

Proyecto Fin de Carrera

Oxidación de etanol y dimetil éter a presión

Autor

Álvaro Jorge Arnal Mañas

Directora/Ponente

Fabiola Monge Zarazaga

M^a Ujué Alzueta Ania

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

Septiembre 2013

Resumen

Oxidación de etanol y dimetil éter a presión

El transporte es un elemento muy significativo y necesario de la sociedad moderna. Sin embargo, uno de los efectos medioambientales negativos del tráfico es su contribución a la contaminación atmosférica debido a las emisiones de contaminantes que se generan. Algunos de los más importantes son las partículas de hollín y los óxidos de nitrógeno, cuya procedencia deriva en gran parte de los motores que utilizan como combustible gasóleo.

Una de las medidas para conseguir una combustión más limpia se basa en la reformulación del gasóleo a través del uso de aditivos oxigenados y por ello, el objetivo principal del presente proyecto se centra en el conocimiento de la oxidación de dos de estos compuestos, como son el dimetil éter y el etanol, bajo diferentes condiciones de operación. Se llevarán a cabo una serie de experimentos en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=35$ en el caso del dimetil éter y $\lambda=4$ cuando se trabaje con etanol), así como bajo presiones de 20, 40 y 60 bares en un reactor de flujo pistón que simula la atmósfera de reacción en un motor diésel. Por otro lado, se analizará la influencia que sobre la reacción de oxidación tienen el variar la temperatura y la presencia de NO.

Los resultados obtenidos muestran como la reacción de oxidación del dimetil éter comienza a una temperatura inferior que la del etanol bajo las mismas condiciones de operación. Sin embargo, mientras que la adición de NO provoca en el primero de los casos que esta temperatura aumente, en el caso del etanol produce el efecto contrario. Con respecto al dimetil éter, los principales productos que se forman durante su combustión son CO y CO₂, además de H₂ cuando se trabaja en condiciones reductoras y con presiones bajas. En la oxidación del etanol, se generan además de los compuestos anteriores metano, metanol y metilformato, cuya formación queda favorecida bajo las mismas condiciones que las del H₂.

Los datos experimentales obtenidos han sido comparados con los simulados a través de un modelo cinético tomado de la bibliografía. Tras realizar algunos cambios en dicho modelo, se ha logrado obtener un buen ajuste en los experimentos en los que no se ha introducido NO, no siendo así cuando sí que se ha utilizado.

Índice

1.	Introducción y objetivos	1
2.	Antecedentes.....	3
2.1.	Dimetil éter.....	3
2.2.	Etanol.....	5
3.	Metodología experimental.....	7
3.1.	Descripción de la instalación experimental.....	7
3.2.	Descripción de un experimento	8
4.	Resultados experimentales.....	11
4.1.	Reacción de oxidación del dimetil éter	11
4.1.1.	Influencia de la temperatura	11
4.1.2.	Influencia de la estequiometría.....	12
4.1.3.	Influencia de la presión	14
4.2.	Reacción de oxidación del dimetil éter en presencia de NO	15
4.2.1.	Influencia de la presencia de NO	15
4.2.2.	Influencia de la estequiometría.....	16
4.2.3.	Influencia de la presión	18
4.3.	Reacción de oxidación del etanol.....	19
4.3.1.	Influencia de la temperatura	19
4.3.2.	Influencia de la estequiometría.....	21
4.3.3.	Influencia de la presión	23
4.4.	Reacción de oxidación del etanol en presencia de NO.....	24
4.4.1.	Influencia de la presencia de NO	25
4.4.2.	Influencia de la estequiometría.....	26
4.4.3.	Influencia de la presión	28
4.5.	Comparación de los resultados según se emplee DME o etanol.....	30
5.	Simulación.....	34
5.1.	Programa de simulación.....	34

5.2.	Comparación entre los datos experimentales y los simulados.....	34
5.2.1.	Reacción de oxidación del DME.....	35
5.2.2.	Reacción de oxidación del etanol.....	37
5.2.3.	Reacción de oxidación del DME y del etanol con NO.....	38
5.3.	Principales caminos de reacción	39
5.3.1.	Reacción de oxidación del DME.....	40
5.3.2.	Reacción de oxidación del etanol.....	41
5.3.3.	Reacción de oxidación del DME con NO.....	42
5.3.4.	Reacción de oxidación del etanol con NO	43
6.	Conclusiones.....	45
7.	Bibliografía.....	47

Índice Anexos

Anexo A. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO.....	53
A.1. La problemática de los motores diésel.....	53
A.1.1. Formación de NO _x	54
A.1.2. Formación de materia particulada (MP).....	54
A.1.3. Posibles soluciones para reducir la emisión de contaminantes	55
A.2. El uso de aditivos oxigenados	56
A.3. Dimetil éter	57
A.3.1. Producción de DME	57
A.3.2. DME como combustible alternativo	58
A.3.3. DME como aditivo	61
A.4. Etanol	61
A.4.1. Producción de etanol.....	62
A.4.2. Mezclas Etanol-gasóleo	63
Anexo B. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	65
B.1. Descripción general de la planta de trabajo	65
B.2. Sistema de alimentación de gases	66
B.2.1. Gases.....	66
B.2.2. Conducción de gases.....	67
B.2.3. Medidores de flujo másico.....	68
B.2.4. Burbujímetro.....	70
B.3. Sistema de alimentación de líquidos.....	71
B.4. Sistema de reacción	72
B.4.1. Reactor de cuarzo	72
B.4.2. Horno	73
B.5. Sistema de análisis de datos	75
B.5.1. Analizador en continuo de NO.....	75
B.5.2. Microcromatógrafo de gases	76

Anexo C. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	79
C.1. Experimentos utilizando DME como aditivo oxigenado	79
C.1.1. Puesta en marcha y preparación de los reactivos	79
C.1.2. Preparación de micro GC	81
C.1.3. Desarrollo de la reacción de oxidación	81
C.1.4. Análisis de los resultados	82
C.1.5. Apagado de la instalación	82
C.2. Experimentos utilizando etanol como aditivo oxigenado	82
Anexo D. RESULTADOS EXPERIMENTALES	85
D.1. Experimentos con DME	85
D.1.1. Influencia de la estequiometría	85
D.1.2. Influencia de la presión	87
D.2. Experimentos con DME y NO	90
D.2.1. Influencia de la estequiometría	90
D.2.2. Influencia de la presión	93
D.3. Experimentos con etanol	96
D.3.1. Influencia de la estequiometría	96
D.3.2. Influencia de la presión	99
D.4. Experimentos con etanol y NO	102
D.4.1. Influencia de la estequiometría	102
D.4.2. Influencia de la presión	105
D.5. Comparación con los resultados obtenidos a presión atmosférica	108
D.5.1. Oxidación del dimetil éter	109
D.5.2. Oxidación del etanol	110
Anexo E. MODULADO COMPUTACIONAL	113
E.1. Estructura del programa CHEMKIN-II	113
E.2. Otras herramientas del programa CHEMKIN II	115
Anexo F. MECANISMO DE REACCIÓN	117
F.1. Especies	117

F.2. Reacciones consideradas	119
Anexo G. COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LOS DE LA SIMULACIÓN	141
G.1. Experimentos con Dimetil éter	141
G.2. Experimentos con Etanol.....	148
G.3. Experimentos con Dimetil éter y NO.....	153
G.4. Experimentos con Etanol y NO.....	159
Anexo H. ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN	163
H.1. Caminos de reacción para el DME	163
H.1.1. Análisis a 20 bares de presión	163
H.1.2. Análisis a 40 y 60 bares de presión.....	165
H.2. Caminos de reacción para el DME con NO	166
H.2.1. Análisis a 20 bares de presión	166
H.2.2. Análisis a 40 bares de presión	170
H.2.3. Análisis a 60 bares de presión	172
H.3. Caminos de reacción para el etanol	172
H.3.1. Análisis a 20 bares de presión	172
H.3.2. Análisis a 40 bares de presión	176
H.3.3. Análisis a 60 bares de presión	177
H.4. Caminos de reacción para el etanol con NO.....	178
H.4.1. Análisis a 20 bares de presión	178
H.4.2. Análisis a 40 bares de presión	182
H.4.3. Análisis a 60 bares de presión	184

1. Introducción y objetivos

Actualmente, casi un tercio de la energía consumida en la Unión Europea está vinculada al sector del transporte, siendo cada vez más un factor necesario y significativo de la sociedad moderna.

Uno de los efectos medioambientales negativos del transporte es su contribución a la contaminación atmosférica debido a la gran cantidad de compuestos contaminantes que emiten, teniendo su origen gran parte de ellos en los motores que utilizan gasóleo como combustible. Estos contaminantes, entre los que destacan principalmente NO_x y materia particulada además de otros como CO o hidrocarburos no quemados, pueden provocar problemas medioambientales, así como poner en peligro la salud de los seres humanos generando afecciones respiratorias y cardiovasculares.

Una de las opciones que más se están investigando en la actualidad consiste en añadir aditivos oxigenados al gasóleo con el fin de reducir la cantidad de sustancias contaminantes emitidas durante su combustión. Algunos de estos compuestos son el etanol (Satgé de Caro y cols, 2001), ésteres acetoacéticos y ésteres de ácidos dicarboxílicos (Anastopoulos y cols, 2001), monoacetato de etilenglicol (Lin y Huang, 2003) 2-hidroxi-etil ésteres, (Rezende y cols, 2005), maleato de dibutilo y éter monometílico de tripropilenglicol (Marchetti y cols, 2003), éter dimetílico (Song y cols, 2003) o dimetil éter (DME), dimetil carbonato (DMC) y dimetoxipropano y dimetoxietano (Jiang y cols, 2001) entre otros.

En el presente estudio, se explorará la oxidación tanto del dimetil éter como del etanol, en condiciones de laboratorio que simulan la atmósfera de reacción en el interior de un motor diésel bajo distintas presiones, estudiando la influencia de la temperatura y la estequiometría para cada una de ellas. El conocimiento del régimen de oxidación de los compuestos orgánicos oxigenados considerados y de su impacto en la minimización de emisiones contaminantes, permitirá determinar las mejores condiciones para su posible uso en mezclas combustibles en motores reales.

Posteriormente, se llevará a cabo un estudio de simulación de los experimentos desarrollados mediante un modelo cinético-químico procedente de la bibliografía (Kee y cols, 1989), a través del software de simulación CHEMKIN II. Por último, se realizará un análisis de velocidad de reacción con el fin de comprobar cómo transcurre la

reacción de oxidación de cada uno de los compuestos oxigenados estudiados bajo las diferentes condiciones de operación.

Todo lo visto se desarrollará en 6 bloques, siendo el primero de ellos esta pequeña introducción. El siguiente capítulo, denominado Antecedentes, consiste en un resumen de la revisión bibliográfica realizada acerca de la utilización de ambos compuestos oxigenados en motores diésel. En el tercero de los capítulos, Metodología Experimental, se describe la planta empleada para la realización de los diferentes experimentos, así como las características más importantes de los mismos. El capítulo 4, Resultados Experimentales, recoge los datos obtenidos tras la realización de los experimentos y analiza el efecto que producen sobre ellos las principales variables de operación, como son la temperatura, la estequiometría o la presión. En el capítulo denominado Simulación, se explica el mecanismo cinético utilizado y las principales características del software CHEMKIN-II, así como la comparación entre los resultados obtenidos de manera teórica y de manera experimental. Además se muestran los caminos de reacción que se producen durante la oxidación de los diferentes compuestos oxigenados en función de las condiciones de operación utilizadas. Por último, el capítulo 6 llamado Conclusiones, recoge un resumen de los puntos más importantes vistos a lo largo del proyecto y tal y como su nombre indica, las principales conclusiones que se han obtenido del trabajo realizado.

2. Antecedentes

En este capítulo se desarrolla una pequeña descripción de los dos compuestos oxigenados que se van a utilizar en la realización de este proyecto (DME y etanol), así como diferentes estudios que se han llevado a cabo con respecto a su utilización como aditivos en motores diésel. Una descripción más detallada con respecto a este tema puede ser encontrada en el Anexo A.

2.1. Dimetil éter

El dimetil éter, denominado comúnmente DME, es un compuesto perteneciente a la familia de los éteres, siendo el más sencillo de todos ellos. Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, y sus principales características las que se muestran en la Tabla 2.1 (Arcoumanis y cols, 2007).

Tabla 2.1. Propiedades del DME.

Propiedad	Unidades	
Estructura química		$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
Masa molecular	g/mol	46
Temperatura crítica	K	400
Presión crítica	MPa	5,37
Densidad crítica	kg/m^3	259
Densidad en estado líquido	kg/m^3	667
Numero de cetano		>55
Temperatura de auto-ignición	K	508
Temperatura ebullición (1 atm)	K	248,1
Entalpía de vaporización	kJ/kg	467,13
Capacidad calorífica (gas)	kJ/kg·K	2,99
Viscosidad cinemática (líquido)	cSt	<1
Presión de vapor (298 K)	kPa	530

El DME puede ser obtenido a nivel industrial a partir de materia prima carbonosa, procedente tanto de combustibles fósiles (gas natural y carbón) como de fuentes renovables (biomasa), bien a través de un proceso de deshidratación del metanol o bien mediante conversión directa del gas de síntesis. (Ver Anexo A.3.1.).

Las características de manipulación del DME hacen que, a priori, parezca una excelente alternativa para ser usado en motores diésel, ya que casi apenas se produce humo durante su combustión, genera menos ruido y menos emisiones de

NOx, hidrocarburos y CO (Verbeek y cols, 1996) y (Arcoumanis y cols, 2007), además de poseer un alto índice de cetano. Sin embargo, es altamente corrosivo, lo que obliga a realizar una cuidadosa selección de los materiales con los que se va a poner en contacto, posee una baja viscosidad que podría ocasionar fugas tanto en los inyectores como en las bombas y una menor entalpía de combustión, que requiere que se deba inyectar un mayor volumen de DME para proporcionar la misma energía que la que genera el gasóleo (Arcoumanis y cols, 2007). Por lo que pese a que en un principio se pensó en el DME como un sustituto del gasóleo, finalmente y debido a los inconvenientes señalados, los estudios actuales se centran en su aplicación como un aditivo para los motores diésel, con el fin de conseguir reducir las emisiones contaminantes realizando los mínimos cambios en los motores.

Su adición en el gasóleo tradicional provoca una reducción en el poder calorífico inferior y en la viscosidad cinemática, así como una reducción en el número de compuestos formados en el motor. Al mismo tiempo, el número de cetano, la relación C/H y el contenido de oxígeno de las mezclas se incrementan, lo que tiene efectos favorables sobre la combustión y las emisiones producidas (Ying y cols, 2006).

Para entender mejor las ventajas que ofrece el uso del DME en este tipo de aplicaciones, tan solo es necesario comprobar los resultados obtenidos en los diferentes estudios realizados con este tipo de mezclas. Un claro ejemplo es el publicado por Ying y cols. (2008), cuyas conclusiones son:

- La presión de vapor de las mezclas DME/gasóleo es menor que la de DME puro y disminuye con un aumento de la cantidad de gasóleo en la mezcla, lo cual es beneficioso para la eliminación del vapor encerrado en el sistema de suministro del combustible a los motores.
- Mediante la adición de una baja fracción de DME al gasóleo, el consumo de energía se puede reducir un poco debido a su capacidad de suministrar oxígeno por sí mismo y a su mejor atomización.
- En condiciones de alta carga, las emisiones de humo se reducen en un 58-68 % en comparación con las que emite el gasóleo. Con cargas bajas, las emisiones de humo generadas son comparables a las de los motores diésel.

2.2. Etanol

El etanol (EtOH), también conocido como alcohol etílico, es un alcohol que se presenta en condiciones normales de presión y temperatura como un líquido incoloro e inflamable y cuya fórmula química es $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. Sus principales características químicas se recogen en la Tabla 2.2. (Rakopoulos y cols, 2007).

Tabla 2.2. Propiedades del etanol

Unidades		
Estructura química		$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
Masa molecular	g/mol	46
Densidad a 20 °C	kg/m ³	788
Numero de cetano		5-8
Temperatura ebullición (1 atm)	K	78
Calor latente de evaporación	kJ/kg	34,4
Capacidad calorífica (gas)	kJ/kg·K	2,1
Viscosidad cinemática (40 °C)	mm ² /s	1,2

Puede ser obtenido o bien mediante la modificación química del etileno, por hidratación, o bien a partir de fuentes de origen renovable, lo que se conoce por el nombre de bio-etanol, a través de la glucosa que contienen ciertas especies vegetales o sobre todo a partir de la biomasa lignocelulósica, compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, al ser más abundante y reducir así su precio de producción (Galbe y Zacchi, 2002), (Ver Anexo A.4.1).

El etanol puede utilizarse como combustible sólo o bien combinado con gasolina en diferentes proporciones, siendo las más comunes la E10 y la E85, con contenidos de etanol en volumen del 10 % y del 85 % respectivamente. En general, todos los automóviles ligeros pueden usar mezclas gasóleo-etanol que contengan menos del 10 % de etanol en volumen sin necesidad de realizar cambios en el vehículo. Si se aumenta dicho porcentaje, ya se requiere hacer modificaciones en el vehículo, especialmente en el tren motriz del mismo (Castillo y cols, 2012). Por lo tanto, pese a que su uso está más extendido en el sector de las gasolinas, también puede llegar a desempeñar un papel importante en el de los combustibles utilizados en motores diésel.

