

---

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

**Escuela de Ingeniería y Arquitectura**

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

---



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
**Universidad Zaragoza**



**Universidad**  
Zaragoza

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA  
ADICIÓN DE DIMETILÉTER (DME) SOBRE  
LA OXIDACIÓN DE UN PRECURSOR DE  
HOLLÍN (ACETILENO) Y SU INTERACCIÓN  
CON NO**

**PROYECTO FIN DE CARRERA  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**AUTORA:** Laura Berdusán Navallas

**DIRECTORA:** Verónica Aranda Luque

**PONENTE:** María Ujué Alzueta Ania

**Septiembre, 2011**



## **Agradecimientos**

*En primer lugar me gustaría agradecer enormemente el apoyo recibido por mi directora de proyecto Verónica Aranda. Gracias por toda tu paciencia, explicaciones y constante apoyo y supervisión, porque sin todo ello la realización de este proyecto hubiera sido imposible y porque sobre todo has contribuido enormemente en mi aprendizaje y en mi ánimo, más si cabe, en esos días en los que las horas en el laboratorio se alargaban.*

*Mostrar también mi profundo agradecimiento a Uxue Alzuetta por su gran interés, supervisión y por los excelentes consejos brindados durante todo el desarrollo de este proyecto. No quisiera olvidarme tampoco de otros miembros del departamento, en especial de María, Claudia, Jorge y Fabiola, por sus consejos y ánimos en los momentos más difíciles. Gracias a todos por el buen ambiente de trabajo que he podido disfrutar durante toda la realización de mi proyecto.*

*Por último quiero dar un especial agradecimiento a mis padres, M<sup>a</sup> Pilar y Blas por su apoyo y consejos, siempre acertados, no solamente durante la carrera y realización de este proyecto sino a lo largo de mi vida. A mi hermana, Sara y a todos mis amigos, gracias por haber estado ahí en todo momento.*

Zaragoza, Septiembre del 2011

---

Laura Berdusán Navallas



# ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE DIMETILÉTER SOBRE LA OXIDACIÓN DE UN PRECURSOR DE HOLLÍN Y SU INTERACCIÓN CON NO

## RESUMEN

El transporte es una de las principales causas de contaminación medioambiental y tiene un impacto significativo en el cambio climático. Los contaminantes más perjudiciales presentes en las emisiones de motores diesel son las partículas de hollín y los óxidos de nitrógeno. Debido al carácter nocivo de ambos compuestos, las leyes que regulan su contenido máximo en los gases de escape de los vehículos motores son cada vez más estrictas. Por ello, se están estudiando distintas alternativas para conseguir reducir de manera conjunta las emisiones de dichos compuestos. Una de las alternativas más prometedoras, y en la que se basa este proyecto, es añadir compuestos oxigenados como aditivos al gasóleo. Entre los aditivos oxigenados que se han probado en motores diesel destaca el dimetiléter (DME). En los estudios de bibliografía sobre la oxidación de este compuesto oxigenado se han observado ciertas discrepancias sobre las emisiones de contaminantes dependiendo del tipo de motor y de las condiciones de operación. Por ello, con el objetivo de clarificar aspectos básicos de la combustión del DME y sus emisiones, en este proyecto se plantea llevar a cabo distintos experimentos de la oxidación de este compuesto a escala de laboratorio.

En este contexto, el principal objetivo de este proyecto es el conocimiento de la oxidación de mezclas acetileno, compuesto considerado precursor de hollín, y DME en diferentes condiciones de operación. Para ello, se llevarán a cabo una serie de experimentos en un reactor de flujo, desde condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$ ) hasta condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), analizando la influencia de las principales variables de operación: temperatura, estequiometría, adición de distintas cantidades de DME y presencia de NO en la entrada del reactor, para analizar el papel del DME en la reducción del NO. Además, los resultados experimentales se interpretan a través de un modelo cinético-químico detallado.

Los resultados indican que a medida que la mezcla acetileno-DME se enriquece en oxígeno, el comienzo de la oxidación del acetileno se desplaza a temperaturas más bajas. Los principales productos de reacción son el CO y CO<sub>2</sub>, aunque en condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ ) también es significativa la formación de H<sub>2</sub>, debido al proceso de pirólisis que tiene lugar, y CH<sub>4</sub>. El DME es más reactivo que el acetileno ya que se consume a temperaturas más bajas. Un incremento de la concentración de DME en la mezcla reaccionante retrasa la conversión del acetileno. Además, en condiciones oxidantes, la presencia de NO adelanta la oxidación de la mezcla acetileno-DME. Las mayores reducciones de NO se producen en condiciones reductoras para las temperaturas más altas del intervalo de estudio.

Al comparar la simulación con los resultados experimentales se han observado ciertas diferencias. Tras realizar un análisis de velocidad de reacción para determinar los principales caminos de reacción en la oxidación de mezclas acetileno-DME, se han realizado algunas modificaciones en el modelo de reacción atendiendo a estudios cinéticos experimentales recientes, consiguiendo una mejor adecuación de la simulación a los resultados experimentales. Además, se ha realizado un análisis de sensibilidad para conocer las reacciones que más influyen en la oxidación de mezclas acetileno-DME, lo cual puede ser el punto de partida para posibles estudios futuros que busquen mejorar el mecanismo cinético-químico.



# INDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
2. ANTECEDENTES .....	3
2.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL DME .....	3
2.2 ESTUDIOS DE DME REALIZADOS EN MOTORES.....	3
2.3 OXIDACIÓN DE DME A ESCALA DE LABORATORIO .....	5
2.4 PIRÓLISIS DE MEZCLAS ACETILENO-DME .....	6
3. SISTEMA EXPERIMENTAL .....	7
3.1 DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	7
3.2 CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS .....	8
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	11
4.1 BALANCE DE CARBONO .....	11
4.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	12
4.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA .....	13
4.2.2 INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRÍA.....	14
4.2.3 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE DME .....	17
4.2.4 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE NO.....	19
4.2.5 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE DME .....	21
5. SIMULACIÓN .....	24
5.1 SOFTWARE Y MODELO UTILIZADOS .....	24
5.2 COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y LOS DATOS DE SIMULACIÓN.....	24
5.2.1 ESPECIES REACTIVAS (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> y DME) .....	25
5.2.2 PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> ) .....	26
5.2.3 ESPECIES NITROGENADAS.....	27
5.3 ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN .....	28
5.3.1 MEJORA DEL MECANISMO CINÉTICO-QUÍMICO .....	28
5.3.2 PRINCIPALES CAMINOS DE REACCIÓN .....	30
5.4 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD .....	33
6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	35
7. BIBLIOGRAFÍA.....	37

# ÍNDICE ANEXOS

ANEXO A: ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO .....	41
A.1 Introducción .....	41
A.2 Adición de compuestos oxigenados al diesel .....	41
A.3 Principales características del DME .....	42
A.4 Estudios de DME realizados en motores .....	44
A.4.1 Utilización de DME como combustible .....	44
A.4.2 Utilización de DME como aditivo al diesel .....	45
A.5 Ensayos básicos con DME .....	46
A.5.1 Oxidación de DME .....	46
A.5.2 Pirólisis de mezclas acetileno-DME .....	48
ANEXO B: DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL .....	50
B.1 Sección de alimentación de gases .....	51
B.1.1 Gases .....	51
B.1.2 Medidores de flujo máscicos .....	52
B.1.3 Burbujímetro .....	54
B.1.4 Sistema de inyección de agua .....	55
B.1.5 Conducciones y conexiones .....	56
B.2 Sistema de reacción .....	57
B.2.1 Reactor de flujo pistón .....	57
B.2.2 Horno eléctrico .....	60
B.3 Sistema de acondicionamiento, detección y análisis de gases .....	61
B.3.1 Analizador de NO .....	62
B.3.2 Micro-cromatógrafo de gases .....	63
B.3.3 Espectrómetro FTIR .....	65
ANEXO C: PERFIL DE TEMPERATURAS .....	68
ANEXO D: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	71
D.1 Preparación previa de los experimentos .....	71
D.2 Procedimiento experimental .....	72
D.2.1 Preparación del equipo .....	72
D.2.2 Realización de los experimentos .....	72
ANEXO E: RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	74
ANEXO F: SOFTWARE CHEMKIN .....	96
F.1 Estructura del programa .....	96



F.2 Otras herramientas del programa.....	98
ANEXO G: MECANISMO DE REACCIÓN .....	99
G.1 Especies .....	99
G.2 Reacciones .....	101
ANEXO H: COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y SIMULACIÓN .....	118
ANEXO I: EXPERIMENTOS REALIZADOS POR GINER (2006) .....	132
I.1 Resultados obtenidos por Giner (2006) .....	132
I.2 Influencia de la presencia de DME en la oxidación de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	136
ANEXO J: MEJORA DEL MECANISMO CINÉTICO-QUÍMICO .....	138
ANEXO K: ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN.....	148
K.1 Caminos de reacción para el DME .....	148
K.2 Caminos de reacción para el acetileno .....	152
K.2.1 Caminos de reacción en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) .....	152
K.2.2 Caminos de reacción en condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) .....	156
K.2.3 Caminos de reacción en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) .....	159
K.2.4 Caminos de reacción en condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ) .....	161
K.3 Caminos de reacción para el NO .....	164
ANEXO L: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.....	167



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los motores diesel han sido ampliamente utilizados en los vehículos pesados por presentar una mayor eficiencia y desarrollar una mayor potencia que los motores de gasolina. Además, los motores diesel presentan una menor emisión de hidrocarburos (HCs), CO y CO<sub>2</sub> en los gases de escape (Yoon y cols., 2010). Sin embargo, en este tipo de motores, las emisiones de hollín (*soot*) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son generalmente más altas que en los motores de gasolina (Yoon y cols., 2010). Estas emisiones generan una gran preocupación entre la población ya que se han desarrollado numerosos estudios toxicológicos que sugieren una relación entre la exposición a contaminantes de escape y determinados efectos adversos sobre la salud de las personas, tales como problemas respiratorios, cancerígenos o mutagénicos (Dockery y cols., 1993; Pope y cols., 1995; Spix y cols., 1998; y Kim y cols., 2001).

Durante la última década, la legislación que regula el contenido máximo de partículas y contaminantes gaseosos en los motores diesel se ha endurecido cada vez más en todo el mundo. Los límites establecidos actualmente para dichas emisiones fuerzan a los fabricantes de motores a mejorar y desarrollar nuevas técnicas de combustión, a la vez que se hace necesaria la búsqueda de combustibles alternativos al gasóleo que den lugar a una combustión más respetuosa con el medio ambiente.

Entre las distintas alternativas propuestas para hacer frente a este problema, se puede citar el uso de combustibles oxigenados, como por ejemplo el biodiesel (Ribeiro y cols., 2007). Otra posible opción para atajar el problema, es la utilización de una nueva formulación de combustible mediante el empleo de aditivos a los combustibles convencionales. El uso de compuestos oxigenados como ésteres, éteres y alcoholes está cobrando cada vez más importancia en cuanto a su uso como aditivos. Esto se debe a que se ha demostrado que tienen un potencial significativo para reducir la formación de hollín, a la vez que puede resultar en una emisión menor de NO dependiendo de las condiciones de operación (Abián y cols., 2010).

Entre todas las alternativas, puede considerarse atractiva la adición de dimetiléter (DME) al combustible convencional debido a sus buenas propiedades térmicas y químicas (Wang y cols., 2008). La mayor parte de los estudios realizados con DME se han llevado a cabo en motores reales (e.g. Fleisch y cols. 1995; Kapus y Ofner, 1995; Sorenson y Mikkelsen, 1995; Wang y cols., 2008; Xinling y Zhen, 2009), obteniéndose buenos resultados en cuanto a la reducción de contaminantes en los gases de escape y reducción de la formación de hollín. Sin embargo, existe cierta controversia en relación con el alcance de dicha reducción, así como con el mecanismo a partir del cual se produce la misma.

A pesar de los numerosos estudios de oxidación de DME encontrados en bibliografía, no se han encontrado estudios que analicen la influencia de la adición de DME sobre la oxidación de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), principal precursor de la formación de hollín (e.g. Frenklach, 2002; Violi y cols., 2005), aunque sí han sido reportados en la literatura estudios de interacción DME-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en condiciones de pirólisis (Esarte y cols., 2010). Además, como se han observado ciertas contradicciones acerca de la capacidad de reducción que tiene el DME sobre las emisiones de NO, también se considera interesante analizar el impacto de la presencia de DME sobre la reducción de NO.

En este contexto, el objetivo del presente estudio es el conocimiento de la oxidación de mezclas acetileno-DME en diferentes condiciones de operación, analizando la influencia de las principales variables de operación: temperatura, estequiometría, concentración de DME y presencia de NO en la entrada del reactor.

Asimismo, se llevará a cabo un estudio de simulación de los experimentos realizados utilizando un modelo cinético-químico de reacción procedente de bibliografía (Esarte y cols., 2011), mediante el software de cinética química CHEMKIN, en concreto la versión comercial, CHEMKIN-Pro. También, se realizará un análisis de velocidad de reacción con el objetivo de obtener los posibles mecanismos de reacción por los que transcurre la oxidación de mezclas acetileno-DME en las diferentes condiciones de operación, y un análisis de sensibilidad, cuyos resultados proporcionan información de cuáles son las reacciones más importantes a las que los resultados son más sensibles.

De esta manera, el presente proyecto está formado por 6 bloques, en los que se incluye esta breve introducción, que sirve para situar el proyecto en su contexto, así como para definir los principales objetivos del mismo. A continuación se muestra, en el capítulo de Antecedentes, un resumen de la revisión bibliográfica llevada a cabo acerca de los principales estudios realizados en motores utilizando DME como combustible o como aditivo al diesel, así como algunos de los principales ensayos básicos realizados a escala de laboratorio con dicho compuesto. El capítulo 3, Sistema Experimental, detalla las condiciones de los experimentos realizados y las variables más importantes a tener en cuenta, y se describe brevemente la instalación empleada. En el capítulo de Resultados Experimentales, capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos en los experimentos y se analiza la influencia de las principales variables de operación: temperatura, estequiometría, adición de DME y presencia de NO. En el capítulo 5, Simulación, se explica el mecanismo cinético-químico utilizado y se realiza la comparación entre los resultados experimentales y los teóricos obtenidos con el software CHEMKIN-Pro. Además, se muestran los resultados de los análisis de velocidad de reacción y de sensibilidad, así como las posibles modificaciones realizadas en el mecanismo para tratar de obtener una mejor adecuación a los resultados experimentales. Por último, en el capítulo de Conclusiones y Trabajo Futuro se resumen los puntos más importantes del trabajo realizado, y se presentan las posibles líneas de investigación futura.

## 2. ANTECEDENTES

Este capítulo presenta una breve revisión de los principales estudios relacionados con el presente proyecto. Incluye una descripción de las principales características del DME, así como los estudios realizados con dicho compuesto tanto en motores reales como a escala de laboratorio, detallando los estudios llevados a cabo sobre la oxidación de DME y sobre la pirólisis de mezclas  $C_2H_2$ -DME. Una revisión más completa sobre el tema se encuentra en el Anexo A.

### 2.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL DME

El DME, cuya fórmula y estructura molecular se muestran en la Figura 2.1, es un compuesto orgánico. Se trata de un éter sencillo compuesto por un átomo de oxígeno unido a dos radicales metilo. Puede producirse a través de la gasificación de varias sustancias renovables o combustibles fósiles como gas natural, carbón, biomasa u otras sustancias que contienen carbono (Sorenson, 2001; Crookes y cols., 2007; Cocco y cols., 2006) sin que el coste del proceso de obtención sea muy elevado.

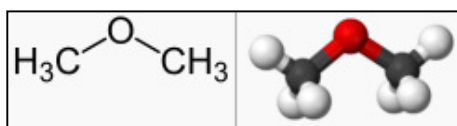


Figura 2.1 Fórmula del DME, a la derecha, y estructura molecular, a la izquierda.

