

Anexo A

ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

A.1. La problemática de los motores diésel.

En la Unión Europea, casi un tercio de toda la energía es utilizada en el sector del transporte, cuya demanda va estrechamente unida al desarrollo económico de un país.

El transporte es un elemento muy significativo y necesario de la sociedad moderna. Sin embargo, la creciente y perentoria dependencia que supone su existencia se considera, cada vez más, una pieza clave de la larga lista de efectos secundarios no deseados que origina esta sociedad.

Uno de los efectos medioambientales negativos del tráfico es su contribución a la contaminación atmosférica debido a las emisiones de contaminantes que se generan. Gran parte de estos contaminantes tienen su procedencia en los motores que utilizan como combustible gasóleo, que es esencial para el transporte y para motores de gran potencia. Contribuye a la prosperidad de la economía en todo el mundo ya que es ampliamente utilizado debido su alta eficiencia de combustión, su fiabilidad, su adaptabilidad y su rentabilidad. Sin embargo, las emisiones de contaminantes producidas en este tipo de motores son un inconveniente importante al influir de manera directa en la calidad del aire.

Los contaminantes que son emitidos causan impactos en los sistemas ecológicos, dan lugar a problemas ambientales y contienen componentes cancerígenos que pueden llegar a poner en peligro la salud de los seres humanos provocando serios problemas, especialmente afecciones respiratorias y cardiovasculares.

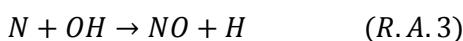
Los motores diésel han sido tradicionalmente altos emisores de NO_x y materia particulada (MP). Otros contaminantes habituales son el monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos no quemados (HC) (Heywood 1988). Las secciones siguientes se centrarán en los dos principales contaminantes de un motor diésel: NO_x y MP.

A.1.1. Formación de NO_x

Los óxidos de nitrógeno derivan de la oxidación del nitrógeno presente en la mezcla aire-gasolina dentro de los cilindros del motor. El óxido de nitrógeno se oxida en el aire y produce NO₂, que es considerado el más dañino de los óxidos de nitrógeno y que puede provocar irritaciones en los ojos y en el aparato respiratorio. Además, los NO_x, causan otras reacciones químicas en la atmósfera y son responsables de las lluvias ácidas.

Los motores diésel producen cantidades significativas de NO_x, que dependerán de las condiciones de carga del motor. De entre los 100 a 2000 ppm que se producen, la mayoría están en forma de óxido nítrico (NO).

Hay varios mecanismos para la formación de NO_x. Sin embargo, en el caso de los motores diésel, el mecanismo más importante es el extenso Mecanismo Zeldovich (Rao y Honnery, 2013) también conocido como el mecanismo térmico, cuyo desarrollo resumido se muestra en las Reacciones R.A.1, R.A.2 y R.A.3



La formación de NO_x es fuertemente dependiente de la temperatura. Normalmente, se forma durante los primeros 20 grados de rotación del ángulo del cigüeñal, después del comienzo de la combustión (Heywood, 1988). Por lo tanto, las estrategias de reducción de este tipo de emisiones se centran en este período de tiempo y su objetivo es reducir las temperaturas de combustión.

A.1.2. Formación de materia particulada (MP)

El material particulado puede ser definido como la combinación de hollín, hidrocarburos condensados, sulfatos, aceite, y agua que se adhieren a las partículas de hollín aglomeradas en la corriente de escape (ISO, ISO/DIS, 1995) y que ejercen una acción irritante sobre el aparato respiratorio.

Se han realizado numerosos experimentos y modelados detallados para tratar de entender el proceso de formación de hollín con diferentes tipos de llamas dentro de los motores y con diferentes tipos de combustibles estableciéndose que existen varias

clases de hidrocarburos superiores, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y el acetileno (C_2H_2) (Richter y Howard, 2000), que son importantes precursores para la formación de hollín y que se crean especialmente en condiciones ricas en combustible (Warnatz y cols, 1996).

A.1.3. Posibles soluciones para reducir la emisión de contaminantes

Actualmente, se acepta que una combustión limpia en los motores diésel sólo podrá cumplirse si se realizan algunos cambios en los motores convencionales, además de realizar una reformulación en la composición del gasóleo (Ulrich y Wichser, 2003), (He y cols, 2003). De este modo, algunos métodos para reducir las emisiones de MP y de NO_x incluyen sistemas de alta presión de inyección, de turboalimentación o el uso de aditivos de combustible, que se cree que es una de las soluciones más efectivas (Yanfeng y cols, 2007), (Gürü y cols, 2002).

Los vehículos de gasolina y de gasóleo son las principales fuentes de compuestos orgánicos volátiles en la mayoría de las áreas urbanas (Pereira y cols, 2002). El gasóleo es un combustible derivado del petróleo y consiste principalmente en hidrocarburos alifáticos que contienen entre 8 y 28 átomos de carbono con puntos de ebullición en el intervalo de 130-370 °C. Es una mezcla de fracciones de hidrocarburos más pesados que los hidrocarburos de las gasolinas y con una relación de masa H/C inferior, lo que da lugar a la alta emisión de compuestos de carbono por unidad de energía entregada al motor. Es por ello que tanto reducir su consumo como mejorar su calidad han sido el objeto de numerosos estudios por parte de muchos especialistas, motivados por la creciente demanda en los sectores del transporte y de la electricidad.

El combustible de los motores diésel disponible comercialmente es una combinación del extraído a partir de yacimientos fósiles y varios aditivos, que se añaden en diferentes cantidades para realizar funciones específicas. Entre otros, hay aditivos para reducir las emisiones perniciosas, mejorar la estabilidad del fluido en un rango más amplio de condiciones, mejorar el índice de viscosidad y la reducir su variación con la temperatura, mejorar el encendido del motor al reducir su tiempo de espera y su punto de inflamación o para reducir el desgaste de diferentes partes dentro del motor con agentes que se adsorben sobre la superficie de los metales.

También hay una tendencia creciente a utilizar mezclas con productos obtenidos a partir de biomasa, tales como aceites vegetales, etanol y biodiésel, para incrementar el uso de combustibles alternativos. Las mezclas de gasóleo y biodiésel

por lo general requieren aditivos para mejorar la lubricidad, la estabilidad y la eficiencia de la combustión al aumentar el número de cetano. Las mezclas de gasóleo y etanol (e-diésel) por lo general, requieren aditivos para mejorar su miscibilidad y reducir los golpes de detonación.

A.2. El uso de aditivos oxigenados

La idea de utilizar oxígeno para producir una combustión más limpia en los motores diésel data de mediados del siglo anterior (Song y cols, 2003). Desde su formulación, numerosos investigadores han estudiado la adición de una amplia variedad de compuestos oxigenados al gasóleo. 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-ethyl ésteres (Rezende y cols, 2005), maleato de dibutilo y éter monometílico de tripropilenglicol (Marchetti y cols, 2003), éter de dimetilico (Song y cols, 2003) o dimetil éter (DME), dimetil carbonato (DMC) y dimetoxipropano y dimetoxietano (Jiang y cols, 2001) entre otros.

Unos de los objetivos que se espera conseguir cuando se emplean los aditivos oxigenados es la reducción de la temperatura de ignición de las partículas. Sin embargo, conseguir esta reducción a través de la introducción de compuestos oxigenados depende de la estructura molecular y de la cantidad de oxígeno que contenga el compuesto empleado (Kitamura y cols, 2001). Para reducir las emisiones de partículas, se deben alcanzar mezclas compatibles de combustible-aditivo que contengan entre un 10 y un 25 % (v/v) de oxígeno (Marchetti y cols, 2003). El uso de aditivos y la variación de la composición del gasóleo afectan directamente a muchas de sus propiedades, tales como la densidad, viscosidad, volatilidad, comportamiento a bajas temperaturas, y el índice de cetano (Anastopoulos y cols, 2001), (Satgé de Caro y cols, 2001), (Song y cols, 2003) y (Lin y Huang, 2003).

En el presente estudio, se analizará la influencia que tiene la adición de dimetil éter y etanol sobre las emisiones de contaminantes que se producen en los motores diésel trabajando a presión.

A.3. Dimetil éter

El dimetil éter, es un compuesto perteneciente a la familia de los éteres, siendo el más simple de todos ellos. Su fórmula química y estructura molecular se muestran en la Figura A.1.

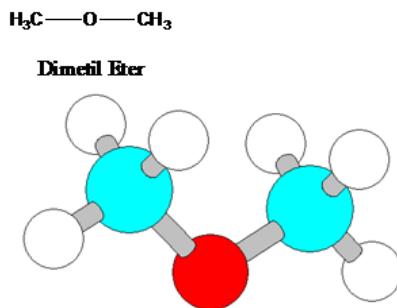


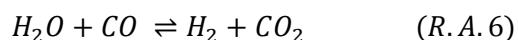
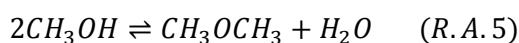
Figura A. 1. Estructura molecular y fórmula química del DME

A.3.1. Producción de DME

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). Los métodos de producción más habituales, que tienen muchas similitudes entre sí, son los siguientes (Arcoumanis y cols, 2007):

- Deshidratación de metanol.
- Conversión directa del gas de síntesis.

Tradicionalmente, la mayoría del DME se produce por deshidratación de metanol a partir de gas de síntesis, que es una mezcla de hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2), pero que también puede contener otras impurezas como el metano (CH_4). El proceso se realiza en dos pasos, donde el gas de síntesis se convierte primero en metanol, seguido de la deshidratación de éste a DME como se indica en las Reacciones R.A.4, R.A.5, R.A.6 y R.A.7.



El método de conversión directa es la producción simultánea de DME y metanol a partir de gas de síntesis utilizando los catalizadores apropiados. El primer paso es la conversión de la materia prima en gas de síntesis, provocando su oxidación parcial a través de la gasificación con oxígeno puro. El segundo paso es la síntesis de metanol usando un catalizador a base de cobre y el tercer paso es la deshidratación de metanol a DME utilizando catalizadores de alúmina-zeolita. Ambas etapas ocurren simultáneamente en un mismo reactor cuando se emplea el método de producción directa. El paso final es la purificación del producto crudo, el cual también puede contener algo de metanol y agua.

El gas de síntesis empleado, se puede producir a partir de carbón, gas natural y biomasa. Una instalación típica de biomasa consiste principalmente en las siguientes etapas: pretratamiento, gasificación, limpieza del gas, reformado del gas (para obtener una relación H₂/CO adecuada) y la síntesis final de DME.

Que exista la posibilidad de obtener DME a partir de biomasa, resulta muy atractivo desde un punto de vista medioambiental, puesto que ésta es considerada como una de las mejores fuentes para la obtención de energías renovables, ya que el CO₂ que generarán los usos posteriores del DME son compensados con el CO₂ que utiliza la materia prima de origen para realizar la fotosíntesis (Hanaoka y cols, 2006).

Por otro lado, la producción directa de DME a partir de gas de síntesis tiene muchas ventajas tanto económicas como técnicas frente a la tradicional deshidratación del metanol. Termodinámicamente, este mecanismo es más favorable, por lo que los costes de producción deberían ser, a priori, menores.

A.3.2. DME como combustible alternativo

El dimetil éter es un gas licuado con características de manipulación similares a las del gas licuado de petróleo (GLP). Se han llevado a cabo numerosos estudios con DME para determinar su idoneidad como combustible en motores de ciclo diésel (Verbeek y cols, 1996), (Arcoumanis y cols, 2007) y desde mediados de la década de 1990, se ha tratado como un posible sustituto del diésel convencional (Fleisch y cols, 1997).

A priori, el DME parece una excelente alternativa para ser usado en este tipo de motores, ya que casi apenas se produce humo durante su combustión debido no

solo a su baja temperatura de autoignición y a su casi instantánea vaporización cuando se inyecta en el cilindro, sino también a su alto contenido de oxígeno (alrededor de 35 % en masa) y a la ausencia de enlaces C-C en la estructura molecular (Verbeek y cols, 1996) y (Arcoumanis y cols, 2007). Además, sus ventajas con respecto al gasóleo convencional incluyen una importante reducción en el ruido que produce el motor y la disminución de las emisiones de NO_x, hidrocarburos y CO. Sin embargo, el DME no es un combustible adecuado para los motores cuyo encendido se realiza por chispa debido a su alto índice de cetano (55). Aunque la velocidad de combustión es similar a los combustibles de hidrocarburos (Daly y cols, 2001), la facilidad de detonación limitaría su funcionamiento.

Las propiedades principales del DME se muestran en la Tabla A.1 (Arcoumanis y cols, 2007). Además de las ventajas anteriores, cuando se presuriza por encima de 0,5 MPa, se condensa a la fase líquida. En su estado gaseoso, el DME es más denso que el aire, mientras que en estado líquido tiene una densidad equivalente a dos tercios de la del agua. Uno de los principales problemas que presenta su uso es que no es compatible con la mayoría de los elastómeros debido a su corrosividad, siendo necesaria una selección muy cuidadosa de los materiales con los que se va a poner en contacto para evitar el deterioro de las juntas después de una exposición prolongada. El sellado de tanques llenos de DME, por ejemplo, se puede lograr con un material inerte, tal como politetrafluoroetileno (PTFE).

Tabla A.1. Propiedades del DME.

Unidades		
Estructura química		CH ₃ -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 no es tóxico y es considerado ambientalmente benigno. A bajas fracciones molares (un pequeño porcentaje en volumen), el gas no tiene apenas ningún olor y no causa efectos negativos en la salud; incluso a fracciones molares altas ($> 10\%$ en volumen), no hay ningún efecto en la salud humana a excepción de los efectos narcóticos después de una larga exposición, aunque puede ser reconocido por el olor. El DME muestra una llama visible azul cuando se quema en un amplio intervalo de relaciones aire-combustible, de manera similar al gas natural, lo que es una importante característica de seguridad.

Con todo lo dicho, las principales ventajas e inconvenientes del DME en su uso como combustible alternativo son:

Ventajas

- Alto contenido de oxígeno: Que junto con la ausencia de los enlaces C-C, provocan una combustión libre de humo debido a una baja formación de partículas y unas altas tasas de oxidación.
- Bajo punto de ebullición: Que da lugar a una rápida evaporación cuando el DME, en fase líquida y en forma de aerosol, se inyecta en el motor.
- Alto número de cetano: Resultado de la baja temperatura de auto-ignición y de su vaporización casi instantánea.

Desventajas

- Baja entalpía de combustión: Inferior a la del gasóleo debido al contenido de oxígeno de las moléculas, lo que requiere que se deba inyectar un mayor volumen de DME y emplear un periodo de inyección más largo con el fin de entregar la misma cantidad de energía que la proporcionada por el diésel.
- Baja viscosidad: Más baja que la del gasóleo, causando un aumento de fugas tanto en las bombas como en los inyectores de combustible a través de pequeños espacios libres para el sellado.
- Bajo módulo de elasticidad: Menor que el del gasóleo, haciéndose mayor la diferencia a bajas presiones. La compresibilidad del DME en un sistema cerrado es generalmente entre cuatro y seis veces mayor que la del gasóleo, provocando que el trabajo de compresión de la bomba de combustible deba ser mayor (Arcoumanis y cols, 2007).

- Menor densidad de energía: Lo que conlleva que sea necesario un volumen mayor de combustible para producir la misma cantidad de energía que con el uso del gasóleo convencional. Esta diferencia supondrá emplear depósitos de mayor tamaño para su almacenamiento.

A.3.3. DME como aditivo

Aunque en un principio se pensaba que el DME sería un excelente sustituto del gasóleo en los motores de encendido por compresión, los inconvenientes que presenta han provocado que en la actualidad muchos estudios tengan como objetivo convertirlo en un aditivo del gasóleo en vez de su sustituto para reducir los contaminantes que se generan durante el proceso de combustión. Los experimentos sobre este tema se centran en mezclar DME y gasóleo con el objetivo inicial de determinar el efecto de la concentración de oxígeno en las emisiones, realizando las mínimas modificaciones en el motor.

La adición de DME en el gasóleo tradicional provoca una reducción en el valor del poder calorífico inferior y en el de la viscosidad cinemática, así como una reducción en la fracción de compuestos originados 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. (Wang y cols, 2005).

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 Wang y cols. (2008), cuyas conclusiones son que los efectos que provocan la adición de distintas cantidades de DME sobre las emisiones dependen de las condiciones de funcionamiento del motor. En condiciones de alta carga, las emisiones de humo se reducen en un 58-68 % en comparación con las que emite un motor diésel, mientras que con cargas bajas, las emisiones son comparables a las de los motores diésel.

A.4. Etanol

El etanol, también conocido como alcohol etílico, es un compuesto que se presenta en condiciones normales de presión y temperatura en estado líquido. Su

fórmula química y estructura molecular se muestran en la Figura A.2, y sus principales propiedades químicas en la Tabla A.2 (Rakopoulos y cols, 2007).

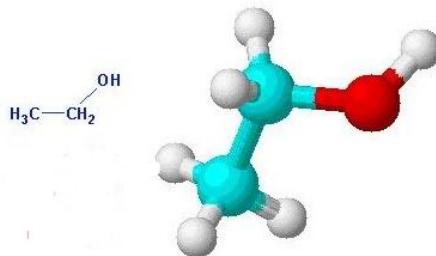


Figura A.2. Estructura molecular y fórmula química del etanol

Tabla A.2. Propiedades del etanol

Unidades		
Estructura química		CH ₃ -CH ₂ -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

A.4.1. Producción de etanol

El bioetanol (que es la forma más común en la que se produce hoy en día el etanol) puede ser obtenido a partir de la glucosa o bien a partir del almidón que contienen algunas especies vegetales. A continuación se tratará de explicar cada una de ellas de manera resumida.

El bio-etanol se obtiene a partir de la fermentación de biomasa. Cuando el oxígeno es insuficiente para la respiración celular normal de dicha biomasa, las levaduras comienzan a realizar la fermentación anaeróbica, convirtiendo a la glucosa en etanol y dióxido de carbono a través de la Reacción R.A.8.



