
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

**Escuela Universitaria de Ingeniería técnica industrial y
Centro Politécnico Superior**

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Universidad
Zaragoza

**Oxidación de mezclas de acetileno y
dimetoximetano**

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

Autor: Laura Martín Burillo

Directora: M^a Ujué Alzueta Anía

Diciembre 2011

Oxidación de mezclas de acetileno y dimetoximetano

Resumen

En el presente trabajo se ha realizado una serie de experimentos de oxidación del acetileno con concentraciones de DMM distintas (50 y 200 ppm) y en presencia y ausencia de NO.

El principal objetivo consiste en determinar cuáles son las mejores condiciones para la eliminación del acetileno y, por tanto, de la materia particulada y NO_x. Además de los experimentos, también se ha realizado una simulación con las condiciones de dichos experimentos.

Se trabaja a temperatura ambiente, presión atmosférica y en un rango de temperaturas de 500 a 1100 °C. El reactor utilizado es de flujo pistón en un horno eléctrico abierto.

Los mejores resultados se obtienen para 50 ppm de DMM, en condiciones oxidantes y en presencia de NO.

Índice

1.	Introducción	1
2.	Antecedentes	5
2.1.	Estudios en motores.....	5
2.2.	Estudios en la atmosfera	6
2.3.	Estudios a escala de laboratorio	6
3.	Metodología experimental.....	9
3.1.	Descripción del sistema experimental	9
3.2.	Condiciones de los experimentos	11
4.	Resultados	15
4.1.	Influencia de la temperatura.....	15
4.2.	Influencia de la estequiometria	17
4.3.	Influencia de la adición de DMM	20
4.4.	Influencia de la presencia de NO.....	22
5.	Simulación	27
5.1.	Camino de reacción	28
	Camino de reacción del NO.....	28
	Camino de reacción del DMM.....	29
	Camino de reacción del acetileno	32
5.2.	Análisis de sensibilidad del CO	37
5.3.	Comparación de los resultados experimentales con los simulados.....	40
	Influencia de la adición de DMM	40
	Influencia del NO.....	42
6.	Conclusión	45
7.	Agradecimientos	47
8.	Bibliografía	49

ANEXO 1: ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO.....	53
ANEXO 2: SISTEMA EXPERIMENTAL	75
ANEXO 3: PROCEDIMIENTO SEGUIDO EN UN EXPERIMENTO.....	99
ANEXO 4: PERFILES DE TEMPERATURA.....	105
ANEXO 5: RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE MEZCLAS DE ACETILENO- DIMETOXIMETANO	113
ANEXO 6: GRÁFICAS	127
ANEXO 7: MECANISMO DE REACCIÓN	145

1. Introducción

Debido a la problemática en los motores diesel por el aumento de emisiones de materia particulada y de NO_x , respecto de los motores a gasolina, se realizaron numerosas investigaciones sobre la posible adición al combustible de compuestos orgánicos oxigenados para así poder reducir estas emisiones.

Uno de estos compuestos orgánicos oxigenados es el DMM que es el compuesto principal del presente trabajo.

Según Vertin y cols. [17], el dimetoximetano (DMM) o metilal, ha sido evaluado como un posible aditivo del gasóleo. El DMM es un líquido incoloro y es 100 % miscible con el gasóleo. El DMM contiene un 42 % en peso de oxígeno, no tiene enlaces carbono-carbono con el gasóleo y posee una relación relativamente alta de hidrógeno/carbono la cual produce una muy baja formación de hollín durante la combustión de la llama de difusión. (Este párrafo está más detallado en el Anexo 1).

El acetileno, C_2H_2 , es un intermedio de reacción en procesos de combustión de diversos combustibles, que se considera como principal precursor de la formación de hollín. La emisión de hollín es indeseada, tanto porque produce ensuciamiento en los componentes de las cámaras de combustión, como por ser un importante contaminante de la atmósfera. Como es conocido, el hollín incluye partículas de pequeño tamaño que se producen cuando hay una combustión incompleta; su aspecto es similar al de las cenizas, pero cuando proviene del quemado del combustible diesel, puede contener hidrocarburos adsorbidos. Además puede contener otros sólidos como óxidos y sulfatos.

Para reducir estas emisiones, se están estudiando diversas posibilidades, entre las que se puede destacar la adición de compuestos oxigenados (alcoholes, éteres, ésteres,...) al gasóleo. Asimismo, se puede citar la utilización de biodiesel (libre de compuestos azufrados), mezcla de diesel con otros compuestos de origen biológico (como pueden ser aceites vegetales o

animales, que se pueden obtener del trigo, cebada y maíz); siendo ésta una de las posibilidades que más se está planteando, y que incluso se contempla en la legislación vigente. No hay consenso sobre el mecanismo responsable de la reducción, y por tanto tampoco en las cantidades en que el hollín se reduce.

Entre los posibles compuestos oxigenados, puede considerarse como atractiva la adición de dimetoximetano al gasóleo. En la actualidad hay un creciente interés en torno a este tema debido principalmente al fomento de la obtención de dimetoximetano, que se obtiene principalmente de la reacción de metanol con formaldehído, de la cual solo se obtiene como productos dos compuestos que son, el dimetoximetano y el agua.

Esto, puede ser debido, a que el dimetoximetano puede ser fuente tanto de OH (que favorece la oxidación) como de etileno, que a su vez puede formar acetileno que, como se ha mencionado, es uno de los principales precursores del hollín.

Se han desarrollado numerosos estudios relacionados con la formación de hollín en motores diesel. Sin embargo, es menor el trabajo desarrollado sobre la combustión de mezclas de dimetoximetano e hidrocarburos en condiciones de laboratorio bien controladas.

De hecho, en el estudio bibliográfico realizado no se han encontrado estudios que analicen la influencia del acetileno sobre la oxidación del dimetoximetano. Tampoco está muy estudiada la influencia que la presencia que el dimetoximetano pueda tener sobre la emisión de NO, así como su posible capacidad de reducción de este compuesto, por lo que se considera interesante analizar el impacto de la presencia de dimetoximetano sobre la reducción de NO.

En este contexto, el objetivo del presente estudio es el conocimiento de la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano, analizando la influencia de las principales variables de operación: temperatura, estequiometría, adición de distintas cantidades de dimetoximetano y presencia o ausencia de NO, para analizar el papel del dimetoximetano en la reducción de NO.

Considerando lo anteriormente mencionado, la presente memoria se estructura en los siguientes capítulos. En el apartado 1, introducción, se ha abordado el contexto en el cual se encuadra este trabajo y la motivación que ha llevado a la realización del mismo, así como los principales objetivos. En el apartado 2, antecedentes, se presenta un resumen de los diferentes estudios previos existentes acerca de la reformulación de combustibles y de la interacción de los hidrocarburos estudiados con NO. El apartado 3, metodología 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 apartado de resultados, apartado 4, se presentan los resultados obtenidos en los experimentos y se analiza la influencia de las principales variables de operación: temperatura, estequiometría, adición de dimetoximetano, y la presencia o ausencia de NO.

En el apartado 5, se ha abordado la simulación de los experimentos que se han realizado en el laboratorio, y se muestran los caminos de reacción de los principales componentes y el análisis de sensibilidad del CO. Finalmente, en el apartado 6, conclusiones, se resumen las principales conclusiones que se extraen después del análisis de los datos experimentales.

Este Trabajo Fin de Máster ha sido realizado en el laboratorio de Reacciones de combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón de la Universidad de Zaragoza en el campus Río Ebro.

2. Antecedentes

La adición de DMM a combustibles es una solución a la problemática de la emisión de materia particulada y NO_x en motores diesel, que ha sido abordada en varios estudios que serán comentados en el Anexo 1. En este apartado se realiza un breve resumen.

2.1. Estudios en motores

Choi y cols. [2], estudiaron mediante unos experimentos, el efecto de los combustibles oxigenados en el combustible en motor diesel. Los resultados obtenidos les llevaron a la conclusión de que se observa un efecto beneficioso significativo por la adición de compuestos oxigenados a los combustibles, que es la reducción de las emisiones de hollín. En cuanto a las emisiones de NO_x , no se puede saber con certeza si tiene un efecto beneficioso o perjudicial.

Vertin y cols. [17] investigaron las mezclas de combustible de gasóleo-DMM para el uso en motores diesel. La reducción sustancial de emisiones de materia particulada fue demostrada con la adición del 10 al 30 % de DMM al gasóleo.

Westbrook y cols. [20] desarrollaron un modelo cinético químico para el estudio de las emisiones de hollín procedentes de la oxidación de hidrocarburos oxigenados en motores diesel.

2.2. Estudios en la atmosfera

Wallington y cols. [18] realizaron un estudio basado en la reacción del DMM con los radicales OH usando absorción de UV. Se trabajó a una atmósfera y 23 °C. Tras finalizar la oxidación de DMM con radicales OH queda 7 % de DMM en las condiciones experimentales. Llegaron a la conclusión que el DMM se degrada casi totalmente en presencia de los radicales OH de la atmósfera.

Wenger y cols. [19] basaron su investigación en la oxidación del dimetoximetano en fase gaseosa iniciada por un átomo de cloro en presencia de NO_x. Los resultados permiten el desarrollo de mecanismos cinéticos de degradación de diéteres en condiciones troposféricas.

2.3. Estudios a escala de laboratorio

En las distintas investigaciones que Molera y cols. [10-13] realizaron, se tratan temas bastante relacionados entre sí. En [10], trabajaron la oxidación del DMM en fase gaseosa en un intervalo de temperatura de 190 a 460 °C a presiones inferiores a la atmosférica. En [11], basaron sus estudios en la oxidación en fase gaseosa del DMM alrededor de 270 °C a presiones inferiores a la atmosférica. En este estudio observaron llamas a bajas temperaturas de magnitud variable por lo que no observaron discontinuidad entre las llamas a bajas temperaturas y explosiones. En las explosiones y sus proximidades se produce una mayor proporción de productos de pirólisis. El aumento de la presión inicial en la llama a bajas temperaturas aparece con intensidad baja, el aumento de presión hace que la llama a bajas temperaturas tenga un aumento continuo a partir de la presión inicial de reactantes sobre un estrecho rango de presión.

En [12] se analizó la reacción de las mezclas de DMM-oxígeno con una pequeña proporción del segundo, en un intervalo de temperaturas de 329 a 412 °C. La presión a la que se trabaja es de 0.1 atm para el DMM y de 0.005 a 0.030 atm para el oxígeno.

En [13] se trató la oxidación del DMM en fase gas a 218 °C. Como resultados obtuvieron que el dióxido de carbono es el producto de la reacción más

importante y su alta actividad relativa muestra que es formado principalmente desde un átomo de carbono central del DMM.

Bockhorn y cols. [1] realizaron un estudio basado en la formación de hidrocarburos de elevado peso molecular y hollín en llamas premezcladas de hidrocarburos (de 8 a 24 átomos de carbono) y oxígeno. Algunos de los grupos de hidrocarburos son contaminantes con efectos perjudiciales.

Fernández y cols. [8], investigaron la descomposición de DMM en fase gaseosa en el intervalo de temperatura de 98 a 300 °C. La presencia de moléculas y átomos de oxígeno en el sistema de reacción aumenta el número posibles productos. Los experimentos se realizaron en un recipiente cilíndrico de vidrio.

Daly y cols. [4] basaron sus estudios en la oxidación del dimetoximetano en un reactor de mezcla perfecta a una presión de 5 atm, una temperatura de 527 a 927 °C y para distintas relaciones de equivalencia de 0.444, 0.889 y 1.778. Los productos principales obtenidos en la oxidación de DMM son el monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno a una presión de 5 atm.

Renard y cols. [15] trabajaron en el efecto de la adición de dimetoximetano en la estructura de una llama de etileno/oxígeno/argón, llegando a la conclusión que el reemplazo de etileno por DMM es responsable de la disminución de las fracciones máximas molares de las especies intermedias de dos a diez carbonos.

Sinha y cols. [16] analizaron las estructuras de hidrocarburos oxigenados C_3 y sus mezclas, siendo los hidrocarburos oxigenados estudiados: el isopropanol, dimetoximetano y dimetil carbonato.

Dias y cols. [5-7] realizaron varias investigaciones sobre temas interrelacionados: En [5], sus investigaciones se basaron en el modelado de llamas de etileno/oxígeno/argón y etileno/DMM/oxígeno/argón. Trabajaron a una presión de 0.050 atm. La adición de DMM afecta fuertemente a la concentración de los hidrocarburos intermedios de cinco a siete carbonos de fracciones molares máximas, con un descenso del promedio de entre 30 y 45 %. En [6], su estudio se basó en las llamas de DMM/oxígeno/argón tanto en experimentos como en modelado. En [7], realizaron estudios de modelado y

experimentales de llamas de etileno/oxígeno/ argón, etileno/DMM/oxígeno/ argón y etileno/etilal/oxígeno/ argón y los efectos de los aditivos oxigenados. Su objetivo era reducir los precursores de hollín.

3. Metodología experimental

3.1. Descripción del sistema experimental

El equipo experimental utilizado, para la realización de los experimentos sobre oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano y su interacción con NO, se encuentra ubicado en el laboratorio de Reacciones de combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos, situado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón.

Este apartado incluye un resumen de las principales componentes del equipo, pero se puede obtener una descripción más completa consultando el Anexo 2.

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

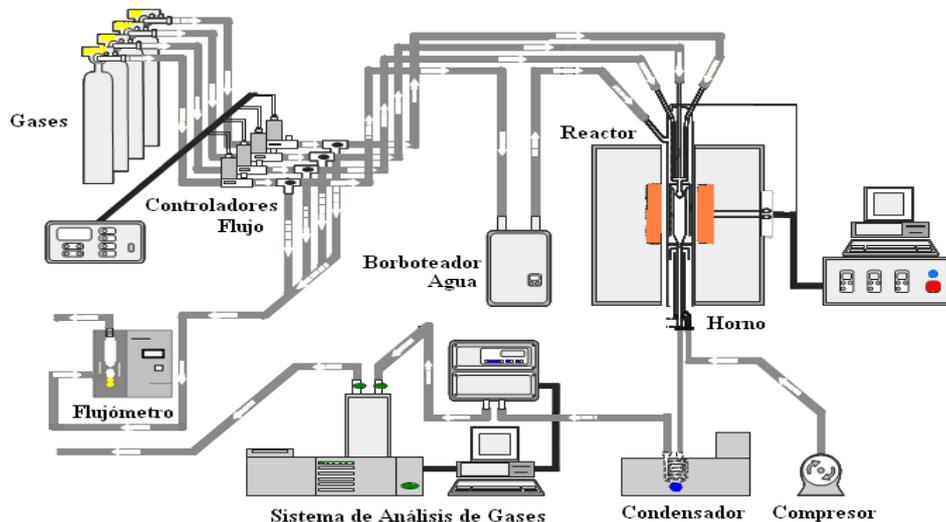


Figura 3.1 Instalación experimental para la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano y su interacción con NO.

➤ **Sistema de alimentación:**

El sistema de alimentación, mostrado en la Figura 3.1 consta: de las botellas de gases, controladores de flujo de gases, borboteador de agua, burbujímetros.

Consta de los equipos, elementos y accesorios necesarios para preparar y controlar el flujo de gases necesarios en cada experimento. También se compone de un sistema auxiliar de inyección de agua con el fin de evitar una recombinación apreciable de radicales libres en la zona de reacción.

➤ **Sistema de reacción:**

El sistema de reacción, según la Figura 3.1, consta del horno, reactor y controlador del mismo y del reactor.

La reacción tiene lugar en un reactor de flujo tubular de cuarzo, situado en el interior de un horno que posee tres elementos calefactores eléctricos controlados individualmente. Estos elementos permiten obtener una zona de reacción prácticamente isoterma. Para conocer la temperatura en la zona de reacción, se necesita elaborar un perfil de temperaturas, como se explica en el Anexo 4.

➤ **Sistema de detección y análisis de los gases:**

El sistema de detección y análisis de los gases, según la Figura 3.1, consta: de filtro, un condensador, un microcromatógrafo de gases, un analizador de NO y FTIR (Fourier Transform Infra-Red).

Los gases de salida del reactor deben ser detectados y analizados para determinar cuantitativamente su concentración.

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 distintas concentraciones de dimetoximetano) en la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano, así como la interacción de éstas con NO.

Los experimentos se han llevado a cabo a presión atmosférica, operando a temperaturas de 100 a 1150°C y variando la estequiometría, desde condiciones muy reductoras ($\lambda = 0.2$) hasta muy oxidantes ($\lambda = 20$). La concentración de acetileno se ha mantenido constante para todos los experimentos, 500 ppm, mientras que la concentración de dimetoximetano como aditivo ha sido estudiada en el intervalo de 50 a 200 ppm. La concentración de oxígeno se ha variado entre 4570 y 210000 ppm, dependiendo de la estequiometría considerada.

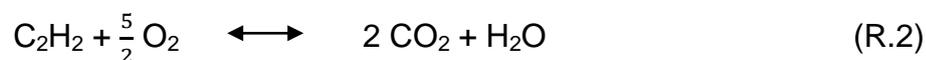
En los experimentos en los que se ha evaluado la interacción de NO con los reactantes, se ha introducido una concentración inicial de NO constante y aproximadamente igual a 500 ppm.

Se han llevado a cabo 12 experimentos, tal y como se muestra en la tabla 3.1, 8 de ellos en los que se ha ido variando la concentración inicial de dimetoximetano como aditivo para las distintas estequiometrías consideradas. Otros 4 experimentos adicionando NO como reactante a la mezcla reaccionante de 500 ppm de acetileno y 200 ppm de dimetoximetano, para las distintas estequiometrías consideradas.

El parámetro empleado para describir la estequiometría es el cociente entre la relación entre el aire disponible para la reacción y el aire necesario para la combustión estequiométrica (Ec. 3.1), denominado relación de exceso de aire, λ . 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 ($\lambda=20$).

$$\lambda = \frac{A/C}{(A/C)_{esteq}} = \frac{aire_{real}}{aire_{esteq}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

La cantidad estequiométrica de aire es la cantidad mínima necesaria para la combustión completa. En estas condiciones, los productos principalmente obtenidos a partir de acetileno y dimetoximetano son (teóricamente) dióxido de carbono y agua. El parámetro λ queda definido tal y como se muestra en la Ec. 3.2 para la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano, y considerando las reacciones R.2 y R.3.



$$\lambda = \frac{\text{Oxígeno disponible}}{\frac{5}{2} \text{acetieno} + 4 \text{DMM}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

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 para los experimentos de oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano.

Experimento	Condiciones	[C ₂ H ₂] (ppm)	[C ₃ H ₈ O ₂] (ppm)	[NO] (ppm)	Agua (ppm)
1	Muy reductoras $\lambda=0,2$	500	50	0	5730
2	Muy reductoras $\lambda=0,2$	500	200	0	5350
3	Muy reductoras $\lambda=0,2$	500	200	500	5350
4	Reductoras $\lambda=0,7$	500	50	0	5730
5	Reductoras $\lambda=0,7$	500	200	0	5028
6	Reductoras $\lambda=0,7$	500	200	500	5028
7	Estequiométricas $\lambda=1$	500	50	0	5070
8	Estequiométricas $\lambda=1$	500	200	0	4441
9	Estequiométricas $\lambda=1$	500	200	500	4441
10	Muy oxidantes $\lambda=20$	500	50	0	5070
11	Muy oxidantes $\lambda=20$	500	200	0	5091
12	Muy oxidantes $\lambda=20$	500	200	500	5091

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 (Ec. 3.3.).

$$t_r(s) = \frac{V_{reacción}}{Q_t(P_{sr}, T_{sr})} = \frac{192,097 * P_{sr}}{Q_{t,N} * T_{sr}} = \frac{194,6}{T_{sr}} \quad (\text{Ec 3.3})$$

Donde:

- t_r = Tiempo de residencia (s).
- P_{sr} = Presión del reactor (mbar).
- T_{sr} = Temperatura del reactor (K).
- $Q_t(P_{sr}, T_{sr})$ = Caudal total de gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (ml/min).
- $Q_{t,N}$ = Caudal total de gases reactantes en condiciones normales (mlN/min).

En el Anexo 3, 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

En este apartado se va a comentar los resultados obtenidos experimentalmente, mediante graficas en las distintas condiciones, para ello se ha estructurado este apartado según la influencia que tenga en los resultados la temperatura, la estequiometria, la adición de DMM y la presencia de NO.

4.1. Influencia de la temperatura

En este subapartado se trata de la influencia de la temperatura que se va a observar con la Figura 4.1, que se muestra a continuación.

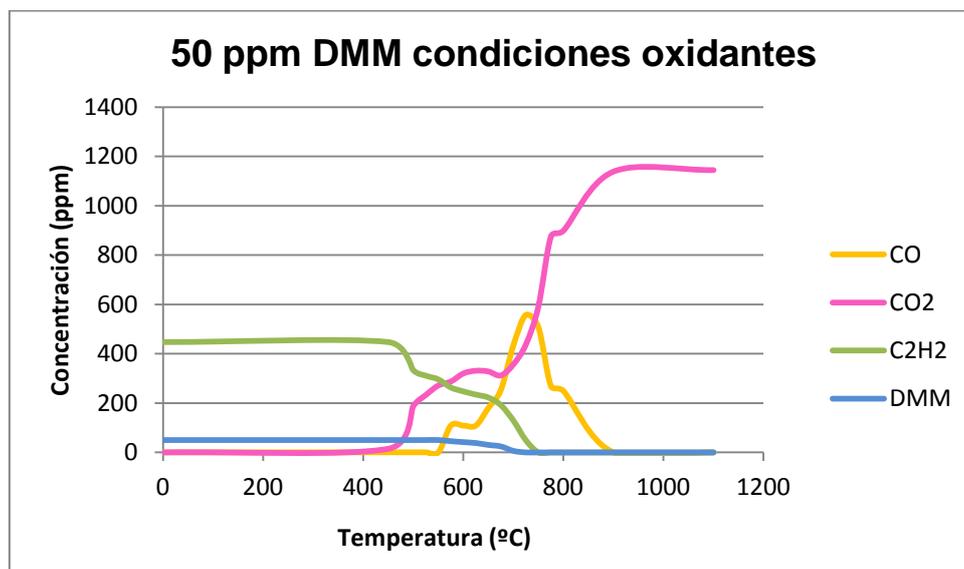


Figura 4.1. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 10 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.1, se muestra los distintos componentes frente a la temperatura en condiciones oxidantes, en la figura se puede ver como en estas condiciones hasta una temperatura de unos 500 °C los reactivos no han reaccionado y los productos todavía no se han formado. A partir de esta temperatura empiezan a

reaccionar el acetileno y más tarde reacciona el DMM hasta una temperatura de 800 °C en el que los reactantes se han consumido en su totalidad. El CO alcanza su máximo y el CO₂ va aumentando progresivamente en esa temperatura. Después de esa temperatura el CO desciende ya que se transforma en CO₂. El CO₂ va aumentando hasta 1000 °C en el que permanece constante.

Ahora se va a analizar otra gráfica en las mismas condiciones para observar si tiene la misma tendencia.

En la Figura 4.2, es la gráfica correspondiente a otro experimento en el que se trabajo en las mismas condiciones que en la gráfica del experimento anterior, pero con la excepción que se trabajaba a 200 ppm DMM.

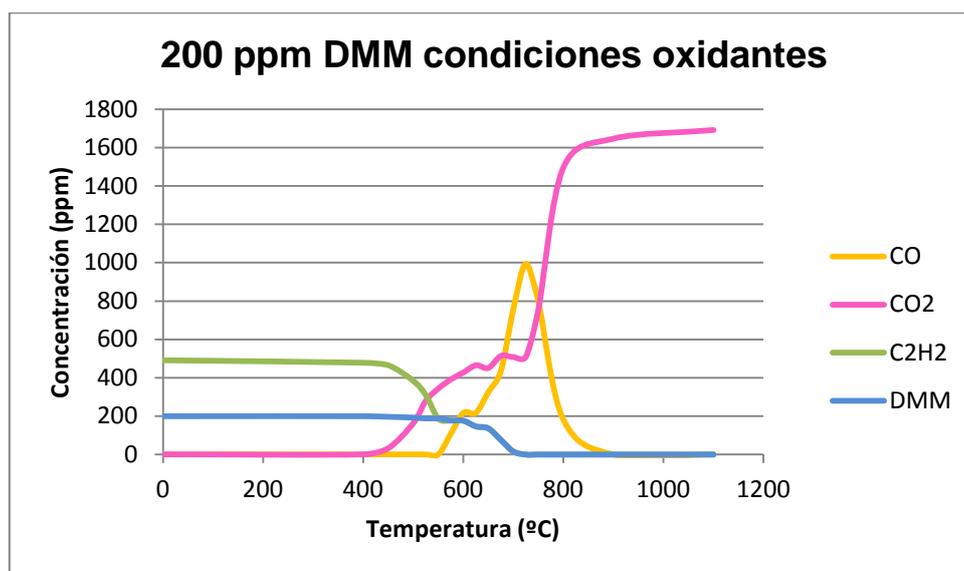


Figura 4.2. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 11 de la Tabla 3.1.

Las observaciones realizadas para el experimento anterior son las mismas que para este, pero con algunas diferencias: el acetileno no reacciona hasta 450 °C y el DMM no reacciona hasta 600 °C. El CO y CO₂ va aumentando hasta unos 800 °C, a partir de esta temperatura el CO₂ sigue aumentando hasta unos 900 °C y el CO comienza a descender.

Se puede concluir que aunque se trabaje en distintas condiciones la tendencia es la misma, aunque la reacción produce a una temperatura menor que en el anterior caso.

Respecto de los otros experimentos, se observa que cuanto menos oxígeno se añade, más temperatura necesita para empezar a reaccionar, a diferencia de los ejemplos expuestos que al tener una cantidad más elevada de oxígeno que el resto necesita menos temperatura para reaccionar.

4.2. Influencia de la estequiometria

En este subapartado se trata de la influencia de la estequiometría que se va a observar con la Figura 4.3, que se muestra a continuación.

En la Figura 4.3, se muestra la concentración de CO en distintas estequiometrías cuando la concentración de DMM añadida es de 200 ppm. En la cual se puede observar que exceptuando en condiciones oxidantes, en el resto, no se obtiene un cero de CO. Por lo que en condiciones muy reductoras, reductoras y estequiométricas siempre se tiene una cantidad de unos 600 ppm de CO.

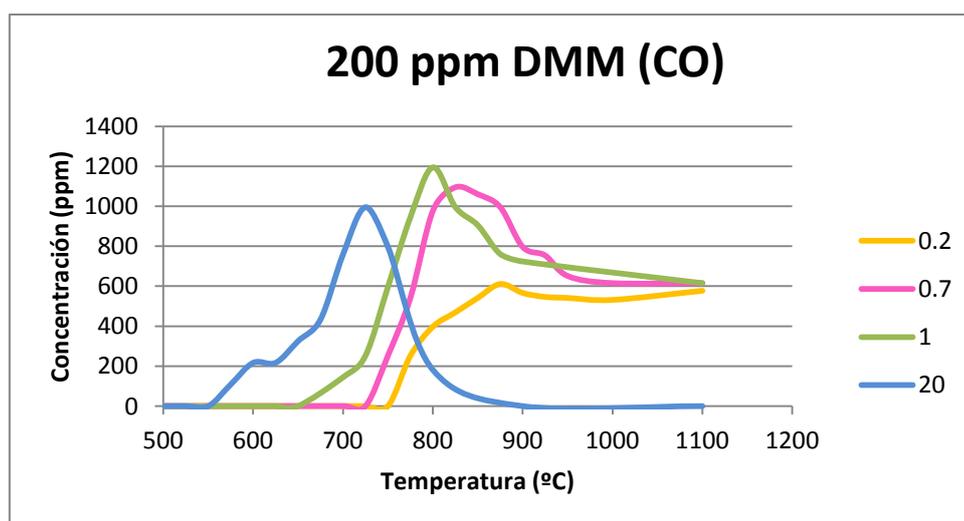


Figura 4.3. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos números 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.4, se representa la concentración de CO₂ en distintas estequiometrias cuando la concentración de DMM añadida es de 200 ppm. Se observa que la cantidad de CO₂ es bastante más alta en condiciones oxidantes que en el resto de estequiometrias, siendo las más baja en condiciones muy reductoras. Esto se debe a que sólo en condiciones oxidantes se convierte el CO en CO₂, lo cual corrobora la gráfica anterior en la que el CO solo alcanza el cero en condiciones oxidantes, ya que en el resto no hay suficiente oxígeno para la conversión de CO.

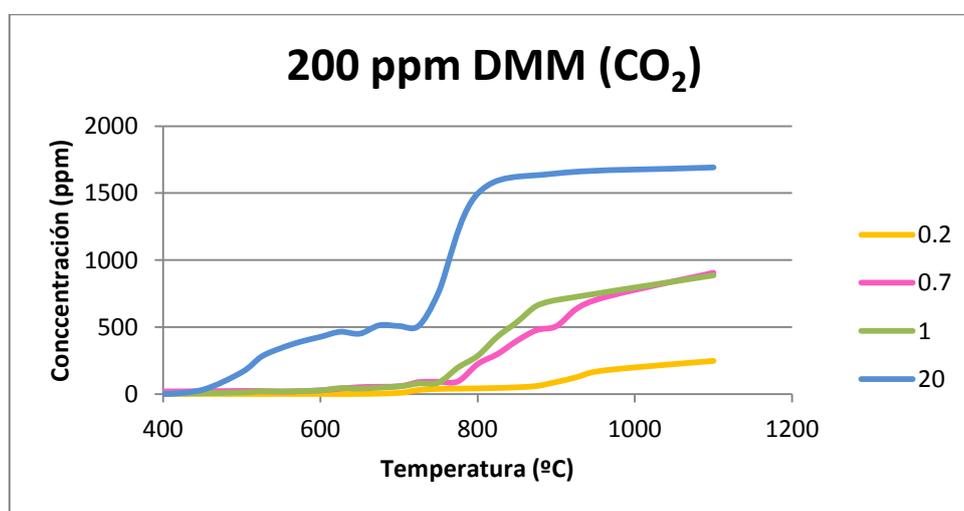


Figura 4.4. Concentración de CO₂ para las condiciones experimentales de los experimentos números 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.5, se realiza la gráfica de la concentración de acetileno en distintas estequiometrias cuando la concentración de DMM añadida es de 200 ppm. En esta figura se llega a la misma conclusión que en las anteriores gráficas, es decir la cantidad de acetileno solo se consume totalmente en condiciones oxidantes, por lo que en condiciones distintas a las mencionadas se tendrá un residuo no deseado de acetileno (que como en otros apartados se ha comentado que es un precursor del hollín, compuesto que no se desea que se forme), aunque este residuo es mayor en condiciones muy reductoras. Esto lleva a que si no se consume todo el acetileno no se tiene una conversión total de la reacción a CO₂.

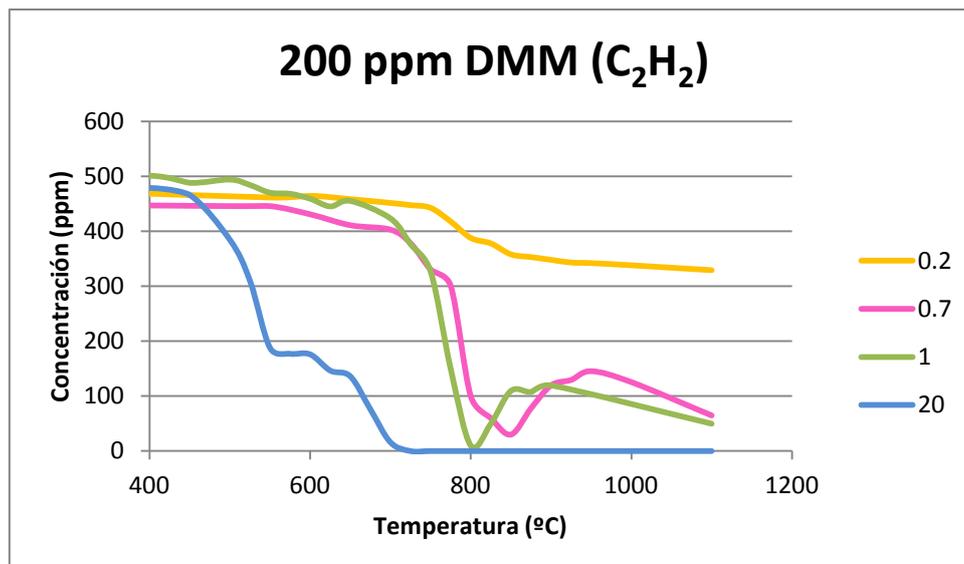


Figura 4.5. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos números 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.6, se muestra la concentración de DMM en distintas estequiometrias. A diferencia del acetileno, el otro reactante, que es el DMM, se consume en su totalidad en todas las estequiometrias, aunque como es lógico dependiendo de la cantidad de oxígeno disponible, el consumo de DMM puede tener una velocidad más alta (en condiciones oxidantes) o más baja (en condiciones muy reductoras).

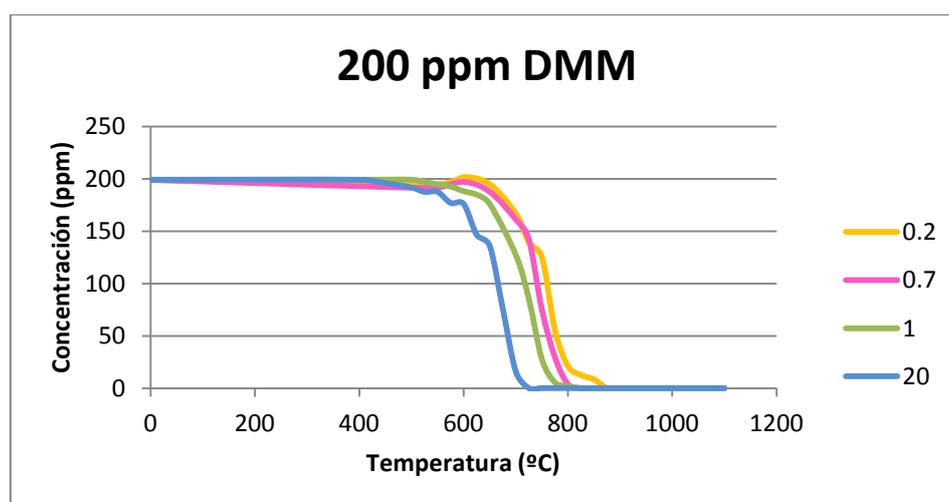


Figura 4.6. Concentración de DMM para las condiciones experimentales de los experimentos números 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

4.3. Influencia de la adición de DMM

En este subapartado se trata la influencia de la adición de DMM que se va a observar con la Figura 4.7, que se muestra a continuación.

En la Figura 4.7, se representa la concentración de acetileno para 50 y 200 ppm de DMM en condiciones oxidantes. Como se puede observar en la figura, se ve que el acetileno se consume totalmente en estas condiciones y para las dos cantidades de DMM, pero con la diferencia de que el acetileno se consume antes totalmente con una adición de 200 ppm de DMM, que si se añade 50 ppm.

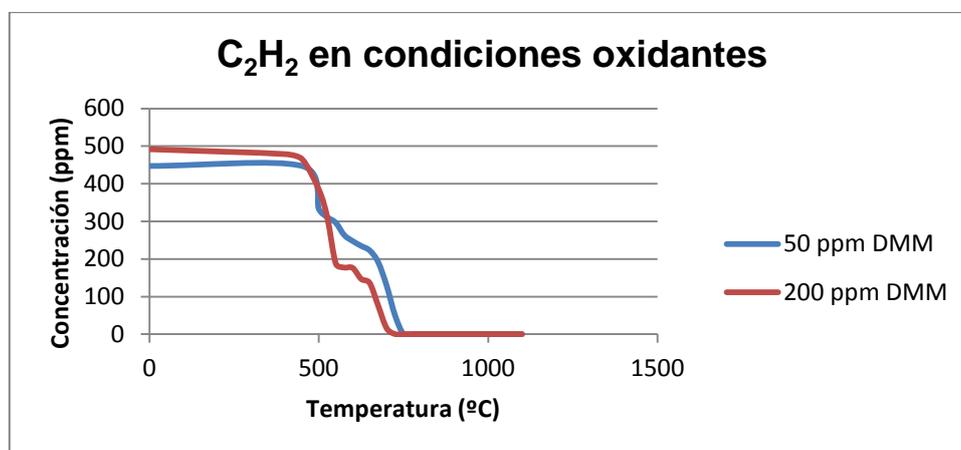


Figura 4.7. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos números 10 y 11 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.8, se muestra la concentración de CO para 50 y 200 ppm de DMM en condiciones oxidantes. A diferencia del acetileno, el CO muestra un perfil de concentración aproximadamente igual para las dos cantidades de DMM, pero con una diferencia lógica, puesto que si añadimos más del doble de DMM se va a formar más CO que si añadimos una cantidad más baja.

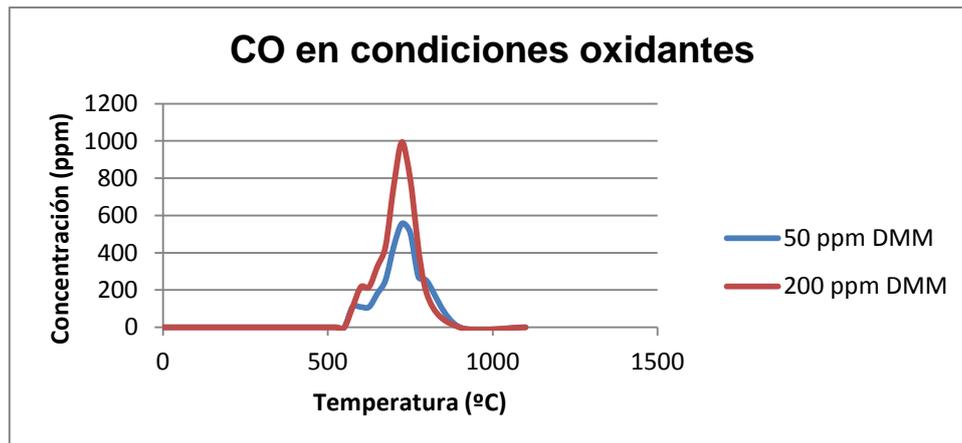


Figura 4.8. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos números 10 y 11 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.9, se realiza una grafica la concentración de CO₂ para 50 y 200 ppm de DMM en condiciones oxidantes. Al igual que el CO, en el CO₂ se observa que tienen perfiles parecidos para ambas cantidades de DMM, salvo la misma diferencia que en el CO, si se añade más cantidad de DMM pues al reaccionar con el oxígeno, se va a tener una cantidad más alta de CO y de CO₂.