El DME, ampliamente utilizado como disolvente en la industria química y petroquímica, está siendo estudiado con gran interés en la actualidad debido a algunas de sus propiedades térmicas y químicas, que hacen que sea considerado como un posible aditivo al gasóleo o incluso un sustitutivo del mismo. Entre estas propiedades, destaca su elevado número de cetano y su contenido en oxígeno (Arcoumanis y cols., 2008). Otras características que hacen atractiva la utilización de DME como combustible o aditivo del gasóleo son: su rápida evaporación, el bajo nivel de ruido de combustión, la no generación de humo y su baja toxicidad aparente (Crookes y cols., 2007).

Alguna de las propiedades físicas más singulares de este compuesto son su bajo punto de ebullición ( $-24,8^{\circ}C$ ) y su presión de vapor (5,1 bares a  $20^{\circ}C$ ). Esto significa que el DME, al igual que los gases licuados del petróleo (GLPs), es un gas en condiciones estándar de presión y temperatura y por lo tanto, requiere de un sistema a presión en el vehículo para mantener el estado líquido del combustible. Un resumen más detallado de las principales propiedades físicas de este compuesto se puede observar en la Tabla A.1 del Anexo A.

### 2.2 ESTUDIOS DE DME REALIZADOS EN MOTORES

El DME empezó a considerarse como un excelente combustible alternativo para su uso en motores de encendido por compresión debido, como ya se apuntaba anteriormente, a sus buenas propiedades térmicas y químicas. Entre ellas destacan, su alto número de cetano ( $>55$ ), que sugiere que el DME es apropiado para la autoignición, y su estructura química, ya que el DME contiene un 35% de oxígeno en peso y no tiene enlaces carbono-carbono, lo que se

traduce en una reducción significativa de precursores de la formación de humo en la combustión (Wang y cols., 2008).

Numerosos investigadores han estudiado la combustión del DME en motores diesel. Los resultados obtenidos en estos estudios demuestran que, utilizando DME como combustible sustitutivo del diesel, se consiguen reducir significativamente las emisiones de hidrocarburos (HC), NO<sub>x</sub> (Xinling y Zhen, 2009) y otros gases de efecto invernadero (Ofner y cols., 1998 y Verbeek Van der Weide, 1997), a la vez que se logra una combustión libre de humo (Xinling y Zhen, 2009). Además, el DME presenta una alta eficiencia energética igual o mejor que los combustibles convencionales (Wang y cols., 2005), una potencia mayor y un nivel de ruido producido en la combustión menor, similar a la de los motores de gasolina (Kapus y Ofner, 1995).

Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades del DME en términos de combustión y en relación con las emisiones, este compuesto presenta algunas propiedades físicas que dificultan su utilización como combustible alternativo al gasóleo en motores convencionales. Entre estas propiedades negativas destaca su baja viscosidad y lubricidad, que puede dar lugar a fugas y problemas de operación del motor derivados del desgaste ocasionado por una lubricación insatisfactoria de algunas partes móviles del mismo (Sorenson, 2001). Además, su bajo poder calorífico y densidad hacen que sea necesario un mayor volumen de combustible en relación con el que sería necesario al utilizar gasóleo, y su bajo punto de ebullición hace necesaria la existencia de un sistema a presión en el vehículo para mantener el estado líquido del combustible (Wang y cols., 2008).

Debido a algunas de sus propiedades físicas mencionadas, en la práctica, la utilización de DME como aditivo al gasóleo, parece ser una propuesta más atractiva que utilizar dicho compuesto oxigenado como combustible principal. De esta manera, apenas son necesarias modificaciones significativas en el motor. En los últimos años, se han llevado a cabo numerosos estudios realizados en motores de encendido por compresión utilizando mezclas gasóleo DME. Estos estudios demuestran que incorporando DME al gasóleo la densidad, la viscosidad cinemática, el poder calorífico inferior y la fracción de compuestos aromáticos en la mezcla disminuyen. Al mismo tiempo, el número de cetano, la relación C/H y el contenido de oxígeno de las mezclas se mejoran, produciendo efectos favorables en la ignición y en la combustión de la mezcla (Wang y cols., 2006). Respecto a las emisiones, queda demostrado que la adición de DME al gasóleo reduce las emisiones de materia particulada (MP) (Chapman y cols., 2001). En condiciones de carga elevada, las mezclas de DME- gasóleo tienen un mayor efecto sobre las emisiones de humo, consiguiéndose una mayor reducción que la producida a cargas bajas (Wang y cols., 2008). Con la adición de DME las emisiones de NO<sub>x</sub> disminuyen un poco, mientras que las emisiones de CO e HC aumentan para la mayoría de las condiciones de operación del motor (Wang y cols., 2008).

De los estudios revisados realizados en motores se puede concluir que la combustión, las emisiones de contaminantes y el rendimiento dependen del tipo de motor, de las condiciones de operación y de multitud de variables, como por ejemplo, el ángulo de la inyección y el avance de la misma (Kim y cols., 2011), sin olvidarse de la edad del motor y de su historia. Con todo esto, surge la necesidad de realizar estudios de oxidación de DME en instalaciones más

sencillas, a escala de laboratorio, con el objetivo de trabajar bajo condiciones de operación más fáciles de controlar.

### 2.3 OXIDACIÓN DE DME A ESCALA DE LABORATORIO

El interés surgido con respecto al DME al ser considerado como una alternativa al gasóleo, dio lugar a un gran número de estudios teóricos y a escala de laboratorio acerca de la oxidación de dicho compuesto, cubriendo un amplio rango de condiciones de reacción. Estos estudios tienen como objetivo clarificar aspectos de la combustión del DME y sus emisiones.

El primer estudio cinético encontrado en bibliografía de la oxidación de DME a escala de laboratorio fue desarrollado por Dagaut y cols. (1996) en un reactor de mezcla perfecta. Los experimentos se llevaron a cabo en un amplio rango de condiciones de operación: 1-10 atm, 800-1300 K y relaciones de equivalencia ( $\Phi$ ) de 0,2-2. Las principales rutas de la oxidación del DME encontradas, que se pueden observar en la Figura A.2 del Anexo A, se analizan a continuación: la mayoría del DME reacciona con H, OH y  $\text{CH}_3$ , produciendo  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ , que se descompone, dando paso a la formación de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ),  $\text{CH}_3$  y OH. Además, el DME, por descomposición térmica genera  $\text{CH}_3\text{O}$ , que es el responsable de la producción de H. De este estudio se deduce también la baja tendencia del DME para formar hidrocarburos de cadena más larga al oxidarse. Los principales intermedios de reacción formados durante la oxidación del DME son el monóxido de carbono y el formaldehído, que serán posteriormente oxidados en las condiciones de operación de los motores diesel, como corroboran distintos experimentos llevados a cabo en motores.

En los años siguientes, Curran y cols. (1998) desarrollaron un modelo cinético-químico detallado para la oxidación de DME. Dicho modelo fue validado a partir de los resultados experimentales obtenidos por Dagaut y cols. (1996) y Pfahl y cols. (1996) en un reactor de mezcla perfecta en el intervalo de temperatura de 800-1300 K y presiones entre 1-10 atm, y un reactor de onda de choque, a 650-1300 K y 13-40 bares, respectivamente.

Alzqueta y cols. (1999) estudiaron también la oxidación de DME pero en un reactor de flujo, trabajando en un intervalo de temperaturas de 600-1500 K a presión atmosférica. Además de la influencia de la estequiometría y la temperatura, se analiza también el efecto de la presencia de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ) en la oxidación del DME. En ausencia de óxidos de nitrógeno la oxidación del DME se inicia a temperaturas en torno a los 1000 K, produciéndose  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ , que se descompone, dando paso a la formación de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y  $\text{CH}_3$ , al igual que predecía el modelo desarrollado por Dagaut y cols. (1996). Además, se observó que la presencia de  $\text{NO}$ , en condiciones estequiométricas y reductoras, no afecta significativamente a la oxidación del DME, pero en torno a 1100 K parte del  $\text{NO}$  se reduce a  $\text{HCN}$  y a continuación a  $\text{N}_2$ , proceso iniciado por la reacción de  $\text{CH}_3 + \text{NO}$ . Sin embargo, la adición de  $\text{NO}$  o  $\text{NO}_2$  bajo condiciones oxidantes, mejora significativamente la velocidad de oxidación del DME y desplaza el inicio de la misma a valores más bajos de temperatura.

Todos estos estudios han contribuido al conocimiento de la oxidación de DME y de su interacción con  $\text{NO}$ , así como al desarrollo de diferentes modelos cinéticos de reacción.

## 2.4 PIRÓLISIS DE MEZCLAS ACETILENO-DME

Numerosos estudios destacan al acetileno como el principal precursor de hollín (Frenklach, 2002; Violi y cols., 2005), de ahí la importancia de analizar la influencia de la presencia de DME sobre la oxidación de este compuesto y por tanto, sobre la formación de hollín. A pesar de su importancia, en la actualidad, no se conocen estudios de bibliografía sobre oxidación de mezclas acetileno-DME, aunque sí se han realizado estudios de pirólisis de mezclas de acetileno-DME (Esarte y cols., 2010). Estos autores llevaron a cabo un estudio experimental de la pirólisis de mezclas de acetileno-DME, los cuales fueron comparados con la pirólisis de mezclas acetileno-etanol y con la oxidación y pirólisis de acetileno. Estos dos compuestos oxigenados (etanol y DME) han sido comparados ya que se trata de isómeros y en estudios anteriores se ha demostrado que la disminución de hollín depende de la estructura molecular de los compuestos oxigenados (Beatrice y cols., 1998). Estos experimentos se realizaron en un reactor de cuarzo de flujo en el intervalo de temperatura de 975-1475 K, a presión atmosférica, para dos relaciones distintas de C/O (5 y 20).

Las conclusiones que se extraen del trabajo desarrollado por Esarte y cols. (2010) se detallan a continuación:

- Para una misma cantidad de C a la entrada del reactor, la presencia de etanol o DME como sustitutivo del acetileno, da lugar a una disminución en la producción de hollín en comparación con el producido en el proceso de pirólisis de acetileno puro, para las dos relaciones de C/O estudiadas.
- El descenso en la formación de hollín es más significativo a bajas temperaturas ya que el etanol y el DME no producen hollín a esas temperaturas.
- La reducción de hollín es más importante para una relación C/O menor, cuando la concentración de aditivos, y por tanto de oxígeno en las mezclas reaccionantes es mayor.
- La mayor reducción en la formación de hollín se consigue cuando se utiliza DME como aditivo. Las diferencias encontradas en la reducción de la formación de hollín al comparar DME y etanol, se atribuyen a la diferente estructura de las moléculas, fundamentalmente debido a la ausencia de enlaces C-C en el DME.
- Respecto a los productos de salida, las principales diferencias se encuentran en la concentración de CO. De manera que la formación de este compuesto se ve favorecida cuando el DME está presente en la mezcla combustible, mientras que en presencia de etanol la producción de reacciones de deshidratación reducen la producción de CO.

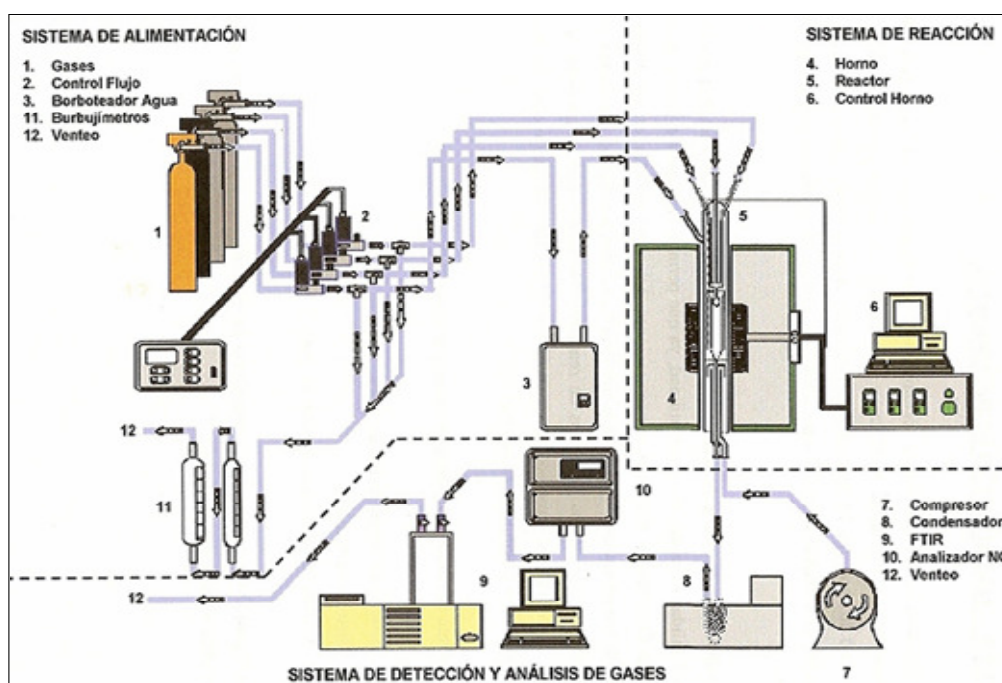


### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

#### 3.1 DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El equipo experimental utilizado para la realización de los experimentos sobre oxidación de mezclas acetileno-DME y su interacción con NO, se encuentra ubicado en el laboratorio de reacciones de combustión (4.1.10) del Grupo de Investigación 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 (Universidad de Zaragoza). Este apartado incluye un resumen de las principales partes del equipo, pero se puede obtener una descripción más completa consultando el Anexo B.

El sistema experimental, cuyo esquema simplificado puede verse en la Figura 3.1, consta de tres secciones.



**Figura 3.1** Instalación experimental utilizada en los experimentos de oxidación de mezclas acetileno-DME y su interacción con NO.

- **Sistema de alimentación:** Consta de los equipos, elementos y accesorios necesarios para preparar y controlar el flujo de gases en cada uno de los experimentos llevados a cabo. Además, consta de un sistema auxiliar de inyección de agua (borboteador) con el fin de evitar una recombinación apreciable de radicales libres en la zona de reacción (*quenching*).
- **Sistema de reacción:** La reacción tiene lugar en un reactor de cuarzo de flujo con cuatro entradas independientes para los distintos reactantes, situado en el interior de un horno de tubo vertical cerrado, que posee tres elementos calefactores eléctricos controlados individualmente. Estos elementos permiten obtener una zona de reacción prácticamente isoterma. Con el objetivo de conocer perfectamente la temperatura de reacción se ha realizado un perfil de temperaturas, el cual se detalla en el Anexo C.

- **Sistema de detección y análisis de gases:** Los gases de salida del reactor deben ser acondicionados, mediante un filtro y un condensador, para eliminar partículas y vapor de agua respectivamente, previo análisis de gases, con el que se determina cuantitativamente la concentración de los productos de reacción. Los equipos básicos que integran el sistema de detección y análisis de gases son: analizador de NO, micro-cromatógrafo de gases y espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*).

### 3.2 CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS

El objetivo del presente proyecto es el análisis de la influencia de las variables de operación más importantes (temperatura, estequiometría y concentración de DME) en la oxidación de mezclas acetileno-DME, así como la interacción de éstas con NO.

Los experimentos se han llevado a cabo a presión atmosférica, operando a temperaturas entre 300 y 1150°C y variando la estequiometría, desde condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$ ) hasta oxidantes ( $\lambda=20$ ). La concentración de acetileno se ha mantenido constante para todos los experimentos (500 ppm), mientras que la concentración de DME utilizado como aditivo toma los valores de 50 y 200 ppm. Estos valores se corresponden con un porcentaje del 10 % y del 40% en volumen de DME respectivamente, en relación a la concentración inicial de acetileno. La concentración de oxígeno se ha variado entre 280 y 37000 ppm, dependiendo de la estequiometría considerada. En los experimentos en los que se ha evaluado la interacción de NO con los reactantes, se ha introducido una concentración inicial de NO constante y aproximadamente igual a 500 ppm.