La caña de azúcar, el mijo, la patata y otros muchos productos biológicos ricos en almidón son algunos de los ejemplos a partir de los cuales pueden obtenerse etanol mediante la fermentación. Sin embargo, su coste de producción es más bien alto debido principalmente al coste de plantar la materia prima.

Como la biomasa lignocelulósica representa alrededor del 50 % de la biomasa total existente (Galbe y cols, 2002), existe un interés creciente en la producción de etanol a partir de ella. El uso de materiales lignocelulósicos no sólo aumenta en gran medida la disponibilidad de las materias primas para la producción de etanol, sino que también reduce su precio de producción considerablemente. Sin embargo, la producción de etanol a partir de lignocelulosa es más compleja que a partir de caña de azúcar debido a que sus estructuras moleculares son más complejas (Sun y Cheng, 2002). La biomasa lignocelulosa consta principalmente de tres componentes: celulosa, hemicelulosa, y lignina. Como la celulosa y la hemicelulosa se componen de cadenas de moléculas de azúcar, pueden ser hidrolizadas para producir azúcares y ser utilizados a su vez para la producción de etanol a través de una fermentación convencional (Sun y Cheng, 2002).

Todos los procesos para la producción de etanol a partir de lignocelulosa se componen de dos pasos principales (Galbe y cols, 2002): la hidrólisis de la celulosa y de la hemicelulosa a azúcares monoméricos (en la que se pueden utilizarse ácidos concentrados, diluidos o enzimas), y la posterior fermentación para producir bio-etanol.

La mayor parte de la producción mundial de etanol tiene un origen biológico (Ni y cols, 2007), aunque también puede obtenerse etanol mediante la modificación química del etileno, por hidratación.

A.4.2. Mezclas Etanol-gasóleo

La creciente preocupación medioambiental y la búsqueda de combustibles de origen renovable son las bases sobre las que se asienta la idea de reformular el diésel tradicional para realizar su consumo de manera más sostenible.

El uso de etanol como parte de los combustibles reformulados para vehículos ligeros a motor, se encuentra ampliamente arraigado en algunos países como Brasil, Estados Unidos o Australia, llegando el primero de ellos a comercializar mezclas con un contenido de hasta el 85 % en volumen de etanol en sus gasolinas (E85). 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).

Existen numerosas investigaciones relacionadas con la influencia que la adición de etanol produce en el rendimiento del motor y en las emisiones producidas. Entre ellas, se demuestra que dicha mezcla produce un aumento de la eficiencia térmica del motor y una disminución significativa de las emisiones de escape en comparación con las que se producen cuando se utiliza gasóleo únicamente, reduciéndose la materia particulada y los NO_x en los gases de escape (Xu y cols, 2007). El efecto que se produce sobre el CO₂ no es tan claro, aunque tanto con etanol como sin él, las emisiones se encuentran muy por debajo de los límites legislados (Rakopoulos y cols, 2007), (Lapuerta y cols, 2008).

Un problema que aparece cuando se mezcla el gasóleo con etanol en proporciones superiores de 3 a 5 % en volumen de etanol es que son necesarios aditivos para evitar la separación de las fases en la mezcla (Reyes y cols, 2009). Una solución habitual consiste en utilizar una mezcla diésel-biodiésel-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 gasóleo) y la lubricidad derivada de la adición del etanol.

El uso de mezclas de etanol-diésel puede causar además una leve mejora en la eficiencia del motor con respecto a la obtenida con diésel comercial, como consecuencia de un aumento en la velocidad de difusión de llama (Lapuerta y cols, 2008).

Anexo B

DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

B.1. Descripción general de la planta de trabajo

La parte experimental del presente proyecto ha sido desarrollada en la nave 1 del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) dentro del Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón (I3A), perteneciente al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

La instalación está dividida en 4 partes claramente diferenciadas: el sistema de alimentación de gases de entrada, el de alimentación de líquidos, el sistema de reacción y el sistema de acondicionamiento, detección y análisis de los gases de salida del reactor. En la Figura B.1 se puede observar un esquema de la instalación.

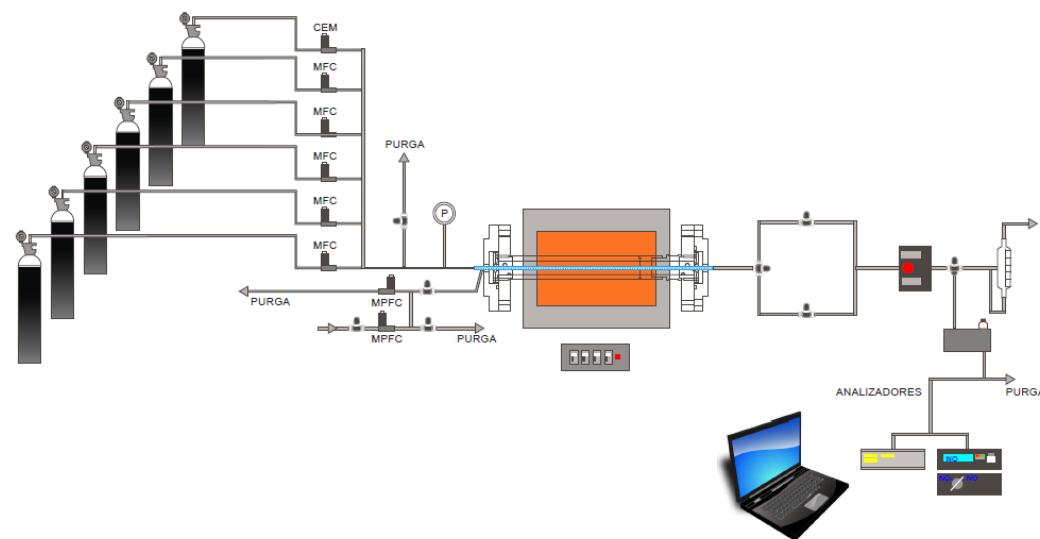


Figura B.1 Esquema de la planta de trabajo

Se trata de una planta que permite el estudio de reacciones en fase gas, el análisis de los productos de la reacción y el control de las variables relevantes del proceso, tales como la temperatura, la presión y la concentración de cada uno de los reactantes.

B.2. Sistema de alimentación de gases

B.2.1. Gases

Los gases que se han utilizado para la realización de los distintos experimentos son dimetil eter, N₂, NO, aire sintético y oxígeno en diferentes concentraciones. Todos estos gases se encuentran almacenados en el propio laboratorio (Figura B.2), habiendo además otras botellas en las cassetas exteriores que proporcionan los gases necesarios para el arrastre de los diferentes compuestos en el cromatógrafo de gases y para su calibración (Ver microcromatógrafo de gases).



Figura B.2. Botellas de gases

Las concentraciones de cada una de las botellas se encuentran en la Tabla B.1, estando todas ellas diluidas con N₂.

Para controlar la presión a la que se desea que salgan los gases de las botellas, se dispone de manorreductores, que constan cada uno de ellos de dos reguladores. El primero de ellos, el regulador de alta presión, proporciona información acerca de la presión que existe en el interior de la botella, que debe ser siempre mayor a la presión a la que se realizará un determinado experimento, y el segundo manorreductor, de baja presión, se utiliza para reducir la presión hasta la deseada en la línea que une las botellas con los controladores de flujo. En la Figura B.3 se muestra uno de los manorreductores empleados.

Tabla B.1. Concentración de las botellas de gases utilizadas (diluido en N₂)

Compuesto	Concentración (ppm)
DME	2494
NO	5050
O ₂	210000 (21 %)
O ₂	18000 (1,8 %)
O ₂	4500 (0,45 %)
N ₂	Puro



Figura B.3. Manorreductor para regular la presión

B.2.2. Conducción de gases

Las conducciones a través de las cuales llegan los gases desde las botellas que los contienen hasta los controladores básicos son tubos de acero inoxidable de 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior. Los encargados de transportar los gases desde estos controladores hasta el reactor son tubos similares a los anteriores en contacto con un cable calefactor recubierto de una banda calorífuga de fibra de vidrio con el objetivo de que no se produzca la condensación de líquido a lo largo de la instalación cuando se empleen los reactivos en este estado (Figura B.4). Por último, una vez que los gases han reaccionado, son llevados hasta la zona de detección mediante tubos idénticos a los anteriores recubiertos tanto por la resistencia como por la banda de fibra de vidrio. Las resistencias empleadas están conectadas a unos controladores de temperatura que a su vez disponen de termopares del tipo K introducidos bajo la capa aislante con el objetivo de conocer y regular la temperatura que se desea que haya en el sistema de conducción de gases.



Figura B.4. Cable calefactor y banda calorífuga de fibra de vidrio

B.2.3. Medidores de flujo másico

Para trabajar con un caudal constante de gases a lo largo de todo el experimento se dispone de controladores de flujo másico (uno para cada línea) de la marca BRONKHORST (Figura B.5). Con el objetivo de que los controladores no se obturen, previa entrada a cada uno de ellos existe un filtro en te de la marca HOKE (elemento filtrante 10-15 micras) para retener pequeñas partículas que puedan contener los gases.



Figura B.5. Controlador de flujo másico

La capacidad da cada uno de los controladores de flujo másico aparece en la Tabla B.2. El caudal mínimo recomendado es el 2 % del caudal máximo, ya que por debajo de él, las oscilaciones de flujo pueden ser considerables.

Tabla B.2. Características de los cinco controladores de flujo másico de alta presión

Controlador de Flujo Másico	Caudal Máximo (mLN/min)	Gas de calibración
1	5000	CH ₄
2	150	O ₂
3	200	N ₂
4	1000	N ₂
5	5000	N ₂

El caudal deseado se regula mediante un programa informático de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Su interfaz se muestra en la Figura B.6. Sin embargo, el compuesto que se mide con cada uno de los controladores es frecuentemente distinto al que se utilizó para su calibración, por lo que será necesario conocer el caudal real de gas que se obtiene mediante un burbujímetro.

Tras los controladores de flujo másico, todos los gases son mezclados y llevados a la zona de reacción.

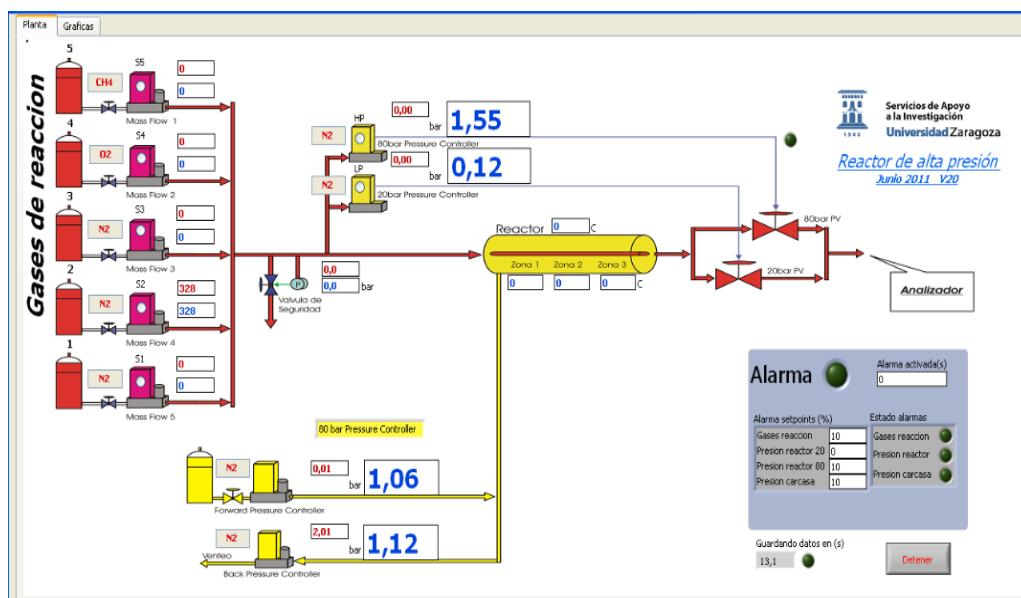


Figura B.6. Interfaz del programa informático utilizado para regular el caudal de los gases

B.2.4. Burbujímetro

Como se puede comprobar en la Tabla B.2, cada controlador está calibrado para un componente específico, por lo que es necesario medir el flujo que proporciona realmente con otros componentes diferentes mediante un burbujímetro a la salida del sistema, con el objetivo de determinar el punto de consigna necesario para conseguir el flujo deseado.

El burbujímetro consta de un pequeño depósito de jabón, una entrada de gases, un cilindro graduado en volumen y una salida de gases preparada para que estos sean derivados a la campana extractora (Figura B.7).



Figura B.7. Burbujímetro

El caudal volumétrico de gas real existente se determina generando una burbuja que asciende a través del burbujímetro a la misma velocidad que lleva el gas. De este modo, midiendo el tiempo que le cuesta a dicha burbuja ascender desde un determinado punto hasta otro, es posible conocer el caudal volumétrico de gas a partir de la sección transversal del burbujímetro mediante la Ecuación E.B.1.

$$Q = A \cdot v = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot \frac{d}{t} \quad (E.B.1.)$$

Siendo

- D: Diámetro del burbujímetro.
- d: Distancia recorrida por la burbuja en un tiempo t.
- t: Tiempo que le cuesta a la burbuja recorrer una distancia d.

- A: Área transversal del burbujeímetro.
- v: Velocidad de la burbuja

B.3. Sistema de alimentación de líquidos

El sistema de alimentación de líquidos se muestra en la Figura B.8.

El líquido se mete en el depósito por la parte superior (entrada A), y allí es sometido a presión introduciendo nitrógeno (entrada B) a través de una válvula y de un regulador con el que fijar la presión deseada. Esta presión debe ser, al menos, en torno a 5 bares mayor que la de operación en el resto de la instalación para evitar problemas.

Desde allí es llevado al CEM (*Controlled Evaporator Mixer*), donde se junta con una corriente de N₂, procedente directamente de las botellas, que produce su dilución. Es importante que el etanol líquido no condense ni en el CEM ni a lo largo de toda la línea de la instalación, y para ello, se han recubierto los tubos de acero de una resistencia que mantenga una temperatura alta en todas las conducciones.

En la Figura B.9 se muestra un esquema del CEM. A él llegan unos determinados caudales tanto de N₂ como del reactivo líquido medidos con sendos controladores y en su interior contiene un intercambiador de calor a través del cual conseguirá transformar el reactivo en fase líquido a fase gas y formar así una única corriente gaseosa. Para conocer la mínima temperatura a la que se debe calentar el CEM y evitar que el líquido condense, se utilizan los valores proporcionados en la página web del propio fabricante que cuenta con bases de datos de numerosas sustancias tanto líquidas como en estado gaseoso. Esa temperatura será a su vez la mínima temperatura que deberán tener el resto de las conducciones de la instalación.



Figura B.8. Sistema de alimentación de líquidos

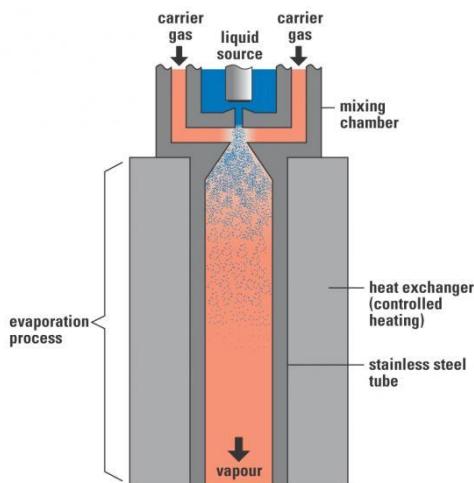


Figura B.9. Esquema de funcionamiento del CEM

Los gases a la salida del CEM se juntan con los provenientes directamente de las botellas y se llevan a la etapa de reacción.

B.4. Sistema de reacción

B.4.1. Reactor de cuarzo

El reactor es un tubo de cuarzo largo y estrecho ($d_i = 8 \text{ mm}$, $d_e = 10 \text{ mm}$, $l = 1500 \text{ mm}$) rodeado de un tubo de acero inoxidable AISI 316L ($d_i = 25 \text{ mm}$, $d_e = 40 \text{ mm}$, $l = 1360 \text{ mm}$) que actúa como carcasa para mantener la presión. Para evitar que existan gradientes bruscos de presión a ambos lados del reactor (se permite un gradiente de presión de 2 bares entre un lado y el otro del reactor), existen dos

controladores de presión de flujo másico (modelo EL-PRESS de BRONKHORST HI-TEC), cuyo rango de control de presión es 4-80 bares, siendo la presión máxima 100 bares. Estos controladores, cuya capacidad es de 5 IN/min, liberan N₂ en el interior de la carcasa que rodea al reactor, para obtener una presión similar a la del interior del reactor.

En la Figura B.10. se puede observar un esquema de la carcasa a presión que ha sido construida por el Servicio de Mecánica de Precisión de la Universidad de Zaragoza. El reactor de cuarzo se introduce dentro del tubo de acero inoxidable, en cuyos extremos existen dos bridas, también de acero inoxidable AISI 316L, una fija y otra móvil. Estos dos cuerpos dejan en su interior un pequeño compartimento, en el cual se encuentran los gases a presión. Estas dos bridas se presionan una con otra con un anillo de Viton. La entrada de nitrógeno para presurizar la carcasa se encuentra en la primera de las bridas. Además, en el interior del compartimento dejado por las dos bridas anteriores, se colocan dos aros sujetos con otras dos juntas de Viton, que se roscan a la brida fija y sujetan el tubo de cuarzo.

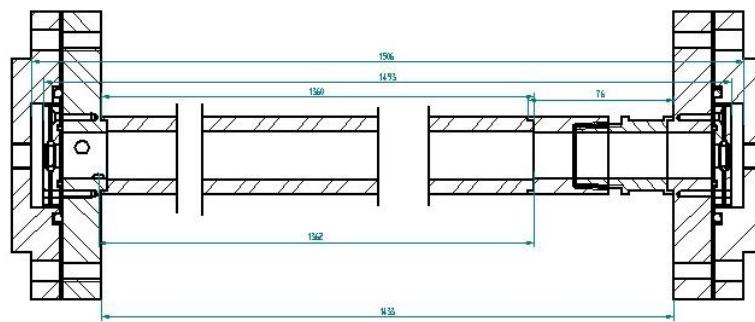


Figura B.10. Esquema de la carcasa a presión con el tubo, los cuerpos y los platos de acero

B.4.2. Horno

La carcasa a su vez se encuentra colocada horizontalmente en el interior de un horno cilíndrico, de la casa KOSMON, compuesto por un tubo de acero refractario (AISI 310) ($d_i = 42$ mm, $d_e = 48$ mm, $l = 1200$ mm). La temperatura máxima que puede alcanzar es 800 °C.