La adición de una cierta cantidad de etanol en el gasóleo produce un aumento en la eficiencia térmica del motor, así como una disminución significativa en las emisiones en comparación con las que se producen cuando únicamente se emplea

gasóleo, reduciéndose la materia particulada y los NOx emitidos. No está tan claro el efecto que produce su adición sobre el CO₂, aunque sus emisiones se encuentran muy por debajo de los límites legislados (Lapuerta y cols, 2008).

Para evitar que se separen ambas fases en la mezcla, es necesaria la adición de aditivos adicionales. Una solución habitual consiste en utilizar una mezcla de diésel, biodiésel y etanol ya que se ha demostrado que la adición de biodiésel compensa en parte la reducción en el número de cetano (menor el del etanol que el del gasoil) y la lubricidad derivada de la adición del etanol (Reyes y cols, 2009).

3. Metodología experimental

El equipo utilizado consiste en una instalación para el desarrollo de experimentos de oxidación de compuestos oxigenados a presiones comprendidas entre 1 y 80 bares situado en la Nave 1 del Grupo de Investigación de Procesos Termoquímicos (GPT) del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (Universidad de Zaragoza). En este apartado se ha realizado una breve descripción de la planta empleada, pudiéndose obtener una información más completa consultando en Anexo B.

3.1. Descripción de la instalación experimental

La Figura 3.1 contiene un esquema donde se muestran los diferentes elementos que componen la instalación.

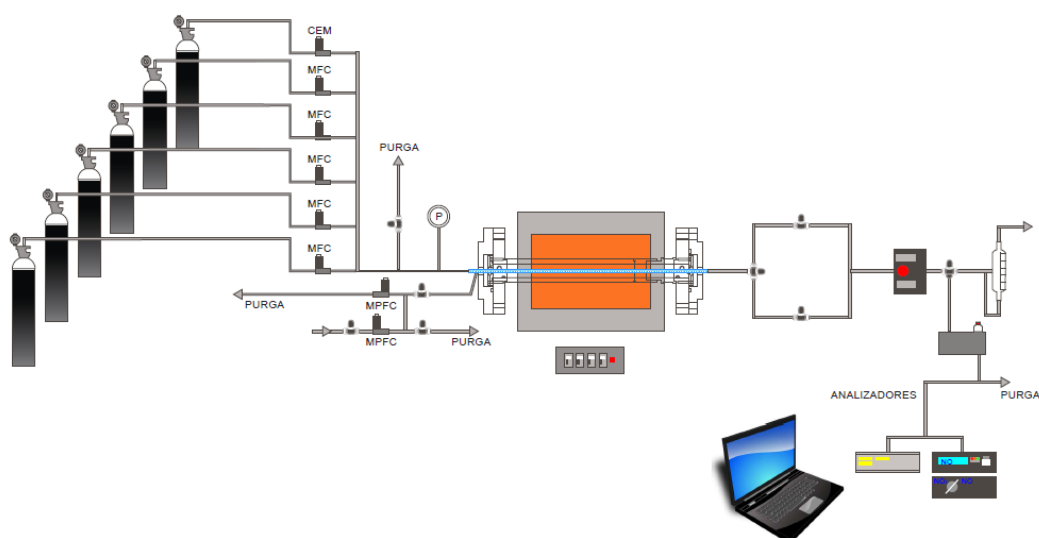


Figura 3.1 Esquema de la planta de trabajo

La planta de trabajo consta de 4 partes claramente diferenciadas:

Sistema de alimentación de gases de entrada: Formado por las diferentes botellas de gases que se emplean para realizar cada uno de los experimentos,

medidores de flujo másico y un burbujímetro con el que medir el caudal real de gas que llega al reactor.

Sistema de alimentación de líquidos: Está formado por un depósito capaz de soportar altas presiones en el que se almacena el líquido, un controlador para medir el caudal introducido y un CEM (*Controlled Evaporator Mixer*), donde los reactivos pasan a estar en fase gaseosa.

Sistema de reacción: Esta parte de la instalación consiste en un reactor de cuarzo en el que tiene lugar la reacción, rodeado de un tubo de acero inoxidable que actúa como carcasa para mantener la presión y con dos controladores de presión de flujo másico para evitar variaciones bruscas. La carcasa a su vez se encuentra en el interior de un horno que posee 4 resistencias y 3 controladores para regular la temperatura en el reactor.

Sistema de análisis de datos: Los gases que salen del horno se hacen pasar por un condensador para su acondicionamiento y se llevan a analizar a partir de un analizador de NO y un micro-cromatógrafo de gases.

3.2. Descripción de un experimento

Los experimentos realizados en este proyecto tratan de analizar cómo varían los compuestos que se producen durante la reacción de oxidación del DME y del etanol a medida que se va incrementando la temperatura, trabajando bajo distintas condiciones de presión y con diferentes estequiometrías.

En concreto, se ha estudiado la oxidación de los compuestos en un rango de temperaturas que llega hasta los 800 °C, temperatura máxima que permite el horno, a presiones de 20, 40 y 60 bares y en condiciones reductoras ($\lambda = 0,7$), estequiométricas ($\lambda = 1$) y oxidantes ($\lambda = 3,5$ cuando se utiliza DME $\lambda = 4$ cuando el reactivo empleado es etanol). Todos los experimentos han sido realizados con una concentración fija del compuesto oxigenado (700 ppm en el caso del DME y 5000 ppm con el etanol), con un caudal de oxígeno que varía dependiendo de la estequiometría del experimento y un caudal de N₂ que actúa como diluyente, cuyo caudal varía dependiendo del valor de λ , para lograr obtener un caudal total de 1000 mL/min.

Los experimentos se han llevado a cabo con y sin la presencia de NO, por lo que de cada uno de los compuestos se ha realizado un total de 18 ensayos (9 en ausencia de NO y 9 con una concentración de él de 500 ppm). En la Tabla 3.1 se

muestran las distintas concentraciones reales de cada uno de los experimentos en los que interviene el DME así como los valores de lambda con lo que finalmente se ha trabajado, no siendo así en el caso del etanol puesto que la concentración que existe en cada uno de los experimentos viene determinada por el caudal que proporciona el CEM, y no es posible medirla con la misma fiabilidad que en el caso de que se trabaje con gases. El objetivo inicial era introducir una concentración de etanol de 4000 ppm en todos los experimentos, pero se observó que cuando se alcanzaban temperaturas en las que únicamente quedaban como productos de la reacción CO y CO₂, el balance atómico de carbono mostraba que en realidad se estaban introduciendo aproximadamente 5000 ppm de etanol en todos los experimentos. Por ello, se ha decidido suponer que su concentración es siempre de 5000 ppm, encontrándose el resto de las concentraciones recogidas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Condiciones reales de trabajo en los experimentos de oxidación de DME con y sin la presencia de NO

Exp.	P [bares]	λ	DME [ppm]	O ₂ [ppm]	NO [ppm]	Exp.	P [bares]	λ	DME [ppm]	O ₂ [ppm]	NO [ppm]
E1	20	0,92	711	1980	-	E10	20	0,68	710	1457	518
E2	40	0,79	713	1692	-	E11	40	0,69	702	1474	502
E3	60	0,86	696	1800	-	E12	60	0,73	710	1565	479
E4	20	1,22	679	2502	-	E13	20	1,01	700	2116	497
E5	40	1,05	701	2214	-	E14	40	0,97	695	2021	485
E6	60	1,16	705	2459	-	E15	60	0,99	703	2099	515
E7	20	40,35	706	85470	-	E16	20	35,00	700	73500	490
E8	40	41,94	687	86442	-	E17	40	33,88	723	73500	497
E9	60	40,83	696	85260	-	E18	60	34,00	720	73458	487

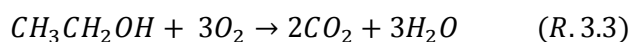
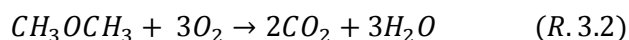
El parámetro λ empleado para hacer referencia a la estequiometría de cada uno de los experimentos se define como la relación aire/combustible existente en el desarrollo de la reacción y la reacción aire/combustible estequiométricamente necesaria (Ecuación R.3.1.).

$$\lambda = \frac{A/C}{(A/C)_{\text{estequ.}}} = \frac{\text{Aire}_{\text{real}}}{\text{Aire}_{\text{estequ.}}} \quad (\text{R. 3.1})$$

Tabla 3.2. Condiciones de trabajo en los experimentos de oxidación de etanol con y sin la presencia de NO

Exp.	P [bares]	C	EtOH [ppm]	O ₂ [ppm]	NO [ppm]	Exp.	P [bares]	λ	EtOH [ppm]	O ₂ [ppm]	NO [ppm]
E19	20	0,7	5000	10500	-	E28	20	0,7	5000	10500	500
E20	40	0,7	5000	10500	-	E29	40	0,7	5000	10500	500
E21	60	0,7	5000	10500	-	E30	60	0,7	5000	10500	500
E22	20	1	5000	15000	-	E31	20	1	5000	15000	500
E23	40	1	5000	15000	-	E32	40	1	5000	15000	500
E24	60	1	5000	15000	-	E33	60	1	5000	15000	500
E25	20	4	5000	60000	-	E34	20	4	5000	60000	500
E26	40	4	5000	60000	-	E35	40	4	5000	60000	500
E27	60	4	5000	60000	-	E36	60	4	5000	60000	500

La cantidad de aire estequiométrica es la mínima necesaria para que se produzca la combustión completa del compuesto oxigenado, convirtiéndolo en estas condiciones en dióxido de carbono y agua. Las reacciones a través de las cuales se desarrolla la oxidación de cada uno de los compuestos son las que indican las ecuaciones R.3.2 y R.3.3.



Ambos compuestos son isómeros, por lo que los coeficientes estequiométricos que ajustan la reacción son los mismos. Por cada mol de DME o de etanol, son necesarios 3 moles de oxígeno, siendo así el volumen estequiométrico de oxígeno a introducir 3 veces superior al del compuesto a oxidar. Los cálculos que se han llevado a cabo para calcular el caudal teórico de cada uno de los compuestos pueden encontrarse en el Anexo C, así como una detallada explicación sobre cómo se han realizado los diferentes experimentos.

4. Resultados experimentales

En esta parte de la memoria se recoge una parte representativa de los resultados experimentales obtenidos, encontrándose el resto en el Anexo D. Se han separado según el reactivo empleado y si se ha introducido NO o se ha realizado el experimento sin él.

4.1. Reacción de oxidación del dimetil éter

4.1.1. Influencia de la temperatura

Para analizar cómo afecta la temperatura al desarrollo de la reacción se ha escogido el ejemplo que se muestra en la Figura 4.1 por considerarse representativo. La presión a la que ha sido llevado a cabo es de 20 bares, con una concentración fija de DME de 700 ppm y condiciones estequiométricas. (Experimento E4 de la Tabla 3.1)

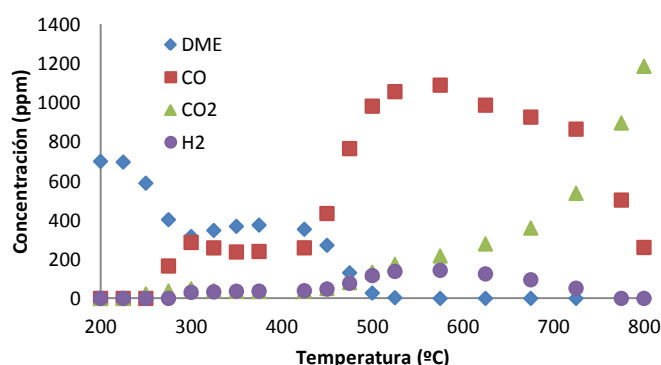


Figura 4.1. Evolución de la concentración de DME, CO, CO₂ y NO en función de la temperatura (20 bares y $\lambda=1$).

La reacción comienza 225 °C, temperatura a partir de la cual la concentración de DME comienza a disminuir hasta que a 300 °C se estabiliza en torno a 350 ppm, llegando incluso a aumentar ligeramente. A partir de 425 °C, comienza de nuevo a descender no quedando nada del compuesto oxigenado en los gases de salida para temperaturas superiores a 500 °C.

Cuando comienza la reacción, la concentración de CO aumenta hasta 300 ppm aproximadamente, valor que se mantiene hasta que el DME comienza a disminuir por segunda vez para volver a incrementarse, llegando a alcanzar valores cercanos a los 1200 ppm para temperaturas de 550 °C. A partir de ese punto, comienza a descender

su concentración de manera relativamente rápida quedando apenas 200 ppm cuando la temperatura es de 800 °C.

El CO₂ no aparece de manera significativa hasta temperaturas superiores a 500 °C, coincidiendo con el descenso de la concentración de CO. A partir de entonces, comienza a aumentar a medida que se va incrementando la temperatura hasta alcanzar 1200 ppm a 800 °C.

Por último, los puntos marcados de color morado hacen referencia a la evolución de la concentración de H₂. Su concentración es baja en comparación con la del resto de compuestos a lo largo de todo el experimento, pasando por un máximo a una temperatura de 550 °C donde casi alcanza los 200 ppm.

Para el resto de las condiciones estudiadas, se observa una tendencia similar de los distintos compuestos analizados.

4.1.2. Influencia de la estequiometría

Para analizar cómo le afecta a la reacción de oxidación del DME el variar la relación entre la cantidad de los moles de oxígeno introducidos en función de los del reactivo de estudio, se van a comparar tres casos, realizados todos ellos a una presión de 20 bares y bajo condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes. Los resultados obtenidos están representados en la Figura 4.2. (Experimentos E1, E4 y E7 de la Tabla 3.1).

Con respecto al DME, en los tres casos la reacción comienza a una temperatura de unos 250 °C, reaccionando casi enseguida en su totalidad cuando lambda es 40 y siendo mucho más lenta la reacción cuando la cantidad de oxígeno no es tan grande. Para todas las presiones estudiadas, la concentración de DME se vuelve cero para una temperatura de 475 °C, por lo que la lambda provoca que la concentración de DME disminuya más rápidamente o menos, pero no ni el punto en el que comienza la reacción ni en el que desaparece por completo.

La concentración de CO alcanza un máximo que es mayor a medida que es menor la lambda empleada. La aparición de CO coincide con la temperatura a la cual se inicia la reacción y no desaparece hasta casi el final en los tres casos. Cuando la lambda es 40, para una temperatura de 800 °C su concentración ya es 0, mientras que en los otros dos casos, las tendencias de sus puntos muestran claramente que el CO también llegará a desaparecer casi por completo, aunque necesita una temperatura

algo mayor que la máxima permitida por el horno con el que se trabaja. Es de destacar además que la concentración de CO cuando lambda tiene un valor de 40 es mayor hasta una temperatura de unos 450 °C que en los otros dos casos, siendo además en ese mismo punto cuando comienza un incremento importante en las concentraciones de H₂ y un descenso en las de DME.

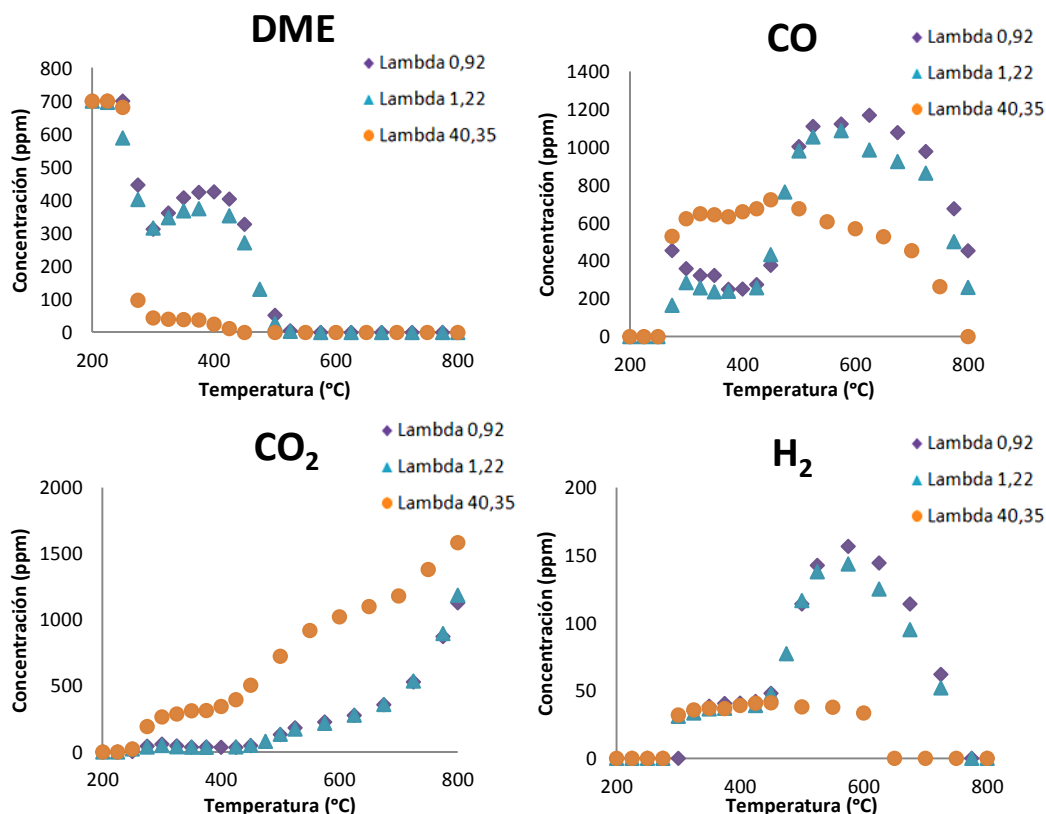


Figura 4.2. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura a 20 bares (DME)

La evolución del CO₂ presenta una tendencia creciente en todos los casos, siendo más altas las concentraciones cuando los valores de lambda son mayores, lo que indica que se favorece la combustión completa del éter. De nuevo, mientras que con lambda 40 a 800 °C se llega al punto en el que todo el carbono que contenía el DME se encuentra ahora en forma de CO₂, con los otros dos valores, parece claro por la tendencia de sus puntos que necesitan una temperatura mayor para alcanzar ese estado, con el fin de transformar el CO que queda en CO₂.