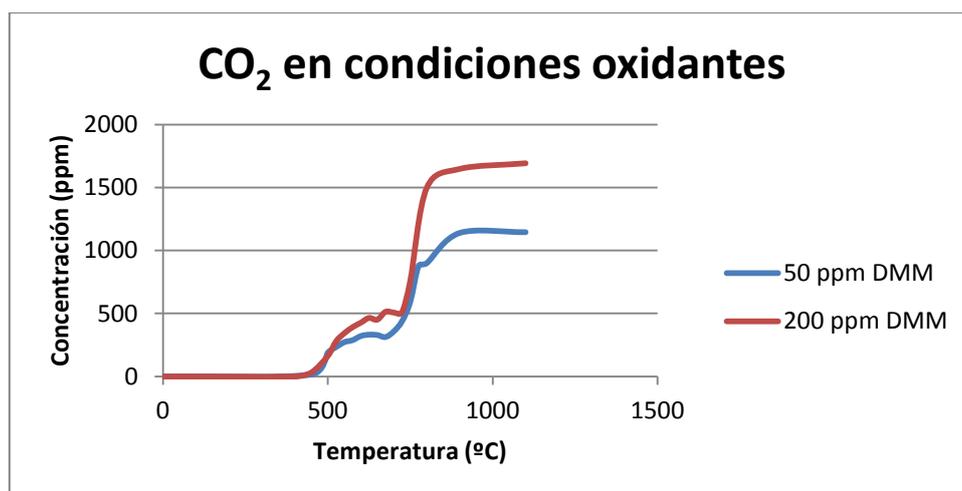


Figura 4.9. Concentración de CO₂ para las condiciones experimentales de los experimentos números 10 y 11 de la Tabla 3.1.

4.4. Influencia de la presencia de NO

En este subapartado se trata de la influencia de la presencia de NO que se va a observar con la Figura 4.10, que se muestra a continuación.

En la Figura 4.10, se representa la concentración de los reactantes y productos en condiciones oxidantes con 200 ppm de DMM y con NO. En este caso, se observa que, a diferencia del experimento 11, sin la adición de NO, la reacción transcurre a temperaturas más bajas.

En el resto de casos en los que se ha añadido NO en otras condiciones en comparación con el mismo caso sin NO, la influencia NO no se ve tan clara.

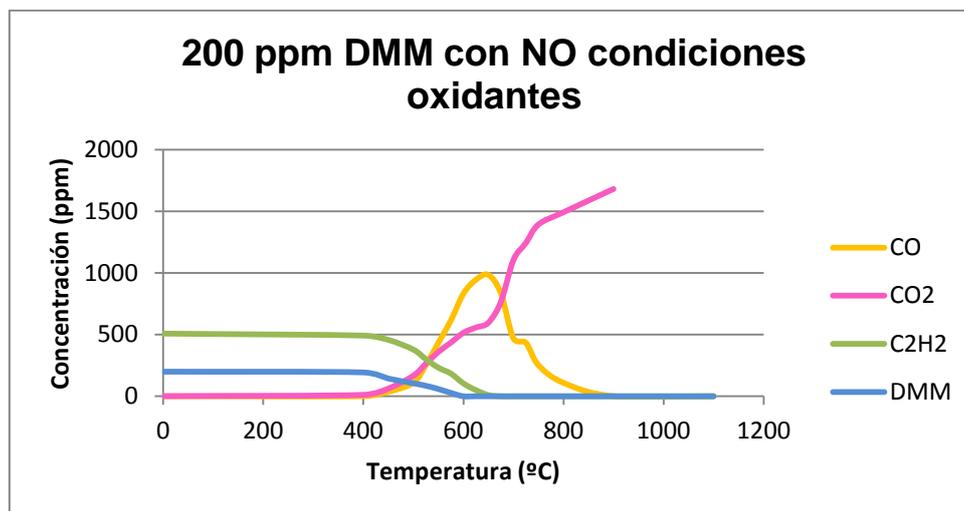


Figura 4.10. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 12 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.11, se muestra la concentración de CO en distintas estequiometrias con la adición de 200 ppm de DMM y con NO. Si se compara, esta gráfica con la misma pero sin NO se observa, que en condiciones oxidantes la reacción tiene lugar a temperaturas más altas cuando se trabaja sin NO a cuando se trabaja con él. Pero en las otras estequiometrias la diferencia tampoco es tan clara como también se ha observado en el caso anterior.

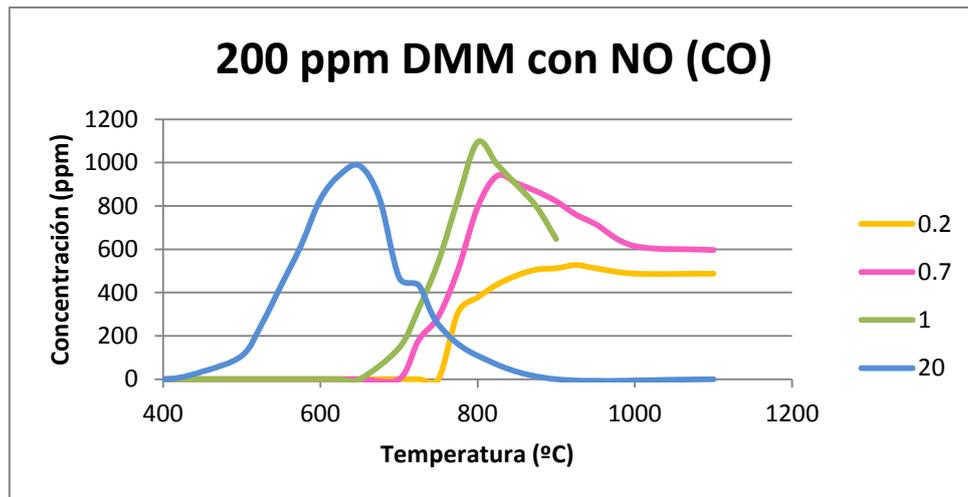


Figura 4.11. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos números 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.12, se muestra la concentración de CO₂ en distintas estequiometrias con la adición de 200 ppm de DMM y con NO. Este caso es muy parecido al del CO, es decir para las condiciones oxidantes transcurre a temperaturas más bajas que si no hubiera NO, pero para el resto de las condiciones igual que el caso anterior no se observan diferencias.

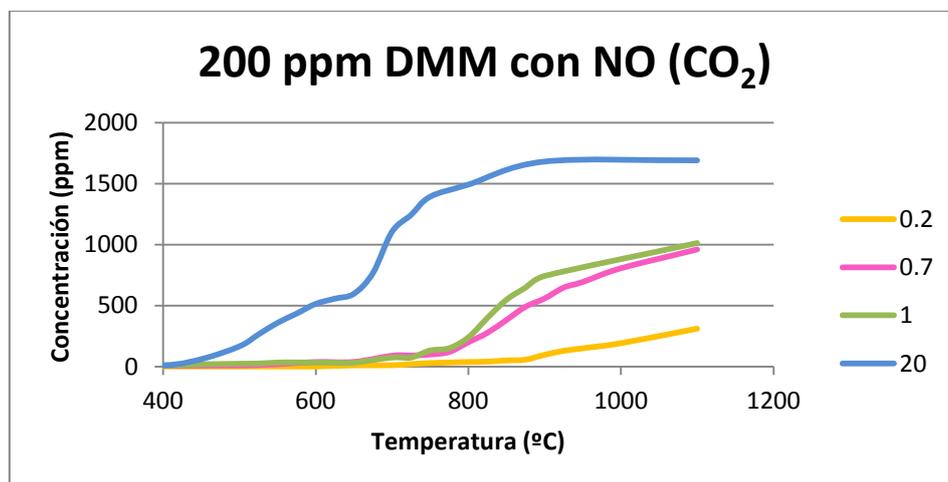


Figura 4.12. Concentración de CO₂ para las condiciones experimentales de los experimentos números 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.13, se muestra la concentración de acetileno en distintas estequiometrias con la adición de 200 ppm de DMM y con NO. Al igual que en los casos anteriores la mayor diferencia entre la adición o no del NO; es que en condiciones oxidantes, la reacción se ha desplazado a temperaturas más bajas. La única diferencia observable entre la adición o no de NO respecto de los casos anteriores es que el acetileno en condiciones estequiométricas y reductoras tiene un descenso más constante y menos abrupto.

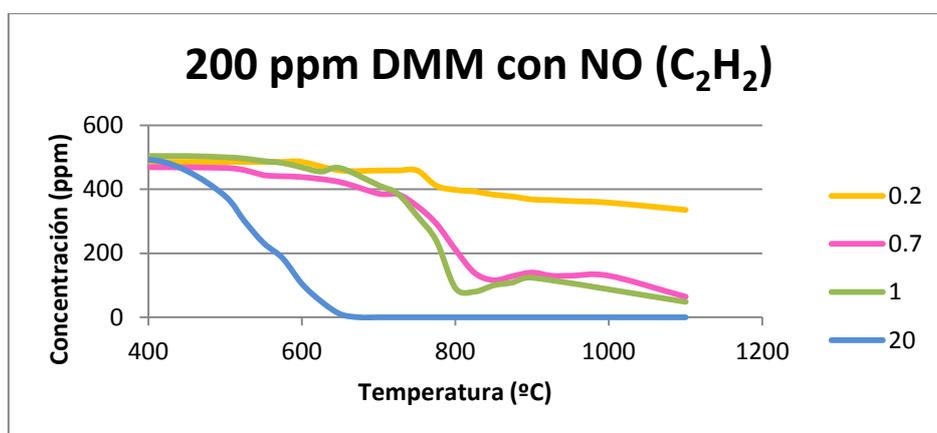


Figura 4.13. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos números 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.14, se realiza una gráfica de la concentración DMM en distintas estequiometrias con NO. En ella se pueden ver las mismas similitudes que en casos anteriores, es decir, que la reacción del DMM en condiciones oxidantes se produce a temperaturas más bajas que si no hubiera NO. Pero para el resto de las condiciones la reacción es la misma.

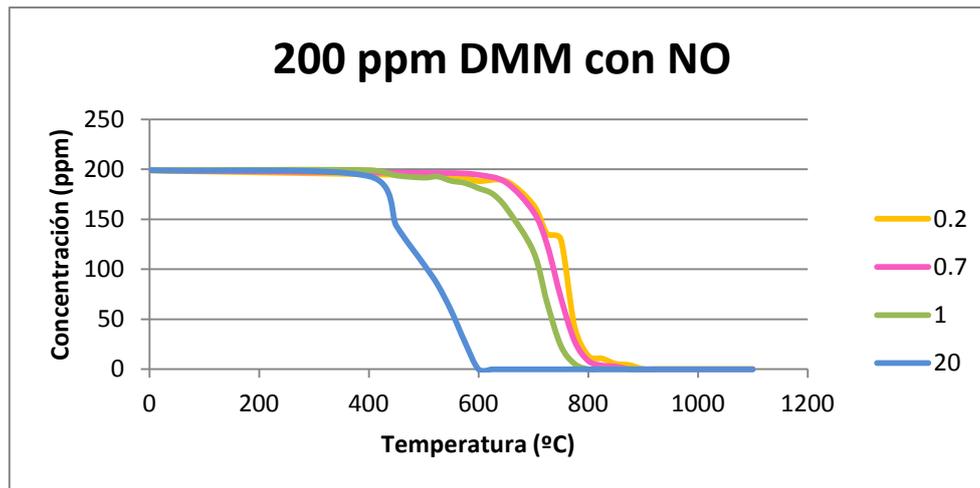


Figura 4.14. Concentración de DMM para las condiciones experimentales de los experimentos números 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

En todos los experimentos se ha comprobado si había existencia de especies como el NO_2 y HCN, pero no se han encontrado.

5. Simulación

Mediante un programa de ordenador se introducen los parámetros, compuestos y condiciones en las que se va a trabajar para obtener la evolución de las especies que se van a formar a partir de los compuestos iniciales.

A través de las especies formadas experimentalmente se observa si sigue uno de los caminos del modelado o no. Si ocurre lo primero se puede saber que compuesto se forma, por tanto saber si este es peligroso. Si lo ocurre es lo segundo habría que modificar el modelado. Lo descrito anteriormente es lo que se obtiene a través de los caminos de reacción de los principales reactantes como son el NO, DMM y acetileno que se describen a continuación.

También es interesante estudiar qué reacciones son más influyentes en la formación de CO, ya que esto lleva a conocer que reacciones son las que producen mayor concentración de CO. Por lo que si se obtiene una cantidad alta de CO y no se observa que haya otras especies producto llevará a asumir que las reacciones que se producen son aquellas que dan CO, para ello se lleva a cabo el análisis de sensibilidad del CO.

Por último se realiza una comparativa entre los resultados obtenidos experimentalmente y los obtenidos por el modelado, esto se realiza para saber si el modelado se ajusta adecuadamente a lo obtenido experimentalmente, ya que si no habría que realizar cambios en el modelado.

5.1. Caminos de reacción

Camino de reacción se llama a la evolución de un compuesto en especies distintas mediante la adición de compuestos distintos.

Camino de reacción del NO

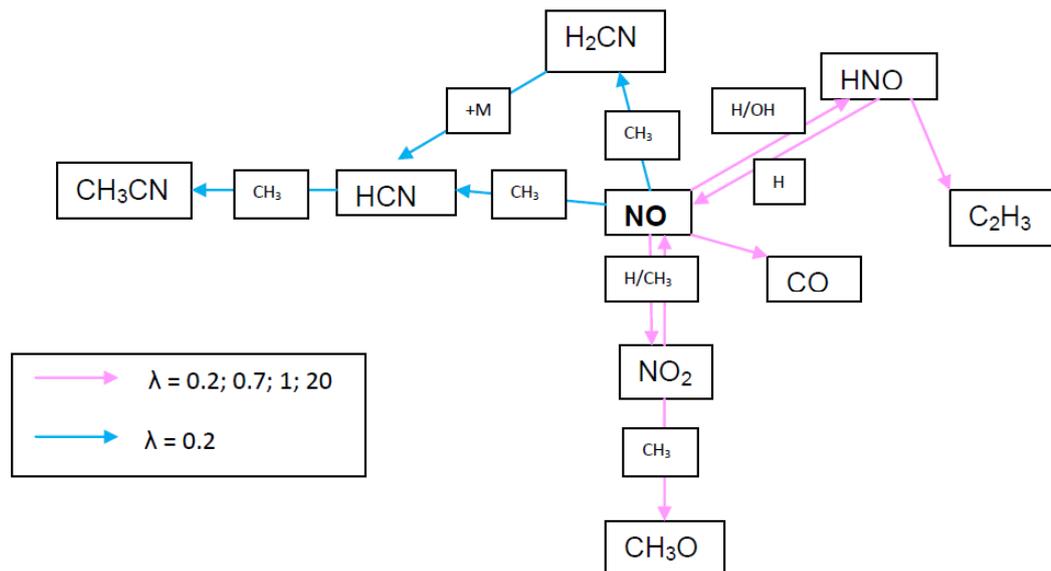


Figura 5.1. Camino de reacción del NO para las condiciones muy reductoras, reductoras, estequiométricas y oxidantes.

Como se puede observar en la Figura 5.1, el camino de la reacción del NO que se describe a continuación: el NO reacciona en las cuatro estequiometrías por tres caminos diferentes, que producen CO, mediante H/OH da HNO y adicionando H/CH₃ da como producto NO₂.

El HNO que procede de la reacción de H/OH con NO, produce C₂H₃.

El NO₂ que procede de la reacción de H/CH₃ con NO, con CH₃ da CH₃O.

Pero hay una excepción que solo para estequiometrías muy reductoras, el NO reacciona con el CH₃ para dar HCN y H₂CN. El HCN reacciona con CH₃ dando como resultado CH₃CN. Por otro lado, el H₂CN con +M produce HCN.

Cuando se trabaja en condiciones muy reductoras el NO tiende a reducirse, pero en condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes el NO tiende a oxidarse a CO y NO₂.

Como en los resultados experimentales no se ha encontrado NO₂, se asume que el NO toma el camino de reacción a la formación de CO; que concuerda con lo obtenido experimentalmente.

Camino de reacción del DMM

Como se puede observar en la Figura 5.2, se describe el camino de reacción del DMM que a continuación se va a comentar.

En primer lugar, se discuten los caminos que son comunes a todas las estequiometrías. El DMM tiene como productos principales el CH₃OCH₂OCH₂ (reaccionando con H/OH/CH₃), CH₃OCHOCH₃ (reaccionando con H/OH/CH₃), y metano (reaccionando con CH₃).

El CH₃OCHOCH₃ da CH₃OCHO y CH₃. El CH₃OCHO se transforma en metanol mediante H/+M; el metanol reacciona con H/OH y produce CH₂OH. Además este compuesto también produce CO en presencia de H.

El CH₃OCH₂OCH₂ se convierte en CH₃OCH₂ y en CH₂O. El CH₃OCH₂ da productos CH₃ y CH₂O. El CH₂O produce HCO mediante H/OH/CH₃. El HCO reacciona con H/+M se transforma en CO.

El último camino que se produce en todas las estequiometrías es la conversión de CH₃ en C₂H₆, el anterior en C₂H₅ y este en C₂H₄.

Los caminos más habituales en las estequiométricas de muy reductoras, reductoras y estequiométricas son los siguientes:

El DMM produce CH₃, CH₃OCH₂, CH₃O y CH₃OCH₂O. El último se convierte en CH₃OCHO. El CH₃O origina el CH₂O, el cual reacciona con CH₃ dando CH₄. El CH₃ se transforma en HCO y en metano. El CH₂OH reacciona con oxígeno para dar CH₂O.

El camino más común en las estequiométricas de muy reductoras, reductoras y oxidantes es el siguiente: es una reacción reversible entre el CH_3O y el CH_3OCHO .

Los caminos más comunes en las estequiométricas de muy reductoras y reductoras es el siguiente: el CH_3 se transforma en $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$. El CH_3OCHO con un H da HCO. El metanol se convierte en CH_3O .

Las únicas reacciones que se produce en condiciones reductoras son dos: que el metanol se transforme en CH_3 y en CO.

En condiciones muy reductoras sólo se produce una reacción que es la conversión de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$ en CH_3 por reacción con radicales H.

En condiciones oxidantes únicamente se produce dos reacciones que son que el CH_3 se convierte en CH_3O y el C_2H_4 se transforma en C_2H_3 con un OH.

Por último la única reacción que queda por explicar es la que se produce en condiciones oxidantes y muy reductoras, es la conversión de CO en CO_2 mediante un OH.

Como se ve en condiciones oxidantes, estequiométricas e incluso un poco en las reductoras, los productos finales son el CO y CO_2 . Estos son los mismos resultados que se obtiene de forma experimental, por lo que el modelado se adecua a lo obtenido en el laboratorio.

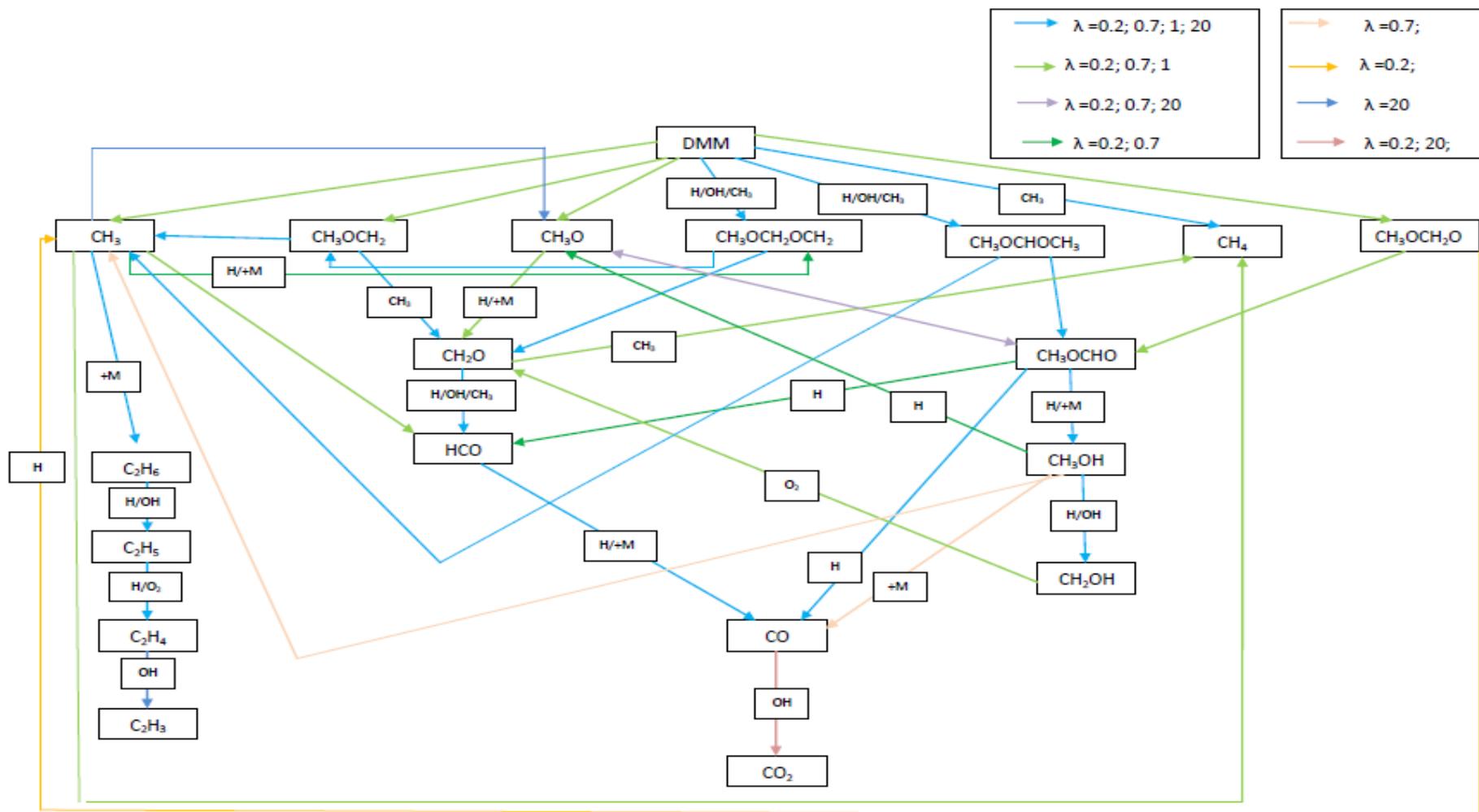


Figura 5.2. Esquema del camino de reacción del DMM.

Camino de reacción del acetileno

En la Figura 5.3, se muestra un esquema de la oxidación del acetileno en condiciones muy reductoras y reductoras. En este esquema se muestran distintos colores que corresponden a las condiciones a las que se trabaja en cada reacción y que tiene lugar en la oxidación del acetileno.

En condiciones reductoras sólo se dan unas pocas reacciones como son: el C_3H_4P que produce acetileno y CH_3 ; otra reacción es el CH_2 y $CH_2(s)$ dando CO ; también el C_2H_5 y C_2H_4 tiene como productos el CH_3 , aunque el C_2H_5 forma otros productos como C_2H_5OH , y este da CH_3CH_2O y CH_3CHOH . Por otro y como última reacción a comentar que se produce en estas condiciones es el C_2H_4 produce HCO .

Las reacciones que se producen tanto en condiciones reductoras como en muy reductoras son las que se van a comentar a continuación, el acetileno reacciona para dar C_2H_3 , CO , C_2H , C_4H_2 , $HCCO$ (que forma CO) y CH_2 (y este para dar $CH_2(s)$, este último forma H_2CCCH , y el cual tiene dos reacciones reversibles con el C_3H_4P y C_3H_4 , además de las dos reacciones reversibles también tiene una reacción simple en la que produce C_3H_2).

El C_2H_3 tiene como producto el CH_2O y este da HCO . Otra reacción que tiene lugar es la de CO a CO_2 . Además está la formación de etano a partir de CH_3 , este forma también el metano.

Las reacciones que se producen en condiciones muy reductoras son numerosas, y se van a describir a continuación, el acetileno tiene los siguientes productos: HCO , H_2CCCH , CH_2CO , $HCCOH$ y CH_2HCCH .

El HCO además de producirse a través del acetileno también se forma a partir del $HCNO$, C_2H y C_4H_2 .

Respecto del H_2CCCH , aparte de formarse a través del acetileno, se produce también a través del C_4H_2 . El C_2H_3 tiene como productos el acetileno y el dióxido de carbono.

Por otro lado el CH_2CO se forma a partir del acetileno y H_2CCCCH , y a su vez produce CO , CO_2 , CH_2OH y CH_3 .

El C_2H se forma a partir del C_4H , y tiene como productos el CN, CO y C_4H_2 .

El C_4H_2 tiene una reacción reversible con H_2CCCCH , y también se forma este compuesto a través del C_3H_2 y da como producto C_4H (el cual tiene como único producto el CO) y a su vez da C_2H .

El HCCOH se forma a partir del acetileno y a su vez tiene un único producto que es el HCCO.

El CH_2 tiene un único producto el HCO.

Otro compuesto que se forma a partir del acetileno es el CH_2HCCH , aunque también se forma del NCO. Este compuesto tiene como producto el H_2CCCH .

El C_3H_2 tiene tres productos, el C_4H_2 , HCCO y CO.

Por otro lado el CH_2O solo produce CH_2OH .

El CN da NCO, HCN y C_2H_3 . El NCO da unos productos como son N_2O , CO y CO_2 .

El C_2H_5 produce C_2H_4 y este a su vez se transforma en C_2H_3 .

En la Figura 5.4, se muestra un esquema de la oxidación del acetileno en condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes. En este esquema se muestran en distintos colores correspondientes a las condiciones en las que se trabaja en cada reacción que tiene lugar en la oxidación del acetileno.

A través del acetileno se forma el HCO (con oxígeno), CH_2 (con O), el HCCO (con O), el C_2H_3 (con H) y CO (con O).

El HCO además de formarse con el acetileno se forma también a través de CH_3 , CH, HCNO, CH_2O y C_2H_3 (con oxígeno), que este último con el mismo reactante da CH_2O el cual forma CO (con H) y CH_3OCHO (con +M).

El CH_2 formado a partir del acetileno, se puede formar también a través del $CH_2(s)$. Este compuesto forma HCN, HCNO, CO, CH_2O , CO_2 , $CH_2(s)$ y CH.

El HCCO se transforma exclusivamente del acetileno y produce los siguientes compuestos: HCN, HCNO, CH₂(s), CO, CO₂ y HCCOH.

El CH forma el CH₂O y HCO.

Respecto del CH₂O, se origina a partir de CH₂, CH, CH₂OH y HCNO; tiene como productos el HCO, CH₂(s) y CH₄.

El CH₂(s) se forma a través del HCCO, CH₂O y CH₂, y este tiene como productos el CO y el CH₃.

El HCN se produce a través del HCCO y CH₂ y tiene como producto NCO, HOCN, NH y CN. Además el HOCN da NCO y el NCO produce NO₂.

El CH₃OCHO tiene como producto al metanol que a su vez da CH₂OH. Por otro lado el metano que es formado a través del CH₂O tiene una cadena de reacciones que dan CH₃, este reacciona para dar al etano, este produce C₂H₅, para así dar como producto final el C₂H₄.

El CO que es uno de los productos finales de la reacción con acetileno, es producido a través de numerosas fuentes como son el HCO, CH₂, acetileno, HCCO, CH₂(s), HCN y NCO.

El CO₂ que es el producto final de todas reacciones de oxidación, se forma principalmente a través del CO, pero también tiene otras fuentes como el CH₂, HCCO y NCO.

Aunque aparecen muchas especies distintas en la evolución del acetileno, las únicas especies que se ha comprobado su existencia es el CO, CO₂ y CH₄; por lo que se puede asumir que el modelo se ajusta a los datos experimentales.

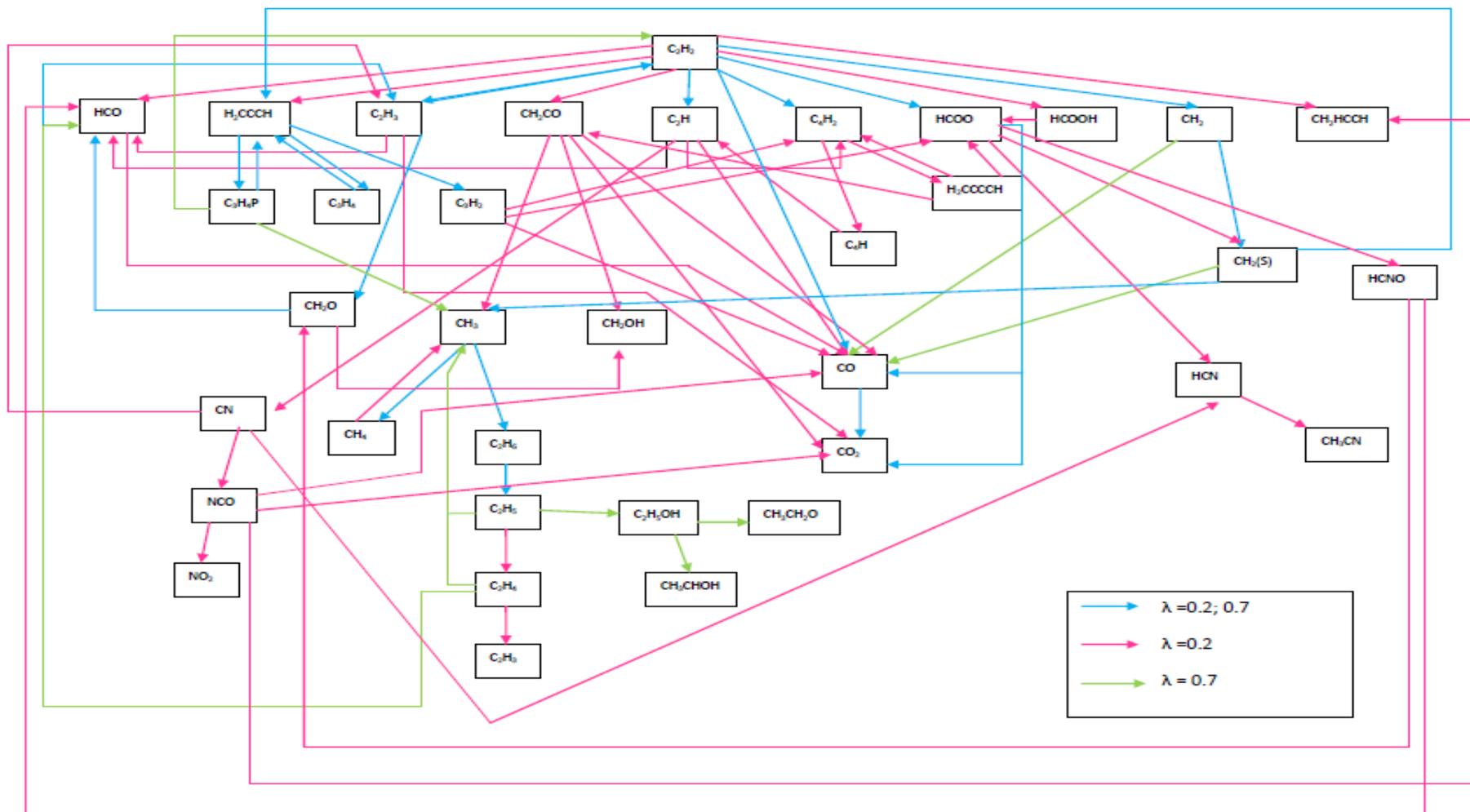


Figura 5.3. Esquema del camino de reacción del acetileno.

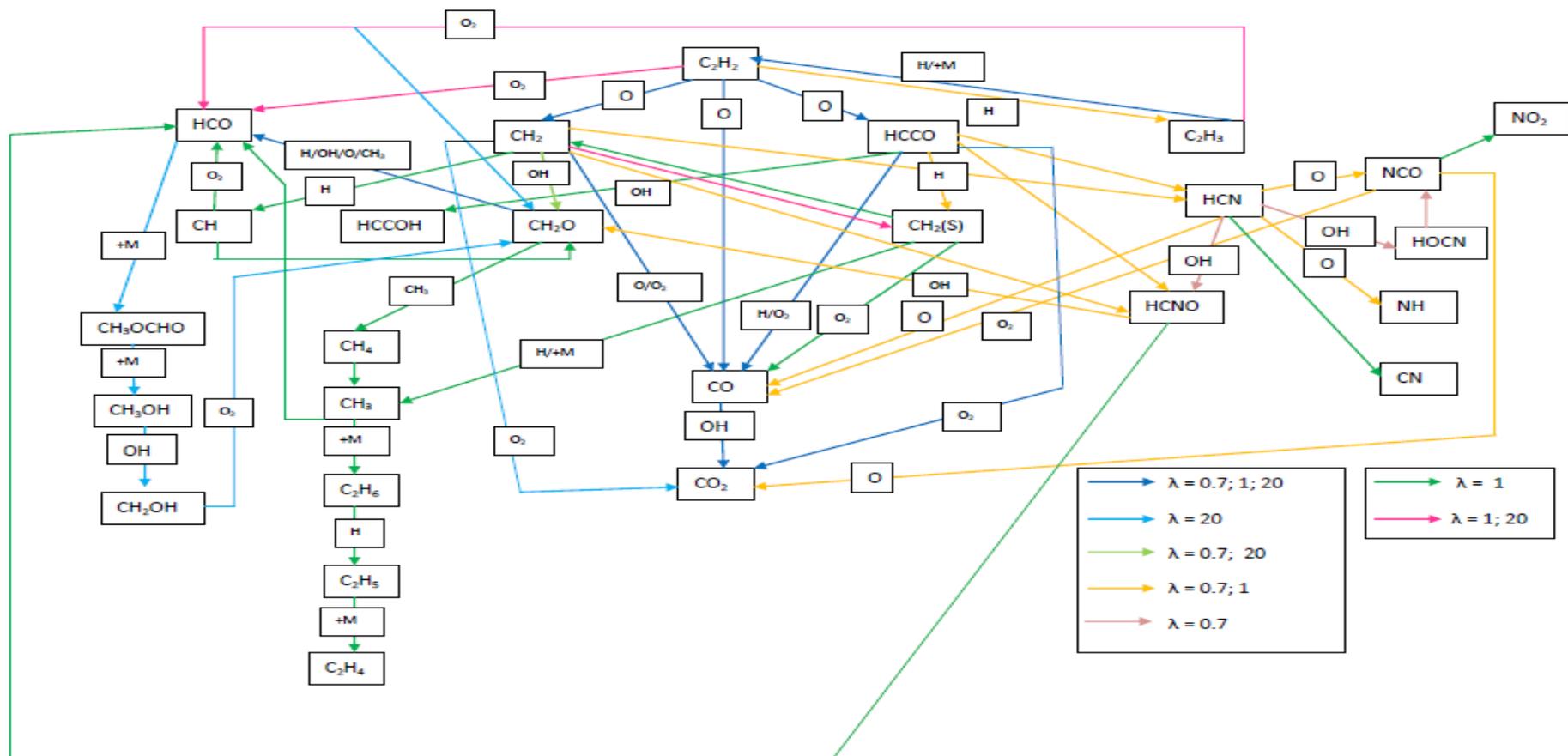


Figura 5.4. Esquema del camino de reacción del acetileno.

5.2. Análisis de sensibilidad del CO

El análisis de sensibilidad del CO se realiza observando qué reacciones influyen directamente en la producción de CO.

El análisis de sensibilidad del CO en la oxidación de DMM con acetileno en presencia o ausencia de NO, da las siguientes reacciones como las más influyentes en la producción de CO.

- 1) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2$
- 2) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{CH}_4$
- 3) $\text{HCO} + \text{M} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$
- 4) $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} (+\text{M})$
- 5) $\text{CH}_3\text{OCHO} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$
- 6) $\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}$
- 7) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$
- 8) $2 \text{CH}_3 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$
- 9) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{HCO}$
- 10) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{H}_2$
- 11) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_2$
- 12) $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_4$
- 13) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$
- 15) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$
- 16) $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$
- 17) $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$
- 18) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{HCCO} + \text{H}$
- 19) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 20) $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
- 21) $\text{NO} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$
- 22) $\text{HONO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- 23) $2\text{OH} \leftrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 24) $\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

- 25) $\text{NO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{NO} + \text{OH}$
- 26) $\text{NO}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
- 27) $\text{HO}_2 + \text{NO} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$

A continuación se muestra una gráfica en la se puede ver la importancia de cada una de las reacciones y su influencia en la formación de CO, cuando se trabaja en condiciones muy reductoras, reductoras y estequiométricas.

En esta Figura 5.5, se puede observa que las reacciones con mayor influencia en la formación de CO se produce cuando se trabaja en condiciones muy reductoras. Las reacciones más importantes de las que se habla en dichas condiciones son: las reacciones 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 8.

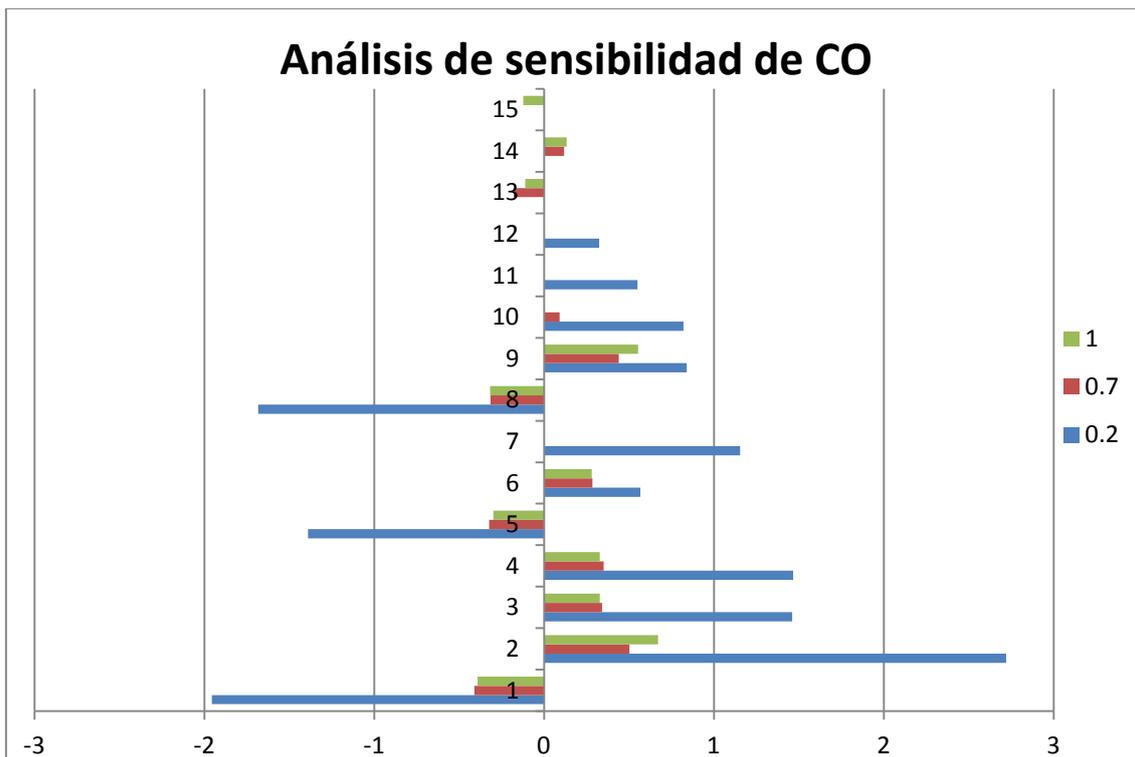


Figura 5.5. Análisis de la mayor parte de las reacciones que tiene lugar en este trabajo.