El horno posee cuatro resistencias cerámicas de 200 mm cada una, un aislamiento en fibra cerámica Kaowool, la cual puede soportar una temperatura de 1300 °C, y una coraza de acero inoxidable. En la Figura B.11. se muestra una fotografía del horno, el cual se encuentra soportado sobre una mesa de acero

inoxidable con ruedas, lo que permite el desplazamiento del mismo en caso de que sea necesario.



Figura B.11. Horno horizontal cilíndrico cerrado.

El sistema de control está repartido en tres zonas de 200, 400 y 200 mm de longitud. Los reguladores son de la firma EUROTHERM 3216 con sistema de regulación PID. Cada regulador lleva un sistema de comunicación RS485. Los termopares utilizados para el control son de Inconel tipo K, al igual que el utilizado para la monitorización de la temperatura del reactor, cuyo valor puede ser leído en un cuarto regulador incorporado en la caja de control. El termopar para medir la temperatura del reactor se introduce en el interior de una de las dos vainas disponibles, situadas en la brida de entrada de gases. Las vainas están formadas por dos tubos independientes de acero de 6 mm de diámetro externo, las cuales se encuentran situadas a lo largo de la carcasa que contiene al reactor. En la Figura B.12. se muestra una fotografía de la caja de control con el elemento de lectura de la temperatura del reactor y los tres controladores.



Figura B.12. Caja de control con los controladores EUROTHERM 3216.

Para cambiar la temperatura deseada en el horno se utiliza el programa de control Alta Presión instalado en el ordenador de control de la planta. En la Figura B.13, se muestra un esquema del reactor con las temperaturas de consigna y la medida en cada una de las tres zonas, tal y como aparece en el programa informático empleado. En la parte superior se muestra la temperatura exterior y en la inferior, la temperatura del setpoint (cifras en rojo) y la que mide en realidad el termopar en esa parte del reactor (cifras en azul).

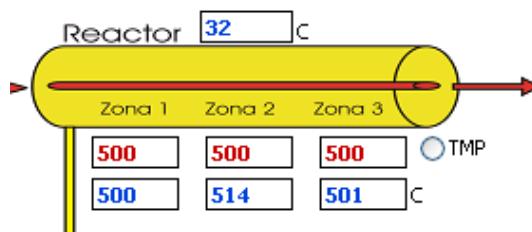


Figura B.13. Esquema del reactor en el programa “Alta Presión”

B.5. Sistema de análisis de datos

El objetivo de esta parte de la instalación es medir las concentraciones de los gases a la salida del reactor. Para ello, se utiliza un analizador en continuo de NO y un microcromatógrafo de gases. Además, previamente a la entrada de los analizadores, existe un condensador (Peltier ECP 3000), el cual enfriá el gas hasta +5 °C para eliminar la materia condensable.

B.5.1. Analizador en continuo de NO

Para conocer la concentración de NO en aquellos experimentos en los que se ha introducido dicho compuesto, se dispone de un analizador en continuo de NO de la marca ABB modelo AO2020 (Figura B.14).



Figura B.14. Analizador de NO

El equipo cuenta con un módulo de análisis por infrarrojos, utilizando un proceso de absorción no dispersa como principio de análisis. Este proceso se basa en la absorción de la resonancia en las bandas de los espectros de rotación-vibración características de los gases no elementales, en el rango medio infrarrojo (2,5-8 μm).

B.5.2. Microcromatógrafo de gases

El microcromatógrafo del que se dispone es el que se muestra en la Figura B.15, que pertenece a la marca *Agilent Technologies* modelo 3000A.

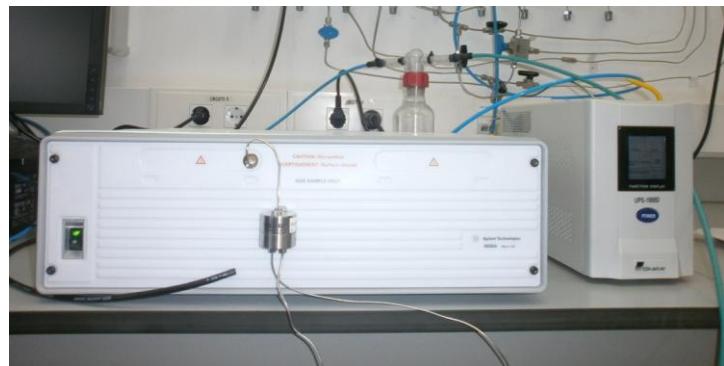


Figura B.15. Microcromatógrafo de gases

El equipo consta de tres módulos, cada uno de los cuales se utiliza para medir unos compuestos determinados. Dichos módulos son:

Módulo A: Columna tamiz molecular cuyo gas portador es helio. En esta columna se detectan los gases permanentes: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO. Gracias al backflush, conformado por una precolumna Plot U, el resto de sustancias contenidas en la muestra no llegan a entrar en la columna, evitando que ésta se contamine.

Módulo B: Columna PPU, con precolumna Plot Q y gas portador helio. Este módulo se utiliza para detectar CO_2 , así como los hidrocarburos ligeros, tales como etileno, etano y acetileno.

Módulo C: Columna Stabilwax DB cuyo portador es argón, capaz de detectar compuestos oxigenados. Los compuestos que se esperan medir en este módulo son: metanol, DME y etanol.

Cada cierto tiempo, es necesario calibrar el microcromatógrafo, ya que las longitudes de onda a la cuales aparecen los diferentes compuestos pueden

haberse desplazando proporcionando así resultados erróneos. Para ello, se dispone de botellas patrón de los diferentes compuestos con un certificado del fabricante donde se indica su concentración exacta. Se realizan pinchazos con cada una de ellas y se asigna al área que aparece en la longitud de onda correspondiente la concentración conocida.

Anexo C

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El procedimiento para realizar un experimento está formado por tres partes diferenciadas. La primera de ellas consiste en la puesta en marcha de la planta y en la introducción al sistema de los reactivos según las cantidades que requieran las condiciones de trabajo que se vayan a estudiar ese día. El segundo paso consiste en ir aumentando la temperatura del horno para que se vaya desarrollando la reacción. Y por último, el tercero de los pasos es el de analizar los resultados que se han obtenido, tanto los del analizador de NO como los del microcromatógrafo de gases.

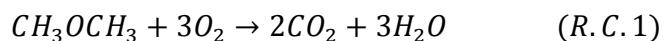
Los experimentos realizados con etanol y los realizados con DME tienen muchas similitudes entre sí, pero también importantes diferencias. Por ello, se van a analizar por separado.

C.1. Experimentos utilizando DME como aditivo oxigenado

C.1.1. Puesta en marcha y preparación de los reactivos

En primer lugar, una vez se conoce la presión y la estequiometría a la que se va a realizar el experimento, así como los reactivos que intervienen en él, será necesario calcular la cantidad de cada uno de ellos que se debe introducir. Para ello, es preciso conocer la concentración real de las botellas disponibles, que son las que aparecen en la Tabla B.2. Todos los componentes se encuentran disponibles en estado gaseoso y diluidos con N₂.

La reacción de oxidación completa del dimetil éter es la que se muestra en la Reacción R.C.1.



Para conocer los caudales de cada uno de los gases que intervienen es necesario aplicar las Ecuaciones E.C.1. E.C.2, E.C.3 y E.C.4.

$$Q_{EtOH}(\text{botella}) = \frac{Q_{total} \cdot C_{EtOH}(\text{experiemento})}{C_{EtOH}(\text{botella})} \quad (E.C.1)$$

$$Q_{NO}(\text{botella}) = \frac{Q_{total} \cdot C_{NO}(\text{experiemento})}{C_{NO}(\text{botella})} \quad (\text{si lo hay}) \quad (\text{E.C.2})$$

$$Q_{O_2}(\text{botella}) = \frac{Q_{total} \cdot C_{O_2}(\text{experiemento}) \cdot \lambda \cdot 3}{C_{EtOH}(\text{botella})} \quad (\text{E.C.3})$$

$$Q_{N_2}(\text{botella}) = Q_{total} - Q_{EtOH}(\text{botella}) - Q_{NO}(\text{botella}) - Q_{O_2}(\text{botella}) \quad (\text{E.C.4})$$

Siendo:

- Q_{total} : Caudal total de trabajo: 1000 mLN/min.
- C_x (experiemento): Concentración deseada de cualquier componente en la línea de trabajo, en ppm.
- 3: Relación estequiométrica entre el DME/etanol y el oxígeno.

Realizando estos cálculos, los caudales a introducir son los que se muestran en la Tabla C.1.

Tabla C.1. Caudales a introducir de cada compuesto según las condiciones de operación para los experimentos con DME

	Sin NO			Con NO		
	Caudal (mLN/min)			Caudal (mLN/min)		
	$\lambda=0,7$	$\lambda=1$	$\lambda=35$	$\lambda=0,7$	$\lambda=1$	$\lambda=35$
DME	280,67	280,67	280,67	280,67	280,67	280,67
O ₂ (21 %)	-	-	350	-	-	350
O ₂ (1,8 %)	81,66	116,66	-	81,66	116,66	-
N ₂	633,93	598,93	365,59	534,93	499,93	266,59
NO	-	-	-	99	99	99

Ahora ya se puede empezar a preparar la instalación. Es importante comprobar antes que la presión de todas las botellas de los gases que se van a emplear es mayor que la presión con la que se va a realizar el experimento y que todas las conexiones están unidas correctamente.

Conociendo el caudal en condiciones normales que se debe introducir de cada componente, lo primero que se hace es recalcular ese caudal medido con las condiciones reales. Para ello, se toma la temperatura y la presión que hay en el laboratorio al iniciar el experimento y se hallan los mL/min correspondientes.

Los controladores básicos disponibles están calibrados para compuestos distintos a los que realmente se utilizan, y por ello, existe un error entre el valor que se introduce en el setpoint del controlador y el caudal que realmente permite pasar. Este hecho provoca que el caudal deba ser medido con un burbujímetro a la salida para ajustarlo lo máximo posible al deseado. El burbujímetro está graduado y previamente se han realizado pruebas para conocer su volumen real.

Primero se mete al reactor un único componente y se comprueba el caudal a la salida. Se va variando el setpoint hasta que el caudal es el que se ha calculado en la Tabla C.1. A continuación, se le añade otra nueva corriente, se suma el caudal de los 2 componentes y se varía el setpoint del controlador de la segunda corriente hasta que el caudal total coincide con el calculado. Se repite este mismo procedimiento hasta que se han introducido todos los reactivos.

C.1.2. Preparación de micro GC

Antes de comenzar un experimento, es necesario preparar el cromatógrafo de gases. Para ello, se selecciona el método de trabajo que se vaya a utilizar y se le hace pasar nitrógeno puro durante aproximadamente 30 minutos, tiempo en el que se realizan 10 pinchazos. Esto permite limpiar el microcromatógrafo de gases y comprobar si hay algún componente que se detecta y en qué concentración, lo que permitirá ajustar posteriormente los resultados obtenidos.

C.1.3. Desarrollo de la reacción de oxidación

Una vez que se han introducido los diferentes compuestos, ya es posible comenzar la etapa de reacción. El primer paso es aumentar la presión del reactor hasta el valor deseado. Los gases se almacenan en la parte interior del reactor y en la exterior, se introduce una cantidad de nitrógeno regulada por un controlador con el fin de que la diferencia de presión que exista entre la parte interior y la exterior sea mínima y no se produzca su rotura. Cuando se ha alcanzado, se va aumentando la temperatura del reactor en intervalos de 25 °C desde el punto en el que comienza la reacción hasta 800 °C. Para cada temperatura, es necesario dejar al horno que se estabilice durante aproximadamente 20 minutos y se realizan 4 pinchazos con el microcromatógrafo de gases para ver los productos que se van formando, teniendo una duración cada uno de ellos de 3 minutos.

C.1.4. Análisis de los resultados

La última de las partes en el transcurso de un experimento es la evaluación de los resultados proporcionados por el microcromatógrafo y por el analizador en continuo de NO en el caso de que se introduzca. Como ya se ha mencionado, para cada temperatura se realizan 4 pinchazos, siendo el valor final que se toma la media ponderada de todos ellos.

C.1.5. Apagado de la instalación

Cuando se ha alcanzado la temperatura máxima que permite el horno y se han realizado los correspondientes pinchazos con el microcromatógrafo, ya se puede dar por finalizado el experimento. Para apagar la instalación, se debe seguir un procedimiento inverso al de su puesta en funcionamiento,

En primer lugar, se baja la temperatura del horno y después, se quita la presión. Es importante no reducir de manera brusca la presión del reactor para evitar que se creen situaciones en las que la diferencia de presiones entre la parte interna del reactor y la externa sea muy alta y no pueda soportarla.

La última parte es detener el caudal. Para ello, se cierran las botellas y se aumenta el setpoint de los controladores, con el fin de que se vacíen las líneas. Cuando deja de pasar caudal, ya se pueden poner los setpoints a cero y apagar el resto de los equipos.

C.2. Experimentos utilizando etanol como aditivo oxigenado

Las etapas que forman un experimento cuando el reactivo que se utiliza es etanol son las mismas que cuando se utilizaba DME, salvo que ahora, el reactivo se encuentra en estado líquido y deberá ser transformado a fase gaseosa para que se pueda producir su reacción de oxidación. Para ello, se utiliza el sistema de introducción de líquidos explicado en el Apartado B.3.

Los cálculos a realizar para conocer el caudal del resto de los gases que se deben introducir son similares que en el caso anterior. Con respecto al compuesto oxigenado, para conocer el caudal que se le debe indicar al CEM que introduzca tanto de etanol como de N₂ y lograr así obtener una determinada concentración a la entrada del reactor, el fabricante, a través de su página web (www.fluidat.com), proporciona

una amplia base de datos en la que es posible indicar el compuesto líquido que se va a utilizar, el diluyente y la concentración que se desea a la salida del CEM y él proporciona el caudal a introducir de etanol (g/h) y la temperatura mínima a la que se debe mantener toda la línea de conducción de gases para evitar su condensación. Esta temperatura será mayor cuanto más alta sea la presión a la que se trabaje y menor la cantidad de N₂ que se hace pasar por el CEM.

Se desea que la concentración de etanol en todos los experimentos sea de 4000 ppm y el caudal total de trabajo de 1000 mL/min. Se introducen estos datos en la página web y se obtiene que la cantidad de etanol a introducir por el CEM debe ser de 0,5 g/h, como se muestra en la Figura C.1.

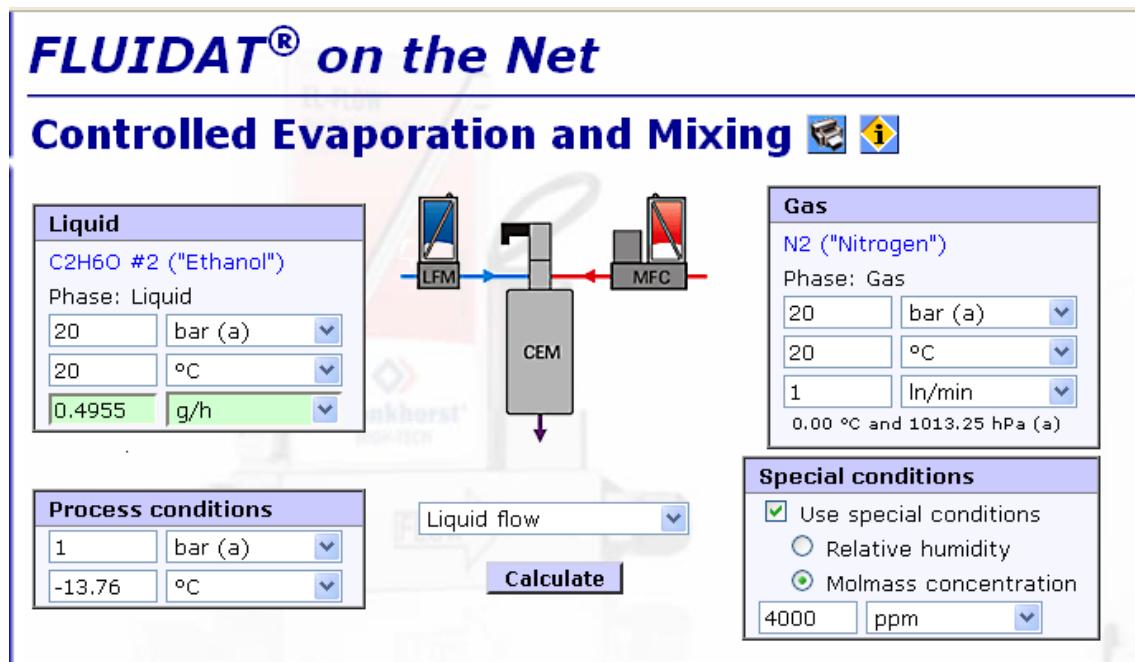


Figura C.1. Interfaz de la página web de la empresa fluidat.

Sin embargo, no todo el nitrógeno se introduce a través del CEM, ya que el resto de los reactivos van diluidos en él. Según la lambda con la que se esté trabajando, se utilizará un caudal u otro de nitrógeno puro.

Anexo D

RESULTADOS EXPERIMENTALES

El objetivo de este anexo es completar los resultados mostrados en la memoria (capítulo 4). Para ello, se detallarán los resultados registrados a presiones fijas de 40 y 60 bares cuando lo que se quiere es comprobar es cómo influye la estequiometría en la reacción y bajo condiciones reductoras y oxidantes cuando quiere comprobarse el efecto de la presión.