Por último, se muestra la evolución de H₂. En los tres casos se alcanza un valor máximo para luego ir disminuyendo su concentración hasta desaparecer por completo. El valor de dicho máximo es mayor cuando más baja es la lambda utilizada.

Los resultados obtenidos bajo presiones de 40 y 60 bares pueden consultarse en el Anexo D.1.1, que muestran comportamientos y tendencias similares.

4.1.3. Influencia de la presión

Para estudiar cómo afecta la presión a la reacción de oxidación del DME se han escogido como ejemplos representativos aquellos realizados con un valor de λ aproximadamente de 1 y bajo presiones de 20, 40 y 60 bares (Figura 4.3). (Experimentos E4, E5 y E6 de la Tabla 3.1).

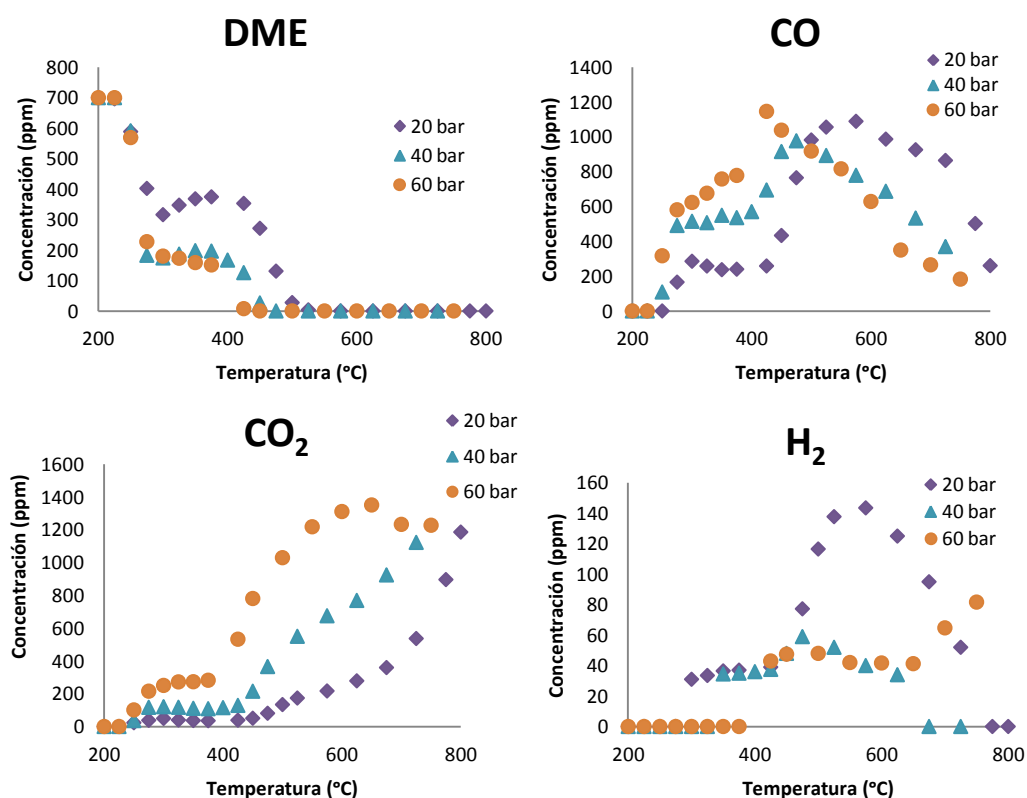


Figura 4.3. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura, con $\lambda=1$ (DME)

En el caso de la evolución de la concentración de DME, las curvas que forman los valores registrados de los 3 experimentos muestran la misma tendencia, siendo los de 40 y 60 bares más similares entre sí, ya que en el de 20 bares, la reacción se produce más lentamente y el DME desaparece por completo a una temperatura superior a la de los otros dos casos.

Con respecto al CO y al CO₂, ambas gráficas muestran una forma similar a las que tenían las curvas del apartado en lo que se comparaba era la estequiometría. A

mayores presiones, la cantidad de CO_2 formada es mayor que cuando las presiones son más bajas, y la de CO , mayor cuando la temperatura es menor de $450\text{ }^\circ\text{C}$ y menor para temperaturas superiores. Se puede deducir de estas figuras que aumentar la presión da como resultado un efecto similar al que se consigue cuando lo que se aumenta es el valor de λ .

Por último, la concentración de H_2 es mayor cuando la presión tiene un valor de 20 bares, quedando favorecida bajo estas condiciones su aparición. Cuando se trabaja con presiones más altas, los datos son más parecidos entre sí

Los resultados obtenidos trabajando en condiciones reductoras y oxidantes se pueden encontrar en el Anexo D.1.2, donde se observan tendencias análogas a las aquí mostradas. Por otro lado, en el Anexo D.5 se muestra la comparación de los resultados obtenidos con los publicados por Alzueta y cols. (1999) a presión atmosférica con respecto a la oxidación de este mismo compuesto. Trabajar a esta presión produce que sea necesario aumentar mucho más la temperatura para que se inicie la reacción, produciéndose a partir de ese punto un consumo más rápido del reactivo a oxidar.

4.2. Reacción de oxidación del dimetil éter en presencia de NO

4.2.1. Influencia de la presencia de NO

La incorporación de NO a la corriente de reactivos produce importantes cambios en el transcurso de la oxidación del compuesto oxigenado. Para comprobarlo, se ha escogido como ejemplo los experimentos E4 y E13 de la Tabla 3.1, realizados a 20 bares y un valor de λ de 1, con y sin NO , obteniéndose las gráficas que se muestran en la Figura 4.4, donde se reflejan los resultados registrados con respecto a la evolución de los compuestos mayoritarios.

La reacción comienza a una temperatura mayor cuando hay NO , pero coincide en ambos casos la temperatura a partir de la cual la concentración de DME es prácticamente 0 ppm ($500\text{ }^\circ\text{C}$). Este hecho es debido a que cuando se trabaja con NO , no se produce ese pequeño incremento en su concentración a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, como si que ocurre en su ausencia. La disminución de la concentración es mucho más rápida cuando hay NO que cuando no lo hay, compensando así el efecto que produce el haber comenzado a una temperatura superior su oxidación.

El CO presenta curvas similares en ambos casos, salvo por la diferencia que existe en el rango de temperatura en el que ha comenzado la reacción en ausencia de NO y no lo ha hecho la que sí que lo contiene.

Por último, la evolución del CO₂ muestra las mayores diferencias entre los dos experimentos estudiados. En ambos casos, comienza a aparecer significativamente a una temperatura en torno a 400 °C, pero aumenta mucho más rápido en presencia de NO, provocando que se registren concentraciones mayores en esas condiciones en todo el intervalo de temperaturas estudiado a partir de ese punto.

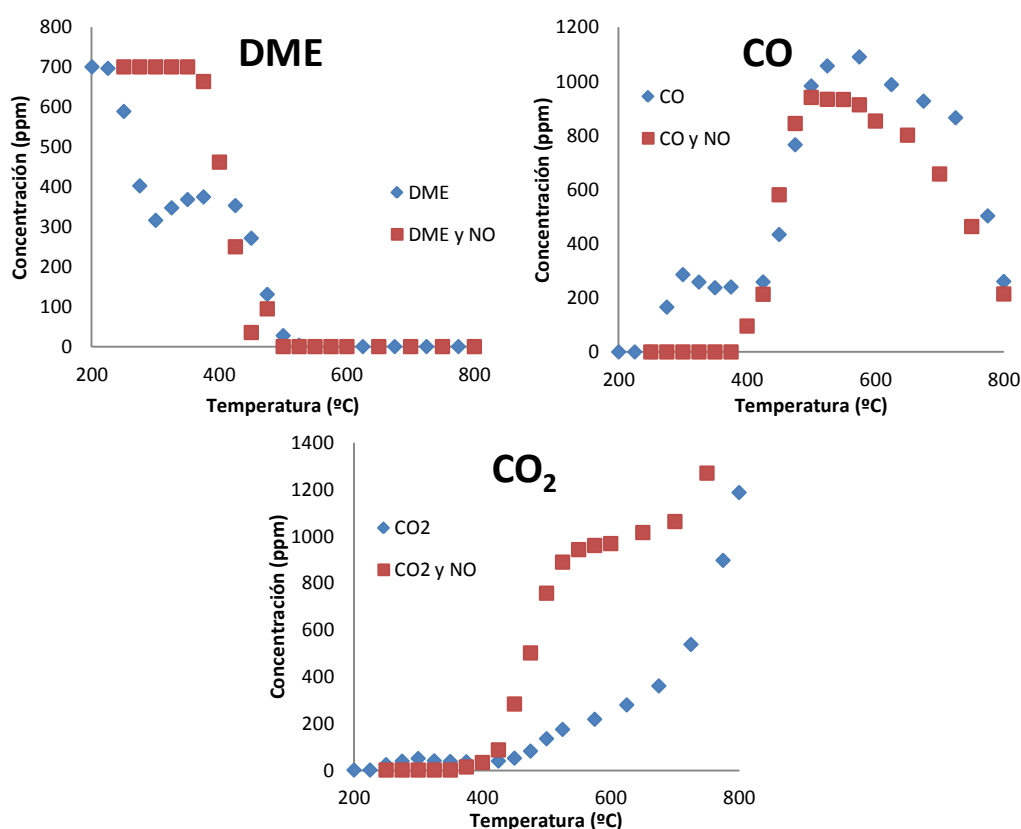


Figura 4.4. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura, a 20 bares y $\lambda=1$ con y sin NO

4.2.2. Influencia de la estequiometría

Para analizar cómo afecta a la reacción de oxidación del DME en presencia de NO la variación de la estequiometría, se van a analizar los experimentos E10, E13 y E16 de la Tabla 3.1, realizados a 20 bares de presión, bajo valores de lambda de 0,7, 1 y 35 (Figura 4.5). Los resultados obtenidos cuando la presión es de 40 y 60 bares,

se encuentran en el Anexo D.2.1, de donde pueden obtenerse conclusiones similares a las aquí mostradas.

En primer lugar, la reacción, y la consecuente reducción de la concentración del DME, comienza a una temperatura menor cuanto mayor es la lambda empleada. En concreto, cuando $\lambda = 35$, esto ocurre a 275 °C, mientras que cuando tiene valores de 0,7 o de 1, comienza a 350 °C. Una vez que empieza a disminuir la concentración, no deja de hacerlo hasta que desaparece por completo, ocurriendo este hecho a menor temperatura cuando se trabaja con un exceso de oxígeno con respecto al estequiométrico.

El CO aparece a menor temperatura cuando lambda tiene un valor de 35. Su concentración aumenta hasta alcanzar un máximo que se produce a mayor temperatura y con mayor concentración cuanto más bajos son los valores de lambda empleados. A partir de dicho máximo, el CO comienza a desaparecer, haciéndolo por completo a 600 °C cuando $\lambda = 35$. Las tendencias que muestran las curvas de los otros dos experimentos parecen indicar que si se aumentase más la temperatura del reactor, también acabaría desapareciendo por completo.

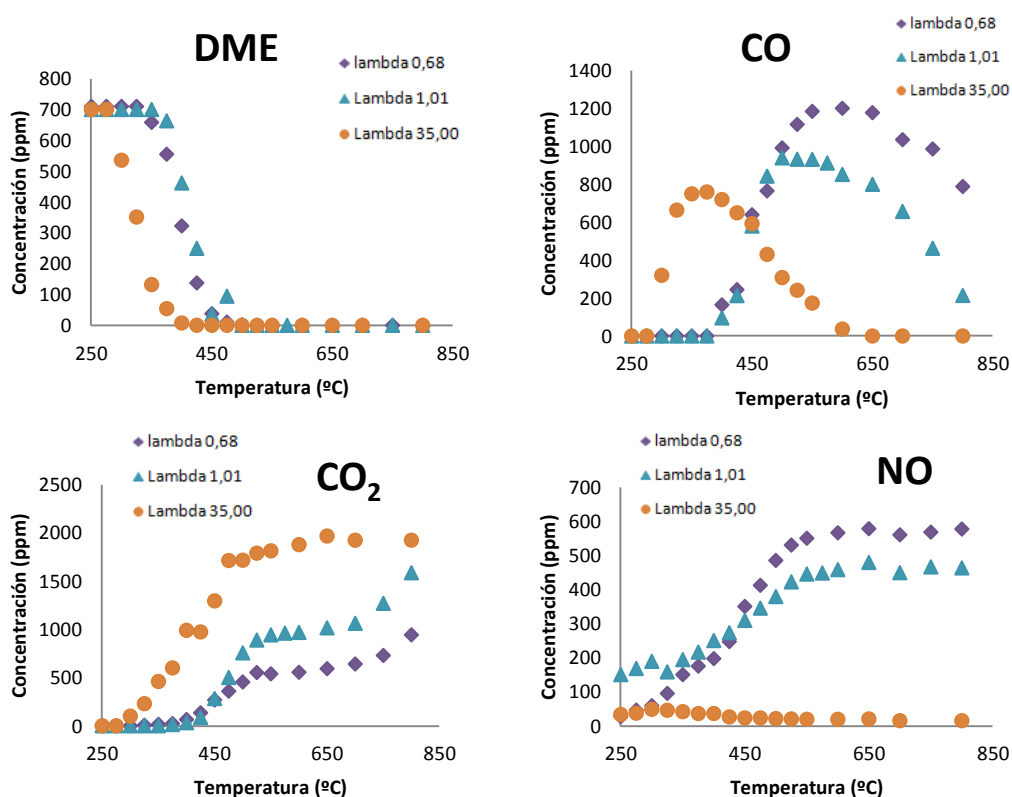


Figura 4.5. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura a 20 bares (DME y NO)

La evolución del CO_2 cuando se trabaja en condiciones oxidantes muestra una trayectoria ascendente desde la temperatura a la que se inicia la reacción hasta que termina estabilizándose a unos 500 °C en un valor de 1600 ppm. En los otros dos casos, su incremento también comienza al iniciarse la reacción, pasando por un punto de inflexión intermedio en el que cambia la pendiente de la curva para volver a aumentar rápidamente a partir de él. En todo momento se cumple que la concentración es más alta cuanto mayor es el exceso de oxígeno introducido.

La última de las gráficas, perteneciente al NO, muestra cómo aumenta la concentración de dicho compuesto a medida que la λ es menor, proporcionando valores insignificantes cuando $\lambda=35$. En los otros dos casos, la cantidad medida va aumentando hasta estabilizarse en 400 ppm cuando $\lambda=1$ y en 550 ppm cuando toma valores de 0,7.

4.2.3. Influencia de la presión

El estudio para comprobar cómo afecta la presión a la reacción de oxidación del DME en presencia de NO va a consistir en la comparación de 3 experimentos realizados todos ellos con una valor de λ igual a 1 y bajo presiones de 20, 40 y 60 bares (experimentos E13, E14 y E15 de la Tabla 3.1). Los resultados pueden observarse en la Figura 4.6, así como en el Anexo D.2.2 los obtenidos en condiciones reductoras y oxidantes cuyas conclusiones con respecto a la tendencia y a la evolución de los diferentes compuestos son muy parecidas.

La reacción comienza a 300 °C cuando la presión es de 40 y 60 bares y a 350 °C cuando es de 20 bares. La disminución de DME ocurre de manera rápida y casi constante para los 3 casos, hasta que desaparece por completo prácticamente a una temperatura de 500 °C, tal y como ocurría en el caso anterior (4.2.2) donde lo que se analizaba era la influencia de la estequiometría.

Con respecto al CO, ocurre lo mismo que cuando se ha realizado el análisis de la estequiometría, salvo que ahora valores altos de λ equivalen a altas presiones. Cuanto mayor es ésta, a menor temperatura se produce el máximo y con menor concentración.