Como se muestra en la tabla 3.1, se han llevado a cabo 13 experimentos. Ocho de ellos se han realizado en ausencia de NO con una concentración inicial de DME de 50 ó 200 ppm, cuatro experimentos con cada una de las concentraciones mencionadas, uno para cada una de las estequiometrías consideradas; cuatro experimentos, también para todas las estequiometrías estudiadas, adicionando 500 ppm de NO a la mezcla reaccionante de 500 ppm de acetileno y 200 ppm de DME; y un último experimento de oxidación de acetileno (sin DME) en presencia de NO para condiciones muy oxidantes ( $\lambda=20$ ), para completar los resultados obtenidos por Giner y cols. (2006) sobre la oxidación de acetileno y su interacción con NO.

El parámetro empleado para describir la estequiometría es el cociente entre la relación aire/combustible disponible para la reacción y la relación aire/combustible estequiométrica (Ecuación 3.1), denominado relación de exceso de aire,  $\lambda$ . La cantidad de oxígeno que se introduce varía para conseguir las diferentes relaciones combustible/oxígeno: condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $0,7$ ), estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ).

$$\lambda = \frac{A/C}{(A/C)_{\text{esteq}}} = \frac{\text{aire}_{\text{real}}}{\text{aire}_{\text{esteq}}} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

La cantidad estequiométrica de aire es la cantidad mínima necesaria para la combustión completa. En estas condiciones, los productos obtenidos a partir de acetileno y DME son, en una situación ideal, dióxido de carbono y agua. Considerando las ecuaciones R.3.1 y R.3.2, el parámetro  $\lambda$  para la oxidación de mezclas acetileno-DME queda definido tal y como se muestra en la Ecuación 3.2.



$$\lambda = \frac{[\text{O}_2]_{\text{introducido}}}{\frac{5}{2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]_{\text{introducido}} + 3 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]_{\text{introducido}}} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Se ha introducido vapor de agua en la mezcla de gases a la entrada, debido a que este compuesto resulta una fuente de radicales H y OH (R.3.3), que afectan a la velocidad de reacción de numerosas especies y evita el efecto *quenching* en las paredes del reactor. Para ello se hace pasar una corriente de N<sub>2</sub> de 200 mlN/min a través de un borboteador. La concentración de vapor de agua introducida depende de las condiciones de presión y temperatura, por lo que en este proyecto esta concentración varía entre 4980 y 6009 ppm.



En el apartado B.1.4 del Anexo B, se detallan las ecuaciones para el cálculo de la concentración de agua introducida en el reactor para una corriente dada de N<sub>2</sub>.

El balance se completa con nitrógeno hasta obtener un flujo total constante de 1000 mlN/min. Al diluir suficientemente los gases con nitrógeno, se libera poco calor durante la reacción, consiguiendo así mantener condiciones prácticamente isotermas. Las condiciones de los experimentos propuestos se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Condiciones reales para los experimentos de oxidación de mezclas acetileno-DME y su interacción con NO (balance completado con N<sub>2</sub>).

Nº Experimento	λ	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [ppm]	DME [ppm]	O <sub>2</sub> [ppm]	NO [ppm]	H <sub>2</sub> O [ppm]
E1	0,2	506	48	279	0	5001
E2	0,2	502	197	368	0	4980
E3	0,2	490	210	368	535	4980
E4	0,7	489	48	975	0	5343
E5	0,7	538	223	1289	0	4987
E6	0,7	532	218	1289	505	4987
E7	1	504	54	1393	0	5343
E8	1	492	213	1839	0	6009
E9	1	479	208	1839	535	6009
E10	20	498	52	27842	0	5691
E11	20	496	203	36792	0	5652
E12	20	479	202	36792	518	5652
E13	20	499	0	24859	518	5691

El tiempo de residencia sólo depende de la temperatura, porque tanto la presión como el flujo son constantes a lo largo de todo el experimento. Este tiempo viene definido por la siguiente expresión:  $t_r(s)=194,6/T(K)$ . Los cálculos para la determinación de esta variable se detallan en el apartado B.2.1 del Anexo B.

En el Anexo D se explica el procedimiento general para realizar un experimento, incluyendo la preparación previa necesaria, la forma de extraer los resultados y la propia descripción del experimento.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos en los distintos experimentos, analizando detalladamente la influencia de distintas variables sobre la oxidación de las mezclas acetileno-DME. Estas variables cuya influencia se va a analizar son: la temperatura, la estequiometría, la concentración de DME y la presencia de NO y DME. Los resultados experimentales se pueden ver también en las tablas y gráficas del Anexo E.

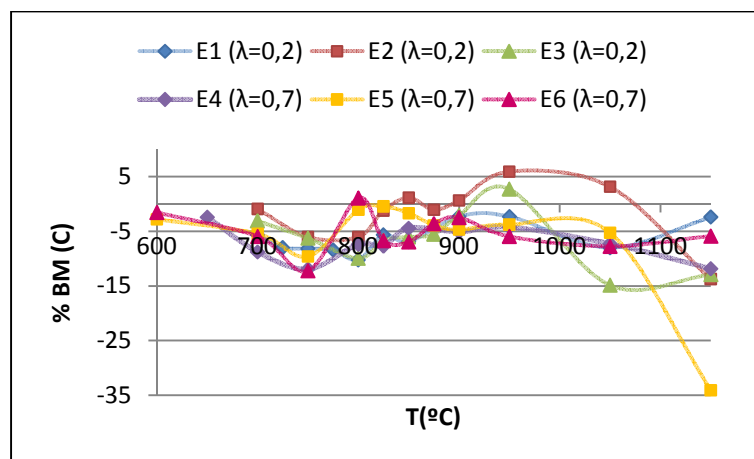
### 4.1 BALANCE DE CARBONO

El balance al carbono es el único que puede ser cerrado, ya que el agua no puede ser detectada con los equipos de análisis disponibles, y por lo tanto, el balance de hidrógeno y oxígeno no se pueden resolver.

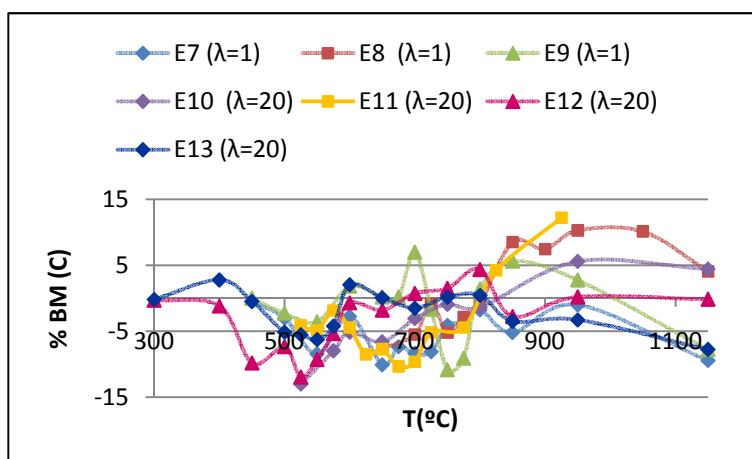
El balance de carbono se puede calcular a partir de la siguiente expresión (C representa la concentración de carbono):

$$\%BM(C) = \frac{C_{salida} - C_{entrada}}{C_{entrada}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Los resultados obtenidos de este balance pueden ser positivos o negativos. Si el resultado es positivo significa que los productos contienen más carbono que los reactivos. Por el contrario, si el resultado del balance es negativo, los reactivos contienen más carbono que los productos. Este balance se puede realizar para cada una de las temperaturas, tomando la concentración de carbono a la temperatura ambiente como referencia. Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los resultados obtenidos al realizar el balance de carbono para los experimentos llevados a cabo en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) y reductoras ( $\lambda=0,7$ ), y estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ), respectivamente.



**Figura 4.1** Influencia de la temperatura en el balance al carbono para los experimentos con condiciones muy reductoras (E1, E2 y E3) y reductoras (E4, E5 y E6).



**Figura 4.2** Influencia de la temperatura en el balance al carbono para los experimentos con condiciones estequiométricas (E7, E8 y E9) y oxidantes (E10, E11, E12 y E13).

Si se atiende a la Figura 4.1, se puede observar que para los experimentos llevados a cabo en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) y reductoras ( $\lambda=0,7$ ) el balance al carbono es negativo para todas las temperaturas y todos los experimentos salvo en el caso de los experimentos E2, E3 y E6, para los cuales se hace positivo para ciertas temperaturas (E2: 850°C y 900-1050°C; E3: 950°C; E6: 800°C). La principal razón por la que el balance de masa es negativo es que durante la reacción se pueden formar intermedios de reacción, que no pueden detectarse con los equipos utilizados, ya que no han sido calibrados para ello. De ahí que se mida menos carbono en la corriente de salida del que realmente hay.

Si se analiza ahora la Figura 4.2 se puede ver que para los experimentos realizados en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ) no se observa ninguna tendencia. Para todos los experimentos mostrados en la Figura 4.2, el balance de masa de carbono toma valores tanto positivos como negativos, excepto para el experimento E7, en el cual este balance es siempre negativo. Cabe mencionar además que para los experimentos E8, E10 y E11, realizados en ausencia de NO, el balance al carbono es negativo para bajas temperaturas, para las cuales la reacción no es completa y puede existir alguna especie intermedia no cuantificada, pero a altas temperaturas este balance es positivo. Este cambio en la tendencia de balance negativo a bajas temperaturas y balance positivo a altas temperaturas, coincide en la mayor parte de los experimentos con el momento en el que ambos reactivos se consumen por completo.

Las desviaciones observadas son, salvo en el experimento E5 a 1150°C que son del 35%, menores del 15% y se pueden relacionar en parte con el error de los instrumentos de medida (del 5% para el micro-cromatógrafo y del 10% para el FTIR).

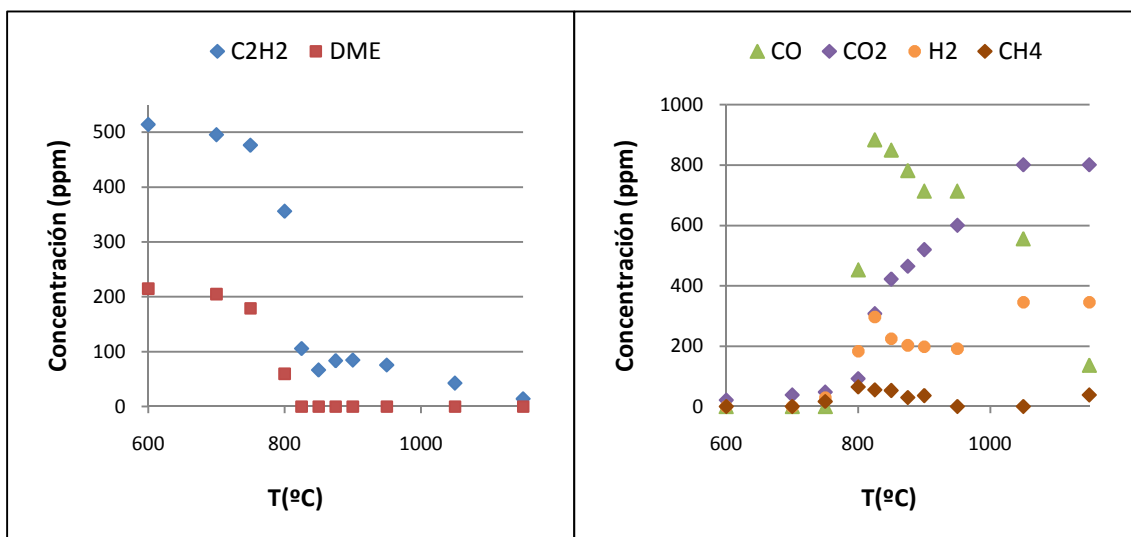
## 4.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como ya se ha comentado anteriormente, a continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos en los distintos experimentos, analizando detalladamente la influencia de la temperatura, la estequiometría, la concentración de DME y la presencia de NO.

### 4.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En este apartado se analiza la influencia de la temperatura, la cual ha sido modificada en el intervalo de 300 – 1150°C. Sin embargo, no se han tomado medidas en este intervalo de temperaturas tan amplio para todos los experimentos ya que para los experimentos en condiciones muy reductoras, reductoras y estequiométricas se ha comenzado este análisis a una temperatura superior (normalmente a 700°C, 600°C y 450°C, respectivamente), ya que se espera que cuanto menor sea la concentración de oxígeno, mayor sea la temperatura a la que comienza la reacción.

Como ejemplo representativo se toma el experimento E5, en el cual se estudia la oxidación de una mezcla de 500 ppm de acetileno y 200 ppm de DME en condiciones reductoras ( $\lambda = 0,7$ ). Los perfiles de concentración de las principales especies obtenidas en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.3 (a la izquierda  $C_2H_2$  y DME y a la derecha  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  y  $CH_4$ ).



**Figura 4.3** A la izquierda evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno, y a la derecha evolución de la concentración de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  y  $CH_4$  en función de la temperatura. E5 ( $\lambda = 0,7$ ; [DME] = 200 ppm).

Si se observa la Figura 4.3 se puede ver que la reacción de ambos reactivos ( $C_2H_2$  y DME) comienza aproximadamente a una temperatura de 650°C, produciéndose una reducción de la concentración tanto de acetileno como de DME al seguir aumentando la temperatura. Sin embargo, para condiciones muy reductoras ( $\lambda = 0,2$ ) tanto el  $C_2H_2$  como el DME comienzan a reaccionar a una temperatura superior, en torno a 700°C, y para condiciones estequiométricas ( $\lambda = 1$ ) y oxidantes ( $\lambda = 20$ ) lo hacen a una temperatura inferior, aproximadamente a 500°C y 400°C, respectivamente.

Otro aspecto a señalar, como se puede observar en la misma Figura, es que en el experimento E5 ( $\lambda = 0,7$  y [DME] = 200 ppm), al igual que en el resto de experimentos realizados en condiciones reductoras ( $\lambda = 0,7$ ), estequiométricas ( $\lambda = 1$ ) y oxidantes ( $\lambda = 20$ ), tanto el DME como el  $C_2H_2$  se consumen por completo. En condiciones reductoras este hecho es debido a que, a pesar de que no está presente la concentración necesaria de oxígeno para oxidar toda la cantidad de reactivos presentes, se produce un proceso de pirólisis, que permite la reacción

completa de los mismos. Es por ello, que para las temperaturas más altas, se observa la formación de  $H_2$ . A diferencia de lo observado para las condiciones mencionadas, en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) el  $C_2H_2$  no se consume por completo, aunque sí lo hace el DME. Además, en todos los experimentos realizados, se observa que el DME es más reactivo que el  $C_2H_2$  ya que se consume por completo a una temperatura inferior a la que lo hace el  $C_2H_2$ , excepto en los experimentos E8 ( $\lambda=1$ ), E9 ( $\lambda=1$ ) y E10 ( $\lambda=20$ ), en los que ambos reactivos se consumen en un intervalo similar de temperaturas.

Respecto a la evolución de las concentraciones de CO y  $CO_2$  (Figura 4.3 derecha), se puede observar que ambos compuestos comienzan a producirse a la temperatura a la que los dos reactivos empiezan a reaccionar. Cabe señalar que la concentración de CO pasa por un máximo a partir del cual la concentración de dicho compuesto disminuye debido a su oxidación a  $CO_2$ . Este hecho se repite en todos los experimentos salvo en el E1, E2 y E3 (condiciones muy reductoras) en los que la concentración de CO aumenta a lo largo de todo el intervalo de temperatura. En cuanto a la concentración de  $CO_2$ , ésta aumenta con la temperatura para todas las condiciones estudiadas. Este aumento es especialmente rápido en las cercanías al máximo de concentración de CO, que además coincide aproximadamente con la temperatura a la que se consumen por completo los reactivos. Posteriormente, el  $CO_2$  aumenta pero más lentamente, alcanzando finalmente un valor estable.