D.1. Experimentos con DME

D.1.1. Influencia de la estequiometría

D.1.1.1. Resultados con una presión de 40 bares

En este apartado, se analiza como varía la reacción si se fija la presión en 40 bares y se trabaja en condiciones reductores, estequiométricas y oxidantes. Los resultados obtenidos son los mostrados en la Figura D.1.

En primer lugar, en el caso de la concentración de DME, cuando las lambdas son cercanas a 1 y 0,7, ocurre un descenso rápido seguido de un pequeño incremento, tal y como ocurría para todas las lambdas cuando la presión era de 20 bares. Sin embargo, cuando lambda es 40, la concentración cae mucho más al principio y luego no aumenta, quedando así favorecida su reacción.

La cantidad de CO formada es mayor cuanto menor es lambda. Para valores de 0,7 y 1 aproximadamente, tiene lugar un rápido incremento, seguido de un tramo con crecimiento más lento para después volver a aumentar hasta alcanzar su valor máximo, produciéndose a partir de él su disminución. Para lambda 40, únicamente existe un tramo con una gran pendiente, alcanzándose el máximo a temperaturas menores que en los casos anteriores, y luego una rápida disminución hasta que desaparece por completo a 775 °C.

El CO₂ aumenta a medida que aumenta la temperatura para los tres experimentos, registrándose cantidades mayores cuando las condiciones son oxidantes. Y en la última de las gráficas, corresponde al H₂, la cantidad generada es

mayor cuanto menor es la relación oxígeno/DME, pasando todas ellas por un máximo en torno a 500 °C.

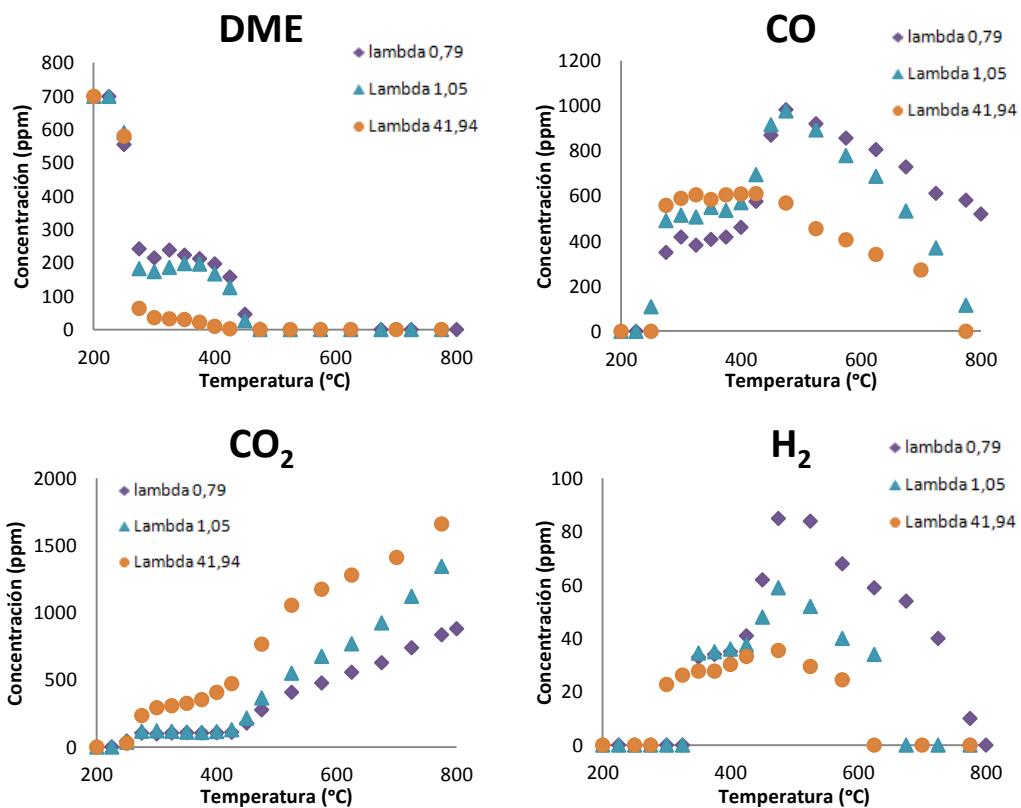


Figura D.1. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura con $P=40$ bares

D.1.1.2. Resultados con una presión de 60 bares

Cuando la presión es de 60 bares (Figura D.2), los resultados que se obtienen son muy similares a los que se obtenían cuando se trabajaba con 40 bares.

La reacción comienza en los 3 casos a 250 °C, produciéndose un rápido descenso en la concentración de DME al aumentar la temperatura, especialmente para valores altos de lambda.

El CO pasa por un máximo que se produce a mayor temperatura y con mayor concentración cuando no se introduce exceso de oxígeno. El CO₂ se obtiene en mayor proporción con valores altos de lambda y por último, la formación de H₂ queda favorecida en condiciones reductoras.

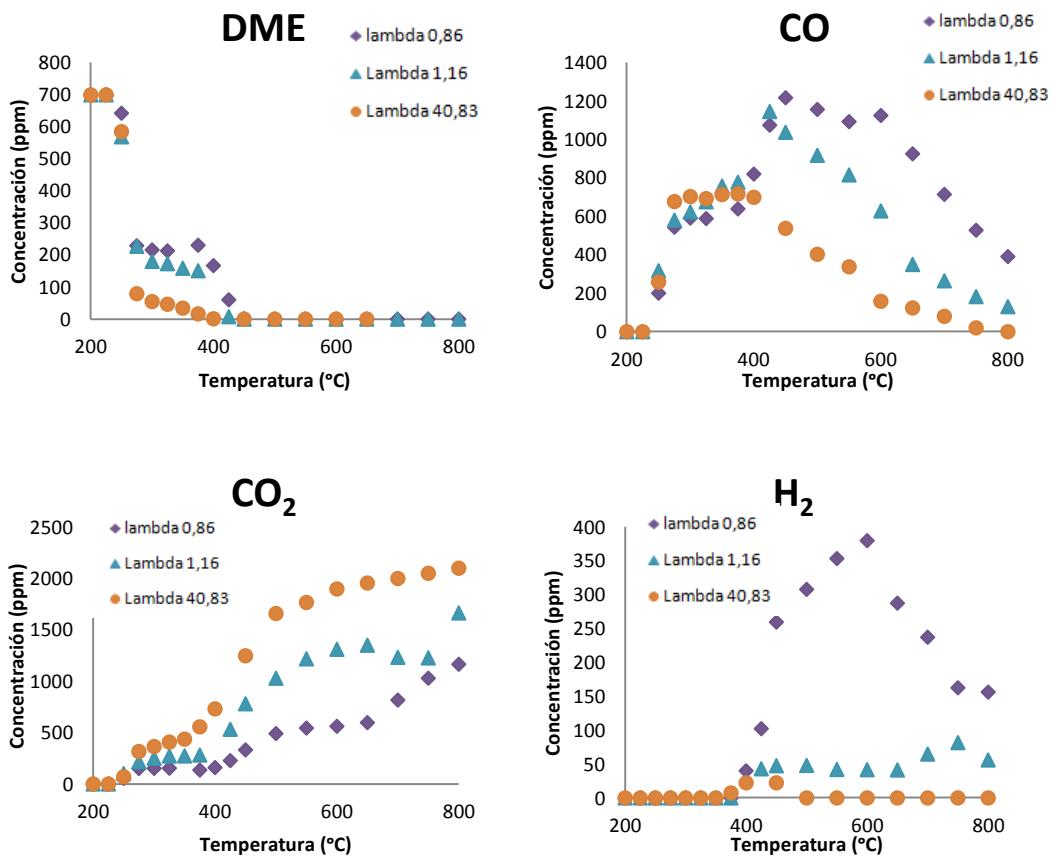


Figura D.2. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $P=60$ bares

D.1.2. Influencia de la presión

D.1.2.1. Resultados con $\lambda=0,7$

En este apartado, se muestran los resultados obtenidos cuando se fija una lambda aproximada de 0,7 y se realizan experimentos a 20, 40 y 60 bares (Figura D.3). Las condiciones en las que se está trabajando son reductoras, es decir, que la cantidad introducida de oxígeno no es suficiente como para que se produzca la combustión completa del DME.

El DME comienza a reaccionar a 250 °C aproximadamente. Cuando la presión es de 20 bares, su concentración disminuye hasta llegar a 275 ppm a una temperatura de 300 °C para luego volver a aumentar hasta 450 ppm a 400 °C. A partir de allí, vuelve a disminuir hasta que a 525 °C desaparece por completo. Cuando la presión es de 40 y de 60 bares, los puntos muestran una trayectoria con una forma similar, aunque ahora la concentración que se alcanza en la primera disminución es de 200

ppm y el siguiente incremento de la concentración medida es menos intenso. Desaparece por completo a una temperatura de 425 °C.

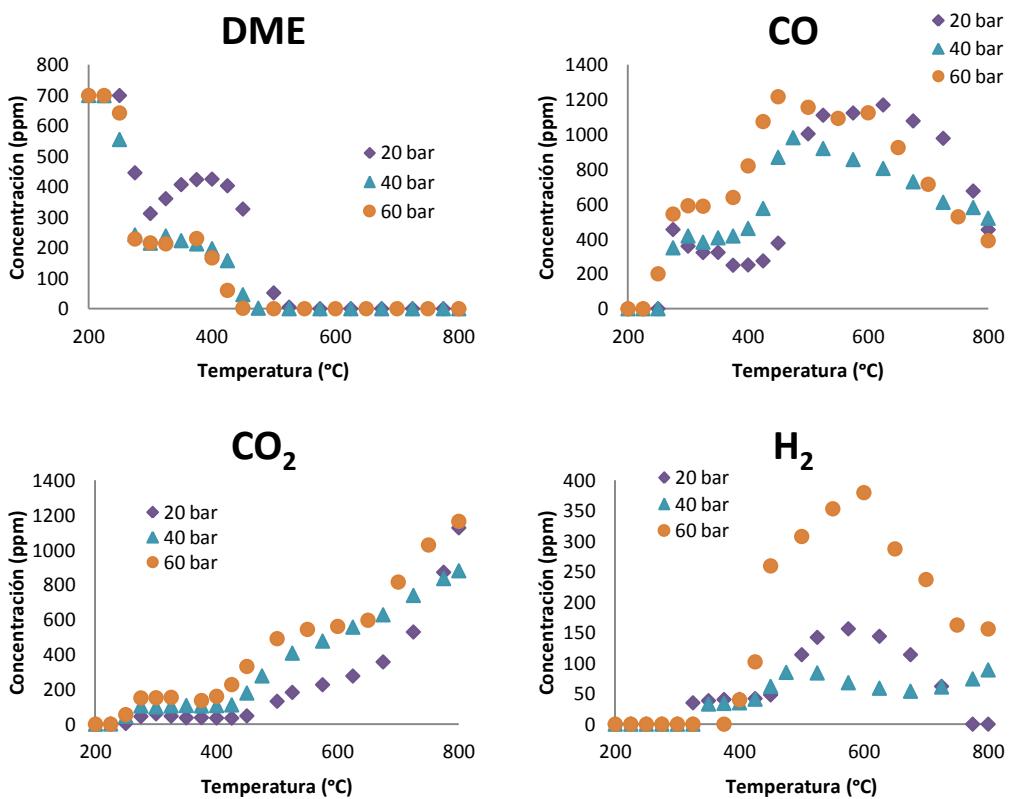


Figura D.3. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $\lambda=0,7$

El CO experimenta un rápido aumento cuando comienza la reacción, que se ve frenado en la misma temperatura a la que el DME sufría un aumento en su concentración. Cuando la concentración del DME vuelve a descender, la del CO vuelve a aumentar rápidamente hasta el punto en que todo el DME desaparece, produciéndose a partir de allí un descenso en su concentración.

La concentración de CO₂ aumenta todo el tiempo a medida que se va incrementando la temperatura. Sin embargo, pueden observarse zonas con diferentes pendientes. Al principio, para todas las presiones, su concentración aumenta hasta un valor que varía entre 75 y 150 ppm en función de la presión, momento a partir del cual se estabiliza hasta que desaparece todo el DME. Desde ese momento, su concentración aumenta hasta que se llega a los 800 °C, siendo más altos los valores que se obtienen para las diferentes temperaturas cuanto mayor sea la presión de trabajo. Por lo tanto, la formación de CO₂ queda especialmente favorecida cuando ya

no hay DME y el resto de los componentes formados reaccionan con el oxígeno para dar lugar a su formación.

Con respecto al H_2 , en los 3 casos alcanza un máximo que es mayor cuanto más alta es la presión a la que se está trabajando. Este máximo se produce a la misma temperatura a la que el CO comienza a disminuir, alcanzando en el caso de 60 bares valores cercanos a 400 ppm.

D.1.2.2. Resultados con $\lambda=35$

Cuando lambda toma un valor en torno a 35, la cantidad de oxígeno introducida es mucho mayor que la estequiométricamente necesaria para que se produzca la combustión completa del DME. Se va a comprobar cómo le afecta a la reacción el utilizar una presión u otra cuando el exceso de oxígeno es tan grande. Los datos obtenidos están representados en la Figura D.4.

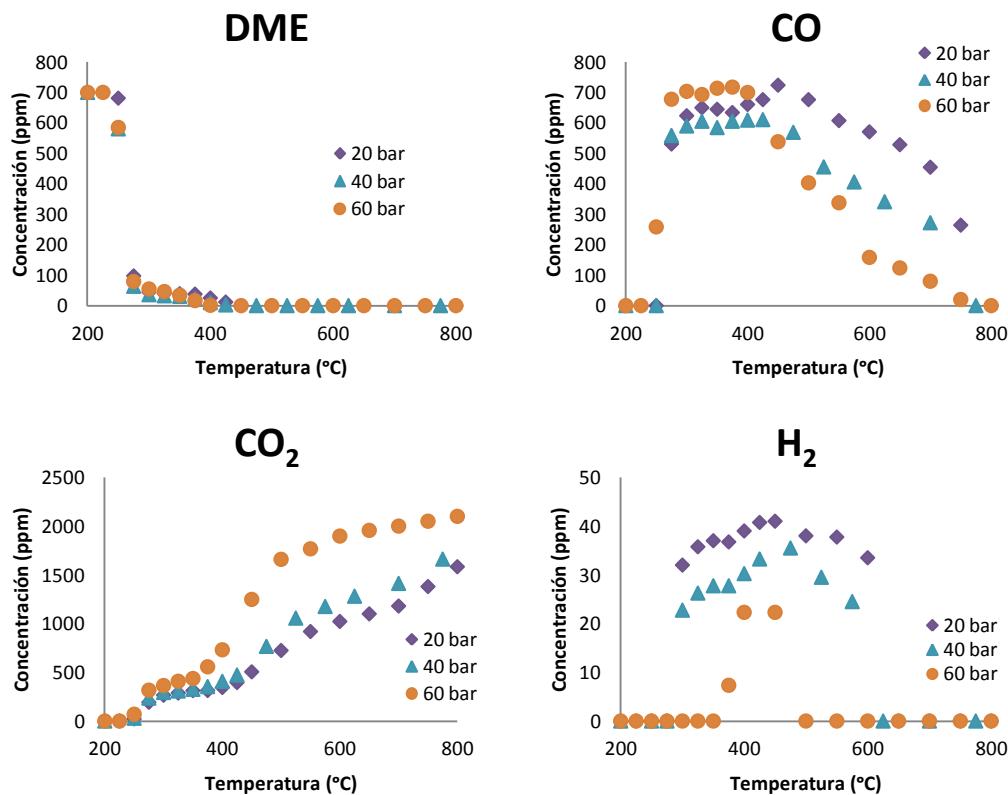


Figura D.4 Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $\lambda=35$

La primera de las gráficas recoge los datos pertenecientes al DME. La reacción comienza a 250 °C, como en la mayoría de los experimentos realizados, aunque ahora, todo el DME desaparece de manera rápida. De hecho, a 300 °C apenas queda unos 50 ppm, desapareciendo por completo al llegar a una temperatura de 400 °C.

En la siguiente gráfica, se muestran las concentraciones de CO. Para los tres experimentos, se alcanza un máximo en torno a una temperatura de 350 °C, a partir de la cual, la cantidad de CO va desapareciendo progresivamente. A medida que se incrementa la presión de trabajo, menor es la cantidad de él que se forma, llegando a desaparecer por completo para unos valores de presión de 40 y 60 bares cuando la temperatura de trabajo es de 800 °C. A 20 bares, todavía quedan unos 250 ppm a esa temperatura, aunque los puntos marcan una tendencia que indica claramente que si se aumentase más la temperatura, desaparecería por completo.

Con respecto al CO₂, se repiten las mismas conclusiones que cuando la lambda tenía un valor de 0,7. A mayor presión, más cantidad se forma, llegando en el caso de 60 bares a ser éste el único compuesto cuando la temperatura es de 800 °C.

Por último, el H₂ experimenta un rápido incremento cuando comienza la reacción, alcanzando un máximo para valores de 450 °C y produciéndose a partir de allí un descenso en su concentración. El valor máximo es más alto cuanto menor es la presión con la que se trabaja.

D.2. Experimentos con DME y NO

D.2.1. Influencia de la estequiometría

Variar la relación DME/O₂ produce importantes cambios en la reacción de oxidación del DME en presencia de NO. A continuación se estudiará lo que ocurre cuando lambda toma los valores próximos a 0,7, 1 y 35 bajo presiones de 40 y 60 bares.

D.2.1.1. Experimentos con una presión de 40 bares

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura D.5.

La reacción de oxidación comienza a una temperatura de 350 °C cuando lambda es 0,7 ó 1 y a 275 °C cuando su valor es de 35. A partir de allí, su

concentración cae rápidamente hasta que a 450 °C, apenas queda nada del reactivo inicial.