La influencia de la sensibilidad a la formación de CO en condiciones oxidantes:

En esta Figura 5.6, se observa que las reacciones que más influencia tienen en la formación de CO son las siguientes: 5, 9, 20 y 26.

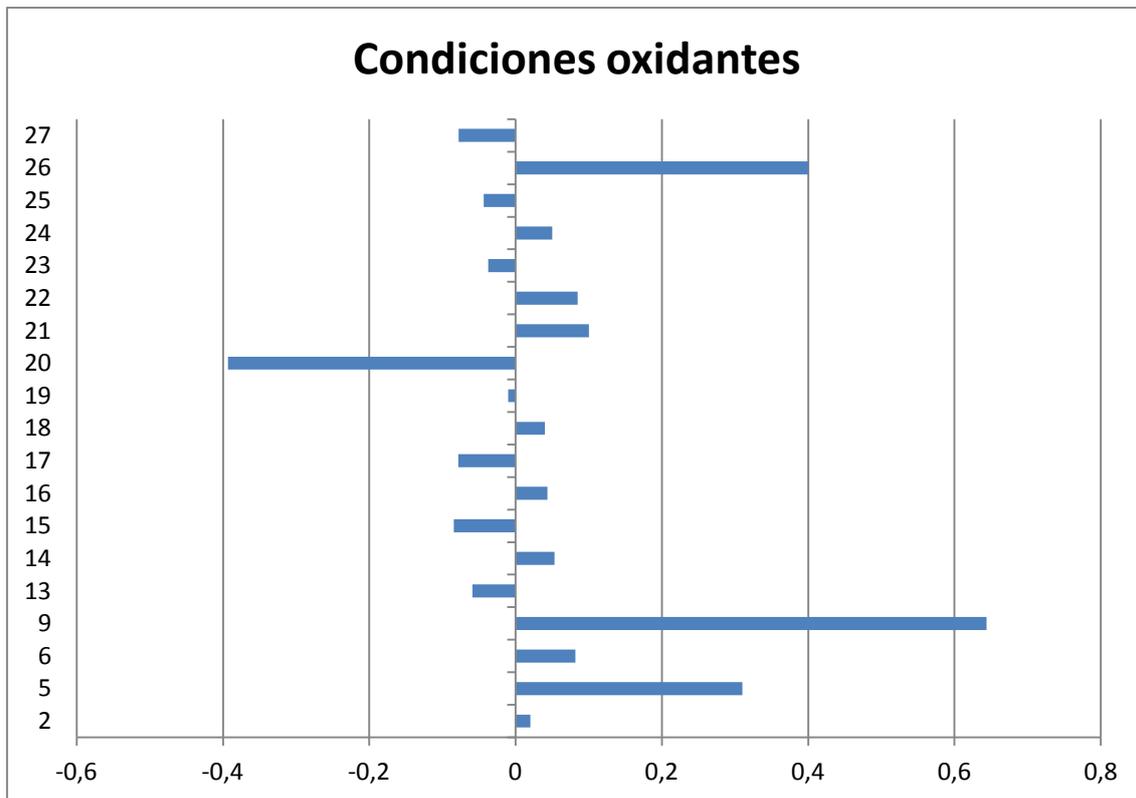
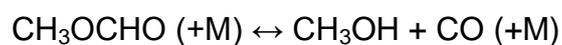


Figura 5.6. Análisis de sensibilidad del CO en condiciones oxidantes.

Por lo cual se puede concluir que la única reacción que tiene influencia notable en la formación de CO para todas las condiciones, (muy reductoras, reductoras, estequiométricas y oxidantes) es la del número 5 que es la siguiente:



5.3. Comparación de los resultados experimentales con los simulados

A continuación se va a interpretar las gráficas realizadas en las que se puede ver la tendencia de los distintos compuestos que se obtienen mediante la simulación para observar, si la simulación se ajusta a los resultados experimentales obtenidos.

Influencia de la adición de DMM

Se va mostrar a continuación la Figura 5.7, la cual es un ejemplo de las graficas realizadas, el resto de las gráficas realizadas se pueden encontrar en el Anexo 6.

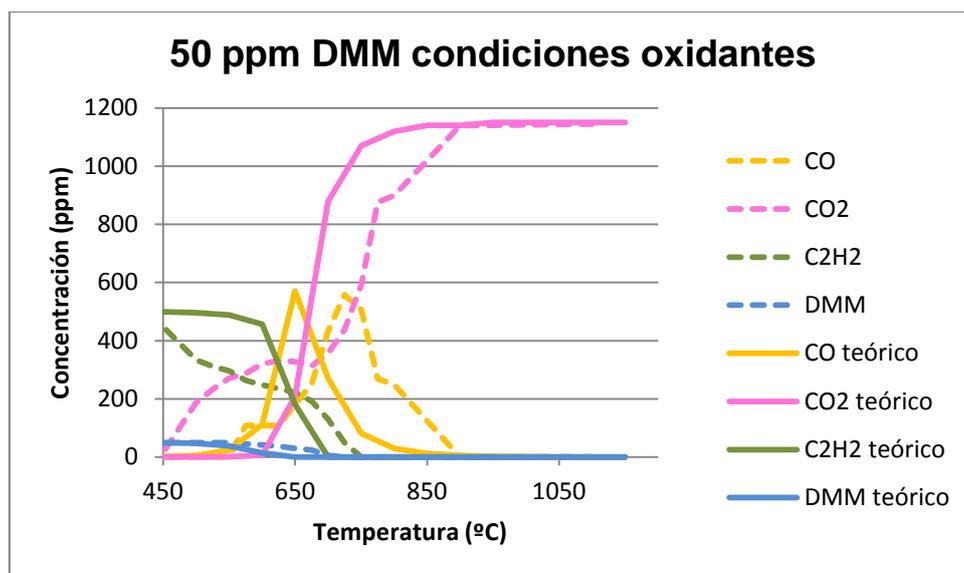


Figura 5.7. Gráfica comparativa de los distintos compuestos con 50 ppm de DMM en condiciones oxidantes.

En esta gráfica se puede observar cómo se ajusta bien tanto el DMM como el CO₂. Aunque el ajuste no es perfecto, se parece bastante la tendencia de los datos experimentales a los obtenidos por la simulación.

Respecto al CO la tendencia y la forma del máximo es aproximadamente la misma pero el máximo obtenido por la simulación está ligeramente

desplazado hacia la izquierda. El acetileno, a diferencia del CO, reacciona experimentalmente más rápidamente que el de la simulación.

También se puede observar que el DMM y acetileno se consumen totalmente.

Después de analizar esta gráfica se puede concluir que, a pesar de las diferencias observadas entre la simulación y lo obtenido experimentalmente, tanto la simulación como los datos experimentales se reflejan bastante bien el uno en el otro.

A continuación se muestra la Figura 5.8, que es una gráfica realiza en las mismas condiciones que las anteriores pero con distinta cantidad de DMM.

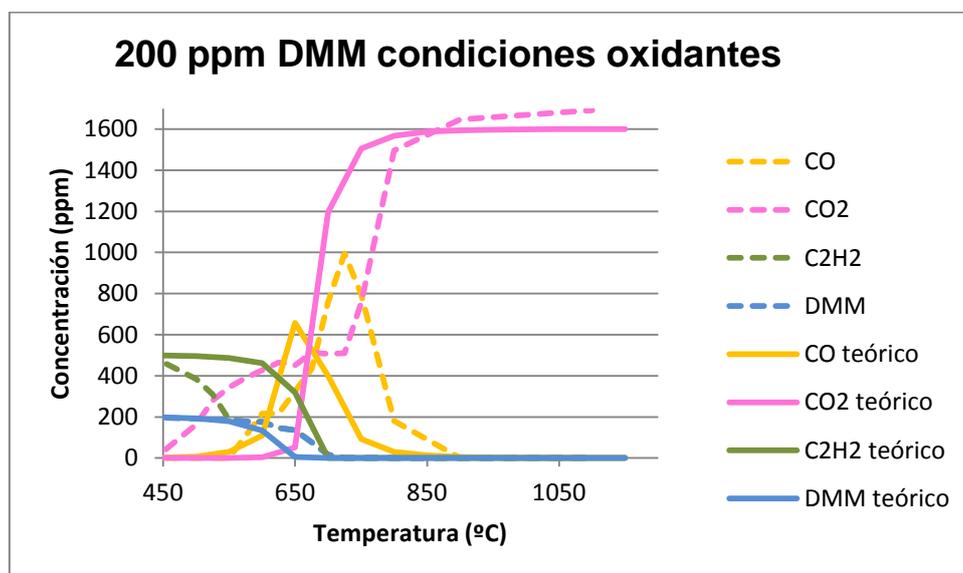


Figura 5.8. Comparación de los datos experimentales y simulados con 200 ppm de DMM en condiciones oxidantes.

La tendencia es la misma que en la gráfica anterior con las mismas diferencias y conclusiones pero tiene como diferencia que aquí se tiene una cantidad más alta de DMM que en el anterior. Esto lleva a la única diferencia más visible con el anterior, que es que se obtiene una cantidad más alta de CO y CO₂, que en el caso anterior.

En el resto de las gráficas que se muestran en el Anexo 6, se puede observar cómo en condiciones oxidantes y estequiométricas se consume todo el DMM y acetileno pero en condiciones reductoras y muy reductoras queda un resto de ambos.

También se puede decir que el ajuste de los datos experimentales y simulados no está tan bien ajustado como en este caso.

Influencia del NO

A continuación se va a mostrar la Figura 5.9, en la que se observa la gráfica que compara los datos experimentales y simulados en las mismas condiciones que la Figura 5.8, pero con la diferencia que en este caso se le añaden 500 ppm de NO para ver cuál es la influencia que tiene.

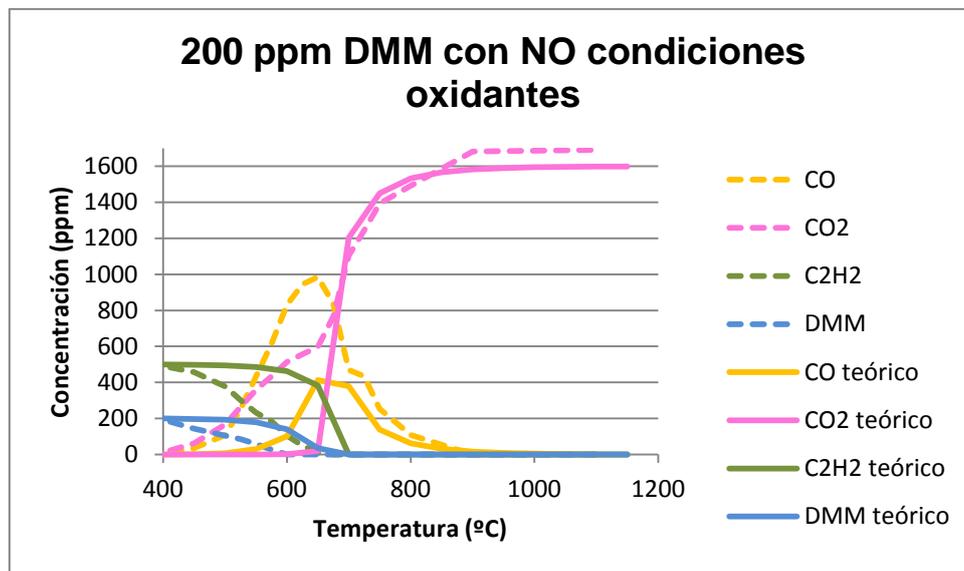


Figura 5.9. Comparación de los datos simulados y experimentales en condiciones oxidantes con NO.

Comparando la Figura 5.9 con la Figura 5.8, se observa claramente cuál es la influencia que tiene el NO en esta reacción y es la siguiente: que favorece la

formación de CO_2 más que cualquier otro compuesto haciendo que reaccione más rápidamente que el resto.

Esta es la primera conclusión que se extrae, ya que es una de las principales diferencias que existen de cuando se trabaja con NO a cuando no se trabaja con él.

Pero existen otras diferencias. Por ejemplo, el CO_2 se ajusta perfectamente el simulado al experimental; el acetileno y DMM reaccionan más rápidamente que en la simulación. Como contrapartida se observa que el máximo de CO que se obtiene experimentalmente, es mucho más alto que el obtenido mediante la simulación, este máximo de CO es más parecido al obtenido sin la adición de NO.

La diferencia más significativa de la adición de NO respecto a no añadirlo, independientemente de si los máximos se ajusta bien o no al simulado, es que la cantidad de acetileno y DMM se consume en todos los casos, a diferencia de que si se trabaja sin NO en condiciones muy reductoras y reductoras queda un resto de acetileno y DMM.

Se puede concluir que la adición de NO es positiva, ya que no deja ningún resto de acetileno en cualquiera de las condiciones en las que se trabaje, ya que el acetileno es uno de los precursores de hollín.

6. Conclusión

Debido a la problemática existente en los motores diesel, ya que aumenta las emisiones de materia particulada y NO_x , se realizaron varios estudios, en los cuales se observó que el acetileno era uno de los precursores de hollín. Además, otros estudios llevan a que la adición de DMM puede reducir la cantidad de acetileno y con ello reducir la cantidad de materia particulada.

En el presente trabajo se ha realizado una serie de experimentos con distintas concentraciones de DMM y con presencia y ausencia de NO. Todos los experimentos se realizaron con la misma cantidad de acetileno y en cuatro estequiometrias distintas (muy reductoras, reductoras, estequiométricas y oxidantes).

Los resultados de los experimentos, permiten conocer que el acetileno se elimina completamente cuando se realiza con una adición de 50 ppm de DMM, exceptuando en el caso de condiciones muy reductoras. Se comprueba también que la mejor estequiometría para en la que se puede trabajar es en condiciones oxidantes y que la presencia de NO en dichas condiciones es positiva.

Los resultados experimentales se comparan con los obtenidos mediante simulación, del cual se extrajo que los datos experimentales y simulados tenían diferencias pero que la tendencia era la misma. En los casos en los cuales se parecían más los datos experimentales y simulados eran en condiciones oxidantes y con presencia de NO.

Teniendo en cuenta los resultados, se puede llegar a la conclusión de que el DMM ayuda a eliminar el acetileno y por lo tanto la materia particulada y los NO_x .

7. Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a la Doctora M^a Ujué Alzueta Anía su interés y ayuda recibida a lo largo del presente proyecto. A Verónica Aranda y Fabiola Monge por todo el apoyo y dedicación que me ha brindado en todo momento.

Me gustaría también expresar mi gratitud al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón por las instalaciones que me han prestado para la realización del proyecto.

Por último, y no por eso menos importantes, a mi familia por todo el apoyo y consejos que me han prestado, no solamente durante la carrera sino a lo largo de mi vida. Y una dedicatoria especial a Pedro y Esperanza que aunque ya no estén, pero sí que lo están en mi corazón.

Muchas gracias por todo.

Zaragoza, Diciembre del 2011

8. Bibliografía

[1] **Bockhorn H., Fetting F., y Wenz,** (1983), Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbons-oxygen flames, *Physical chemistry chemical physics*, 87, pp. 1067-1073.

[2] **Choi C.Y. y Reitz R.D.** (1999), An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions, *Fuel*, 78, pp. 1303–1317.

[3] **Dagaut P., Boettner J.C. y Cathonnet M.** (1996), Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 atm: Experiments and kinetic modeling, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 627–632.

[4] **Daly C.A., Simmie J.M., Dagaut P. y Cathonnet M.** (2001), Oxidation of dimethoxymethane in a Jet-Stirred Reactor, *Combustion and flame*, 125, pp. 1106–1117.

[5] **Dias V., Renard C., y Vandooren J.,** (2009), Modeling of Rich Premixed $C_2H_4/O_2/Ar$ and $C_2H_4/dimethoxymethane/O_2/Ar$ Flames, *Journal Physical Chemistry*, 223, pp. 565–577.

[6] **Dias V., Lories X., y Vandooren J.,** (2010), Lean and rich premixed dimethoxymethane/oxygen/argon flames: Experimental and modeling, *Combustion Science and Technology*, 182, pp. 350–364.

[7] **Dias V., y Vandooren J.** (2011), Experimental and modeling studies of $C_2H_4/O_2/Ar$, $C_2H_4/methylal/O_2/Ar$ and $C_2H_4/ethylal/O_2/Ar$ rich flames and the effect of oxygenated additives, *Combustion and Flame*, 158, pp. 848–859.

[8] **Fernández E., García J.A., Molera MJ. y Pérez M.A.**, (1986), Photolysis of acetone-methylal mixtures, *Anales de química*, 82, pp. 250-255.

[9] **Łojewska J., Wasilewski J., Terelak K., Łojewski T. y Kołodziej A.**, (2008) Selective oxidation of methylal as a new catalytic route to concentrated formaldehyde: Reaction kinetic profile in gradientless flow reactor, *Catalysis Communications*, 9, pp. 1833–1837.

[10] **Molera MJ., Garcia JA., y Santiuste JM.**, (1974), Slow gas-phase oxidation of methylal, *Anales de química*, 70, pp. 579-586.

[11] **Molera MJ., Garcia JA., y Santiuste JM.**, (1974), Cool flames and explosions in methylal oxidation, *Anales de química*, 70, pp. 764-767.

[12] **Molera MJ., Garcia JA., y Santiuste JM.**, (1974), Reaction of fuel-rich methylal-oxygen mixtures, *Anales de química*, 70, pp. 845-847.

[13] **Molera MJ., Garcia JA., y Santiuste JM.**, (1977), Gas-phase oxidation of dimethoximethane, *Anales de química*, 70, pp. 467-471.

[14] **Perez C., Walton SM., y Wooldridge MS.**, (2008), An experimental investigation of the effects of functional group structure on particulate matter and NO emissions of oxygenated hydrocarbons, *Proceedings of the ASME*

(Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos) international mechanical engineering congress and exposition energy systems: analysis, thermodynamics and sustainability, 6, pp. 49-55.

[15] Renard C., Van Tiggelen P.J., y Vandooren J. (2002), Effect of dimethoxymethane addition on the experimental structure of a rich ethylene/oxygen/argon flame, Proceedings of the Combustion Institute, 29, pp. 1277–1284.

[16] Sinha A. y Thomson M.J., (2004), The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C3 oxygenated hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures, Combustion and Flame, 136, pp. 548–556.

[17] Vertin K. D., Ohi J. M., Naegeli D. W., Childress K. H., Hagen G. P., McCarthy C. I., Cheng A. S. y Dibble R. W., (1999), Methylal and Methylal-Diesel Blended Fuels for Use In Compression-Ignition Engines, State of Alternative Fuels Technologies, 1, pp. 1508.

[18] Wallington T.J., Hurley M.D., Ball J.C., Straccia A.M., Platz J., Christensen L.K., Sehested J., y Nielsen O.J., (1997), Atmospheric chemistry of dimethoxymethane ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$): Kinetics and mechanism of its reaction with OH radicals and fate of the alkoxy radicals $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ and $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$, Journal of physical chemistry A, 101, pp. 5302-5308.

[19] Wenger J., Porter E., Collins E., Treacy J. y Sidebottom H. (1999), Mechanisms for the chlorine atom initiated oxidation of dimethoxymethane and 1,2 dimethoxyethane in the presence of NO_x , Chemosphere, 38, pp. 1197-1204.

[20] Westbrook C.K., Pitz W.J., y Curran H.J., (2006), Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines, Journal Physical Chemistry A, 110, pp. 6912-6922.

ANEXO 1: ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Introducción

Debido a la problemática en los motores diesel por el aumento de emisiones de materia particulada y de NO_x , se realizaron numerosas investigaciones sobre la posible adición de compuestos orgánicos oxigenados al combustible para así poder reducir estas emisiones. Sabemos que compuestos como el acetileno son precursores del hollín, por lo que se pretenden reducir dichos compuestos, así como también se desea disminuir los NO_x .

Unos de estos compuestos orgánicos oxigenados, es el DMM, siendo este el compuesto principal del presente trabajo en el que se estudia la oxidación del dimetoximetano con acetileno en presencia y ausencia de NO , del cual se ha realizado un estudio bibliográfico de las investigaciones y estudios que se han hecho anteriormente sobre este tema. Dicho estudio se va a desarrollar a continuación.

Primero se realizará una breve introducción del DMM, analizando sus características y usos.

Según Vertin y cols. [17] el dimetoximetano (DMM) o metilal puede ser líquido o gas y ha sido evaluado para el uso como un componente del gasóleo. El DMM es un líquido incoloro y es 100 % miscible en el gasóleo. El DMM contiene un 42 % oxígeno en peso, no tiene enlace atómico carbono-carbono y tiene una relación relativamente alta de hidrógeno/carbono y esta relación produce una muy baja formación de hollín durante la combustión de la llama difusa. El DMM tiene sobre 55 % de la densidad energética del gasóleo. Cuando se utiliza una mezcla del 20 % en volumen en el gasóleo convencional, sólo baja sobre un 10% la densidad energética del combustible mezclado.

El DMM es producido actualmente en pequeños cantidades y grados de pureza muy buenos. Se usa como solvente en el hogar y en sprays industriales, como un agente fundente para espumas de poliuretano, y en la producción de resinas de intercambio iónico. La alta pureza del DMM es usada en cosméticos y farmacéuticas. Es biodegradable y tiene un buen perfil de ecotoxicidad.

La vida atmosférica del DMM está estimada de 2 a 4 días basado en estudios en cámara de smog, la cual es considerablemente más grande que algunos

constituyentes de la gasolina que reaccionan fotoquímicamente en horas. Debido a esta baja reactividad relativa, el DMM puede ser eliminado desde el medioambiente urbano por lluvia o por chorro de vapor de agua y antes de que ocurran las reacciones fotoquímicas, sugiriendo que las emisiones de DMM no quemado o fugado, no contribuirán significativamente al ozono en zonas urbanas.

En volúmenes de producción pequeños, el DMM se sintetiza en rendimientos cuantitativos por la vía de la reacción catalizada de metanol con formaldehído:



Para la producción a gran escala, el metanol podría ser sintetizado desde gas natural y formaldehído para esta reacción podría ser obtenido por deshidrogenación oxidativa de metanol. También el DMM podría ser producido por oxidación del DME (dimetil éter) o a través de la co- producción y reacción de DME y metanol por un proceso en dos pasos. El coste de la producción del DMM depende de la economía de la producción del metanol, formaldehído y/o DME.

El proceso Lambiotte incorpora un reactor de destilación catalítica para obtener un rendimiento cuantitativo del azeótropo del DMM (93 % DMM y 7 % metanol). Después de la neutralización con base, el producto azeotrópico es alimentado a una torre de destilación extractiva utilizando agua como medio extractor. Después del secado del producto, la pureza del DMM obtenido es mayor del 99 %.

Según Wenger y cols [19] observaron que el DMM tiene potencial para ser usado como aditivo de combustible y solventes alternativos

Estudios realizados

Estudios en motores

Choi y cols. [2] mediante unos experimentos estudiaron, el efecto de los combustibles oxigenados.

Los motores que trabajan en baja carga, cuando la mezcla completa se alimenta, los combustibles oxigenados tienen un efecto pequeño en la emisión de partículas.

Algunos investigadores han encontrado que la reducción de emisión de partículas tiene una fuerte dependencia del contenido de oxígeno, mientras que otros han observado que los tipos de compuestos oxigenados podrían ser beneficiosos en la reducción de la producción de emisiones de partículas, por ejemplo el uso de éteres frente a alcoholes.

La reducción de las partículas por una disminución en la formación del hollín o por una mejora de la oxidación del hollín, o el efecto combinado, sería de interés para un futuro combustible alternativo para la reducción de emisiones.

Se encontró que las mezclas de combustible oxigenado eran beneficiosas en la reducción de hollín para los casos en los que se trabaja a alta carga y un tanto perjudicial para las emisiones de hollín en los casos en los que se trabaja a baja carga.

Los resultados obtenidos les llevaron a la conclusión de que se observa un efecto beneficioso significativo en los combustibles, que es la reducción de las emisiones de hollín, y en cuanto a las emisiones de NO_x no se puede saber con certeza si tiene un efecto beneficioso o perjudicial, cuando se usan combustibles oxigenados en alta carga de motor.

Se ha concluido que la inhibición química no es un factor importante en la reducción de partículas cuando se utiliza el éter y éster oxigenado. La concentración de oxígeno-combustible fue el mejor indicador en determinación de la cantidad de reducción de hollín.

Los resultados de emisiones gaseosas confirman que el CO y el hollín compiten por el oxígeno disponible en combustión rica en oxígeno en modo de operación de alta carga.

Vertin y cols. [17] investigaron las mezclas de gasóleo-DMM y DMM para el uso en motores de ignición-compresión.

El DMM se utilizó por ser más volátil que el gasóleo, lo cual afecta a la distribución y almacenaje en los tanques de combustible, por lo que se necesitarían unas precauciones especiales.

Se demostró una reducción de materia particulada en las mezclas en las que se adicionó DMM entre un 10 % a un 30 % al gasóleo, y en las que se puso un 20 % de DMM se demostró que se reducía en un 50 % la opacidad del humo.

Se analiza una mezcla de combustible con el 15 % de DMM. Este combustible que tiene muy baja concentración de sulfuros y emite un 52 % menos de materia de partícula y un 4 % menos de NO_x comparado con el gasóleo convencional, basado en las medidas de emisiones del motor. Este 15 % de DMM de la mezcla emite un 39 % menos de materia particulada comparado con el combustible convencional y con una concentración muy baja en sulfuro. No hay diferencias significativas en la distribución del tamaño de partícula en el motor lo cual fue evidente en los test de combustible.

El combustible mezclado con DMM emite menos de la mitad de la materia particulada comparada con el gasóleo de referencia, antes y después del catalizador. La reducción sustancialmente de materia particulada fue también evidente encima del rango de carga del motor.

La compañía Ford Motor utiliza unas mezclas de gasóleo con un 16.6 y 30 % de DMM en sus investigaciones.

En estas investigaciones se hacen las medidas necesarias para saber que características que tiene el combustible, como son la viscosidad cinemática, lubricidad del combustible y presión de vapor.

Las conclusiones extraídas de los experimentos realizados en esta investigación son:

Estas mezclas son más volátiles pero no se deben sustituir en vehículos que no estén adaptados.

El DMM no mejora el octanaje pero tampoco lo reduce.

Está demostrado que estas mezclas reducen la emisiones de la materia particulada y no se perjudica a las emisiones de NO_x.

Las impurezas que se pueden añadir como el metanol y agua pueden reducir el número de octanaje y la lubricidad del DMM.

Se investigan los combustibles oxigenados para optimizar el sistema y el control y así producir una reducción de emisiones.

Westbrook y cols. [20] investigaron mediante modelado cinético químico los efectos de hidrocarburos oxigenados en las emisiones de hollín en los motores diesel.

En el caso del DMM, para un mecanismo de alta temperatura previamente existente se desarrolló un submecanismo a bajas temperaturas.

Así, el DMM primario produce formaldehído y radicales metil y este radical metil puede conducir a eteno y acetileno mediante el camino de la reacción de recombinación del metil-metil. El DMM reacciona primero mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno.

Los productos no pueden ser oxidados completamente debido a la ausencia de suficiente oxígeno.

Las especies oxidadas incompletamente tales como CO e hidrógeno y especies de hidrocarburos intermedios pequeños que incluyen acetileno, eteno, propeno, y otros, entonces reaccionan para producir hollín.

Los combustibles oxigenados reducen la producción de especies precursoras de hollín durante la ignición, una tendencia esperada que experimentalmente se observa en las llamas premezcladas, pero inesperada en llamas no-

premezcladas en las cuales al aumentar los aditivos oxigenados, la concentración de precursores de hollín aumenta y producen más hollín que la llama no-premezclada sin aditivo oxigenado.

Estudios en la atmósfera

Wallington y cols. [18] investigaron en la reacción del DMM con los radicales OH usando un pulso de radiolisis y absorción de UV.

Se trabaja a una atmósfera y 23 °C. Después de la reacción de oxidación del DMM con los OH, queda un resto del 7 % DMM en las condiciones trabajadas.

La degradación atmosférica del DMM se inicia por el ataque de los radicales OH, los cuales proceden por vía de abstracción de un átomo de hidrógeno, y dan distintos radicales alquilo. De ahí el interés saber cómo se comporta el DMM en la atmósfera y también saber cómo reacciona con los radicales OH.

La reacción con NO domina en las masas de aire contaminado y se espera dar gran parte, si no exclusivamente, los correspondientes radicales alcoxi ($\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$).

Los resultados obtenidos se han realizado con las siguientes condiciones: a una presión de 0.070 a 0.130 atm de agua y de 0.001 a 0.010 atm de DMM y 0.860 a 0.930 atm de Ar a una temperatura de 73 +/- 3 °C.

En esta investigación se presentan una cantidad considerable de datos mecanísticos y cinéticos que pertenecen a la química atmosférica del DMM.

La vida atmosférica del DMM se determina por la reacción con los radicales OH. Aunque la concentración de los radicales OH en la atmósfera varían con la localización, la meteorología, la estación, la duración del día, etc. Por lo que se realiza un promedio.

La vida atmosférica del DMM es de 2 a 4 días.

El ataque de los radicales OH procede del grupo $-\text{CH}_2-$ en el 24 % del tiempo, para dar un radical alquilo que en presencia de NO_x y de dimetilcarbonato

exclusivamente. El ataque de los radicales OH proceden del grupo $-CH_3-$ en el 76 % del tiempo.

Es interesante anotar que los radicales alcoxi derivados desde DMM se someten a tres procesos competitivos de pérdida atmosférica. Este caso es muy inusual, se dan solo uno o dos procesos importantes.

La eliminación del átomo de hidrogeno rápido se realiza desde el radical alcoxi derivado desde el DMM.

Wenger y cols. [19] estudiaron la oxidación en fase gaseosa iniciada por un átomo de cloro del dimetoximetano en presencia de NO_x .

El uso de estos compuestos orgánicos volátiles hace de sus emisiones en la atmósfera un importante tema, desde su oxidación que podría afectar a los niveles de ozono troposférico y también al frente de la formación de otros contaminantes secundarios.

Además para valorar completamente la aceptación ambiental de dieteres, se requiere conocimientos de la cinética y mecanismos para su oxidación atmosférica en fase gas.

El fin más probable para los dieteres liberados en la troposfera es reaccionar con radicales hidroxilo. Aunque hay varios estudios sobre la cinética de la reacción de radicales hidroxilo con dieteres, solo está disponible una limitada cantidad de información, considerando los mecanismos de sus procesos de oxidación atmosférica.

Los resultados permiten el desarrollo de los mecanismos de degradación troposférica para los dieteres y da relativa importancia de varios caminos para la reacción del radical alcoxil.

Realizaron experimentos trabajando en las siguientes condiciones: a 25 ± 2 °C y 0.760 ± 0.010 atm en un recipiente de reacción de teflón, con las concentraciones del dieter son de 60 a 100 ppm, el cloro son 60 a 100 ppm y el

NO son 25 a 50 ppm. Los reactantes se mezclan durante 30 minutos antes de empezar con la fotólisis.

Los productos mayoritariamente formados en la oxidación inicial del átomo de cloro del dimetoximetano en presencia de NO_x , son el metoximetil formato y dimetil carbonato con rendimientos molares de 0.72 y 0.26 respectivamente en tanto por uno.

Se observa que estos rendimientos están en excelente acuerdo con los obtenidos por otros investigadores quienes usan átomos de cloro y radicales OH para iniciar el proceso de oxidación.

El ataque inicial por los átomos de cloro o radicales al DMM supondría la abstracción del átomo de hidrógeno desde cualquiera de los dos grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$ para producir los radicales correspondientes.

No hay evidencia de formaldehído o de la descomposición del producto (CO) en estos experimentos y se concluye que la isomerización del radical es de menor importancia en la presión atmosférica del aire. Todo el mecanismo para describir la oxidación iniciada del átomo cloro de dimetoximetano en presencia de NO_x .

El tiempo de vida atmosférica de dimetoximetano con respecto a la eliminación de los radicales hidroxilos se estima en 58 horas. Los indicadores del dieter son bastante rápidamente eliminados durante las horas de día mediante la reacción con los radicales OH.

Estos compuestos serían importantes en la producción local de ozono y también la posibilidad en la formación de especies que contengan nitrógeno de larga vida.

Los productos de oxidación en fase gas del dimetoximetano, como son el metoximetil formato y dimetil carbonato, tienen una vida estimada de 6 y 33 días respectivamente.

Estudios a escala de laboratorio

Molera y cols. han realizado varias investigaciones en las cuales han trabajado con dimetoximetano.

En la primera de ellas [10], se investigó la oxidación del DMM en fase gaseosa en un intervalo de temperatura de 190 a 460 °C a presiones inferiores a la atmosférica. En esta investigación se determinan los límites de explosión y las llamas a bajas temperaturas. Además también se mide la energía de activación de la reacción lenta.

Se determinan los límites de llama a bajas temperaturas y explosión con mezclas de DMM-oxígeno conteniendo el 50 y 33.3 % de DMM respectivamente. Trabajando en un rango de temperaturas de 226 a 464 °C. Se trabaja una presión de unos 0.250 atm.

Uno de los aditivos con los que se trabaja es acetileno a temperaturas bajas y altas a 218 y 268 °C que produce un pequeño efecto acelerante en la reacción equimolecular de la mezclas de DMM-oxígeno. La aceleración a 268 °C se observa en adiciones de acetileno por debajo de 0.0019 atm para una mezcla de DMM-oxígeno equimolar.

Algunos de los productos de la oxidación del DMM son el metil fomato, agua e hidrógeno. Otros productos son los peróxidos (como el peróxido de hidrógeno) que se forman a una presión de 0.250 atm de una mezcla equimolar inicial a 218 y 204 °C.

La oxidación del DMM es una reacción en cadena de ramificación. En la reacción de mezclas de DMM-oxígeno a 218 °C con presión de oxígeno constante de 0.050 atm, se representa el factor de ramificación frente a la relación de metilal/oxígeno dando una línea recta ascendente, que esto informa de que al aumentar dicha relación aumenta también el factor de ramificación.

Los hidroperóxidos son probablemente los agentes principales de la cadena de ramificación para la oxidación del DMM a baja temperatura.

En la segunda de ellas [11], se estudió la oxidación en fase gaseosa del DMM a una temperatura aproximada de 270 °C a presiones inferiores a la atmosférica. En este estudio se observan llamas a bajas temperaturas de magnitud variable por lo que no se observa discontinuidad entre las llamas a bajas temperaturas y explosiones.

Los límites de inflamación desaparecen en dos etapas si el recipiente de vidrio se recubre con KCl. Los resultados se explican en función de las modificaciones químicas y térmicas que se producen en la mezcla por la aparición de la llama a bajas temperaturas en la cual juega un papel importante los radicales peroxídicos.

Los análisis cuantitativos de los productos formados en la explosión a 278 °C de una mezcla equimolar de DMM-oxígeno son: dimetil éter, metiletil éter, acetileno, dimetil acetal, metanol, etanol, etc.

Se realizaron experimentos a 268 °C y 270 °C, los cuales muestran que las llamas a bajas temperaturas no pueden ser diferenciadas de las llamas de explosiones cuando están cerca del límite.

El aumento de la presión inicial, la llama a bajas temperaturas aparece con intensidad baja, el aumento de presión hace que la llama a bajas temperaturas tenga un aumento continuo a partir de la presión inicial de reactantes sobre un estrecho rango de presión.

Los factores térmicos y de cadena no han sido desarrollados completamente debido a las dificultades matemáticas.

Los intervalos de tiempo en la oxidación del DMM podrían ser atribuidos a un aumento de la temperatura en la llama a bajas temperaturas.

Los peróxidos son destruidos en la superficie de KCl. La concentración de peróxidos formados en la oxidación lenta de DMM estaba en cero, cuando se usaba el reactor cubierto con KCl.

En la tercera de ellas [12], se investigó la reacción de las mezclas de DMM-oxígeno con una pequeña proporción del segundo en un intervalo de temperaturas de 329 a 412 °C. La presión a la que se trabaja es de 0.100 atm para el DMM y de 0.005 a 0.30 atm para el oxígeno. El orden de la reacción es inferior a la unidad y disminuye al aumentar la temperatura. La energía de activación para una mezcla de 20/1 de DMM/oxígeno es de 176.5 +/- 6.3 kJ/mol, que es superior a la determinada a baja temperatura. Los resultados analíticos indican la importancia de la descomposición del DMM sensibilizada por oxígeno en las condiciones experimentales descritas.

Se representa en gráficas los distintos compuestos que se obtienen en la oxidación de DMM con una relación de 20/1 de DMM/oxígeno a 0.105 atm inicial y a 372 °C. La conversión es completamente distinta que si se trabajase a una relación de 1/1 de DMM/oxígeno a 0.250 atm inicial y a 218 °C, ya que la diferencia más significativa, aparte de la cantidad de reactantes, es el porcentaje de productos.

Los productos que se obtiene en pequeñas cantidades, cuando la relación es de 20/1 de DMM/oxígeno son: dimetil éter, metiletil éter, acetaldehído, dimetil acetal y etano a un temperatura de 372 °C, mostrando la presencia en la reacción del sistema de radicales como metil, etil, metoxil y dimetoximetil. Esto es un indicativo de que el mecanismo de craqueo esta operativo.

El metano, hidrogeno y monóxido de carbono son productos que principalmente se forman en grandes cantidades cuando se trabaja en pirolisis de DMM.

El formaldehido se encuentra en grandes cantidades en los experimentos que se llevan acabo a una temperatura de 372 °C, esta formación indica que puede haber una etapa de descomposición de DMM.

En las condiciones experimentales tiene lugar una descomposición de DMM sensibilizados por el oxígeno, la importancia de esto aumenta, al incrementar la temperatura.

En la cuarta de ellas [13], se estudió la oxidación del DMM en fase gas a 218 °C. Todos los experimentos de oxidación de DMM se han realizado bajo las siguientes condiciones: presión total inicial de 0.136 atm, una relación de DMM /oxígeno de 1/4, la reacción tiene lugar en un recipiente a una temperatura de 218 °C y el tiempo de reacción es de 10 min.

Se observa a través de la realización de los experimentos que:

- El dióxido de carbono es el producto de la reacción más importante y su alta actividad relativa muestra que es formado principalmente desde un átomo de carbono central del DMM.
- En los esquemas de la reacción sugieren que hay una fuente indirecta de monóxido de carbono, un producto no radiactivo prácticamente formado desde átomos terminales de carbono de DMM.
- El rendimiento de las reacciones de terminación de cadena excitó a los compuestos carbonil (metil carbonato o metoxi metil formato) que son probablemente los responsables de la llama a bajas temperaturas luminiscente.

Bockhorn y cols.[1] investigaron la formación de hidrocarburos de elevado peso molecular y hollín en llamas premezcladas de hidrocarburos y oxígeno.

Las investigaciones físico-químicas del modelo de llamas usado, dan información sobre los procesos, responsables para la formación de especies, como por ejemplo hidrocarburos poliaromáticos y sobre estas especies están directamente relacionadas con la producción de hollín.

Se representa en una tabla todos los compuestos que se pueden obtener en los experimentos realizados, los cuales se pueden agrupar en los siguientes grupos: hidrocarburos alicíclicos, carbociclos no sustituidos y sustituidos.