Por último, cabe destacar, como se puede observar también en la Figura 4.3 (derecha), la formación de  $H_2$  a altas temperaturas debido al fenómeno de pirólisis. Mientras que la concentración de  $H_2$ , en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), aumenta con la temperatura, en condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) pasa por un máximo para volver luego a aumentar su valor a altas temperaturas. En condiciones estequiométricas también pasa por un máximo pero una vez sobrepasado dicho valor, la concentración de  $H_2$  decrece con la temperatura. En condiciones oxidantes prácticamente no se forma este compuesto ya que al haber exceso de oxígeno, la pirólisis no es tan significativa. Las mayores concentraciones de  $H_2$  se obtienen en condiciones reductoras, alcanzándose concentraciones de aproximadamente 600 ppm de  $H_2$  a altas temperaturas. También se ha detectado la formación de  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$  principalmente en condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ ). Como se puede observar en la Figura 4.3 (derecha), la concentración de  $CH_4$  pasa por un máximo a una temperatura de  $800^\circ C$  aproximadamente. Los otros dos compuestos se han cuantificado en concentraciones no superiores a 26 ppm por lo que no se ha considerado relevante la representación de las mismas ya que se trata de dos productos minoritarios.

#### 4.2.2 INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRÍA

En esta sección se estudia la influencia del índice de exceso de aire ( $\lambda$ ) en la concentración de los compuestos de interés (consumo de  $C_2H_2$  y DME; formación de CO,  $CO_2$  e  $H_2$ ). Las condiciones estudiadas son: condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), reductoras ( $\lambda=0,7$ ), estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ). Para la discusión de los resultados se toma como ejemplo los experimentos correspondientes a una concentración inicial de DME de 200 ppm, 500 ppm de  $C_2H_2$  y en presencia de NO (E3, E6, E9 y E12 con  $\lambda=0,2$ , 0,7, 1 y 20, respectivamente).

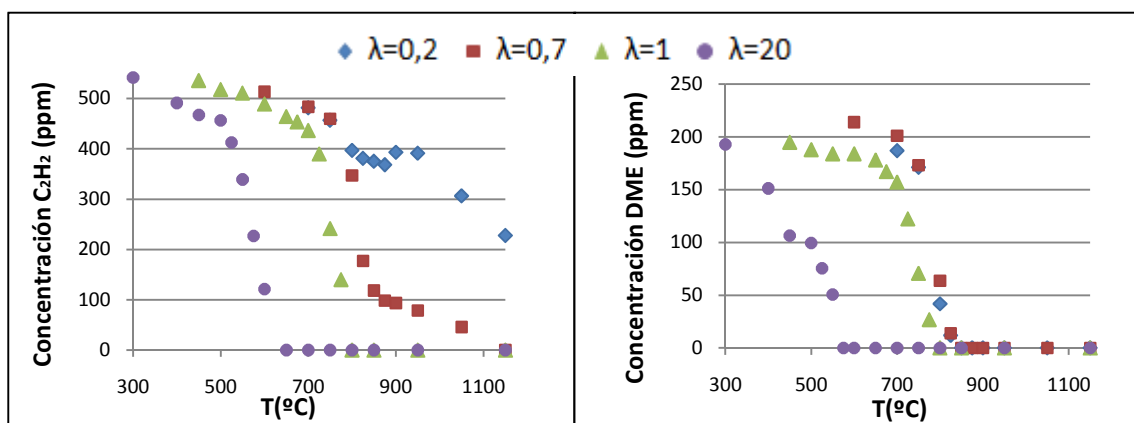


Las conclusiones alcanzadas en estos experimentos son análogas a las de los experimentos 1, 4, 7 y 10, en los que la concentración inicial de DME es de 50 ppm, y análogas a las alcanzadas en los experimentos 2, 5, 8 y 11, en los que se parte de una concentración inicial de 200 ppm de DME, para la misma concentración de  $C_2H_2$  (500 ppm) y en ausencia de NO para ambos grupos de reacciones.

La Figura 4.4 representa el consumo de  $C_2H_2$  y DME, en función del índice de exceso de aire ( $\lambda$ ). Como se observa en dicha figura (izquierda), en condiciones oxidantes, el  $C_2H_2$  empieza a reaccionar a una temperatura más baja que en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ ), en torno a 100°C y 300°C antes, respectivamente. Estas diferencias son algo menores para el resto de los experimentos llevados a cabo. Como se ha comentado en el apartado anterior, el acetileno se consume por completo en condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y reductoras ( $\lambda=0,7$ ), pero no en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ).

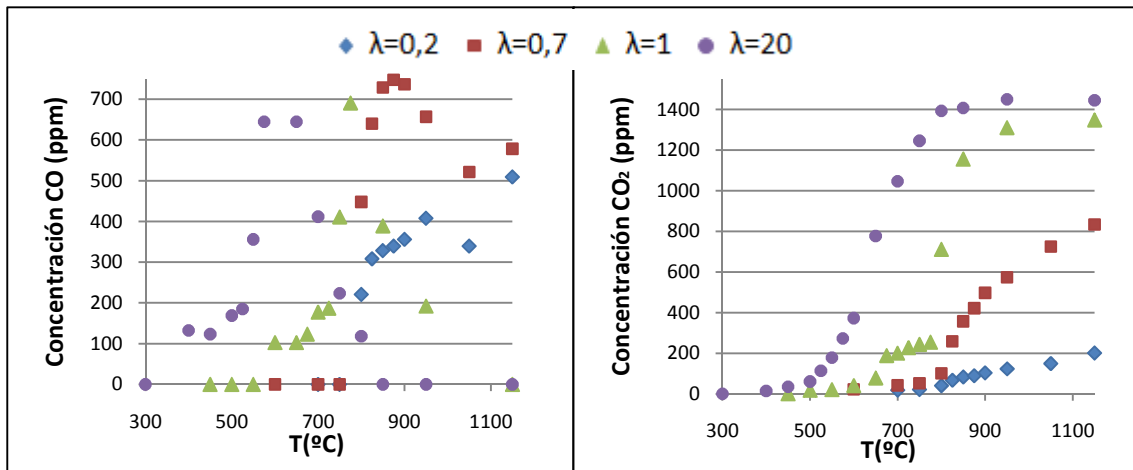
Analizando esta misma figura (derecha), se puede observar que en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) y reductoras ( $\lambda=0,7$ ), el DME reacciona en el mismo rango de temperaturas (700-850°C), mientras que en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ) comienza a reaccionar y se consume por completo a una temperatura menor, en los rangos de temperatura de 500-800°C y de 400-575°C, respectivamente. Para los experimentos llevados a cabo con una concentración de DME de 50 ppm se observa un comportamiento muy similar, con la excepción de que en este conjunto de experimentos, la oxidación del DME se produce en un rango muy similar de temperaturas tanto para condiciones estequiométricas como oxidantes. Sin embargo, en el caso de los experimentos llevados a cabo con una concentración de DME de 200 ppm pero en ausencia de NO, sólo se desplaza a una temperatura inferior la oxidación de este compuesto oxigenado en condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), mientras que para el resto de condiciones la oxidación tiene lugar prácticamente en el mismo intervalo de temperaturas.

De esta manera, se puede concluir que la estequiometría tiene un efecto más notable sobre los perfiles de concentración del acetileno respecto a los perfiles de concentración de DME. A medida que la mezcla se enriquece en oxígeno, el comienzo de la oxidación del acetileno se desplaza a temperaturas más bajas. En el caso del DME la estequiometría sólo tiene una mayor influencia en condiciones oxidantes, para las cuales la oxidación del DME comienza a temperaturas más bajas.



**Figura 4.4** Influencia de la estequiometría en la concentración de  $C_2H_2$  (izquierda) y en la concentración de DME (derecha). [ $C_2H_2$ ] =500 ppm; [DME] =200 ppm; [NO] =500 ppm (E3, E6, E9 y E12).

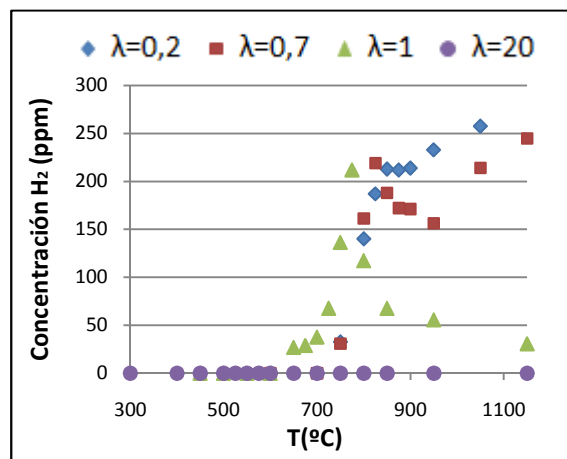
La formación de CO en función de la temperatura para los diferentes valores de la relación de exceso de aire ( $\lambda$ ) se muestra en la Figura 4.5, al igual que la formación de CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.5** Influencia de la estequiometría en la concentración de CO (izquierda), CO<sub>2</sub> (derecha).  
 [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] =500 ppm; [DME] =200 ppm; [NO] =500 ppm (E3, E6, E9 y E12).

Respecto a la concentración de CO (Figura 4.5 izquierda), como ya se ha explicado brevemente en el apartado de influencia de la temperatura, ésta alcanza un máximo, excepto en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), para las cuales se produce un aumento continuado de dicha concentración con la temperatura. Esto es debido a que no hay suficiente oxígeno para oxidar el CO a CO<sub>2</sub>. El máximo en la concentración de CO aparece a una temperatura menor cuanto más rica en oxígeno es la mezcla, aproximadamente cuando se consume por completo el DME, en condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) y cuando se consumen totalmente ambos reactivos (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y DME) en los experimentos llevados a cabo en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ). La disminución de la concentración de CO al aumentar la temperatura se debe a la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>. De ahí que, como se puede observar en la misma figura (parte superior derecha), la concentración de CO<sub>2</sub> vaya aumentando con la temperatura, pronunciándose este aumento precisamente inmediatamente después de sobrepasarse el máximo en la concentración de CO.

La formación de H<sub>2</sub> en función de la temperatura para los diferentes valores de la relación de exceso de aire ( $\lambda$ ) se muestra en la Figura 4.6.



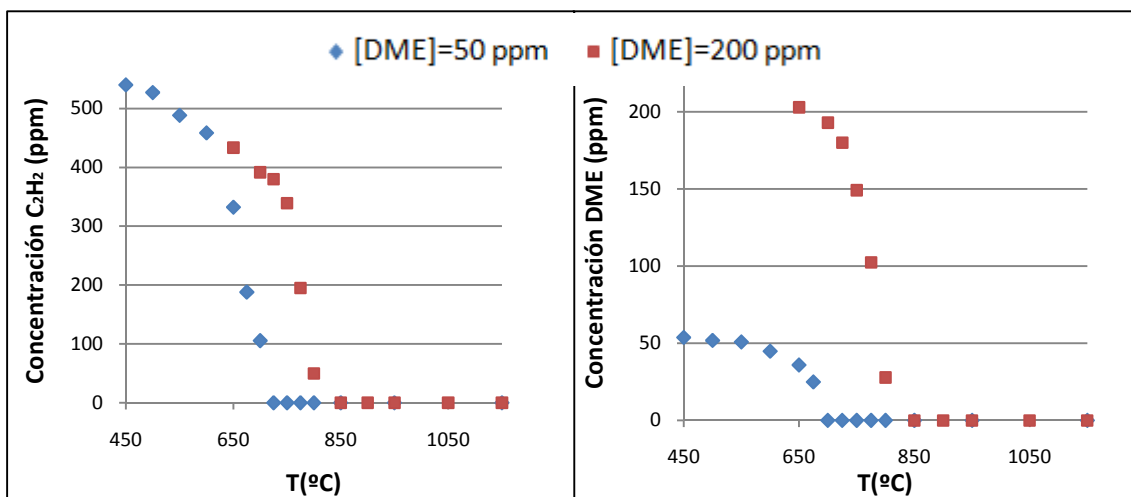
**Figura 4.6** Influencia de la estequiometría en la concentración de H<sub>2</sub>.  
 [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] =500 ppm; [DME] =200 ppm; [NO] =500 ppm (E3, E6, E9 y E12).

En relación a la concentración de  $H_2$ , en la Figura 4.6 se puede observar que se produce la formación de dicho compuesto en condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ ) y en menor medida en condiciones estequiométricas. Esto es debido, como ya se ha comentado anteriormente, al fenómeno de pirólisis. Mientras que la concentración de  $H_2$  aumenta con la temperatura para condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), para condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) dicha concentración pasa por un máximo para luego volver a incrementar. Para condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) la concentración de dicho compuesto pasa también por un máximo, a partir del cual su valor disminuye con la temperatura. Sin embargo, para condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ) no se observa la formación de  $H_2$  ya que al haber exceso de oxígeno el proceso de pirólisis apenas tiene importancia.

#### 4.2.3 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE DME

En esta sección se estudia la influencia de la concentración de DME añadida en la oxidación de  $C_2H_2$ . Para el análisis se toman como ejemplos los experimentos E7 y E8, que corresponden a una concentración de DME de 50 y 200 ppm respectivamente, realizados en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ).

La Figura 4.7 muestra la variación en la concentración de  $C_2H_2$  y DME en función de la temperatura para las dos cantidades de DME distintas adicionadas (50 y 200 ppm).



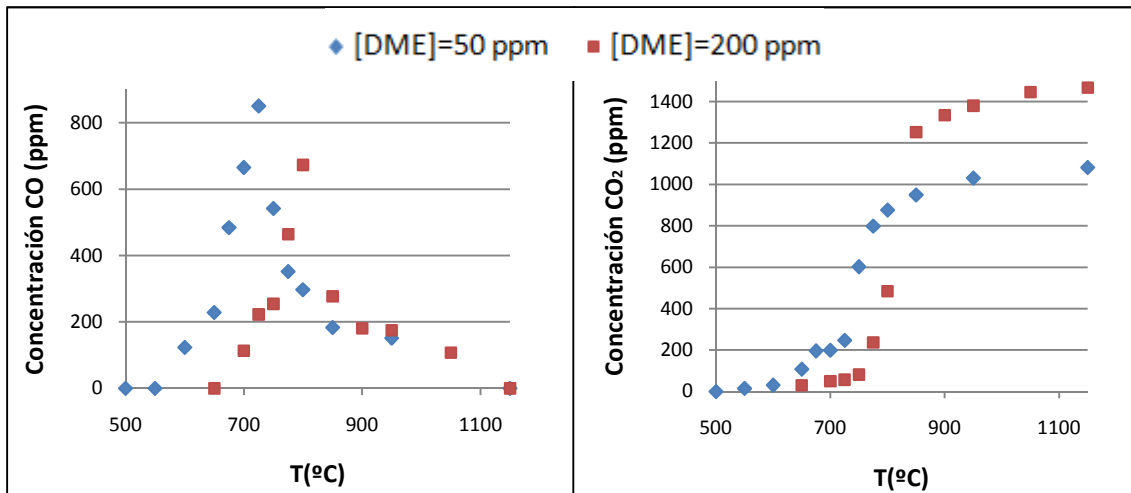
**Figura 4.7** Influencia de la adición de DME en la evolución de la concentración de  $C_2H_2$  (izquierda) y DME (Derecha). E7 y E8, condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ).

Como se puede observar en la Figura 4.7 (izquierda), para condiciones estequiométricas, al igual que sucede en el resto de condiciones, el  $C_2H_2$  reacciona a una temperatura menor cuando la concentración inicial de DME en la mezcla reaccionante es inferior (50 ppm), es decir, el aumento de la concentración de DME añadida retrasa la conversión del  $C_2H_2$ .