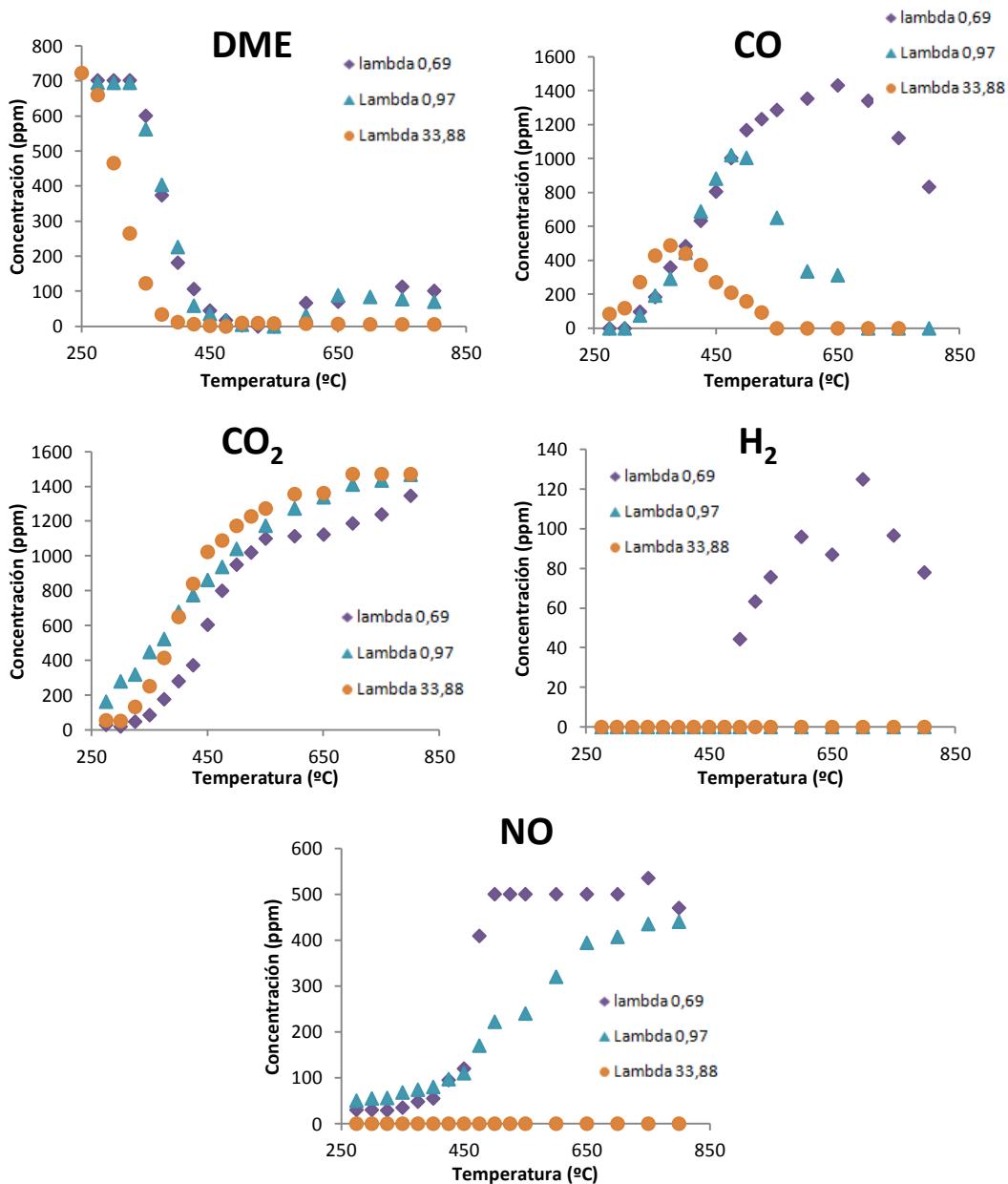


Figura D.5. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $P=40$ bares

La evolución del resto de los componentes formados, sigue una tendencia similar a la que ocurre con otras condiciones de operación. El CO aumenta hasta pasar por un máximo y a partir de allí, su concentración cae de manera rápida. Este máximo es más elevado y se produce a mayores temperaturas a medida que se va introduciendo menos oxígeno junto al DME.

La forma de la gráfica que recoge los datos del CO₂ muestra que su concentración aumenta constantemente hasta que llega a un valor final en torno al cual se estabiliza. Este valor es ligeramente mayor cuando las condiciones de operación son oxidantes.

El H₂ únicamente se registra con el valor de lambda más bajo, siendo también en estas condiciones donde aparecen las concentraciones mayores de NO. Su concentración aumenta rápidamente desde 0 hasta 500 ppm a 450 °C, siendo esta temperatura a la que se agotaba prácticamente todo el DME. Cuando las condiciones son estequiométricas, para altas temperaturas el NO también llega a alcanzar valores cercanos a 500 ppm, pero su incremento se produce de manera más escalonada. Si lambda es 35, no se mide NO en todo el recorrido de temperatura.

D.2.1.2. Experimentos con una presión de 60 bares

Los datos pertenecientes a una presión de trabajo de 60 bares son los que aparecen en la Figura D.6.

Las conclusiones que se obtienen con su observación son muy parecidas a las que se han citado cuando la presión era de 40 bares. El DME reacciona a aproximadamente 300 °C y desaparece casi por completo a 450 °C. El CO alcanza un máximo a menor temperatura a medida que se aumenta lambda. El CO₂ medido aumenta con la temperatura, registrándose concentraciones más altas cuando se trabaja en condiciones oxidantes, el H₂ solo aparece con $\lambda=0,7$ y el NO se ve favorecido en condiciones reductoras.

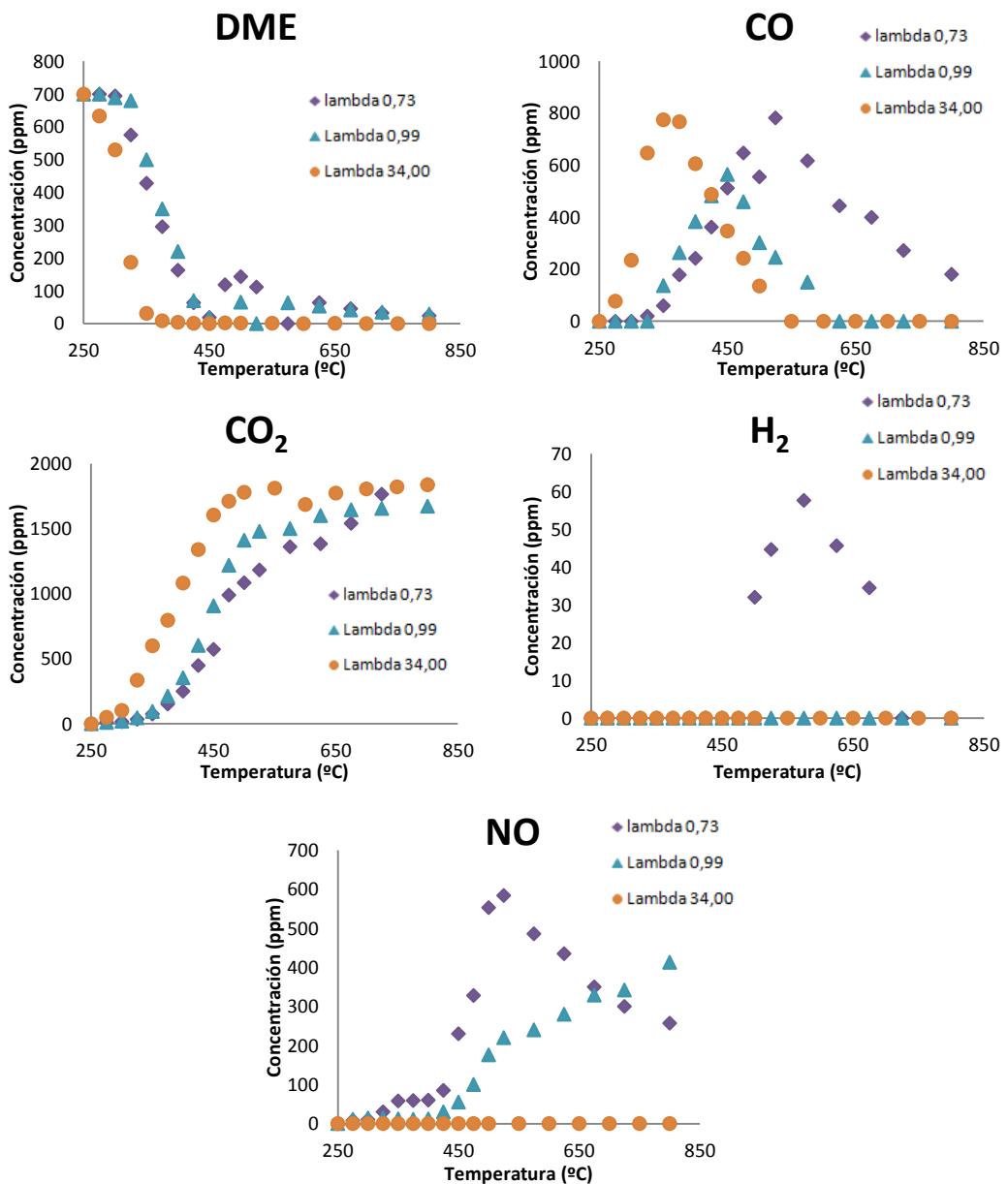


Figura D.6. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $P=60$ bares

D.2.2. Influencia de la presión

Para comparar qué ocurre cuando se varía la presión, se han separado los experimentos realizados según la estequiometría utilizada. A continuación se muestran los resultados obtenidos para condiciones de trabajo reductoras y oxidantes.

D.2.2.1. Experimentos con $\lambda=0,7$

Los resultados obtenidos están representados en la Figura D.7.

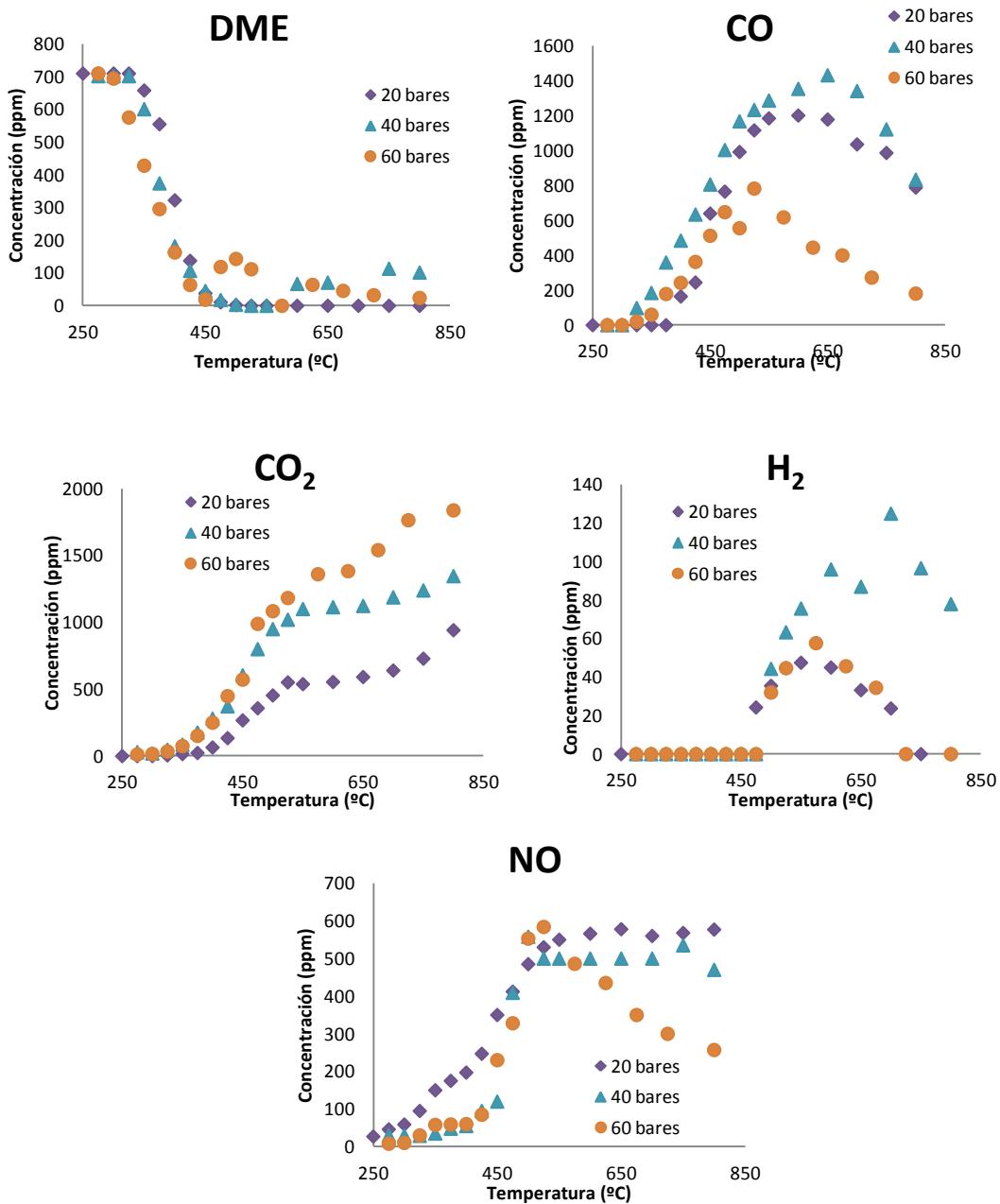


Figura D.7. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $\lambda=0,7$

La reacción del DME comienza a 325 °C para todas las presiones, habiendo desaparecido casi por completo a 450 °C. A partir de allí, su concentración vuelve a aumentar ligeramente aunque estando siempre muy próxima a 0 ppm.

El CO aparece a partir de 325 °C, aumentando su concentración hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual comienza a disminuir. Este valor máximo es mayor cuanto menor es la presión de trabajo, obteniéndose además a una temperatura mayor. Cuando la presión es 20 o 40 bares, se registran valores en torno a 1300 ppm

a una temperatura de 650 °C, mientras que cuando la presión es de 60 bares, dicho valor es tan solo de 800 ppm a 525 °C.

El CO₂ experimenta un incremento en su concentración cuando se inicia la reacción a 325 °C, que se verá frenado posteriormente estabilizándose a una concentración mayor para presiones altas.

La cuarta gráfica corresponde al H₂. En los tres casos, su concentración pasa por un punto máximo, siendo mayor en el caso de que se trabaje con una presión de 40 bares.

Y por último, la evolución del NO muestra que su concentración aumenta desde la temperatura a la que comienza la reacción hasta llegar a concentraciones en torno a 500 ppm, que era la cantidad inicial introducida. Con presiones de 20 y 40 bares, se mantiene estable en dicho valor, mientras que para 60 bares, comienza a disminuir a partir de 475 °C.

D.2.2.2. Experimentos con $\lambda=35$

Cuando se trabaja con condiciones oxidantes, las diferencias que existen al variar la presión de trabajo son menores que cuando la cantidad de oxígeno introducida era menor, y de hecho, observando la Figura D.8 se observa a simple vista que salvo en el caso del NO, en el resto de las gráficas las curvas tienen formas similares independientemente de la presión.

El DME reacciona a 275 °C y su concentración se reduce rápidamente, quedando apenas nada a 325 °C.

El CO aparece cuando comienza la reacción, aumenta hasta aproximadamente 800 ppm a una temperatura de 325 °C y luego va desapareciendo hasta hacerlo por completo a 575 °C.

El CO₂ aumenta a medida que se va produciendo la reacción con una pendiente constante hasta que 500 °C comienza a estabilizarse en torno a un valor de 1700 ppm.

No se registra H₂ en ninguno de los experimentos y NO únicamente cuando la presión es de 20 bares

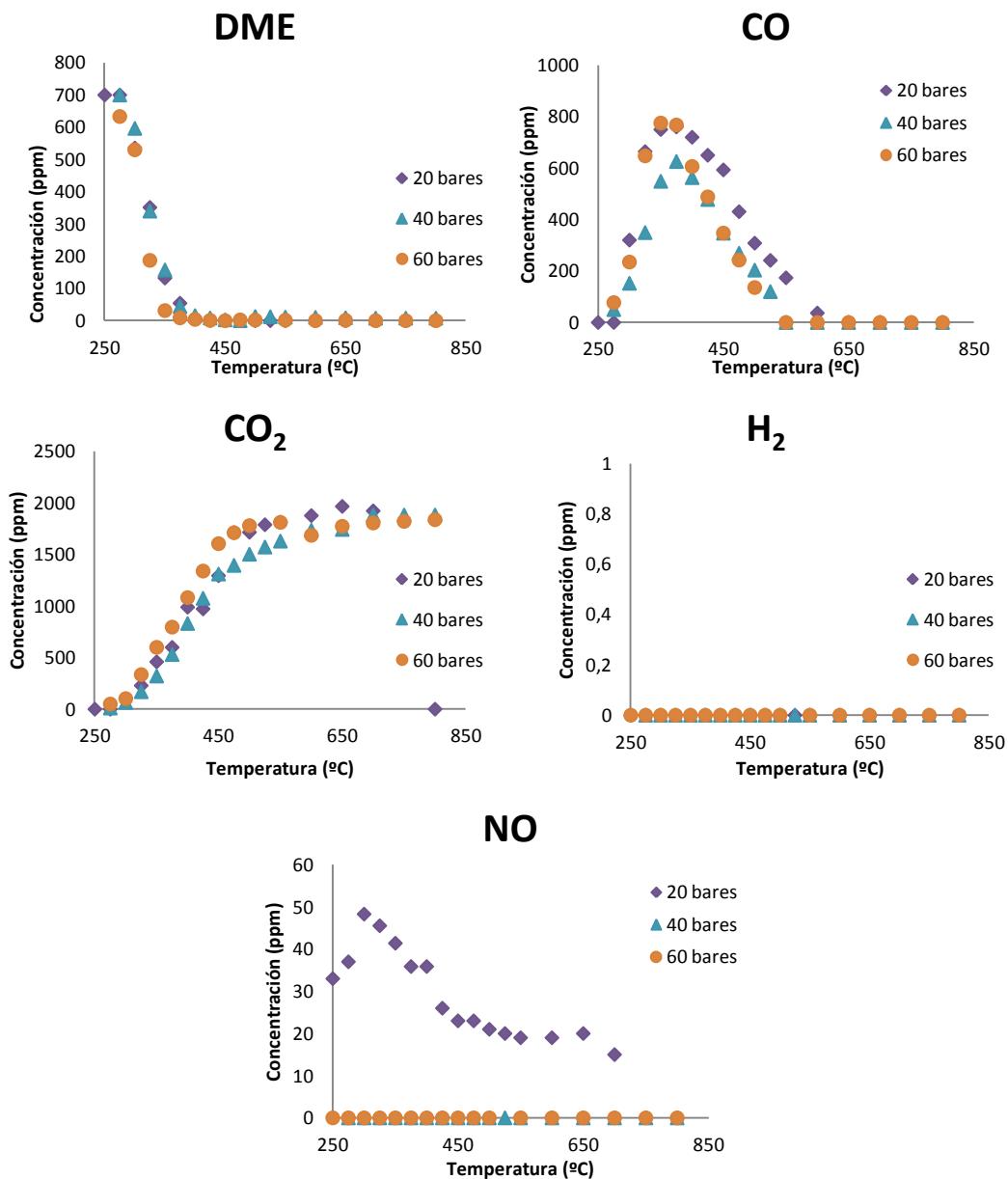


Figura D.8. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $\lambda=35$

D.3. Experimentos con etanol

D.3.1. Influencia de la estequiométría

En la memoria del presente proyecto se analizó cómo evoluciona la reacción de oxidación del etanol cuando se varía la relación oxígeno/etanol introducida dejando fija la presión en un valor de 20 bares. En los siguientes apartados, se analizará lo que ocurre cuando dicha presión es de 40 y 60 bares, repitiendo las mismas condiciones

reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=4$) que en el primero de los estudios.