Se comprueba que la naturaleza del combustible influye en la producción de los hidrocarburos, ya que el combustible puede tener distintas características dependiendo de la zona en la que se encuentre.

Dependiendo donde este situada la zona de oxidación se formaran más o menos hidrocarburos. Además dependiendo de la zona de oxidación se pueden formar distintos hidrocarburos.

Otra influencia puede ser la zona de la llama en la que se produzca la combustión se puede producir unos hidrocarburos u otros, como también ocurría en el caso anterior.

La formación de los hidrocarburos de alto peso molecular se puede llevar a cabo a un rango de temperaturas de 1327 a 1727 °C.

Fernández y cols. [8] estudiaron la descomposición sensibilizada de DMM en fase gaseosa en el intervalo de temperatura de 98 a 300 °C.

La presencia de moléculas y átomos de oxígeno en el sistema de reacción aumenta el número de productos de la reacción posible.

Los experimentos se realizan en un recipiente cilíndrico de vidrio.

En los resultados se comprueba que hay trazas de acetaldehído. El DMM consumido no puede ser medido como la diferencia entre dos cantidades grandes (la cantidad inicial y la final), por que los errores pueden ser demasiado grandes.

Se realiza un balance de materia al carbono, hidrógeno y oxígeno.

Cuando la acetona se fotoliza en presencia de DMM bajo las condiciones experimentales, se producen los radicales metil presentes en el sistema que atacaran la molécula de DMM a través de las reacciones de abstracción del hidrógeno.

Daly y cols. [4] estudiaron la oxidación del dimetoximetano en un reactor de mezcla perfecta con una presión 5 atm, una temperatura de 527 a 927 °C y con unas relaciones de equivalencia como 0.444, 0.889 y 1.778.

En este estudio se realizaron perfiles de concentración de los distintos productos de la oxidación, siendo estos productos los siguientes: monóxido de carbono, dióxido de carbono, formaldehído, metanol, acetaldehído, metil formato, etano, eteno, etino, propano y propeno. Los productos se obtienen por análisis de cromatografía de gases.

Los productos principales obtenidos son el monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno a una presión de 5 atm. La concentración de hidrógeno va aumentando desde las mezclas de combustibles pobres a combustibles ricos.

En las mezclas de combustibles pobres la concentración de hidrógeno es menor que la de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Cuando se trabaja con condiciones reductoras las concentraciones obtenidas son al revés, es decir la concentración mayoritaria es la de hidrógeno.

La concentración de dióxido de carbono tiene un máximo por debajo de las condiciones estequiométricas independientemente de que se utilice condiciones reductoras u oxidantes.

La oxidación del DMM fue modelada usando mecanismos de cinética química.

En este artículo no se explican muchos datos como por ejemplo en qué consiste el reactor de mezcla perfecta, como funciona, en condiciones trabaja (1 a 10 atm, 527 a 1027 °C y una relación equivalente menor de 2 y mayor de 0.2), etc.; pero para ello referencia a un artículo que se había escrito antes en el que se realizaban experimentos con el mismo reactor pero utilizando DME en vez de DMM. En el artículo mencionado se explica más el funcionamiento del reactor. Dicho artículo fue escrito por Dagaut y cols. [3].

Renard y cols. [15] investigaron el efecto de la adición de dimetoximetano en una estructura experimental de un llama de etileno/oxígeno/argón.

Las estructuras de la llama rica en etileno/oxígeno/argón, se ha realizado premezclas a una presión de 0.050 atm mediante el uso de un espectrómetro de masas de haz molecular para investigar el efecto de la adición de DMM en perfiles de concentración de especies.

Las relaciones de equivalencia utilizadas son 2.25 y 2.5. Además de una temperatura de 1527 °C.

Se ha comprobado experimentalmente la habilidad del DMM para reducir los precursores del hollín.

El DMM líquido, tiene un 99.79 % de DMM y un 0.203% de agua en condiciones ambientales normales. Y se vaporiza cuando se reduce la presión a 172 mmHg, siendo la temperatura de 20 °C.

Los resultados se pueden clasificar en tres tipos:

- El efecto de la relación equivalente en la estructura de la llama experimental. Un aumento en la relación de 2.25 a 2.5 supone unas fracciones molares máximas de hidrocarburos intermedios.
- El efecto de la adición de DMM en la estructura de la llama experimental. En el efecto de la adición de DMM, la presencia del 4.3 % de DMM reemplazando al 5.7 % etileno conduce a una disminución de la velocidad de quemado. Este fenómeno supondría un cambio de la llama. El reemplazo parcial del etileno por DMM conduce a una disminución de los gases quemados de hidrógeno un 8 % para el dióxido de carbono, monóxido de carbono y agua supone un aumento de 5 %, del 3 %, y del 17 % respectivamente. La adición de DMM en el gas fresco causa un cambio en el vapor de salida de la llama y de ahí inhibir la llama.
- El efecto de la relación de C/O de los gases iniciales frescos de las tres llamas investigadas. Una disminución en la relación de carbono/oxígeno, supone una disminución en la concentración de los precursores del hollín.

Sinha y cols. [16] estudiaron la estructura química de la llama de difusión de flujo opuesto de hidrocarburos oxigenados C_3 y sus mezclas. Los hidrocarburos oxigenados que han estudiado son el isopropanol, dimetoximetano y dimetil carbonato. Los oxigenados que más reducen las emisiones de hollín son el dimetoximetano y el dimetil carbonato.

El DMM proporciona la oportunidad para investigar un hidrocarburo oxigenado que no tiene enlaces C-C. Se realizan perfiles de concentración para el combustible, de los principales productos (CO , CO_2), y perfiles de temperatura en la llama. El metanol ha sido detectado en cantidades razonables como producto.

La oxidación del DMM ha sido anteriormente estudiada en el reactor de mezcla perfecta a 0.005 atm y 527 a 927 °C.

En las llamas de difusión, el DMM reacciona primero mediante el reacción de abstracción del carbono primario o del carbono central.

También en este estudio se realiza una mezcla de dimetoximetano con propano consiguiéndose los mismos resultados que con el DMM sólo, que es reducir el hollín.

Los combustibles, además del disminuir el pico de concentración de etileno y acetileno, son: propano, isopropanol, DMM y DMC. El benceno tiende hacia el acetileno y etileno.

Para el DMM y DMC, la carencia de grandes enlaces de C-C y pequeños enlaces de C-C reduce la formación de etileno y acetileno. En el caso de DMM, las reacciones proceden principalmente de la abstracción de hidrógeno produciendo el radical metil y formaldehído.

A continuación se presentan tres estudios realizados por Dias y cols.

Dias y cols. [5], investigaron sobre el modelado de una llama premezclada rica de etileno/oxígeno/argón y de etileno/DMM/oxígeno/argón.

Se trabaja con 5.7 % de etileno por un 4.3 % de DMM equivalente a una relación equivalente de 2.5. Se trabaja a una presión de 0.050 atm.

Se construye un submecanismo teniendo en cuenta la formación y consumo de las especies oxigenadas en la combustión del DMM.

En este estudio se realiza los perfiles de fracciones molares de las siguientes especies que han sido analizadas en las llamas investigadas: hidrógeno, radical metil, metano, agua, acetileno, CO, etano/formaldehído, oxígeno, radical propargyl, argón, radical propenyl, propileno/ceteno, propano/óxido de etileno, CO₂, diacetileno, vinilacetileno, butadieno, buteno, butano/óxido de propileno, ciclopentadieno, triacetileno, benceno, tolueno, fenol, fenilacetileno, estireno, ideno, y naftaleno.

El efecto del DMM en los perfiles de fracciones molares es bien simulado por el mecanismo, excepto para el metano donde el modelo predice los valores de la fracción molar máxima para ambas llamas. Para el metano, hay una discrepancia en la quema de gases, donde los valores experimentales son claramente más bajos que los simulados.

La adición de DMM afecta fuertemente a los hidrocarburos intermedios de cinco a siete carbonos de fracciones molares máximas, con un descenso del promedio de entre 30 % y 45 %. El impacto de la adición de DMM en una concentración máxima de las especies está muy bien simulado por el modelo.

Disminuyen los hidrocarburos intermedios de ocho a diez carbonos, dando unos valores promedios sobre 35 al 50 % más bajos en la llama que se ha añadido DMM.

Las observaciones experimentales corroboran el impacto de gasóleo mezclado con DMM en la reducción de las partículas de hollín. La adición de DMM en la

llama de etileno/oxígeno/argón conduce a bajar las concentraciones de precursores de hollín, por ejemplo en intermedios de dos a cuatro carbonos disminuye de un 10 a 30% y en carbonos de cinco a diez, más eficiente se reduce de 30 a 50%.

Esto proporciona más información sobre el papel químico jugado por el DMM para reducir los precursores del hollín, como el acetileno.

En otro estudio Dia y cols. [6] estudiaron las llamas de DMM/oxígeno/argón en premezclas reductoras y oxidantes tanto en los experimentos como en el modelado.

Los experimentos se realizan con dos llamas de DMM/oxígeno/argón y una relación equivalente de 0.24 y 1.72. Se trabaja a una presión de 0.050 atm.

El consumo de DMM (en tres etapas) se produce por la abstracción de un hidrógeno mediante un radical OH, por la reacción con un átomo de oxígeno, y por la reacción con un hidrógeno.

En la llama reductora se utiliza la relación equivalente de 0.24 y en la oxidante se utiliza 1.72.

La adición de DMM en premezcla rica mostró una reducción de la formación de precursores de hollín.

Adicionalmente Dias y cols. [7] investigaron los estudios de modelado y experimental de las llamas ricas de etileno/oxígeno/ argón, etileno/DMM/oxígeno/ argón y etileno/etilal/oxígeno/ argón y los efectos de los aditivos oxigenados. Su objetivo fue reducir los precursores de hollín.

La adición de DEM (dietoximetano) o DMM permite desarrollar nuevos caminos para estos dieteres. La formación de PAH se produce desde el etileno inicial y los hidrocarburos policíclicos aromáticos conducen a la formación de benceno.

La combustión de DMM también produce compuestos oxigenados que llevan a la formación de formaldehído que conduce a HCO, CO y CO₂.

En los casos de llama oxidante en etileno la relación equivalente es de 2.50, con o sin adición de DMM o de etilal como un remplazo de etileno ha sido estudiado por espectroscopía de masa de emisión molecular a baja presión. Esta reducción es más importante en la llama de etileno con adición de DMM que de etilal. La eficiencia de la adición en los precursores es más importante para las especies intermedias C₅-C₁₀ que para estos C₂-C₄.

Esta observación indica que el DMM es un aditivo más eficiente para la reducción de PAH que el etilal en llamas ricas de etileno.

Se observa una disminución de la formación de partículas de hollín. La mezcla inicial con una reducción de la relación inicial C/O, disminuyendo la concentración de los precursores de hollín.

ANEXO 2: SISTEMA EXPERIMENTAL

Instalación experimental

El equipo experimental utilizado, para la realización de los experimentos sobre oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano y su interacción con NO, se encuentra ubicado en el laboratorio de Reacciones de combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos, situado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón.

La Figura 2.1 muestra el sistema experimental, en el cual se pueden observar tres partes principales: Sistema de alimentación de gases, sistema de reacción y el sistema de detección y análisis de gases.

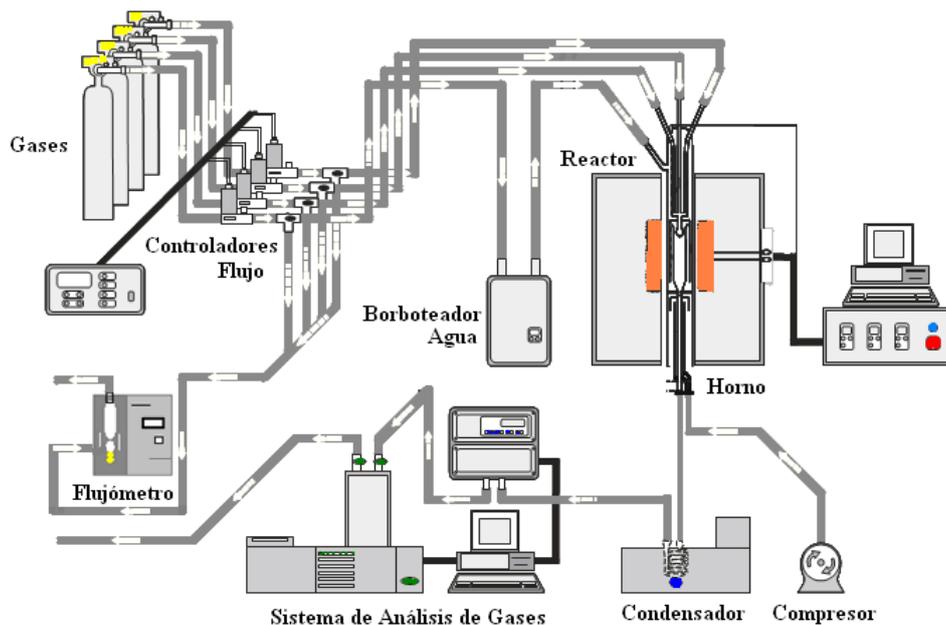


Figura 2.1 Instalación experimental para la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano y su interacción con NO.

Es una planta de concepción modular que permite el estudio de reacciones en fase gas, el análisis en continuo de los productos de reacción, así como el control de las variables relevantes de proceso: temperatura de operación, concentración de los reactivos gaseosos y tiempo de residencia.

Sistema de alimentación

El sistema de alimentación consta de los equipos, elementos y accesorios necesarios para controlar el flujo de gases en cada experimento. También consta de un sistema auxiliar de inyección de agua con el fin de evitar una recombinación apreciable de radicales libres en la zona de reacción.

Los componentes básicos del sistema de alimentación de gases son:

1) Gases.

Los gases utilizados en este proyecto son C_2H_2 , $C_3H_8O_2$, O_2 , Aire sintético, NO y N_2 , los cuales están almacenados en botellas.

Cada botella consta de un manorreductor con dos llaves (reguladores) y sus correspondientes indicadores de presión:

Manómetro de alta: Permite conocer en todo momento la presión del gas en el interior de la botella.

Manómetro de baja: Indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el medidor de flujo másico.

El regulador de presión de alta mantiene la presión del gas a la salida de la botella, mientras que el regulador de baja reduce la presión de la línea a un valor adecuado de trabajo, que en nuestro caso son 5 atm.

Las concentraciones de los gases utilizadas en el estudio de la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano y su interacción con NO se recogen en la Tabla 2.1. Todos los gases se encuentran diluidos en nitrógeno.

Tabla 2.1 Concentración de los gases en las botellas a presión.

GAS	CONCENTRACIÓN (ppm)
C ₂ H ₂	4000
DMM	2000
O ₂	4570/18000
NO	4105
Aire	21000 O ₂ + 79000 N ₂
N ₂	Puro

Conocida la concentración inicial de cada reactivo, y tomando como base de cálculo un caudal total de mezcla de 1000 mlN/min, el caudal de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos viene dado por la siguiente ecuación:

$$Q_i = \frac{C_g * Q_t}{C_0} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

- Q_i = Caudal de gas en condiciones normales (mlN/min).
- Q_t = Caudal total de gases que intervienen en el experimento en condiciones normales (mlN/min).
- C_g = Concentración inicial de gas en cada experimento (ppm).
- C_0 = Concentración del gas en la botella a presión (ppm).

El caudal de nitrógeno (gas inerte) en cada caso se determina como diferencia entre el caudal total de entrada (1000 mlN/min) y la suma de todos los caudales de gases reactivos en condiciones normales.

Es importante destacar que los caudales se expresan en condiciones normales con el objeto de utilizar siempre un mismo sistema de referencia.

Por consiguiente, para calcular el caudal real introducido se ha utilizado la Ecuación 2.2. Este caudal se mide mediante el uso de un burbujímetro, su funcionamiento se detalla en el apartado 3.

$$Q_{gas} (mlN / \text{min}) = \frac{Q_{gas} (ml / \text{min}) * P_{laboratorio} (mbar) * 273}{T_{laboratorio} (K) * 1013} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

2) Sistema de inyección de agua.

Consiste en pasar una corriente de caudal conocido de gas por un borboteador de agua, para que dicha corriente se sature de H₂O. Se considera que el tiempo de contacto entre el gas y el agua es suficiente como para alcanzar las condiciones de saturación a la temperatura del agua. Se utiliza una corriente de gas inerte, normalmente N₂. La cantidad de agua introducida depende principalmente de dos factores: el caudal de la corriente de gas que se pasa y la temperatura del agua. Como máximo, se hace pasar una corriente de 100-200 ml/min del gas a temperatura ambiente, que equivale a una concentración de agua en la mezcla en torno a 0.25-0.5% a 20°C. Si la temperatura es mayor, la cantidad de agua absorbida por el gas será más elevada. Este caudal se considera adecuado porque proporciona una cantidad suficiente de agua al sistema. No obstante, para casos en los que se desee introducir más agua, habría que aumentar la temperatura del agua en el borboteador.

El borboteador de vidrio de 1 litro de capacidad, que normalmente se opera con agua a temperatura ambiente. Para aumentar la temperatura, se debería meter el borboteador en un baño de agua termostatzado y con agitación para que la temperatura sea lo más uniforme posible. Está formado por dos piezas (el recipiente de agua y el tubo de inyección del gas), que se tienen que unir con una pinza, y además se recomienda poner un poco de grasa de grafito en la unión de ambas partes para favorecer el sellado.

La corriente de gas se introduce hasta la parte inferior del recipiente. El gas va ascendiendo, y durante el transcurso va absorbiendo agua, hasta llegar un momento en el que se satura. Tanto la corriente de entrada y salida se

encuentran en la parte superior, pero sin contacto entre ambas. La cantidad de vapor de agua arrastrada por el caudal de gas introducido al borboteador se calcula aplicando el modelo de Amagat, que supone la saturación de la corriente del gas y que se basa en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{Total}} = y_v \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{N_2}} = y_v \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$Q_{H_2O} * (1 - y_v) = Q_{N_2} * y_v \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2}}{(1 - y_v)} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_v} - 1} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde:

- Q_{H_2O} = Caudal de agua introducido (mlN/min).
- Q_{N_2} = Caudal de nitrógeno que entra en el borboteador (mlN/min).
- P_{sr} = Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor (mbar).
- P_v = Presión de vapor de agua a la temperatura del borboteador (mbar).
- y_v = Fracción molar de vapor de agua.

La presión de vapor de agua se calcula a partir de la correspondiente ecuación de Antoine (Ec. 2.7).

$$\ln P_v (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T_{\text{borboteado}} (K) + C} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

$$A = 18,3036$$

$$B = 3816,44$$

$$C = -46,13$$

3) Medidores de flujo másico.

Para trabajar con un caudal constante a lo largo de todo el experimento se regula el caudal de los reactantes mediante medidores de flujo másico. Constan de un sensor de caudal y una válvula de control.

En cada experimento, se regula la apertura de la válvula y se comprueba el caudal real mediante el uso del burbujímetro con el fin de obtener el caudal deseado de cada uno de los reactantes.

4) Burbujímetro.

Los medidores de flujo másico de la planta, aún siendo indispensables para mantener un flujo constante de gas, no sirven para saber el caudal real que se usa, ya que están calibrados con nitrógeno en condiciones normales de presión y temperatura; por tanto, es necesario medir el caudal real que se obtiene en las condiciones del experimento. Se utiliza el burbujímetro.

El caudal volumétrico de gas se mide a través del tiempo que tarda en recorrer una burbuja de jabón y agua un tubo cilíndrico de sección conocida. Determinando el volumen recorrido por unidad de tiempo, conoceremos el caudal volumétrico del gas. Los burbujímetros de los que se dispone en el laboratorio son 2 burbujímetros de 6 y otros 2 burbujímetros de 3 cm de diámetro externo. El cálculo para hallar el caudal de gas se resume en la siguiente ecuación:

$$Q \left(\frac{ml}{min} \right) = \frac{\pi * R^2 (cm^2) * 60 * Longitud(cm)}{Tiempo(s)}$$

No obstante, este es el diámetro de diseño pero en realidad puede variar un poco. Por lo tanto, el volumen de cada borboteador en función de la altura ha sido medido manualmente y se muestra en una escala en el propio borboteador. A continuación se muestra una imagen de un burbujímetro.



Figura 2.2. Imagen del burbujímetro utilizado.

5) Cálculos de caudales

Para una buena experimentación, es importante en primer lugar hacer un planteamiento de los experimentos que se quiere realizar: concentraciones de reactantes, concentraciones de oxígeno para conseguir distintas estequiometrías, cantidad de agua a añadir, cual es el gas de dilución, etc. Para ello, hay que determinar previamente la concentración de los gases en las botellas disponibles.

El parámetro que se utiliza para describir la estequiometría es el cociente entre la relación aire/combustible disponible para la reacción y la relación aire/combustible estequiométrica, denominado relación de exceso de aire, λ . La cantidad estequiométrica de oxígeno es la cantidad mínima necesaria para la combustión completa, y el valor dependerá del combustible elegido. Por tanto, sabiendo las estequiometrías que se quieren analizar y el oxígeno estequiométrico en función de la cantidad de combustible que se va a introducir, se puede conocer la cantidad necesaria de O_2 :

$$\lambda = \frac{O_2 \text{ (real)}}{O_2 \text{ (estequiométrico)}}$$

De esta forma: $\lambda > 1$: condiciones oxidantes o pobres en combustible
 $\lambda = 1$: condiciones estequiométricas
 $\lambda < 1$: condiciones reductoras o ricas en combustible

Sistema de reacción

El sistema de reacción consta de un reactor de flujo pistón de cuarzo, un horno eléctrico y un sistema de control de temperatura del horno.

Reactor de flujo pistón

Para el estudio de la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano y su interacción con NO se emplea un reactor tubular de cuarzo. Se eligió este tipo de material porque, a pesar de su elevado coste, es inerte para las reacciones que se llevan a cabo, de esta forma se minimizan las reacciones catalíticas promovidas por las superficies sólidas del reactor. La Figura 2.3. muestra el reactor utilizado.



Figura 2.3. Imagen de las dos partes de las que consta el reactor.

El reactor consta de dos piezas independientes que se unen posteriormente.

La presencia de ácido fluorhídrico o altas concentraciones de álcalis, como el sodio, pueden atacar al cuarzo y producir la destrucción total del reactor. Por ello, es necesario conocer en detalle la composición de todos los materiales y

reactivos que estén en contacto con este equipo y no utilizar compuestos que pueden alterar la estructura cristalina del cuarzo.

El diseño tiene como objetivo de evitar en lo posible la dispersión axial de gas y funcionar así en régimen de flujo pistón (Figura 2.4).

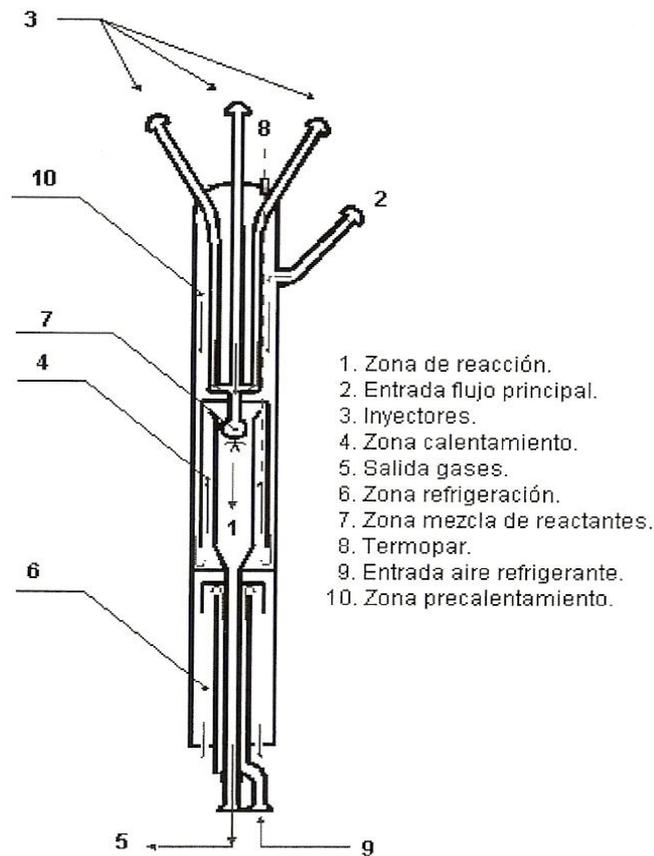


Figura 2.4. Esquema del reactor de cuarzo de flujo pistón.

El reactor dispone de cuatro entradas: tres inyectores y la entrada de flujo principal. Por la entrada (2) ubicada en un lateral de la parte superior del reactor se introduce la corriente de N_2 saturado en vapor de agua. Por el resto de inyectores se introducen los demás gases.

Antes de alcanzar la zona de mezcla de reactantes (7), el flujo principal pasa por las zonas de precalentamiento (4) y (10). El resto de gases se introduce por los inyectores (3) y se precalientan en la zona (10). Estos gases se mezclan rápidamente en (7), justo antes de llegar a la zona de reacción (1) donde se

produce la mezcla con la corriente principal. La reacción tiene lugar en la zona de reacción (1) (8,7 milímetros de diámetro interno y 200 milímetros de longitud) en aproximadamente 200 milisegundos. Este es un valor medio del tiempo de residencia. El valor de esta variable para cada experimento viene dado por la siguiente ecuación (Ec. 2.8).

$$t_r (s) = \frac{V_{reacción}}{Q_t(P_{sr}, T_{sr})} = \frac{192,097 * P_{sr}}{Q_{t,N} * T_{sr}} = \frac{194,6}{T_{sr}} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde:

- t_r = Tiempo de residencia (s).
- P_{sr} = Presión del reactor (mbar).
- T_{sr} = Temperatura del reactor (K).
- $Q_t (P_{sr}, T_{sr})$ = Caudal total de gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (ml/min).
- $Q_{t,N}$ = Caudal total de gases reactantes en condiciones normales (mlN/min).

Posteriormente, y bajo condiciones de flujo pistón, los productos de reacción atraviesan la zona de refrigeración (6) donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire (9) que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases. El termopar de tipo K (8) mide en todo momento la temperatura de la zona de reacción.

Las uniones de las entradas del reactor y salida con sus respectivas conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo que evitan las roturas por tensión debidas a la dilatación. Con el fin de evitar fugas en estos elementos de unión se aplica grasa de alto vacío. Es importante señalar que la manipulación de los elementos de cuarzo (reactor, rótulas) debe realizarse con extremo cuidado debido a su fragilidad y elevado coste.

Es fundamental asegurarse que la zona de reacción (1) coincide con las zonas calefactoras del horno donde se consigue uniformidad de temperatura, de forma que no se superen los 10°C de diferencia a lo largo de toda la zona de reacción.

La Figura 2.5. muestra las dimensiones del reactor, la zona de reacción y la zona de refrigeración del mismo.

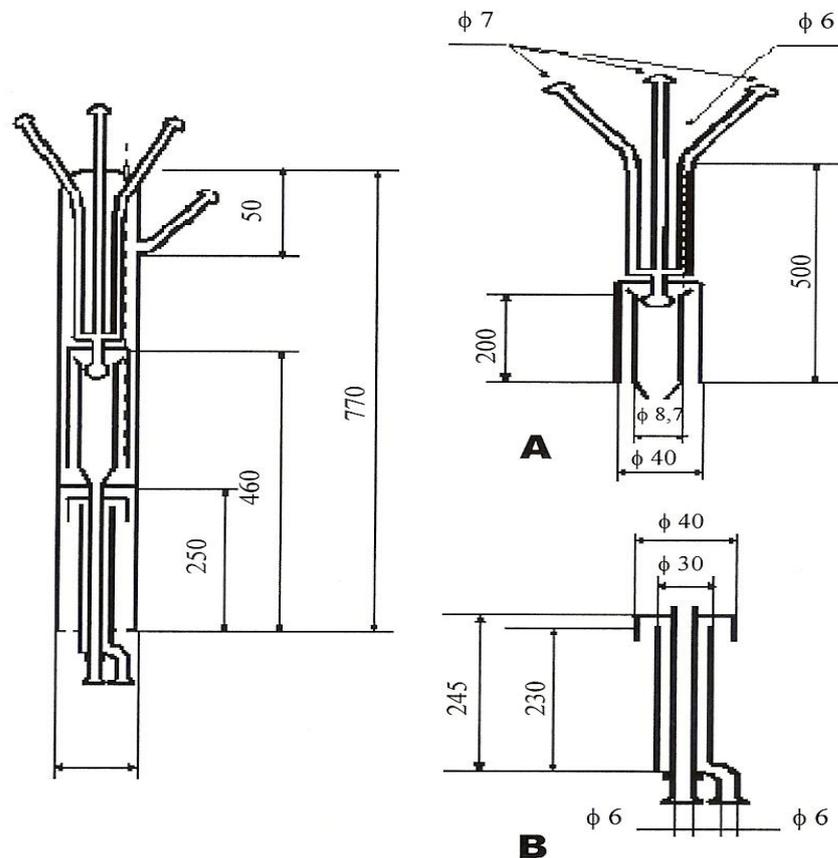


Figura 2.5. Dimensiones del reactor (mm). A) Zona de reacción, de mezcla e inyectores. B) Zona de refrigeración.

Horno eléctrico

Es un horno eléctrico de tubo vertical abierto de 20 kW de potencia de la casa Forns Hobersal S.L, modelo TR-1, con tres zonas calefactoras independientes que proporcionan la temperatura adecuada para cada experimento mediante una unidad de control que regula la potencia de trabajo. En la actualidad está ubicado en la instalación del reactor de cuarzo. La temperatura máxima que permite alcanzar este equipo es 1200°C.

Uno de los principales objetivos del horno es mantener un perfil de temperaturas uniforme (10 K de diferencia máxima) en la zona de reacción. Para conseguir este objetivo, este equipo dispone de tres zonas calefactoras que pueden ser reguladas individualmente. Para evitar pérdidas de calor, el horno está reforzado por dos tipos de aislantes diferentes: aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y se coloca lana de cuarzo que cubre la holgura existente entre el reactor y el horno, a la entrada y salida del mismo.

El sistema de control de temperatura se encuentra en una caja independiente diseñada por los fabricantes del equipo. Incluye un módulo regulador de temperatura y módulo que controla la potencia de trabajo del horno para alcanzar las temperaturas deseadas en las zonas calefactoras. El módulo regulador de temperatura está constituido por tres controladores PID y cuenta con 4 programas de 15 segmentos, microprocesador, alarma y memoria no volátil.

El horno consta de un sistema de apertura lateral que nos permite visualizar las resistencias de forma sencilla, y cambiarlas en caso necesario. El horno utiliza 6 resistencias en espiral de 20 ohmios (tres zonas calefactoras, con dos resistencias en cada zona, una a cada lado del horno).

Es importante realizar el perfil de temperaturas de la zona de reacción para asegurarse de que se trabaja en condiciones isoterma.

A continuación se muestra una imagen en la que se puede ver el horno abierto (Figura 2.6.) y además de una imagen del panel de control de temperatura de dicho horno (Figura 2.7.).



Figura 2.6. Horno eléctrico abierto.



Figura 2.7. Panel del control de temperatura del horno.

SISTEMA DE DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE GASES

Los gases de salida del reactor deben ser detectados y analizados para determinar cuantitativamente su concentración.

Los equipos básicos que integran el sistema de detección y análisis en continuo de gases son:

- Analizadores de NO.
- Microcromatógrafo de gases.
- Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*).

La Tabla 2.2 muestra los compuestos analizados en este proyecto así como el método de análisis utilizado.

Tabla 2.2. Compuestos analizados en este estudio experimental y método de análisis utilizado para cada uno de ellos.

Especies analizadas	Equipo de análisis
Cianuro de hidrógeno (HCN)	Espectrómetro FTIR
Monóxido de nitrógeno (NO)	Analizador de NO
Acetileno (C ₂ H ₂)	Cromatógrafo
DMM (C ₃ H ₈ O ₂)	Cromatógrafo
Resto de sustancias	Cromatógrafo

Analizador de NO

La instalación cuenta con un aparato de medida que ha sido utilizado en este trabajo para determinar cuantitativamente la concentración de NO del gas de salida del reactor, debido a la facilidad y rapidez de análisis de estos compuestos mediante estos analizadores, ya que se recoge directamente en pantalla el valor de concentración de estas especies en los gases de salida analizados.

A continuación se muestra un imagen del analizador de NO (Figura 2.8).



Figura 2.8. Analizador de NO.

Cromatógrafos

Para el análisis en línea del gas producto se ha hecho uso del microcromatógrafo de gases Agilent 3000.

El microcromatógrafo de gases se muestra en la Figura 2.18. Se han tomado medidas de concentración de: C_2H_2 , DMM, CO y CO_2 .

Consta de tres módulos, cada uno de los cuales está conformado por: una columna de muestra, una columna de referencia, un detector de conductividad térmica (TCD), un equipo de control electrónico de la presión (EPC), solenoides de flujo de gas y una tarjeta de control.

A continuación se muestra una imagen de micro-GC utilizado. (Figura 2.9.)

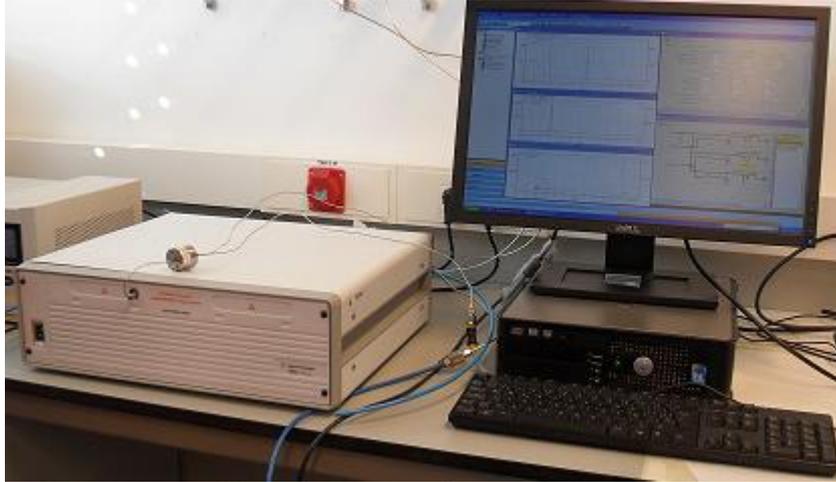


Figura 2.9. Micro-GC con el ordenador en el que se obtiene los datos.

Los módulos del cromatógrafo son los siguientes:

- Módulo A, constituido por una columna OV1 cuyo gas portador es argón. Este módulo detecta los compuestos C_3 , C_4 y más pesados (en teoría hasta C_{12}), los compuestos polares y los oxigenados.
- Módulo B, columna PPU y gas portador helio. Este módulo detecta los hidrocarburos ligeros, tales como: metano (CH_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), así como CO_2 y H_2O . Los gases permanentes salen al principio en un solo frente.
- Módulo C, columna tamiz molecular cuyo gas portador es helio. En esta columna se detectan los gases permanentes: He, Ar, H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO. Gracias al *backflush*, conformado por una precolumna PU, el resto de sustancias contenidas en la muestra no llegan a entrar en la columna, evitando que ésta se contamine.

El *backflush* es una técnica mediante la cual evitamos que ciertos compuestos que podrían contaminar una columna entren en la misma. Los módulos dotados de *backflush* constan de una precolumna situada antes de la columna de separación. Esta precolumna separa previamente los compuestos a analizar de

aquéllos que se considera que no deben entrar en la columna de análisis. Una vez separados los compuestos, y de acuerdo al tiempo de *backflush* seleccionado, la precolumna gira, enviando a la salida del micro-GC los compuestos indeseados. Es fundamental optimizar el tiempo de *backflush*, ya que si escogemos un tiempo demasiado corto no veremos la señal de los analitos, y si es demasiado alto, entrarán analitos que pueden contaminar la columna favoreciendo una degradación más rápida de la misma

Las condiciones de operación del método fijado para el micro-GC se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Condiciones de operación del método fijado.

Columna	Módulo A	Módulo B	Módulo C
Temperatura de la columna (°C)	90	75	65
Tiempo de <i>backflush</i> (s)	10	6	-
Presión (psi)	30	21	15
Tiempo de análisis (s)	150	150	150

La mejor forma de entender el funcionamiento es analizar lo que ocurre durante un análisis, que se detalla a continuación.

La muestra gaseosa se introduce en la cámara calentada del micro-GC. La cámara regula la temperatura de la muestra y la dirige al inyector. A continuación, el inyector conduce la muestra a la columna, mientras que una bomba de vacío contribuye a trasladar la muestra por el sistema. Después de atravesar el inyector, el gas de muestra se introduce en la columna, que normalmente lo separa en los gases componentes en menos de 180 segundos.

Después de realizarse la separación en la columna, el gas de muestra fluye a través del detector de conductividad térmica (TCD). Los gases portador y de muestra alimentan por separado este detector, pasando cada uno de ellos por diferentes filamentos calientes. La conductividad térmica variable de las moléculas presentes en la muestra produce un cambio en la resistencia eléctrica de los filamentos de muestra en comparación con la referencia o los filamentos portadores.

El control electrónico de la presión (EPC) controla electrónicamente y con exactitud la temperatura, la presión y el flujo durante el análisis y entre los gases sin intervención del operador.

Espectrómetro FTIR (Fourier Transform Infra-Red)

El espectrómetro FTIR se usa para cuantificar la cantidad de HCN que se produce en la reacción de las mezclas acetileno-etanol con NO, así como de elemento de control, ya que nos permite comprobar cómo las cantidades de los reactantes y productos aumentan o disminuyen de una temperatura a otra.

A continuación se muestra una imagen del FTIR utilizado (Figura 2.10.)

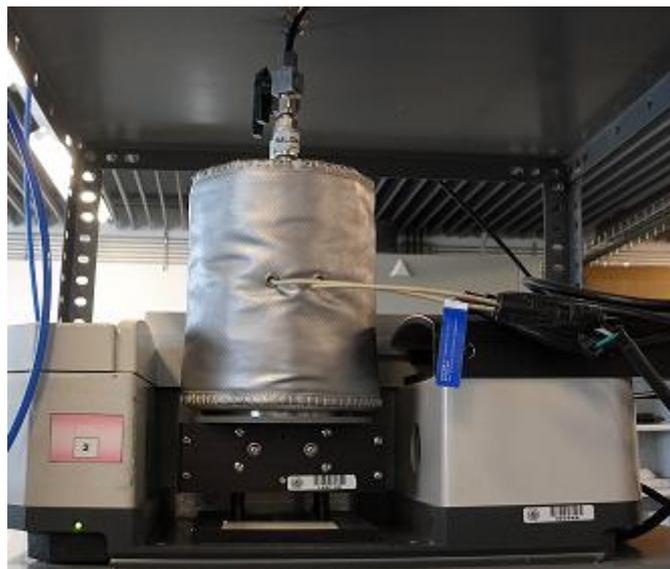


Figura 2.10. FTIR utilizado en este trabajo.

