluyen en estos cambios la reducción del contenido de azufre y de compuestos aromáticos, el uso de compuestos oxigenados (biodiesel) y la aditivación del gasóleo.

Entre los posibles aditivos (Rubino y Thomson, 1999), mejoradores del número de cetano, limpiadores de depósitos, promotores de los procesos de combustión y compuestos oxigenados, son estos últimos los que han cobrado mayor interés debido a su potencial para reducir de manera simultánea la materia particulada y los NO<sub>x</sub>. Entre los compuestos oxigenados que se han probado en motores cabe mencionar el metanol (MeOH), etanol (EtOH), dimetiléter (DME), dimetoximetano (DMM), dimetilcarbonato (DMC), otros alcoholes y éteres, mezclas de los compuestos mencionados, así como diversos ésteres (Ribeiro y cols, 2007). Es importante señalar que los compuestos oxigenados reducen de manera directa la formación de materia particulada, pero no las emisiones de NO<sub>x</sub>. La flexibilidad de las condiciones de operación, especialmente del tiempo de inyección y recirculación de gases de escape (EGR), es lo que permite reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> (Fisher y cols, 2000).

El metil formato (MF), que es el éster más simple que existe, es uno de los compuestos intermedios más importantes en la oxidación del DMM y también en la oxidación de DME en presencia de NO (Dooley y cols., 2010) y en condiciones atmosféricas (Good y cols., 1999). Además, está involucrado en la oxidación de otros compuestos oxigenados e hidrocarburos (Dooley y cols, 2011). Por ello, el MF se ha considerado un compuesto importante en el desarrollo de mecanismos cinéticos químicos relacionados con los procesos de combustión. Sin embargo, son pocos los estudios experimentales encontrados en bibliografía acerca de la oxidación de este compuesto.

Este trabajo fin de máster se engloba en un proyecto más amplio, desarrollado por un grupo de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) de la Universidad

de Zaragoza, relacionado con el estudio de oxidación de compuestos orgánicos oxigenados usados como aditivos al gasóleo y su efecto sobre la emisión de contaminantes. En este contexto, el propósito de este trabajo es investigar la oxidación de MF a presión atmosférica en un reactor de flujo de laboratorio en condiciones bien controladas.

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor tubular de flujo, a presión atmosférica y en el rango de temperatura 100-1150°C. Los resultados experimentales se comparan con un modelo cinético químico detallado, el cual está basado en un mecanismo utilizado previamente por el grupo de investigación (Rasmussen y cols., 2008a, 2008b, 2008c, 2008d, López, 2009, Aranda, 2010) y en el *subset* de MF propuesto por Dooley y cols. (2010). Adicionalmente, se ha realizado un único experimento de formación de hollín a 1200°C, en una instalación distinta a la utilizada para los experimentos de fase gas.

El presente trabajo está formado por seis bloques, en los que se incluye esta breve introducción, en la cual se define el principal objetivo del proyecto. El segundo bloque corresponde a la revisión bibliográfica realizada acerca de la oxidación de MF. El tercer capítulo se dedica a la descripción del sistema experimental. En el capítulo cuarto se muestran los resultados experimentales más importantes, analizando la influencia de la temperatura, estequiometría y presencia de NO. En el siguiente capítulo se muestra la comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos con el mecanismo cinético químico detallado mediante el software de cinética química CHEMKIN-Pro. En este capítulo también se muestran los resultados de los análisis de velocidad de reacción y de sensibilidad, así como las posibles modificaciones realizadas para tratar de obtener una mejor adecuación a los resultados experimentales. En el último capítulo, aparecen las principales conclusiones alcanzadas en el trabajo realizado, así como las propuestas de trabajo futuro.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 INTRODUCCIÓN

La problemática medioambiental ha llevado a la imposición de límites de emisión de contaminantes muy restrictivos. Como consecuencia, y siendo que el sector automovilístico es uno de los mayores contribuyentes a la emisión de contaminantes, la industria del automóvil está desarrollando nuevas soluciones para reducir las emisiones del transporte (Agarwal, 2007). Entre algunas de las soluciones se encuentran el desarrollo de motores y combustibles más eficientes y más limpios.

Los contaminantes más importantes de los motores diesel son los  $\text{NO}_x$  y la materia particulada. La materia particulada está formada por partículas de hollín, compuestos orgánicos volátiles, agua, pequeñas cantidades de compuestos metálicos y cenizas (Rounce y cols, 2010). A su vez el hollín, es la materia carbonosa particulada que se forma en los procesos de combustión de hidrocarburos a altas temperaturas en zonas con déficit de oxígeno, y que normalmente se oxida total o parcialmente en el interior de los sistemas de combustión (Haynes y Wagner, 1981). En la actualidad se establece como un reto la eliminación conjunta de ambos contaminantes. Las distintas condiciones que existen dentro del propio motor hacen complicada su reducción conjunta. Con el objetivo de disminuir ambas emisiones, se establecen distintas alternativas (Kocis y cols., 2000): i) realizar modificaciones en el motor; ii) tratar los gases de escape, utilizando trampas de partículas y catalizadores; iii) realizar cambios en el combustible: reducir el contenido de azufre y de compuestos aromáticos, usar compuestos oxigenados (e.g. biodiesel), añadir un aditivo (mejoradores del número de cetano, limpiadores de depósitos, promotores de los procesos de combustión y compuestos oxigenados, actuando estos últimos sobre la concentración de oxígeno de la mezcla aire-combustible) (Rubino y Thomson, 1999). Entre los compuestos oxigenados que se han probado en motores cabe mencionar el metanol (MeOH), etanol (EtOH), dimetiléter (DME), dimetoximetano (DMM), dimetilcarbonato (DMC), otros alcoholes y éteres, mezclas de los compuestos mencionados, así como diversos ésteres. Estos aditivos pueden modificar las propiedades del combustible, tales como la densidad, la viscosidad, la volatilidad, el comportamiento a bajas temperaturas y el número de cetano (Ribeiro y cols, 2007).

### 2.2 EMISIONES DE MOTORES QUE OPERAN CON MEZCLAS GASÓLEO – COMPUESTO OXIGENADO

En este apartado se pretenden mostrar los principales efectos que tienen las mezclas gasóleo-compuesto oxigenado sobre las emisiones de contaminantes (materia particulada,  $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarburos inquemados). Para ello se revisan los estudios más relevantes llevados a cabo en motores diesel con MeOH, EtOH, DME, DMM y DMC.

En todos los estudios revisados se concluye que la adición del compuesto oxigenado tiene un efecto notable sobre la reducción de materia particulada. Sin embargo, el efecto sobre el resto de emisiones ( $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarburos inquemados) no es tan claro. Estas emisiones están influenciadas por distintos efectos, como por ejemplo, la cantidad

de oxigenado añadida, las tecnologías de control de emisiones, la edad del vehículo, el procedimiento del ensayo, las condiciones de operación y las características del motor, lo que puede causar diferencias en los resultados obtenidos.

### **2.2.1 EFECTO DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS SOBRE LAS EMISIONES DE MATERIA PARTICULADA**

En todos los estudios revisados se concluye que la presencia de un compuesto oxigenado en la mezcla combustible reduce las emisiones de materia particulada. Esto se debe principalmente al mayor contenido en oxígeno, al menor número de enlaces C-C, al menor contenido en aromáticos y a la baja relación C/H (e.g. He y cols, 2003, Huang y cols., 2006, Jie y cols., 2010, Zhang y cols., 2005).

### **2.2.2 EFECTO DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS SOBRE LAS EMISIONES DE NO<sub>x</sub>**

La adición del compuesto oxigenado no supone una reducción directa de las emisiones de NO<sub>x</sub>, sino que amplía el rango de las condiciones de operación con las que se pueden operar (Fisher y cols., 2000). Existen estudios en los que se observan las tres posibles tendencias sobre las emisiones de NO<sub>x</sub>: i) en algunos estudios apenas se observa variación de las emisiones de NO<sub>x</sub> (e.g. Murayama y cols., 1995, Rakopoulos y cols., 2008, Sirman y cols., 2000); ii) disminución de las emisiones de NO<sub>x</sub> debido a un descenso de la temperatura de combustión o del tiempo de máxima temperatura a causa del menor poder calorífico y mayor calor latente de vaporización de la mezcla (e.g. He y cols., 2003, Kocis y cols, 2000, Song y Litzinger, 2006, Zhu y cols., 2010); iii) aumento de las emisiones de NO<sub>x</sub> debido a un aumento de la temperatura causado por un mayor contenido de oxígeno (e.g. Rounce y cols., 2010, Sathiyagnanam y Saravanan, 2008). Puesto que en ningún caso se ha observado una variación notable de las emisiones de NO<sub>x</sub>, se ha propuesto la recirculación de gases de escape (EGR) como una posible alternativa (e.g. Rounce y cols. 2010, Sorenson, 2001, Zhu y cols., 2011). Esto favorece la reducción de NO<sub>x</sub> debido a una disminución de la concentración de oxígeno, que se traduce en una disminución de la temperatura de combustión.

### **2.2.3 EFECTO DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS SOBRE LAS EMISIONES DE CO E HIDROCARBUROS INQUEMADOS**

La tendencia general observada es una disminución de las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados. Esta reducción se debe a que el aumento de oxígeno del combustible favorece la combustión completa y disminuye las zonas reductoras, donde el CO tiene tendencia a formarse (e.g. Can y cols., 2004, Miyamoto y cols., 1995, Zhu y cols., 2011). Sin embargo, dependiendo de las condiciones en las que trabaje el motor, se puede producir un aumento de las emisiones de estos contaminantes, ya que el bajo poder calorífico de estos compuestos y el elevado calor de vaporización, producen una disminución de la temperatura, disminuyendo a su vez la eficacia de la combustión (e.g. Chao y cols., 2001, Cheung y cols., 2011, Lü y cols., 2005).



## 2.3 OXIDACIÓN DE METIL FORMATO

### 2.3.1 INTRODUCCIÓN

Los ésteres son compuestos muy volátiles que pueden proceder de distintos sectores industriales o de la propia naturaleza, desprendiéndose de vegetales y frutas. Además, los ésteres se pueden formar a partir de la oxidación de éteres, los cuales se utilizan como aditivos al gasóleo (Wallington y cols., 2001). Una vez que los ésteres se encuentran en la atmósfera pueden reaccionar con radicales OH, mediante fotólisis con UV y con radicales O y Cl (Good y Francisco, 2002). Puesto que estas reacciones pueden contribuir a la formación de ozono estratosférico y otros contaminantes secundarios, es muy importante conocer el comportamiento de los ésteres en la atmósfera.

De todos los ésteres existentes, este proyecto se centra en el metil formato (MF), que es el éster más simple que existe. El MF es uno de los compuestos intermedios más importantes en la oxidación del DMM y también en la oxidación de DME en presencia de NO (Dooley y cols., 2010) y en condiciones atmosféricas (Good y cols., 1999). Además, está involucrado en la oxidación de otros compuestos oxigenados e hidrocarburos (Dooley y cols., 2011) y forma parte del biodiesel, el cual es hoy día un combustible alternativo ampliamente usado. Por ello, el MF se ha considerado un compuesto importante en el desarrollo de mecanismos cinéticos químicos relacionados con los procesos de combustión. Sin embargo, son pocos los estudios experimentales encontrados en bibliografía acerca de la oxidación de este compuesto.

### 2.3.2 ESTUDIOS EN CONDICIONES ATMOSFÉRICAS

La reacción de MF con el radical OH ha sido estudiada por diversos autores (Good y cols., 1999, Le Calvé y cols., 1997, Wallington y cols., 1988), alcanzándose valores de la constante cinética muy similares entre ellos. Good y cols. (1999) establecen que el MF puede reaccionar con el radical OH a través de una reacción de abstracción de hidrógeno, para formar los radicales  $\text{CH}_3\text{OCO}$  y  $\text{CH}_2\text{OCHO}$ , siendo el primero de ellos el radical predominante. La reacción del radical  $\text{CH}_3\text{OCO}$  da lugar a la obtención de  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, Good y Francisco (2000) quienes estudiaron conjuntamente la degradación del DME y el MF, propusieron los caminos de reacción para el radical  $\text{CH}_2\text{OCHO}$ , los cuales dan lugar a la formación de  $\text{CH}_2\text{O}$ , CO y  $\text{CO}_2$ .

Otros autores estudiaron la fotólisis del MF (Ausloos, 1958 y Krishnam, 1974), proceso en el cual los productos mayoritarios son CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, en un estudio posterior (Vesine y Mellouki, 1997) se concluye que la fotólisis del MF en la atmósfera es un proceso casi inapreciable, ya que la absorción del MF a longitudes de onda mayores de 260 nm es despreciable y la longitud de onda de la radiación solar por debajo de 300 nm es casi despreciable.

Las reacciones con cloro tienen importancia en atmósferas próximas a mares y océanos donde la concentración de átomos de cloro es considerable (Notario y cols., 1998). La constante cinética de la reacción entre el MF y un átomo de cloro fue medida por distintos autores (Good y cols., 2000, Notario y cols. 1998, Wallington y cols., 1993), obteniéndose valores muy similares entre todos ellos. Wallington y cols. (2001)

estudiaron la degradación de MF iniciada por átomos de cloro, y observaron que una vez obtenidos los radicales  $\text{CH}_3\text{OCO}$  y  $\text{CH}_2\text{OCOH}$ , éstos siguen los mismos caminos de reacción obtenidos teóricamente por Good y Francisco (2000).

### 2.3.3 ESTUDIOS DE COMBUSTIÓN Y DE MODELADO

Steacie (1930) y Jain y Murwaha (1969) estudiaron la descomposición térmica del MF en un reactor discontinuo entre 368 y 550°C, y a distintas temperaturas (749-773K) y presiones (6-30 mmHg) respectivamente. Los mecanismos propuestos por estos autores fueron revisados por Francisco (2003), quien propuso que el MF reacciona a través de dos reacciones, dando lugar a  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$  y  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ . Además, el formaldehído se puede descomponer a  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Good y Francisco (2002) realizaron un estudio teórico en el que determinaron las constantes cinéticas de las reacciones entre MF y los radicales H y  $\text{CH}_3$ , así como los posibles caminos de reacción. Estos autores observaron que tanto el H como el  $\text{CH}_3$ , pueden atacar a un hidrógeno del grupo metilo o del grupo carbonilo, que coincide con el comportamiento del radical OH, obteniendo los radicales  $\text{CH}_2\text{OCHO}$  y  $\text{CH}_3\text{OCO}$  respectivamente. El radical  $\text{CH}_3\text{OCO}$  es el radical mayoritario a 298 K. Sin embargo, se ha observado que conforme aumenta la temperatura por encima de 600-1000 K, el radical  $\text{CH}_2\text{OCHO}$  cobra importancia, excepto en el caso de reacción con  $\text{CH}_3$ .

El primer modelo cinético químico propuesto para la combustión del MF es el propuesto por Fisher y cols. (2000). Este mecanismo describe conjuntamente la combustión del MF y de otro compuesto oxigenado, el metil butanoato. Para validar el mecanismo propuesto se utilizaron datos experimentales obtenidos a baja temperatura, a presión inferior a la presión atmosférica y en reactores estáticos. A pesar de que los cálculos predecían cualitativamente los resultados obtenidos, experimentalmente se observa una menor reactividad que la que predice el modelo.