La Figura 4.7 (derecha) muestra la evolución de la concentración de DME en función de la temperatura para las dos cantidades de DME distintas adicionadas (50 y 200 ppm). En esta gráfica se observa que, en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ), al igual que sucede en el resto de condiciones estudiadas, la oxidación del DME comienza prácticamente a la misma temperatura, independientemente de la concentración de la que se parta inicialmente. Otro aspecto a señalar es que, en condiciones estequiométricas, la oxidación de dicho compuesto

oxigenado finaliza a una temperatura inferior (en torno a 150°C) cuando se parte de una concentración de 50 ppm si se compara con la temperatura a la que finaliza la oxidación cuando se adicionan 200 ppm de DME. Sin embargo, para el resto de condiciones el DME termina de reaccionar prácticamente a la misma temperatura, independientemente de la cantidad de DME adicionada inicialmente.

La Figura 4.8 muestra la evolución de la concentración de CO (izquierda) y CO<sub>2</sub> (derecha).



**Figura 4.8** Influencia de la adición de DME en la evolución de la concentración de CO (izquierda) y CO<sub>2</sub> (derecha). E7 y E8, condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ).

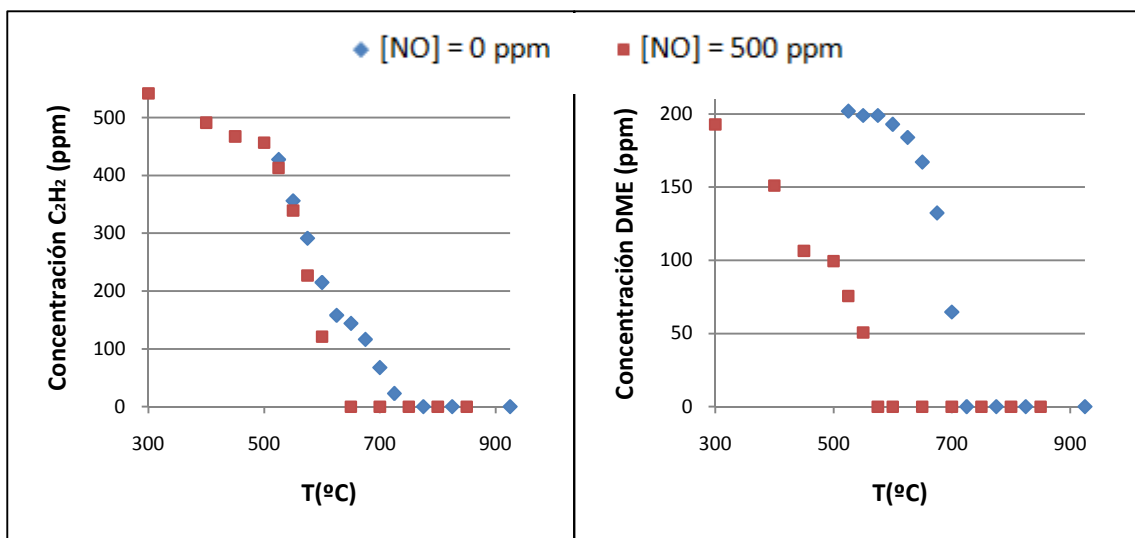
Respecto a la evolución de la concentración de CO con la temperatura, en la Figura 4.8 (izquierda) se puede observar que la aparición del máximo en la concentración de CO se produce a una temperatura mayor (en torno a 75°C más) cuanto mayor es la cantidad de DME añadida ya que, como se ha comentado anteriormente, la adición de DME retrasa la conversión del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y, por lo tanto, se retrasa también la formación de CO. No obstante, es importante destacar que este retraso es mucho menos significativo en el resto de las condiciones estudiadas. Además, para condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ) se observa que un aumento en la concentración inicial de DME conlleva un incremento de la concentración de CO máxima alcanzada. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 4.8 (izquierda), para condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ), se observa que la concentración de CO máxima alcanzada es superior en el experimento llevado a cabo con una concentración menor de DME.

Por último, en la Figura 4.8 (derecha), se observa que la evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura es similar para las dos concentraciones iniciales de DME, aunque, como es lógico, la concentración final alcanzada es mayor en el caso de una concentración de DME de 200 ppm que para la de 50 ppm. Este hecho se repite para condiciones reductoras y oxidantes. Sin embargo, en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) el valor máximo alcanzado para las dos concentraciones de DME es muy similar, ya que en ninguno de los casos se está alcanzando la conversión completa.

#### 4.2.4 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE NO

En este apartado se estudia la influencia de la presencia de NO en la oxidación de mezclas  $C_2H_2$ -DME. Para ello, se han llevado a cabo experimentos con una concentración inicial de DME de 200 ppm sin NO (E2, E5, E8 y E11), y en las mismas condiciones adicionando 500 ppm de NO (E3, E6, E9 y E12).

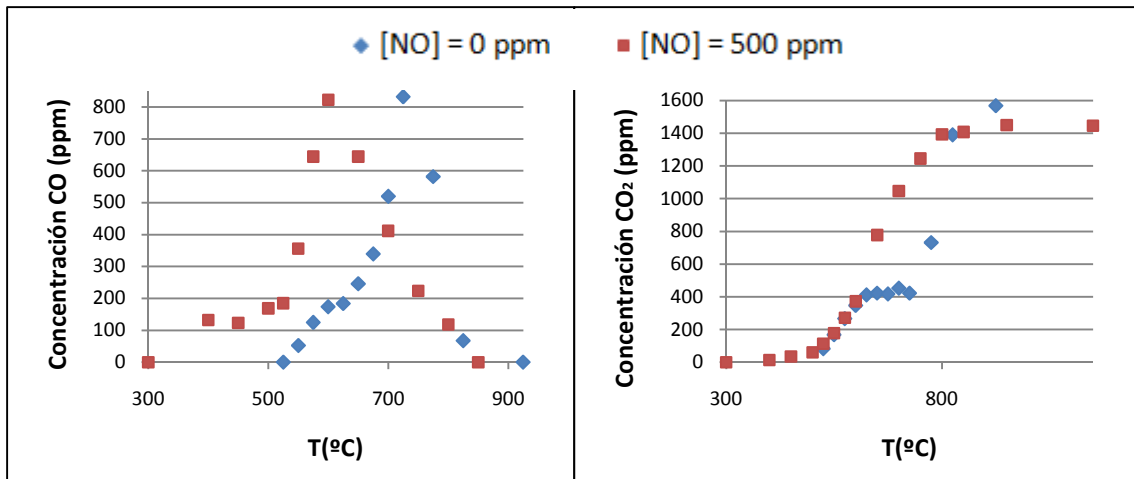
La Figura 4.9 representa la influencia de la presencia de NO en la conversión de  $C_2H_2$  (izquierda) y DME (derecha), para los experimentos E11 y E12, llevados a cabo en condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ). Para el resto de condiciones, tanto reductoras como estequiométricas, se ha observado que la adición de NO no influye significativamente en la oxidación de la mezcla  $C_2H_2$ -DME, ya que se obtienen perfiles de concentración muy similares para cada una de las cinco especies estudiadas ( $C_2H_2$ , DME, CO,  $CO_2$  e  $H_2$ ).



**Figura 4.9** Influencia de la adición de NO en la evolución de la concentración de  $C_2H_2$  (izquierda) y DME (derecha). E11 y E12, condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ).

Como se puede observar en la Figura 4.9 (izquierda), la presencia de NO hace que, en condiciones oxidantes, el  $C_2H_2$  reaccione por completo a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura a la que comienza a hacerlo en ausencia de este compuesto. Del mismo modo, a la derecha de esta misma figura, se puede observar que la presencia de NO también adelanta la oxidación del DME, pero en este caso el desplazamiento es mucho más significativo, en torno a  $150^\circ C$ . Por lo tanto, en condiciones oxidantes, se puede afirmar que la adición de NO desplaza la conversión de las mezclas acetileno-DME a una menor temperatura, siendo su influencia más significativa sobre la oxidación del DME.

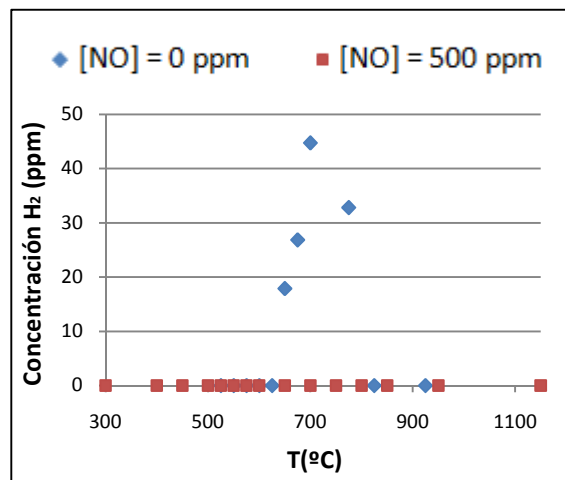
La Figura 4.10 muestra los perfiles de concentración de CO (izquierda) y  $CO_2$  (derecha), en la oxidación de  $C_2H_2$  y DME con y sin NO para condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ).



**Figura 4.10** Influencia de la adición de NO en la evolución de la concentración de CO (izquierda) y CO<sub>2</sub> (derecha). E11 y E12, condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ).

Respecto a la concentración de CO (Figura 4.10 izquierda) se puede observar que el máximo en la concentración de dicho compuesto aparece a una temperatura inferior en presencia de NO, hecho que era de esperar ya que, como se ha comentado anteriormente, para condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ) la adición de NO desplaza la oxidación de la mezcla reaccionante a una menor temperatura. Respecto a la concentración de CO<sub>2</sub> (Figura 4.10 derecha) se puede observar que ésta aumenta más rápidamente en presencia de NO para las temperaturas intermedias del intervalo de estudio, alcanzando finalmente el mismo valor en los dos casos analizados.

En la Figura 4.11 se puede observar la evolución de la concentración de H<sub>2</sub> para los dos experimentos analizados en este apartado.



**Figura 4.11** Influencia de la adición de NO en la evolución de la concentración de H<sub>2</sub>. E11 y E12, condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ).

Como se puede observar en la Figura 4.11, en presencia de NO, no se detecta H<sub>2</sub>. Sin embargo, en ausencia de NO, si se detecta dicho compuesto pero en pequeñas cantidades ya que, como ya se ha comentado anteriormente, la producción de H<sub>2</sub> es debida en parte al proceso de pirólisis y en condiciones oxidantes, al haber exceso de oxígeno, el proceso de pirólisis prácticamente no tiene lugar.

La evolución de los perfiles de concentración de NO se muestran en el apartado 4.2.5.1.

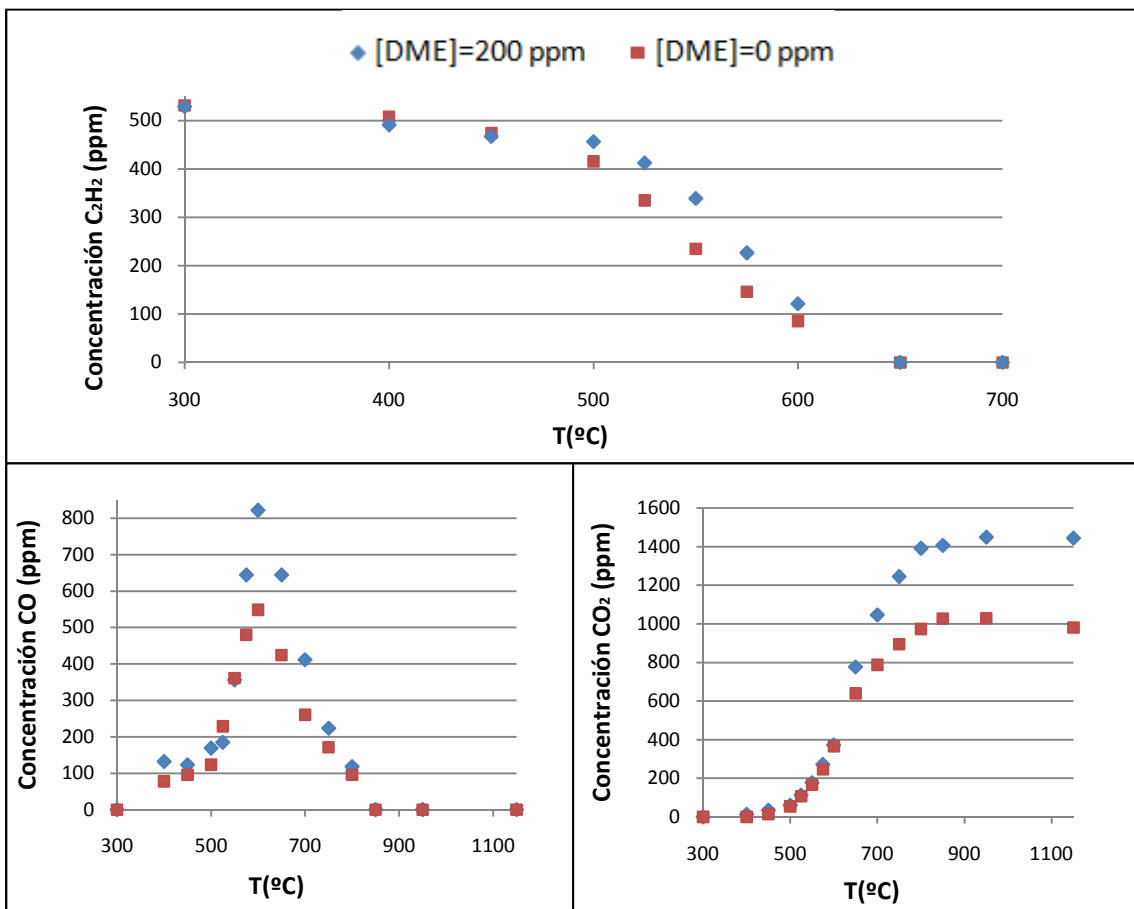
#### 4.2.5 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE DME

##### 4.2.5.1 Efecto de la adición de DME sobre las especies de interés

Se ha llevado a cabo únicamente un experimento (E13) en ausencia de DME para condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), para completar un estudio previo del propio grupo de investigación, realizado por Giner en el año 2006 acerca de la oxidación de acetileno y su interacción con NO. Para analizar la influencia de la presencia de DME se va a comparar el experimento E13, junto con los realizados por Giner, con los realizados en el presente proyecto en las mismas condiciones pero adicionando DME, tanto en presencia como en ausencia de NO.

Las condiciones de los experimentos realizados por Giner (2006), así como los resultados obtenidos en dichos experimentos se detallan en el Anexo I.

En la Figura 4.12 se muestran los perfiles de concentración de  $C_2H_2$ , CO y  $CO_2$  para los experimentos E12 ( $\lambda=20$ , [DME]=200 ppm y [NO]=500 ppm) y E13 ( $\lambda=20$ , [DME]= 0 ppm y [NO]=500 ppm), elegidos como ejemplo para analizar la influencia de la presencia de DME en la oxidación de acetileno. La comparación de los perfiles de concentración de acetileno obtenidos en este proyecto en presencia de DME, con los obtenidos por Giner (2006) en ausencia de dicho compuesto, para el resto de experimentos en presencia y ausencia de NO se puede observar en el apartado I.2 del Anexo I.



**Figura 4.12** Influencia de la presencia de DME en la evolución de la concentración de  $C_2H_2$  (parte superior), CO (parte inferior-izquierda) y  $CO_2$  (parte inferior-derecha). E12 y E13, condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ).