La absorción de radiación infrarroja no es suficientemente energética como para producir las transiciones electrónicas que se dan cuando se trata de las radiaciones ultravioleta y visible. De esta forma, la absorción de la radiación infrarroja queda limitada a especies moleculares que posean pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. La frecuencia de vibración puede ser detectada por un equipo de medida y convertida en un espectro de picos a diferentes longitudes de onda, únicos para cada molécula. La radiación infrarroja absorbida por las moléculas poliatómicas y diatómicas heteronucleares depende del número y tipo de átomos, de sus ángulos y fortaleza de enlace.

Es importante destacar que este método no puede aplicarse al análisis de especies homonucleares, ya que su momento dipolar no se altera durante la vibración o rotación y, en consecuencia, no absorben en el infrarrojo.

El instrumento empleado en esta instalación para detectar y analizar los gases según este método, es un espectrómetro multiplex que utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de datos (FTIR). Los componentes principales son:

- Láser de He-Ne.
- Interferómetro: Divisor de haz de KBr y espejos (móvil, inmóvil).
- Detector DTGS (IR medio $4000-400\text{ cm}^{-1}$).
- Software WINFIRST v.3.1.
- Celda complementaria para el análisis de gases.

La Figura 2.11. muestra el funcionamiento del espectrómetro FTIR. Las ondas de luz emitidas por la fuente de radiación infrarroja (láser de He-Ne) viajan al interferómetro. El divisor de haz envía la luz en dos direcciones perpendiculares: parte va a un espejo inmóvil y parte a un espejo móvil. Cuanto mayor es la trayectoria del espejo móvil, mayor es la resolución del

instrumento. Al combinarse nuevamente las ondas de luz, la diferencia de longitudes de onda produce interferencia constructiva y destructiva: interferograma. La muestra gaseosa absorbe todas las longitudes de onda características de su espectro y resta las específicas del interferograma. Esta variación de energía en el dominio del tiempo es registrada por el detector. Posteriormente, la señal eléctrica de salida del detector es transformada en formato digital (convertidor ACD) para poder ser reconocida por el ordenador. Mediante una rutina matemática (transformada de Fourier) se convierte en el interferograma (señal en el dominio del tiempo) en un espectro (señal en el dominio de la frecuencia).

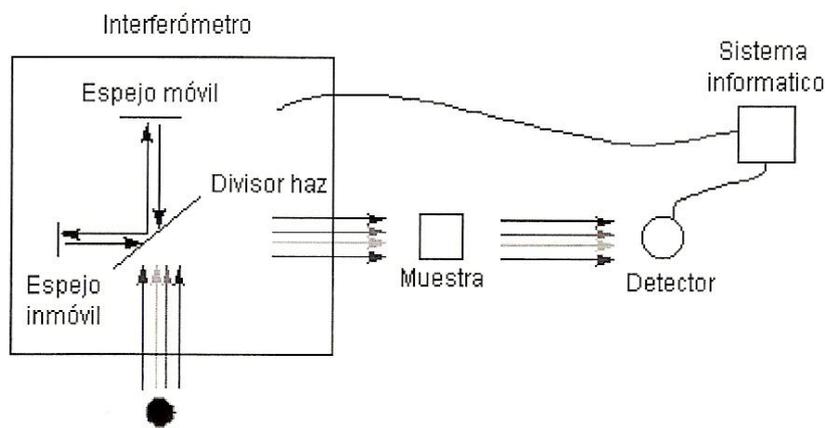


Figura 2.11. Esquema de funcionamiento del espectrómetro FTIR.

El FTIR se maneja por medio del ordenador, mediante el software Winfirst v.3.1, que a su vez actúa de sistema de recogida, lectura y almacén de datos. Es importante destacar que antes de comenzar la recogida de datos, es necesario realizar un blanco, más comúnmente llamado *Background*. Para ello, se introducen en la celda de gases 1000 mlN/min de nitrógeno.

Los componentes electrónicos del espectrómetro FTIR y, en especial, la parte llamada interferómetro deben purgarse constantemente con nitrógeno con el fin de crear una atmósfera inerte y evitar su oxidación. Para ello, la planta dispone de un rotámetro que permite mantener constante el caudal de purga de nitrógeno (30 mlN/min).

Por último, es importante destacar que este aparato de medida es extremadamente sensible a las vibraciones, calor, humedad, etc., por lo que hay que evitar trabajar en situaciones extremas de estas condiciones.

La concentración de HCN no se obtiene de manera directa del espectrómetro FTIR. A continuación se describe brevemente el proceso a seguir para la obtención de estos valores.

Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia que detecta el espectrómetro varía proporcionalmente con la concentración. Sin embargo, empíricamente se comprueba que esta variación no es lineal, especialmente en el caso de las moléculas ligeras (CO, NO, etc.). Ésto es debido en gran parte a que las bandas de absorción en el infrarrojo son relativamente estrechas. Por este motivo, es imprescindible disponer de un calibrado de todas las especies que vayan a ser analizadas en los experimentos.

El software utilizado (Winfirst v.3.1) dispone de una librería de datos que contiene espectros de diversos compuestos en un amplio intervalo de concentraciones, pero no tiene datos que puedan ser usados para cuantificar la concentración del HCN, por lo que se calibra esta sustancia.

ANEXO 3: PROCEDIMIENTO
SEGUIDO EN UN EXPERIMENTO

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de la oxidación de mezclas acetileno-dimetoximetano, así como de su interacción con NO. Las mezclas se estudia en condiciones muy reductoras, reductoras, estequiométricas y oxidantes. Cada una de estas se estudia con dos concentraciones distintas de DMM 50 y 200 ppm sin NO y luego se hace un experimento trabajando a 200 ppm de DMM y 500 ppm de NO. Siendo la concentración de acetileno en todos los casos de 200 ppm. Así se conforman los 12 experimentos que se van a realizar en el presente trabajo. Para cada uno de estos experimentos se realiza un análisis de productos para un rango de temperaturas que es desde 100 a 1150 °C.

A continuación, se describe el procedimiento experimental seguido.

Preparación previa de los experimentos

Se realizan un total de 12 experimentos. Para prepararlos, hay que tener en cuenta una serie de detalles:

- **El flujo necesario de la mezcla reactante diluida:** el cálculo de este flujo viene especificado en el Anexo 2. Mediante las fórmulas que aparecen en el anexo anteriormente mencionado se realiza una hoja de Excel para calcular caudales para los distintos reactantes de cada experimento.
- **Las capacidades de los controladores de flujo másico (CFMS):** se conocen los intervalos de operación de los CFMS. Es importante tener en cuenta que los CFMS operan de manera óptima entre un 10% y un 90% de su capacidad de flujo máxima.
- **La disponibilidad de las botellas de gas necesarias:** para los experimentos realizados, se han utilizado las botellas detalladas en la Tabla 2.1 del Anexo 2. Se tiene que asegurar de que la cantidad de gas en la botella es suficiente para realizar todos los experimentos.

Procedimiento experimental

Preparación del equipo

Antes de comenzar la parte experimental, se han de realizar unas actividades previas para asegurar que la instalación se encuentra completamente preparada para la realización de los experimentos.

- Revisar que el reactor de cuarzo está montado correctamente y que la zona de reacción se encuentra ubicada entre las resistencias del horno calefactor. Limpiar cuidadosamente los orificios de entrada y salida del reactor con acetona, y sellar dichas conexiones con grasa de grafito, para evitar de esta forma las posibles fugas.
- Realizar los perfiles de temperatura del horno calefactor (detallados en el Anexo 4).
- Comprobar que el analizador NO funciona correctamente, calibrando el analizador.
- Conectar un filtro a la salida del reactor para evitar que lleguen impurezas sólidas a los analizadores procedentes de la reacción, y que podrían dañar estos analizadores.
- Conectar un condensador de agua para evitar que el agua pueda entrar a los analizadores y pueda estropearlos.

Realización de un experimento

Antes de realizar cualquier experimento se han de conectar las correspondientes líneas y botellas. Los medidores se seleccionan dependiendo del flujo de reactante necesario en cada caso. Los gases reactantes se alimentan a la instalación a una presión de trabajo de 5 atm.

Se calibran los caudales, comprobando que se está suministrando el caudal deseado por cada una de las líneas, para lo cual se mide el flujo de cada reactante con el burbujímetro y se van ajustando los CFMS hasta obtener el flujo deseado. Una vez ajustados los CFMS, se conecta la salida del reactor a los analizadores. Se pone en marcha el sistema de refrigeración mediante aire comprimido y se conecta la campana de extracción de gases correspondiente.

Una vez que se han comprobado las conexiones y se han calibrado los distintos aparatos, se puede proceder a la realización del experimento. Cada experimento abarca el intervalo de temperaturas desde 100 °C hasta 1150 °C. Se fijan las temperaturas de consigna en el controlador del horno, Anexo 4, de forma que permitan alcanzar la temperatura deseada.

Una vez comprobados los caudales que se desean tener y que se tiene el mismo caudal a la entrada que a la salida de reactor, se procede a aumentar la temperatura primero por 100 °C y luego haciendo los incrementos correspondientes

Mientras se conectan las corrientes y se comprueba que todo este perfectamente conecta, se le picha en el micro-GC nitrógeno para limpiar las columnas de posibles residuos y poder trabajar a continuación con él.

Para la toma de datos se procede de la siguiente manera:

Durante el experimento para cada temperatura se realizan cuatro análisis de los gases productos que salen del reactor, con el micro-GC para realizar una media de dichas medidas

Cada análisis en el micro-GC dura 2.5 minutos. Cuando ya ha tomado la última muestra el micro-GC para analizarla, se sube la temperatura hasta el siguiente

Anexo 3: Procedimiento seguido en un experimento

valor deseado, se espera hasta que se estabilice la temperatura en los controladores y se vuelve a empezar el proceso de toma de datos descrito.

Una vez finalizado el experimento se cierran las botellas de gases, se apaga el horno y los equipos, se dejan en las condiciones adecuadas para la realización del siguiente experimento.

ANEXO 4: PERFILES DE
TEMPERATURA

Para la correcta realización de los experimentos es necesario trabajar con un perfil de temperaturas bien definido. Por lo que antes de llevar a cabo la parte experimental del citado proyecto, hay que realizar los perfiles de temperatura en el horno cerrado que se va a utilizar.

El horno incluye tres elementos calefactores eléctricos (tres resistencias). Estos elementos pueden ajustarse individualmente, gracias a un controlador, para conseguir una zona de reacción isoterma en el reactor. Es importante usar un perfil de temperaturas bien definido para obtener una temperatura homogénea dentro de la zona de reacción y asegurar una interpretación precisa de los resultados experimentales, permitiendo su reproducción mediante modelado.

La zona de reacción se encuentra comprendida entre los tres elementos calefactores del horno. Se considera que la zona de reacción se encuentra a temperatura homogénea cuando la variación de temperaturas a lo largo de dicha zona no excede de 10°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

El funcionamiento del horno eléctrico se encuentra explicado en detalle en el Anexo 2.

El valor de temperatura fijado en el *set point* del controlador para cada una de las resistencias no tiene porqué ser el valor real en la zona de reacción, ya que se producen desviaciones. Esto da lugar a que se deban buscar experimentalmente qué valores de consigna se deben colocar en los controladores para alcanzar la temperatura deseada en la zona de reacción, y que ésta sea lo más homogénea posible.

Para determinar los valores de consigna adecuados para alcanzar las temperaturas deseadas durante los experimentos, se han realizado perfiles de temperaturas a lo largo de la longitud de la zona de reacción cada 100°C , desde 100 a 400°C , y a partir de 500°C se hace un perfil cada 25°C . Se ha tomado este intervalo de temperaturas (100 a 1150°C) porque es en el cual se quiere ver que como ocurren las reacciones. Como el perfil de temperaturas se ve afectado por el flujo que circula por el reactor, para su realización se ha

introducido un caudal volumétrico constante de N_2 de 1000 mlN/min, que es el caudal que se utiliza en los distintos experimentos.

Para determinar el perfil de temperaturas, se introduce un termopar tipo K en la zona de reacción y se mide la temperatura real cada dos centímetros a lo largo de los 20 centímetros de los que consta la zona de reacción.

Una vez fijado el punto de consigna, se debe esperar a que se estabilice la temperatura. Si los valores de temperaturas registrados no se ajustan a los valores deseados, se cambia la consigna de las resistencias y se vuelve a medir hasta que se consigue una temperatura homogénea y ajustada al valor deseado.

La Tabla 4.1 muestra la temperatura de consigna seleccionada en cada controlador, así como la temperatura media alcanzada en la zona de reacción con estas consignas.

Tabla 4.1 Temperatura real de la zona de reacción y puntos de consigna para cada uno de los controladores para alcanzar la temperatura deseada.

Temperatura	Temperatura media	Setpoint controlador 1	Setpoint controlador 2	Setpoint controlador 3
100	102,63	105	90	105
200	200,11	200	180	200
300	301,34	303	275	303
400	400,01	403	377	403
450	450,58	455	425	455
500	503,59	505	475	505
525	525,77	530	500	530
550	550,78	555	530	560
575	575,11	580	550	580
600	600,22	605	580	610
625	625,02	630	605	635
650	650,88	655	630	665
675	675,08	680	655	690
700	700,19	705	675	715
725	725,22	730	700	740
750	750,33	763	743	763
775	775,22	788	768	788
800	800,14	816	791	816
825	825,06	841	816	841
850	850,03	866	841	866
875	875,03	891	866	891
900	900,02	916	891	916
950	950,11	966	939	966
1000	999,78	1016	993	1016
1100	1100,22	1117	1098	1120

En la Figura 4.1 se puede observar el resultado del perfil de temperaturas a lo largo de la zona de reacción, una vez determinados los valores de consigna para cada temperatura. La longitud de 20 cm corresponde a la entrada de los gases en la zona de reacción y la longitud de 0 cm a la salida.

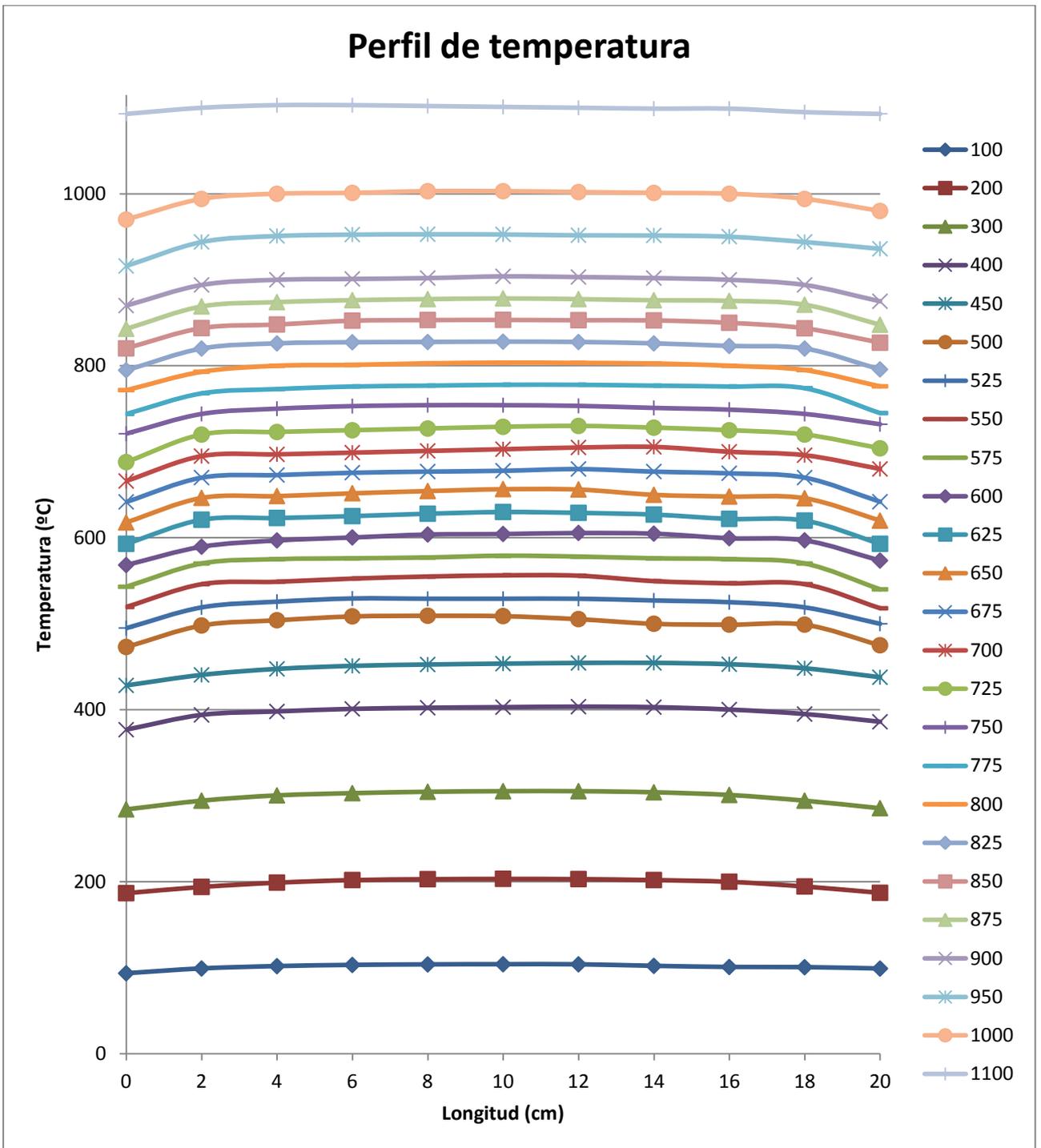


Figura 4.1. Gráfica del perfil de temperaturas.

Con los valores precisos de los controladores, se puede conseguir una temperatura prácticamente constante en la zona de reacción.

A lo largo de los 20 cm, que se toman como homogéneos de zona isoterma la temperatura puede variar entorno a unos 10 °C, ya que es muy difícil con seguir una temperatura exacta en las tres zonas del reactor por lo que se toma un rango de variación.

Para el cálculo del tiempo de residencia se tomarán 20 centímetros como longitud de la zona de reacción, ya que aunque en los extremos de la zona de reacción se produzca una ligera disminución de temperatura, en estas zonas también se lleva a cabo la reacción.

ANEXO 5: RESULTADOS DE LOS
EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE
MEZCLAS DE ACETILENO-
DIMETOXIMETANO

Para estudiar la influencia que tiene la adición de dimetoximetano sobre la oxidación de acetileno se han llevado a cabo los experimentos indicados en las Tablas 5.1 a 5.12.

Tabla 5.1. Experimento 1. ($\lambda = 0.2$, 50 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	H ₂ (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)
0	524	50	0	0	0	0	0	0	0
550	501	45	0	29	4	0	0	0	0
600	468	41	0	29	4	0	4	0	0
650	466	34	0	30	2	0	6	0	0
700	462	32	0	33	12	0	7	0	0
725	459	27	0	40	25	0	7	0	0
750	457	23	0	44	40	0	6	0	0
775	437	18	137	46	2	0	5	0	0
800	428	5	165	48	9	0	2	0	0
825	418	0	179	50	5	0	1	4	8
850	408	0	179	67	5	0	0	0	12
875	398	0	189	85	0	0	0	0	10
900	393	0	194	89	0	0	0	0	10
925	390	0	207	93	0	93	0	0	10
950	393	0	207	109	0	106	0	0	6
1000	362	0	207	163	0	164	0	0	0
1100	292	0	331	224	0	344	0	0	0

Tabla 5.2. Experimento 2. ($\lambda = 0.2$, 200 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	H ₂ (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₄ (ppm)
0	488	199	0	0	0	0	0	0	0	0
550	462	195	0	0	5	0	0	0	0	0
600	465	202	0	0	8	0	5	0	0	0
650	459	195	0	0	13	0	3	0	0	0
700	452	167	0	8	24	0	8	0	0	0
725	448	139	0	30	43	0	20	0	0	0
750	443	125	0	38	45	0	28	23	0	0
775	418	56	253	40	49	180	20	25	15	23
800	388	21	398	42	49	263	10	28	33	15
825	378	13	469	45	41	340	3	13	40	23
850	358	8	542	50	30	386	0	0	46	23
875	353	0	612	60	23	393	0	0	42	31
900	348	0	567	90	17	369	0	0	42	23
925	343	0	547	124	10	363	0	0	35	20
950	342	0	542	167	1	370	0	0	30	0
1000	338	0	532	199	1	410	0	0	19	0
1100	329	0	578	248	0	614	0	0	0	0

Tabla 5.3. Experimento 3. ($\lambda = 0.2$, 200 ppm DMM y 500 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	H ₂ (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₄ (ppm)	NO (ppm)
0	485	199	0	0	0	0	0	0	0	0	517
550	485	194	0	0	7	0	0	0	0	0	517
575	485	192	0	0	13	0	0	0	0	0	517
600	485	188	0	0	17	0	2	0	0	0	516
650	459	188	0	9	14	0	4	0	0	0	516
700	459	164	0	10	28	0	8	0	0	0	516
725	459	135	0	20	33	0	20	0	0	0	516
750	459	130	0	28	43	0	25	15	0	0	515
775	411	42	308	33	50	143	22	26	18	10	508
800	398	13	378	37	55	227	20	23	30	20	508
825	393	11	438	40	51	295	3	19	37	38	508
850	383	5	479	50	30	360	0	5	43	30	508
875	377	4	506	56	23	373	0	0	45	23	508
900	368	0	512	95	15	358	0	0	39	23	508
925	366	0	527	128	0	363	0	0	29	15	508
950	363	0	512	149	0	374	0	0	35	0	508
1000	358	0	487	191	0	423	0	0	26	0	488
1100	335	0	487	310	0	621	0	0	0	0	468

Tabla 5.4. Experimento 4. ($\lambda = 0.7$, 50 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	H ₂ (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)
0	522	50	0	0	0	0	0	0
550	494	38	0	5	6	0	3	0
600	485	27	0	30	4	0	2	0
650	472	23	0	48	9	0	6	0
700	388	17	179	53	5	0	6	7
725	363	11	221	73	1	0	8	8
750	300	6	331	87	8	89	8	19
775	190	4	441	220	6	121	6	13
800	99	2	607	233	12	174	1	22
825	75	2	636	249	6	216	3	25
850	36	0	731	323	4	220	0	3
875	34	0	646	418	0	229	0	0
900	34	0	527	507	0	238	0	0
925	34	0	483	563	0	248	0	0
950	11	0	441	626	0	270	0	0
1000	0	0	345	729	0	336	0	0
1100	0	0	303	793	0	418	0	0

Tabla 5.5. Experimento 5. ($\lambda = 0.7$, 200 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	H ₂ (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₄ (ppm)
0	452	199	0	0	0	0	0	0	0	0
500	446	191	0	24	1	0	1	0	0	0
550	446	191	0	19	6	0	2	0	0	0
600	431	197	0	29	14	0	2	0	0	0
650	411	188	0	52	22	0	6	0	0	0
700	403	161	0	59	34	0	11	5	0	0
725	378	142	0	90	42	0	25	12	0	0
750	330	75	253	93	46	119	30	24	12	31
775	300	29	542	96	56	245	30	28	29	23
800	99	4	977	225	35	478	10	13	46	54
825	60	0	1094	298	15	509	0	0	30	0
850	30	0	1060	398	8	490	0	0	20	0
875	78	0	995	478	7	444	0	0	18	0
900	119	0	796	506	0	388	0	0	15	0
925	129	0	753	634	0	355	0	0	0	0
950	145	0	651	702	0	351	0	0	0	0
1000	125	0	615	778	0	398	0	0	0	0
1100	65	0	615	905	0	693	0	0	0	0

Tabla 5.6. Experimento 6. ($\lambda = 0.7$, 200 ppm DMM y 500 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	H ₂ (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₄ (ppm)	NO (ppm)
0	469	199	0	0	0	0	0	0	0	0	504
500	467	196	0	10	1	0	1	0	0	0	504
550	444	196	0	20	12	0	1	0	0	0	504
600	438	194	0	38	12	0	4	0	0	0	504
650	422	187	0	39	22	0	6	0	0	0	502
700	386	158	0	90	32	0	13	0	0	0	500
725	384	124	181	92	40	0	22	12	5	0	496
750	347	72	290	99	54	172	31	25	18	0	496
775	293	28	506	120	56	245	30	24	38	23	491
800	211	8	796	199	44	352	16	28	37	23	481
825	138	4	940	277	18	415	6	14	42	31	477
850	115	3	904	382	19	414	2	0	38	0	471
875	128	0	868	491	0	375	0	0	36	0	479
900	139	0	822	558	0	344	0	0	26	0	481
925	129	0	760	648	0	327	0	0	18	0	480
950	129	0	716	694	0	328	0	0	10	0	478
1000	129	0	615	806	0	382	0	0	0	0	450
1100	64	0	597	960	0	570	0	0	0	0	298

Tabla 5.7. Experimento 7. ($\lambda = 1$, 50 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₄ (ppm)
0	460	50	0	0	0	0	0	0	0
450	452	50	0	5	4	0	0	0	0
500	434	50	0	13	6	0	0	0	0
550	431	50	0	14	6	2	0	0	0
600	426	45	0	24	10	4	0	0	0
650	416	32	36	27	12	6	0	0	0
700	362	22	217	38	11	9	0	0	0
725	324	6	307	44	17	12	0	0	0
750	209	2	452	157	8	12	8	6	14
775	70	0	716	199	0	4	15	0	17
800	0	0	569	517	0	0	0	0	0
825	0	0	448	647	0	0	0	0	0
850	0	0	348	746	0	0	0	0	0
875	14	0	325	805	0	0	0	0	0
900	12	0	208	869	0	0	0	0	0
950	12	0	253	898	0	0	0	0	0
1000	10	0	217	937	0	0	0	0	0
1100	0	0	169	1000	0	0	0	0	0

Tabla 5.8. Experimento 8. ($\lambda = 1$, 200 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₄ (ppm)
0	504	199	0	0	0	0	0	0	0
400	501	199	0	4	0	0	0	0	0
450	488	199	0	7	0	0	0	0	0
500	494	199	0	13	0	0	0	0	0
525	484	197	0	21	8	2	0	0	0
550	470	195	0	20	10	0	0	0	0
575	468	192	0	23	10	2	0	0	0
600	459	188	0	27	15	4	0	0	0
625	445	185	0	45	17	4	0	0	0
650	455	176	0	41	22	16	0	0	0
700	423	127	144	58	30	17	0	0	0
725	376	85	253	80	41	27	13	11	11
750	327	28	597	86	40	26	21	30	30
775	149	6	946	199	30	11	13	50	50
800	10	2	1195	286	10	1	0	28	28
825	50	0	996	428	4	1	0	24	24
850	110	0	905	538	0	0	0	24	24
875	108	0	761	659	0	0	0	17	17
900	119	0	724	702	0	0	0	10	10
1100	50	0	615	886	0	0	0	0	0

Tabla 5.9. Experimento 9. ($\lambda = n1$, 200 ppm DMM y 500 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	MF (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₄ (ppm)	NO (ppm)
0	508	199	0	0	0	0	0	0	0	528
400	504	199	0	10	0	0	0	0	0	528
450	504	194	0	19	0	0	0	0	0	527
500	500	192	0	24	4	2	0	0	0	530
525	496	193	0	26	9	3	0	0	0	528
550	488	188	0	34	9	4	0	0	0	529
575	482	186	0	35	8	4	0	0	0	529
600	468	181	0	34	16	8	0	0	0	526
625	455	176	0	34	14	9	0	0	0	529
650	466	162	0	33	16	10	0	0	0	531
700	412	118	144	75	26	21	0	0	0	528
725	385	66	326	75	36	28	14	15	0	528
750	317	24	543	132	42	26	14	25	31	528
775	239	5	832	151	27	14	8	40	31	523
800	91	0	1095	239	20	4	0	40	23	508
825	80	0	991	398	7	0	0	29	8	523
850	100	0	896	548	1	0	0	22	0	528
875	109	0	796	647	0	0	0	16	0	528
900	123	0	647	743	0	0	0	10	0	523
1100	48	0	543	1013	0	0	0	0	0	523

Tabla 5.10. Experimento 10. ($\lambda = 20$, 50 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	MF (ppm)
0	448	50	0	0	0	0
450	448	50	0	15	0	0
500	333	50	0	188	6	1
525	311	50	0	233	3	0
550	296	50	0	272	8	0
575	264	45	108	288	0	0
600	248	41	108	320	8	0
625	235	38	108	331	2	8
650	223	30	180	328	12	5
675	192	24	253	312	22	12
700	129	6	434	357	0	9
725	50	0	557	438	0	4
750	0	0	507	592	0	0
775	0	0	269	876	0	0
800	0	0	249	899	0	0
900	0	0	0	1139	0	0
1100	0	0	0	1145	0	0

Tabla 5.11. Experimento 11. ($\lambda = 20$, 200 ppm DMM y 0 ppm de NO) Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	MF (ppm)
0	492	199	0	0	0	0
400	479	199	0	0	4	2
450	466	196	0	32	8	3
500	384	192	0	163	13	0
525	309	187	0	280	17	2
550	187	187	0	343	15	2
575	177	177	108	391	10	5
600	176	176	217	427	16	4
625	146	146	217	465	8	7
650	136	136	325	451	16	13
675	76	76	434	513	2	20
700	16	16	759	507	7	26
725	0	0	995	509	0	0
750	0	0	796	757	1	0
800	0	0	181	1497	0	0
900	0	0	0	1647	0	0
1100	0	0	0	1692	0	0

Tabla 5.12. Experimento 12. ($\lambda = 20$, 200 ppm DMM y 500 ppm de NO)
 Q = 1000 ml N/min.

T (°C)	C ₂ H ₂ (ppm)	DMM (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₃ OH (ppm)	MF (ppm)	NO (ppm)
0	507	199	0	0	0	0	532
400	492	193	0	11	7	11	505
450	457	143	36	62	8	39	492
500	378	105	108	166	2	53	457
525	300	85	253	264	6	56	451
550	232	59	434	359	13	55	438
575	184	27	615	435	4	48	418
600	104	0	832	514	1	20	416
625	50	0	945	557	0	0	436
650	10	0	985	597	0	0	462
675	0	0	836	766	0	0	487
700	0	0	470	1104	0	0	492
725	0	0	434	1244	0	0	491
750	0	0	253	1393	0	0	492
800	0	0	108	1493	0	0	500
900	0	0	0	1682	0	0	495
1100	0	0	0	1692	0	0	403

ANEXO 6: GRÁFICAS

Gráficas de los resultados experimentales

Influencia de la temperatura

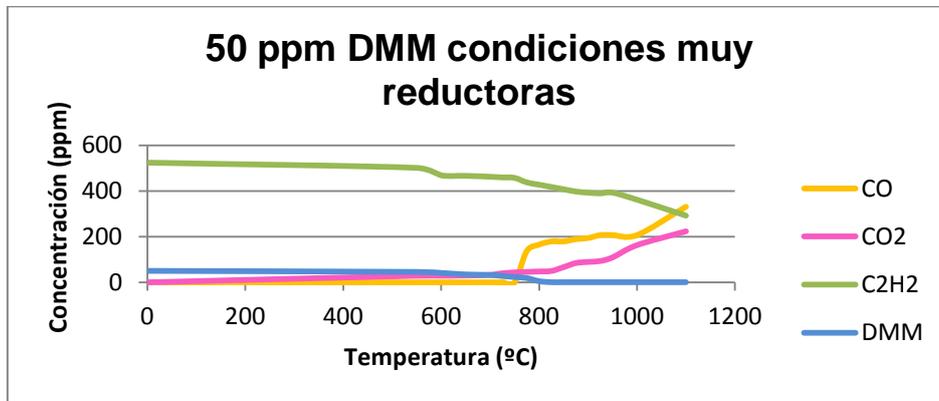


Figura 6.1. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 1 de la Tabla 3.1.

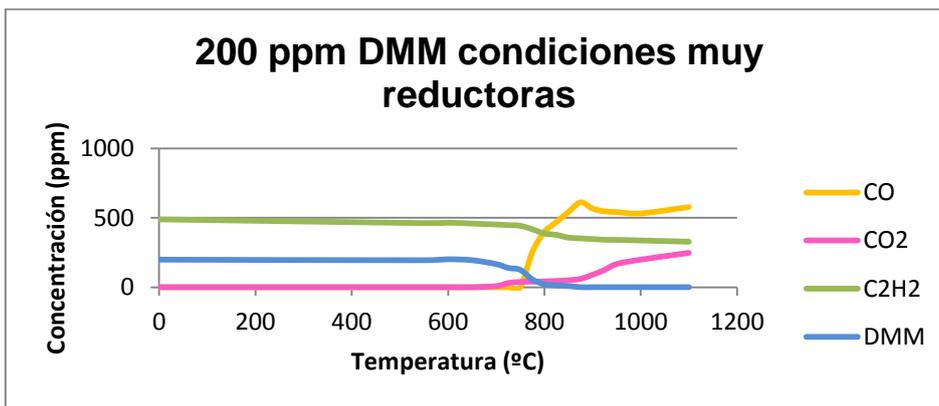


Figura 6.2. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 2 de la Tabla 3.1.

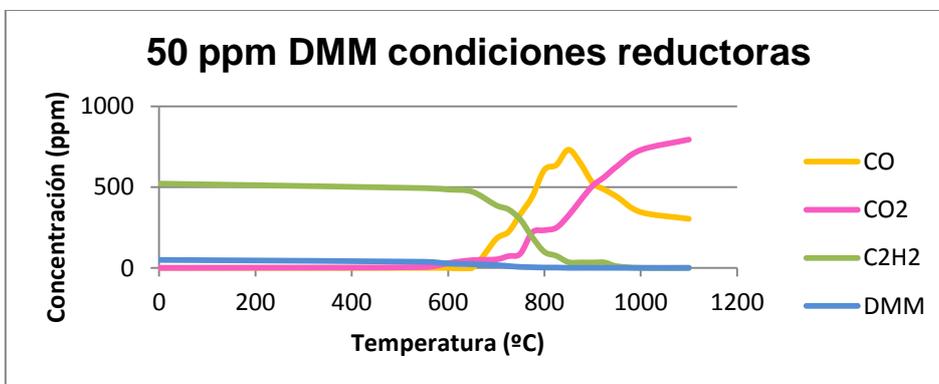


Figura 6.3. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 4 de la Tabla 3.1.

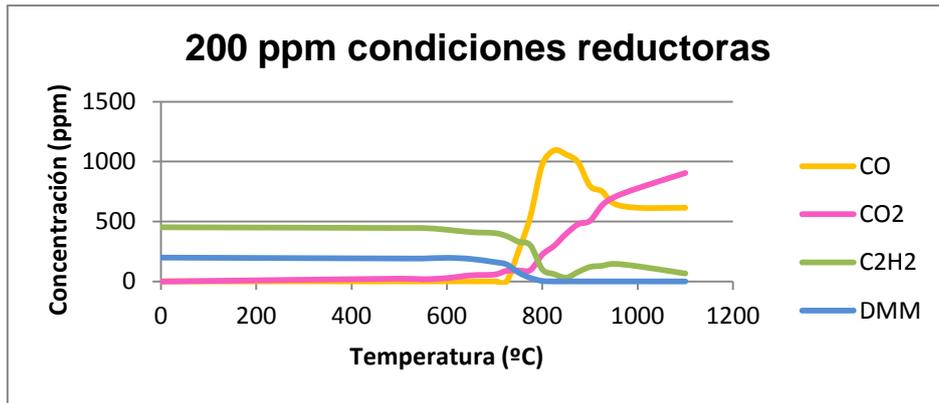


Figura 6.4. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 5 de la Tabla 3.1.

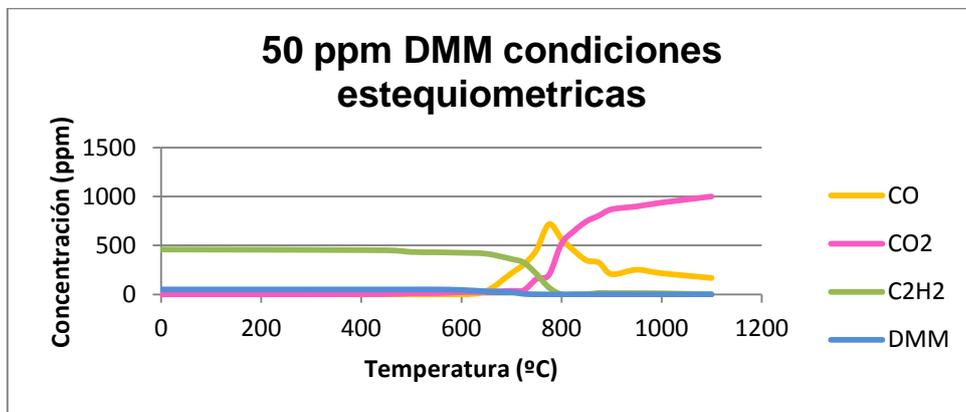


Figura 6.5. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 7 de la Tabla 3.1.

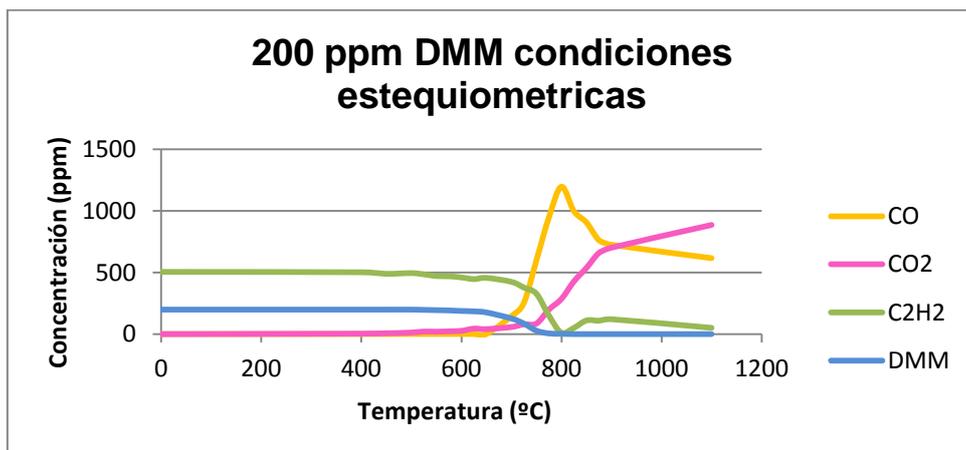


Figura 6.6. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 8 de la Tabla 3.1.

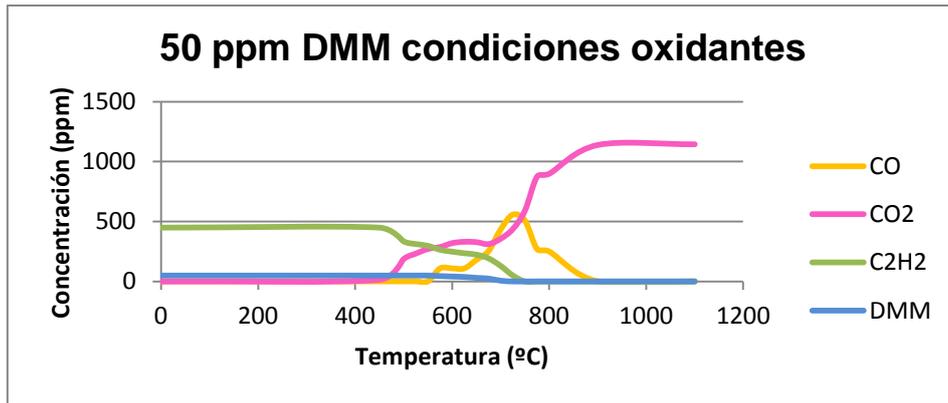


Figura 6.7. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 10 de la Tabla 3.1.