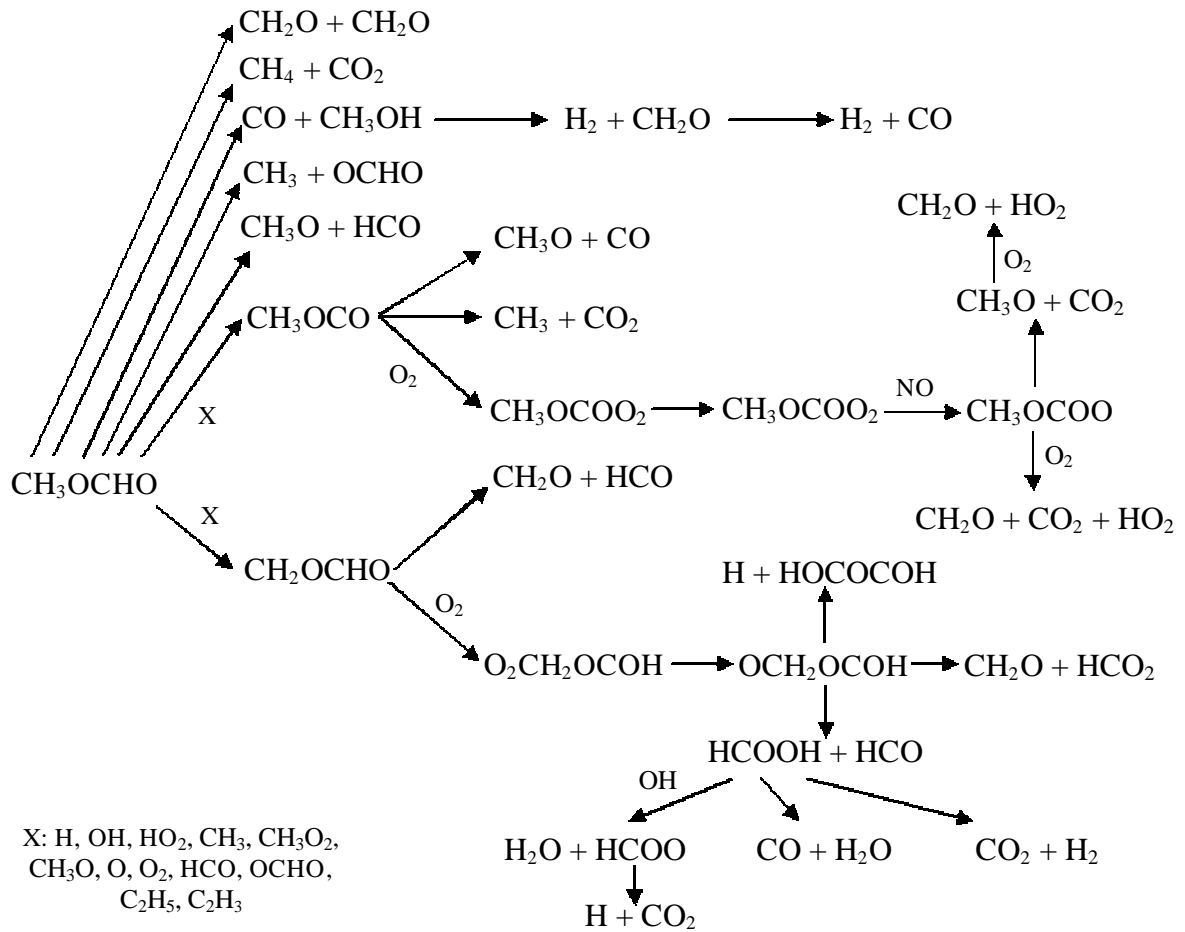
Más tarde, Westbrook y cols. (2009) desarrollaron un único mecanismo cinético válido para cuatro ésteres (metil formato, metil acetato, etil formato y etil acetato). El modelo cinético propuesto fue validado mediante los resultados experimentales obtenidos en cuatro llamas (Osswald y cols., 2007, Wang y cols., 2010), en condiciones reductoras y a una presión de 30 Torr. Mientras que los resultados del modelo reproducen muy bien los perfiles de concentración de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , no es así para otras especies como por ejemplo, eteno o acetileno.

Akih-Kumgeh y Bergthorson (2009) estudiaron la oxidación del MF en reactores de onda de choque con mezclas oxígeno/argón y oxígeno/nitrógeno en el intervalo de temperaturas de 1053-1561 K, para tres presiones distintas, 2, 4 y 10 atm y distintas estequiometrías. En todos los experimentos se mide el retraso de la ignición, con el propósito de obtener una correlación, en función de todas las variables estudiadas, válida para determinar este parámetro. Los resultados experimentales se han comparado con las simulaciones obtenidas utilizando cada uno de los mecanismos propuestos en este mismo apartado (Fisher y cols. (2000) y Westbrook y cols. (2009)). Ambos mecanismos son capaces de predecir el tiempo de ignición a 10 atm. Sin embargo, existen ciertas desviaciones al disminuir la presión.

El MF ha sido también estudiado por Dooley y cols. (2010) en tres instalaciones distintas, un reactor de onda de choque con mezclas MF-oxígeno-argón, a presiones de 2,7, 5,4 y 9,2 atm, en el intervalo de temperatura 1275-1935 K y para distintas estequiometrías; un reactor de flujo a 3 atm, a 900 K y distintas temperaturas en el caso de oxidación y a 975 K en el caso de pirólisis; y en llamas con aire para distintas estequiometrías y a presión atmosférica. Los resultados experimentales obtenidos se utilizaron para desarrollar un nuevo mecanismo cinético químico. En los experimentos realizados en un reactor de onda de choque, el modelo predice bastante bien la dependencia con la presión. Sin embargo, la dependencia observada experimentalmente con la concentración de oxígeno es menor que la obtenida mediante la simulación. El modelo también sobreestima la energía de activación del MF. Los resultados experimentales obtenidos en el reactor de flujo son reproducidos adecuadamente por el modelo. Éste muestra que los radicales más importantes en las reacciones de abstracción de hidrógeno son el H, OH, HO<sub>2</sub> y O. A diferencia de otros estudios comentados en este mismo capítulo, el radical obtenido mayoritariamente es el CH<sub>2</sub>OCHO (56%). Por último, en cuanto a los ensayos realizados con llamas, el modelo es capaz de reproducir adecuadamente la velocidad de llama.

Dooley y cols. (2011) también estudiaron la oxidación de MF en llamas, a baja presión (22-30 Torr) y distintas estequiometrías. El modelo utilizado para simular estos experimentos es el de Dooley y cols. (2010), con el que se obtiene en general una buena predicción de los resultados.

En la Figura 2.1 se representan los principales caminos de reacción que han sido propuestos a lo largo de todos los estudios repasados en esta revisión bibliográfica.



**Figura 2.1:** Posibles caminos de reacción de la oxidación del MF (Dooley y cols., 2010, Good y cols., 1999, Good y Francisco, 2000, Steacie, 1930, Westbrook y cols., 2009).

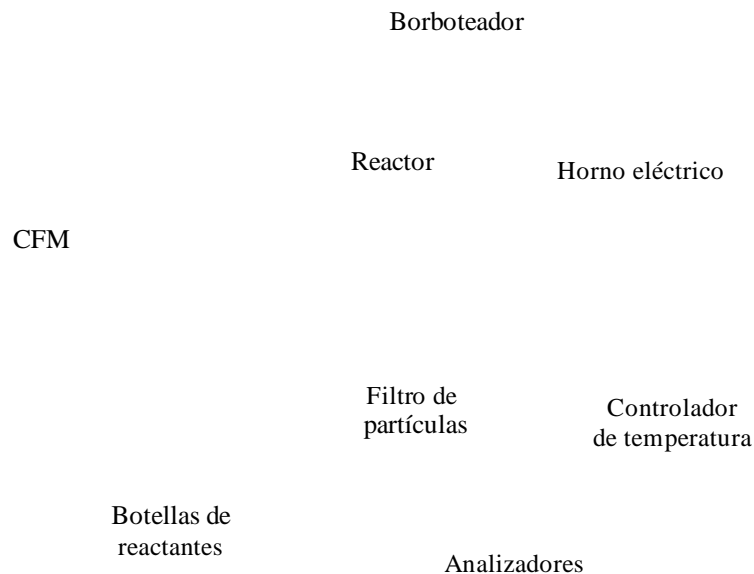
### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTALES

#### 3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS INSTALACIONES EXPERIMENTAL

Este apartado incluye una breve descripción de las principales partes de las dos instalaciones experimentales utilizadas, las cuales se encuentran en el laboratorio de Reacciones de Combustión (4.1.10) del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, situado en el edificio de I+D+i del Campus Río Ebro. En el Anexo B se puede obtener una descripción más extensa de las instalaciones, así como de los equipos de análisis de gases utilizados (micro-cromatógrafo de gases y analizador de NO).

##### 3.1.1 INSTALACIÓN DE FASE GAS

Los experimentos de oxidación de MF y su interacción con NO que se realizan en este proyecto, se llevan a cabo en la instalación de fase gas de flujo. El sistema experimental, cuyo esquema se observa en la Figura 3.1, consta de tres secciones.



**Figura 3.1:** Instalación experimental utilizada en los experimentos de fase gas.

? **Sección de alimentación de gases:** en esta sección tiene lugar la mezcla de los reactantes. Los gases de alimentación se toman de botellas presurizadas y los flujos se controlan mediante controladores de flujo másico (CFM). Tras estos controladores, los gases se dirigen hacia un panel de válvulas todo/nada, tras las cuales los gases se dirigen hacia las cuatro entradas del reactor. Una de las corrientes de gases, en particular una corriente de 200 mL/min de  $N_2$ , se hace pasar por un borbotador con agua con el propósito de que se sature en agua y evitar la recombinación apreciable de radicales libres en la zona de reacción (*quenching*).

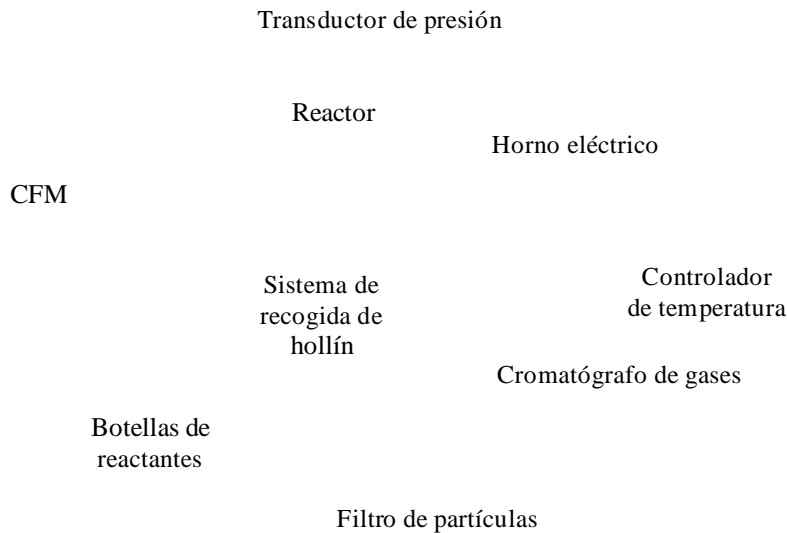
? **Sistema de reacción:** la reacción tiene lugar en un reactor tubular de cuarzo, el cual está situado verticalmente en el interior de un horno tubular cerrado. El horno posee tres resistencias controladas de manera individual, las cuales proporcionan una zona de

reacción isoterma de aproximadamente 20 cm de longitud. El perfil de temperatura realizado se muestra en el Anexo C.

? **Sistema de acondicionamiento y análisis de gases:** a la salida del reactor hay un filtro para que se quede retenida la posible materia particulada que podría estropear los equipos de medida. A continuación del filtro hay un condensador para eliminar la posible materia condensable. Para determinar cuantitativamente la concentración de los gases se utilizan dos analizadores, un micro-cromatógrafo de gases y un analizador de NO.

### 3.1.2 INSTALACIÓN DE FORMACIÓN DE HOLLÍN

Esta instalación, la cual se muestra en la Figura 3.2, también se divide en tres sistemas fundamentales.



**Figura 3.2:** Instalación experimental utilizada en el experimento de formación de hollín.

? **Sección de alimentación de gases:** al igual que en la instalación de fase gas, esta sección incluye todos los elementos, equipos y accesorios necesarios para alimentar y controlar los caudales de reactantes utilizados.

? **Sistema de reacción:** la reacción tiene lugar en otro reactor tubular de cuarzo, el cual está situado verticalmente en el interior de un horno cerrado. En este caso, el horno posee únicamente una zona de calefacción controlada por un módulo regulador de temperatura. En esta sección también se puede incluir el sistema de recogida de hollín, el cual queda retenido en un filtro colocado en un portafiltros de cuarzo a la salida del reactor.

? **Sistema de acondicionamiento y análisis de gases:** los gases procedentes del reactor, una vez eliminado el hollín, son analizados mediante un cromatógrafo de gases.

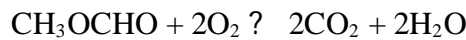
### 3.2 CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS

El propósito de este proyecto es analizar la influencia de las variables de operación más importantes (temperatura, estequiometría y presencia de NO) en la oxidación de MF a presión atmosférica. Los experimentos se llevan a cabo en un reactor de cuarzo de flujo en el rango de temperatura de 100-1150°C. Respecto a la estequiometría, se realizan experimentos en condiciones en ausencia de oxígeno (pirólisis), reductoras ( $\lambda=0,7$ ), estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=35$ ).

La estequiometría se define a través de un parámetro,  $\lambda$ , llamado índice de exceso de aire, que indica el cociente entre la relación oxígeno/combustible para la reacción y la relación oxígeno/combustible estequiométrica:

$$\lambda = \frac{\text{O}_2/\text{combustible}|_{\text{real}}}{\text{O}_2/\text{combustible}|_{\text{esteq.}}} = \frac{\text{O}_2|_{\text{real}}}{\text{O}_2|_{\text{esteq.}}} \Rightarrow$$

Para la combustión de MF, el índice de exceso de aire se define como:



$$\lambda = \frac{\text{O}_2|_{\text{disponible}}}{2\text{CH}_3\text{OCHO}|_{\text{introducido}}}$$

Se han planificado nueve experimentos, de los cuales ocho se realizan en la instalación de fase gas, y uno de ellos en la instalación de formación de hollín. En cuanto a los realizados en la instalación de fase gas, como ya se ha comentado, se trabaja con cuatro estequiometrías diferentes, todos ellos en ausencia y presencia de NO. La oxidación de MF se estudia en el intervalo de temperatura 100-1150°C. La concentración inicial de MF es de aproximadamente 700 ppm en todos los experimentos. La concentración de oxígeno depende de la estequiometría. En los casos de los experimentos llevados a cabo en presencia de NO, la concentración de ésta especie es de 500 ppm aproximadamente. El balance se completa con nitrógeno hasta alcanzar 1000 mlN/min. Al diluir los gases con nitrógeno, se consigue que el calor liberado durante la reacción no sea muy alto, y de esta manera se pueden asumir condiciones isoterma. En cuanto al experimento de formación de hollín, éste se ha realizado utilizando únicamente una corriente de 1000 mlN/min tomada directamente de la botella de MF (2500 ppm), a la temperatura más alta a la que permite trabajar el cuarzo (1200°C).

Las condiciones teóricas de los ensayos para los experimentos en fase gas se observan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Condiciones teóricas de los experimentos en fase gas realizados.

	$\lambda$	MF [ppm]	O <sub>2</sub> [ppm]	NO [ppm]
Set 1	0	700	0	0
Set 2	0	700	0	500
Set 3	0,7	700	980	0
Set 4	0,7	700	980	500
Set 5	1	700	1400	0
Set 6	1	700	1400	500
Set 7	35	700	49000	0
Set 8	35	700	49000	500

Como se ha comentado en el apartado anterior, además de los reactivos que se muestran en la Tabla 3.1, y del nitrógeno que se utiliza para cerrar el balance hasta 1000 mlN/min, también se ha introducido cierta concentración de vapor de agua, la cual está comprendida entre 6000-7300 ppm. El vapor de agua actúa como una fuente de radicales H y OH, los cuales evitan el efecto *quenching* en las paredes del reactor.

El tiempo de residencia de los gases en el reactor únicamente es función de la temperatura ya que, tanto la presión como el caudal, son parámetros constantes para un experimento. Este tiempo viene dado, como se detallará en el Anexo B, por la siguiente expresión:  $t_r(s)=194,6/T(K)$ .

En el Anexo D se puede observar el procedimiento seguido para realizar un experimento, incluyendo la preparación previa y la extracción de los resultados.



## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran los resultados experimentales de los experimentos presentados en la sección anterior. En este capítulo únicamente se muestra los resultados de algún experimento, el cual se toma como ejemplo, mientras que los resultados completos se pueden ver en las tablas y gráficas del Anexo E. En las gráficas se muestran los compuestos de interés, es decir, reactante (MF) y principales intermedios y productos de reacción ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ).