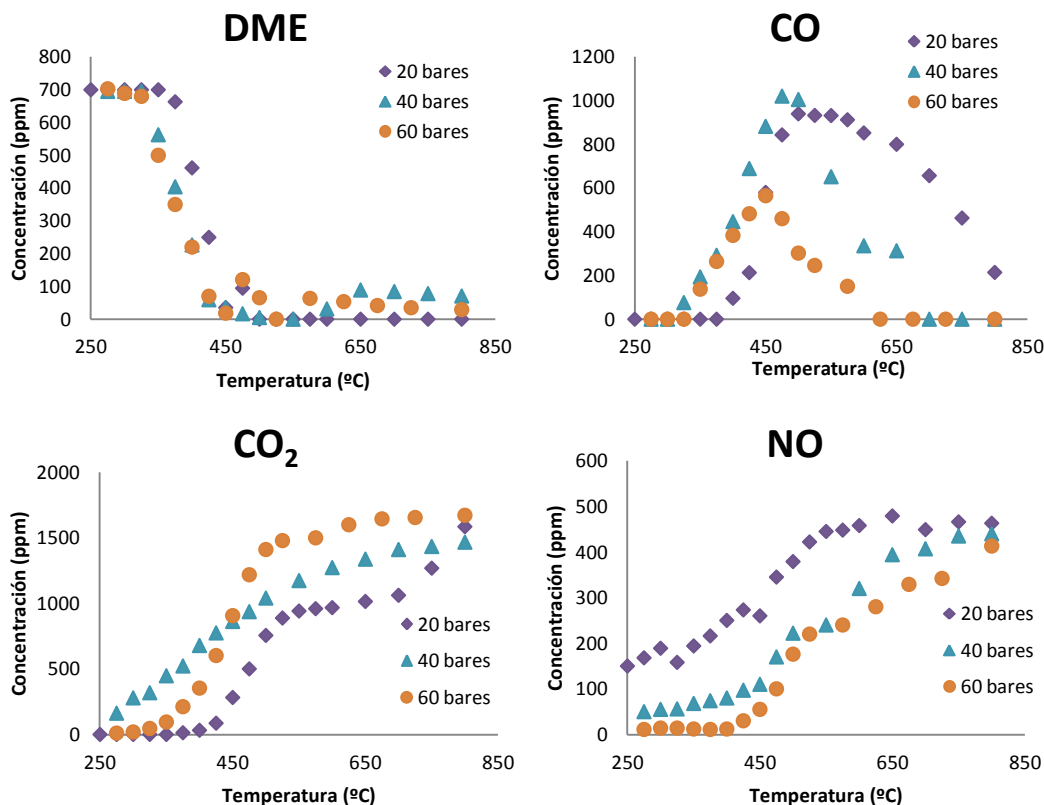


Figura 4.6. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura, con $\lambda=1$ (DME y NO)

La gráfica del CO₂ muestra una trayectoria creciente a medida que se incrementa la temperatura, pasando por un punto de inflexión donde cambia la pendiente de la curva a la misma temperatura a la que se obtenía la concentración máxima de CO. En un principio, la concentración de CO₂ a 40 bares es la mayor de las 3 hasta que se alcanza una temperatura de 450 °C, a partir de la cual, los máximos valores corresponden a los valores más altos de presión.

El NO se registra en mayores cantidades cuando las presiones de trabajo son bajas. Su concentración aumenta en todo el rango de temperatura estudiado, llegando en los 3 casos a obtenerse prácticamente todo el NO que se había introducido a 800 °C.

4.3. Reacción de oxidación del etanol

4.3.1. Influencia de la temperatura

Para analizar cómo afecta la temperatura al transcurso de la reacción, se ha escogido como ejemplo representativo el experimento cuyas condiciones de operación

son $\lambda=1$, con una concentración inicial de etanol de 5000 ppm y 15000 ppm de oxígeno, y 20 bares de presión (experimento E22 de la Tabla 3.2). Se ha trabajado en un rango de temperaturas que varía desde la temperatura ambiente hasta 800 °C y con un caudal total de gases de 1000 mlN/min, introduciéndose nitrógeno como diluyente hasta alcanzar este valor.

Como se puede comprobar en la Figura 4.7, la reacción comienza a una temperatura de unos 425 °C aproximadamente, produciéndose una rápida disminución en la concentración de etanol y un fuerte incremento en la de CO. A medida que se va incrementando la temperatura, la cantidad de etanol sigue disminuyendo pero más despacio y lo mismo ocurre con la cantidad de CO, provocando entre ambos que se produzca un importante aumento del CO₂ que sigue una trayectoria prácticamente lineal hasta que se produce una combustión casi completa.

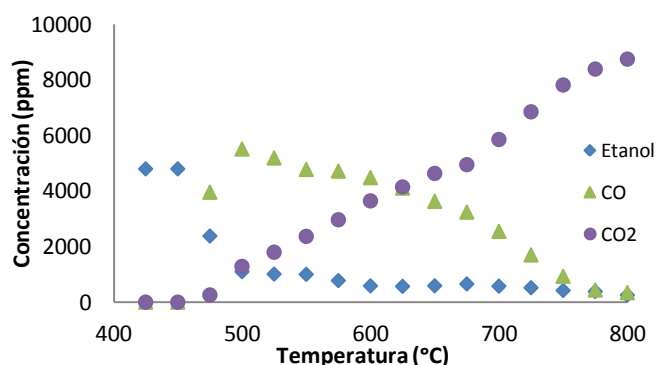


Figura 4.7. Evolución de la concentración de etanol, CO y CO₂ en función de la temperatura.

El resto de los componentes minoritarios que se forman en el transcurso de la reacción, representados en la Figura 4.8, aparecen sobre todo al principio, cuando comienza la reacción, alcanzando una concentración máxima y disminuyendo a partir de ella. Algunos como el metanol se consumen muy rápido, pero el metano, por ejemplo, sigue presente hasta en temperaturas superiores a 700 °C. El máximo de todos ellos se produce a la misma temperatura que tiene lugar el punto máximo en la concentración de CO, transformándose a partir de allí todos en CO₂.

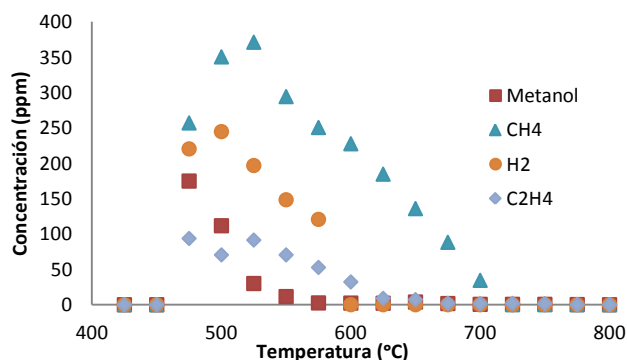


Figura 4.8. Evolución de la concentración de CH_3OH , CH_4 , H_2 y C_2H_4 en función de la temperatura.

4.3.2. Influencia de la estequiometría

Para analizar cómo afecta al desarrollo de la reacción la relación entre la cantidad de oxígeno y etanol introducida, se van a estudiar como ejemplo los resultados obtenidos para un valor de 20 bares trabajando en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=4$), correspondientes a los experimentos E19, E22 y E25 de la Tabla 3.2. Todos ellos han sido realizados con la misma cantidad de etanol introducida a través del sistema de líquidos que se explica en el Anexo B.3 y aumentando o disminuyendo la cantidad de oxígeno en cada caso. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Figura 4.9.

La reacción de oxidación comienza a una temperatura de unos 450 °C para los tres experimentos, independientemente del valor de λ , produciéndose una rápida disminución en la cantidad de etanol medida. Cuanto mayor es el valor de λ , menor será la cantidad de etanol que queda finalmente sin reaccionar, aunque en ninguno de los tres casos se logra alcanzar una combustión completa.

Con respecto al metanol, cuanto menor es el valor de λ , mayor es la concentración máxima que se alcanza. Para los tres casos, el máximo se produce a la misma temperatura (475 °C), y también prácticamente todo el metanol desaparece al alcanzar los 600 °C.

Las gráficas pertenecientes a la evolución del CO y del CO_2 muestran de nuevo una tendencia similar en los tres casos. En la del CO se alcanza una concentración máxima al comenzar la reacción que irá disminuyendo posteriormente y en el caso del CO_2 , se produce una tendencia creciente a medida que se va aumentando la temperatura. En ambos casos, los valores más elevados se obtienen cuando el valor

de λ es igual a 4, y los menores para λ igual a 0,7. Este hecho es debido a que la cantidad de oxígeno que se introduce es mayor al aumentar lambda, lo que aumenta la proporción de etanol que reacciona generando más cantidad de los productos de la oxidación.

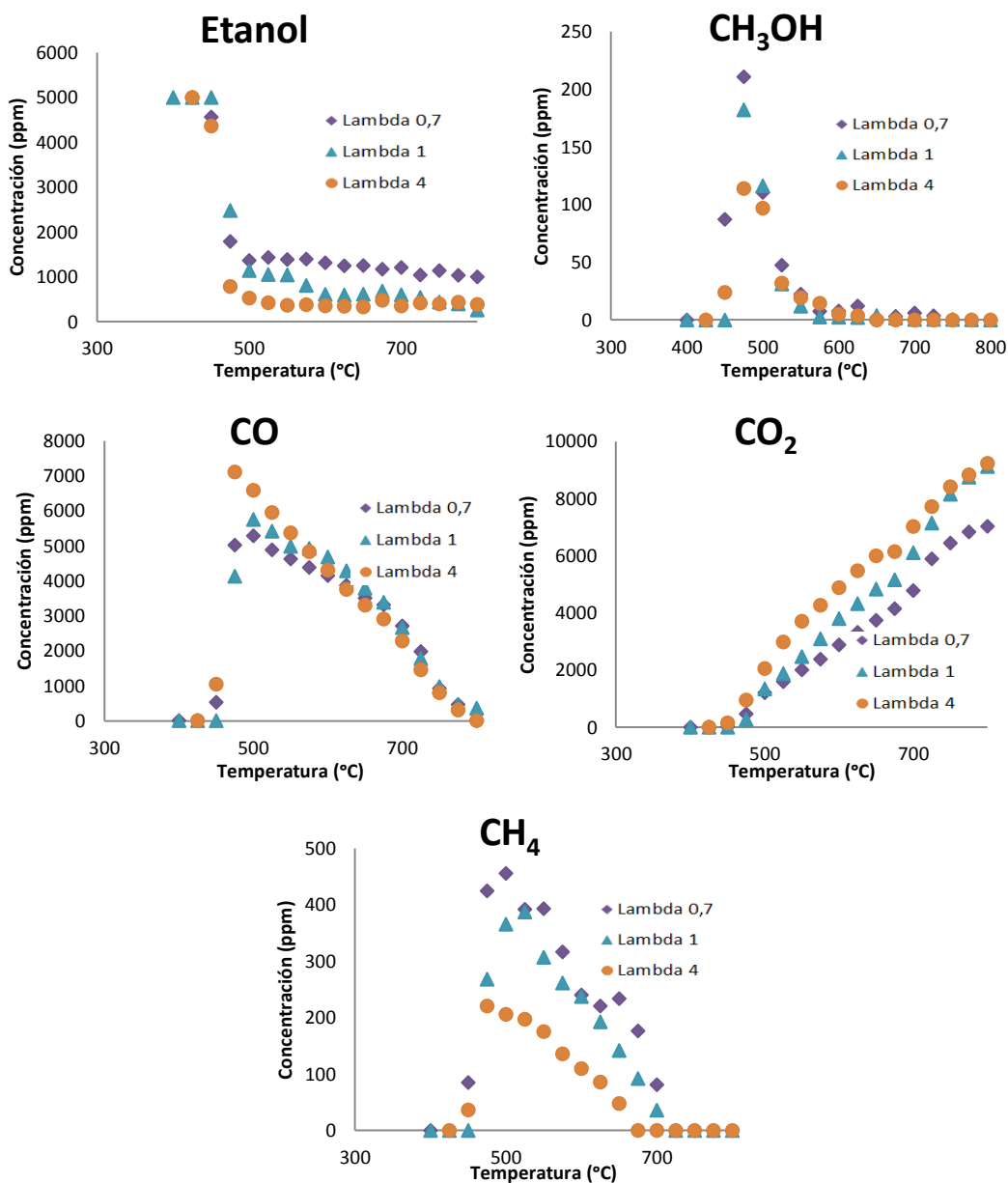


Figura 4.9. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura a 20 bares (etanol)

Otro de los componentes cuya concentración provoca que deba ser tomado en consideración es el CH₄. En los tres casos aparece a una temperatura de 450 °C, que es a la que comienza la reacción, y desaparece a valores en torno a 725 °C. Su

concentración máxima es mayor cuando el valor de λ es 0,7, por lo que su formación se ve favorecida en condiciones reductoras.

En el Anexo D.3.1 pueden comprobarse los resultados obtenidos cuando la presión es 40 bares y 60 bares, obteniéndose en ambos casos similares conclusiones.

4.3.3. Influencia de la presión

Para ver cómo afecta la presión a la reacción de oxidación, se van a analizar 3 experimentos realizados todos ellos con un valor de λ igual a 1 (condiciones estequiométricas) y con presiones de 20, 40 y 60 bares (E22, E23 y E23 de la Tabla 3.2). La evolución de cada uno de los componentes que intervienen en la reacción a medida que se va aumentando la temperatura se muestra en la Figura 4.10.

La reacción comienza antes a medida que son mayores los valores de presión con los que se está trabajando. Cuando la presión es de 60 bares, esto ocurre a 425 °C, mientras que cuando es de 20 bares, a 475 °C. Como ocurría antes, la concentración de etanol cae rápidamente cuando comienza la reacción, siendo ligeramente menor la cantidad de él que queda cuando la presión es menor. Sin embargo, la presión no tiene un efecto tan intenso como el que provocaba trabajar a diferentes lambdas en lo que a esta concentración final respecta.

Cuando la presión de trabajo aumenta, se produce menos CH_3OH , menos CO y más CO_2 que cuando es menor, por lo que los resultados obtenidos en el primero de los casos conducen a las mismas conclusiones que cuando se produce un aumento en la relación oxígeno/etanol. Presiones bajas favorecen la aparición de hidrocarburos y presiones altas la formación de compuestos con oxígeno en su composición.

Los resultados obtenidos cuando el valor de lambda es de 0,7 y de 4 se encuentran en el Anexo D.3.2, así como en el Anexo D.5 la comparación de estos resultados con los publicados por Alzueta y cols. (2002) referidos a la oxidación de etanol a presión atmosférica. En él, puede comprobarse como es necesario aumentar mucho más la temperatura para que comience la reacción a esa presión, produciéndose un consumo más lento del reactivo que a altas presiones. Por otro lado, a presión atmosférica, la concentración de etanol que queda sin reaccionar una vez finalizada la reacción es menor.

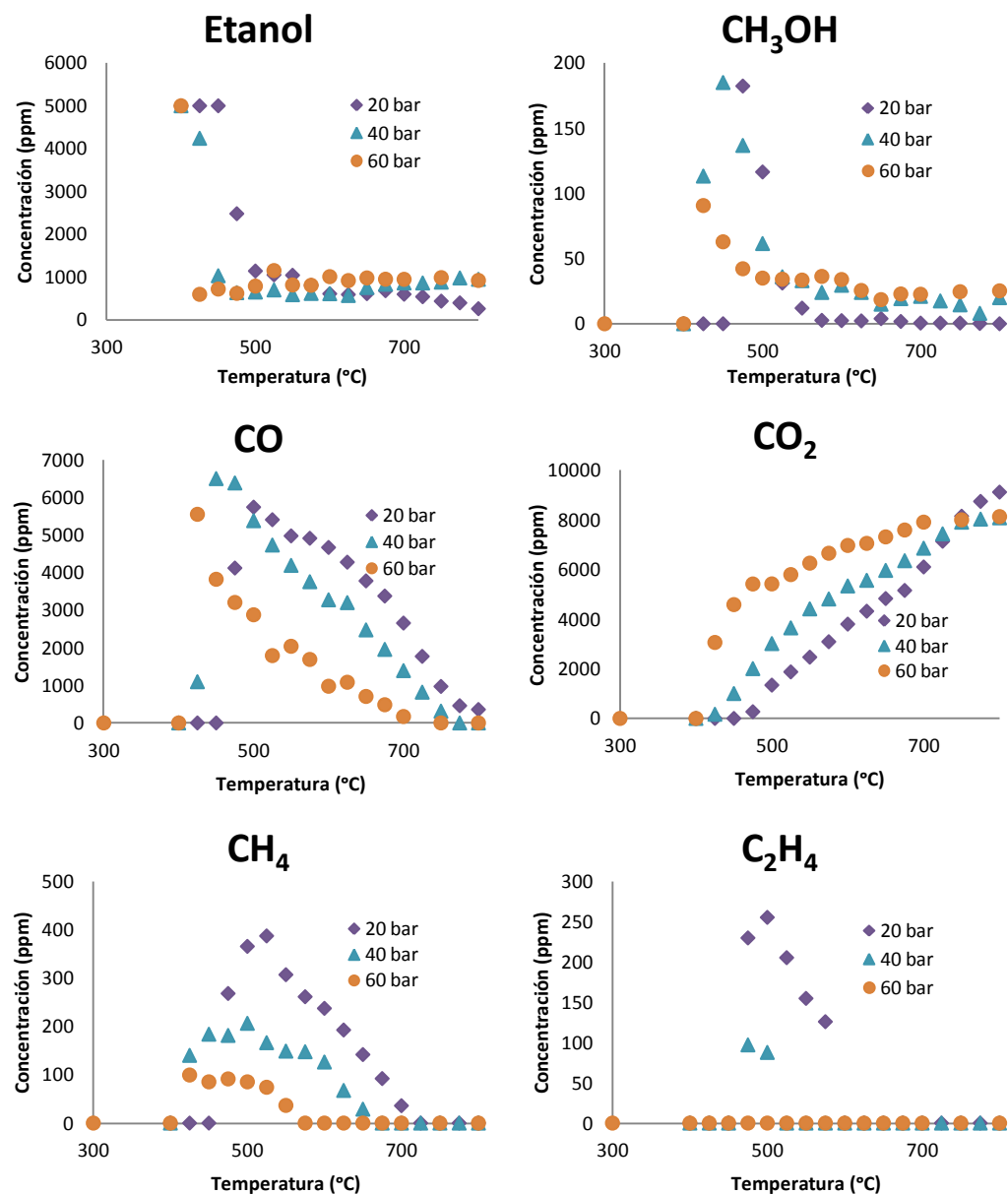


Figura 4.10. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura, con $\lambda=1$ (etanol)

4.4. Reacción de oxidación del etanol en presencia de NO

En el siguiente apartado se va a analizar qué ocurre cuando a la reacción anterior se le añaden 500 ppm de NO. Para ello, de nuevo se analizará la influencia que tiene la adición de este nuevo componente, la estequiometría y la presión sobre la misma reacción de oxidación.