D.3.1.1. Experimentos con una presión de 40 bares

Los resultados obtenidos cuando la presión de trabajo tiene un valor de 40 bares se muestran en la Figura D.9.

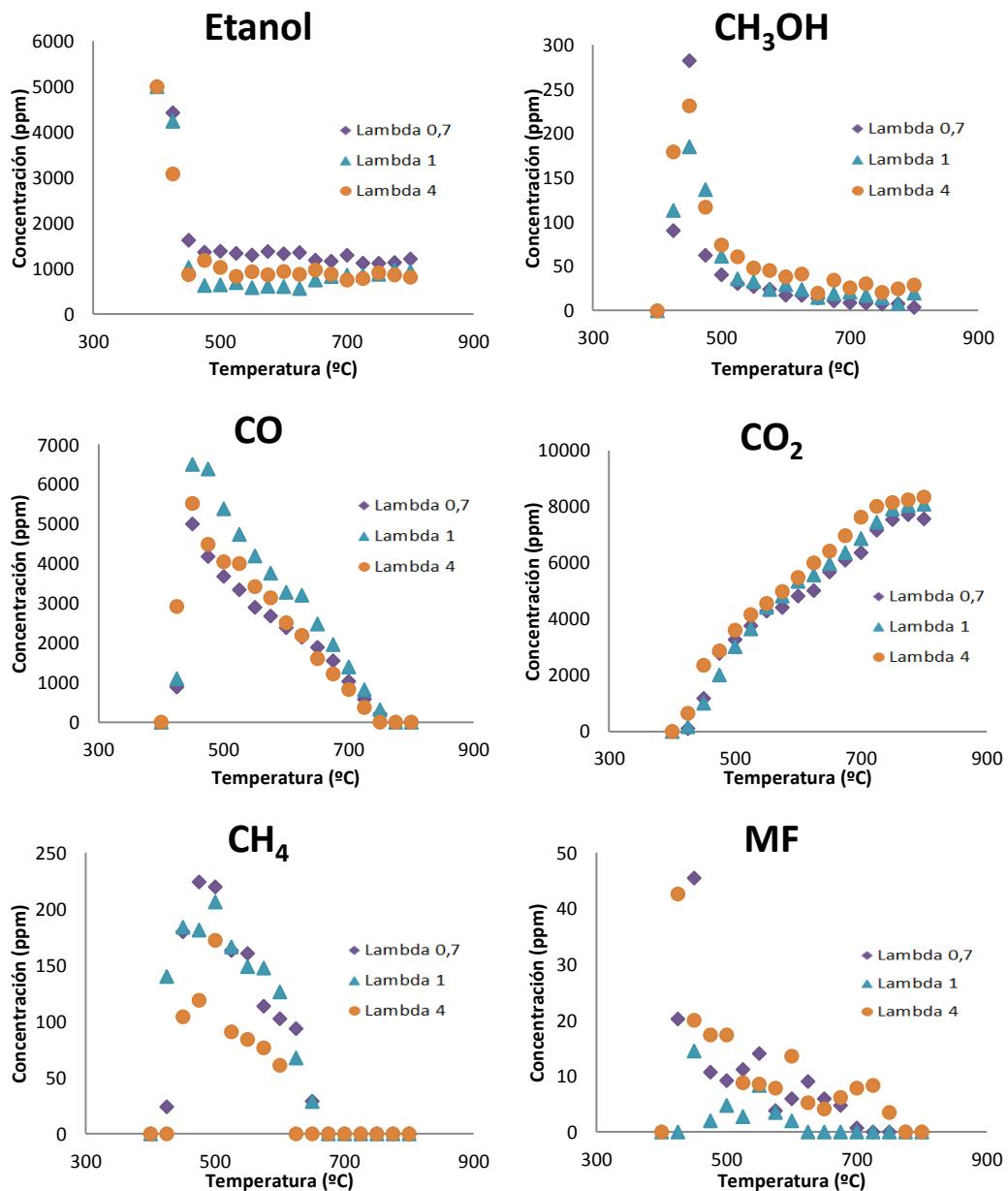


Figura D.9. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con P=40 bares

La primera de las gráficas, muestra la evolución de la concentración de etanol. Como puede observarse, la reacción comienza a unos 450 °C para todas las lambdas, tal y como ocurría cuando la presión era de 20 bares, disminuyendo su concentración rápidamente desde ese punto hasta estabilizarse en un valor que es mayor cuanto menor es la cantidad de oxígeno empleada.

Con respecto a los productos formados, por lo general los resultados obtenidos guardan bastantes similitudes entre sí. A mayores lambdas, mayor es la cantidad de compuestos oxigenados que se forman (como CO o CO₂) y menor la de hidrocarburos (como CH₄ o metil formato). En todos los casos, cuando la temperatura en el reactor es de 800 °C, la concentración de cada uno de los componentes que intervienen ya se ha estabilizado, tendiendo todos ellos a descomponerse para dar CO₂.

D.3.1.2. Experimentos con una presión de 60 bares

El tercero de los estudios acerca de cómo afecta la estequiometría a la reacción de oxidación del etanol se ha realizado fijando una presión de 60 bares de presión, repitiendo las mismas condiciones en cuanto a las cantidades de oxígeno y de reactivo introducidas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura D.10.

Las conclusiones que se pueden obtener de estas figuras son las mismas que las que se deducían observando las figuras correspondientes a presiones de trabajo menores, salvo que ahora, los resultados son más similares entre sí. La evolución de todos los componentes es muy parecida en los 3 casos estudiados, quedando favorecida a esta presión de trabajo la formación de CO₂ sobre la del resto de los compuestos.

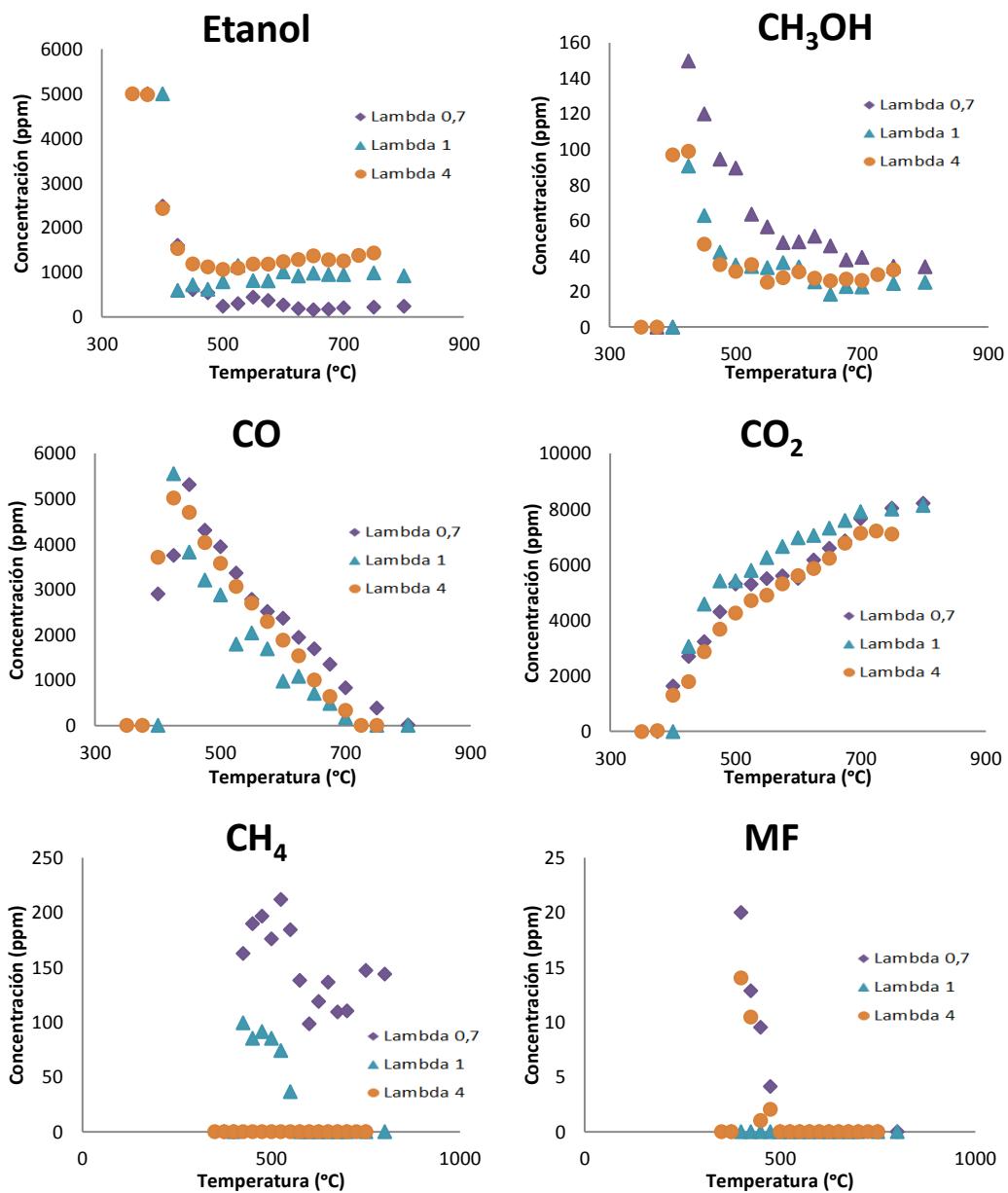


Figura D.10. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $P=60$ bares

D.3.2. Influencia de la presión

En la memoria del proyecto se mostraba el desarrollo de la reacción cuando el valor de lambda era 1 y bajo presiones de 20, 40 y 60 bares. En los siguientes apartados se va a analizar qué ocurre cuando se trabaja con las mismas presiones pero fijando los valores de lambda en 0,7 (condiciones reductoras) y 4 (condiciones oxidantes).

D.3.2.1. Experimentos con $\lambda=0,7$

Cuando el valor de lambda es de 0,7, la cantidad de oxígeno introducida no será la suficiente para que se produzca una combustión completa, dando lugar a condiciones reductoras. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura D.11.

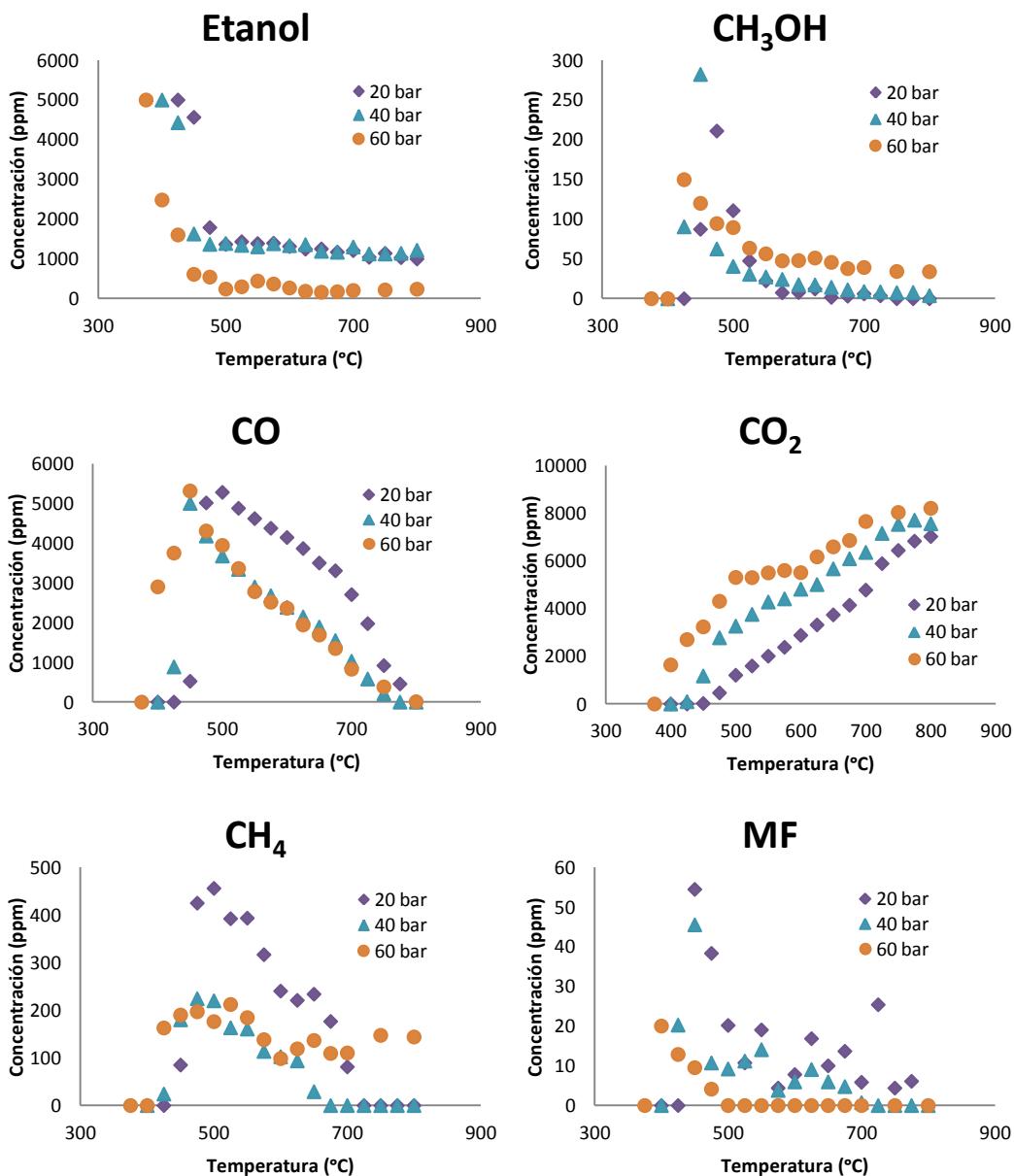


Figura D.11. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $\lambda=0,7$

La primera gráfica pertenece a la evolución de etanol. Puede comprobarse que la reacción comienza a una temperatura de unos 400 °C en los tres casos y cómo cuando la concentración de etanol se ha estabilizado, todavía queda una cantidad

considerable de él, siendo incluso superior a 1000 ppm cuando las presiones son de 20 y 40 bares. Cuando la presión es más alta, la concentración final es menor.

El resto de los componentes muestran tendencias similares a las que se obtenían cuando el valor de lambda era de 1. El metanol alcanza valores máximos más elevados cuando las presiones son menores, y aunque al final se estabiliza, queda una cantidad mayor cuando la presión de operación es de 60 bares. Con respecto al CO y al CO₂, el primero de ellos, tiene valores mayores cuando la presión de trabajo es baja, mientras que en el caso del CO₂ ocurre lo contrario. Éste hecho es debido a que con presiones altas, la combustión completa está más favorecida.

En las últimas gráficas se ha representado la evolución del CH₄ y del MF. La formación de hidrocarburos está más favorecida cuando la presión es menor, produciéndose el mismo efecto que cuando fijando la presión, se trabajaba con valores más pequeños de λ .

D.3.2.2. Experimentos con $\lambda=4$

El último grupo de experimentos realizado corresponde a condiciones oxidantes de operación en las que se ha ido cambiando la presión de trabajo. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura D.12, en donde la cantidad introducida de oxígeno es más que suficiente para que todo el etanol se oxide.

Las conclusiones que se pueden obtener al examinar cada una de las gráficas son similares a las que se obtenían cuando la lambda tenía un valor menor. Cuando la presión es de 60 bares, la cantidad de etanol que queda al terminar la reacción es mayor que si la presión de trabajo es menor. Por otro lado, cuando la presión es baja se favorece la formación de hidrocarburos y de CO y para presiones altas, la de CO₂.

Bajo estas condiciones oxidantes, a 800 °C únicamente se obtiene CO₂ y la parte de etanol que no ha reaccionado, así como pequeñas cantidades de metanol para presiones de 40 y 60 bares.