### 4.1 EXPERIMENTOS DE FASE GAS

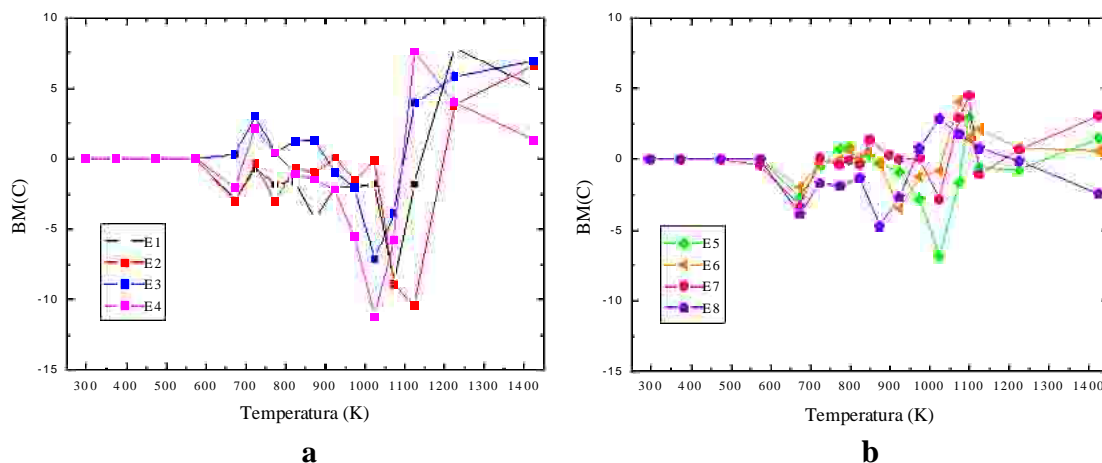
Este apartado, que se divide en cuatro secciones, muestra los principales resultados de las distintas influencias analizadas, temperatura, estequiometría y presencia de  $\text{NO}$ , así como el balance de carbono realizado para cada uno de los experimentos.

#### 4.1.1 BALANCE DE CARBONO

Se realiza este balance de materia ya que es el único balance que puede ser cerrado debido a que no se detecta el agua, y por tanto no se pueden cerrar los balances de hidrógeno y oxígeno. Este balance se calcula a través de la siguiente expresión, donde  $C$  es la concentración de carbono:

$$\% \text{BMC} = \frac{C_{\text{salida}} - C_{\text{entrada}}}{C_{\text{entrada}}} \cdot 100$$

La ecuación está definida de tal manera que si el resultado es positivo indica que los productos contienen más carbono que los reactivos, mientras que si es negativo, los reactivos contienen más carbono que los productos. En las Figuras 4.1.a y 4.1.b se muestran los balances de carbono para todos los experimentos.



**Figura 4.1:** Influencia de la temperatura en el balance de carbono para los experimentos 1-4 (a) y 5-8 (b).

El balance de carbono toma en todos los casos tanto valores positivos como negativos. Sin embargo, el balance cierra en todos los casos con valores superiores al 90% excepto en dos puntos, experimento 2 a 1123 K y experimento 4 a 1023 K, los cuales cierran a un valor ligeramente inferior. Puesto que en los cromatogramas no se observan picos de

especies que no se hubieran calibrado, se puede concluir que las desviaciones encontradas, tanto positivas como negativas, son debidas a la incertidumbre de las propias medidas.

#### 4.1.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

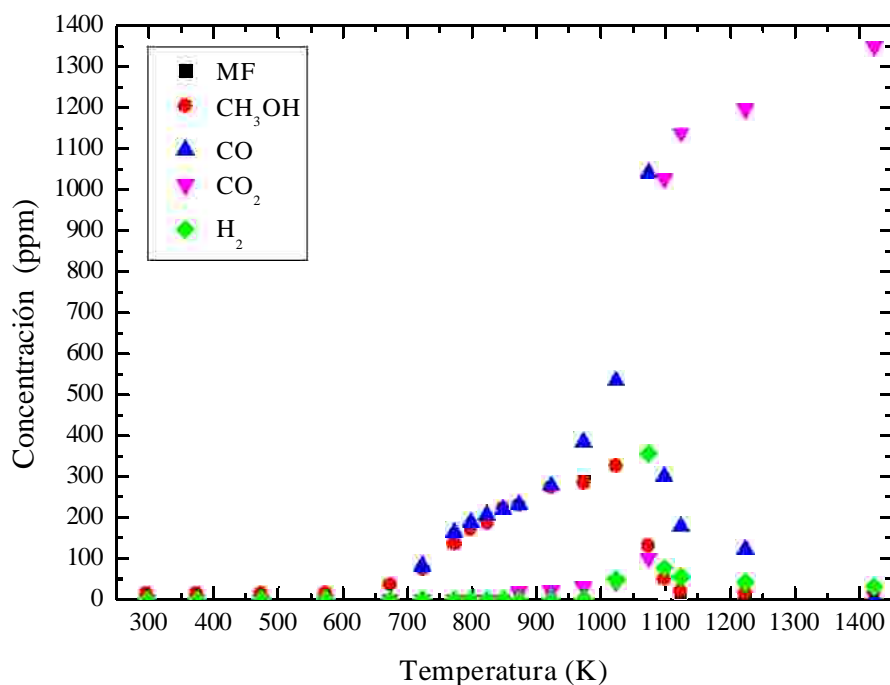
El intervalo de temperatura en el que se han realizado todos los experimentos es 373-1423 K. Para analizar esta influencia se ha tomado como ejemplo el experimento 5, en condiciones estequiométricas y en ausencia de NO. La Figura 4.2 muestra los perfiles de MF, CH<sub>3</sub>OH, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para este experimento.

En todos los experimentos se observa que el MF comienza a reaccionar alrededor de 675 K, temperatura a la cual comienzan a formarse el CH<sub>3</sub>OH, principal intermedio de reacción, y el CO. En todos los casos se alcanza una conversión completa del MF a 1100 K aproximadamente, incluyendo condiciones de pirólisis y reductoras. Atendiendo al perfil de CH<sub>3</sub>OH, en todos los casos se observa un máximo de concentración de este compuesto, tras el cual la concentración disminuye hasta cero.

Otro compuesto que se forma en estas condiciones es H<sub>2</sub>. Éste se forma en todas las condiciones de operación estudiadas, excepto en condiciones oxidantes. Mientras que en condiciones estequiométricas, como se observa en la Figura 4.2, el H<sub>2</sub> alcanza un máximo de concentración aproximadamente a la temperatura a la que el MF deja de reaccionar, en condiciones de pirólisis y reductoras, el H<sub>2</sub> aumenta a lo largo de todo el intervalo de temperatura.

En cuanto al CO, éste comienza a aumentar aproximadamente a la misma temperatura a la cual el MF empieza a reaccionar, alcanzando un máximo de concentración en torno a la temperatura a la que el MF se consume por completo. Tras este máximo de concentración, el cual no se observa en condiciones de pirólisis, el CO comienza a disminuir debido a su oxidación a CO<sub>2</sub>.

Por último, se observa que el CO<sub>2</sub> no aumenta considerablemente hasta que el MF deja de reaccionar. En condiciones estequiométricas y oxidantes todo el MF se oxida a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, como ya se ha comentado, en condiciones reductoras queda una concentración considerable de CO en las últimas temperaturas estudiadas, y por ello la concentración de CO<sub>2</sub> no aumenta tanto como en los otros dos casos mencionados. En el experimento realizado en condiciones de pirólisis, apenas se forma CO<sub>2</sub> debido a que el MF se oxida mayoritariamente a CO.



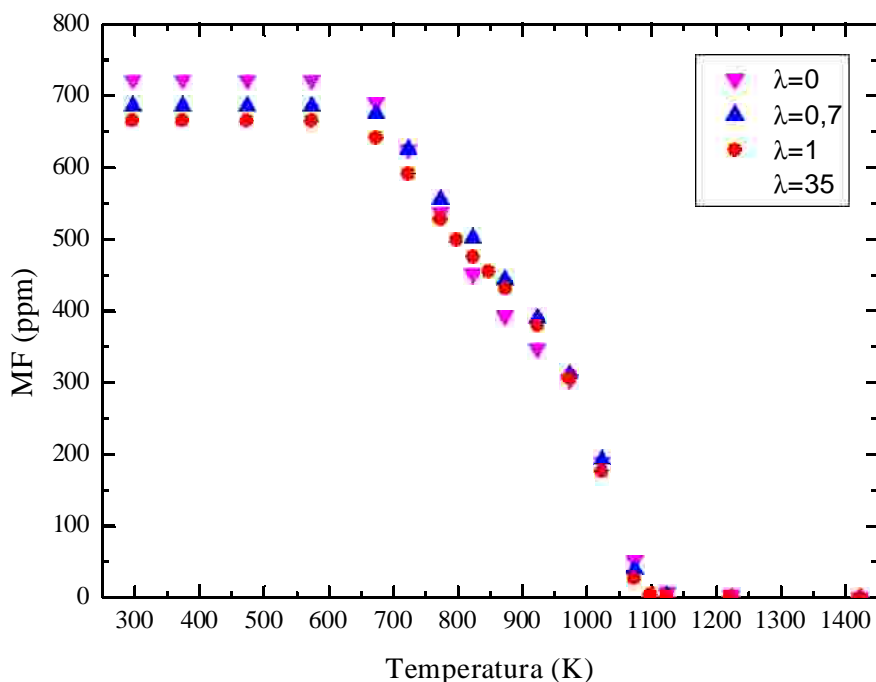
**Figura 4.2:** Influencia de la temperatura en la concentración de MF, CH<sub>3</sub>OH, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.  
E5 (MF/O<sub>2</sub> = 700/1400;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) = 194,6/T(K)).

#### 4.1.3 INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRIA

En este apartado se analiza la evolución de los compuestos de interés (MF, CH<sub>3</sub>OH, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) para todas las estequiometrías estudiadas: condiciones de pirólisis ( $\lambda=0$ ), condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ), condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y condiciones oxidantes ( $\lambda=35$ ). Las gráficas que se muestran en esta sección corresponden a los experimentos realizados en ausencia de NO. En el Anexo F y G se puede observar la influencia de la estequiometría en presencia de NO y la influencia de la presencia de NO respectivamente.

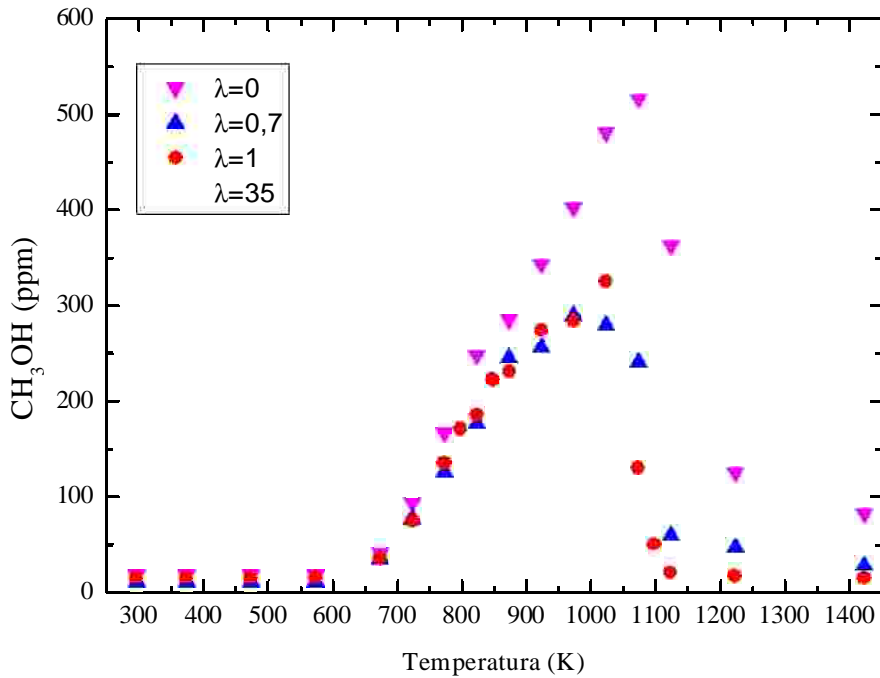
En la Figura 4.3, la cual representa los perfiles de concentración de MF, se puede observar que el comienzo de la reacción del MF es casi independiente de la estequiometría. Esta misma observación se puede realizar en el caso en el que el NO está presente. En todos los casos analizados, incluyendo los experimentos en presencia de NO, el MF comienza a reaccionar alrededor de 675 K. La pendiente de la curva de concentración de MF es independiente de la estequiometría, es decir, no se observa un aumento de la pendiente al incrementar la concentración de oxígeno disponible. Únicamente en el experimento realizado en condiciones oxidantes y con NO se puede apreciar un consumo más rápido que en el resto de los casos estudiados. Sin embargo, la temperatura a la cual se consume por completo el MF es similar a la del resto de casos. Únicamente se observa un desplazamiento de la reacción de 50 K. En ausencia de NO el MF reacciona por completo alrededor de 1075 K, mientras que en presencia de NO, la reacción finaliza en torno a 1025 K.

Por lo tanto, se puede concluir que el NO activa la reacción del MF hacia menores temperaturas en condiciones oxidantes, y que el intervalo de temperaturas en el que se produce la reacción del MF es el mismo para todas las estequiometrías analizadas, estando la temperatura para la combustión completa del MF alrededor de los 1100 K para la mayoría de las condiciones analizadas.



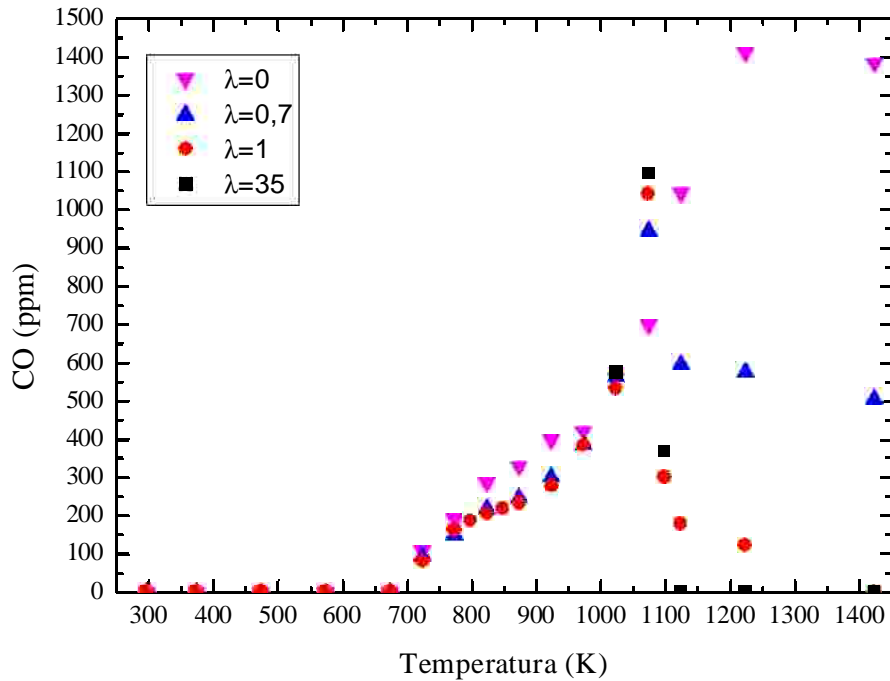
**Figura 4.3:** Influencia de la estequiometría en la concentración de MF en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en ausencia de NO: E1 (MF/O<sub>2</sub> = 700/0; λ = 0); E3 (MF/O<sub>2</sub> = 700/980; λ = 0,7); E5 (MF/O<sub>2</sub> = 700/1400; λ = 1); E7 (MF/O<sub>2</sub> = 700/49000; λ = 35); t<sub>r</sub> (s) = 194,6/T(K).

Respecto al metanol, el cual es el principal compuesto intermedio de la oxidación del MF, cabe mencionar que aparece como impureza en la botella de MF de la que se dispone. En todos los casos se detectan pequeñas trazas de metanol incluso para las temperaturas más bajas del intervalo analizado. Como ya se ha comentado y como se muestra en la Figura 4.4, se observa un máximo de concentración de metanol para todas las condiciones estudiadas. Este máximo es similar en todos los casos, excepto en condiciones de pirólisis y oxidantes en presencia de NO. En ausencia de oxígeno, el máximo de concentración de metanol aumenta y se desplaza ligeramente a temperaturas superiores, en torno a 1075 K. En condiciones oxidantes y en presencia de NO, la concentración máxima disminuye respecto al resto de condiciones analizadas, y se desplaza hacia menores temperaturas, 825 K aproximadamente. En el resto de condiciones, la máxima concentración de metanol es similar y aparece en el intervalo de temperaturas 975-1025 K. Es importante también señalar que tras alcanzar el máximo, la concentración de metanol vuelve a caer a valores muy similares a los iniciales.