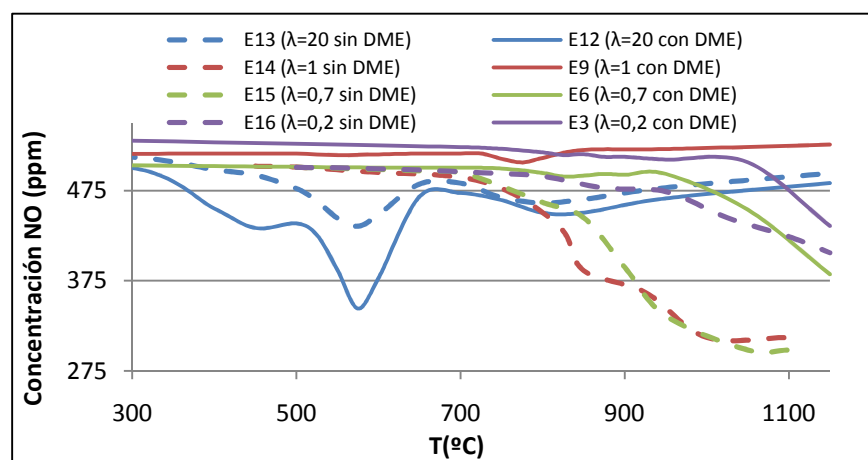
En la Figura 4.12 (parte superior) se puede ver que, en condiciones oxidantes en presencia de NO, al igual que lo que se observa en ausencia de dicho compuesto, el  $C_2H_2$  comienza a reaccionar prácticamente a la misma temperatura tanto en presencia como en ausencia de DME, aunque se consume por completo a una temperatura ligeramente superior (en torno a  $25^\circ C$ ) cuando se adiciona DME. Por lo tanto, la adición de DME retrasa ligeramente la oxidación del acetileno. Para el resto de estequiometrías estudiadas, se puede observar que al adicionar DME, la oxidación del acetileno comienza y finaliza a una temperatura superior a la que lo hace en los experimentos realizados en ausencia de dicho compuesto (en torno a  $150^\circ C$ ,  $100^\circ C$  y  $50^\circ C$  por encima para condiciones muy reductoras, reductoras y estequiométricas, respectivamente). Por lo tanto, la influencia de la adición de DME sobre la oxidación de acetileno es más significativa para condiciones reductoras y estequiométricas que para condiciones oxidantes. Además, se observa que este retraso es algo superior en los experimentos realizados en ausencia de NO, comparados con los realizados en presencia de NO.

En la Figura 4.12 (parte inferior-izquierda) se puede observar que en los experimentos llevados a cabo en ausencia de DME la concentración máxima de CO alcanzada es menor que en los llevados a cabo en las mismas condiciones pero en presencia de 200 ppm de DME. Este hecho es lógico ya que al haber DME en la mezcla reaccionante, hay una mayor concentración de carbono en los reactivos, que dará lugar a una mayor concentración de CO formado. Al ser menor la concentración de CO generada en ausencia de DME, también es menor la concentración de  $CO_2$  (parte inferior-derecha de la Figura 4.12) formada como consecuencia de la oxidación de CO.

#### 4.2.5.2 Efecto de la adición de DME sobre la reducción de NO

Al comparar los experimentos realizados en el presente proyecto en presencia de DME y NO (E3, E6, E9 y E12), con los llevados a cabo por Giner (2006) en las mismas condiciones y en presencia también de NO, pero en ausencia de DME (E15, E17, E19 y E13), se puede analizar la influencia de la adición de DME sobre la reducción de NO.

La Figura 4.13 muestra los perfiles de concentración de NO para diferentes valores de la relación de exceso de aire en los experimentos con y sin DME.



**Figura 4.13** Influencia de la presencia de DME sobre la concentración de NO en los experimentos con y sin DME. E3 ( $\lambda=0,2$ ), E6 ( $\lambda=0,7$ ), E9 ( $\lambda=1$ ), E12 ( $\lambda=20$ ) todos ellos en presencia de DME y E13 ( $\lambda=20$ ), E14 ( $\lambda=1$ ), E15 ( $\lambda=0,7$ ) y E16 ( $\lambda=0,2$ ) todos ellos en ausencia de DME (Giner, 2006).



Respecto a los experimentos realizados en presencia de DME, en la Figura 4.13 se puede observar que las mayores reducciones en la concentración de NO se producen a altas temperaturas en condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) y muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), lográndose una reducción del NO del 24% y 19%, respectivamente. En condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ) la mayor reducción de NO se obtiene a temperaturas intermedias, en torno a 600°C. Dicha reducción es mayor que en los otros casos, del 32% aproximadamente. Sin embargo, en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) no se produce prácticamente disminución de la concentración de NO para ninguna temperatura.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en ausencia de DME, en la Figura 4.13, para condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) y estequiométricas ( $\lambda=1$ ) en ausencia de DME se consiguen porcentajes de reducción de NO mayores que los obtenidos en presencia de DME. Sin embargo, en condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ) la adición de DME consigue una mayor reducción del NO que la medida en ausencia de DME, un 32% frente a un 17%. Cabe señalar que estos mínimos se dan a la misma temperatura en los dos casos. Para condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) la reducción de NO conseguida en ambos casos es muy similar en presencia y ausencia de DME.

#### **Formación de especies nitrogenadas**

Respecto a las sustancias nitrogenadas generadas en la oxidación de acetileno en presencia de NO, se puede observar que, en ausencia de DME se produce la formación de HCN (Giner, 2006) en concentraciones inferiores a 40 ppm. Sin embargo, en los experimentos realizados en presencia de DME no se observa la formación de dicho compuesto. Cabe señalar que en estos casos tampoco se detecta  $\text{NH}_3$ . A pesar de que se cree que se forma  $\text{NO}_2$ , éste no ha sido cuantificado debido a las interferencias con el agua.

## 5. SIMULACIÓN

Esta sección muestra la comparación de los resultados experimentales y de simulación obtenidos con el mecanismo cinético-químico utilizado para la oxidación de mezclas acetileno-DME. En esta sección también se presentan los principales caminos de reacción, obtenidos mediante un análisis de velocidad de reacción, que sirve previamente para tratar de mejorar mecanismo y obtener así una mejor predicción de los valores experimentales. Por último, se muestran las reacciones que tienen una mayor influencia sobre la concentración de CO, las cuales se han obtenido mediante un análisis de sensibilidad.

### 5.1 SOFTWARE Y MODELO UTILIZADOS

CHEMKIN, programado con código FORTRAN, es el software de cinética química utilizado para realizar las simulaciones (Kee y cols., 1989). Este programa permite calcular la evolución en el tiempo de una mezcla homogénea de gases reactantes en un sistema cerrado. Además, ofrece la posibilidad de realizar análisis de velocidad de reacción (AVR) y análisis de sensibilidad (AS). Más información sobre este software se puede encontrar en el Anexo F.

La base del mecanismo es el modelo cinético propuesto por Glarborg y cols. (1998), actualizado por Glarborg y cols. (2003), que describe la interacción entre hidrocarburos  $C_{1-2}$  y NO. A este mecanismo se añaden las reacciones correspondientes a la conversión del acetileno, desarrolladas por Alzueta y cols. (2008), las cuales se basan en un trabajo anterior realizado por Skjøth-Rasmussen y cols. (2004), para la formación de benceno, usando metano como el hidrocarburo principal. También se han añadido ciertas reacciones correspondientes a la oxidación de etanol, propuestas por el trabajo llevado a cabo por Alzueta y Hernández (2002). Por último, a esto se añade el subconjunto de reacciones correspondientes a la oxidación de DME propuestas por Alzueta y cols. (1999), el cual está basado principalmente en el mecanismo desarrollado por Curran y cols. (1998).

El mecanismo completo seleccionado como modelo inicial se muestra en el Anexo G, incluyendo especies y reacciones. Está formado por 119 especies y 630 reacciones elementales.

### 5.2 COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y LOS DATOS DE SIMULACIÓN

La comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante la simulación se puede observar, para todos los experimentos, en el Anexo H. La simulación se realiza en las mismas condiciones de temperatura, presión, flujo total, concentración de reactantes y tiempo de residencia, en las que tienen lugar los experimentos.

A pesar de que el modelo no es capaz de predecir el comienzo de la reacción con exactitud, tal y como se puede observar en las gráficas recogidas en el Anexo H, así como en el ejemplo mostrado en este apartado (E6:  $\lambda=0,7$ ; [DME]=200 ppm; [NO]=500 ppm), la tendencia de los perfiles de concentración de los compuestos de interés,  $C_2H_2$ , DME, CO,  $CO_2$ ,  $H_2$  y  $CH_4$  obtenidos experimentalmente y con la simulación son bastantes similares en la mayoría de los experimentos.

Antes de comenzar a analizar detalladamente las diferencias observadas entre la simulación y la experimentación para los distintos experimentos llevados a cabo, cabe señalar las grandes discrepancias encontradas entre la experimentación y la simulación en el experimento E12 y E13. Las simulaciones de estos dos experimentos, que corresponden a condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), en presencia de NO y en presencia (E12) y ausencia (E13) de DME, muestran una evolución de la concentración de los compuestos de interés bastante anómala (Ver Figuras H.34-H.39 del Anexo H). Por ello, en los siguientes subapartados no se va a analizar la evolución de la concentración de las especies de interés para estos dos experimentos ya que las conclusiones alcanzadas no tendrían mucho sentido. Posteriormente, se intentará mejorar el mecanismo cinético-químico para que los resultados experimentales se adecuen en mayor grado a los obtenidos mediante la simulación.

### 5.2.1 ESPECIES REACTIVAS (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y DME)

En la Figura 5.1 se puede observar la evolución de las concentraciones de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y DME tanto para la simulación como para la experimentación en el caso del experimento E6. En esta gráfica se observa que el modelo predice una temperatura de comienzo de la reacción del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en torno a 150°C superior a lo que se observa experimentalmente. En el caso del DME esta diferencia es menor, en torno a 25°C. Estas mismas tendencias se observan para el resto de experimentos, excepto para los experimentos E10 y E11, llevados a cabo en condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ) con una concentración de DME de 50 y 200 ppm respectivamente, en los cuales se observa que la temperatura a la que se inicia la oxidación del DME es menor con el modelo que la observada experimentalmente.

Respecto a la temperatura a la que los reactivos se oxidan por completo, en esta misma Figura (5.1) se puede observar que el modelo predice bastante bien dicha temperatura en el caso del DME, hecho que se reproduce para el resto de experimentos. Sin embargo, para el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> el modelo predice que, para condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ), dicho compuesto se oxida por completo a una temperatura menor que a la que realmente lo hace (en torno a 250°C antes). Para el resto de condiciones en las que el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se consume por completo (tanto estequiométricas como oxidantes), se mejora la simulación y el modelo es capaz de predecir la temperatura a la que la reacción finaliza. En condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> no se consume por completo, hecho que el modelo predice con bastante exactitud.

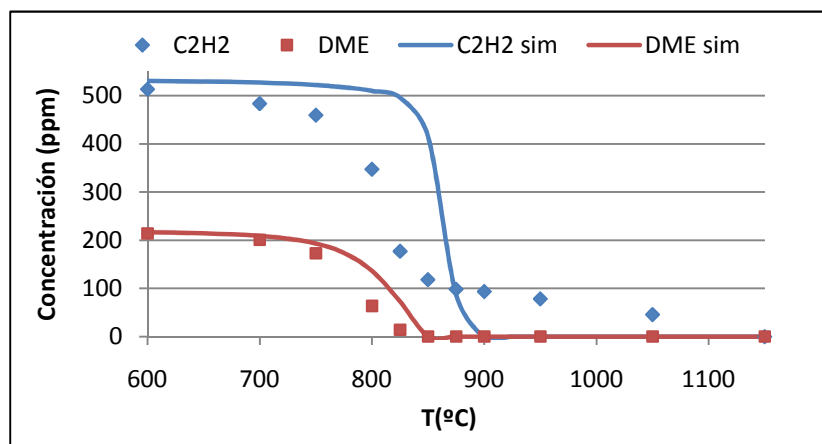
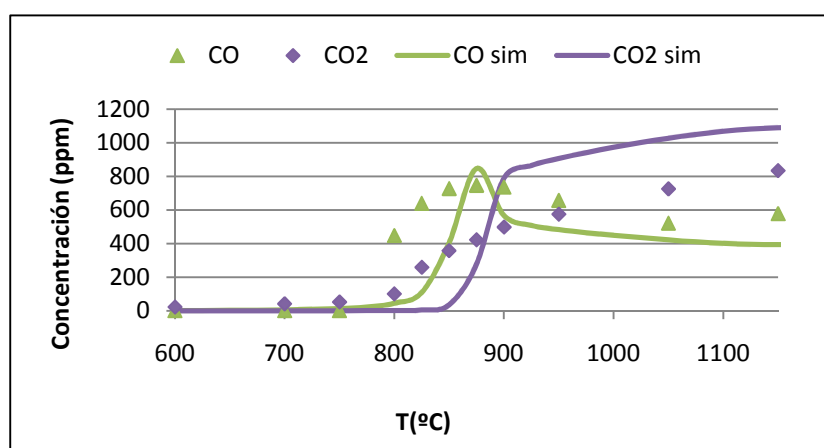


Figura 5.1 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E6 ( $\lambda=0,7$ ; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

### 5.2.2 PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>)

En la Figura 5.2 se puede observar la evolución de las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub>, tanto para la simulación como para la experimentación en el caso del experimento E6. Como se puede observar en este experimento, y en el resto de experimentos llevados a cabo en condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ), el modelo predice bastante bien la evolución de la concentración de CO, sobre todo en lo relativo a la temperatura a la que se produce el máximo en dicha concentración. Aunque, como se puede observar, este valor máximo predicho por el modelo de simulación es ligeramente superior al valor experimental. Para condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) sucede lo contrario, es decir, el valor máximo de la concentración de CO predicho con el modelo es ligeramente inferior al observado experimentalmente, y además este máximo de concentración se encuentra desplazado a una temperatura mayor que a la que realmente se produce experimentalmente. Para todos los experimentos en los que la concentración de CO pasa por un máximo, se observa además que la anchura o amplitud del máximo predicha por el modelo de simulación es menor que la que se observa experimentalmente. Para condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), la predicción con el modelo es excelente, a excepción de lo que sucede con los experimentos E12 y E13, que como ya se ha comentado anteriormente, se obtiene un comportamiento anómalo. En condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), el CO no pasa por un máximo de concentración, sino que se produce un aumento de la misma con la temperatura, tendencia que el modelo predice bastante bien.

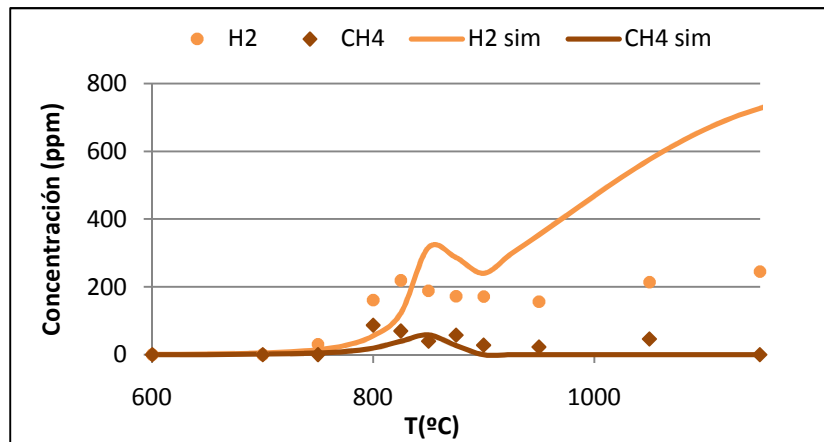
Respecto a la concentración de CO<sub>2</sub>, en la Figura 5.2 se puede observar que el modelo predice el inicio de la formación de CO<sub>2</sub> a una temperatura mayor que la observada experimentalmente, lo que coincide para todas las condiciones analizadas. En condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ), se observa además, que el modelo predice un valor de concentración máxima mayor que el constatado en los experimentos, a diferencia de lo observado en condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) en las que precisamente el modelo predice un valor de concentración máxima menor. Para condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ ), este valor máximo de concentración de CO<sub>2</sub> es muy similar en ambos casos.