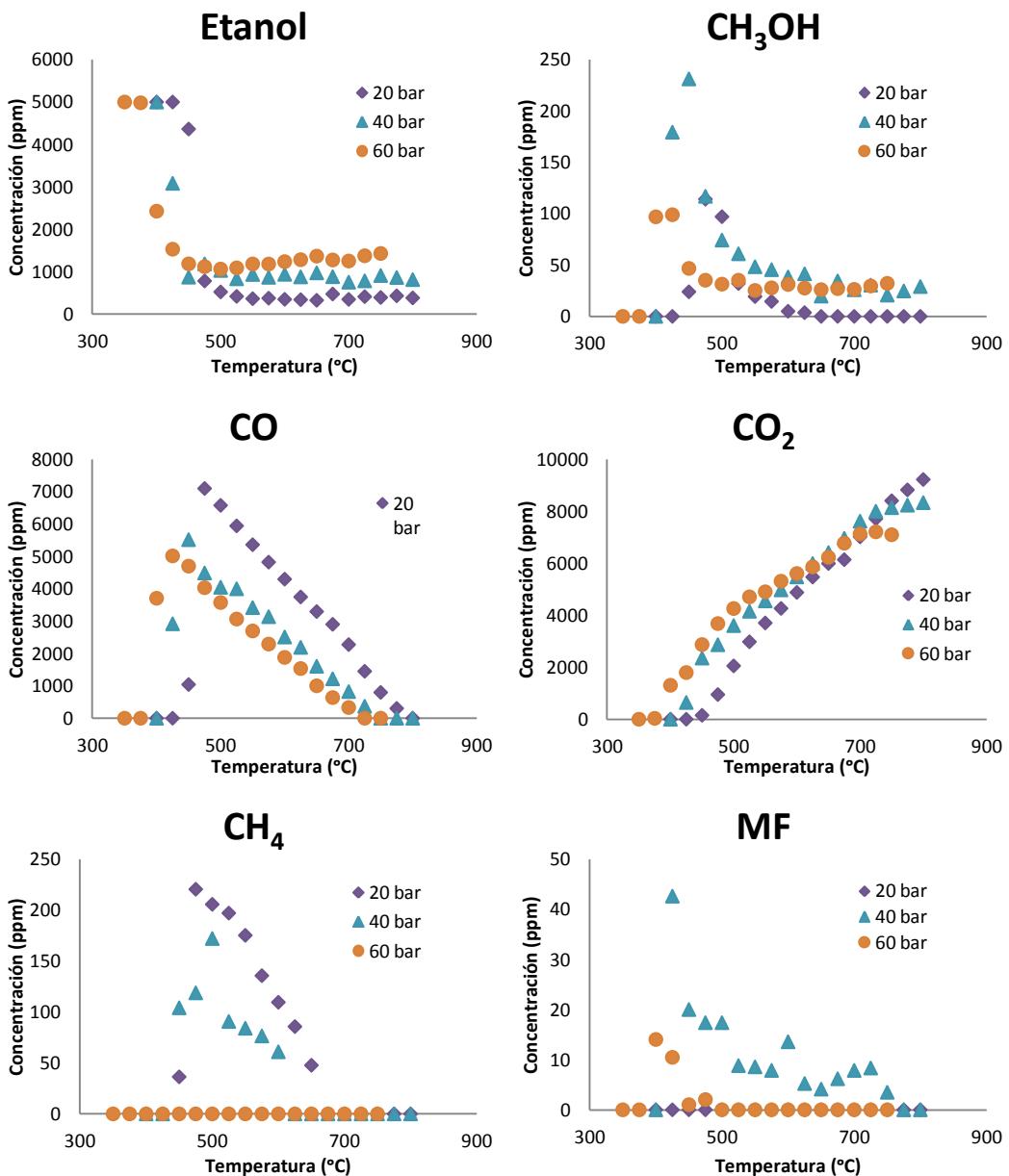


Figura D.12. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura y con $\lambda=4$

D.4. Experimentos con etanol y NO

D.4.1. Influencia de la estequiométría

Variar la estequiometría de la reacción produce que se generen compuestos diferentes, que los que coinciden aparezcan en diferentes concentraciones o modificar la velocidad de reacción, entre otros efectos. Estas consecuencias varían dependiendo de la presión a la que se esté trabajando. En este apartado, se verá cómo afecta a la reacción el trabajar con diferentes valores de lambda bajo presiones de 40 y 60 bares.

D.4.1.1. Experimentos con una presión de 40 bares

Los resultados obtenidos son lo que se muestran en la Figura D.13.

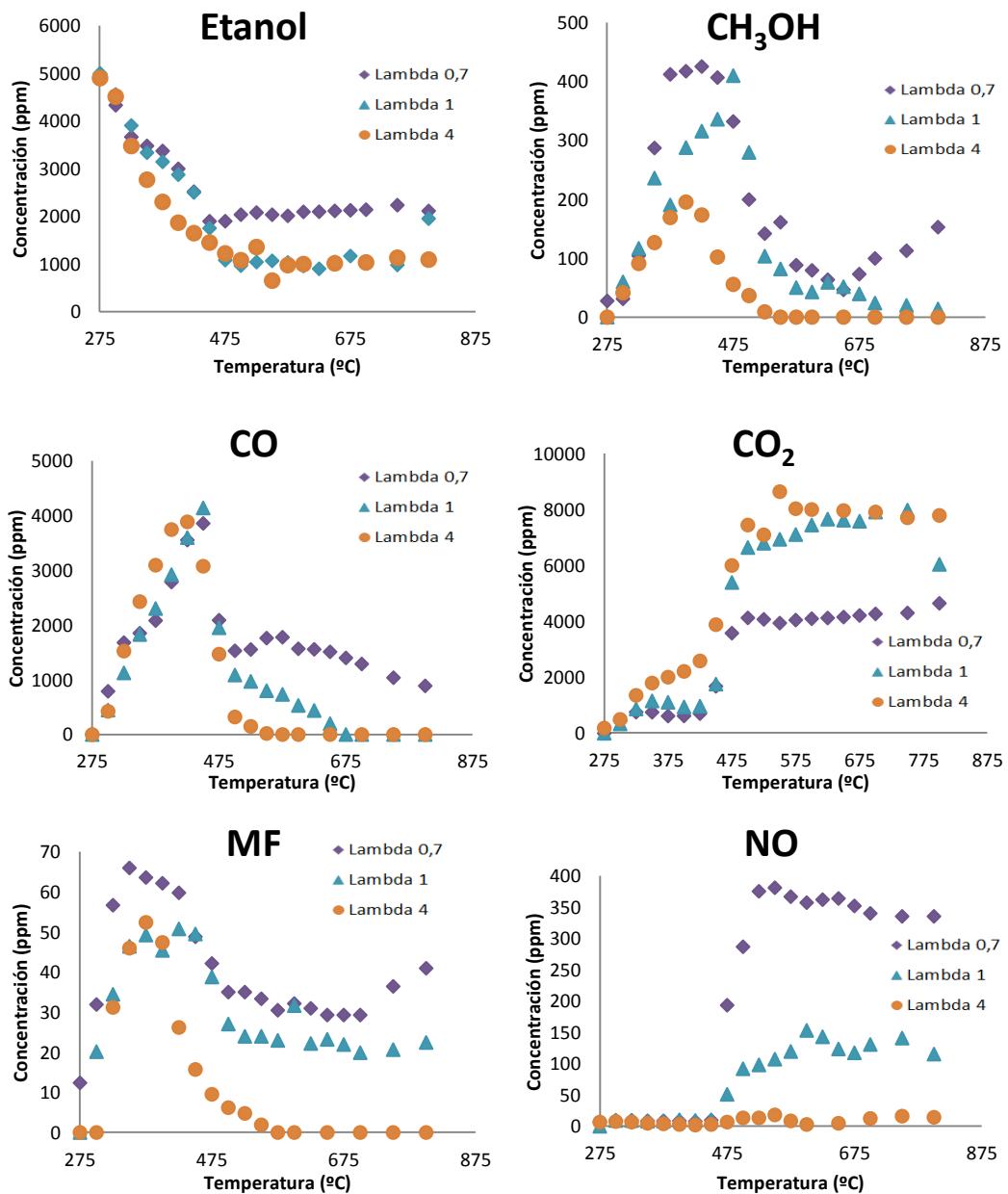


Figura D.13. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura a 40 bares de presión

Como ya ocurría cuando la presión de trabajo era de 20 bares (Ver memoria), el etanol comienza a reaccionar a aproximadamente 300 °C, disminuyendo rápidamente su concentración hasta estabilizarse a partir de 500 °C. La cantidad final de este compuesto es mayor a medida que disminuye la cantidad de oxígeno introducida.

El CH_3OH y el MF se forman preferentemente en condiciones reductoras, alcanzándose concentraciones mayores cuando la lambda con la que se trabaja es 0,7. El primero de los compuestos, para todas las estequiométrías alcanza un máximo que es mayor en los experimentos que menos oxígeno hay, y a partir de él, comienza a disminuir su concentración hasta desaparecer por completo. Con respecto al MF, también se alcanza un máximo pero no desaparece del todo cuando las condiciones son reductoras o estequiométricas.

El CO y el CO_2 siguen la tendencia que se ha observado en la mayoría de los experimentos realizados. La concentración de CO_2 es mayor cuanto más oxígeno se introduce y lo contrario ocurre con el CO.

La última de las gráficas, recoge los datos del NO. Su concentración es nula hasta una temperatura de 500 °C, a partir de la cual, comienza a aumentar rápidamente hasta estabilizarse a una concentración que es mayor para valores bajos de lambda.

D.4.1.2. Experimentos con una presión de 60 bares

Las conclusiones que se pueden obtener observando la Figura D.14, perteneciente a los resultados obtenidos cuando la presión es de 60 bares, son muy similares a los que proporcionan presiones de trabajo menores.

Sí que se observan algunas diferencias importantes, como que ahora, cuando la concentración de etanol se ha estabilizado, se obtienen valores mayores en condiciones oxidantes, y que el CO_2 producido alcanza su concentración más alta trabajando en condiciones estequiométricas.

Con respecto al experimento realizado en una atmósfera reductora, su desarrollo favorece la formación de CH_3OH , CO y MF, así como la presencia de NO sin reaccionar en los gases que salen del reactor.

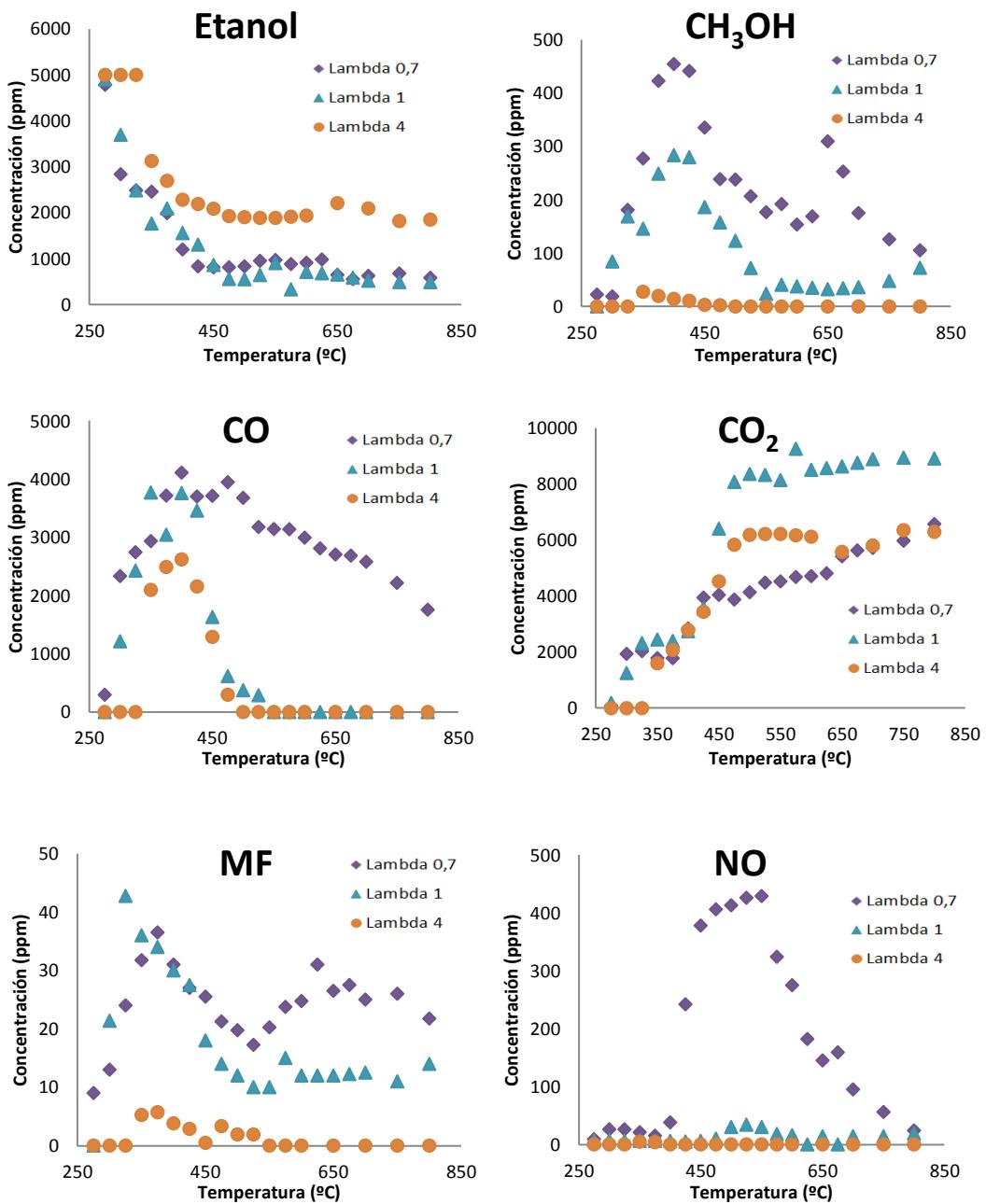


Figura D.14. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura a 60 bares de presión

D.4.2. Influencia de la presión

En la memoria del presente proyecto se analizó cómo influía la variación de la presión en la reacción de oxidación del etanol en presencia de NO. Ahora, se verá que ocurre cuando las condiciones de trabajo son reductoras ($\lambda=0,7$) y oxidantes ($\lambda=4$).

D.4.2.1. Experimentos con $\lambda=0,7$

Para estas condiciones de operación, la cantidad de oxígeno introducida es estequiométricamente insuficiente para que todo el etanol introducido se oxide, imposibilitando así que la combustión sea completa. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura D.15.

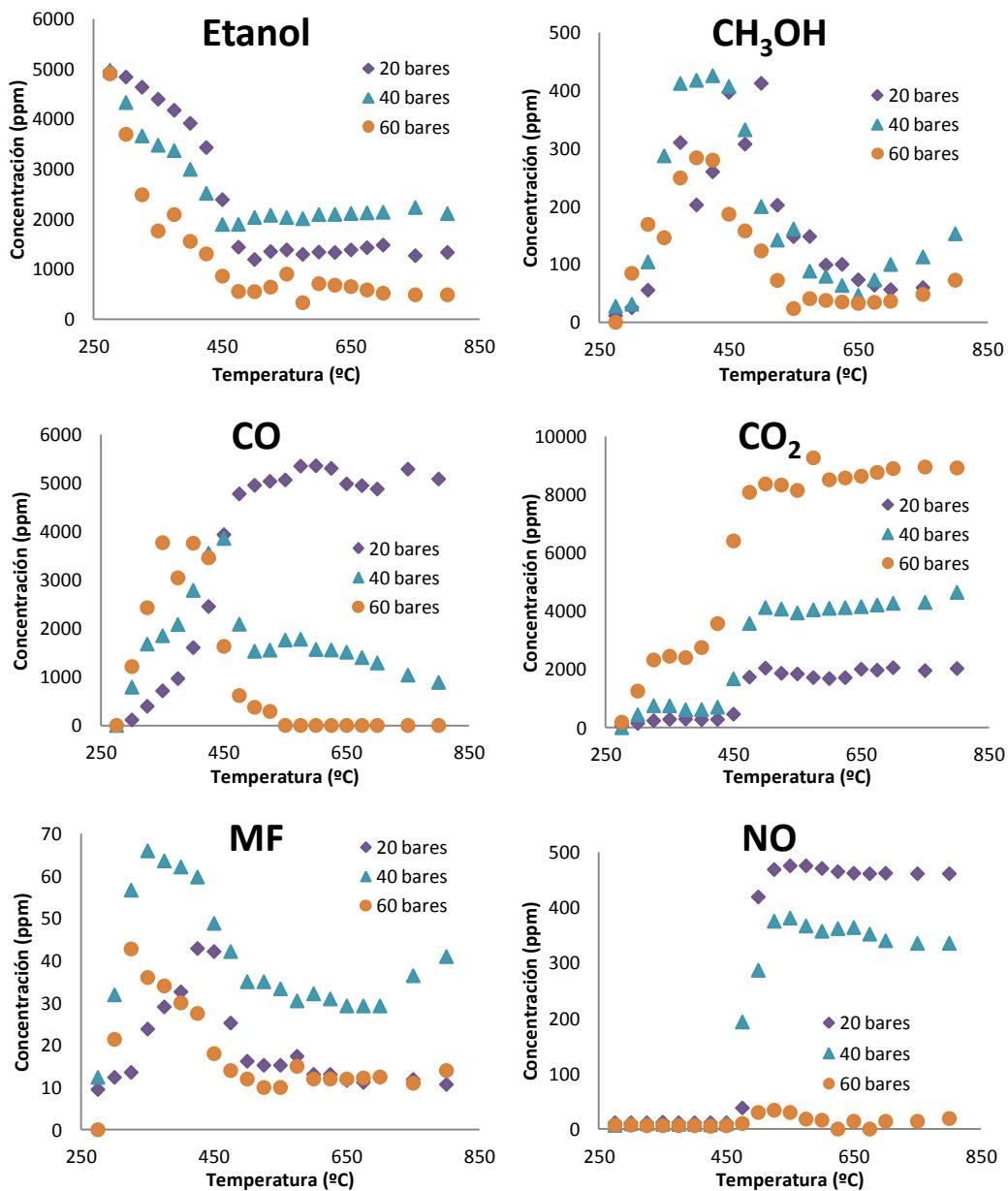


Figura D.15. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura con un valor de $\lambda=0,7$

Trabajar a presiones mayores favorece la reacción, ya que de este modo, la cantidad de etanol que queda al final es menor y la concentración de CO₂ es superior a la de los experimentos realizados con presiones más bajas.