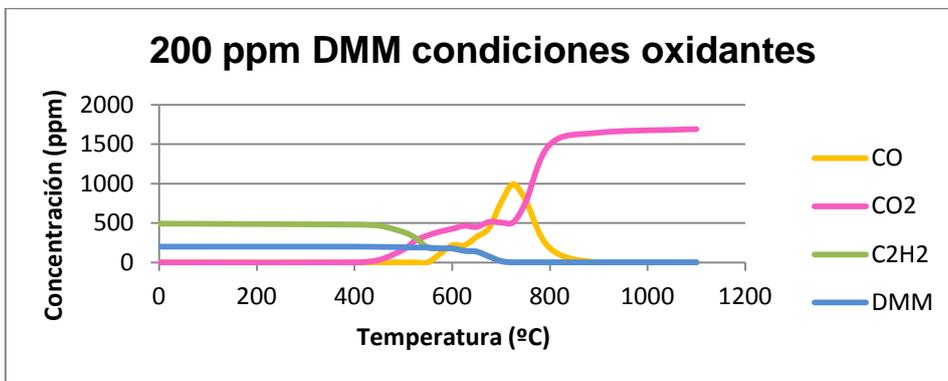


Figura 6.8. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 11 de la Tabla 3.1.

Influencia de la estequiometría

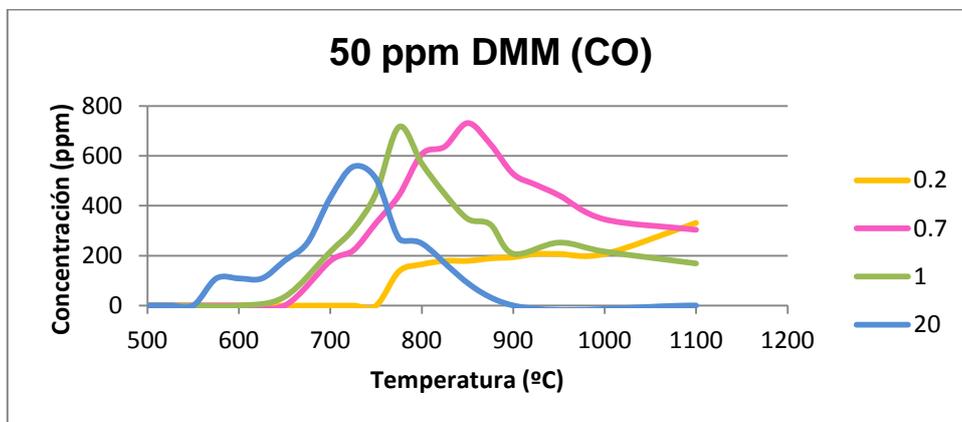


Figura 6.9. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos número 1, 4, 7 y 10 de la Tabla 3.1.

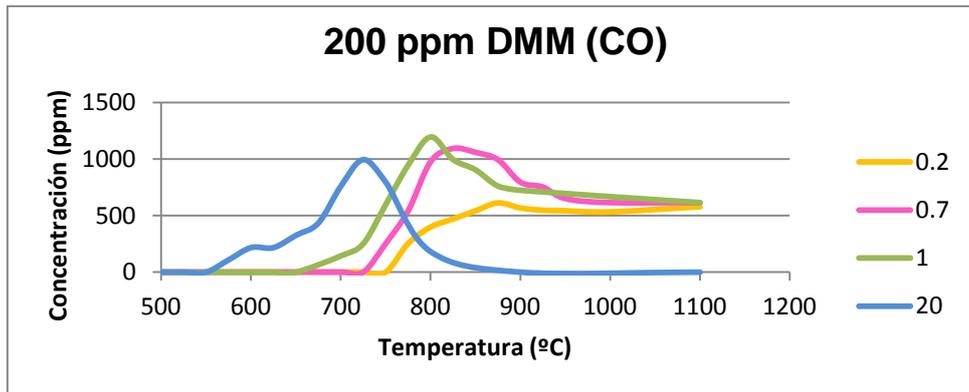


Figura 6.10. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos número 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

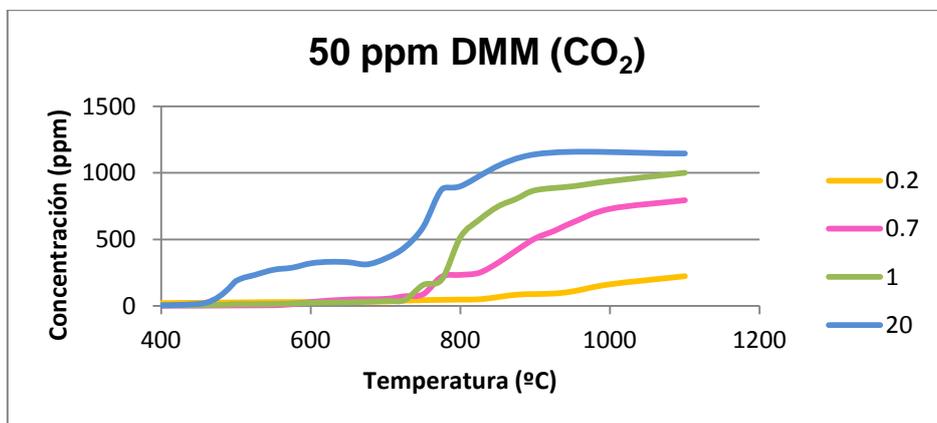


Figura 6.11 Concentración de CO₂ para las condiciones experimentales de los experimentos número 1, 4, 7 y 10 de la Tabla 3.1.

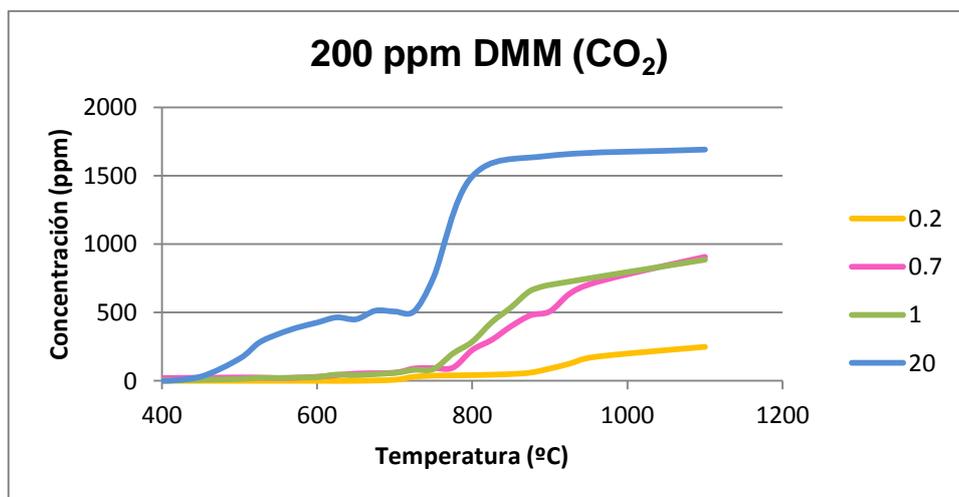


Figura 6.12. Concentración de CO₂ para las condiciones experimentales de los experimentos número 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

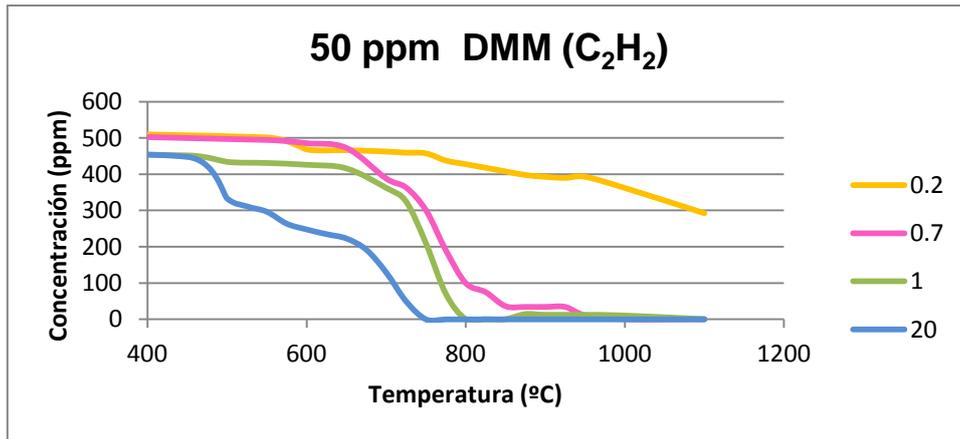


Figura 6.13. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos número 1, 4, 7 y 10 de la Tabla 3.1.

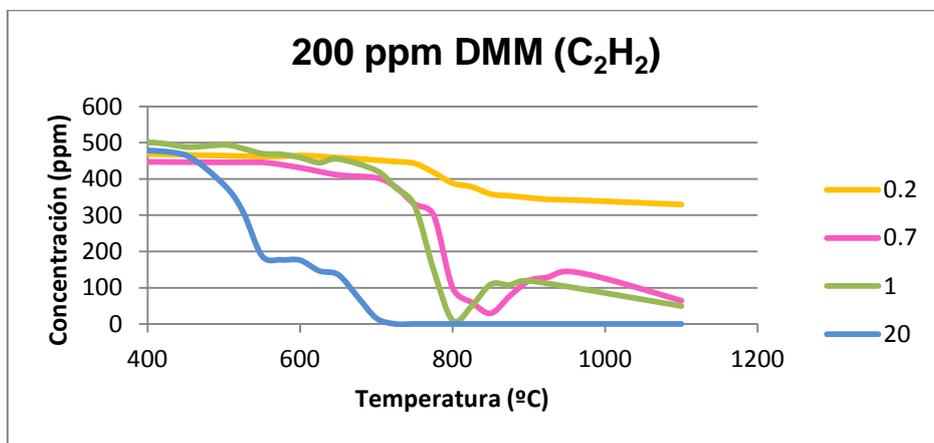


Figura 6.14. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos número 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

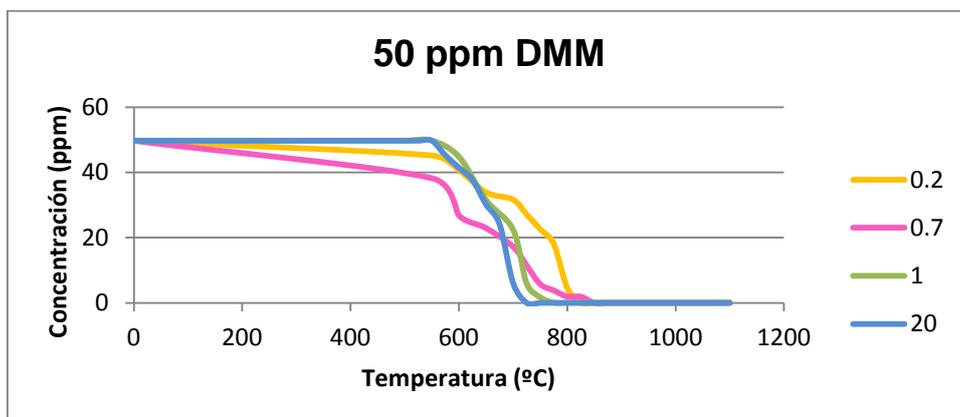


Figura 6.15. Concentración de DMM para las condiciones experimentales de los experimentos número 1, 4, 7 y 10 de la Tabla 3.1.

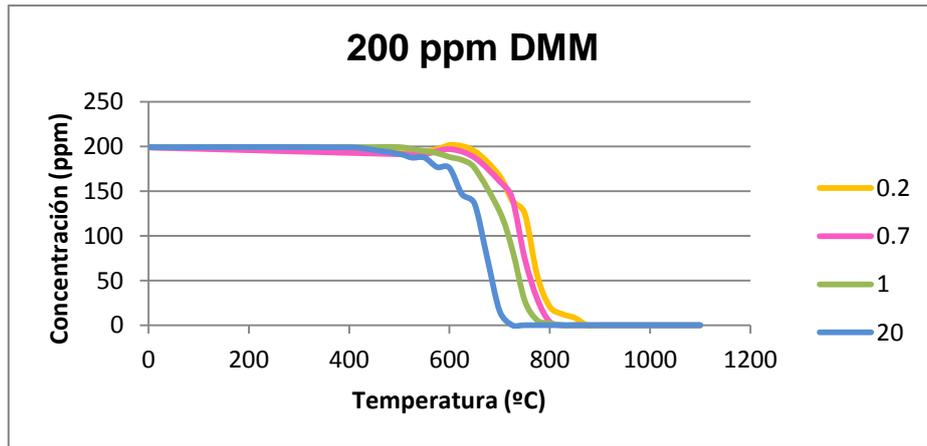


Figura 6.16. Concentración de DMM para las condiciones experimentales de los experimentos número 2, 5, 8 y 11 de la Tabla 3.1.

Influencia de la adición de DMM

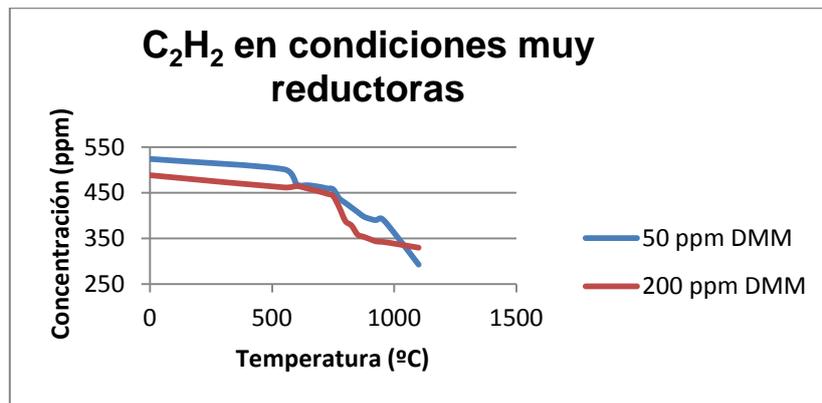


Figura 6.17. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos número 1 y 2 de la Tabla 3.1.

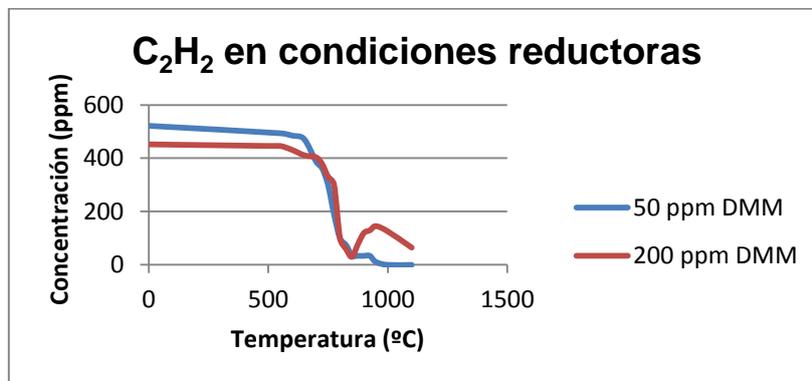


Figura 6.18. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos número 4 y 5 de la Tabla 3.1.

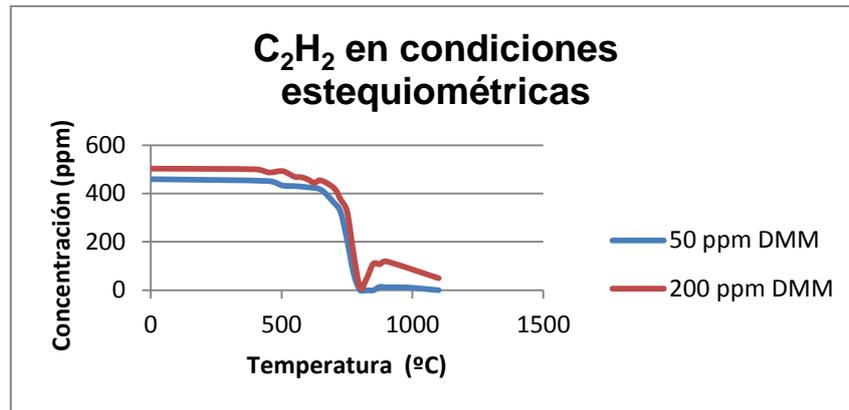


Figura 6.19. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos número 7 y 8 de la Tabla 3.1.

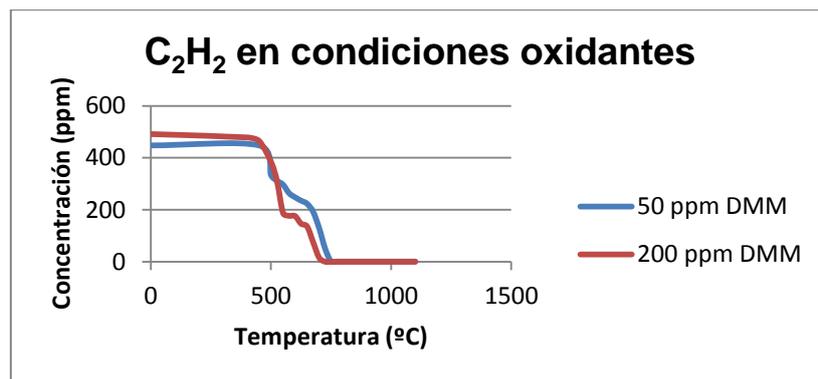


Figura 6.20. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos número 10 y 11 de la Tabla 3.1.

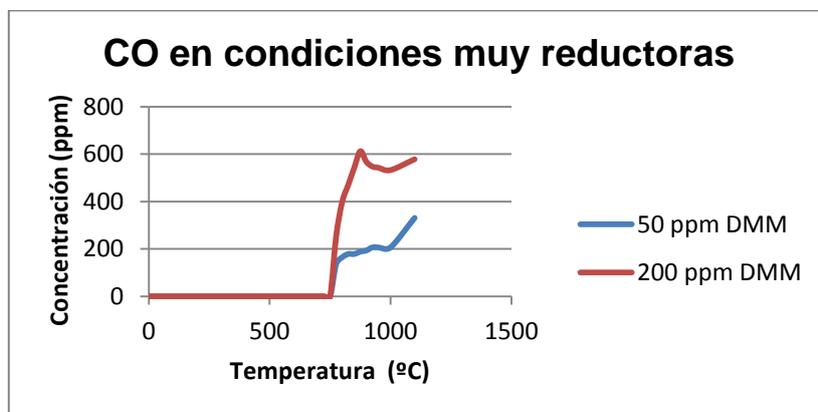


Figura 6.21. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos número 1 y 2 de la Tabla 3.1.

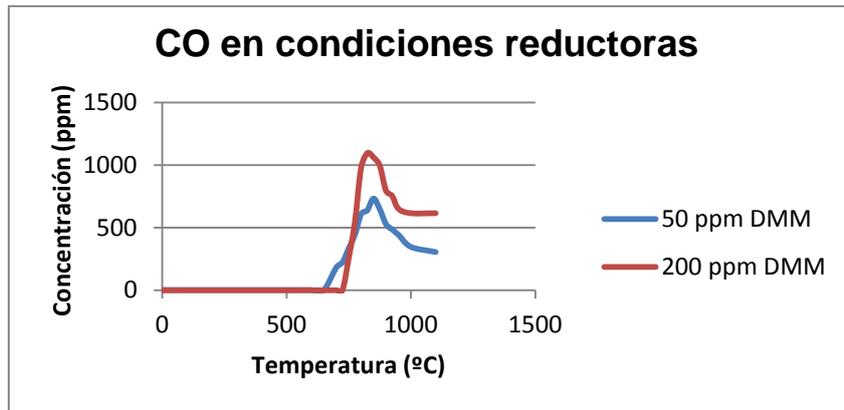


Figura 6.21. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos número 4 y 5 de la Tabla 3.1.

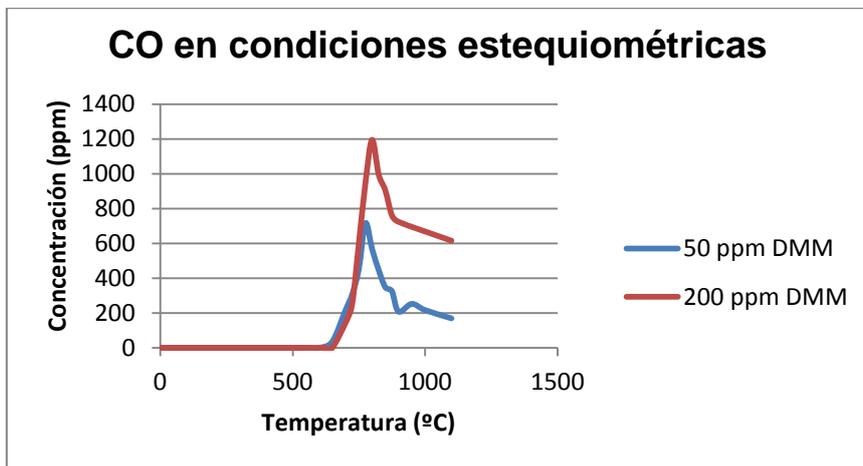


Figura 6.22. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos número 7 y 8 de la Tabla 3.1.

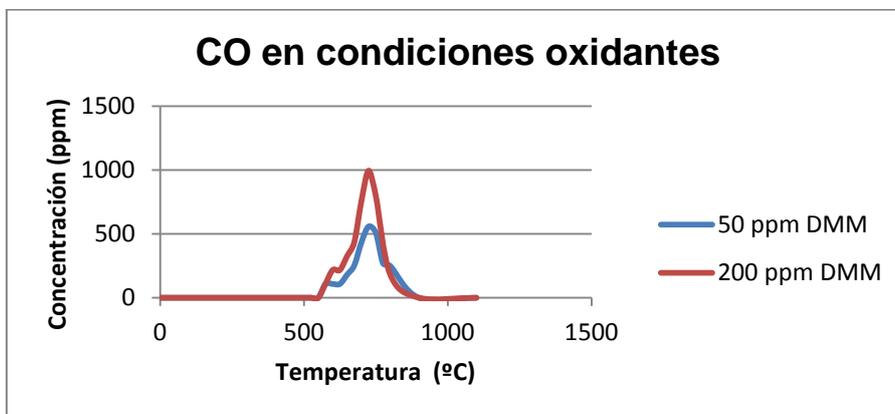


Figura 6.23. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos número 10 y 11 de la Tabla 3.1.

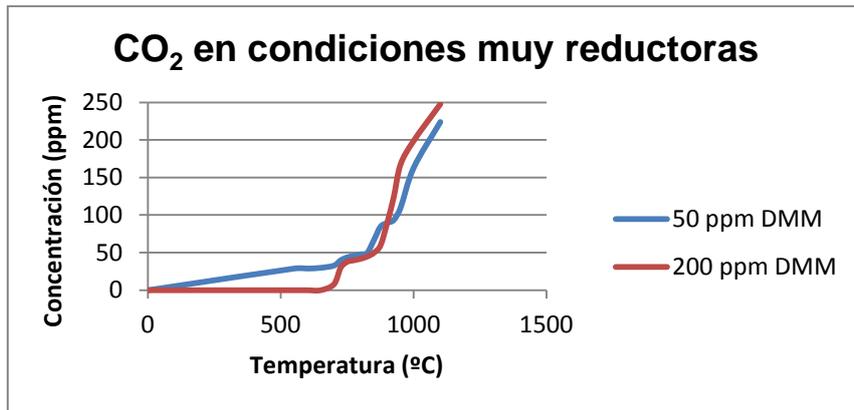


Figura 6.24. Concentración de CO_2 para las condiciones experimentales de los experimentos número 1 y 2 de la Tabla 3.1.

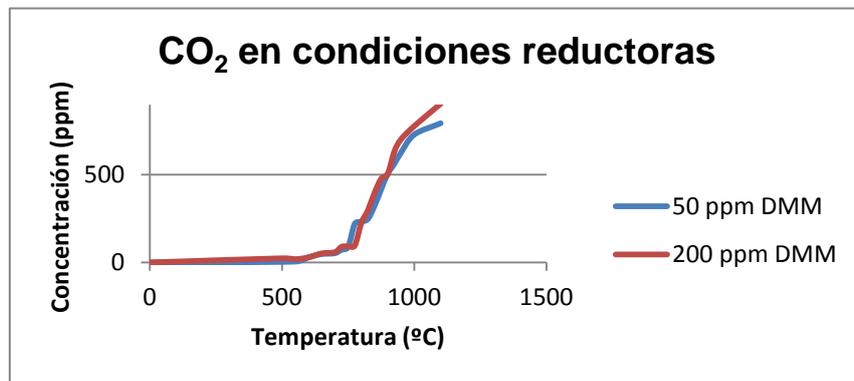


Figura 6.25. Concentración de CO_2 para las condiciones experimentales de los experimentos número 4 y 5 de la Tabla 3.1.

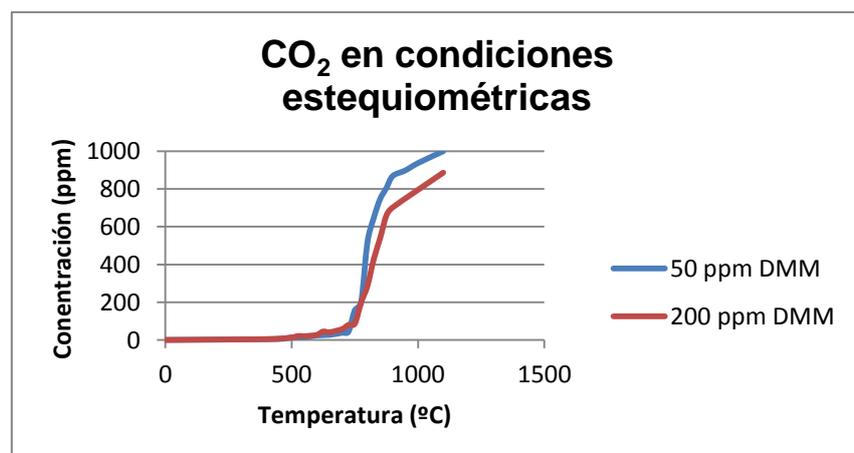


Figura 6.26. Concentración de CO_2 para las condiciones experimentales de los experimentos número 7 y 8 de la Tabla 3.1.

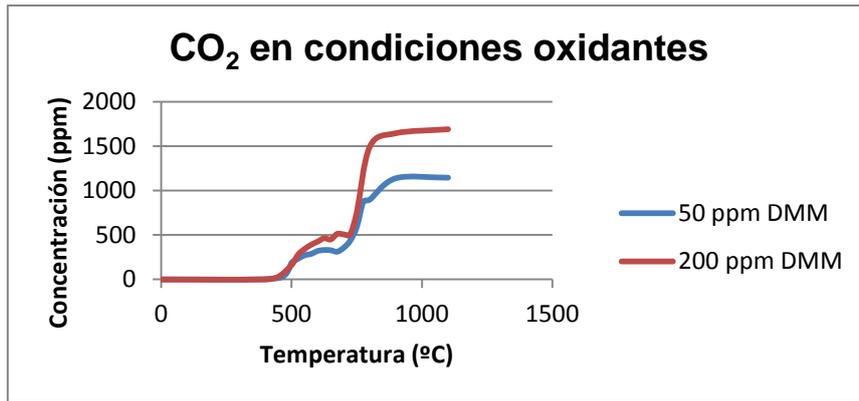


Figura 6.27. Concentración de CO₂ para las condiciones experimentales de los experimentos número 10 y 11 de la Tabla 3.1.

Influencia de la presencia de NO

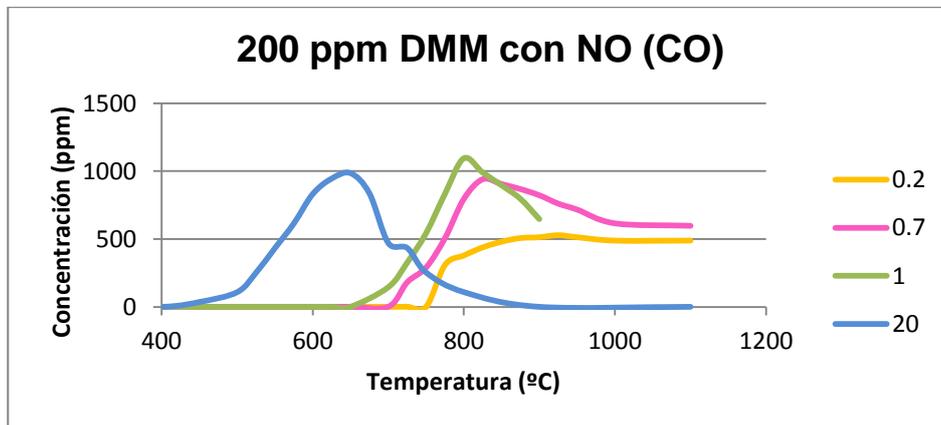


Figura 6.28. Concentración de CO para las condiciones experimentales de los experimentos número 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

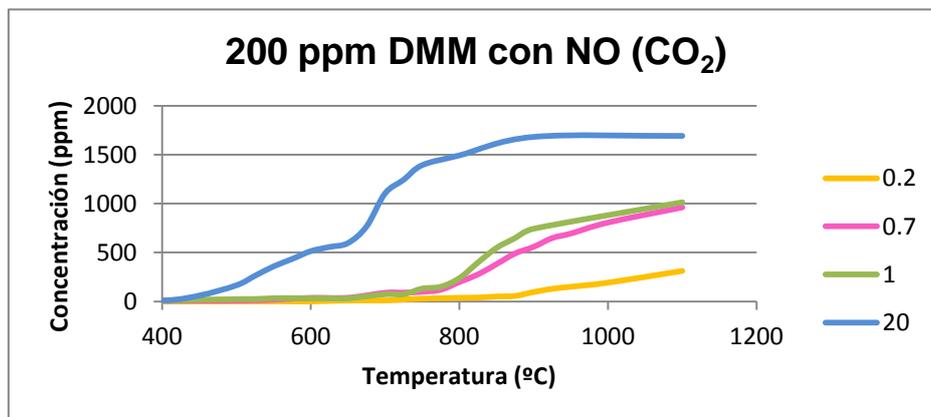


Figura 6.29. Concentración de CO₂ para las condiciones experimentales de los experimentos número 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

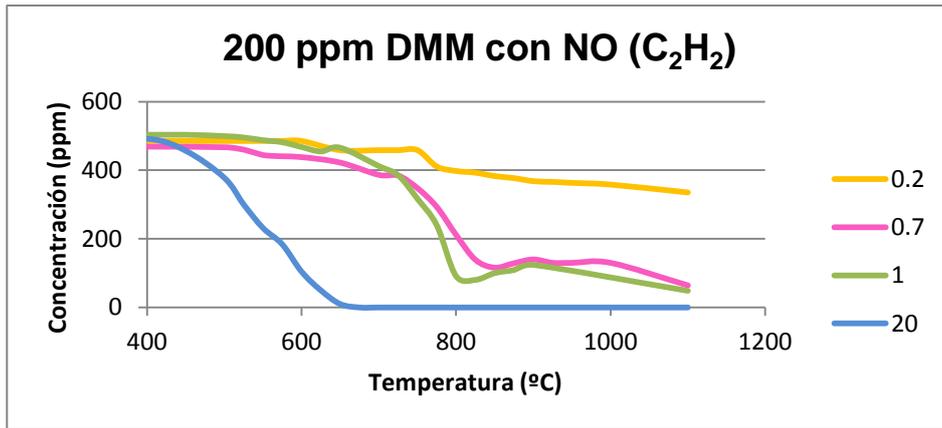


Figura 6.30. Concentración de acetileno para las condiciones experimentales de los experimentos número 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

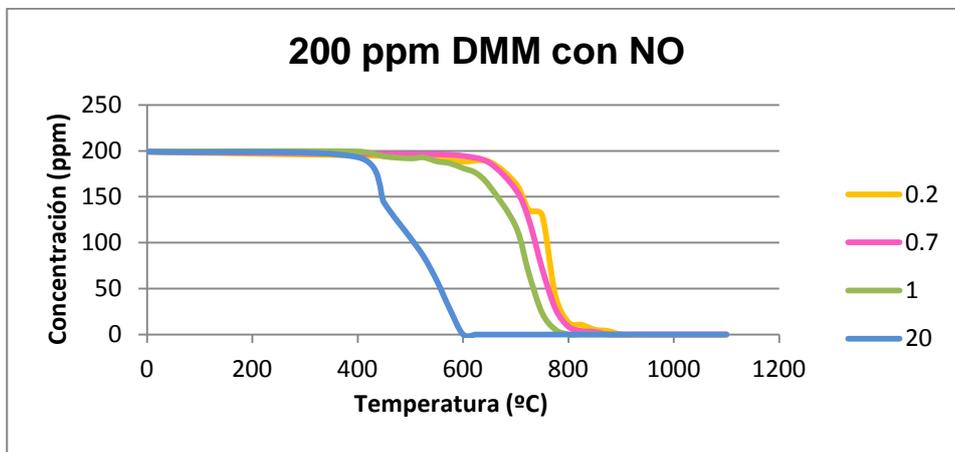


Figura 6.31. Concentración de DMM para las condiciones experimentales de los experimentos número 3, 6, 9 y 12 de la Tabla 3.1.

Comparación de los resultados experimentales y teóricos

Influencia de la adición de DMM

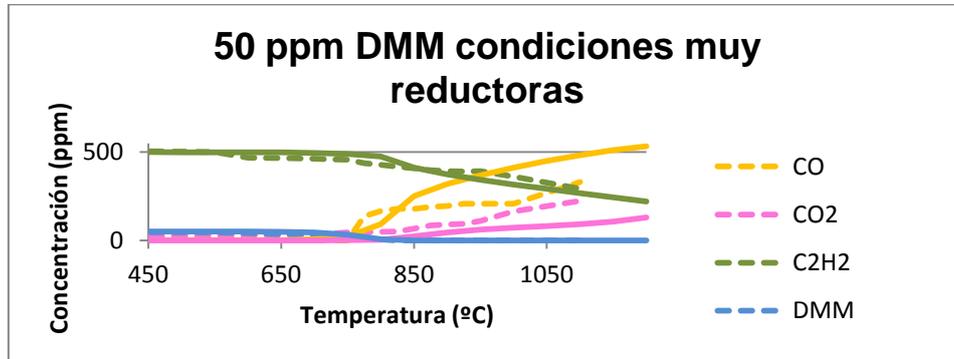


Figura 6.32. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 1 de la Tabla 3.1

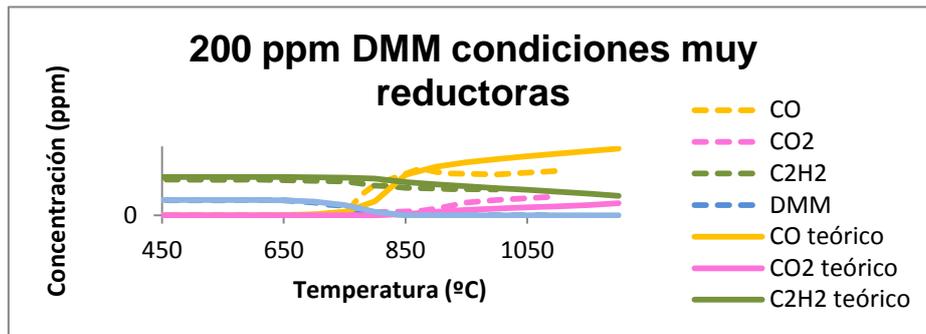


Figura 6.33. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 2 de la Tabla 3.1.

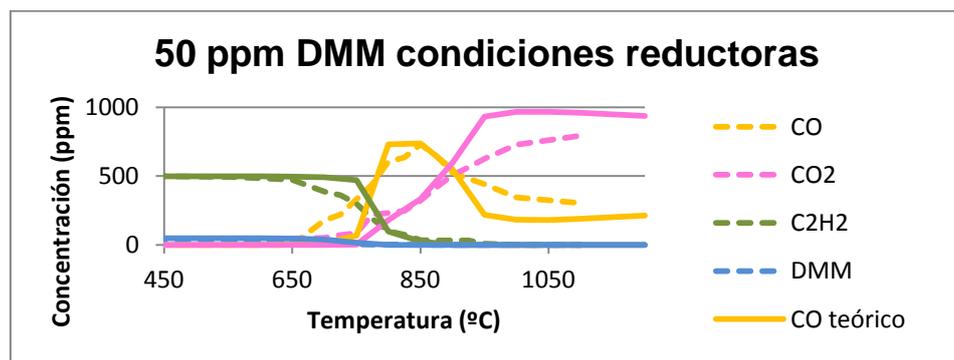


Figura 6.34. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 4 de la Tabla 3.1.

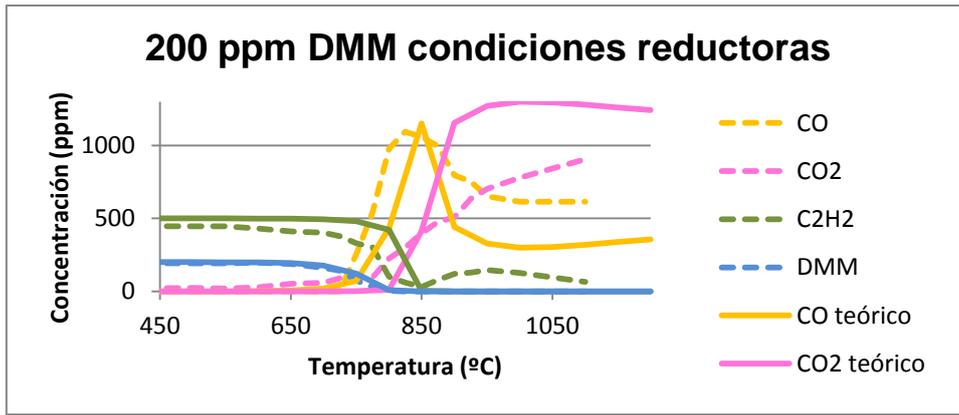


Figura 6.35. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 5 de la Tabla 3.1.

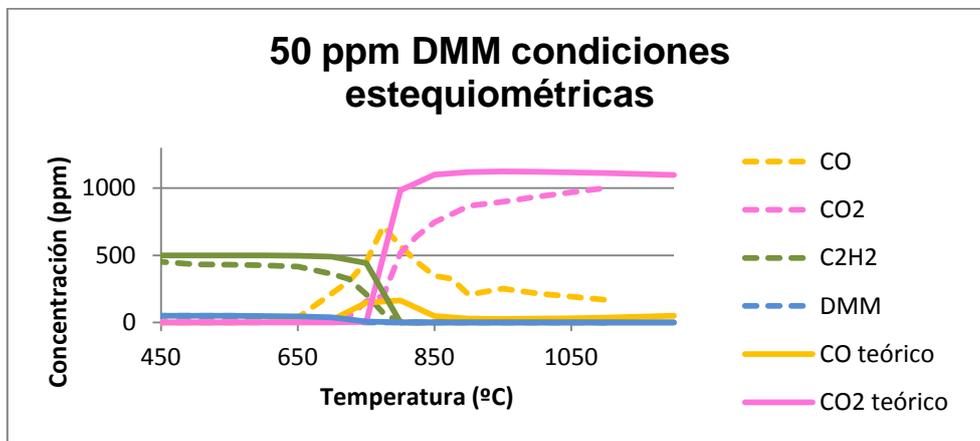


Figura 6.36. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 7 de la Tabla 3.1.