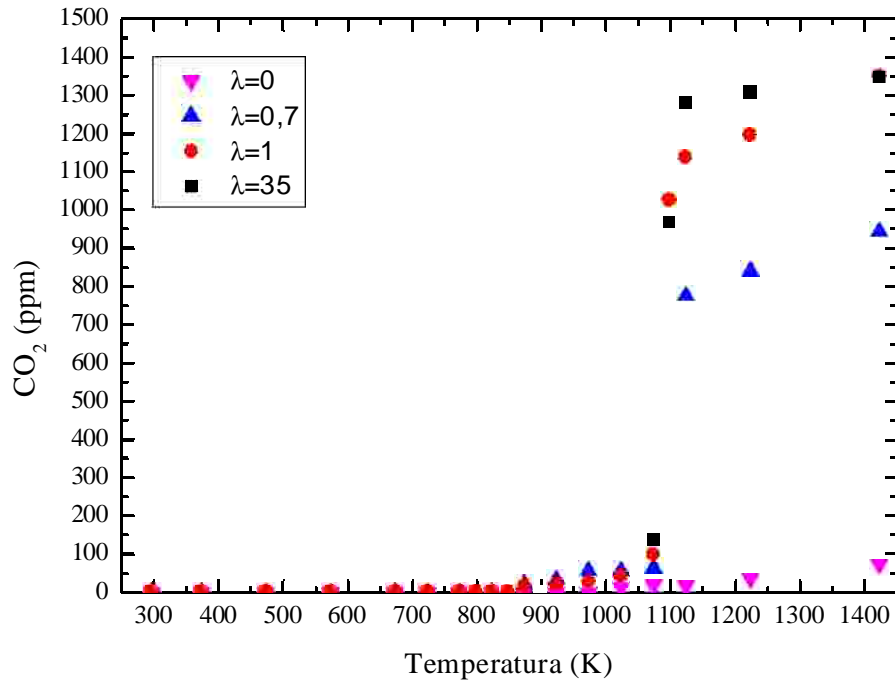
**Figura 4.4:** Influencia de la estequiometría en la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en ausencia de  $\text{NO}$ : E1 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/0$ ;  $\lambda = 0$ ); E3 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/980$ ;  $\lambda = 0,7$ ); E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ); E7 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/49000$ ;  $\lambda = 35$ );  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ .

En la Figura 4.5 se observa que la formación de  $\text{CO}$  comienza en todos los casos aproximadamente a la misma temperatura a la que el  $\text{MF}$  comienza a reaccionar, lo que coincide con el hecho de que el consumo de  $\text{MF}$  es independiente de la estequiometría. En todas las condiciones, excepto en condiciones reductoras, el  $\text{CO}$  alcanza un máximo de concentración a una temperatura próxima a la cual el  $\text{MF}$  se ha consumido por completo. Tras ese máximo de concentración, el  $\text{CO}$  se oxida por completo a  $\text{CO}_2$  conforme aumenta la temperatura, excepto en condiciones reductoras, en cuyo caso se oxida parcialmente, quedando una concentración dada de  $\text{CO}$  para la temperatura más alta del intervalo estudiado. Estas mismas observaciones se pueden ver en presencia de  $\text{NO}$ . La única diferencia que se puede señalar es que, en condiciones oxidantes en presencia de  $\text{NO}$ , el máximo de concentración de  $\text{CO}$  es más ancho, es decir, aumenta más rápidamente que en el resto de condiciones a pesar de que la caída de concentración es muy similar.



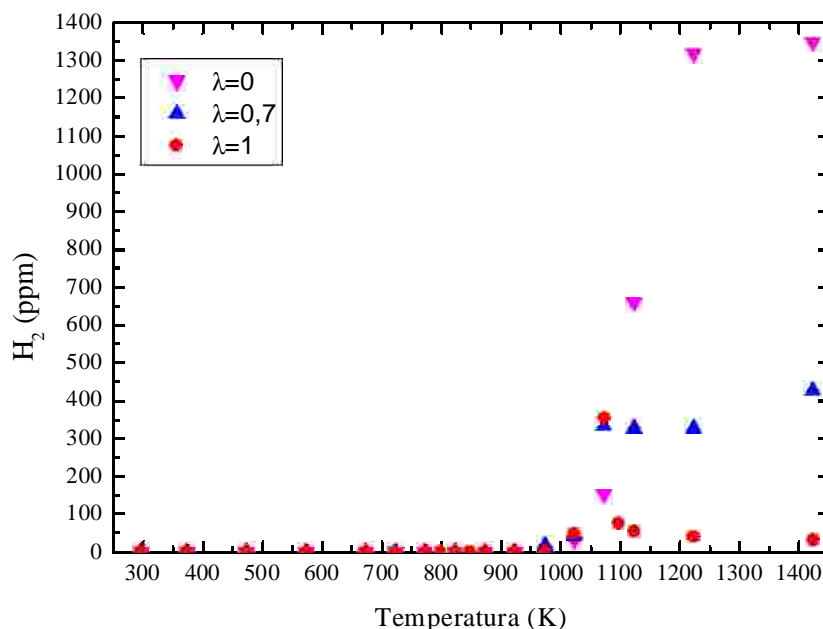
**Figura 4.5:** Influencia de la estequiometría en la concentración de CO en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en ausencia de NO: E1 (MF/O<sub>2</sub> = 700/0; λ = 0); E3 (MF/O<sub>2</sub> = 700/980; λ = 0,7); E5 (MF/O<sub>2</sub> = 700/1400; λ = 1); E7 (MF/O<sub>2</sub> = 700/49000; λ = 35); t<sub>r</sub> (s) = 194,6/T(K).

Como se observa en la Figura 4.6, el CO<sub>2</sub> empieza a formarse a una temperatura superior a la que lo hace el CO, alrededor de 875 K, excepto en condiciones de pirólisis, para las cuales comienza a formarse a temperaturas superiores a los 1000 K. Al principio el CO<sub>2</sub> aumenta lentamente, pero una vez finalizada la reacción del MF, el CO<sub>2</sub> experimenta un ascenso más significativo debido a la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, la cual se ve favorecida a altas temperaturas. En condiciones estequiométricas y oxidantes, el MF es oxidado completamente a CO<sub>2</sub> para las temperaturas más altas del intervalo de estudio, mientras que en condiciones reductoras la oxidación no es completa, es decir, coexisten el CO y el CO<sub>2</sub>, y en condiciones de pirólisis apenas se forma CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.6:** Influencia de la estequiometría en la concentración de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en ausencia de  $\text{NO}$ : E1 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/0$ ;  $\lambda = 0$ ); E3 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/980$ ;  $\lambda = 0,7$ ); E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ); E7 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/49000$ ;  $\lambda = 35$ );  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ .

En la Figura 4.7 se muestran los perfiles de concentración de  $\text{H}_2$  para condiciones de pirólisis, reductoras y estequiométricas. En condiciones oxidantes no se detecta este compuesto. En todos los casos el  $\text{H}_2$  comienza a formarse en el intervalo de temperatura 975-1025 K. Sin embargo, se pueden ver distintas tendencias en su evolución, dependiendo de la estequiometría utilizada. Mientras que en condiciones estequiométricas se observa un máximo de concentración a la misma temperatura a la cual se detecta el máximo de concentración para el  $\text{CO}$ , en condiciones reductoras y de pirólisis, el  $\text{H}_2$  aumenta a lo largo de todo el intervalo de temperatura, alcanzando una mayor concentración en el segundo de los casos. Estas mismas tendencias se observan en presencia de  $\text{NO}$ .



**Figura 4.7:** Influencia de la estequiometría en la concentración de H<sub>2</sub> en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en ausencia de NO: E1 (MF/O<sub>2</sub> = 700/0; λ = 0); E3 (MF/O<sub>2</sub> = 700/980; λ = 0,7); E5 (MF/O<sub>2</sub> = 700/1400; λ = 1); E7 (MF/O<sub>2</sub> = 700/49000; λ = 35); t<sub>r</sub> (s) = 194,6/T(K).

#### 4.1.4 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE NO

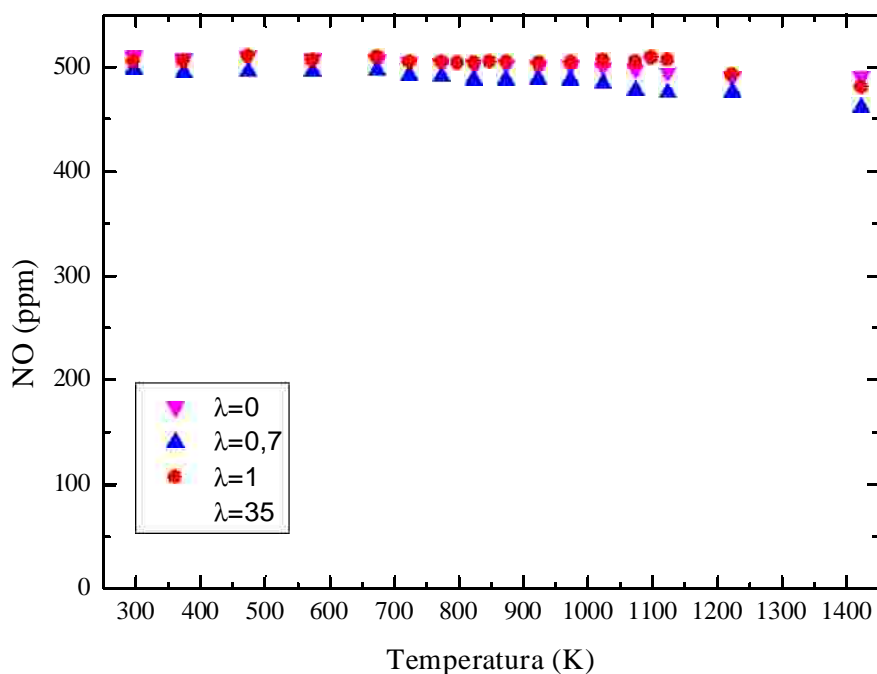
Se han realizado cuatro experimentos en presencia de NO, uno para cada una de las estequiometrías analizadas. La concentración inicial de NO en la alimentación es de 500 ppm aproximadamente.

Puesto que en el apartado anterior, en el que se analiza la influencia de la estequiometría, ya se ha hecho mención a los resultados obtenidos en los experimentos realizados en presencia de NO, en este apartado únicamente se hace de nuevo referencia al Anexo G, en el que se comparan los resultados obtenidos en ausencia y en presencia de NO para todos los experimentos realizados, y también se presentan los perfiles de concentración de NO medidos.

En la Figura 4.8 se representa la concentración de NO para los cuatro experimentos realizados. En condiciones de pirólisis, reductoras y estequiométricas se obtiene una ligera disminución de la concentración de NO, 3,7, 7,4 y 5,0% respectivamente, para las temperaturas más altas estudiadas. En condiciones oxidantes la tendencia del perfil de concentración de NO es distinto que en el resto de condiciones. En este caso se obtiene un mínimo de concentración en torno a 925 K, que coincide aproximadamente con la temperatura a la cual el MF se ha consumido completamente. En este experimento se ha utilizado de manera puntual un equipo adicional, espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), con el que se ha detectado la formación de NO<sub>2</sub> y se ha descartado la formación de HCN y NH<sub>3</sub>. Puesto que la suma de NO y NO<sub>2</sub> medidos representa el total del NO alimentado en el sistema, excepto en un único punto (850 K), se descarta la reducción neta de NO<sub>x</sub>. En este experimento, tras alcanzar el mínimo, la



concentración de NO se recupera, alcanzándose una reducción del 7,0% para la temperatura más alta analizada.

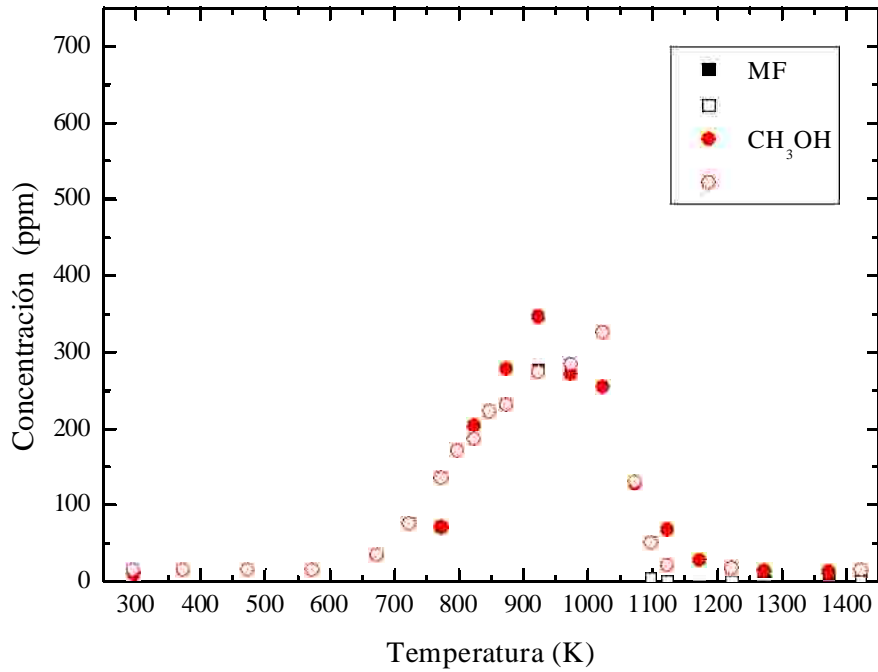


**Figura 4.8:** Perfiles de concentración de NO en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas: E2 (MF/O<sub>2</sub> = 700/0;  $\lambda = 0$ ); E4 (MF/O<sub>2</sub> = 700/980;  $\lambda = 0,7$ ); E6 (MF/O<sub>2</sub> = 700/1400;  $\lambda = 1$ ); E8 (MF/O<sub>2</sub> = 700/49000;  $\lambda = 35$ );  $t_r$  (s) = 194,6/T(K).

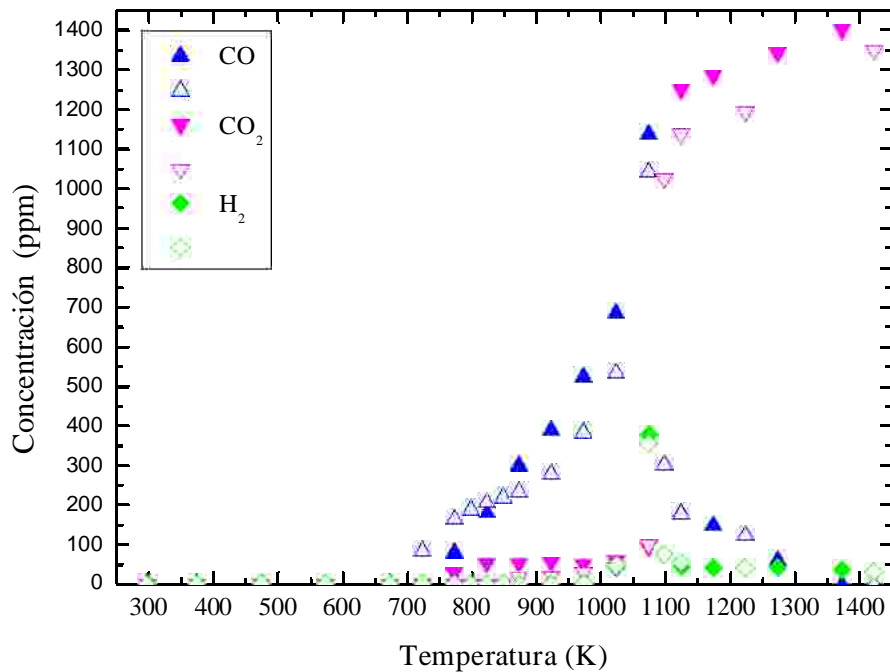
#### 4.1.5 ANÁLISIS DE LA REPETITIVIDAD

Con el objetivo de garantizar que los resultados obtenidos son fiables, todos ellos se han realizado dos veces con un periodo de tiempo entre ellos de dos meses, excepto los experimentos 7 y 8 (en condiciones oxidantes en ausencia y presencia de NO respectivamente) los cuales se han realizado tres y cuatro veces respectivamente, dos de ellos la misma semana y otros dos, dos meses después que los dos primeros. Puesto que no tiene mucho sentido realizar un análisis estadístico con tan pocos puntos como con los que se dispone, únicamente se han superpuesto los resultados obtenidos para las mismas condiciones de operación. En este apartado se muestran los resultados obtenidos (Figuras 4.9 y 4.10) para el experimento 5, en condiciones estequiométricas y en ausencia de NO. En el Anexo H se pueden ver los resultados para el resto de experimentos.