**Figura 5.2** Evolución de la concentración de CO y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. E6 ( $\lambda=0,7$ ; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

Respecto a la concentración de H<sub>2</sub>, en la Figura 5.3, se puede observar que el modelo predice bastante bien la tendencia observada en la concentración de este compuesto aunque para altas temperaturas, en la mayoría de los casos, predice la formación de una mayor

cantidad de  $H_2$  que la que realmente se ha medido experimentalmente. Además, en esta misma figura, se puede observar que el modelo predice de una manera aceptable la evolución de la concentración de  $CH_4$ .

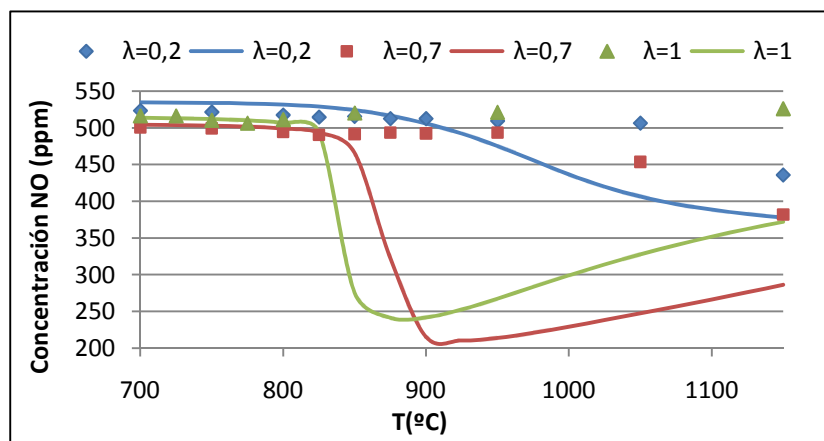


**Figura 5.3** Evolución de la concentración de  $H_2$  y  $CH_4$  en función de la temperatura. E6 ( $\lambda = 0,7$ ;  $[DME] = 200 \text{ ppm}$ ;  $[NO] = 500 \text{ ppm}$ ).

### 5.2.3 ESPECIES NITROGENADAS

En este apartado se comparan los resultados obtenidos para el NO, así como otras posibles especies formadas durante el proceso de oxidación.

En la Figura 5.4 se muestra el comportamiento del NO para todas las estequiometrías analizadas, excepto para condiciones oxidantes, que es el caso cuya predicción con el mecanismo original resulta anómala.



**Figura 5.4** Evolución de la concentración de NO en función de la temperatura. Comparación entre resultados experimentales (símbolos) y simulación (líneas continuas). E3 ( $\lambda = 0,2$ ), E6 ( $\lambda = 0,7$ ) y E9 ( $\lambda = 1$ ).

El modelo predice en todos los casos una mayor reducción de NO que la que realmente se produce. Los datos obtenidos en la simulación muestran un mínimo en la reducción de NO (excepto para  $\lambda=0,2$ ), hecho que no se aprecia experimentalmente. Para  $\lambda=0,2$ , la tendencia teórica observada es muy similar a la experimental, salvo por el hecho de que el modelo predice una mayor reducción de NO a altas temperaturas.

En este apartado cabe mencionar, que a pesar de que experimentalmente no se ha detectado ninguna especie nitrogenada a excepción de NO, el modelo predice la formación de HCN y HNO en condiciones reductoras y estequiométricas y NO<sub>2</sub> en condiciones oxidantes.

### 5.3 ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

Como ya se ha comentado anteriormente, el modelo predice las tendencias de los perfiles de concentración medidos experimentalmente. Sin embargo, se han encontrado grandes discrepancias entre la simulación y la experimentación para los experimentos E12 y E13, que corresponden a condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), en presencia de NO y en presencia y ausencia de DME, respectivamente. Con el fin de mejorar la simulación obtenida para estos dos experimentos y encontrar los caminos más importantes de reacción para la oxidación de mezclas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-DME, se ha realizado un análisis de velocidad de reacción, que proporciona información acerca de las velocidades de formación y consumo de las especies del mecanismo.

#### 5.3.1 MEJORA DEL MECANISMO CINÉTICO-QUÍMICO

Partiendo del análisis de velocidad de reacción, se han analizado las reacciones en las que están involucradas especies como C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO y NO ya que se ha observado que la simulación para éstas presenta ciertas anomalías. Además, por su importancia en los procesos de oxidación, se han analizado también las reacciones en las que están involucrados los radicales HO<sub>2</sub> y OH. Al realizar dichos análisis se han encontrado tres reacciones que tienen una constante de velocidad elevada para los experimentos cuya simulación presentaba ciertas anomalías (E12 y E13), como mínimo un orden de magnitud superior al que presentan esas mismas reacciones para el resto de los experimentos estudiados. En la Tabla 5.1 se pueden observar cuáles son estas tres reacciones y la comparación de los valores de la velocidad de reacción a la temperatura en la que la simulación presenta ciertas anomalías, para los experimentos E12 y E13 y para los otros tres experimentos llevados a cabo en presencia de NO (E3, E6 y E9).

**Tabla 5.1** Comparación de las velocidades de reacción (mol/cm<sup>3</sup>·s) de los experimentos E3, E6, E9, E12 y E13, para las reacciones 178, 185 y 195.

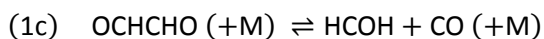
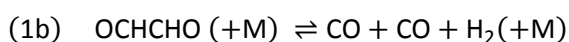
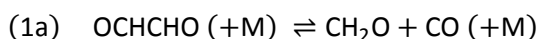
REACCIÓN	E3	E6	E9	E12	E13
178. OH+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (+M) ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OH(+M)	3,13·10 <sup>-14</sup>	2,95·10 <sup>-12</sup>	1,89·10 <sup>-11</sup>	5,57·10 <sup>-09</sup>	2,17·10 <sup>-09</sup>
185. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OH+O <sub>2</sub> ⇌ OCHCHO+OH	-5,82·10 <sup>-15</sup>	-1,07·10 <sup>-12</sup>	-7,29·10 <sup>-12</sup>	-5,57·10 <sup>-09</sup>	-2,17·10 <sup>-09</sup>
195. OCHCHO+M ⇌ HCO+HCO+M	5,82·10 <sup>-15</sup>	-7,21·10 <sup>-11</sup>	-3,49·10 <sup>-10</sup>	-5,57·10 <sup>-09</sup>	-2,17·10 <sup>-09</sup>

De esta manera, se van a centrar los esfuerzos en actuar sobre estas tres reacciones para observar si se logra mejorar la simulación de estos dos experimentos sin empeorar la del resto. Una descripción detallada del estudio realizado para estas tres reacciones se muestra en el Anexo J.

Tras comprobar que la eliminación de cada una de estas tres reacciones del mecanismo cinético produce una mejora considerable en la predicción de los resultados experimentales se

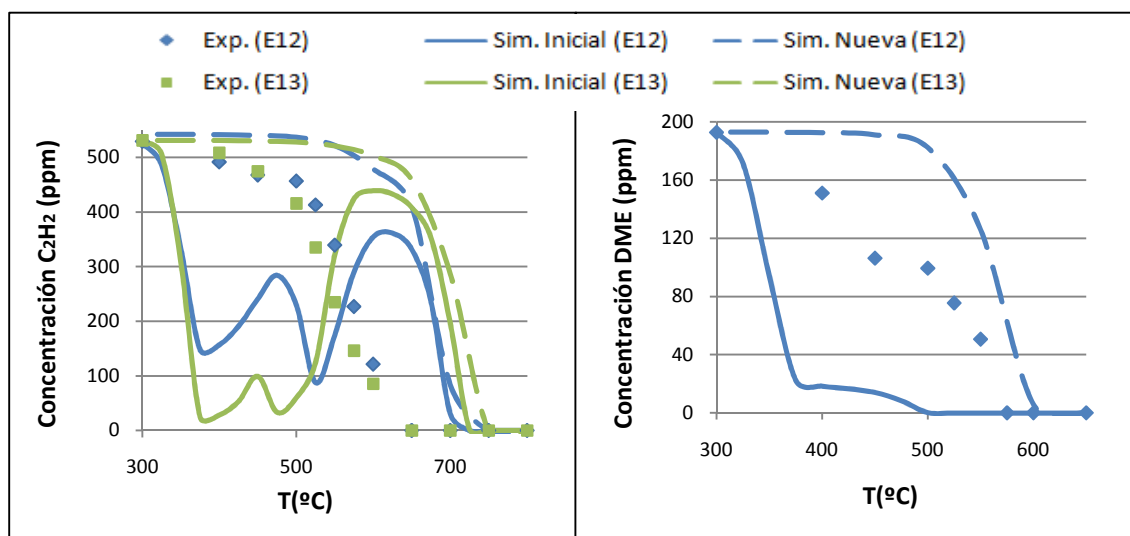
ha procedido a la búsqueda de otros parámetros cinéticos distintos a los del mecanismo inicial para estas tres reacciones, en la base de datos del NIST (*National Institute of Standards and Technology*) (NIST, 2011).

Los mejores resultados han sido obtenidos utilizando la constante cinética propuesta por Friedrichs y cols. (2008) para la reacción 195 de descomposición de glicoxal para dar lugar a la formación HCO, considerando además otras tres reacciones adicionales que proponen dichos autores para la descomposición del glicoxal (1a, 1b y 1c), las cuales no se encuentran inicialmente recogidas en el modelo. En la Tabla 5.2 se recogen los parámetros de la ecuación de Arrhenius que proponen estos autores, y en las Figuras 5.5 y 5.6 se pueden observar las mejoras conseguidas en la simulación respecto al mecanismo inicial para ambos experimentos, para los dos reactivos, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y DME y para el CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente.

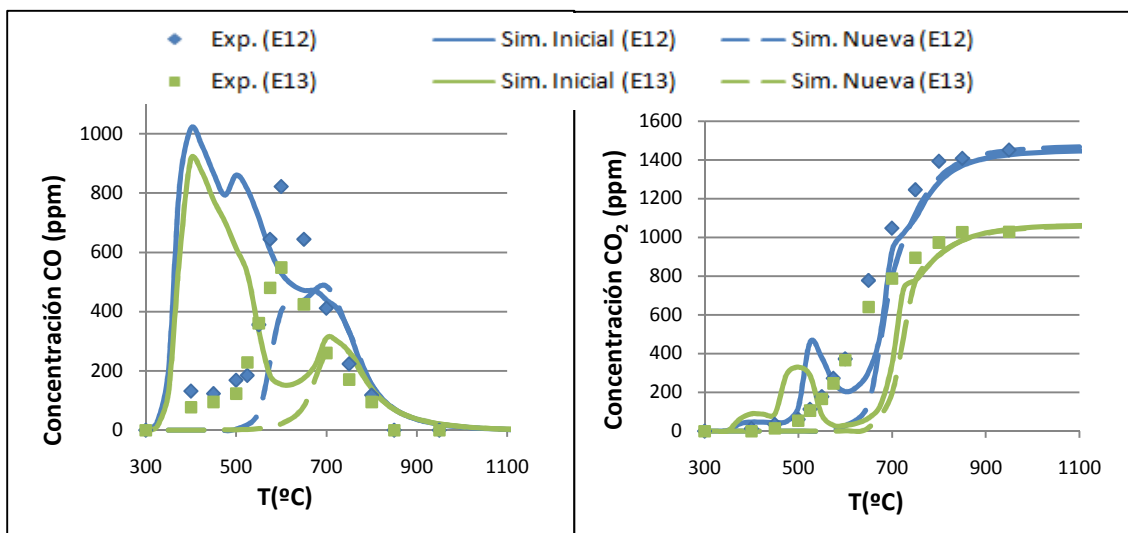


**Tabla 5.2** Parámetros de la ecuación de Arrhenius para las reacciones de descomposición del glicoxal propuestas por Friedrichs y cols. (2008).

CONSTANTE CINÉTICA	A (s <sup>-1</sup> )	n	Ea (cal/mol)
k(1a)	7,36·10 <sup>51</sup>	-11,3	7,60·10 <sup>4</sup>
k(1b)	3,34·10 <sup>51</sup>	-11,3	7,60·10 <sup>4</sup>
k(1c)	8,05·10 <sup>50</sup>	-11,3	7,60·10 <sup>4</sup>
k(195)	2,85·10 <sup>53</sup>	-11,5	8,41·10 <sup>4</sup>



**Figura 5.5** Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y DME con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y el nuevo mecanismo. E12 ([C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] = 500 ppm; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm; λ = 20) y E13 ([C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] = 500 ppm; [NO] = 500 ppm; λ = 20).



**Figura 5.6** Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y el nuevo mecanismo. E12 ([C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] = 500 ppm; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm;  $\lambda = 20$ ) y E13 ([C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] = 500 ppm; [NO] = 500 ppm;  $\lambda = 20$ ).

A la vista de estos resultados, y debido a lo reciente y completo del estudio realizado por Friedrichs y cols. (2008) se ha decidido actualizar la constante de la reacción 195 del mecanismo de Glarborg y cols. (1998) con la constante de Friedrichs y cols. (2008). Además, se ha decidido incorporar al mecanismo inicial, todas las reacciones adicionales de descomposición del glicol que se contemplan en dicho estudio y que no se recogían inicialmente en el mecanismo utilizado en este proyecto, teniendo en cuenta los valores de las constantes cinéticas recogidas en la Tabla 5.2. De esta forma el nuevo mecanismo cinético constará de 120 especies, una más que el mecanismo inicial ya que se incorpora la especie HCOH, y 633 reacciones, tres más que el mecanismo inicial ya que, como ya se ha comentado, se incorporan las tres reacciones adicionales de descomposición del glicol contempladas en el estudio de Friedrichs y cols. (2008).

### 5.3.2 PRINCIPALES CAMINOS DE REACCIÓN

Una vez mejorado el mecanismo cinético-químico, se ha vuelto a realizar un análisis de velocidad de reacción para encontrar los caminos más importantes de reacción para la oxidación de mezclas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-DME. Con toda la información obtenida se han realizado tres diagramas diferentes, uno para el DME y dos para el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, como se detalla a continuación.

#### 5.3.2.1 Caminos de reacción para el DME

En el caso del DME, para todas las condiciones estudiadas, se obtienen los mismos caminos de reacción, excepto alguno de ellos que aparece únicamente dependiendo de las condiciones de reacción. La Figura 5.7 contiene estos caminos de reacción, en la cual, las flechas negras indican caminos de reacción comunes para los distintos experimentos y en color se señalan las reacciones que aparecen únicamente en alguno de ellos. Las mayores diferencias encontradas se producen en el experimento E12 ( $\lambda=20$ , en presencia de NO). Una descripción más detallada se puede observar en el Anexo K.

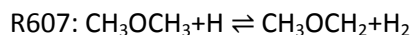
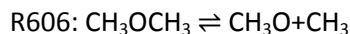
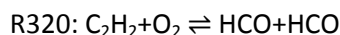






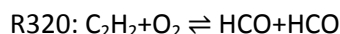


De todas las reacciones mostradas en la Tabla L.1 (condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ )) del Anexo L, las cuatro reacciones que coinciden para todos los experimentos realizados en estas condiciones, se muestran a continuación:



Las reacciones mostradas arriba, son caminos de reacción a través de las cuales tiene lugar el consumo de los reactivos ( $\text{C}_2\text{H}_2$  y DME) o de formaldehído, que es uno de los principales intermedios de reacción, tal y como señalan los caminos de reacción mostrados en el apartado anterior.

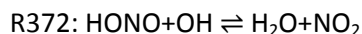
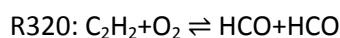
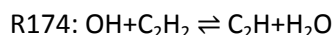
Si se señalan las reacciones más sensibles, comunes para condiciones estequiométricas y oxidantes (Tabla L.2 del Anexo L), se tienen dos reacciones:



En este caso, la primera de las reacciones incluye el consumo de uno de los radicales de mayor importancia en los procesos de combustión, OH, y en la segunda de ellas tiene lugar de nuevo el consumo de uno de los reactivos ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ).