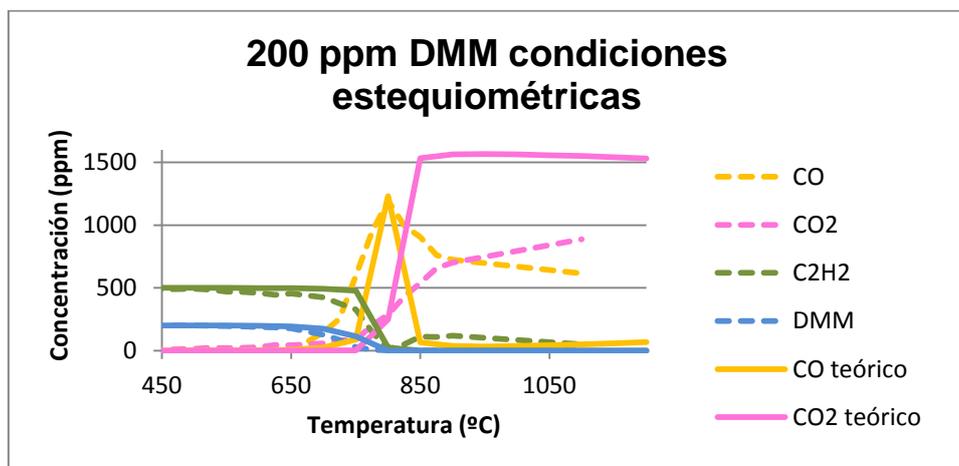


Figura 6.37. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 8 de la Tabla 3.1.

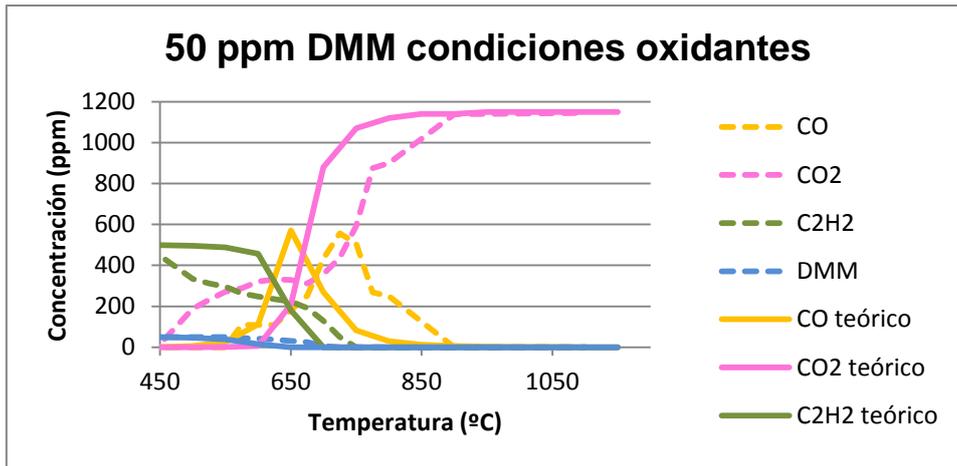


Figura 6.38. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 10 de la Tabla 3.1.

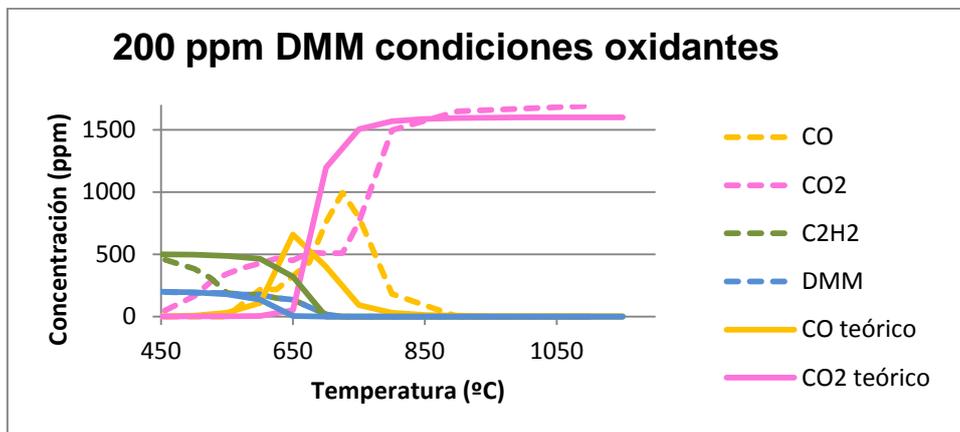


Figura 6.39. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 11 de la Tabla 3.1.

Influencia de la presencia de NO

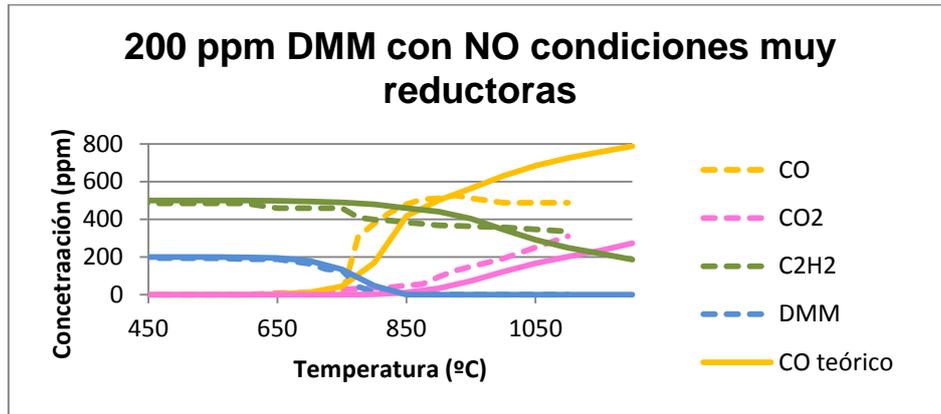


Figura 6.40. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 3 de la Tabla 3.1.

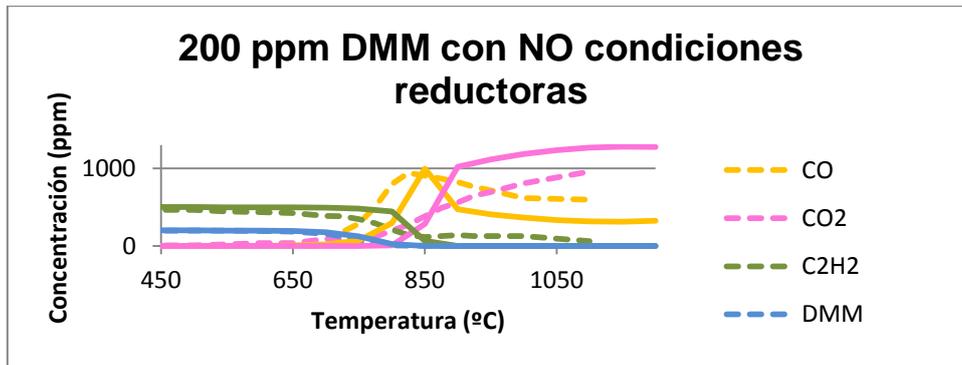


Figura 6.41. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 6 de la Tabla 3.1.

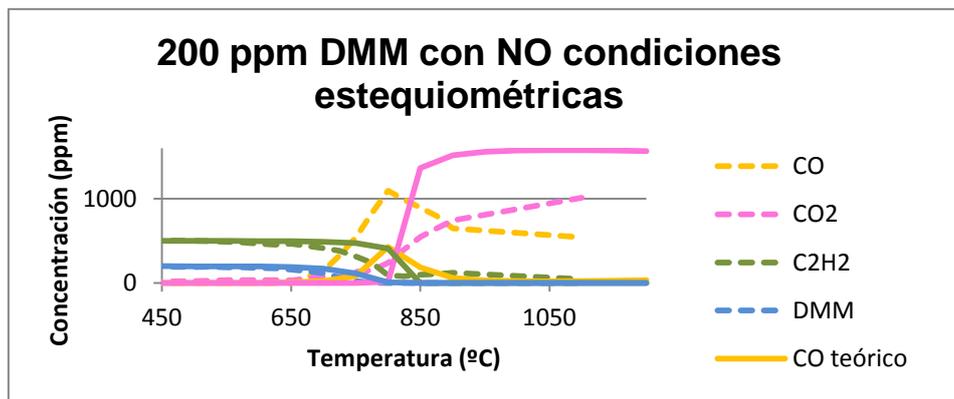


Figura 6.42. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 9 de la Tabla 3.1.

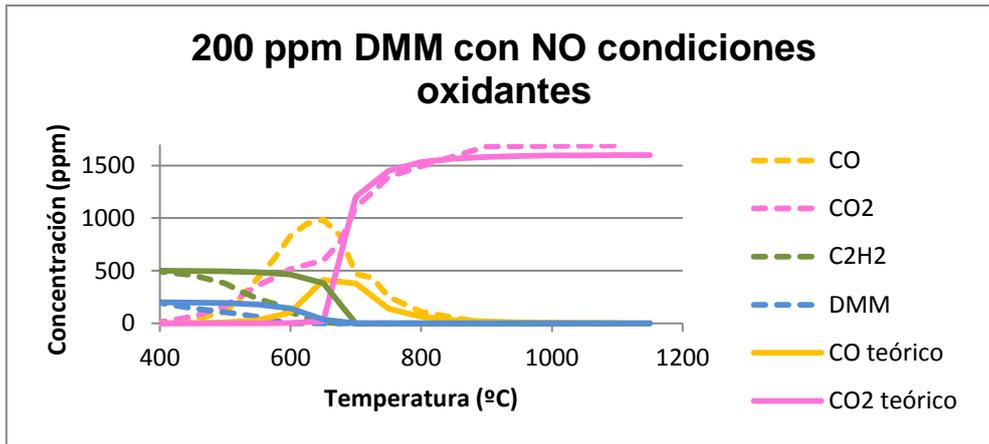


Figura 6.43. Concentración de CO, CO₂, acetileno y DMM para las condiciones experimentales del experimento número 12 de la Tabla 3.1.

ANEXO 7: MECANISMO DE
REACCIÓN

Las especies que se pueden encontrar son en la oxidación del DMM en presencia de acetileno:

1	C ₂ H ₂	38	C ₃ H ₄	75	HCCCHCCH	112	CH ₃ NO ₂
2	CO	39	C ₃ H ₄ P	76	NO ₃	113	H ₂ CNO ₂
3	CO ₂	40	HCCO	77	HNO	114	C ₂ H ₅ CHO
4	C ₂ H ₅ OH	41	CH ₂ CHCH ₂	78	HONO	115	C ₂ H ₅ CO
5	NO	42	CH ₃ CCH ₂	79	H ₂ NO	116	HONO ₂
6	HCN	43	CH ₃ CHCH	80	NH ₃	117	H ₂ CNO
7	C ₂ H ₄	44	CH ₂ CO	81	NH ₂	118	CH ₃ ONO
8	C ₂ H ₆	45	HCCOH	82	NH	119	CH ₃ ONO ₂
9	CH ₄	46	C ₃ H ₆	83	N	120	CH ₃ CHO
10	O ₂	47	C ₂ H ₂ OH	84	N ₂ H ₂	121	HCOOH
11	CH ₂ O	48	CH ₂ HCO	85	NNH	122	CH ₃ CH ₂ OCHO
12	NO ₂	49	CH ₃ CO	86	N ₂ O	123	CH ₃ CO ₂ CH ₃
13	H	50	CH ₃ HCO	87	CN	124	HO ₂ CH ₂ OCHO
14	H ₂	51	CH ₃ O ₂	88	NCO	125	CH ₃ OCOO ₂ H
15	C	52	CH ₃ OOH	89	HNCO	126	OCH ₂ OCHO
16	CH	53	OCHCHO	90	HOCN	127	CH ₃ OCOO
17	CH ₂	54	C ₅ H ₂	91	HCNO	128	CH ₃ OCOOO
18	CH ₂ (S)	55	C ₅ H ₅	92	C ₂ N ₂	129	OOCH ₂ OCHO
19	CH ₃	56	H ₂ C ₄ O	93	NCN	130	HOCH ₂ OCO
20	O	57	C ₆ H ₂	94	CH ₃ CN	131	CH ₂ OCOOOH
21	OH	58	C ₆ H ₄	95	CH ₂ CN	132	OCH ₂ O ₂ H
22	H ₂ O	59	C ₆ H ₅	96	H ₂ CN	133	OCH ₂ OCO
23	C ₂	60	C ₆ H ₆	97	CH ₃ NO	134	OOCH ₂ OCOOOH
24	C ₂ H	61	C ₆ H ₅ O	98	C ₂ H ₄ OH	135	HOCH ₂ OCOOO
25	C ₂ H ₃	62	C ₆ H ₅ C ₂ H	99	CH ₃ CHOH	136	OCHOCOOOH
26	HCO	63	C ₅ H ₄ O	100	CH ₃ CH ₂ O	137	CHOOCO
27	N ₂	64	C ₅ H ₄ OH	101	CH ₃ CHO	138	CH ₃ OCHO
28	C ₂ H ₅	65	C ₅ H ₅ O	102	CH ₃ OCH ₃	139	CH ₂ OCHO
29	CH ₂ OH	66	CH ₂ CHCHCH ₂	103	CH ₃ OCH ₂	140	CH ₃ OCO
30	CH ₃ O	67	CH ₂ CHCHCH	104	HCOO	141	CH ₂ OOH
31	CH ₃ OH	68	C ₄ H ₂	105	CH ₃ OCH ₂ O ₂	142	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃

32	HO ₂	69	HCCHCCH	106	CH ₃ OCH ₂ O	143	CH ₃ OCHOCH ₃
33	H ₂ O ₂	70	CH ₂ CHCCH	107	CH ₃ OCH ₂ O ₂ H	144	CH ₃ OCH ₂ OCH ₂
34	C ₃ H ₂	71	CH ₂ CHCCH ₂	108	CH ₂ OCH ₂ O ₂ H		
35	H ₂ CCCH	72	H ₂ CCCCH	109	O ₂ CH ₂ OCH ₂ O ₂ H		
36	AR	73	C ₄ H	110	HO ₂ CH ₂ OCHO		
37	C ₂ O	74	H ₂ CCCCCH	111	OCH ₂ OCHO		

Las reacciones del modelo se muestran con los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius que se utiliza para el cálculo de la constante de velocidad de reacción:

$$k = AT^{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Donde:

- A = Factor pre-exponencial (mol, cm, s, K).
- β = Exponente de temperatura.
- E_a = Energía de activación (cal/mol).
- T = Temperatura (K).
- R = Constante universal de los gases (1,987 cal/mol K).

Anexo 7: Mecanismo de reacción

REACCIONES	A	β	Ea
OH+H2=H2O+H	2.144E8	1.52	3449
O+OH=O2+H	2.02E14	-0.4	0.0
O+H2=OH+H	0.506E+05	2.67	6290
H+O2+M=HO2+M	2.1E18	-1.0	0.0

H2O/10.0/CO2/4.2/H2/2.86/CO/2.11/N2/0.0

H+O2+N2=HO2+N2	6.7E19	-1.42	0.0
OH+HO2=H2O+O2	1.9E16	-1.0	0.0
H+HO2=2OH	1.69E14	0.0	874
H+HO2=H2+O2	4.28E13	0.0	1411
H+HO2=O+H2O	3.01E13	0.0	1721
O+HO2=O2+OH	3.25E13	0.0	0.0
2OH=O+H2O	4.331E3	2.7	-2485.7
H+H+M=H2+M	0.100E+19	-1.000	0.000

H2O/0.0/H2/0.0/CO2/0.0

H+H+H2=H2+H2	0.920E+17	-0.600	0.000
H+H+H2O=H2+H2O	0.600E+20	-1.250	0.000
H+H+CO2=H2+CO2	0.549E+21	-2.000	0.000
H+OH+M=H2O+M	0.160E+23	-2.000	0.000

H2O/5

H+O+M=OH+M	0.620E+17	-0.600	0.000
------------	-----------	--------	-------

H2O/5

O+O+M=O2+M	0.189E+14	0.000	-1788
------------	-----------	-------	-------

H2O/5/CO/2/CO2/3/H2/2

HO2+HO2=H2O2+O2	4.20E14	0.0	11982
HO2+HO2=H2O2+O2	1.3E11	0.0	-1629
H2O2+M=OH+OH+M	0.130E+18	0.000	45500

H2O/5/CO/2/CO2/3/H2/2

H2O2+H=HO2+H2	1.69E12	0.0	3755
H2O2+H=OH+H2O	1.02E13	0.0	3576
H2O2+O=OH+HO2	6.63E11	0.0	3974
H2O2+OH=H2O+HO2	7.83E12	0.0	1331
CH3+CH3 (+M)=C2H6 (+M)	2.1E16	-0.97	620

N2/1.43/ H2O/8.59/ H2/2/ CO/2/ CO2/3/

CH3+H (+M)=CH4 (+M)	1.3E16	-0.63	383.
---------------------	--------	-------	------

H2/2.86/H2O/8.57/CH4/2.86/CO/2.14/CO2/2.86/C2H6/4.29/N2/1.43

CH4+O2=CH3+HO2	0.790E+14	0.000	56000
CH4+O2=CH3+HO2	4.000E+13	0.000	57000
CH4+H=CH3+H2	1.3E4	3.0	8040

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH4+OH=CH3+H2O	0.160E+07	2.100	2460
CH4+O=CH3+OH	1.02E9	1.5	8604
CH4+HO2=CH3+H2O2	0.180E+12	0.000	18700
CH3+HO2=CH3O+OH	8.0E12	0.0	0.0
CH3+O=CH2O+H	8.0E13	0.0	0.0
CH3+O2=CH3O+O	2.87E13	0.0	30481
CH3+O2=CH2O+OH	1.85E12	0.0	20315
CH3+O2 (+M) = CH3O2 (+M)	7.8E08	1.20	0

N2/1.1/H2O/10

CH3O2+H = CH3O+OH	1.0E14	0.00	0
CH3O2+O = CH3O+O2	3.6E13	0.00	0
CH3O2+OH = CH3OH+O2	6.0E13	0.00	0
CH3O2+HO2 = CH3OOH+O2	2.5E11	0.00	-1570
CH3O2+H2O2 = CH3OOH+HO2	2.4E12	0.00	9940
CH3O2+CH2O = CH3OOH+HCO	2.0E12	0.00	11665
CH3O2+CH4 = CH3OOH+CH3	1.8E11	0.00	18500
CH3O2+CH3 = CH3O+CH3O	2.4E13	0.00	0
CH3O2+CH3O = CH2O+CH3OOH	3.0E11	0.00	0
CH3O2+CH2OH = CH2O+CH3OOH	1.2E13	0.00	0
CH3O2+CH3OH = CH3OOH+CH2OH	1.8E12	0.00	13700
CH3O2+CH3O2 = CH3O+CH3O+O2	1.0E11	0.00	300
CH3O2+CH3O2 = CH3OH+CH2O+O2	4.0E09	0.00	-2210
CH3OOH = CH3O+OH	6.3E14	0.00	42300
CH3OOH+H = CH3O2+H2	8.8E10	0.00	1860
CH3OOH+H = CH3O+H2O	8.2E10	0.00	1860
CH3OOH+O = CH3O2+OH	1.0E12	0.00	3000
CH3OOH+OH = CH3O2+H2O	1.8E12	0.00	-378
CH2OH+H=CH3+OH	0.100E+15	0.0	0.000
CH3O+H=CH3+OH	0.100E+15	0.0	0.000
CH3+OH=CH2+H2O	0.750E+07	2.0	5000
CH3+HCO=CH4+CO	1.2E14	0.0	0.0
CH3+H=CH2+H2	0.900E+14	0.0	15100
CH3+OH (+M) =CH3OH (+M)	6.3E13	0.0	0.0

N2/1.43/H2O/8.58/CO2/3/CO/2/H2/2/H2O/8.58/CO2/3/CO/2/H2/2

CH3OH+OH=CH2OH+H2O	5.30E4	2.53	960
CH3OH+OH=CH3O+H2O	1.32E4	2.53	960
CH3OH+O=CH2OH+OH	3.88E5	2.5	3080
CH3OH+H=CH2OH+H2	1.7E7	2.1	4868
CH3OH+H=CH3O+H2	4.24E6	2.1	4868
CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	9.64E10	0.0	12578
CH2O+H (+M) =CH3O (+M)	5.4E11	0.454	2600

N2/1.43/H2O/8.58/CO/2/H2/2/CO2/3/H2O/8.58/CO/2/H2/2/CO2/3

H+CH2O (+M) =CH2OH (+M)	5.4E11	0.454	3600.
-------------------------	--------	-------	-------

N2/1.43/H2O/8.58/CO/2/CO2/3/H2/2/H2O/8.58/CO/2/CO2/3/H2/2

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH3O+H=CH2O+H2	0.200E+14	0.000	0.000
CH2OH+H=CH2O+H2	0.200E+14	0.000	0.000
CH3O+OH=CH2O+H2O	0.100E+14	0.000	0.000
CH2OH+OH=CH2O+H2O	0.100E+14	0.000	0.000
CH3O+O=CH2O+OH	0.100E+14	0.000	0.000
CH2OH+O=CH2O+OH	0.100E+14	0.000	0.000
CH3O+O2=CH2O+HO2	0.630E+11	0.000	2600
CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.57E15	-1.0	0.0
CH2OH+O2=CH2O+HO2	7.23E13	0.0	3577
CH2+H=CH+H2	0.100E+19	-1.560	0.000
CH2+OH=CH+H2O	0.113E+08	2.000	3000
CH2+OH=CH2O+H	0.250E+14	0.000	0.000
CH+O2=HCO+O	0.330E+14	0.000	0.000
CH+O=CO+H	0.570E+14	0.000	0.000
CH+OH=HCO+H	0.300E+14	0.000	0.000
CH+OH=C+H2O	4.0E7	2.0	3000
CH+CO2=HCO+CO	0.340E+13	0.000	690
CH+H=C+H2	0.150E+15	0.000	0.000
CH+H2O=CH2O+H	5.72E12	0.0	-751
CH+CH2O=CH2CO+H	0.946E+14	0.000	-515
CH+C2H2=C3H2+H	0.100E+15	0.000	0.000
CH+CH2=C2H2+H	0.400E+14	0.000	0.000
CH+CH3=C2H3+H	0.300E+14	0.000	0.000
CH+CH4=C2H4+H	0.600E+14	0.000	0.000
C+O2=CO+O	0.200E+14	0.000	0.000
C+OH=CO+H	0.500E+14	0.000	0.000
C+CH3=C2H2+H	0.500E+14	0.000	0.000
C+CH2=C2H+H	0.500E+14	0.000	0.000
CH2+CO2=CH2O+CO	0.110E+12	0.000	1000
CH2+O=CO+H+H	0.500E+14	0.000	0.000
CH2+O=CO+H2	0.300E+14	0.000	0.000
CH2+O2=CO+H2O	2.20E22	-3.3	2867
CH2+O2=CO2+H+H	3.29E21	-3.3	2867
CH2+O2=CH2O+O	3.29E21	-3.3	2867
CH2+O2=CO2+H2	2.63E21	-3.3	2867
CH2+O2=CO+OH+H	1.64E21	-3.3	2867
CH2+CH2=C2H2+H+H	0.400E+14	0.000	0.000
CH2+HCCO=C2H3+CO	0.300E+14	0.000	0.000
CH2+C2H2=H2CCCH+H	0.120E+14	0.000	6600
CH2+CH4=CH3+CH3	4.3E12	0.0	10030
CH2O+OH=HCO+H2O	0.343E+10	1.180	-447
CH2O+H=HCO+H2	1.3E8	1.62	2166
CH2O+M=HCO+H+M	0.331E+17	0.000	81000

H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/

CH2O+O=HCO+OH	0.180E+14	0.000	3080
CH2O+CH3=HCO+CH4	7.8E-8	6.1	1967
CH2O+HO2=HCO+H2O2	3.0E12	0.0	13000
CH2O+O2=HCO+HO2	6.0E13	0.0	40660
HCO+OH=H2O+CO	0.100E+15	0.000	0.000
HCO+M=H+CO+M	3.48E17	-1.0	17010

CO/1.87/ H2/1.87/CH4/2.81/ CO2/3/ H2O/5

HCO+H=CO+H2	0.119E+14	0.250	0.000
HCO+O=CO+OH	0.300E+14	0.000	0.000
HCO+O=CO2+H	0.300E+14	0.000	0.000

Anexo 7: Mecanismo de reacción

!HCO+O2=HO2+CO	7.58E12	0.0	406
CO+O+M=CO2+M	0.617E+15	0.000	3000

H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/

CO+OH=CO2+H	1.51E7	1.3	-758
CO+O2=CO2+O	2.53E12	0.0	47688
HO2+CO=CO2+OH	0.580E+14	0.000	22934
C2H6+CH3=C2H5+CH4	0.550E+00	4.000	8300
C2H6+H=C2H5+H2	0.540E+03	3.500	5210
C2H6+O=C2H5+OH	0.300E+08	2.000	5115
C2H6+OH=C2H5+H2O	7.23E6	2.0	864
C2H6+O2=C2H5+HO2	5.0E13	0.0	55000
C2H6+HO2=C2H5+H2O2	1.3E13	0.0	20460
C2H4+H=C2H3+H2	5.42E14	0.0	14902
C2H4+O=CH3+HCO	8.1E6	1.88	180
C2H4+O=CH2HCO+H	4.7E6	1.88	180
C2H4+O=CH2CO+H2	6.8E5	1.88	180
C2H4+OH=C2H3+H2O	0.202E+14	0.000	5955
C2H4+O2=CH2HCO+OH	2.0E8	1.5	39000
C2H4+HO2=CH3HCO+OH	2.2E12	0.0	17200
C2H4+CH3=C2H3+CH4	5.0E11	0.0	15000
CH2+CH3=C2H4+H	0.400E+14	0.000	0.000
C2H4+H (+M) =C2H5 (+M)	1.081E12	0.454	1822

H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/

C2H5+H=CH3+CH3	4.89E12	0.35	0.0
H+C2H5 (+M) =C2H6 (+M)	5.2E17	-0.99	1580

H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/

C2H5+O2=C2H4+HO2	1.0E10	0.0	-2190
C2H5+O=CH3+CH2O	4.2E13	0.0	0.0
C2H5+O=CH3HCO+H	5.3E13	0.0	0.0
C2H5+O=C2H4+OH	3.0E13	0.0	0.0
C2H5+OH=C2H4+H2O	2.4E13	0.0	0.0
C2H5+HCO=C2H6+CO	1.2E14	0.0	0.0
C2H5+CH2O=C2H6+HCO	5.5E3	2.81	5860
C2H5+CH3=C2H4 +CH4	1.1E12	0.0	0.0
C2H5+C2H5=C2H6+C2H4	1.5E12	0.0	0.0
C2H2+O=CH2+CO	6.10E6	2.000	1900
C2H2+O=HCCO+H	1.43E7	2.000	1900
H2+C2H=C2H2+H	0.409E+06	2.390	864
H+C2H2 (+M) =C2H3 (+M)	3.64E10	1.09	2640

H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/

C2H3+H=C2H2+H2	0.400E+14	0.000	0.000
C2H3+O=CH2CO+H	0.300E+14	0.000	0.000
C2H3+O2=CH2O+HCO	4.58E16	-1.39	1015
C2H3+O2=CH2HCO+O	3.03E11	-0.29	10.73
C2H3+O2=C2H2+HO2	1.34E6	1.61	-383.5
C2H3+OH=C2H2+H2O	2.0E13	0.0	0.0

Anexo 7: Mecanismo de reacción

C2H3+CH2=C3H4+H	3.0E13	0.0	0.0
C2H3+C2H=C2H2+C2H2	0.300E+14	0.000	0.000
C2H3+C2H=H2CCCCH+H	3.0E13	0.0	0.0
C2H3+CH3=C2H2+CH4	2.1E13	0.0	0.0
C2H3+CH2O=C2H4+HCO	5.4E3	2.81	5860
C2H3+HCO=C2H4+CO	9.0E13	0.0	0.0
C2H3+C2H3=CH2CHCCH2+H	9.0E12	0.0	0.0
C2H3+C2H3=H2CCCH+CH3	1.8E13	0.0	0.0
C2H3+C2H3=C2H4+C2H2	6.3E13	0.0	0.0
C2H3+CH=CH2+C2H2	0.500E+14	0.000	0.000
OH+C2H2=C2H+H2O	3.37E7	2.0	14000
OH+C2H2=HCCOH+H	5.04E5	2.3	13500
OH+C2H2=CH2CO+H	2.18E-4	4.5	-1000
OH+C2H2=CH3+CO	4.83E-4	4.0	-2000
OH+C2H2 (+M) =C2H2OH (+M)	1.52E8	1.7	1000.

H2/2/CO/2/ CO2/3/H2O/5/

HO2+C2H2=CH2HCO+O	1.0E12	0.0	10000
HO2+C2H2=CH2O+HCO	1.0E12	0.00	10000
HCCOH+H=HCCO +H2	3.0E7	2.0	1000
HCCOH+OH=HCCO+H2O	1.0E7	2.0	1000
HCCOH+O=HCCO+OH	2.0E7	3.0	1900
C2H2+O=C2H+OH	0.316E+16	-0.600	15000
C2H2OH+H=CH2HCO+H	5.0E13	0.0	0.0
C2H2OH+O=OCHCHO+H	5.0E13	0.0	0.0
C2H2OH+O2=OCHCHO+OH	1.0E12	0.0	5000
CH2HCO+H=CH3+HCO	1.0E14	0.0	0.0
CH2HCO+H=CH3CO+H	3.0E13	0.0	0.0
CH2HCO+O=CH2O + HCO	5.0E13	0.0	0.0
CH2HCO+OH=CH2CO+H2O	2.0E13	0.0	0.0
CH2HCO+OH=CH2OH+HCO	1.0E13	0.0	0.0
CH2HCO+CH3=C2H5+HCO	5.0E13	0.0	0.0
CH2HCO+CH2=C2H4+HCO	5.0E13	0.0	0.0
CH2HCO+CH =C2H3+HCO	1.0E14	0.0	0.0
CH2HCO+O2=OH+OCHCHO	2.22E11	0.0	1500
OCHCHO+M=HCO+HCO+M	1.0E17	0.0	25000
OCHCHO+H=CH2O+HCO	3.0E13	0.0	0.0
CH2HCO+M=CH3+CO+M	2.0E16	0.0	42000

H2/2/ CO/2/ CO2/3/H2O/5/

CH3HCO+OH=CH3CO+H2O	2.3E10	0.73	-1110
CH3HCO+H=CH3CO+H2	4.10E9	1.16	2400
CH3HCO+CH3=CH3CO+CH4	2.0E-6	5.6	2464
CH3CO (+M) =CH3+CO (+M)	2.8E13	0.0	17100

H2/2/ CO/2/ CO2/3/H2O/5/

CH3CO+H=CH3+HCO	2.1E13	0.0	0.0
CH3CO+H=CH2CO+H2	1.2E13	0.0	0.0
CH3CO+O=CH3+CO2	1.5E14	0.0	0.0
CH3CO+O=CH2CO+OH	4.0E13	0.0	0.0
CH3CO+OH=CH2CO+H2O	1.2E13	0.0	0.0

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH3HCO=CH3+HCO	7.1E15	0.0	81280
CH3HCO+O=CH3CO+OH	5.8E12	0.0	1800
CH3HCO+O2=CH3CO+HO2	3.0E13	0.0	39000
CH3HCO+HO2=CH3CO+H2O2	3.0E12	0.0	12000
CH2CO+O=CO2+CH2	0.175E+13	0.000	1350
CH2CO+H=CH3+CO	5.93E6	2.0	1300
CH2CO+H=HCCO+H2	3.0E7	2.0	10000
CH2CO+O=HCCO+OH	2.0E7	2.0	10000
CH2CO+OH=HCCO+H2O	1.0E7	2.0	3000
CH2CO+OH=CH2OH+CO	7.2E12	0.0	0.0
CH2CO+OH=CH3+CO2	3.0E12	0.0	0.0
CH2+CO (+M) =CH2CO (+M)	8.1E11	0.5	4510

H2/2/ CO/2/ CO2/3/H2O/8.58/ N2/1.43/

C2H+O2=CO+CO+H	2.52E13	0.0	0.0
C2H+C2H2=C4H2+H	2.47E12	0.5	-391
C2H+CH4=CH3+C2H2	7.23E12	0.0	976
CH+CO (+M) =HCCO (+M)	5.0E13	0.0	0.0

N2/1.43/ H2O/8.58/ CO/2/ CO2/3/ H2/2/
H2O/8.58/ CO/2/ CO2/3/ H2/2/

HCCO+C2H2=H2CCCH+CO	1.0E11	0.0	3000
H+HCCO=CH2 (S) +CO	0.100E+15	0.000	0.000
O+HCCO=H+CO+CO	0.100E+15	0.000	0.000
HCCO+O2=CO2+CO+H	1.4E7	1.7	1000
HCCO+O2=CO +CO +OH	2.88E7	1.7	1000
CH+HCCO=C2H2+CO	0.500E+14	0.000	0.000
HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO	0.100E+14	0.000	0.000
HCCO+OH=C2O+H2O	6.0E13	0.0	0.0
C2O+H=CH+CO	1.0E13	0.0	0.0
C2O+O=CO+CO	5.0E13	0.0	0.0
C2O+OH=CO+CO+H	2.0E13	0.0	0.0
C2O+O2=CO+CO+O	2.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +M=CH2+M	0.100E+14	0.000	0.000

H/0.0/ H2O/0.0/ C2H2/0.0/ C6H6/0.0/ N2/0.0/ AR/0.0/
H/0.0/ H2O/0.0/ C2H2/0.0/ C6H6/0.0/ AR/0.0/

CH2 (S) +CH4=CH3+CH3	0.400E+14	0.000	0.000
CH2 (S) +C2H6=CH3+C2H5	0.120E+15	0.000	0.000
CH2 (S) +O2=CO+OH+H	7.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +H2=CH3+H	0.700E+14	0.000	0.000
!CH2 (S) +H2O=CH3+OH	1.0E14	0.0	0.0
CH2 (S) +H2O=CH3+OH	3.01E15	-0.6	0.0
CH2 (S) +H2O=CH2+H2O	3.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +C2H2=H2CCCH+H	1.8E14	0.0	0.0
CH2 (S) +C2H2=CH2+C2H2	4.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +H=CH2+H	0.200E+15	0.000	0.000
CH2 (S) +O=CO+H+H	3.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +OH=CH2O+H	3.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +H=CH+H2	3.0E13	0.0	0.0

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH2 (S) +CO2=CH2O+CO	3.0E12	0.0	0.0
CH2 (S) +CH3=C2H4+H	2.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +CH2CO=C2H4+CO	1.6E14	0.0	0.0
CH2 (S) +C6H6=C6H5+CH3	1.7E14	0.0	0.0
CH2 (S) +C6H6=CH2+C6H6	7.0E13	0.0	0.0
CH2 (S) +N2=CH2+N2	1.26E13	0.0	430
CH2 (S) +AR=CH2+AR	1.45E13	0.0	884
C2H+O=CH+CO	0.500E+14	0.000	0.000
C2H+OH=HCCO+H	0.200E+14	0.000	0.000
C2H+OH=C2+H2O	4.0E7	2.0	8000
C2+H2=C2H+H	4.0E5	2.4	1000
C2+O2=CO+CO	5.0E13	0.0	0.0
C2+OH=C2O+H	5.0E13	0.0	0.0
C4H2+OH=H2C4O+H	0.666E+13	0.000	-410.000
C3H2+O2=HCCO+CO+H	2.0E12	0.0	1000
C3H2+O=C2H2+CO	1.0E14	0.0	0.0
C3H2+OH=C2H2+HCO	5.0E13	0.0	0.0
C3H2+CH2=H2CCCCH+H	3.0E13	0.0	0.0
C3H2+CH3=CH2CHCCH+H	2.0E13	0.0	0.0
C3H2+C2H2=HCCCHCCH+H	5.0E12	0.0	5000
C3H2+H2CCCH=C6H4+H	1.0E13	0.0	0.0
C3H2+HCCO=HCCHCCH+CO	3.0E13	0.0	0.0
C3H2+CH2 (S) =H2CCCCH+H	5.0E13	0.0	0.0
H2C4O+OH=C2H2 +CO +HCO	1.0E13	0.0	0.0
H2CCCH+O2=CH2CO+HCO	0.300E+11	0.000	2868
H2CCCH+O=CH2O+C2H	1.4E14	0.000	0.000
H2CCCH+H=C3H2+H2	5.0E13	0.0	1000
H2CCCH+OH=C3H2+H2O	0.200E+14	0.000	0.000
H2CCCH+CH2=CH2CHCCH+H	4.0E13	0.0	0.0
H2CCCH+CH=HCCHCCH+H	7.0E13	0.0	0.0
H2CCCH+CH=H2CCCCH+H	7.0E13	0.0	0.0
CH2CHCCH+OH=HCCHCCH+H2O	7.5E6	2.0	5000
CH2CHCCH+H=HCCHCCH+H2	2.0E7	2.0	15000
CH2CHCCH+OH=H2CCCCH+H2O	1.0E7	2.0	2000
H+HCCHCCH=H2CCCCH+H	1.0E14	0.0	0.0
H2CCCCH+O2=CH2CO+HCCO	1.0E12	0.0	0.0
H2CCCCH+OH=C4H2+H2O	3.0E13	0.0	0.0
H2CCCCH+O=CH2CO+C2H	2.0E13	0.0	0.0
H2CCCCH+O=H2C4O+H	2.0E13	0.0	0.0
H2CCCCH+H=C4H2+H2	5.0E13	0.0	0.0
H2CCCCH+CH2=C3H4+C2H	2.0E13	0.0	0.0
CH2CHCCH+H=H2CCCCH+H2	3.0E7	2.0	5000
CH2CHCHCH+OH=CH2CHCCH+H2O	2.0E7	2.0	1000
CH2CHCHCH+H=CH2CHCCH + H2	3.0E7	2.0	1000
C6H6+H=C6H5+H2	3.0E7	2.0	8000
C6H6+OH=C6H5+H2O	7.5E6	2.0	5000
C6H6+O=C6H5+OH	2.4E13	0.0	4700
C2H3+C2H2=CH2CHCCH+H	2.0E12	0.0	5000
C2H2+CH2CHCHCH=C6H6+H	8.209E8	0.801	6348
HCCHCCH+C2H2=C6H5	1.667E10	0.446	7719.3
C3H4+H=C3H4P+H	1.0E13	0.0	5000
C3H4+H=H2CCCH+H2	3.0E7	2.0	5000
C3H4+OH=H2CCCH+H2O	2.0E7	2.0	1000
C3H4P+H=H2CCCH+H2	3.0E7	2.0	5000
C3H4P+H=CH3+C2H2	1.0E14	0.0	4000
C3H4P+OH=H2CCCH+H2O	2.0E7	2.0	1000
!C6H5+C2H2=C6H5C2H+H	3.6E12	0.0	8000
C6H5+OH=C6H5O+H	5.0E13	0.0	0.0