4.4.1. Influencia de la presencia de NO

Para analizar el efecto de la adición de NO, se va a comparar cómo era la reacción cuando no se introducía y cuando sí que se ha utilizado. Como ejemplo, se van a analizar los resultados obtenidos para unas condiciones de operación de 20 bares y $\lambda=1$, correspondientes a los experimentos E22 y E31 de la Tabla 3.2, para los componentes mayoritarios que intervienen en la reacción, como son el etanol, el CO y el CO₂. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.11.

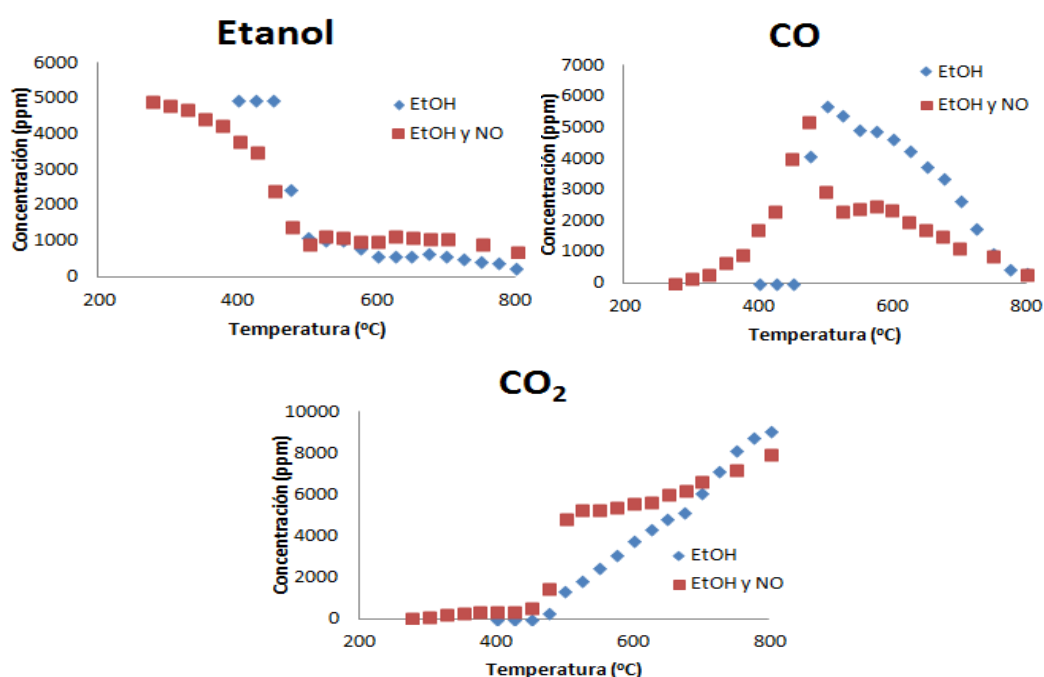


Figura 4.11. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura, a 20 bares y $\lambda=1$ con y sin NO

La incorporación de NO a la corriente de reactivos provoca que la reacción comience a una temperatura menor que en el caso de que no se utilice, pasando de una temperatura de inicio de 475 °C a otra de 300 °C. Sin embargo, ahora la disminución de la cantidad de etanol se produce de manera más suave, coincidiendo en ambos casos la temperatura a partir de la cual, el etanol disminuye lentamente hasta que se estabiliza. Dicho anticipo en el comienzo de la oxidación provoca que para el resto de temperaturas superiores, la concentración de CO₂ sea mayor que en el caso de que no se utilice NO y menor la de CO, consecuencia de un mayor grado de reacción.

4.4.2. Influencia de la estequiometría

Para analizar cómo se ve afectada la reacción según varía la estequiometría, se van a analizar como ejemplo los resultados obtenidos para una presión constante de 20 bares trabajando en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=4$). Estos experimentos son los denominados E28, E31 y E34 en la Tabla 3.2. Los datos resultantes corresponden a los representados en la Figura 4.12.

La reacción comienza a unos 300 °C para todos los valores de λ que se han estudiado. Esto significa que, como ya se había nombrado, el NO consigue adelantar la reacción a temperaturas más bajas, ya que sin él, ésta comenzaba a valores en torno a 450 °C.

Con respecto a la evolución del CO y CO₂, mientras que cuando no se introducía NO los datos finales que se obtenían eran los mismos (nada de CO y todo el etanol convertido en CO₂), ahora se estabilizan en unos valores alejados de los valores límite que pueden alcanzar. Cuanto más alto es el valor de λ , mayor es la cantidad final de CO₂ y menor la de CO.

Con los hidrocarburos ocurre lo que sucedía al no introducirse NO. De nuevo, cuanto mayor es la cantidad de oxígeno introducida, menor es la cantidad de ellos que se forman, favoreciendo en su lugar la aparición de CO₂.

La última de las gráficas muestra la concentración medida de NO a lo largo de cada uno de los experimentos. Al principio, en todos ellos la cantidad registrada es muy baja, pero en torno a 500 °C comienza a aparecer y a aumentar hasta estabilizarse en un valor que es menor para valores altos de λ .

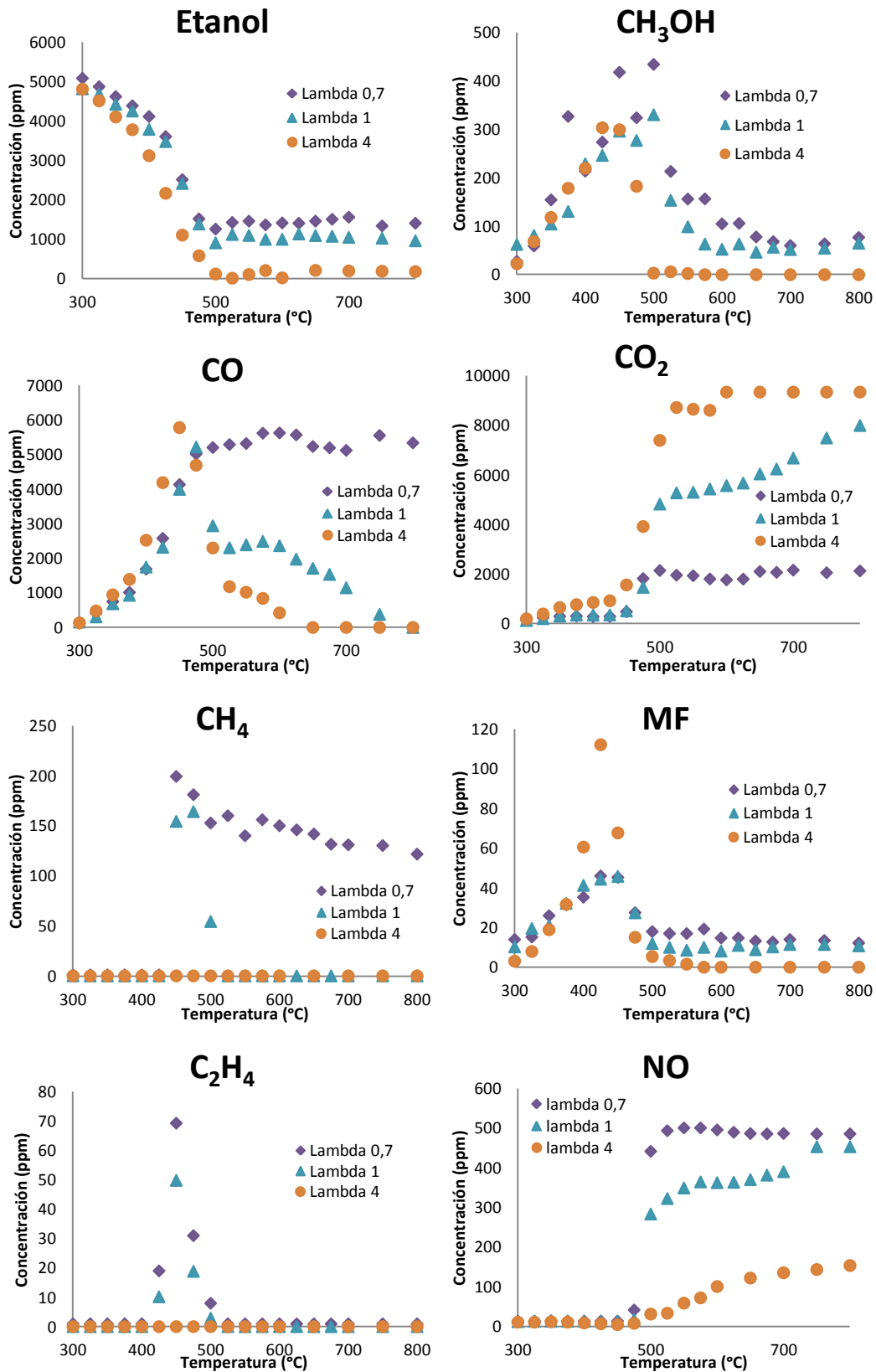


Figura 4.12. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura, a 20 bares (etanol y NO)

Los resultados obtenidos cuando la presión es de 40 y 60 bares se encuentran en el Anexo D.4.1, registrándose efectos similares bajo estas dos presiones al variar la estequiometría que los vistos en este apartado.

4.4.3. Influencia de la presión

En el estudio de la influencia de la presión durante la oxidación del etanol en presencia de NO, se van a analizar 3 experimentos realizados todos ellos con un valor de λ de 1 (condiciones estequiométricas) y con presiones de 20, 40 y 60 bares (E31, E32 y E33 de la Tabla 3.2), tal y como se hizo cuando no se introducía la corriente de NO. La evolución de cada uno de los componentes que intervienen en la reacción a medida que se va aumentando la temperatura se muestra en la Figura 4.13.

Los resultados obtenidos son análogos a los que se obtenían cuando lo que se variaba era la relación estequiométrica, ya que como se ha visto con anterioridad, aumentar la presión produce un efecto similar al de aumentar la λ .

A medida que aumenta la presión, la cantidad de etanol que reacciona es mayor, además de comenzar la reacción a una temperatura más baja. La cantidad de metanol formada, de CO y de hidrocarburos es mayor cuando la presión disminuye, mientras que el CO₂ aumenta a medida que lo hace la presión, favoreciéndose así a que se produzca una combustión completa.

Por último, se muestra la evolución de la concentración de NO. Cuando la presión es de 20 bares, al final casi sale junto con el resto de los productos todo el NO introducido, mientras que a medida que se aumenta la presión, la cantidad medida es cada vez menor, siendo ésta practicante despreciable cuando se trabaja con 60 bares de presión.

En el Anexo D.4.2 se muestra cómo se ve afectada la reacción al varía la presión si se trabaja en condiciones reductoras u oxidantes. Los resultados muestran que se mantienen las mismas tendencias generales con respecto a la evolución de los diferentes compuestos que las vistas en condiciones estequiométricas en este apartado.

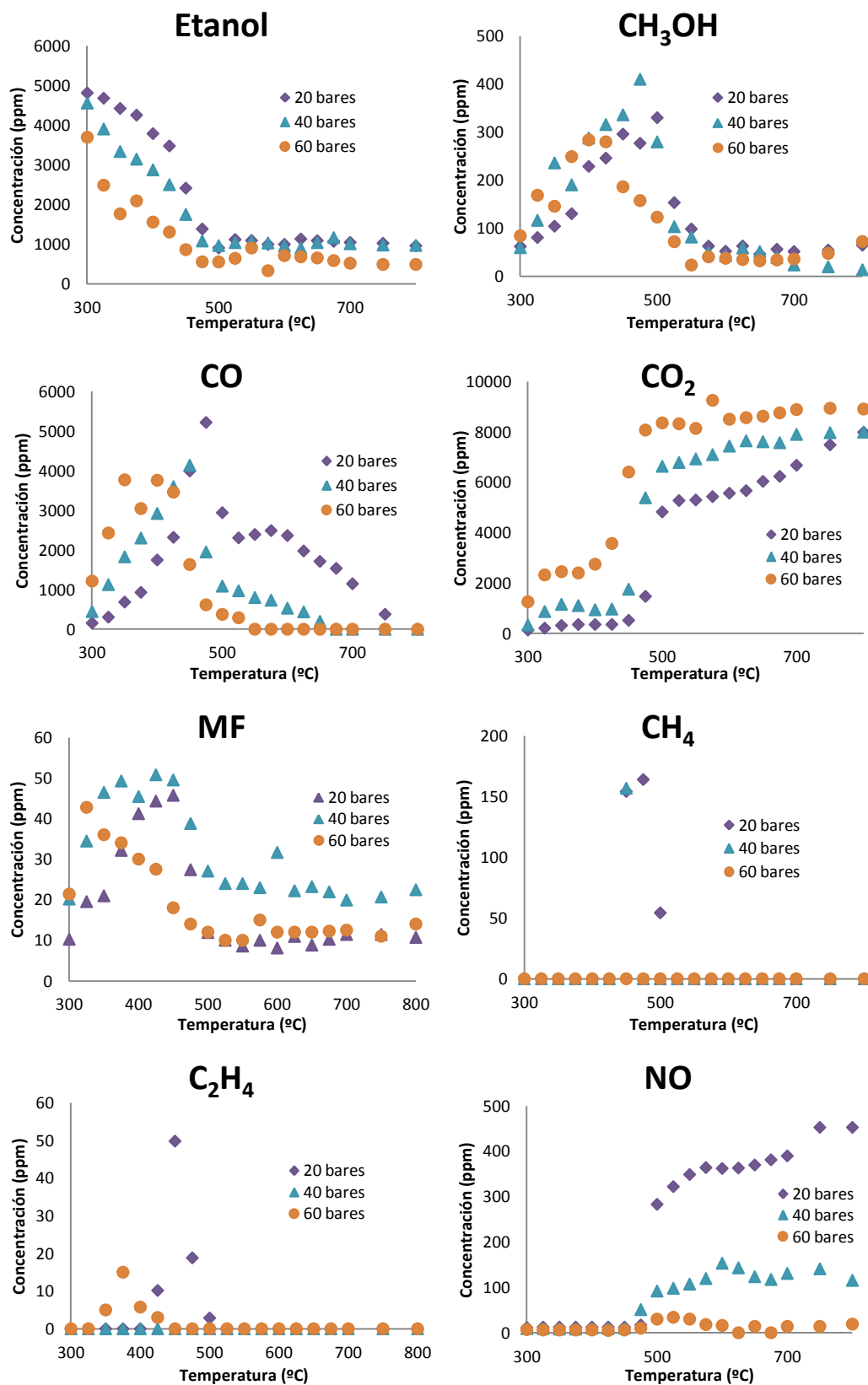


Figura 4.13. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura, con $\lambda=1$ (etanol y NO)

4.5. Comparación de los resultados según se emplee dimetil éter o etanol

Para realizar la comparación entre los resultados obtenidos al emplear cada uno de los compuestos oxigenados estudiados, se han transformado las concentraciones medidas en fracciones molares, ya que la concentración inicial con la que se ha trabajado es diferente. En la Figura 4.14, se muestran los datos obtenidos con respecto a la evolución de los principales compuestos que intervienen (reactivo a oxidar, CO y CO₂), bajo una presión de 20 bares, condiciones estequiométricas y en ausencia de NO.

La reacción comienza a menor temperatura cuando se utiliza DME para todas las estequiometrías estudiadas, produciéndose en estos casos un nuevo máximo en su concentración que no tiene lugar durante la oxidación del etanol, tal y como se ha visto en el Apartado 4.1. Cuando la reacción a terminado y la concentración del reactivo se estabiliza, la cantidad de él que queda es mayor en el caso del etanol, siendo mayor esta cantidad cuando el exceso de oxígeno es menor.

Con respecto a la evolución del CO, en todos los casos estudiados se alcanza un máximo a partir del cual, el CO tiene a desaparecer hasta hacerlo por completo en el caso de que el reactivo sea etanol a una temperatura de 800 °C. Cuando se trabaja con DME, todavía queda CO a la temperatura máxima que permite el horno, aunque la trayectoria de sus puntos muestra que si se aumentase más la temperatura, su concentración continuaría disminuyendo.

La última de las gráficas recogidas en la Figura 4.14 muestra la evolución de la concentración CO₂. En este caso, las curvas son más parecidas entre sí, ya que a excepción de la perteneciente a la oxidación del DME en condiciones oxidantes cuya concentración comienza a aumentar a una temperatura inferior, el resto lo hacen en torno a un valor de 450 °C. En los casos en los que el exceso de oxígeno es grande, y especialmente cuando se trabaja con etanol, se alcanza la combustión completa a 800 °C, donde todo el compuesto oxigenado se ha transformado en CO₂.