*Nota: los resultados mostrados a lo largo de toda la memoria, así como los mostrados en el Anexo E corresponden con los resultados de los experimentos que se realizaron por segunda vez en el caso de los experimentos 1 a 6, por tercera vez en el experimento 7 y por cuarta vez en el experimento 8.*



**Figura 4.9:** Perfiles de concentración de MF y  $\text{CH}_3\text{OH}$  en función de la temperatura para el experimento 5: E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ );  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ . Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.



**Figura 4.10:** Perfiles de concentración de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  en función de la temperatura para el experimento 5: E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ );  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ . Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

Si se comparan los resultados mostrados en las Figuras 4.9 y 4.10, se puede concluir que los perfiles de concentración para todas las especies son similares para los experimentos realizados en las mismas condiciones de operación, y por lo tanto, se puede decir que los resultados son repetitivos. Si se atiende a todas las gráficas del Anexo H, se puede observar que de todas las especies cuantificadas, el metanol y el NO son las especies que más difieren de un caso a otro. Estas diferencias pueden deberse a distintos aspectos, los cuales se enumeran a continuación:

? Las concentraciones iniciales de reactantes en la alimentación no son exactamente iguales, lo que puede conllevar pequeñas diferencias en la evolución de las especies.

? Los equipos de análisis utilizados tienen cierta incertidumbre en la medida, la cual se estima alrededor de un 5%, tanto para el micro-cromatógrafo de gases, como para el analizador de NO.

? La mayor diferencia entre un experimento y otro, se encuentra en la concentración de NO, lo cual puede ser debido al equilibrio NO/NO<sub>2</sub>, el cual es muy dependiente de la temperatura. Por lo que pequeñas diferencias en las condiciones experimentales, como por ejemplo la temperatura del ambiente o el grado de refrigeración de la corriente de salida del reactor, pueden producir modificaciones en los resultados obtenidos.

## 4.2 EXPERIMENTO DE FORMACIÓN DE HOLLÍN

Se ha realizado un único experimento de formación de hollín a partir de la pirólisis de una corriente de 1000 mlN/min de MF (2515 ppm). El experimento se ha realizado a la mayor temperatura que permite el cuarzo, 1200°C (1473 K). Se ha utilizado esta temperatura ya que se ha observado que la evolución de la formación de hollín presenta un perfil en forma de campana con un máximo entre 1700 y 1900 K (Haynes y Wagner, 1981).

Tras dos horas de experimento no se ha observado la formación de ninguna partícula de hollín, por lo que únicamente se han analizado los gases de salida con el cromatógrafo de gases. Los compuestos que se han detectado y cuantificado en este experimento se muestran en la Tabla 4.1. Los valores de dicha tabla se mantienen constantes con el tiempo.

**Tabla 4.1:** Concentración de los gases de salida en el experimento de formación de hollín.

CO <sub>2</sub> (ppm)	CO (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> (ppm)
299	4486	383	3361

En las condiciones del experimento se ha alcanzado una conversión del 100% del MF. En la corriente de salida se observa la presencia de CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>, siendo, como se muestra en la Tabla 4.1, el CO el producto mayoritario.

A pesar de que la atmósfera de reacción es idónea para la formación de hollín, condiciones reductoras, y de que la temperatura es bastante alta, no se ha observado la formación de hollín. Este hecho se relaciona con los siguientes aspectos:

? La concentración de especie carbonosa (MF) no es lo suficientemente alta como para favorecer la formación de hollín.

? La presencia del compuesto oxigenado hace que las reacciones de formación de CO y CO<sub>2</sub> cobren importancia y entren en competencia con las reacciones de formación de hollín.

? La baja relación C/H del MF disminuye la tendencia de formación de hollín.

De las tres razones expuestas, se piensa que la primera de ellas es la más importante de todas en las condiciones del presente estudio, ya que existen otros estudios (Esarte y cols., 2009 y 2010) en los que la concentración inicial de carbono en ensayos de formación de hollín es 50000 ppm y sí se observa formación de hollín. Sin embargo, debido a las limitaciones de este proyecto y por motivos de tiempo no se ha adquirido una botella de mayor concentración de MF con la que realizar nuevos experimentos de formación de hollín, lo cual se propone como una posibilidad de trabajo futuro.

## 5 SIMULACIÓN

En esta sección se muestra la comparación entre los resultados experimentales y de simulación, obtenidos estos últimos mediante un mecanismo cinético químico detallado. En este apartado también se analizan los principales caminos de reacción, los cuales se deducen de un análisis de velocidad de reacción, así como las reacciones a las que los resultados son más sensibles, las cuales se obtienen mediante un análisis de sensibilidad.

### 5.1 SOFTWARE Y MODELO UTILIZADOS

Se utilizan dos paquetes informáticos o software distintos para el desarrollo de este apartado. Por un lado se utiliza el software de cinética química CHEMKIN-Pro (CHEMKIN-Pro, 2009), que es la versión comercial de CHEMKIN, para la simulación de los experimentos, y por otro lado se utiliza CHEMKIN-II (Kee y cols., 1989), para obtener los análisis de velocidad de reacción y los análisis de sensibilidad. En el Anexo I se muestra una información más extensa de estos paquetes informáticos.

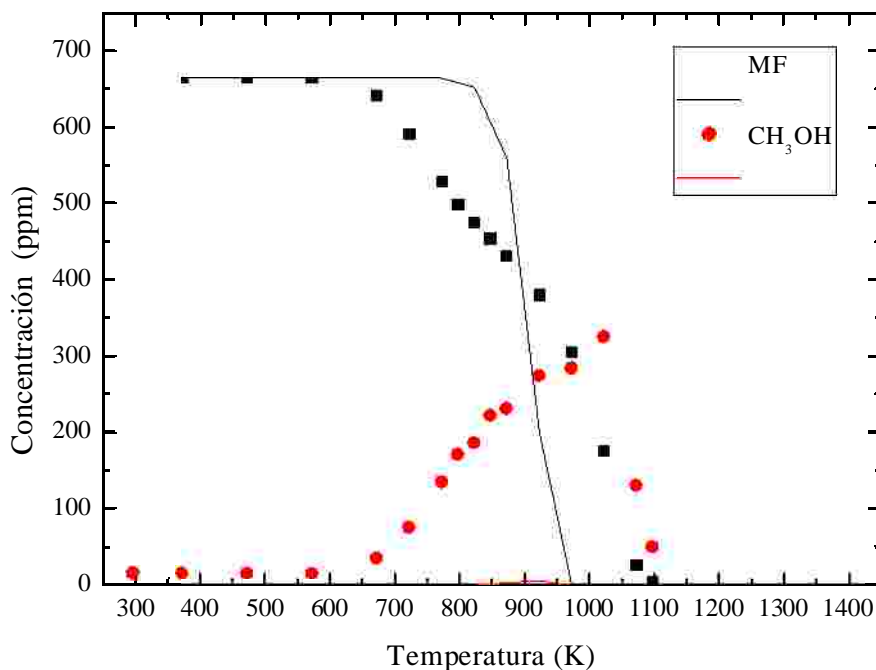
La base del modelo cinético utilizado está compuesta por cinco modelos distintos, cuatro de ellos propuestos por Rasmussen y cols. (modelo que describe la química de  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$  (2008a), modelo para la combustión homogénea de hidrocarburos ligeros,  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  (2008b), modelo para la interacción de  $\text{NO}_x$  con  $\text{CH}_4$  a alta presión (2008c), y modelo para la oxidación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ , así como la interacción con  $\text{NO}_x$  (2008d)) y uno de ellos propuesto por López y cols. (2009) (modelo para la oxidación de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , a alta presión y 600-900 K). En este modelo también se han incluido las modificaciones realizadas por Aranda (2010). Además, al mecanismo de partida se ha añadido el *subset* del MF, propuesto por Dooley y cols. (2010). Es importante señalar que en este estudio solo se proporcionan las reacciones involucradas, con sus respectivas constantes cinéticas. Sin embargo, no se proporciona información acerca de la termodinámica, la cual es clave en este caso debido a que en las reacciones propuestas por Dooley y cols. (2010) están involucradas especies que no aparecen en nuestro mecanismo original, y por tanto de las cuales no se tiene su termodinámica. Dooley y cols. (2010) toman los datos termodinámicos de Sumathi y Green (2003), quienes los generaron a través del software THERM. Tras realizar una búsqueda de dichas especies en la base de datos termodinámicos de Burcat y cols. (2011), tan solo se encuentran los datos termodinámicos de dos especies ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHO}$  y  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). El resto de datos termodinámicos son obtenidos, al igual que hicieron Sumanthi y Green (2003) con el software THERM. En el Anexo J se pueden ver cuáles son las especies cuyos parámetros termodinámicos han sido obtenidos mediante THERM, así como la metodología seguida para obtener dichos datos.

En el Anexo K se muestra el mecanismo de reacción utilizado, que incluye 94 especies y 566 reacciones.

## 5.2 COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN

En este apartado se muestra únicamente la comparación para uno de los experimentos, experimento 5, el cual se toma como ejemplo. El resto de comparaciones se muestran en el Anexo L.

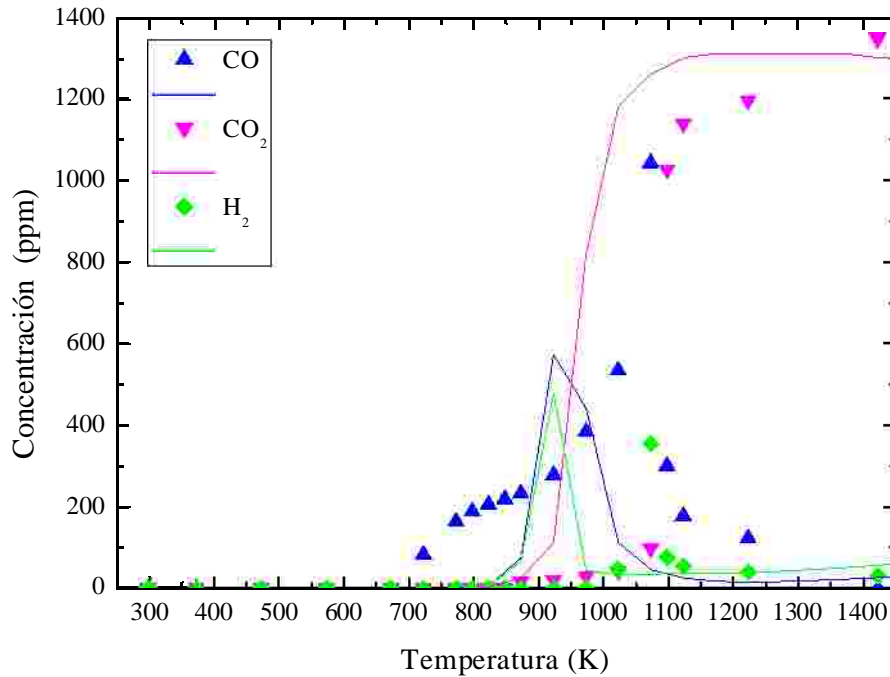
Como se observa en la Figura 5.1, el modelo predice un retraso del comienzo de la reacción, lo cual se repite para todos los experimentos. También se puede ver que el consumo predicho es mucho más rápido que el observado experimentalmente. En esta figura también se puede ver como el modelo apenas predice la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , el cual se forma en concentraciones considerables para todas las condiciones de estudio.



**Figura 5.1:** Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y  $\text{CH}_3\text{OH}$  para el experimento 5: E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ ). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

En la Figura 5.2 aparece la comparación para los perfiles de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Si se atiende a los perfiles de  $\text{CO}$ , se observa que experimentalmente éste empieza a formarse a una temperatura inferior a lo que indica el modelo. Además, alcanza un máximo de concentración que es mayor y se da a temperaturas más altas que lo que sugiere el modelo. En los experimentos realizados en condiciones de pirólisis y reductoras, el modelo predice una concentración inferior de  $\text{CO}$  a la medida experimentalmente para las temperaturas más altas del intervalo de estudio. En consecuencia, el modelo estima una mayor concentración de  $\text{CO}_2$  a la que se forma realmente en estas condiciones. Sin embargo, para condiciones estequiométricas y oxidantes, la concentración final de  $\text{CO}_2$  estimada es muy similar a la medida experimentalmente. Otra diferencia que se encuentra en relación a los perfiles de  $\text{CO}_2$ , es que el modelo predice el aumento brusco

de dicha especie a una temperatura inferior a lo que se ha medido en el laboratorio. En relación al perfil de  $H_2$  se puede decir que el modelo predice un máximo de concentración mayor al experimental, el cual se obtiene a una temperatura inferior a la medida. En condiciones de pirólisis se observa una concentración mayor a la experimental, y en condiciones reductoras se observa un máximo de concentración, el cual no es medido experimentalmente.



**Figura 5.2:** Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> para el experimento 5: E5 (MF/O<sub>2</sub> = 700/1400;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

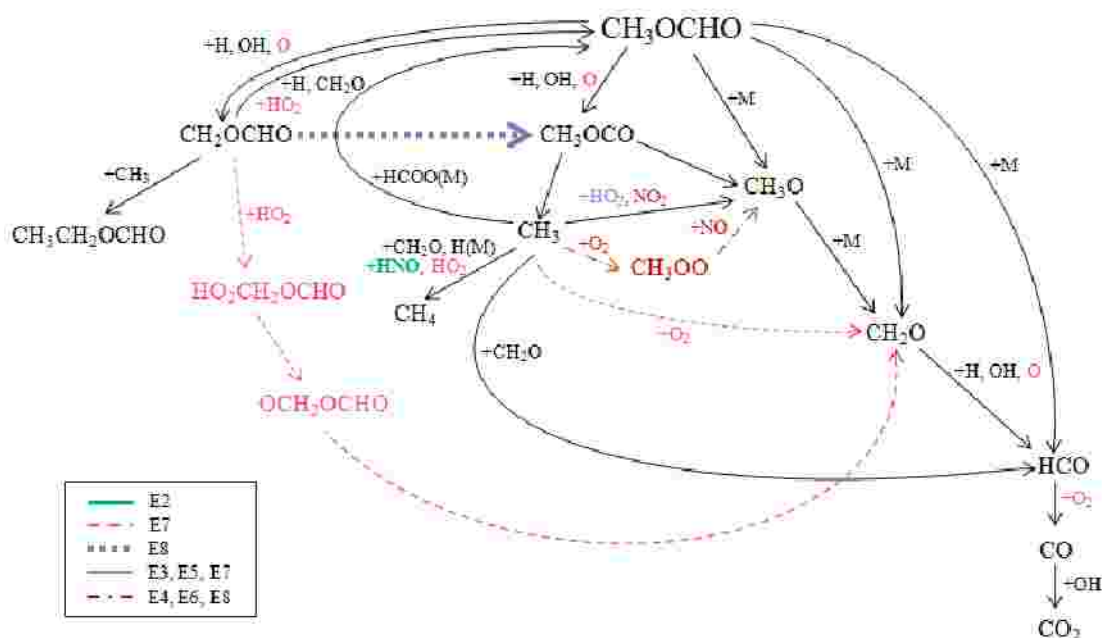
En los experimentos realizados en presencia de NO, se observa que los perfiles de concentración obtenidos con el modelo son similares a los experimentales en todas las condiciones, excepto en oxidantes. En estas condiciones, el NO alcanza un mínimo de concentración que es estimado por el modelo a una temperatura similar, pero en mucha menor medida. Consecuentemente, la predicción del NO<sub>2</sub> es mucho menor que la concentración real medida.

Por último, es importante mencionar que a pesar de que no se representa en las figuras mostradas, el modelo predice la formación de metano y formaldehído, en concentraciones hasta de 100 ppm en los dos casos. Sin embargo, éstos no han sido detectados experimentalmente.

Debido a todas estas diferencias, se procede a la obtención de los caminos de reacción mediante un análisis de velocidad de reacción, así como a la realización de un análisis de sensibilidad, con el objetivo de adquirir información acerca de cuáles son las reacciones sobre las cuales se puede actuar, con el propósito final de obtener una mejor predicción de los resultados experimentales.