Anexo 7: Mecanismo de reacción

C6H5+OH=C6H4+H2O	1.0E7	2.0	1000
C6H5+O2=C6H5O+O	2.6E13	0.0	6120
C6H5+O2=C6H5O+O	3.0E13	0.0	8981
C6H5O=C5H5+CO	7.4E11	0.0	43853
CH2+C4H2=H2CCCCCH+H	0.130E+14	0.000	4326
CH+C4H2=C5H2+H	0.100E+15	0.000	0.000
CH2 (S) +C4H2=H2CCCCCH+H	0.300E+14	0.000	0.000
C4H2+O=C3H2+CO	0.120E+13	0.000	0.000
C4H2+OH=C4H+H2O	1.0E7	2.0	1000
C4H2+H=C4H+H2	2.0E7	2.0	2000
C4H+O2=CO+CO+C2H	1.2E12	0.0	0.0
C4H2+C2H=C6H2+H	0.400E+14	0.000	0.000
!C2H2+O2=HCCO+OH	0.200E+09	1.500	30100
C2H2+O2=HCO+HCO	0.200E+09	1.500	30100
C2H2+M=C2H+H+M	9.08E30	-3.7	127138

H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/

C2H4+M=C2H2+H2+M	3.50E+16	0.000	71500
------------------	----------	-------	-------

N2/1.5/ H2O/10/H2O/10/

C2H3+H (+M) =C2H4 (+M)	6.1E12	0.27	280
------------------------	--------	------	-----

H2/2.85/ CO/2.1/ CO2/2.85/ H2O/7.14/ CH4/2.85/ C2H6/4.29/ N2/1.43/

C2H3+C2H4=CH2CHCHCH2+H	5.0E11	0.0	7304
CH2CHCHCH2+H=CH2CHCHCH+H2	3.0E7	2.0	13000
CH2CHCHCH2+H=CH2CHCCH2+H2	3.0E7	2.0	6000
CH2CHCHCH2+OH=CH2CHCHCH+H2O	2.0E7	2.0	5000
CH2CHCHCH2+OH=CH2CHCCH2+H2O	2.0E7	2.0	2000
CH2CHCHCH+H=CH2CHCCH2 + H	1.0E14	0.0	0.0
CH2CHCCH2+H=CH3+H2CCCH	1.0E14	0.0	0.0
CH2CHCCH2+OH=CH2CHCCH+H2O	3.0E13	0.0	0.0
H2CCCCCH (+M) =C4H2+H (+M)	1.0E14	0.0	55000

H2/2/ CO/2/ CO2/3/H2O/5/

HCCHCCH (+M) =C4H2+H (+M)	1.0E14	0.0	36000
---------------------------	--------	-----	-------

H2/2/ CO/2/ CO2/3/H2O/5/

CH2CHCCH2 (+M) =CH2CHCCH+H (+M)	1.0E14	0.0	50000
---------------------------------	--------	-----	-------

H2/2/ CO/2/ CO2/3/H2O/5/

CH2CHCHCH (+M) =CH2CHCCH+H (+M)	1.0E14	0.0	37000
---------------------------------	--------	-----	-------

H2/2/ CO/2/ CO2/3/H2O/5/

H+C6H5=C6H6	5.0E13	0.0	0.0
-------------	--------	-----	-----

Anexo 7: Mecanismo de reacción

H+C6H5=C6H4+H2	2.0E7	2.0	1000
H2CCCH+H (+M) =C3H4 (+M)	1.0E17	-0.82	315

H2/2.86/ H2O/8.57/ CH4/2.86/CO/2.14/ CO2/2.86/ C2H6/4.29/

H2CCCH+H (+M) =C3H4P (+M)	1.0E17	-0.82	315
---------------------------	--------	-------	-----

H2/2.86/ H2O/8.57/ CH4/2.86/CO/2.14/ CO2/2.86/ C2H6/4.29/

H+NO+M=HNO+M	4.0E20	-1.75	0
--------------	--------	-------	---

H2O/10/ O2/1.5/ H2/2/ CO2/3/ N2/1/

H+NO+N2=HNO+N2	7.0E19	-1.50	0
NO+O+M=NO2+M	7.5E19	-1.41	0

N2/1.7/ O2/1.5/ H2O/10/

OH+NO+M=HONO+M	5.1E23	-2.51	-68
----------------	--------	-------	-----

H2O/5/

HO2+NO=NO2+OH	2.1E12	0.00	-479
NO2+H=NO+OH	8.4E13	0.0	0
NO2+O=NO+O2	3.9E12	0.0	-238
NO2+O (+M) =NO3 (+M)	1.3E13	0.0	0

N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/18.6/

NO2+NO2=NO+NO+O2	1.6E12	0.0	26123
NO2+NO2=NO3+NO	9.6E09	0.73	20900
NO3+H=NO2+OH	6.0E13	0.0	0
NO3+O=NO2+O2	1.0E13	0.0	0
NO3+OH=NO2+HO2	1.4E13	0.0	0
NO3+HO2=NO2+O2+OH	1.5E12	0.0	0
NO3+NO2=NO+NO2+O2	5.0E10	0.0	2940
HNO+H=H2+NO	4.5E11	0.72	655
HNO+O=NO+OH	1.0E13	0.0	0
HNO+OH=NO+H2O	3.6E13	0.0	0
HNO+O2=HO2+NO	1.0E13	0.0	25000
HNO+NO2=HONO+NO	6.0E11	0.0	2000
HNO+HNO=N2O+H2O	9.0E08	0.0	3100
HNO+NH2=NH3+NO	3.63E6	1.63	-1252
H2NO+M=HNO+H+M	2.5E15	0.0	50000

H2O/5/ N2/2/

H2NO+H=HNO+H2	3.0E7	2.0	2000
H2NO+H=NH2+OH	5.0E13	0.0	0
H2NO+O=HNO+OH	3.0E7	2.0	2000
H2NO+O = NH2+O2	2.0E14	0	0
H2NO+OH=HNO+H2O	2.0E7	2.0	1000
H2NO+NO=HNO+HNO	2.0E04	2.0	13000
H2NO+NO2=HNO+HONO	6.0E11	0.0	2000

Anexo 7: Mecanismo de reacción

HONO+H=H2+NO2	1.2E13	0.0	7352
HONO+O=OH+NO2	1.2E13	0.0	5961
HONO+OH=H2O+NO2	4.0E12	0.0	0
NH3+M = NH2+H+M	2.2E16	0	93470
NH3+H=NH2+H2	6.4E05	2.39	10171
NH3+O=NH2+OH	9.4E06	1.94	6460
NH3+OH=NH2+H2O	2.0E06	2.04	566
NH3+HO2=NH2+H2O2	3.0E11	0.0	22000
NH2+H=NH+H2	4.0E13	0.00	3650
NH2+O=HNO+H	6.6E14	-0.50	0
NH2+O=NH+OH	6.8E12	0.0	0
NH2+OH=NH+H2O	4.0E06	2.0	1000
NH2+HO2=H2NO+OH	5.0E13	0.0	0
NH2+HO2=NH3+O2	1.0E13	0.0	0
NH2+NO=NNH+OH	8.9E12	-0.35	0
NH2+NO=N2+H2O	1.3E16	-1.25	0
NH2+NO=N2+H2O	-8.9E12	-0.35	0
NH2+NO2=N2O+H2O	3.2E18	-2.2	0
NH2+NO2=H2NO+NO	3.5E12	0.0	0
NH2+H2NO=NH3+HNO	3.0E12	0.0	1000
HONO+NH2=NO2+NH3	71.1	3.02	-4941
NH2+NH2=N2H2+H2	8.5E11	0.0	0
NH2+NH=N2H2+H	5.0E13	0.0	0
NH2+N=N2+H+H	7.2E13	0.0	0
NH+H=N+H2	3.0E13	0.0	0
NH+OH=HNO+H	2.0E13	0.0	0
NH+OH=N+H2O	5.0E11	0.50	2000
NH+O2=HNO+O	4.6E05	2.0	6500
NH+O2=NO+OH	1.3E06	1.5	100
NH+NO=N2O+H	2.9E14	-0.4	0
NH+NO=N2O+H	-2.2E13	-0.23	0
NH+NO=N2+OH	2.2E13	-0.23	0
NH+NO2=N2O+OH	1.0E13	0.0	0
NH+NH=N2+H+H	2.5E13	0.0	0
NH+N=N2+H	3.0E13	0.0	0
N+OH=NO+H	3.8E13	0.0	0
N+O2=NO+O	6.4E09	1.0	6280
N+NO=N2+O	3.3E12	0.30	0
N2H2+M=NNH+H+M	5.0E16	0.0	50000

H2O/15/ O2/2/ N2/2/ H2/2/

N2H2+H=NNH+H2	5.0E13	0.0	1000
N2H2+O=NH2+NO	1.0E13	0.0	0
N2H2+O=NNH+OH	2.0E13	0.0	1000
N2H2+OH=NNH+H2O	1.0E13	0.0	1000
N2H2+NO=N2O+NH2	3.0E12	0.0	0
N2H2+NH2=NH3+NNH	1.0E13	0.0	1000
N2H2+NH=NNH+NH2	1.0E13	0.0	1000
NNH=N2+H	1.0E7	0.0	0
NNH+H=N2+H2	1.0E14	0.0	0
NNH+O=N2+OH	8.0E13	0.0	0
NNH+O=N2O+H	1.0E14	0.0	0
NNH+O=NH+NO	5.0E13	0.0	0
NNH+OH=N2+H2O	5.0E13	0.0	0
NNH+O2=N2+HO2	2.0E14	0.0	0
NNH+O2=N2+O2+H	5.0E13	0.0	0
NNH+NO=N2+HNO	5.0E13	0.0	0

Anexo 7: Mecanismo de reacción

NNH+NH ₂ =N ₂ +NH ₃	5.0E13	0.0	0
NNH+NH=N ₂ +NH ₂	5.0E13	0.0	0
N ₂ O+M=N ₂ +O+M	4.0E14	0.0	56100

N₂/1.7/O₂/1.4/ H₂O/12/ CO/1.5/CO₂/3/

N ₂ O+H=N ₂ +OH	3.3E10	0.0	4729
N ₂ O+H=N ₂ +OH	4.4E14	0.0	19254
N ₂ O+O=NO+NO	6.6E13	0.0	26630
N ₂ O+O=N ₂ +O ₂	1.0E14	0.0	28000
N ₂ O+OH=N ₂ +HO ₂	1.3E-2	4.72	36561
N ₂ O+OH=HNO+NO	1.2E-4	4.33	25081
HNO+NO = N ₂ O+OH	2.0E12	0.0	26000
N ₂ O+NO=NO ₂ +N ₂	5.3E05	2.23	46281
CN+H ₂ =HCN+H	3.0E05	2.45	2237
HCN+O=NCO+H	1.4E04	2.64	4980
HCN+O=NH+CO	3.5E03	2.64	4980
HCN+O=CN+OH	2.7E09	1.58	29200
HCN+OH = CN+H ₂ O	3.9E06	1.83	10300
HCN+OH=HOCN+H	5.9E04	2.40	12500
HCN+OH=HNCO+H	2.0E-3	4.0	1000
HCN+OH=NH ₂ +CO	7.8E-4	4.0	4000
HCN+CN=C ₂ N ₂ +H	1.5E07	1.71	1530
CN+O=CO+N	7.7E13	0.0	0
CN+OH=NCO+H	4.0E13	0.0	0
CN+O ₂ =NCO+O	7.5E12	0.0	-389
CN+CO ₂ =NCO+CO	3.7E06	2.16	26884
CN+NO ₂ =NCO+NO	5.3E15	-0.752	344
CN+NO ₂ =CO+N ₂ O	4.9E14	-0.752	344
CN+NO ₂ =N ₂ +CO ₂	3.7E14	-0.752	344
CN+HNO=HCN+NO	1.8E13	0.00	0
CN+HONO=HCN+NO ₂	1.2E13	0.00	0
CN+N ₂ O=NCN+NO	3.9E03	2.6	3696
CN+HNCO=HCN+NCO	1.5E13	0.0	0
CN+NCO=NCN+CO	1.8E13	0.0	0
HNCO+M=NH+CO+M	1.1E16	0.0	86000
HNCO+H=NH ₂ +CO	2.2E07	1.7	3800
HNCO+O=HNO+CO	1.5E08	1.57	44012
HNCO+O=NH+CO ₂	9.8E7	1.41	8524
HNCO+O=NCO+OH	2.2E6	2.11	11425
HNCO+OH=NCO+H ₂ O	6.4E05	2.0	2563
HNCO+HO ₂ =NCO+H ₂ O ₂	3.0E11	0.0	22000
HNCO+O ₂ =HNO+CO ₂	1.0E12	0.0	35000
HNCO+NH ₂ =NH ₃ +NCO	5.0E12	0.0	6200
HNCO+NH=NH ₂ +NCO	3.0E13	0.0	23700
HOCN+H=NCO+H ₂	2.0E07	2.0	2000
HOCN+O=NCO+OH	1.5E04	2.64	4000
HOCN+OH=NCO+H ₂ O	6.4E05	2.0	2563
HCNO+H=HCN+OH	1.0E14	0.0	12000
HCNO+O=HCO+NO	2.0E14	0.0	0
HCNO+OH=CH ₂ O+NO	4.0E13	0.0	0
NCO+M=N+CO+M	3.1E16	-0.50	48000
NCO+H=NH+CO	5.0E13	0.0	0
NCO+O=NO+CO	4.7E13	0.0	0
NCO+OH=NO+HCO	5.0E12	0.0	15000
NCO+O ₂ =NO+CO ₂	2.0E12	0.0	20000
NCO+H ₂ =HNCO+H	7.6E02	3.0	4000
NCO+HCO=HNCO+CO	3.6E13	0.0	0

Anexo 7: Mecanismo de reacción

NCO+NO=N2O+CO	6.2E17	-1.73	763
NCO+NO=N2+CO2	7.8E17	-1.73	763
NCO+NO2=CO+NO+NO	2.5E11	0.0	-707
NCO+NO2=CO2+N2O	3.0E12	0.0	-707
NCO+HNO=HNCO+NO	1.8E13	0.0	0
NCO+HONO=HNCO+NO2	3.6E12	0.0	0
NCO+N=N2+CO	2.0E13	0.0	0
NCO+NCO=N2+CO+CO	1.8E13	0.0	0
C2N2+O=NCO+CN	4.6E12	0.0	8880
C2N2+OH=HOCN+CN	1.9E11	0.0	2900
NCN+O=CN+NO	1.0E14	0.0	0
NCN+OH=HCN+NO	5.0E13	0.0	0
NCN+H=HCN+N	1.0E14	0.0	0
NCN+O2=NO+NCO	1.0E13	0.0	0
H+CH3CN=HCN+CH3	4.0E7	2.0	2000
H+CH3CN=CH2CN+H2	3.0E7	2.0	1000
O+CH3CN=NCO+CH3	1.5E4	2.64	4980
OH+CH3CN=CH2CN+H2O	2.0E7	2.0	2000
CH2CN+O=CH2O+CN	1.0E14	0.0	0.0
CN+CH2OH=CH2CN+OH	5.0E13	0.0	0
H2CN+M=HCN+H+M	3.0E14	0.0	22000
CO+NO2 = CO2+NO	9.0E13	0.0	33779
CO+N2O=N2+CO2	3.2E11	0.0	20237
CO2+N=NO+CO	1.9E11	0.0	3400
N+CO2=NO+CO	1.0E14	0.0	30000
CH3OH+NO2=CH2OH+HONO	3.7E11	0.0	21400
CH2OH+NO=CH2O+HNO	1.3E12	0.0	0
CH2OH+NO2=CH2O+HONO	5.0E12	0.0	0
CH2OH+HNO=CH3OH+NO	3.0E12	0.0	0
CH2O+NCO=HNCO+HCO	6.0E12	0.0	0
CH2O+NO2 = HCO+HONO	8.0E02	2.77	13730
CH3O+NO=CH2O+HNO	1.3E14	-0.7	0
CH3O+NO2=CH2O+HONO	6.0E12	0.0	2285
CH3O+HNO=CH3OH+NO	3.2E13	0.0	0
HCO+NO=HNO+CO	7.2E12	0.0	0
HCO+NO2 = CO+HONO	1.2E23	-3.29	2355
HCO+NO2 = H+CO2+NO	8.4E15	-0.75	1930
HCO+HNO=CH2O+NO	6.0E11	0.0	2000
CH4+CN=CH3+HCN	6.2E04	2.64	-437
NCO+CH4 = CH3+HNCO	9.8E12	0.00	8120
CH3+NO (+M) =CH3NO (+M)	9.0E12	0.0	119

H2O/10/ N2/1.5/

CH3+NO=HCN+H2O	1.5E-1	3.523	3950
CH3+NO=H2CN+OH	1.5E-1	3.523	3950
!CH3+NO2=CH3O+NO	1.4E13	0.0	0
CH3+NO2=CH3O+NO	4.0E13	-0.20	0
CH3+N=H2CN+H	7.1E13	0.0	0
CH3+CN=CH2CN+H	1.0E14	0.0	0
CH3+HOCN=CH3CN+OH	5.0E12	0.0	2000
CH3+HONO=CH4+NO2	1.0E12	0.0	0
CH2+NO=HCN+OH	2.2E12	0.0	-378
CH2+NO=HCNO+H	1.3E12	0.0	-378
CH2+NO2=CH2O+NO	5.9E13	0.0	0
CH2+N=HCN+H	5.0E13	0.0	0
CH2+N2=HCN+NH	1.0E13	0.0	74000
H2CN+N=N2+CH2	2.0E13	0.0	0

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH2 (S) +NO=HCN+OH	2.0E13	0.0	0
CH2 (S) +NO=CH2+NO	1.0E14	0.0	0
CH2 (S) +HCN=CH3+CN	5.0E13	0.0	0
CH+NO2=HCO+NO	1.0E14	0.0	0
CH+NO = HCN+O	4.8E13	0.00	0
CH+NO = HCO+N	3.4E13	0.00	0
CH+NO = NCO+H	1.9E13	0.00	0
CH+N=CN+H	1.3E13	0.0	0
CH+N2=HCN+N	3.7E07	1.42	20723
CH+N2O=HCN+NO	1.9E13	0.0	-511
C+NO=CN+O	2.0E13	0.0	0
C+NO=CO+N	2.8E13	0.0	0
C+N2=CN+N	6.3E13	0.0	46019
C+N2O=CN+NO	5.1E12	0.0	0
CH3NO=HCN+H2O	3.0E13	0.0	50000
C2H6+CN=C2H5+HCN	1.2E05	2.77	-1788
C2H6+NCO = C2H5+HNCO	1.5E-9	6.89	-2910
C2H4+CN = C2H3+HCN	5.9E14	-0.24	0
C2H3+NO=C2H2+HNO	1.0E12	0.0	1000
C2H3+N=HCN+CH2	2.0E13	0.0	0
C2H2+NCO = HCCO+HCN	1.4E12	0.00	1815
C2H+NO=CN+HCO	2.1E13	0.0	0
CH2CO+CN=HCCO+HCN	2.0E13	0.0	0
HCCO+NO=HCNO+CO	7.2E12	0.0	0
HCCO+NO=HCN+CO2	1.6E13	0.0	0
HCCO+NO2=HCNO+CO2	1.6E13	0.0	0
HCCO+N=HCN+CO	5.0E13	0.0	0
C2H5OH (+M) = CH2OH+CH3 (+M)	5.9E23	-1.68	91163

H2O/5.0/ H2/2/ CO/2/ CO2/3/

C2H5OH (+M) = C2H5+OH (+M)	1.2E23	-1.54	96005
----------------------------	--------	-------	-------

H2O/5.0/ H2/2/ CO/2/ CO2/3/

C2H5OH (+M) = C2H4+H2O (+M)	2.8E13	0.09	66136
-----------------------------	--------	------	-------

H2O/5.0

C2H5OH (+M) = CH3HCO+H2 (+M)	7.2E11	0.09	91007
------------------------------	--------	------	-------

H2O/5.0/

C2H5OH+OH = C2H4OH+H2O	1.7E11	0.27	600
C2H5OH+OH = CH3CHOH+H2O	2.6E06	2.00	-1373
C2H5OH+OH = CH3CHOH+H2O	4.6E11	0.15	0
C2H5OH+OH = CH3CH2O+H2O	7.5E11	0.30	1634
C2H5OH+H = C2H4OH+H2	1.2E07	1.80	5098
C2H5OH+H = CH3CHOH+H2	2.6E07	1.65	2827
C2H5OH+H = CH3CH2O+H2	1.5E07	1.60	3038
C2H5OH+O = C2H4OH+OH	9.4E07	1.70	5459
C2H5OH+O = CH3CHOH+OH	1.9E07	1.85	1824
C2H5OH+O = CH3CH2O+OH	1.6E07	2.00	4448
C2H5OH+CH3 = C2H4OH+CH4	2.2E02	3.18	9622
C2H5OH+CH3 = CH3CHOH+CH4	7.3E02	2.99	7948
C2H5OH+CH3 = CH3CH2O+CH4	1.4E02	2.99	7649
C2H5OH+HO2 = C2H4OH+H2O2	1.2E04	2.55	15750

Anexo 7: Mecanismo de reacción

C2H5OH+HO2 = CH3CHOH+H2O2	8.2E03	2.55	10750
C2H5OH+HO2 = CH3CH2O+H2O2	2.5E12	0.00	24000
CH3CH2O+M = CH3HCO+H+M	1.2E35	-5.89	25274
CH3CH2O+M = CH3+CH2O+M	1.3E38	-6.96	23800
CH3CH2O+CO = C2H5+CO2	4.7E02	3.16	5380
CH3CH2O+O2 = CH3HCO+HO2	4.0E10	0.00	1100
CH3CH2O+H = CH3+CH2OH	3.0E13	0.00	0
CH3CH2O+H = C2H4+H2O	3.0E13	0.00	0
CH3CH2O+OH = CH3HCO+H2O	1.0E13	0.00	0
CH3CHOH+O2 = CH3HCO+HO2	4.8E14	0.00	5017
CH3CHOH+O2 = CH3HCO+HO2	8.4E15	-1.20	0
CH3CHOH+CH3 = C3H6+H2O	2.0E13	0.00	0
CH3CHOH+O = CH3HCO+OH	1.0E14	0.00	0
CH3CHOH+H = CH3+CH2OH	3.0E13	0.00	0
CH3CHOH+H = C2H4+H2O	3.0E13	0.00	0
CH3CHOH+HO2 = CH3HCO+OH+OH	4.0E13	0.00	0
CH3CHOH+OH = CH3HCO+H2O	5.0E12	0.00	0
CH3CHOH+M = CH3HCO+H+M	1.0E14	0.00	25000
CH3HCO+OH = CH3CO+H2O	9.2E06	1.50	-962
CH3HCO+OH = CH2HCO+H2O	1.7E05	2.40	815
CH3OH (+M)=CH3+OH (+M)	1.9E16	0.0	91730

N2/1.43/ H2O/8.58/

CH3OH (+M)=CH2OH+H (+M)	2.7E16	-0.08	98940
CH3OH+O2=CH2OH+HO2	2.1E13	0.00	44900
CH3OH+CH3=CH2OH+CH4	3.2E01	3.17	7170
CH3OH+CH3=CH3O+CH4	1.5E01	3.10	6940
CH3O+HO2=CH2O+H2O2	3.0E11	0.00	0
CH3O+CO=CH3+CO2	1.6E13	0.00	11800
CH3O+CH3=CH2O+CH4	2.4E13	0.00	0
CH3O+CH2O=CH3OH+HCO	1.0E11	0.00	3000
CH3O+HCO=CH3OH+CO	9.0E13	0.00	0
CH3O+CH3OH=CH3OH+CH2OH	3.0E11	0.00	4100
CH3O+CH3O=CH3OH+CH2O	6.0E13	0.00	0
CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.6E15	-1.0	0
CH2OH+O2=CH2O+HO2	7.2E13	0.0	3577
CH2OH+HO2=CH2O+H2O2	3.6E13	0.0	0
CH2OH+HCO=CH3OH+CO	1.2E14	0.0	0
CH2OH+HCO=CH2O+CH2O	1.8E14	0.0	0
CH2OH+CH2O=CH3OH+HCO	5.5E03	2.8	5860
CH2OH+CH2OH=CH3OH+CH2O	5.0E12	0.0	0
CH2OH+CH3O=CH3OH+CH2O	2.4E12	0.0	0
CH3OCH3 = CH3O+CH3	2.6E16	0.00	82200
CH3OCH3+H = CH3OCH2+H2	1.2E01	4.00	2050
CH3OCH3+O = CH3OCH2+OH	5.0E13	0.00	4600
CH3OCH3+OH = CH3OCH2+H2O	6.3E06	2.00	-650
CH3OCH3+HO2 = CH3OCH2+H2O2	1.0E13	0.00	17685
CH3OCH3+O2 = CH3OCH2+HO2	4.1E13	0.00	44910
CH3OCH3+CH3 = CH3OCH2+CH4	3.6E12	0.00	11800
CH3OCH3+CH3O = CH3OCH2+CH3OH	6.0E11	0.00	4075
CH3OCH3+CH3O2 = CH3OCH2+CH3OOH	1.0E13	0.00	17685
CH3OCH2 = CH3+CH2O	1.6E13	0.00	25500
CH3OCH2+O = HCOOCH3+H	1.5E14	0.00	0
CH3OCH2+O2 (+M)=CH3OCH2O2 (+M)	6.4E12	0.00	91
CH3OCH2+O2=CH2O+CH2O+OH	2.5E11	0.00	-1700
CH3OCH2O2 = CH3OCH2+O2	4.7E17	-1.20	38240
CH3OCH2+O2=CH2O+CH2O+OH	1.7E10	0.00	-670

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH3OCH2+HO2 = CH3OCH2O+OH	9.6E12	0.00	0
CH3OCH2+HO2 = CH3O+CH2O+OH	3.0E11	0.00	0
CH3OCH2+CH3O = CH3OCH3+CH2O	2.4E13	0.00	0
CH3OCH2+CH2O = CH3OCH3+HCO	5.5E03	2.80	5860
CH3OCH2+CH3CHO = CH3OCH3+CH3CO	1.3E12	0.00	8500
CH2OCH2O2H = CH2O+CH2O+OH	1.2E13	0.00	18160
CH2OCH2O2H+O2 = O2CH2OCH2O2H	9.0E11	0.00	0
CH3OCH2O2 = CH2OCH2O2H	7.4E11	0.00	18560
CH3OCH2O2+CH3OCH3 = CH3OCH2O2H+CH3OCH2	1.0E13	0.00	17685
CH3OCH2O2+CH2O = CH3OCH2O2H+HCO	2.0E12	0.00	11665
CH3OCH2O2+CH3CHO = CH3OCH2O2H+CH3CO	2.8E12	0.00	13600
CH3OCH2O2H = CH3OCH2O+OH	1.8E20	-1.54	44150
CH3OCH2O = CH3O+CH2O	6.5E12	-0.13	14870
!O2CH2OCH2O2H = CH2OCH2O2H+O2	5.0E17	-1.22	38260
O2CH2OCH2O2H = HO2CH2OCHO+OH	3.7E11	0.00	16300
HO2CH2OCHO = OCH2OCHO+OH	1.0E20	-1.46	44090
OCH2OCHO = CH2O+HCOO	5.0E16	-1.60	15400
HCOO+M = CO+OH+M	2.2E23	-1.89	1572
CH3OCHO (+M)=CH3OH+CO (+M)	2.00e13	0.000	60000
CH3OCHO (+M)=CH4+CO2 (+M)	1.50e12	0.000	59700
CH3OCHO (+M)=CH2O+CH2O (+M)	1.00e12	0.000	60500
CH3OCHO (+M)=CH3+HCOO (+M)	2.17e24	-2.4	92600
CH3OCHO (+M)=CH3O+HCO (+M)	4.18e16	0.000	97400
CH3OCHO=CH3OH+CO	2.00e13	0.000	60000
CH3OCHO=CH4+CO2	5.63e61	-12.79	71100
CH3OCHO=CH2O+CH2O	1.55e57	-11.57	71700
CH3OCHO=CH3+HCOO	5.71e47	-8.43	98490
CH3OCHO=CH3O+HCO	5.27e63	-1.23e1	109180
H+CH2OCHO=CH3OCHO	1.00E13	0.000	0.000
H+CH3OCO=CH3OCHO	1.00E14	0.000	0.000
CH3OCHO+H=CH2OCHO+H2	6.65E5	2.500	6496
CH3OCHO+OH=CH2OCHO+H2O	8.86E12	0.100	3340
CH3OCHO+CH3=CH2OCHO+CH4	2.91E-1	3.700	6823
CH3OCHO+HO2=CH2OCHO+H2O2	5.66E4	2.400	16594
CH3OCHO+CH3O2=CH2OCHO+CH3OOH	5.66E4	2.4	16594
CH3OCHO+CH3O=CH2OCHO+CH3OH	4.59E9	0.5	4823
!CH3OCHO+CH3O=CH2OCHO+CH3OH	4.59E12	0.5	4823
CH3OCHO+O=CH2OCHO+OH	8.84E5	2.4	4593
CH3OCHO+O2=CH2OCHO+HO2	1.53E13	0.1	51749
CH3OCHO+HCO=CH2OCHO+CH2O	1.02E5	2.5	18430
CH3OCHO+HCOO=CH2OCHO+HCOOH	5.66E4	2.4	16594
CH3OCHO+C2H5=CH2OCHO+C2H6	1.00E11	0.0	10400
CH3OCHO+C2H3=CH2OCHO+C2H4	1.00E11	0.0	10400
CH3OCHO+H=CH3OCO+H2	2.58E5	2.500	5736
CH3OCHO+OH=CH3OCO+H2O	1.22E16	-1.0	4946
CH3OCHO+CH3=CH3OCO+CH4	9.21E-2	3.700	6052
CH3OCHO+HO2=CH3OCO+H2O2	1.57E5	2.200	16544
CH3OCHO+CH3O2=CH3OCO+CH3OOH	1.57E5	2.2	16544
CH3OCHO+CH3O=CH3OCO+CH3OH	5.27E9	0.8	2912
!CH3OCHO+CH3O=CH3OCO+CH3OH	5.27E12	0.8	2912
CH3OCHO+O=CH3OCO+OH	2.45E5	2.5	4047
CH3OCHO+O2=CH3OCO+HO2	3.85E12	0.1	50759
CH3OCHO+HCOO=CH3OCO+HCOOH	1.57E5	2.2	16544
CH3OCHO+HCO=CH3OCO+CH2O	5.40E6	1.9	17010
CH3OCHO+C2H5=CH3OCO+C2H6	1.00E11	0.0	10400
CH3OCHO+C2H3=CH3OCO+C2H4	1.00E11	0.0	10400
CH3+CO2=CH3OCO	4.76E7	1.5	34700
CH3O+CO=CH3OCO	1.55E6	2.0	5730

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH2OCHO=CH3OCO	2.62E11	0.0	38178
CH2O+HCO=CH2OCHO	3.89E11	0.0	22000
CH3OCO+CH3OCHO=CH3OCHO+CH2OCHO	3.00E11	0.0	10400
CH3+CH2OCHO=CH3CH2OCHO	3.00E13	0.0	0.000
CH3+CH3OCO=CH3CO2CH3	3.00E13	0.0	0.000
CH2OCHO+HO2=HO2CH2OCHO	7.00e12	0.0	-1000
CH3OCO+HO2=CH3OCO2H	7.00e12	0.0	-1000
!OCH2OCHO+OH=HO2CH2OCHO	1.55e6	2.41	-4132
CH3OCOO+OH=CH3OCO2H	1.55e6	2.41	-4132
CO2+CH3O=CH3OCO	1.00e11	0.00	9200
!CH2O+HCOO=OCH2OCHO	3.89e11	0.00	2500
CH3OCO+O2=CH3OCOO	4.52e12	0.00	0.000
CH2OCHO+O2=OOCH2OCHO	4.52e12	0.00	0.000
OOCH2OCHO=HOCH2OCO	2.47e11	0.00	28900
CH3OCOO=CH2OCOOH	7.41e11	0.00	28900
CH2OOH+CO2=HOCH2OCO	2.92e6	1.6	36591
OCH2O2H+CO=HOCH2OCO	1.08e7	1.6	5588
OH+CH2O=CH2OOH	2.3e10	0.0	12900
OCH2O2H=CH2O+HO2	1.27e18	-1.8	10460
CH2OCOOH=CH2O+CO2+OH	3.8e18	-1.5	37360
CH2OCOOH=CH2O+CO+HO2	3.8e18	-1.5	37360
CH2OCOOH=>OCH2OCO+OH	7.5e10	0.0	15250
HOCH2OCO=>OCH2OCO+OH	7.5e10	0.0	15250
CH2OCOOH+O2=OOCH2OCOOH	4.52e12	0.0	0.000
HOCH2OCO+O2=HOCH2OCOO	4.52e12	0.0	0.000
OOCH2OCOOH=>OCHOCOOH+OH	2.89e10	0.0	21863
HOCH2OCOO=>OCHOCOOH+OH	2.48e11	0.0	20900
OCHOCOOH=>CO2+HCOO+OH	1.05e16	0.0	41600
OCH2OCO+H=>CHOOCO+H2	4.8e8	1.5	2005
OCH2OCO+OH=>CHOOCO+H2O	2.40e6	2	-1192
OCH2OCO+HO2=>CHOOCO+H2O2	4.00e12	0.0	12976
HCOO+CO=CHOOCO	1.08e7	1.6	5588
HCO+CO2=CHOOCO	2.92e6	1.6	36591
CH3OCH2OCH3+H=CH3OCH2OCH2+H2	9.70E13	0.00	6210
CH3OCH2OCH3+H=CH3OCHOCH3+H2	3.70E12	0.00	3240
CH3OCH2OCH3+OH=CH3OCH2OCH2+H2O	9.10E12	0.00	986
CH3OCH2OCH3+OH=CH3OCHOCH3+H2O	9.10E12	0.00	986
CH3OCH2OCH3+O=CH3OCH2OCH2+OH	5.00E13	0.00	4570
CH3OCH2OCH3+O=CH3OCHOCH3+OH	6.00E13	0.00	3970
CH3OCH2OCH3=CH3+CH3OCH2O	2.62e16	0.00	82200
CH3OCH2OCH3=CH3O+CH3OCH2	2.51E15	0.00	76800
CH3OCH2OCH3+O2=CH3OCH2OCH2+HO2	4.10E13	0.00	44900
CH3OCH2OCH3+O2=CH3OCHOCH3+HO2	3.33E12	0.00	43500
CH3OCH2OCH3+CH3=CH3OCH2OCH2+CH4	2.26E-5	5.35e0	5810
CH3OCH2OCH3+CH3=CH3OCHOCH3+CH4	5.00E12	0.00	9750
CH3OCH2OCH3=CH3OCH2OCH2+H	4.35E16	0.00	100000
CH3OCH2OCH3=CH3OCHOCH3+H	6.31E15	0.00	94700
CH3OCH2OCH2=CH2O+CH3OCH2	1.00E13	0.00	32500
CH3OCHOCH3=CH3OCHO+CH3	1.00E13	0.00	32500
CH3OCH2O=CH2O+CH3O	6.48E12	1.30E-1	14900
CH3OCH2O=CH3OCHO+H	7.00E15	0.00	22800
CH3OCH2O+O2=CH3OCHO+HO2	6.03E10	0.00	1650
CH3OCH2O+OH=CH3OCHO+H2O	1.00E13	0.00	0.00
CH3OCH2O+O=CH3OCHO+OH	1.00E13	0.00	0.00
CH3OCH2O+H=CH3OCHO+H2	2.00E13	0.00	0.00
CH3OCH2+O2=>CH2O+CH2O+OH	3.73E12	0.00	0.00
CH3OCH2=CH2O+CH3	2.62E16	0.00	82200
CH3OCHO (+M)=CH3O+HCO (+M)	4.18e16	0.000	97400

Anexo 7: Mecanismo de reacción

CH3OCHO+O2=CH3OCO+HO2	2.00E14	5.00E-1	42200
CH3OCHO+OH=CH3OCO+H2O	1.00E13	0.00	0.00
CH3OCHO+H=CH3OCO+H2	6.50E5	2.40E0	4470
CH3OCHO+O=CH3OCO+OH	1.08E13	0.00	2190
CH3OCO=CH3O+CO	8.64E15	0.00	14400
CH3+O2=CH3O+O	2.59E14	-1.57E0	29200
CH3+HO2=CH3O+OH	2.00E13	0.00	0.00
CH3O+H=CH3+OH	1.00E13	0.00	0.00
CH3O (+M) =CH2O+H (+M)	6.8E13	0.000	26154
CH3O+OH=CH2O+H2O	5.00E12	0.00	0.00
CH3O+O=CH2O+OH	1.00E13	0.00	0.00
CH3O+O2=CH2O+HO2	2.17E10	0.00	1750
CH3O+H=CH2OH+H	3.40E6	1.60E0	0.00
CH3OH+OH=CH3O+H2O	5.30E3	2.65E0	-884
CH3OH+O=CH3O+OH	1.30E5	2.50E0	5000
CH3OH+H=CH3O+H2	4.00E12	0.00	6100
CH3+CH3O=CH2O+CH4	1.20E13	0.00	0.00
CH3+CH3OH=CH2OH+CH4	3.00E7	1.50E0	9940
CH3+CH3OH=CH3O+CH4	1.00E7	1.50E0	9940
O+CH3OH=OH+CH2OH	3.88E5	2.50E0	3100
H+CH3OH=CH3O+H2	1.44E13	0.00	6100
OH+CH3OH=CH2OH+H2O	4.80E13	0.00	4500
CH2OH+H=CH3+OH	1.00E13	0.00	0.00
CH2OH (+M) =CH2O+H (+M)	2.8E14	-0.730	32820

H2/2/ H2O/5/ CO/2/ CO2/3/

CH2OH+H=CH2O+H2	2.00E13	0.00	0.00
CH2OH+OH=CH2O+H2O	1.00E13	0.00	0.00
CH2OH+O=CH2O+OH	1.00E13	0.00	0.00
CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.00E14	0.00	5000
CH3O+CH3OH=CH2OH+CH3OH	3.01E11	0.00	4070
CH3OH+H=CH3+H2O	5.01E12	0.00	5300
CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	6.31E12	0.00	19400
CH3+CH2OH=CH2O+CH4	2.41E12	0.00	0.00
CH3O+HCO=CH2O+CH2O	6.03E12	0.00	0.00
CH3+OH=CH3OH			

El “*tercer cuerpo*” es una especie que, aunque no participa en la reacción, es imprescindible para que ésta se lleve a cabo. Actúa donando o captando la energía necesaria para que se produzca la reacción en el sentido en el que ocurre realmente.