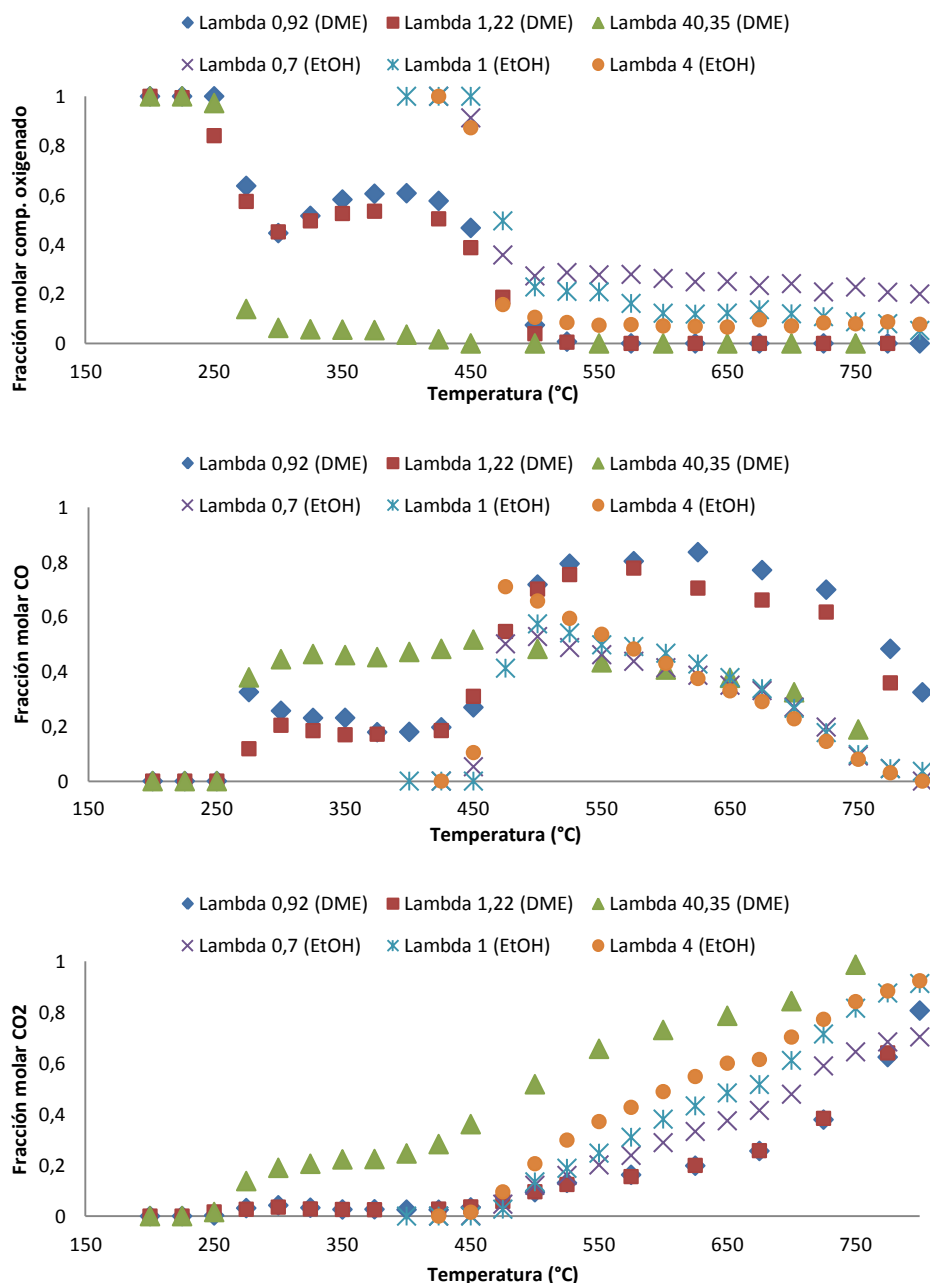


Figura 4.14. Comparación de los resultados obtenidos durante la oxidación de DME y del etanol a 20 bares, condiciones estequiométricas y ausencia de NO.

Por otro lado, los datos recogidos en forma de fracción molar cuando se introducen 500 ppm de NO se muestran en la Figura 4.15. En este caso, el comienzo de la reacción ocurre a una temperatura más similar entre los experimentos con DME y con etanol, ya que la presencia de NO consigue retardar el inicio de la reacción del primero de ellos y adelantar el inicio de la del segundo a temperaturas más bajas.

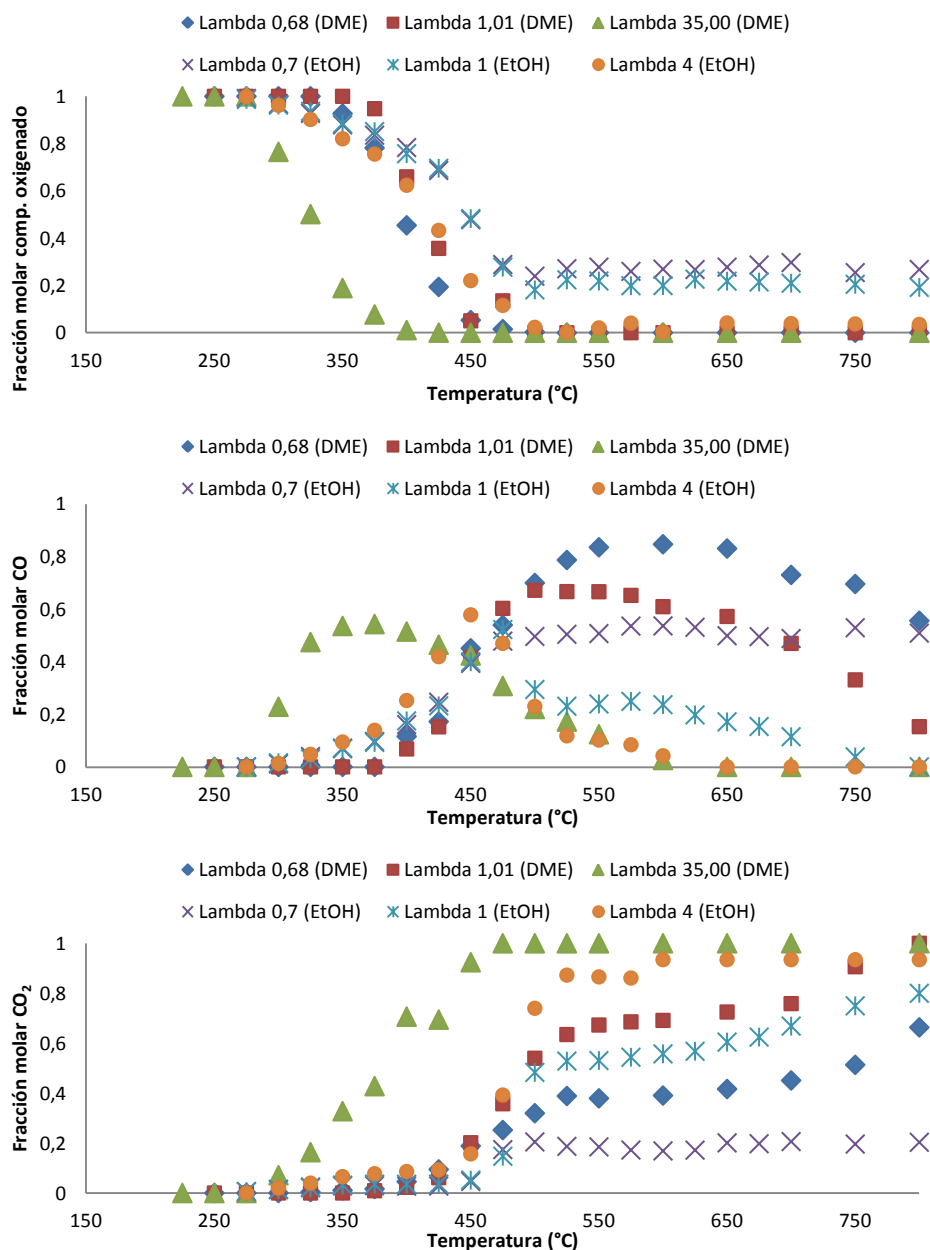


Figura 4.15. Comparación de los resultados obtenidos durante la oxidación de DME y del etanol a 20 bares, condiciones estequiométricas y presencia de NO.

Con respecto al CO, representado en la segunda de las gráficas, las diferencias existentes entre los puntos pertenecientes a la reacción de oxidación del DME y del etanol son menores, tomando más importancia la estequiometría con la que se ha trabajado. De nuevo, en todos los casos se alcanza un máximo que tiene valores mayores cuanto menor es el exceso de oxígeno introducido, llegando posteriormente a desaparecer por completo a 800 °C cuando las condiciones de operación son oxidantes.

Por último, la evolución de la concentración de CO_2 muestra como salvo en el caso de que se utilice DME en condiciones oxidantes, donde el comienzo de la reacción se produce a temperaturas más bajas, en el resto de experimentos este primer incremento de la concentración ocurre a una temperatura de unos 450 °C. El valor máximo en el que se estabiliza su concentración depende principalmente de la estequiometría, favoreciendo el exceso de oxígeno la combustión completa. Se observa, sin embargo, que para iguales estequiometrías, la fracción molar de CO_2 medida es mayor en el caso de que se utilice etanol en vez de DME.

5. Simulación

5.1. Programa de simulación

Para realizar la simulación de los diferentes experimentos se ha empleado el software CHEMKIN II, basado en el código FORTRAN y que se encuentra integrado en él (Kee y cols, 1989). En el programa se introducen las condiciones de un determinado experimento (presión, temperatura, tiempo de residencia y concentración inicial de cada uno de los reactivos) y él proporciona datos acerca de cómo evoluciona la reacción en cuanto a la concentración de cada uno de los compuestos que intervienen, la formación de nuevas especies o sus velocidades de reacción, entre otros datos. Un análisis más detallado acerca del funcionamiento de programa se encuentra en el Anexo F.

El mecanismo cinético que se ha empleado para la realización de la simulación ha sido constituido a partir de varios modelos obtenidos de la bibliografía. Su base se encuentra en la publicación desarrollada por Glarborg y cols. (1998) y posteriormente actualizada por Glarborg y cols. (2003). Estos modelos fueron inicialmente desarrollados para el estudio de hidrocarburos, pero se les han ido añadiendo diferentes modelos cinéticos para diferentes compuestos:

- Modelo para el dimetil éter. Alzueta y cols. (1999).
- Modelo para el etanol. Alzueta y cols. (2002).
- Modelo para el acetileno. Alzueta y cols. (2008).
- Modelo para el metilformato. Dooley y cols. (2010), modificado posteriormente por Alzueta y cols. (2013).
- Modelo para el dimetoximetano. Daly y cols. (2010).

El modelo inicial completo empleado se encuentra en el Anexo F, donde se incluyen las diferentes especies y reacciones que lo componen.

5.2. Comparación entre los datos experimentales y los simulados

El modelo cinético empleado ha sido capaz de reproducir los resultados obtenidos en algunos de los casos simulados, pero no en todos. A continuación se va a ver con más detalle que es lo que ocurre cuando se introducen las condiciones de

operación de algunos experimentos concretos en el software utilizado (líneas continuas) y su comparación con los datos obtenidos en el laboratorio (serie de puntos). La simulación del resto de los experimentos puede encontrarse en el Anexo G.

5.2.1. Reacción de oxidación del DME

Se ha tratado de simular los diferentes experimentos correspondientes a la oxidación de DME con los datos cinéticos proporcionados en el Anexo F, pero los resultados muestran importantes diferencias con respecto a los obtenidos de manera experimental, tal y como puede observarse en la Figura 5.1 perteneciente al experimento realizado bajo condiciones estequiométricas y a una presión de 20 bares (E4 de la Tabla 3.1). Pese a que el modelo cinético logra estimar con bastante exactitud la temperatura a la que comienza la reacción y aquella a la que todo el DME ha desaparecido, la curva simulada durante su consumo marca concentraciones mayores a las realmente medidas.

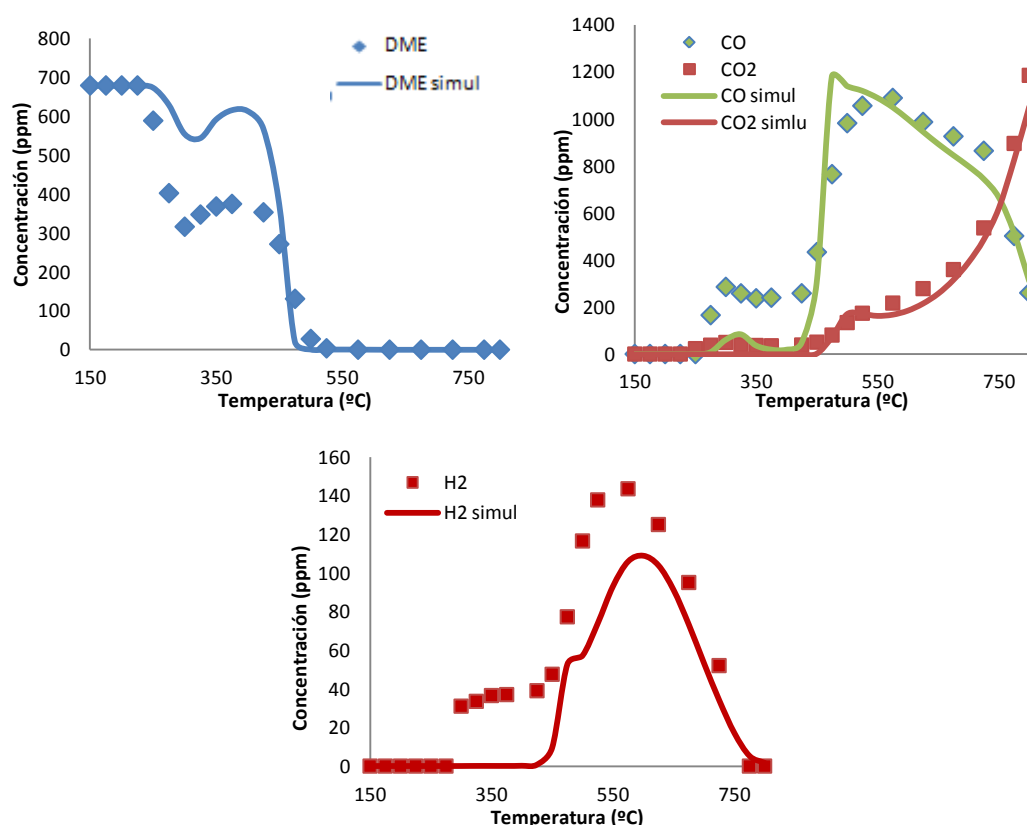
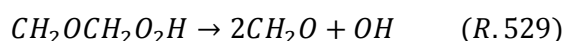
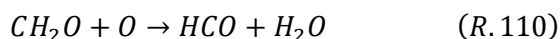


Figura 5.1. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME con los datos cinéticos sin corregir (20 bares y $\lambda=1,22$)

Para solucionar este problema, se han realizado diversas modificaciones en el mecanismo cinético, que pueden consultarse en el Anexo G.1, y cuya conclusión ha sido que si se modifican los datos cinéticos pertenecientes a las reacciones R.110 y 529 (según la numeración de reacciones correspondiente al listado del mecanismo del Anexo F) por los proporcionados por Suzaki y cols. (2006) y Xu y cols. (2006) respectivamente, la curva simulada se ajusta mucho mejor a la real, como puede comprobarse en la Figura 5.2.



Por su parte, el CO y el CO₂ se adaptan bastante bien a los datos experimentales (como ya ocurría antes de que se modificaran las cinéticas de las dos reacciones nombradas) y la curva del H₂ también sigue una forma similar aunque con una concentración ligeramente inferior.

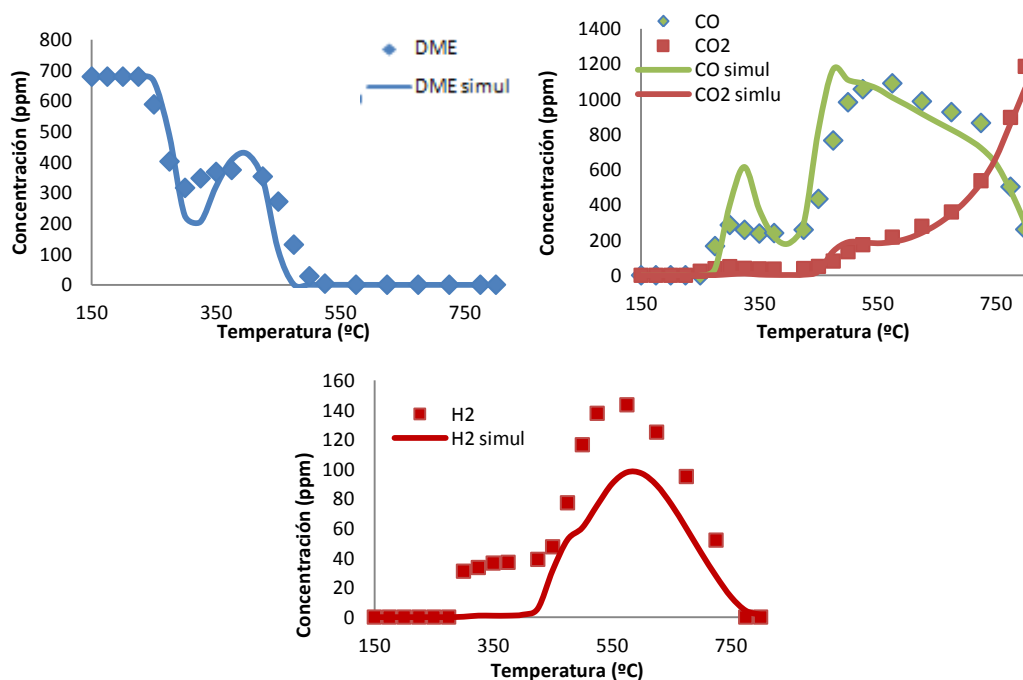


Figura 5.2. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (20 bares y $\lambda=1,22$) con los parámetros cinéticos corregidos

Cabe señalar que cuando se trabaja con valores altos de lambda, aparece un error en la concentración de CO y CO₂ estimada, quedando la primera de ellas sobrevalorada y la segunda infravalorada, aunque la suma de las dos sí que coincide con los resultados medidos en el laboratorio.