A esas dos reacciones, se puede añadir la R5 ( $\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{N}_2$ ) obtenida en todos los experimentos realizados en condiciones estequiométricas, en la cual intervienen de nuevo radicales importantes en los procesos de combustión (H y HO<sub>2</sub>), y la R607 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2$ ), la cual representa uno de los caminos de conversión del DME, para los tres experimentos realizados en condiciones oxidantes.

Para el caso del experimento E13, llevado a cabo en ausencia de DME y presencia de NO las tres reacciones más sensibles son las siguientes:



De nuevo, estas reacciones son reacciones que incluyen la formación y consumo de radicales, especies intermedias y acetileno.

Por último, cabe señalar que en este apartado únicamente se han mostrado las reacciones comunes para cada una de las condiciones estequiométricas estudiadas. Sin embargo, en las tablas del Anexo L se muestran otras reacciones que son importantes solamente para determinadas condiciones de operación. Por otro lado, es importante también señalar que una misma reacción tiene siempre la misma influencia sobre la concentración de CO, es decir, el aumento de la constante cinética de dicha reacción produce en todos los casos un cambio en la concentración de CO en la misma dirección (aumento o disminución).

## 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Considerando que el acetileno es uno de los principales precursores de formación de hollín, y que los compuestos oxigenados se han propuesto como posible alternativa para la reducción de emisiones de MP y  $\text{NO}_x$ , se ha estudiado la influencia de la presencia de distintas cantidades de DME durante la oxidación de mezclas acetileno-DME, en un reactor de flujo a presión atmosférica, para un intervalo de temperaturas de 300 a 1150°C, y diferentes condiciones de operación (condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ), reductoras ( $\lambda=0,7$ ), muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) y oxidantes ( $\lambda=20$ )). Así mismo, se ha analizado el impacto de la adición de DME sobre la reducción de un importante contaminante atmosférico, el NO.

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- En relación a la oxidación de mezclas acetileno-DME, y para las distintas condiciones estudiadas, se puede concluir que la concentración de oxígeno influye de forma apreciable en el inicio de la reacción, sobre todo para los perfiles de concentración del acetileno. De esta manera, a medida que la mezcla se enriquece en oxígeno, el comienzo de la oxidación del acetileno se desplaza a temperaturas más bajas. Sin embargo, la concentración de oxígeno tiene una menor influencia sobre la oxidación de DME, excepto en condiciones oxidantes en las que la oxidación del DME comienza a temperaturas más bajas.
- Para todas las condiciones estudiadas, excepto para condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), ambos reactivos se consumen por completo. En condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ), este hecho es debido, en parte, al proceso de pirólisis que tiene lugar, sobre todo a altas temperaturas.
- Respecto a la concentración de CO, cabe señalar que ésta pasa por un máximo para todas las condiciones estudiadas, excepto para condiciones muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ), en las que dicha concentración aumenta para todo el intervalo de temperaturas.
- En cuanto a la concentración de  $\text{CO}_2$ , ésta aumenta con la temperatura para todas las condiciones estudiadas. Este aumento es especialmente rápido en las cercanías al máximo de concentración de CO, que además coincide aproximadamente con la temperatura a la que se consumen por completo los reactivos.
- Excepto en condiciones oxidantes, se detecta la formación de  $\text{H}_2$ . En condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ ), la concentración de dicha especie aumenta con la temperatura y en condiciones estequiométricas pasa por un máximo.
- En la oxidación de las mezclas acetileno-DME, además de CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , también se genera  $\text{CH}_4$ , sobre todo en condiciones reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ ), además de otros productos minoritarios como  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$ .
- El DME es más reactivo que el acetileno ya que se consume a temperaturas más bajas en la mayoría de los casos. Un aumento en la concentración de DME a la mezcla reaccionante retrasa la conversión del acetileno, siendo este retraso menos significativo en condiciones oxidantes. En condiciones oxidantes, la presencia de NO

adelanta la oxidación de la mezcla acetileno-DME, siendo más significativo dicho adelanto sobre la oxidación del DME. Para el resto de condiciones, tanto reductoras ( $\lambda=0,2$  y  $\lambda=0,7$ ) como estequiométricas ( $\lambda=1$ ), la adición de NO no influye significativamente en la oxidación de la mezcla acetileno-DME.

- Respecto a la evolución de la concentración de NO, en los experimentos llevados a cabo utilizando DME como aditivo, las mayores reducciones se producen a altas temperaturas en condiciones reductoras ( $\lambda=0,7$ ) y muy reductoras ( $\lambda=0,2$ ) y a temperaturas intermedias (600°C aproximadamente) en condiciones oxidantes ( $\lambda=20$ ), lográndose reducciones de la concentración de NO en torno al 24%, 19% y 32%, respectivamente. En condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) no se produce prácticamente disminución de la concentración de NO para ninguna temperatura. En presencia de DME y en condiciones oxidantes, se logra una mayor reducción de NO que la lograda en las mismas condiciones pero en ausencia de dicho compuesto, un 32% frente a un 17%. Sin embargo, para el resto de condiciones, se alcanzan mayores reducciones en ausencia de DME.
- Los resultados experimentales se han simulado mediante un *software* de cinética química, que permite calcular las concentraciones de los distintos compuestos de salida para distintos tiempos de residencia, así como determinar los caminos preferenciales de reacción y las reacciones que presentan una mayor sensibilidad.

Con el objetivo de mejorar la predicción de los resultados experimentales y atendiendo a estudios cinéticos experimentales recientes, se han propuesto ciertas modificaciones en el mecanismo inicial.

Las discrepancias todavía existentes entre los resultados experimentales y de simulación, hacen evidente la necesidad de realizar estudios adicionales para tratar de comprender mejor la cinética de la oxidación de mezclas acetileno-DME.

Los resultados obtenidos muestran que las cinéticas de oxidación de acetileno y DME y de la interacción de ambos con NO son complejas y no se conocen con exactitud, por lo que representan un desafío para futuras investigaciones. Además, sería conveniente realizar un estudio más amplio de interacción de mezclas acetileno-DME con NO, que abarque un mayor intervalo de valores de  $\lambda$ , para encontrar las condiciones exactas que maximicen la reducción de NO.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Abián M., Silva S.L., Millera A., Bilbao R. y Alzueta M.U.** - Effect of operating conditions on NO reduction by acetylene-ethanol mixtures. *Fuel Processing Technology* 91 (2010), 1204-1211.
- Arcoumanis C., Bae C., Crookes R. y Kinoshita E.** - *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative for compression-ignition engines: A review.* *Fuel* 87 (2008), 1014-1030.
- Alzueta M.U., Muro J., Bilbao R. y Glarborg P.** - *Oxidation of dimethyl ether and its interaction with nitric oxides.* *Israel Journal of Chemistry* 39 (1999), 73-86.
- Alzueta M.U. y Hernández J.M.** - *Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide.* *Energy and Fuels* 16 (2002), 166-171.
- Alzueta M.U., Borruey M., Callejas A., Millera A. y Bilbao R.** - *An experimental modeling study of oxidation of acetylene in a flow reactor.* *Combustion and Flame* 152 (2008), 377-386.
- Beatrice C., Bertoli C., Giacomo N.D.** - *New findings on combustion behaviour of oxygenated synthetic diesel fuels.* *Combustion Science and Technology* 137 (1998), 31-50.
- Chapman E.M., Boehman A.L., Tijm P. y Waller F.** - *Emission characteristics of a Navistar 7.3 l turbodiesel fuelled with blends of dimethyl ether and diesel fuel.* *SAE Technical Papers* (2001), 3626.
- Chemkin-Pro. Release 15082. Reaction Design: San Diego, 2009.
- Cocco D., Tola V. y Cau G.** - *Performance evaluation of chemically recuperated gas turbine (CRGT) power plants fuelled by di-methyl-ether (DME).* *Energy* 31 (2006), 1446-1458.
- Crookes R.J. y Bob-Manuel K.D.H.** - *RME or DME: A preferred alternative fuel option for future diesel engine operation.* *Energy Conversion and Management* 48 (2007), 2971-2977.
- Curran H.J., Pitz W.J., Wesbrook C.K., Dagaut P., Boettner J-C y Cathonnet M.** - *A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation.* *International Journal of Chemical Kinetics* 30 (1998), 229-241.
- Curran H., Pitz W.J. y Wesbrook C.** - *Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines.* *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), 6912-6922.
- Dagaut P., Boettner J.C. y Cathonnet M.** - *Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 atm: experiments and kinetic modeling.* *Proceedings of the Combustion Institute* 26 (1996), 627-632.
- Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D. y Ware J.H.** - *An association between air pollution and mortality in six U.S. cities.* *The New England Journal of Medicine* 9 (1993), 329-1753.
- Esarte C., Millera A., Bilbao R. y Alzueta M.U.** - *Effect of ethanol, dimethylether, and oxygen, when mixed with acetylene, on formation of soot and gas products.* *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2010), 6772-6779.

- Esarte C., Callejas A., Millera A., Bilbao R. y Alzueta M.U.** - *Influence of the concentration of ethanol and the interaction of compounds in the pyrolysis of acetylene and ethanol mixtures.* Fuel 90 (2011), 844-849.
- Fleisch T., McCarthy C. y Basu A.** - *A new clean diesel technology: demonstration of ULEV emissions on a Navistar diesel engine fueled with dimethyl ether.* SAE Technical Papers (1995), 0061.
- Frenklach M.** - *Reaction mechanism of soot formation in flames.* Journal Chemical Physics 4, (2002) 2028-2037.
- Friedrichs G., Colberg M., Dammeier J., Bentz T. y Olzmann M.** - *HCO formation in the thermal unimolecular decomposition of glyoxal: rotational and weak collision effects.* Physical Chemistry Chemical Physics 10 (2008), 6520-6533.
- Fulle D., Hamann H.F., Hippler H. y Jansch C.P.** - *The high pressure range of the addition of OH to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.* Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics 101 (1997), 1433-1442.
- Giner F.J.** - *Estudio de la oxidación de acetileno y su interacción con NO* (2006). Proyecto Fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza.
- Glarborg P., Alzueta M.U., Dam-Johansen K. y Miller J.A.** - *Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor.* Combustion and Flame 115 (1998), 1-27.
- Glarborg P., Alzueta M.U., Dam-Johansen K. y Kjaergaard K.** - *Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor.* Combustion and Flame 132 (2003), 629-638.
- Hallgren B. y Heywood J.** - *Effects of oxygenated fuels on DI diesel combustion and emissions.* SAE Technical Papers (2001), 0648.
- Hepburn J.W., Buss R.J., Butler L.J. y Lee Y.T.** - *Molecular-beam study of the photochemistry of S-1 glyoxal.* Journal of Physical Chemistry 87 (1983), 3638-3641.
- Kapus P. y Ofner H.** - *Development of fuel injection equipment and combustion system for DI diesels operated on di-methyl ether.* SAE Technical Papers (1995), 0062.
- Kee R.J., Rupley F.M. y 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.
- Kim S., Jaques P., Chang M. y Sioutas C.** - *Versatile aerosol concentration enrichment systems (VACES) for simultaneous in vitro and in vivo evaluation of toxic effects of ultrafine, fine and coarse ambient particles.* Part II: Field evaluation. Journal of Aerosol Science 32 (2001) 1299-1314.
- Kim H.J., Park S.H., Lee K.S. y Lee C.S.** - *A study of spray strategies on improvement of engine performance and emission reductions characteristics in a DME fueled diesel engine.* Energy 36 (2011), 1802-1813.
- Kitamura T., Ito T., Senda J. y Fujimoto H.** - *Extraction of the suppression effects of oxygenated fuels on soot formation using a detailed chemical kinetic model.* Journal of the Society of Automobile Engineers 22 (2001), 139-145.



**Kristensen P.G., Glarborg P. y Dam-Johansen K.** - *Nitrogen chemistry burnout in fuel-staged combustion*. Combustion and Flame 107 (1996), 211-222.

**Lai L-H, Hsu Y-C y Lee Y-P.** - *The enthalpy change and the detailed rate coefficients of the equilibrium reaction  $OH+C_2H_2 + M = HOC_2H_2 + M$  over the temperature range 627-713K*. Journal Chemical Physics 97 (1992), 3092-3099.

**Levenspiel O. (Ed)**, Chemical reaction engineering (1996). John Willey and Sons Inc. New York.

**National Institute of Standards and Technology.** *Base de datos.*: NIST (National Institute of Standards and Technology). Kinetics database (2011)  
<http://kinetics.nist.gov/kinetics/KineticsSearchForm.jsp>.

**Neeft J.P.A, Makkee M. y Moulijn J.A.** - *Diesel particulate emission control*. Fuel Processing Technology 47 (1996), 1-69.

**Ofner H., Gill D.W. y Krottschec C.** - *Dimethyl Ether as Fuel for CI Engines - A New Technology and its Environmental Potential*. SAE Technical Papers (1998), 1158.

**Pfahl U., Fieweger K. y Adomeit G.** - *Self ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions*. Proceedings of the Combustion Institute 1 y 2 (1996), 781-789.

**Pope C.A., Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W. y Evans J.S.** - *Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults*. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 79 (1995), 151-669.

*Reglamento CE nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de junio de 2007.*

**Ribeiro N.M., Pinto A.C., Quintella C.M., da Rocha G.O., Teixeira L.S.G., Guarieiro L.L.N., Rangel M.C., 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 (2007), 2433-2445.

**Richter H. y Howard J.B.** - *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways*. Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000), 565-608.

**Sezer I.** - *Thermodynamic, performance and emission investigation of a diesel engine running on dimethyl ether and diethyl ether*. International Journal of Thermal Sciences 50 (2011), 1594-1603.

**Skjøth-Rasmussen M.S., Glarborg P., Østberg M., Johannessen J.T., Livbjerg H., Jensen A.D. y Christensen T.S.** - *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor*. Combustion and Flame 136 (2004), 91-128.

**Sorenson S.C. y Mikkelsen S.E.** - *Performance and emissions of a 0.273L Direct Injection diesel engine fueled with neat dimethyl ether*. SAE Technical Papers (1995), 0064.

**Sorenson S.C.** - *Dimethyl ether in diesel engines: Progress and perspectives*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 123 (2001), 652-658.

**Spix C., Anderson H.R., Schwartz J., Vigotti M.A. y LeTetre A.** - *Short term effects of air pollution on hospital admissions of respiratory diseases in Europe: a quantitative summary of APHEA project results*. Archives of Environmental Health 64 (1998), 53-54.

**Verbeek R., y Van der Weide J.** - *Global Assessment of Dimethyl-Ether: Comparison With Other Fuels*. SAE Technical Papers (1997), 1607.

**Violi A., Voth G.A., Sarofim, A.F.** - *The relative roles of acetylene and aromatic precursors during soot particle inception*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (2005), 1343-1351.

**Vries J., Lowry W.B., Serinyel Z., Curran H.J. y Petersen E.L.** - *Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10 atm*. Fuel 90 (2011), 331-338.

**Wang Y., Zhou L.B., Yang Z.J y Dong H.Y.** - *Study on combustion and emission characteristics of a vehicle engine fuelled with dimethyl ether*. Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers, Part D, J. Automotive Engineering 219 (2005), 263–269.

**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.

**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.

**Wu J., Song K.H., Litzinger T., Lee S., Santoro R., Linevsky M., Colket M. y Liscinsky, D.** - *Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of ethanol*. Combustion and Flame 144 (2006), 675-687.

**Xinling L. y Zhen H.** - *Emission reduction potential of using gas-to-liquid and dimethyl ether fuels on a turbocharged diesel engine*. Science of the Total Environment 407 (2009), 2234-2244.

**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 (2010), 1364-1373.