### 5.3 ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

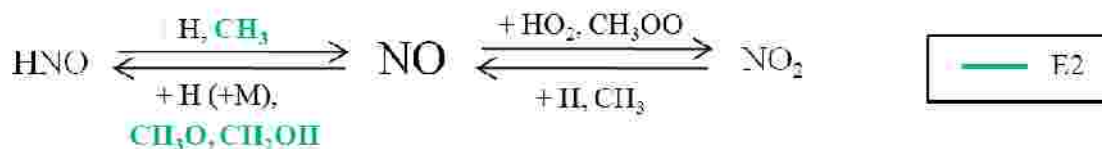
En este apartado se muestran los caminos de reacción más importantes para la oxidación del MF y para el NO, los cuales se han obtenido a través de un análisis de velocidad de reacción, que proporciona información acerca de las velocidades de formación y consumo de las especies del mecanismo. Se ha realizado un análisis de velocidad para cada uno de los experimentos, a la temperatura a la cual reacciona el 50% aproximadamente del MF alimentado. La Figura 5.3 contiene los principales caminos de reacción para todos los experimentos realizados. En líneas negras se representan los caminos de reacción comunes para todos los experimentos, mientras que en líneas de colores, los cuales se especifican en la leyenda de la figura, se representan caminos de reacción que únicamente tienen lugar bajo unas determinadas condiciones de operación.



**Figura 5.3:** Caminos de reacción predominantes en la oxidación de MF para todos los experimentos realizados.

De la Figura 5.3 se puede deducir que el camino de reacción seguido por el MF es:  $\text{CH}_3\text{OCHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OCHO}/\text{CH}_3\text{OCO} \rightarrow \text{CH}_3/\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ .

En la Figura 5.4 se muestran los caminos de reacción para el NO correspondientes a los cuatro experimentos realizados en presencia de NO (E2, E4, E6 y E8).



**Figura 5.4:** Caminos de reacción predominantes para el NO en la oxidación de MF.



De todos los caminos mostrados en la Figura 5.4, los más importantes corresponden con el equilibrio que se establece entre el NO y el NO<sub>2</sub>.

En el Anexo M se tiene un comentario más extenso del diagrama de reacción.

## 5.4 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Este análisis proporciona los valores de los coeficientes de sensibilidad de primer orden  $(A_i/Y_j)(dY_j/dA_i)$ .  $A_i$  es el factor pre-exponencial para la reacción  $i$ , y  $Y_j$  es la fracción molar para la especie  $j$ -ésima. Por lo tanto, los coeficientes de sensibilidad se pueden interpretar como el cambio relativo en la concentración de la especie  $j$ , causado por un aumento de la constante de velocidad de la reacción  $i$  en un factor de 2.

Se realiza un análisis de sensibilidad para cada experimento y se toma como especie representativa el CO, ya que el camino de reacción que lleva a la formación de CO es uno de los más importantes, y por tanto, en la mayoría de estudios se toma esta especie como representativa. Para seleccionar las reacciones más importantes se toma como referencia un valor de 0,02 para los coeficientes de sensibilidad. Por lo tanto, en la Tabla 5.1 se muestran las 25 reacciones cuyos coeficientes de sensibilidad, en valor absoluto, son mayores que el valor tomado como referencia. Cabe mencionar que la temperatura elegida, señalada en la Tabla 5.1, para realizar el análisis de sensibilidad corresponde a las condiciones iniciales de conversión del MF, es decir, cuando se forman unas 40 ppm de CO.

En la Tabla 5.1 se observa que los resultados son sensibles a las reacciones que involucran los radicales H, OH y HO<sub>2</sub>, así como CH<sub>2</sub>O, HCO, todos ellos apareciendo tanto como reactivos o productos. Esto se debe a que estas radicales son muy importantes en las reacciones de combustión, y por lo tanto determinan el consumo de MF. Se observa que la concentración de CO también es sensible a las reacciones que involucran los principales radicales del MF, CH<sub>2</sub>OCHO y CH<sub>3</sub>OCO, haciendo importante de manera indirecta las reacciones en las cuales se forman dichos radicales.

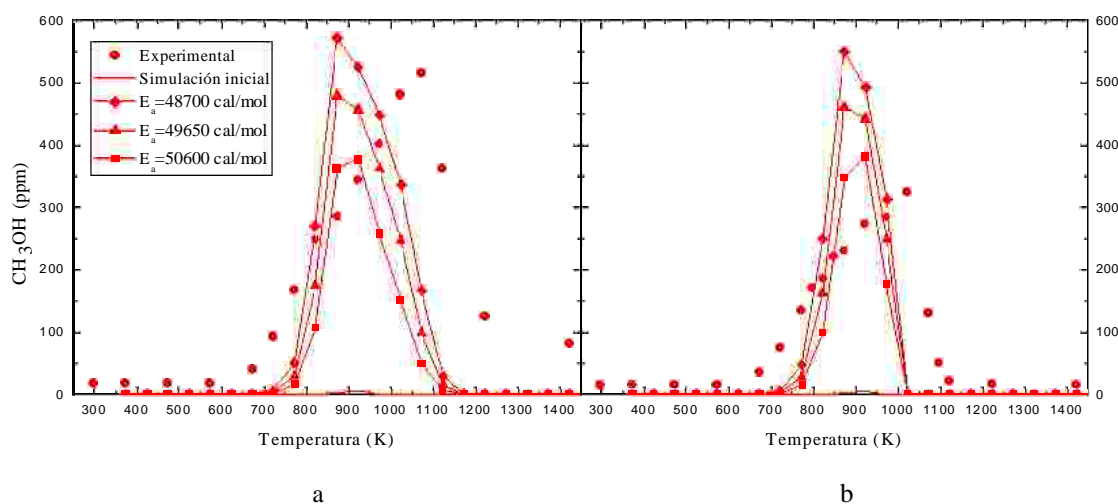
**Tabla 5.1:** Coeficientes de sensibilidad para el CO a una temperatura determinada (862 K para E1-E7 y 850 K para E8).

	<b>Reacción</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>
1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$			0,032478	0,021383	0,045082	0,027229	0,182142	0,059467
17	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$			0,014302		0,020354		0,026	
21	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$			-0,000434		-0,000886		-0,020959	
46	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	0,068989	0,065906	0,063689	0,056016	0,060657	0,051156		0,003037
49	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	0,000933		0,009154	0,017719	0,012221	0,022827	0,028743	0,056988
51	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_4$	0,041139	0,027651	0,026331	0,008587	0,022372	0,006816	0,001803	0,000236
52	$\text{HCO} = \text{H} + \text{CO}$	0,440705	0,438399	0,44909	0,465951	0,45131	0,46527	0,365488	0,325347
57	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$			0,002179	0,005958	0,00305	0,008386	0,086618	0,000034
75	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$			-0,01273		-0,015819		-0,033823	
77	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$			0,022736	0,007018	0,027578	0,007774	0,055946	0,010858
139	$\text{CH}_3\text{O} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$	0,028946	0,027455	0,02966	0,029423	0,029866	0,02946	0,029193	0,030058
429	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{CH}_2\text{O}$		0,02027		0,027718		0,029258		0,035335
501	$\text{CH}_3\text{OCHO} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$	0,040355	0,038902	0,038318	0,040899	0,037434	0,040054	0,033041	0,030098
503	$\text{CH}_3\text{OCHO} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} (+\text{M})$	0,068911	0,052535	-0,068362	0,040304	0,049076	0,039077	0,01937	0,0237
506	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OCHO} = \text{CH}_3\text{OCHO}$	-0,024186	-0,021271	-0,048197	-0,026521	-0,027958	-0,026425	-0,002594	-0,004753
508	$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OCHO} + \text{H}_2$	0,184211	0,173214	-0,429489	0,166292	0,157706	0,1479	0,013917	0,010682
509	$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0,00333		-0,114153	0,082376	0,046774	0,104484	0,075956	0,33615
520	$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H} = \text{CH}_3\text{OCO} + \text{H}_2$	-0,219811	-0,163257	-0,207332	-0,229949	-0,195373	-0,219428	-0,008515	-0,027436
521	$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OCO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,004223	-0,004325	-0,044526	-0,096719	-0,058762	-0,1233	-0,087808	-0,383767
532	$\text{CH}_3 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{OCO}$	-0,017002	-0,013155	-0,018136	-0,03168	-0,017619	-0,032015	-0,005992	-0,030492
533	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OCO}$	0,016996	0,01315	0,01813	0,031666	0,017613	0,032	0,005989	0,030481
534	$\text{CH}_2\text{OCHO} = \text{CH}_3\text{OCO}$	-0,020733	-0,018183	-0,028736	-0,04627	-0,030569	-0,050668	-0,01521	-0,087329
535	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{OCHO}$	0,126357	0,112134	0,119534	0,085158	0,119037	0,088831	0,062502	0,106444
537	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OCHO} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHO}$	-0,077752	-0,069533	-0,054686	-0,0041	-0,049413	-0,002795	-0,009205	
539	$\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{HO}_2 = \text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$			0,000771		-0,005414		-0,030912	-0,001348

## 5.5 MEJORA DEL MECANISMO

Para lograr una mejor predicción de los resultados experimentales se toma el análisis de sensibilidad como punto de partida. En este apartado se toma el experimento E5, realizado en condiciones estequiométricas y en ausencia de NO, como ejemplo.

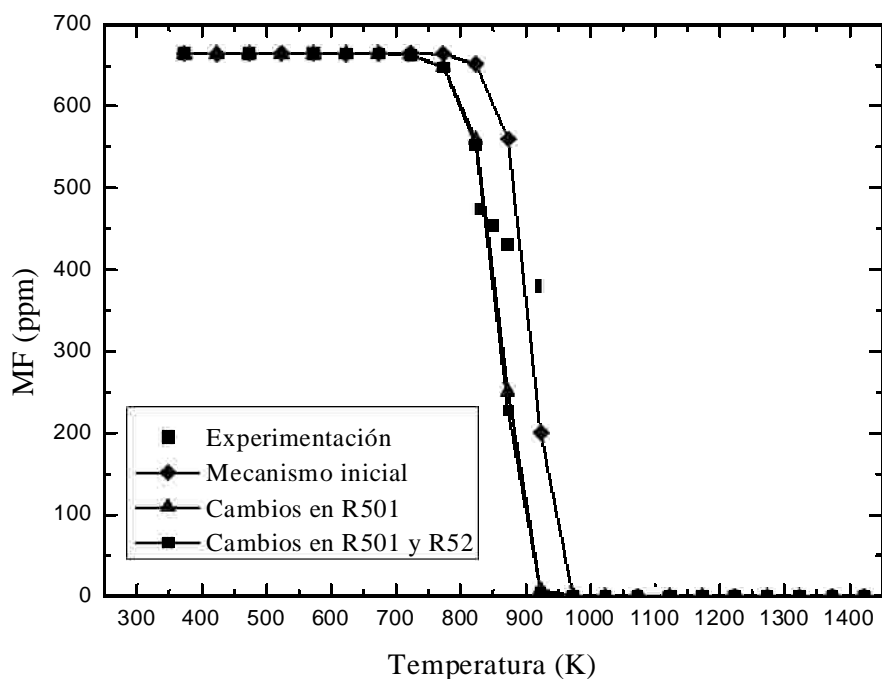
Puesto que uno de los principales objetivos es conseguir que los cálculos obtenidos a través del modelo den lugar a la formación de metanol, en primer lugar se ha prestado atención a la reacción 501,  $\text{CH}_3\text{OCHO} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$ , en la cual se obtiene metanol como producto. Dooley y cols. (2010) estimaron la constante cinética de esta reacción a partir de la constante cinética de la reacción de eliminación del MTBE para formar isobuteno y metanol. Sin embargo, las simulaciones realizadas hasta ahora en este proyecto sugieren que la constante cinética usada para esta reacción es demasiado pequeña (límite de alta presión:  $A = 2,00 \cdot 10^{13} \text{ cm}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ;  $n=0$ ;  $E_a = 60000 \text{ cal/mol}$ ;  $k_{1000 \text{ K}} = 1,54 \text{ cm}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ). Por ello, se han considerado los trabajos de carácter experimental de Davis, 1983, Jain y Murwaha, 1969 y Steacie, 1930. Estos autores midieron la energía de activación para la descomposición del MF en metanol y dióxido de carbono, y determinaron que se encuentra entre 48700 y 50600 cal/mol. Por esta razón, en el presente trabajo se han considerado cada uno de los extremos del intervalo dado, así como un valor intermedio (49650 cal/mol), y se han llevado a cabo simulaciones con ellos. Tal y como se muestra en la Figura 5.5, en la cual aparece la simulación para el experimento 1 (a) y 5 (b), dependiendo del experimento que se esté simulando, el valor óptimo para la energía de activación es 48700 cal/mol ó 50600 cal/mol. Por ello, es necesaria la simulación de todos los experimentos y observar los perfiles de concentración de todas las especies de interés, para llegar finalmente a un compromiso. Según los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo y en este punto, se decide adoptar un valor para la energía de activación de 50600 cal/mol, que está dentro del intervalo determinado en mediciones experimentales. Posteriormente, se comprobará si dicho valor es el óptimo tras el resto de modificaciones realizadas en el mecanismo.



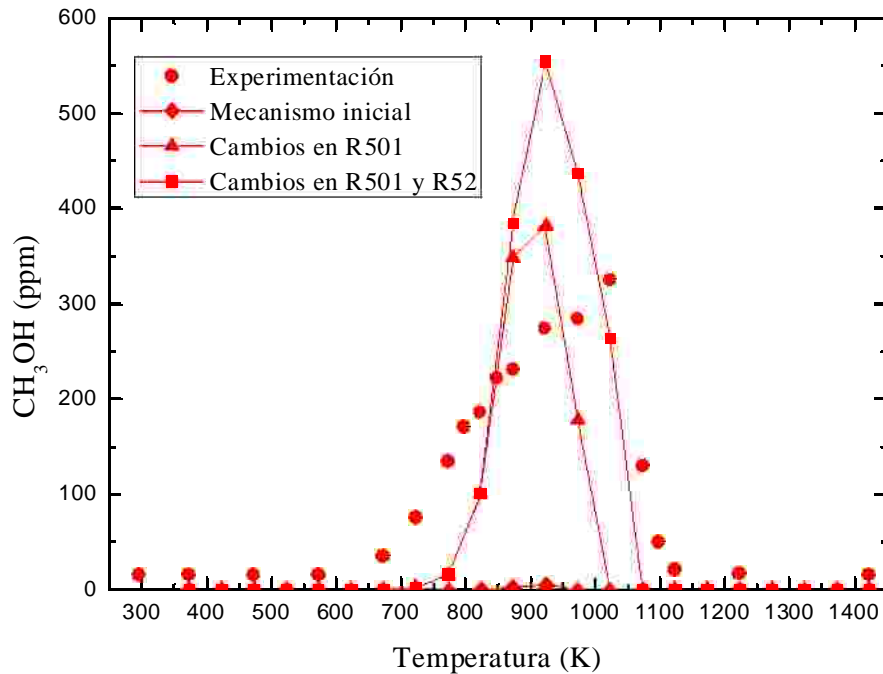
**Figura 5.5:** Influencia de la constante cinética de la reacción R501 ( $\text{CH}_3\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$ ) para el experimento 1: E1 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/0$ ;  $\lambda = 0$ ;  $t_r (\text{s}) = 194,6/T(\text{K})$ ) (a) y 5: E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ;  $t_r (\text{s}) = 194,6/T(\text{K})$ ) (a). Línea de símbolo: resultados experimentales, línea continua: simulación con el mecanismo inicial, línea continua con rombos:  $E_a = 48700 \text{ cal/mol}$ , línea continua con triángulos:  $E_a = 49650 \text{ cal/mol}$ , línea continua con cuadrados:  $E_a = 50600 \text{ cal/mol}$ .

Una vez que se ha conseguido que el modelo prediga la formación de metanol, se pretende determinar la influencia de la reacción 52,  $\text{HCO} = \text{H} + \text{CO}$ , cuyos coeficientes de sensibilidad son los más altos de la Tabla 5.1, mostrada en el apartado anterior. La constante cinética tomada en el mecanismo inicial es la propuesta por Hippler y cols. (2004), obtenida en un trabajo experimental en el cual se estudia la descomposición térmica del HCO en un amplio intervalo de condiciones experimentales (P:1-140 bar y T: 590-800 K). La constante cinética obtenida en este estudio es dependiente de la presión, y queda expresada como:  $k = 9,85 \cdot 10^{11} \cdot P(\text{bar})^{0,865} \cdot T^{0,865} \cdot \exp(-16755/RT)$ . Si se observa el mecanismo inicial, se puede deducir que el valor del factor pre-exponencial ha sido calculado para una presión de 50 bar, debido a que es un mecanismo utilizado para simular experimentos a alta presión. Por lo tanto, puesto que los experimentos realizados en el presente estudio se han llevado a cabo a presión atmosférica, se sustituye el factor pre-exponencial calculado a 50 bar ( $A=2,9 \cdot 10^{13} \text{ cm}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ) por el calculado a 1 bar ( $A=9,9 \cdot 10^{11} \text{ cm}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ).