5.2.2. Reacción de oxidación del etanol

La simulación de los experimentos con etanol a partir del modelo cinético desarrollado en el Anexo F muestra una mayor exactitud que cuando se trabajaba con DME. En la Figura 5.3 se recogen los datos obtenidos para el experimento realizado a 20 bares de presión y condiciones estequiométricas (E22 de la Tabla 3.2), pudiéndose encontrar el resto de los resultados en el Anexo G.2.

Para todas las condiciones de operación estudiadas, el modelo cinético logra estimar correctamente la temperatura a la que se inicia la reacción y aquella a la que el etanol se estabiliza, aunque la concentración que indica es menor que la que se ha medido experimentalmente.

El CO y el CO₂ sí que muestran una trayectoria muy similar tanto en el experimento representado en la Figura 5.3 como en los mostrados en el Anexo G.2. La concentración de CH₄ simulada es mucho menor que la real, aunque en ambos casos se alcanza un máximo a la misma temperatura. Justamente lo contrario ocurre con el CH₃OH, donde las concentraciones mayores se producen en las curvas que recogen los resultados experimentales.

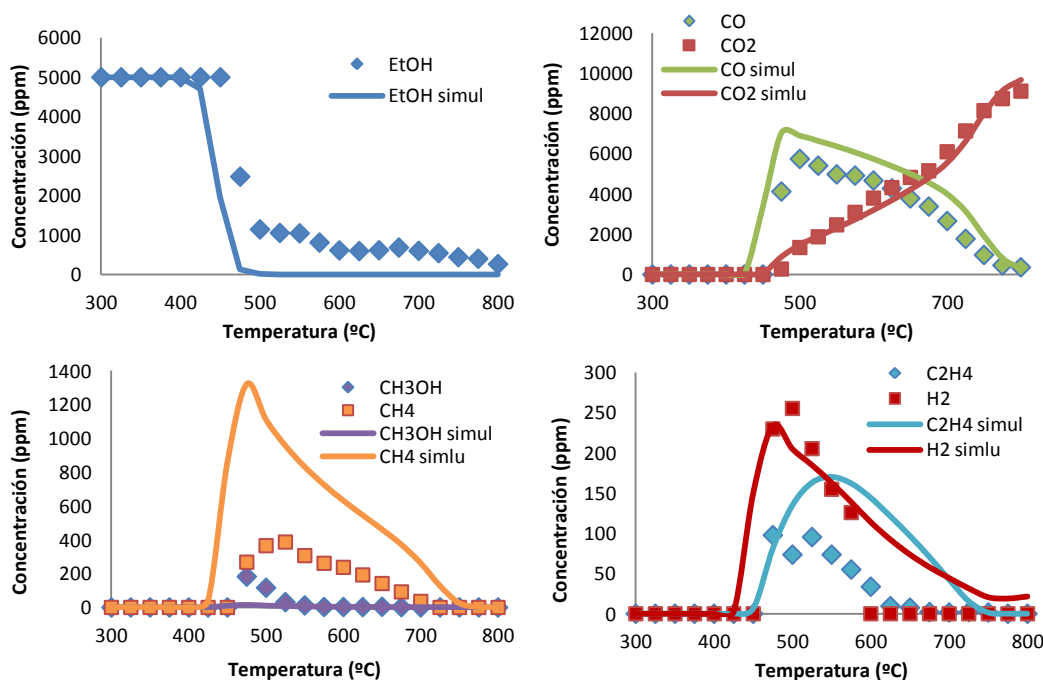


Figura 5.3. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (20 bares y $\lambda=1$)

Por último, los perfiles de concentración del H₂ y del C₂H₄ quedan fielmente recogidos bajo las condiciones de operación de la Figura 5.3, aunque cuando la

presión es elevada, los datos que realmente se miden en el laboratorio son mucho menores que los estimados por la simulación.

Se ha realizado también la simulación de la oxidación del etanol con los datos cinéticos que habían sido modificados para ajustar los resultados en el caso del DME y las curvas obtenidas han sido muy similares.

5.2.3. Reacción de oxidación del DME y del etanol con NO

Cuando se introduce NO, el modelo cinético empleado no es capaz de simular cómo evoluciona la concentración de los diferentes componentes que intervienen en la reacción, tal y como se observa en las Figuras 5.4 y 5.5 correspondientes al DME y al etanol respectivamente a 20 bares de presión y condiciones estequiométricas (experimentos E13 y E31 de las Tablas 3.1 y 3.2).

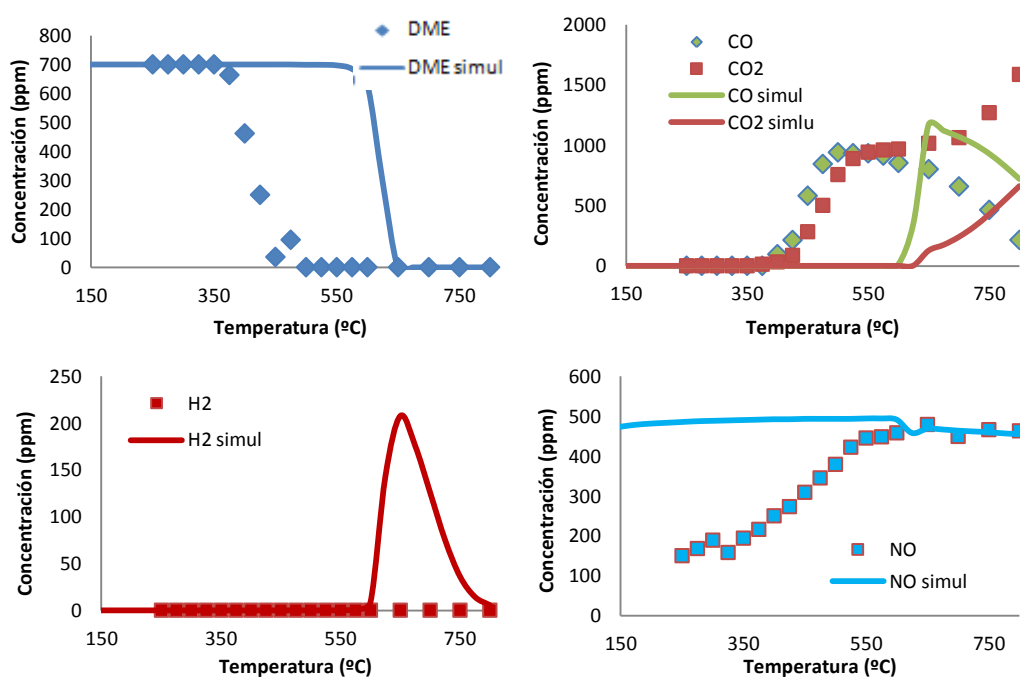


Figura 5.4. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME con NO (20 bares y $\lambda=1,22$)

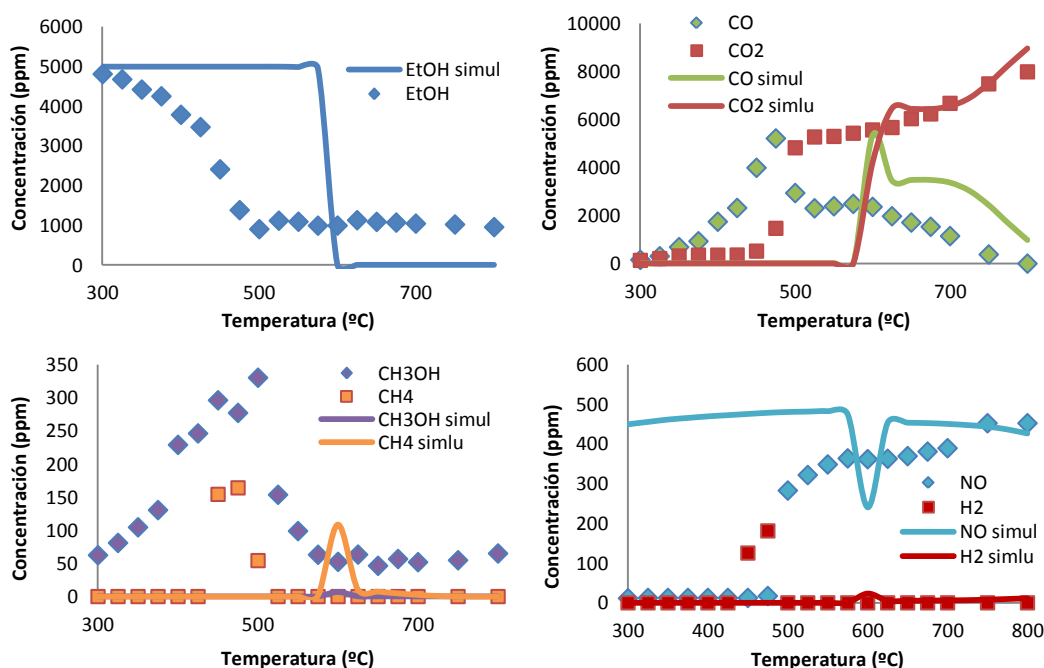


Figura 5.5. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol con NO (20 bares y $\lambda=1$)

La temperatura a la que comienza la reacción en realidad es mucho menor que la que indica la simulación, no siendo representativos los datos obtenidos. Con el fin de solucionar este problema, se han tratado de buscar diversas soluciones, que se encuentran explicadas en el Anexo G.3 y que están basadas la mayoría en la sustitución de los parámetros cinéticos de las principales reacciones que intervienen en el proceso por otros publicados en la bibliografía más recientes, pero ninguna de ellas ha servido para obtener unos datos mejores. Tras realizar una simulación bajo las condiciones de operación publicadas por Alzueta y cols. (2002) referidas a experimentos de oxidación de etanol en presencia de NO y presión atmosférica, se ha comprobado que los resultados simulados sí que son capaces de reflejar el perfil de concentraciones de los distintos compuestos publicados en el citado artículo, por lo que el modelo cinético empleado no sería válido para experimentos realizados a presión si se introduce NO en la corriente de reactivos pero sí cuando la presión de trabajo es la atmosférica.

5.3. Principales caminos de reacción

Se ha realizado un análisis de la velocidad de reacción con el objetivo de conocer cuáles son los caminos preferenciales de reacción que tienen lugar en la oxidación tanto del DME como del etanol. En este apartado se presentará un diagrama

que recoge todos los caminos involucrados en la oxidación del DME y del etanol sin NO, así como uno que recoge los resultados obtenidos a 20 bares cuando se introduce NO, ya que debido a su mayor complejidad, resultaría muy confuso el tratar de juntar todas las condiciones de operación en un solo diagrama. Las líneas negras significan que ese camino de reacción se produce bajo todas las condiciones de operación estudiadas, y las que están en color, únicamente para las condiciones que indica la leyenda de la figura.

Dada la mala reproducibilidad de los resultados obtenidos en los experimentos en los que se ha introducido NO, los resultados que se muestran en este apartado podrían ser erróneos. Sin embargo, se considera que también podrían llegar a ser útiles para la continuación en este trabajo con el objeto de mejorar el modelo en un futuro.

En el Anexo H puede encontrarse un esquema de los diferentes caminos de reacción que se producen durante las distintas reacciones de oxidación separadas según la presión a la que se realizó el experimento.

5.3.1. Reacción de oxidación del DME

En el caso del DME (Figura 5.6), tiene lugar un camino de reacción que se produce para todas las condiciones de operación estudiadas (marcado de color negro), así como la aparición de otras especies intermedias que dependen principalmente de la estequiometría con la que se está trabajando, de tal manera que únicamente se produce el compuesto $O_2CH_2OCH_2O_2H$ en condiciones oxidantes o el radical CH_3 cuando la presión es de 20 bares y λ tiene un valor menor o igual a 1.

En primer lugar, todo el dimetil éter se transforma en el radical CH_3OCH_2 , que seguirá reaccionando de una manera o de otra según la presión y la cantidad de oxígeno disponible. Los diferentes caminos de reacción conducen a la formación de formaldehído, que posteriormente dará lugar a la aparición de HCO, CO y finalmente, CO_2 . Puede encontrarse un estudio más completo del diagrama en el Anexo H.1

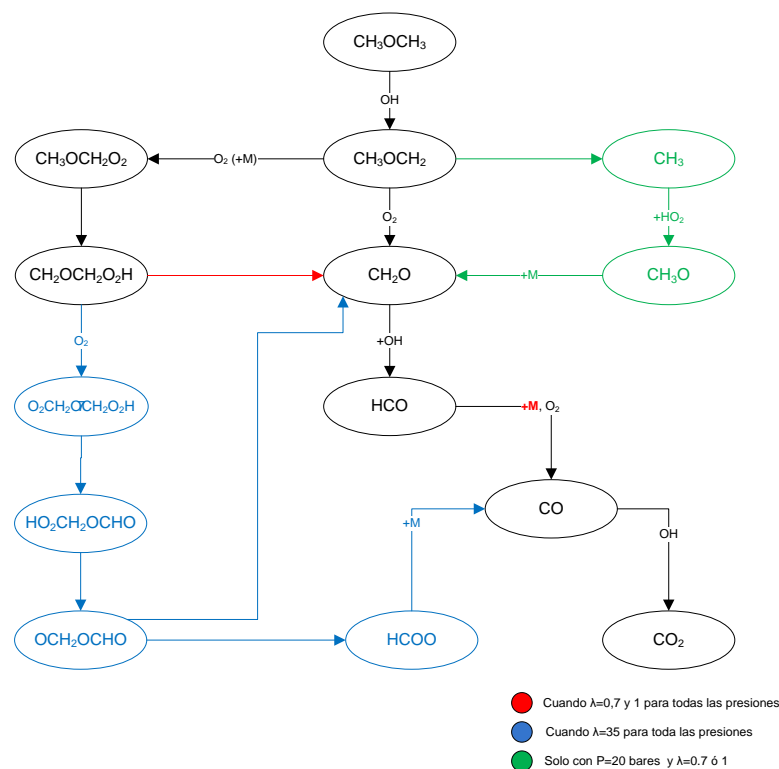


Figura 5.6. Caminos de reacción del DME

5.3.2. Reacción de oxidación del etanol

En el caso del etanol, el diagrama que recoge los caminos de reacción se muestra en la Figura 5.7. En él, puede comprobarse como la mayoría de las reacciones tienen lugar para todas las condiciones de operación estudiadas, habiendo unas pocas que únicamente ocurren a 20 y 40 bares de presión bajo determinadas estequiometrías.

El etanol comienza reaccionando con el radical OH y con HO_2 , generando diferentes compuestos que terminan dando lugar a la formación del radical CH_3 . Desde ese punto, se producen diferentes reacciones hasta que se forma formaldehído, momento a partir del cual ocurre la misma secuencia de reacciones que en el caso del DME hasta que se obtiene CO_2 como producto final.

Para mayor información, en el Anexo H.3 se encuentran los caminos de reacción separados por presiones y las diferentes reacciones que componen el proceso.

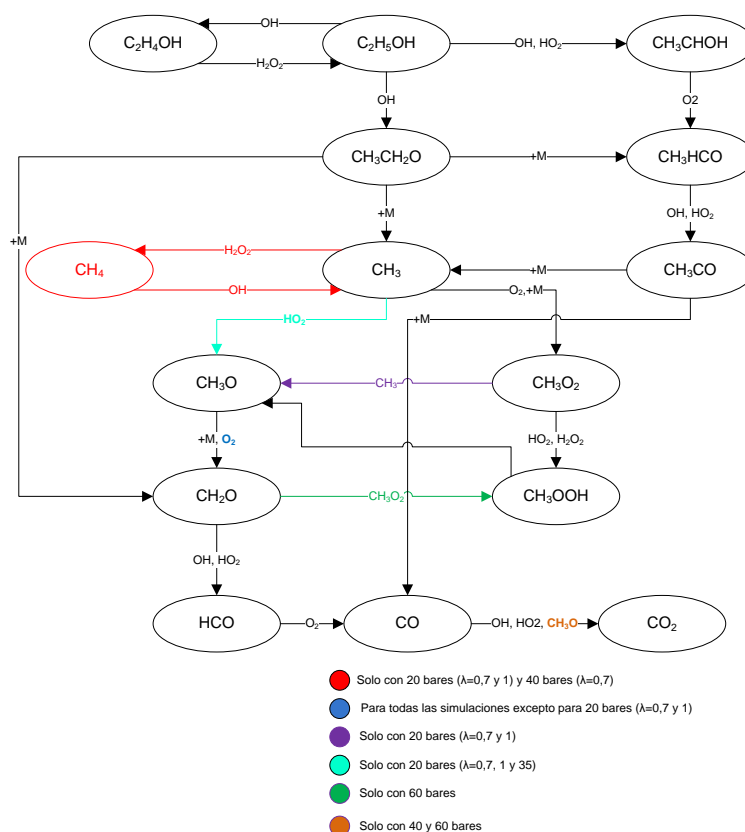


Figura 5.7. Caminos de reacción del etanol

5.3.3. Reacción de oxidación del DME con NO

El camino de reacción del DME en presencia de NO a 20 bares se muestra en la Figura 5.8. Únicamente se ha representado a esta presión debido a su complejidad, pudiéndose encontrar los diagramas pertenecientes a presiones de 40 y 60 bares en el Anexo H.2.