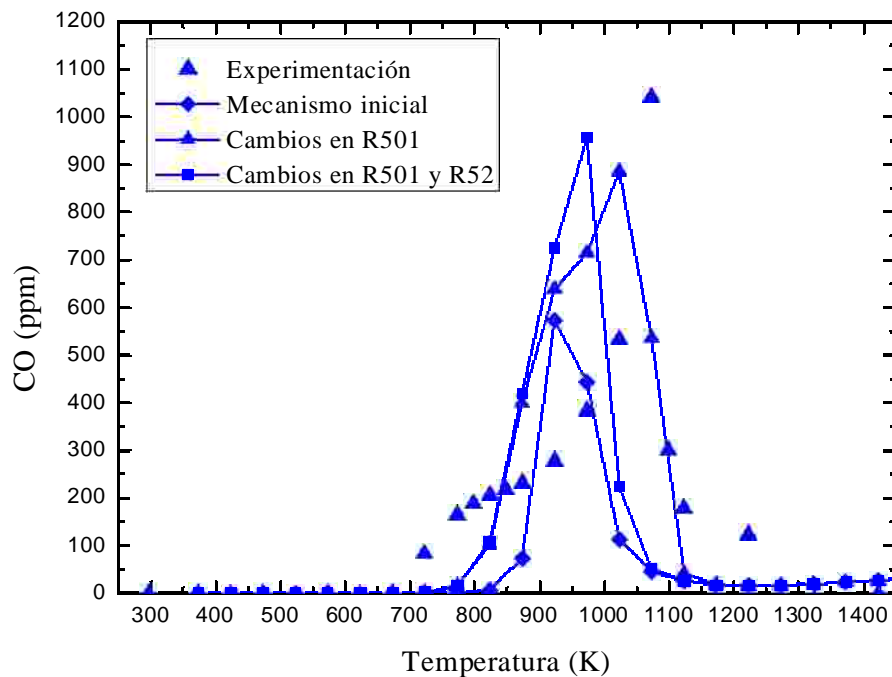
En las Figuras 5.6 a 5.10 se muestra para cada una de las especies de interés, y tomando el experimento 5 como ejemplo, la comparación entre los resultados experimentales y de simulación, tanto con el mecanismo inicial como con el modelo incluyendo los dos cambios mencionados en este apartado (cambio de la energía de activación de la R501 y cambio del factor pre-exponencial de la R52, incluyendo también el cambio en la R501).



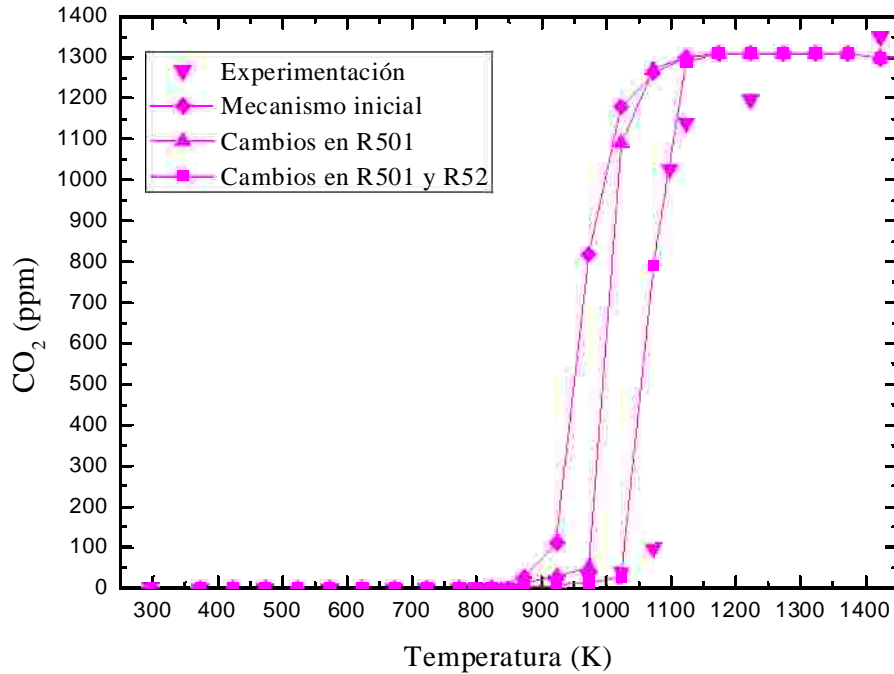
**Figura 5.6:** Comparación entre los perfiles de concentración para el MF obtenidos experimentalmente (líneas de símbolos) y mediante la simulación con el mecanismo inicial (línea continua con rombos) y con el modelo incluyendo los cambios realizados en R501 (línea continua con triángulos) y R501 y R52 (línea continua con cuadrados). E5 (MF/O<sub>2</sub> = 700/1400;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) = 194,6/T(K)).



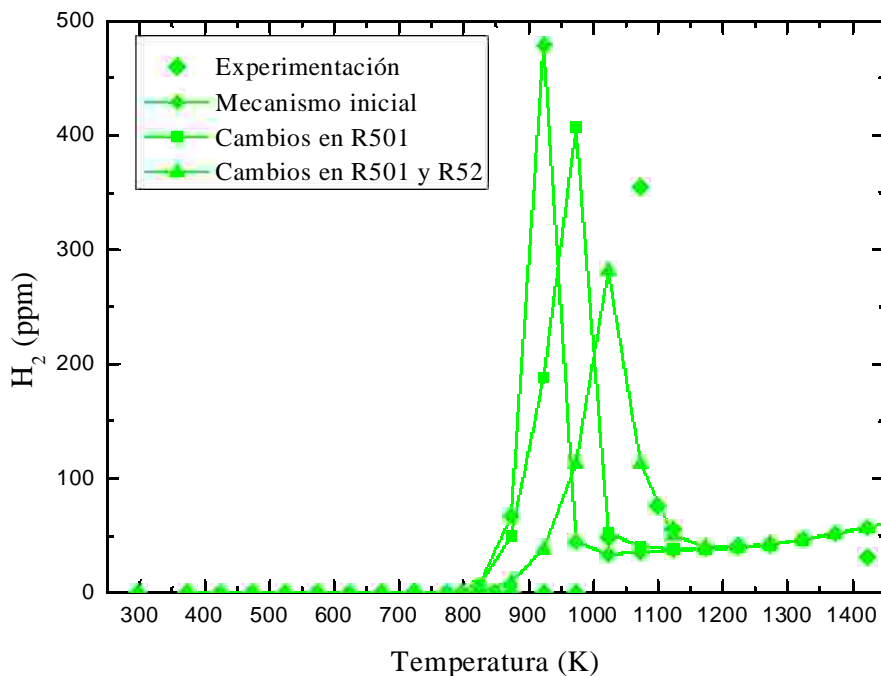
**Figura 5.7:** Comparación entre los perfiles de concentración para el  $\text{CO}$  obtenidos experimentalmente (líneas de símbolos) y mediante la simulación con el mecanismo inicial (línea continua con rombos) y con el modelo incluyendo los cambios realizados en R501 (línea continua con triángulos) y R501 y R52 (línea continua con cuadrados). E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ ).



**Figura 5.8:** Comparación entre los perfiles de concentración para el  $\text{CO}$  obtenidos experimentalmente (líneas de símbolos) y mediante la simulación con el mecanismo inicial (línea continua con rombos) y con el modelo incluyendo los cambios realizados en R501 (línea continua con triángulos) y R501 y R52 (línea continua con cuadrados). E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ ).



**Figura 5.9:** Comparación entre los perfiles de concentración para el  $\text{CO}_2$  obtenidos experimentalmente (líneas de símbolos) y mediante la simulación con el mecanismo inicial (línea continua con rombos) y con el modelo incluyendo los cambios realizados en R501 (línea continua con triángulos) y R501 y R52 (línea continua con cuadrados). E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ ).



**Figura 5.10:** Comparación entre los perfiles de concentración para el  $\text{H}_2$  obtenidos experimentalmente (líneas de símbolos) y mediante la simulación con el mecanismo inicial (línea continua con rombos) y con el modelo incluyendo los cambios realizados en R501 (línea continua con triángulos) y R501 y R52 (línea continua con cuadrados). E5 ( $\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$ ;  $\lambda = 1$ ;  $t_r$  (s) =  $194,6/T(\text{K})$ ).

Si se observan las Figuras 5.6-5.10 se puede concluir que el mecanismo que incluye la modificación de la constante cinética de las reacciones 501 y 52 es el que mejor predice los resultados experimentales. A pesar de que en la Figura 5.7 se observa que estos cambios producen una mayor predicción de la concentración de metanol, se consigue una mejor predicción de los perfiles de concentración de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. También cabe mencionar que el cambio realizado en la reacción 52 no produce ningún cambio adicional sobre el perfil de concentración para el MF.

En la Figura 5.8 se puede observar que, aunque sigue habiendo ciertas discrepancias en la predicción del CO, con el modelo que incluye la modificación de las constantes cinéticas de R501 y R52 se obtiene una mejor predicción de la temperatura a la cual aparece el máximo de concentración de CO, y además el máximo se hace más ancho, lo que se asimila más a lo observado experimentalmente.

Respecto a los perfiles de concentración de CO<sub>2</sub>, en la Figura 5.9 se observa que el modelo que incluye los cambios en R501 y R52 predice mejor la temperatura inicial de formación de CO<sub>2</sub>.

Por último, si se modifica el factor pre-exponencial de R52, también se produce una mejor predicción del máximo de concentración de H<sub>2</sub>, lo cual se observa en la Figura 5.10.

Una vez que se ha visto que el factor pre-exponencial calculado a 1 bar produce una mejor predicción de los resultados experimentales, se simulan todos los experimentos considerando dos casos distintos (en ambos se incluye la modificación del factor pre-exponencial de R52). En el primero de ellos, la energía de activación de la R501 toma el valor de 48700 cal/mol (Anexo N), y en el segundo de ellos toma el valor de 50600 cal/mol (Anexo Ñ). Si se comparan estos Anexos, se puede concluir que el mecanismo que mejor predice los resultados experimentales es el que considera una energía de activación de 48700 cal/mol para la reacción 501.

Tras haber decidido cuál es el valor óptimo de la energía de activación para R501 para las condiciones del presente trabajo, se prueba a modificar la constante cinética del resto de reacciones obtenidas en el análisis de sensibilidad (reacciones con los coeficientes de sensibilidad más altos y que incluyen las especies MF y formaldehído), con el objetivo de eliminar la formación de metano y formaldehído que se obtiene en la mayoría de las simulaciones e intentar que el consumo de MF se produzca de una manera más lenta.

Para lograr este objetivo se buscan las reacciones de la Tabla 5.1 en la base de cinética del NIST (NIST, 2011) con el fin de obtener otros valores para las constantes cinéticas de las mismas. Sin embargo, las constantes cinéticas de la mayoría de estas reacciones han sido estimadas y no aparecen en esta base de datos. Por ello, para analizar la influencia de estas reacciones sobre los resultados de simulación se ha multiplicado y dividido el factor pre-exponencial de las constantes cinéticas por 10. Tras realizar estos cambios, no se ha obtenido ninguna mejora adicional de los resultados. Por lo tanto, los cambios propuestos para el mecanismo utilizado en el presente proyecto se limitan a las dos modificaciones mencionadas hasta ahora (modificación de la energía de activación de la reacción 501 (48700 cal/mol) y del factor pre-exponencial de la reacción 52  $A=9,9 \cdot 10^{11}$  cm/(mol·s)).





## 6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Considerando que se han propuesto como aditivos al gasóleo los compuestos oxigenados con el objetivo de reducir las emisiones de materia particulada y óxidos de nitrógeno en los gases de escape de los motores diesel, se ha estudiado la oxidación del MF, compuesto intermedio en la oxidación de algunos compuestos oxigenados tales como dimetiléter y dimetoximetano. La oxidación de MF se ha llevado a cabo en un reactor de flujo, en condiciones de laboratorio bien controladas. Los experimentos se han realizado a presión atmosférica y en el intervalo de temperatura de 100-1150°C. Además de la influencia de la temperatura, también se ha analizado la influencia de la estequiometría, desde condiciones de pirólisis ( $\lambda=0$ ) hasta condiciones oxidantes ( $\lambda=35$ ), y de la presencia de NO (NO=500 ppm). Adicionalmente, se ha llevado a cabo un experimento de formación de hollín en un reactor de flujo, a presión atmosférica y 1200°C.

Los resultados experimentales se han simulado mediante un software de cinética química, CHEMKIN, que permite calcular las concentraciones de salida, así como determinar los caminos preferenciales de reacción y las reacciones a las que los resultados son más sensibles, lo cual se ha obtenido mediante un análisis de velocidad de reacción y un análisis de sensibilidad respectivamente. Para ello se ha utilizado un mecanismo cinético químico utilizado previamente por el grupo de investigación, al cual se ha añadido el *subset* de reacción del MF obtenido de bibliografía.

Las principales conclusiones derivadas de este trabajo se enuncian a continuación:

? En las condiciones del presente trabajo, la oxidación del MF es prácticamente independiente de la concentración de oxígeno utilizada, siendo el intervalo de temperaturas en el que se produce la reacción 675-1100 K aproximadamente. Es importante señalar que el MF reacciona completamente en todas las condiciones estudiadas.

? El MF es capaz de interactuar con NO. Sin embargo, los porcentajes de reducción de NO obtenidos son muy bajos, en ningún caso superiores al 10%, los cuales se obtienen para la temperatura más alta del intervalo de estudio. Además, cabe señalar que las mejores condiciones de reducción de NO son las reductoras ( $\lambda=0,7$ ).

? La presencia de NO únicamente influye sobre la conversión del MF en condiciones oxidantes, produciendo un adelanto de la misma hacia menores temperaturas.

? Como principales productos de reacción se detectan CH<sub>3</sub>OH, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

- El CH<sub>3</sub>OH alcanza en todos los experimentos un máximo de concentración, que es similar en todos los casos y que aparece en el intervalo de temperaturas 975-1025 K, excepto en condiciones de pirólisis y oxidantes en presencia de NO. En el primer caso, el máximo de concentración aumenta y se desplaza a mayores temperaturas, y en el segundo caso, disminuye y se desplaza a mayores temperaturas.

- El CO alcanza en todas las condiciones estudiadas, excepto en condiciones de pirólisis, un máximo de concentración a una temperatura próxima a la que la reacción del MF finaliza. Tras este máximo de concentración, el CO se oxida a CO<sub>2</sub> por completo, excepto en condiciones reductoras y de pirólisis.
- El CO<sub>2</sub> comienza a formarse lentamente a una temperatura superior a la que comienza la formación de CO, y tras la oxidación completa del MF experimenta un aumento rápido debido a la oxidación del CO, excepto en condiciones de pirólisis.
- El H<sub>2</sub> se detecta en todas las condiciones estudiadas, excepto en condiciones oxidantes. Mientras que en condiciones de pirólisis y reductoras este compuesto aumenta a lo largo de todo el intervalo de temperaturas, en condiciones estequiométricas se observa un máximo de concentración.

? Se proponen dos cambios en el mecanismo cinético químico inicial, basados en el estudio bibliográfico y de sensibilidad realizado:

- Modificación de la energía de activación de la reacción 501:  $\text{CH}_3\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$ .
- Modificación del factor pre-exponencial de la reacción 52:  $\text{HCO} = \text{CO} + \text{H}$ .

? Con las modificaciones propuestas para el modelo de reacción, éste es capaz de predecir las tendencias de los perfiles de concentración de las especies analizadas.

? El camino de reacción a través del cual tiene lugar la conversión del MF se puede resumir en:  $\text{CH}_3\text{OCHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCO}/\text{CH}_2\text{OCHO} \rightarrow \text{CH}_3/\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ .

? En un experimento realizado para el estudio de la formación de hollín no se ha detectado la formación del mismo. Por otro lado, en estas condiciones los gases de salida están formados por orden de importancia por CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.