Como ya ocurría cuando no se introducía NO, existe un camino que tiene lugar para todas las condiciones de operación y a partir de él, se desarrollan diferentes ramas dependiendo de la presión y la estequiometría con la que se trabaje, obteniéndose en todos los casos CO_2 como último compuesto.

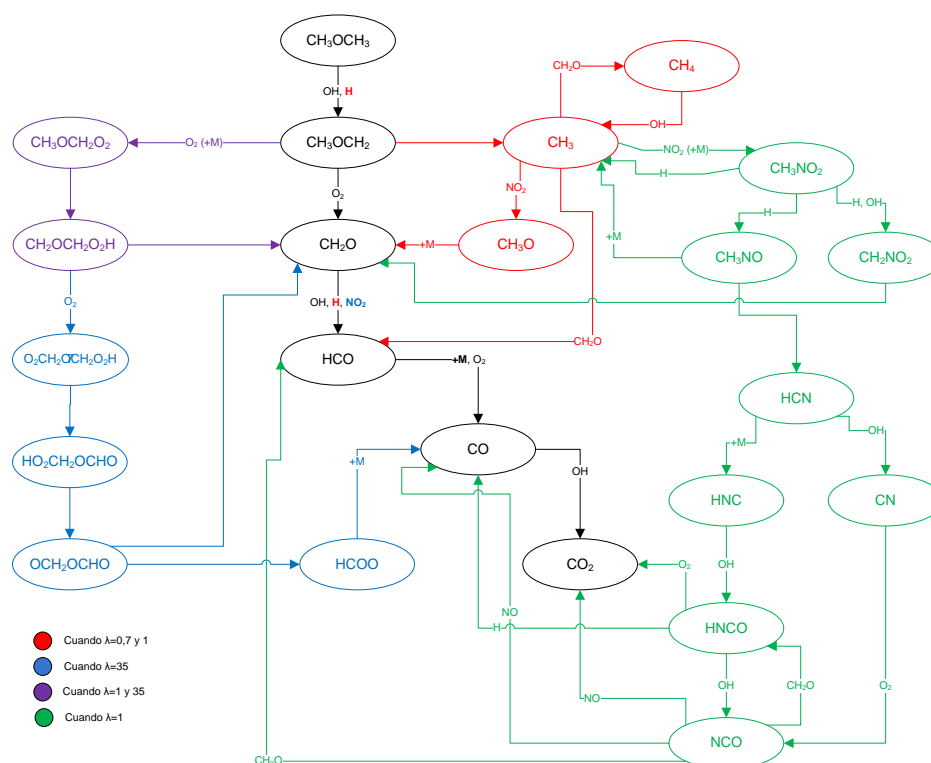


Figura 5.8. Caminos de reacción del DME a 20 bares

5.3.4. Reacción de oxidación del etanol con NO

La representación del camino de reacción del etanol en presencia de NO se ha separado de nuevo según la presión de operación, ya que pese a que su diagrama no es tan complejo como en el caso anterior, siguen siendo muy numerosas el número de reacciones que lo componen. En la Figura 5.9 se encuentran los resultados obtenidos cuando se trabaja con 20 bares, pudiéndose encontrar el resto en el Anexo H.4.

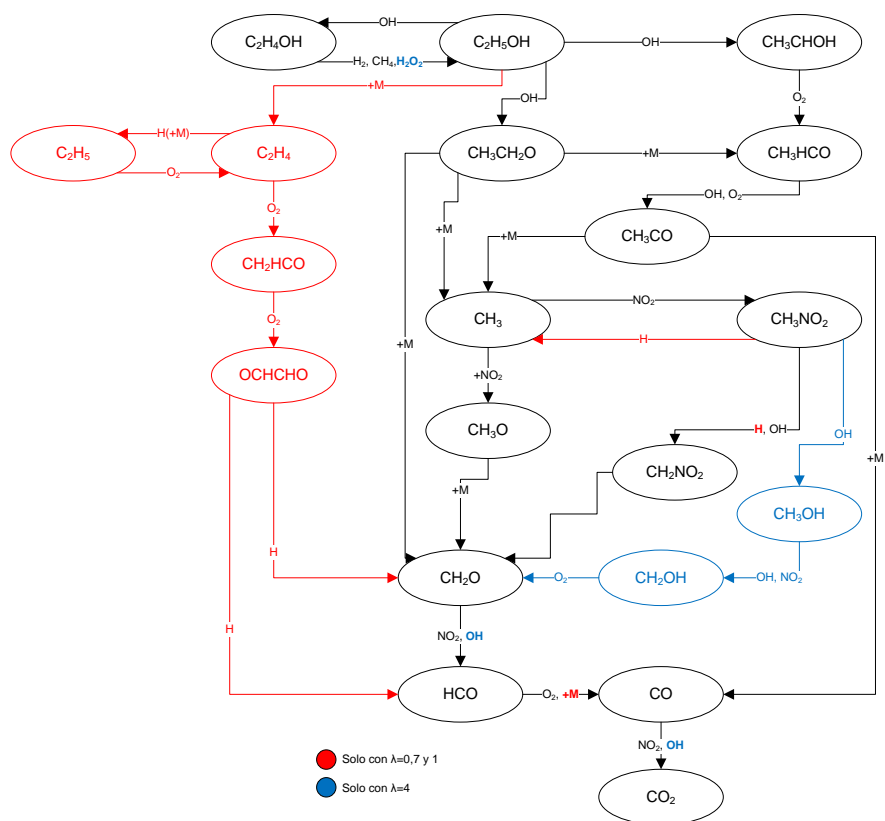


Figura 5.9. Caminos de reacción del etanol a 20 bares

6. Conclusiones

En el presente proyecto, se ha estudiado la oxidación de dos compuestos oxigenados isómeros, como son el dimetil éter y el etanol, analizando la influencia que sobre la reacción ejerce el trabajar con una relación u otra de oxígeno y la presión. Ambos compuestos presentan a priori numerosas diferencias pese a estar formadas sus moléculas por los mismos átomos: el DME se encuentra en estado gaseoso a temperatura ambiente y el etanol en estado líquido, el número de cetano del primero de ellos es mucho mayor que el del segundo...

Para el estudio de su oxidación, se ha utilizado un reactor de flujo pistón sometido a temperaturas que varían desde la temperatura ambiente hasta 800 °C, con diferentes estequiometrías (condiciones reductoras ($\lambda=0.7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=4$ ó 35)) y bajo diferentes presiones de operación (20, 40 y 60 bares). Además, se ha analizado el impacto que supone la adición de NO junto a la corriente de reactivos durante la oxidación de ambos compuestos.

Tras la realización del proyecto, las principales conclusiones que se han obtenido son las que se mencionan a continuación:

- En el caso del DME, el trabajar a una presión mayor o menor no influye en la temperatura a la que comienza la reacción, que sí se ve reducida cuando se introduce un exceso de oxígeno. Con el etanol, tanto aumentar la presión como el valor de lambda logran adelantar el inicio de la reacción.
- La presencia de NO logra adelantar la temperatura a la que se inicia la reacción de oxidación del etanol, ocurriendo lo contrario cuando se introduce junto al DME.
- El DME se consume prácticamente por completo bajo todas las condiciones de operación estudiadas, no ocurriendo lo mismo en el caso del etanol cuya concentración final es generalmente mayor para presiones de trabajo bajas y estequiometrías reductoras.
- La concentración de CO pasa en todos los casos por un máximo que es mayor cuanto más baja es la presión y la relación oxígeno/compuesto oxigenado introducida.
- La concentración de CO₂ aumenta constantemente a medida que se va incrementando la temperatura una vez que la reacción ha comenzado,

registrándose valores mayores si las presiones son altas y existe exceso de oxígeno. Cuando se cumplen las dos condiciones anteriores y sobre todo si además se ha introducido NO, es el único compuesto que queda de manera significativa al alcanzarse los 800 °C que permite el horno como máximo.

- La aparición de H_2 está favorecida cuando se trabaja en condiciones reductoras y con presiones bajas durante la oxidación del DME, registrándose apenas nada cuando el reactivo empleado es el etanol.
- Durante la oxidación del etanol, se registran además otros compuestos como son el metil formato, metano o metanol. La concentración de los tres pasa un máximo que es mayor para presiones bajas y valores pequeños de lambda.
- Con respecto a la concentración de NO medida junto al resto de los gases a la salida del reactor, es mayor cuanto más pequeño es el exceso de aire introducido y más baja la presión a la que se ha realizado el experimento, llegándose a obtener bajo estas condiciones todo el NO que se había introducido al alcanzarse temperaturas superiores a 500 °C.
- La simulación realizada se ajustaba bien en la oxidación de etanol, así como en la DME tras realizar los pertinentes cambios en los parámetros cinéticos de algunas de las reacciones. Sin embargo, este modelo cinético no ha sido capaz de representar los distintos perfiles de concentraciones de cada uno de los compuestos cuando se introducía NO.

Los resultados obtenidos hacen evidente la necesidad de realizar estudios posteriores con el fin de mejorar el mecanismo cinético empleado y llegar a obtener una buena simulación en los experimentos en los que se ha introducido NO. Además, una vez conseguido, será posible conocer cómo reacciona dicho compuesto a medida que se va incrementando la temperatura y las especies que se forman a partir de él.

Por otro lado, sería interesante analizar más en profundidad los perfiles de concentración del DME para explicar la aparición de ese máximo relativo que aparece bajo determinadas condiciones de operación y que sí logra reflejar el modelo cinético, lo que permitiría conocer mejor su cinética de oxidación.

7. Bibliografía

Alzueta M.U., Muro J., Bilbao R., Glarborg P. – *Oxidation of Dimethyl Ether and its Interaction with Nitrogen Oxides*. Israel Journal of Chemistry 39 (1999), 73-86.

Alzueta M.U., Hernández J.M. – *Ethanol Oxidation and Its Interaction with Nitric Oxide*. Energy & Fuels 16 (2002), 166-171.

Alzueta M.U., Borruey M., Callejas A., Millera A., Bilbao R. - *An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor*. Combustion and flame 152 (2008), 377-386.

Alzueta M.U., Aranda V., Monge F., Millera A., Bilbao R. – *Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide*. Combustion and Flame 130 (2013), 853-860.

Anastopoulos G., Lois E., Zannikos F., Teas C. - *Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diésel fuel lubricity*. Tribology International 340 (2001), 749-755.

Arcoumanis C., Bae C., Crookes R., Kinoshita E. - *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*. Fuel 87 (2007), 1014-1030.

Castillo P., Mendoza A., Caballero P. *Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diésel mexicanos reformulados con etanol*. Ingeniería, Investigación y Tecnología, Volumen XIII (2012) 293-306.

Daly C., Simmie J., Würmel J., Djeballi N., Paillard C. - *Burning velocities of dimethyl ether and air*. Combustion and Flame 125 (2001), 1329 -1340.

Dooley S., Burke M.P., Chaos M., Stein Y., Dryer F.L., Zhukov V.P., Finch O., Simmie J.M., Curran H.J. - *Methyl formate oxidation: speciation data, laminar burning velocities, ignition delay time, and a validated chemical kinetic model*. International journal of chemical kinetics 42 (2010), 527-549.

Fleisch T.H., Basu A., Gradassi M.J., Masin J.G., - *Dimethyl ether: A fuel for the 21st century*. Studies in Surface Science and Catalysis. 107 (1997) 117–125.

Galbe M., Zacchi G.A., - *A review of the production of ethanol from softwood.* Applied Microbiology and Biotechnology 59 (2002), 618-628.

Glarborg P., Alzueta M.U., Dam-Johansen K., Miller J.A. - *Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide in a flow reactor.* Combustion and flame 115 (1998), 1-27

Glarborg P., Alzueta M.U., Kjærgaard K., Dam-Johansen K. - *Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor.* Combustion and flame 132 (2003), 629-638.

Gürü M., Karakaya U., Altıparmak D., Alicilar A. - *Improvement of Diesel fuel properties by using additives.* Energy Conversion and Management 43 (2002), 1021-1025.

Hanaoka T., Yokoyama S., Minowa T., Bridgwater A.V., Boocock D.G. - *Liquid fuel synthesis throughout biomass to transportable liquid (BTL) system.* Science in thermal and chemical biomass conversion 2 (2006) 1675-1682.

He B.Q., Shuai S.J., Wang J.X., He H. - *The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine.* Atmospheric Environment 2003 (2003), 4965–4971.

Heywood J.B. - *Internal Combustion Engine Fundamentals.* (1988), New York: McGraw-Hill.

ISO, ISO/DIS 8178-2.2 - *Reciprocating internal combustion engines- Exhaust emission measurement Part 2: Measurement of gaseous and particulate emissions at site, in International Organization for Standardization Draft International Standard.* 1995, International Organization for Standardization.

Jiang T., Liu C.J., Rao M.F., Yao C.D., Fan G.L. - *A novel synthesis of diesel fuel additives from dimethyl ether using dielectric barrier discharges.* Fuel Processing Technology 73 (2001), 143-152.

Kee R.J., Rupley F.M. y Miller J.A. - Chemkin II (1989). - *A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics.* Report SAND87-8215. Sandia International Laboratories, Livermore.

Kitamura T., Ito T., Senda J., Fujimoto H. - *Extraction of the suppression effects of oxygenated fuels on soot formation using a detailed chemical kinetic model.* JSAE Review 22 (2001), 139-145.

Lapuerta M., Armas O., Herreros J.M. - *Emissions from a diesel-bioethanol blend in an automotive diesel engine.* Fuel 87(2008), 25–31.

Lin C.Y., Huang J.C. - *An oxygenating additive for improving the performance and emission characteristics of marine diesel engines.* Ocean Engineering 30 (2003), 1699-1715.

Marchetti A.A., Knize M.G., Chiarappa-Zucca M.L., Pletcher R.J., Layton D.W. - *Biodegradation of potential diesel oxygenate additives: dibutyl maleate (DBM), and tripropylene glycol methyl ether (TGME).* Chemosphere 52 (2003), 861-868.

Ni M., Leung D., Leung M. - *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production.* International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3238-3247

Pereira P.A.P., De Andrade J.B., Miguel A.H.J. - *Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil.* Journal of Environmental Monitoring 4 (2002), 558-561.

Rakopoulos C.D., Antonopoulos K.A., Rakopoulos D.C. - *Experimental heat release analysis and emissions of a HSDI diesel engine fueled with ethanol–diesel fuel blends.* Energy 32 (2007), 1791–1808.

Rao V., Honnery D. - *A comparison of two NO_x prediction schemes for use in diesel engine thermodynamic modeling.* Fuel 107 (2013), 662-670.

Reyes Y., Aranda D., Santander L., Cavado A., Belchior C. - *Action Principle of cosolvent additives in ethanol-diesel blend: Stability studies.* Energy & Fuels 23 (2009), 2731-2735.

Rezende M.J.C., Perruso C.R., Azevedo D.A., Pinto A.C. - *Characterization of lubricity improver additive in diesel by gas chromatography–mass spectrometry.* Journal of Chromatography 1063 (2005), 211-215.

Richter H., Howard J. - *Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot- A Review of Chemical Reaction Pathways*. Prog. Energy and Combustion 26 (2000), 565-608.

Satgé de Caro P., Mouloungui Z., Vaitilingom G., Berge J.C. - *Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines*. Fuel 80 (2001), 565-574.

Song K.H., Nag P., Litzinger T.A., Haworth D.C. - *Effects of oxygenated additives on aromatic species in fuel-rich, premixed ethane combustion: a modeling study*. Combustion and Flame 135 (2003), 341-349.

Sun Y., Cheng J.Y. - *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource Technol 85 (2002), 831-841.

Suzaki K., Kanno N., Tonokura K., Koshi M., Tsuchiya K., Tezaki A. - *Formation of HO₂ and OH in photolytically initiated oxidation of dimethyl ether*. Chemical Physics Letters 425 (2006), 179-184.

Ulrich A., Wichser A. - *Analysis of additive metals in fuel and emission aerosols of diesel vehicles with and without particle traps*. Analytical and bioanalytical chemistry 377 (2003), 71-81.

Verbeek R.P., Van Doorn A., Van Walwijk M. - *Global assessment of dimethyl ether as an automotive fuel*. Road-Vehicles Research Institute (1996).

Warnatz, J., Maas U., Dibble, R.W.- *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation* (1996) Berlin, Springer-Verlag.

Xu S.C., Zhu R.S., Lin M.C. - *Ab initio study of OH+CH₂O reaction: The effect of the OH-OCH₂ complex on the H-abstraction kinetics*. International Journal of Chemical Kinetics 38 (2006), 322-326.

Xu B.Y., Qi Y.L., Zhang W.B., Cai S.L. - *Fuel properties and emissions characteristics of ethano-diesel blend on small diesel engine*. International Journal of Automotive Technology 8 (2007) 9-18.

Yanfeng G., Shenghua L., Hejun G., Tiegang H., Longbao Z. - *A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions.* Applied Thermal Engineering 27 (2007), 202-207.

Ying W., Longbao Z., Hewu W. – *Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels.* Atmospheric Environment 40 (2006), 2313-2320.

Ying W., Genbao L., Wei Z., Longbao Z. – *Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine.* Fuel Processing Technology 89 (2008), 1272-1280.