## **Trabajo futuro**

? Se puede realizar un estudio en el que se analice la influencia de la adición de MF sobre uno de los principales precursores de hollín, el acetileno, con el objetivo de saber si el MF influye en la oxidación del acetileno y por tanto, conocer si el MF podría ser utilizado también como compuesto oxigenado.

? Se puede proponer un estudio más amplio de formación de hollín, con concentraciones superiores de MF, con el objetivo de conocer si el MF es capaz de reducir la formación de hollín.

? Si tras los estudios anteriores se concluye que el MF puede ser propuesto como posible compuesto oxigenado para reducir las emisiones de hollín y NO, se puede llevar a cabo un estudio más amplio de interacción de MF y NO, en el que se consideren condiciones de operación distintas, con el objetivo de maximizar la reducción de NO.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Agarwal, A.K. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science 33, 233-271, 2007.
- [2] Akih-Kumgeh, B. y Bergthorson, J.M. *Shock tube study of methyl formate ignition*. Energy & Fuels 24, 396-403, 2009.
- [3] Aranda, V. – *Oxidación de alcoholes a alta presión*. Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2010).
- [4] Ausloos, P. *The photolysis of alky esters*. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie 36, 383-392, 1958.
- [5] Burcat, A., Ruscic, B. y Goos, E. *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables*. ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, September 2005.
- [6] Can, Ö., Çelikten, I. y Usta, N. *Effects of ethanol addition on performance and emissions of a turbocharged indirect injection Diesel engine running at different injection pressures*. Energy Conversion and Management 45, 2429-2440, 2004.
- [7] Canakci, M., Sayin, C. y Gumus, M. *Exhaust emissions and combustion characteristics of a direct injection (DI) diesel engine fueled with methanol- diesel fuel blends at different injection timings*. Energy & Fuels 22, 3709-3723, 2008.
- [8] Chao, M.R., Lin, T.C., Chao, H.R., Chang, F.H. y Chen, C.B. *Effects of methanol-containing additive on emission characteristics from a heavy-duty diesel engine*. Science of The Total Environment 279, 167-179, 2001.
- [9] Cheung, C.S., Zhu, R. y Huang, Z. *Investigation on the gaseous and particulate emissions of a compression ignition engine fueled with diesel-dimethyl carbonate blends*. Science of The Total Environment 409, 523-529, 2011.
- [10] Chemkin-Pro. Release 15082. Reaction Design: San Diego, 2009.
- [11] Davis, C.P. – Ph.D Thesis, University of Mississippi, Oxford, MS, 1983.
- [12] Dooley, S., Burke, M.P., Chaos, M., Stein, Y., Dryer, F.L., Zhukov, V.P., Finch, O., Simmie, J.M. y Curran, H.J. *Methyl Formate Oxidation: Speciation Data, Laminar Burning Velocities, Ignition Delay Times, and a Validated Chemical Kinetic Model*. International Journal of Chemical Kinetics 42, 527-549, 2010.
- [13] Dooley, S., Dryer, F.L., Yang, B., Wang, J., Cool, T.A., Kasper, T. y Hansen, N. *An experimental and kinetic modeling study of methyl formate low-pressure flames*. Combustion and Flame 158, 732-741, 2011.

- [14] Esarte, C., Millera, Á., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol blends under flow reactor conditions*. Fuel Processing Technology 90, 496-503, 2009.
- [15] Esarte, C., Millera, Á., Bilbao, R. y Alzueta, M.U. *Effect of ethanol, dimethylether, and oxygen, when mixed with acetylene, on the formation of soot and gas products*. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 6772-6779, 2010.
- [16] Fisher, E.M., Pitz, W.J., Curran, H.J. y Westbrook, C.K. *Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels*. Proceedings of the Combustion Institute 28, 1579-1586, 2000.
- [17] Francisco, J.S. *Mechanistic study of the gas-phase decomposition of methyl formate*. Journal of the American Chemical Society 125, 10475-10480, 2003.
- [18] Good, D.A., Hanson, J., Francisco, J.S., Li, Z. y Jeong, G.-R. *Kinetics and reaction mechanism of hydroxyl radical reaction with methyl formate*. The Journal of Physical Chemistry A 103, 10893-10898, 1999.
- [19] Good, D.A. y Francisco, J.S. *Tropospheric oxidation mechanism of dimethyl ether and methyl formate*. Journal of Physical Chemistry A 104, 1171-1185, 2000.
- [20] Good, D.A., Hansen, J., Kamoboures, M., Santiono, R. y Francisco, J.S. *An experimental and computational study of the kinetics and mechanism of the reaction of methyl formate with Cl atoms*. Journal of Physical Chemistry A 104, 1505-1511, 2000.
- [21] Good, D.A. y Francisco, J.S. *A computational study of the reaction of methyl formate with  $\cdot H$  and  $\cdot CH_3$  radicals*. The Journal of Physical Chemistry A 106, 1733-1738, 2002.
- [22] Hansen, A.C., Zhang, Q. y Lyne, P.W.L. *Ethanol-diesel fuel blends - A review*. Bioresource Technology 96, 277-285, 2005.
- [23] Haynes, B.S. y Wagner, H.G. *Soot formation*. Progress in Energy and Combustion Science 7, 229-273, 1981.
- [24] He, B.Q., Shuai, S.J., Wang, J.X. y He, H. *The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine*. Atmospheric Environment 37, 4965-4971, 2003.
- [25] Hippler, H., Krasteva, N. y Striebel, F. *The thermal unimolecular decomposition of HCO: effects of state specific rate constants on the thermal rate constant*. Physical Chemistry Chemical Physics 6, 3383-3388, 2004.
- [26] Huang, Z.H., Ren, Y., Jiang, D.M., Liu, L.X., Zeng, K., Liu, B. y Wang, X.B. *Combustion and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with diesel-dimethoxy methane blends*. Energy Conversion and Management 47, 1402-1415, 2006.

- [27] Jain, D.V.S. y Murwaha, B.S. *Kinetics of thermal decomposition of methyl formate in gas phase*. Indian Journal of Chemistry 7, 901-&, 1969.
- [28] Jie, L., Shenghua, L., Yi, L., Yanju, W., Guangle, L. y Zan, Z. *Regulated and nonregulated emissions from a dimethyl ether powered compression ignition engine*. Energy & Fuels 24, 2465-2469, 2010.
- [29] Kampa, M. y Castanas, E. *Human health effects of air pollution*. Environmental Pollution 151, 362-367, 2008.
- [30] Kee, R.J.; Rupley, F.M.; Miller, J.A.; Chemkin II. 1989, *A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*. Report SAND87-8215. Sandia International Laboratories, Livermore.
- [31] Kocis, D., Song, K., Lee, H. y Litzinger, T. *Effects of dimethoxymethane and dimethylcarbonate on soot production in an optically-accessible DI diesel engine*. SAE Technical Paper n° 2000-01-2795, 2000.
- [32] Krishnam., S.L. *Mechanism of formation of formaldehyde in flash-photolysis of methyl formate*. Photochemistry and Photobiology 20, 33-35, 1974.
- [33] Kristensen, P.G., Glarborg, P. y Dam-Johansen, K. *Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion*. Combustion and Flame 107, 211-222, 1996.
- [34] Le Calvé, S., Le Bras, G. y Mellouki, A. *Kinetic studies of OH reactions with a series of methyl esters*. Journal of Physical Chemistry A 101, 9137-9141, 1997.
- [35] López, J.G., Rasmussen, C.L., Alzueta, M.U., Gao, Y., Marshall, P. y Glarborg, P. *Experimental and kinetic modeling study of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oxidation at high pressure*. Proceedings of the Combustion Institute 32, 367-375, 2009.
- [36] Lü, X.C., Yang, J.G., Zhang, W.G. y Huang, Z. *Improving the combustion and emissions of direct injection compression ignition engines using oxygenated fuel additives combined with a cetane number improver*. Energy & Fuels 19, 1879-1888, 2005.
- [37] Miyamoto, N., Ogawa, H., Arima, T. y Miyakawa, K. *Improvement of diesel combustion and emissions with addition of various oxygenated agents to diesel fuels*. SAE Technical Paper n° 962115, 1996.
- [38] Murayama, T., Zheng, M., Chikahisa, T., Oh, Y., Fujiwara, Y., Tosaka, S., Yamashita, M. y Yoshitake, H. *Simultaneous reductions of smoke and NO<sub>x</sub> from a DI diesel engine with EGR and dimethyl carbonate*. SAE Technical Paper n° 952518, 1995.
- [39] NIST (National Institute of Standards and Technology). Kinetics database (2011) <http://kinetics.nist.gov/kinetics/KineticsSearchForm.jsp>.
- [40] Notario, A., Le Bras, G. y Mellouki, A. *Absolute rate constants for the reactions of Cl atoms with a series of esters*. Journal of Physical Chemistry A 102, 3112-3117, 1998.

- [41] Osswald, P., Struckmeier, U., Kasper, T., Kohse-Hoinghaus, K., Wang, J., Cool, T.A., Hansen, N. y Westmoreland, P.R. *Isomer-specific fuel destruction pathways in rich flames of methyl acetate and ethyl formate and consequences for the combustion chemistry of esters*. Journal of Physical Chemistry A 111, 4093-4101, 2007.
- [42] Pandian, M., Sivapirakasam, S.P. y Udayakumar, M. *Investigations on emission characteristics of the pongamia biodiesel-diesel blend fuelled twin cylinder compression ignition direct injection engine using exhaust gas recirculation methodology and dimethyl carbonate as additive*. Journal of Renewable and Sustainable Energy 2, 12, 2010.
- [43] Pereira, R.C.L. y Isolani, P.C. *Multiphoton gas-phase dissociation of methyl and ethyl formates*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry 42, 51-61, 1988.
- [44] Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Kakaras, E.C. y Giakoumis, E.G. *Effects of ethanol-diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine*. Energy Conversion and Management 49, 3155-3162, 2008.
- [45] Rasmussen, C.L., Hansen, J., Marshall, P. y Glarborg, P. *Experimental measurements and kinetic modeling of CO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> conversion at high pressure*. International Journal of Chemical Kinetics 40, 454-480, 2008a.
- [46] Rasmussen, C.L., Jakobsen, J.G. y Glarborg, P. *Experimental measurements and kinetic modeling of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> conversion at high pressure*. International Journal of Chemical Kinetics 40, 778-807, 2008b.
- [47] Rasmussen, C.L., Rasmussen, A.E. y Glarborg, P. *Sensitizing effects of NO<sub>x</sub> on CH<sub>4</sub> oxidation at high pressure*. Combustion and Flame 154, 529-545, 2008c.
- [48] Rasmussen, C.L., Wassard, K.H., Dam-Johansen, K. y Glarborg, P. *Methanol oxidation in a flow reactor: Implications for the branching ratio of the CH<sub>3</sub>OH+OH reaction*. International Journal of Chemical Kinetics 40, 423-441, 2008d.
- [49] Ribeiro, N.M., Pinto, A.C., Quintella, C.M., da Rocha, G.O., Teixeira, L.S.G., Guarieiro, L.L.N., do Carmo Rangel, M., Veloso, M.C.C., Rezende, M.J.C., Serpa da Cruz, R., de Oliveira, A.M., Torres, E.A. y de Andrade, J.B. *The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review*. Energy & Fuels 21, 2433-2445, 2007.
- [50] Ritter, E.R. y Bozzelli, J.W. *THERM - Thermodynamic property estimation for gas-phase radicals and molecules*. International Journal of Chemical Kinetics 23, 767-778, 1991.
- [51] Rounce, P., Tsolakis, A., Leung, P. y York, A.P.E. *A comparison of diesel and biodiesel emissions using dimethyl carbonate as an oxygenated additive*. Energy & Fuels 24, 4812-4819, 2010.

- [52] Rubino, L. y Thomson, M.J. *The effect of oxygenated additives on soot precursor formation in a counterflow diffusion flame*. SAE Technical Paper n° 1999-01-3589, 1999.
- [53] Sathiyagnanam, A.P. y Saravanan, C.G. *Effects of diesel particulate trap and addition of di-methoxy-methane, di-methoxy-propane to diesel on emission characteristics of a diesel engine*. Fuel 87, 2281-2285, 2008.
- [54] Sayin, C., Ozsezen, A.N. y Canakci, M. *The influence of operating parameters on the performance and emissions of a DI diesel engine using methanol-blended-diesel fuel*. Fuel 89, 1407-1414, 2010.
- [55] Sirman, M.B., Owens, E.C. y Whitney, K.A. *Emissions comparison of alternative fuels in an advanced automotive diesel engine*. SAE Technical Paper n° 2000-01-2048, 2000.
- [56] Song, K.H. y Litzinger, T.A. *Effects of dimethoxymethane blending into diesel fuel on soot in an optically accessible DI diesel engine*. Combustion Science and Technology 178, 2249-2280, 2006.
- [57] Sorenson, S.C. *Dimethyl ether in diesel engines: Progress and perspectives*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME (American Society of Mechanical Engineers) 123, 652-658, 2001.
- [58] Steacie, E.W.R. *The kinetics of the heterogeneous thermal decomposition of methyl formate*. Proceedings of the Royal Society of London Series A-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 127, 314-330, 1930.
- [59] Sumathi, R. y Green, W.H. *Oxygenate, oxyalkyl and alkoxy-carbonyl thermochemistry and rates for hydrogen abstraction from oxygenates*. Physical Chemistry Chemical Physics 5, 3402-3417, 2003.
- [60] Vesine, E. y Mellouki, A. *UV absorption cross sections for a series of formates*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique 94, 1634-1641, 1997.
- [61] Wallington, T.J., Dagaut, P., Liu, R.H. y Kurylo, M.J. *The gas-phase reactions of hydroxyl radicals with a series of esters over the temperature range 240-440 K*. International Journal of Chemical Kinetics 20, 177-186, 1988.
- [62] Wallington, T.J., Hurley, M.D., Ball, J.C. y Jenkin, M.E. *FTIR product study of the reaction of  $CH_3OCH_2O_2 + HO_2$* . Chemical Physics Letters 211, 41-47, 1993.
- [63] Wallington, T.J., Hurley, M.D., Maurer, T., Barnes, I., Becker, K.H., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Pimentel, A.S. y Bilde, M. *Atmospheric oxidation mechanism of methyl formate*. The Journal of Physical Chemistry A 105, 5146-5154, 2001.
- [64] Wang Y., Zhou L.B. y Wang H.W. - *Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels*. Atmospheric Environment 40 (2006), 2313-2320.

- [65] Wang Y., Li G.B., Zhu W. y Zhou L.B. - *Study of the application of DME/diesel blends in a diesel engine*. Fuel Processing Technology 89 (2008), 1272-1280.
- [66] Wang, J., Yang, B., Cool, T.A. y Hansen, N. *Absolute cross-sections for dissociative photoionization of some small esters*. International Journal of Mass Spectrometry 292, 14-22, 2010.
- [67] Westbrook, C.K., Pitz, W.J. y Curran, H.J. *Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines*. The Journal of Physical Chemistry A 110, 6912-6922, 2006.
- [68] Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Westmoreland, P.R., Dryer, F.L., Chaos, M., Osswald, P., Kohse-Höinghaus, K., Cool, T.A., Wang, J., Yang, B., Hansen, N. y Kasper, T. *A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames*. Proceedings of the Combustion Institute 32, 221-228, 2009.
- [69] Yoon, S.H., Cha, J.P. y Lee, C.S. *An investigation of the effects of spray angle and injection strategy on dimethyl ether (DME) combustion and exhaust emission characteristics in a common-rail diesel engine*. Fuel Processing Technology 91, 1364-1372, 2010.
- [70] Zhang, G.D., Liu, H., Xia, X.X., Zhang, W.G. y Fang, J.H. *Effects of dimethyl carbonate fuel additive on diesel engine performances*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D-Journal of Automobile Engineering 219, 897-903, 2005.
- [71] Zhu, L., Cheung, C.S., Zhang, W.G. y Huang, Z. *Emissions characteristics of a diesel engine operating on biodiesel and biodiesel blended with ethanol and methanol*. Science of The Total Environment 408, 914-921, 2010.
- [72] Zhu, R., Wang, X., Miao, H., Yang, X. y Huang, Z. *Effect of dimethoxy-methane and exhaust gas recirculation on combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine*. Fuel 90, 1731-1737, 2011.