La reacción comienza para todos los casos a una temperatura de 250 °C aproximadamente, produciéndose un rápido descenso en la concentración de etanol y un fuerte incremento en la de metanol, CO y MF. A 450 °C, el etanol se estabiliza en un valor y deja de disminuir, provocando que el resto de los compuestos que hasta ahora habían aumentado, comiencen a desaparecer. Es a esta temperatura a la que empieza a aparecer el CO₂ de manera considerable hasta alcanzar el valor al cual se estabilizará.

El NO no se empieza a registrar hasta 450 °C, temperatura a partir de la cual, aumenta fuertemente su concentración hasta llegar a un valor en el cual se estabiliza. Este valor es mayor cuando las presiones de trabajo son bajas.

D.4.2.2. Experimentos con $\lambda=4$

En la Figura D.16 se muestran los resultados obtenidos cuando se introduce etanol y NO en condiciones oxidantes.

El etanol comienza a reaccionar a 275 °C, y su concentración va disminuyendo hasta que termina estabilizándose a una concentración que es mayor cuanto más alta es la presión a la que se está trabajando.

Tanto el metanol como el CO y el MF se producen en mayor concentración cuando las presiones de trabajo son bajas, alcanzando todos ello un máximo y disminuyendo su concentración a partir de él.

El CO₂ comienza a aparecer a 275 °C, temperatura a la que comienza la reacción. A partir de entonces, su concentración aumenta hasta estabilizarse en torno a un valor que es mayor cuando las presiones de trabajo son más bajas.

La última de las gráficas corresponde al NO. Únicamente se registra cuando se trabaja a 20 bares, tal y como ocurría cuando se analizaban los experimentos con DME en condiciones oxidantes.

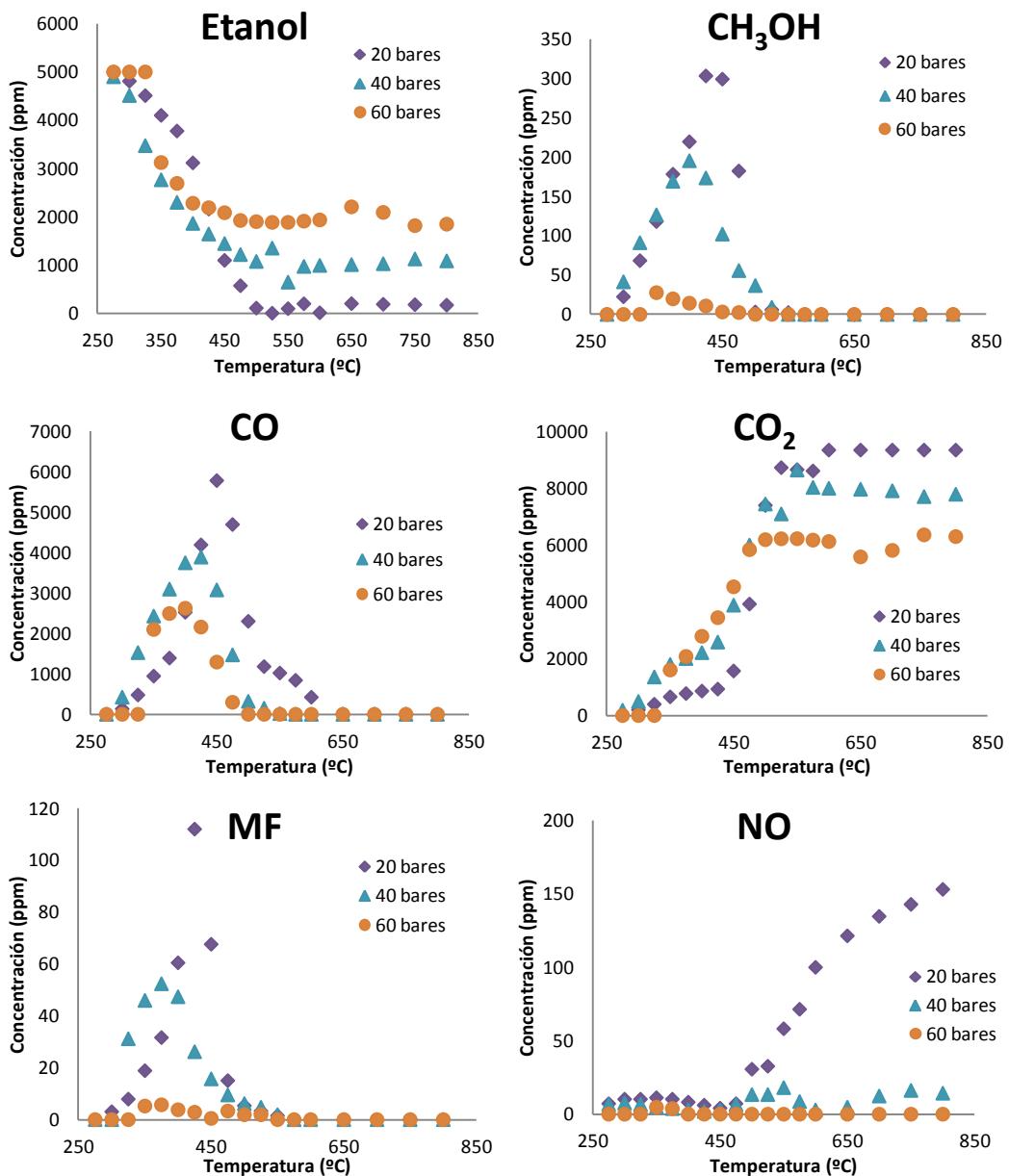


Figura D.16. Evolución de los distintos compuestos en función de la temperatura con un valor de $\lambda=4$

D.5. Comparación con los resultados obtenidos a presión atmosférica

En el presente proyecto, se han analizado los resultados obtenidos en la oxidación del dimetil éter y del etanol bajo presiones de 20, 40 y 60 bares. Además, en la bibliografía, pueden consultarse los resultados obtenidos a presión atmosférica cuando se trabaja con condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes, tanto para el DME (Alzueta y cols, 1999), como para el etanol (Alzueta y cols, 2002).

En este apartado, se va a tratar de estudiar la influencia que tiene la presión en el desarrollo de estas reacciones, comparando los resultados mostrados en las citadas publicaciones con los obtenidos experimentalmente para la elaboración del presente estudio. Las concentraciones introducidas de cada uno de los compuestos oxigenados por Alzueta y cols, son distintas a las aquí empleadas, y por ello, se han transformado los resultados publicados en fracciones molares, facilitando de esta manera su comparación.

D.5.1. Oxidación del dimetil éter

En la Figura D.17 se muestran los resultados obtenidos cuando la presión de trabajo es de 20 bares bajo las diferentes estequiométrías empleadas, así como los resultados obtenidos a presión atmosférica por Alzueta y cols. (1999) en forma de fracción molar.

A presión atmosférica, la reacción comienza a una temperatura que varía desde 700 a 800 °C en función del exceso de oxígeno introducido. Cuando se incrementa, esta temperatura se ve reducida hasta valores próximos a 250 °C, con lo que se puede deducir que pese a que en la Figura 4.3, donde se mostraba la evolución de la reacción al variarse la presión desde 20 a 60 bares, este punto donde se inicia la reacción apenas variaba, sí que lo hace de manera importante cuando se comparan los resultados con los obtenidos a presión atmosférica. Además, no se produce ese pequeño incremento en la concentración de DME una vez que se ha iniciado la reacción como sí que ocurre en los experimentos a presión.

Con respecto al perfil de concentración del CO, en todos los casos se alcanza un valor máximo, siendo mucho mayor el rango de temperaturas en el que se registra CO cuando la presión es de 20 bares, debido a que el consumo del reactivo se produce de manera más lenta.

Por último, la evolución del CO₂ muestra cómo en todos los casos, su aparición coincide con la temperatura a la que comienza la reacción, alcanzándose más rápidamente el valor correspondiente a la combustión completa cuando la presión es la atmosférica

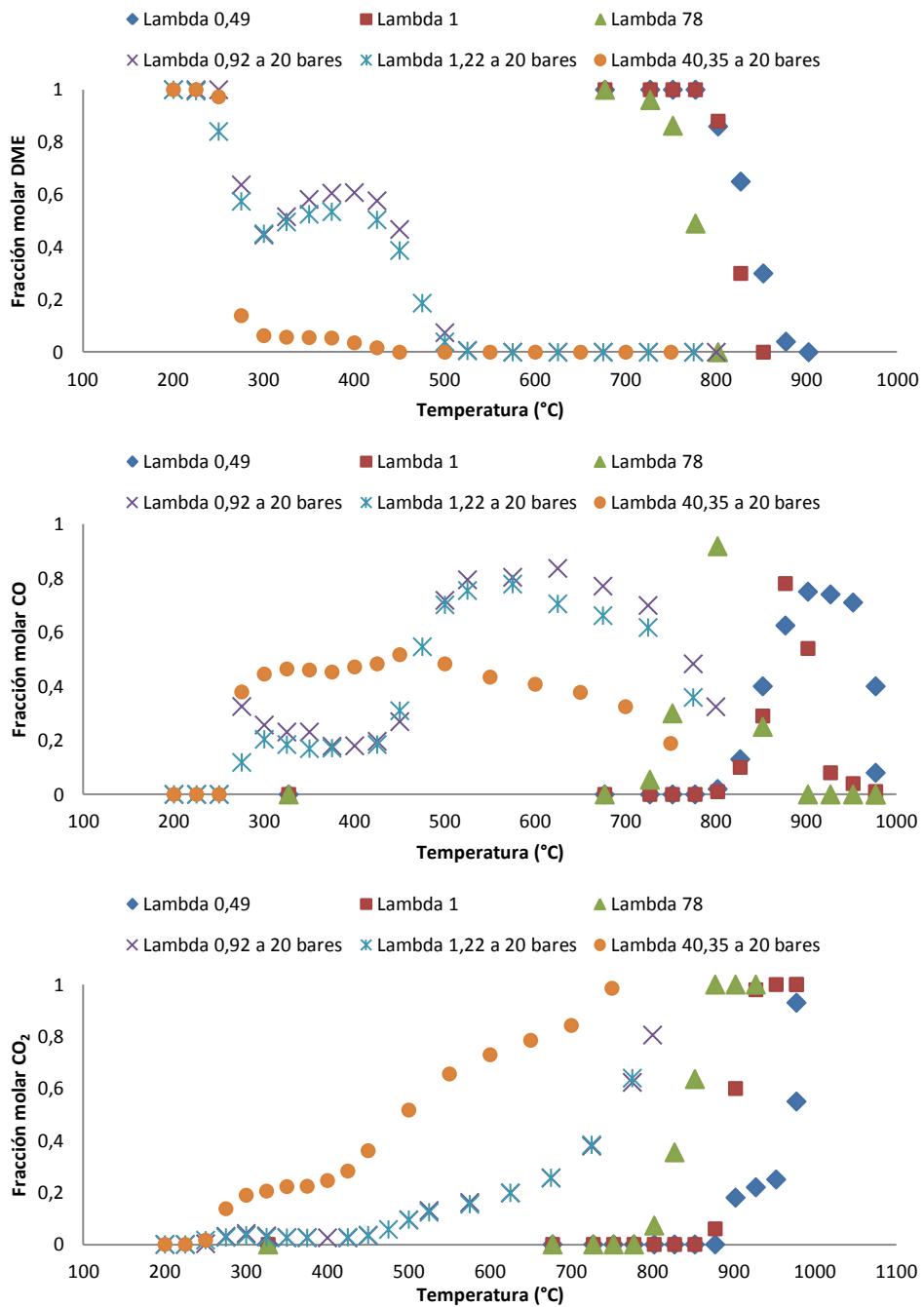


Figura D.17. Evolución de los principales compuestos durante la oxidación del DME a presión atmosférica y a 20 bares.

D.5.2. Oxidación del etanol

La comparación entre los datos obtenidos durante la oxidación del etanol a 20 bares y los publicados por Alzueta y cols (2002), se muestran en la Figura D.18.

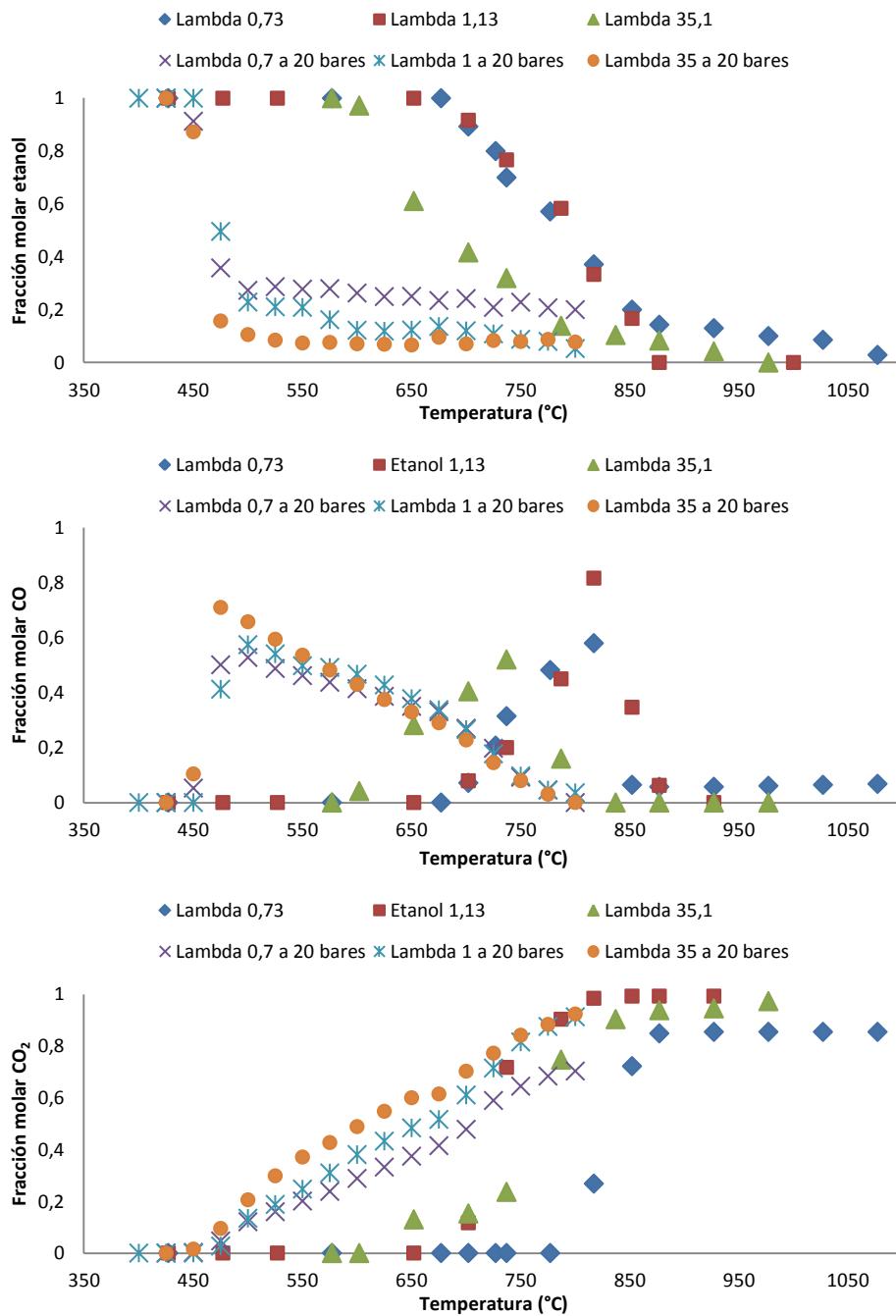


Figura D.18. Evolución de los principales compuestos durante la oxidación del etanol a presión atmosférica y a 20 bares.

Como ocurría con el dimetil éter, trabajar a presión ocasiona que la temperatura a la que comienza la reacción sea menor, siendo más grande el salto de temperatura que se produce cuando se pasa de presión atmosférica a 20 bares que cuando se va incrementando posteriormente hasta 40 y 60 bares, tal y como se puede observar en la Figura 4.10. Una vez iniciada la reacción, la disminución de la concentración de etanol ocurre de manera más rápida a 20 bares, aunque la cantidad que queda una vez finalizada es mayor.

La concentración de CO pasa de nuevo por un máximo que se produce a menos temperatura cuando la presión es de 20 bares. Como en el caso del DME, el rango de temperaturas en el que se mide CO es mayor con alta presión.

La última de las gráficas muestra la evolución del CO₂. En todos los casos, se alcanza el punto en el que prácticamente todo el etanol introducido reacciona hasta transformarse en este compuesto, siendo menor la pendiente de la recta que forman los puntos a 20 bares.

Anexo E

MODULADO COMPUTACIONAL

El paquete de modulado computacional que se ha empleado para realizar la simulación de los diferentes experimentos es CHEMKIN II. Este software es una herramienta informática, programada en código FORTRAN y que está diseñado para resolver problemas que involucren modelos químicos complejos formados por un gran número de reacciones y especies. CHEMKIN facilita la formulación, solución e interpretación de problemas en fase homogénea e incluso en fase heterogénea, siendo los problemas más relevantes los relacionados con la combustión, con la catálisis y con la corrosión.

Para la realización de este estudio, se ha utilizado la versión comercial CHEMKIN II, creada por la empresa *Reactor Design*, y que toma como base el programa CHEMKIN, desarrollado por el laboratorio *Sandia National*, de origen estadounidense.

E.1. Estructura del programa CHEMKIN-II

El esquema básico del funcionamiento de este software se recoge en la Figura E.1.

El preprocesador o intérprete es un programa que lee una descripción simbólica del mecanismo de reacción en fase gas y extrae los datos termodinámicos necesarios de cada especie involucrada en el mecanismo. Para su ejecución se necesitan dos ficheros, el mecanismo cinético en fase gas y los datos termodinámicos.

El mecanismo cinético en fase gas es el fichero en el que se introducen las reacciones que integran el mecanismo de reacción. Este fichero se realiza en una notación química familiar y debe incluir los elementos y especies que intervienen en el mecanismo de reacción, así como la descripción del mismo. En la descripción de las reacciones, deben incluirse los tres coeficientes de la ecuación de Arrhenius (ver Anexo F).

El fichero de datos termodinámicos es la base de datos donde está incluida toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. La base de datos debe contener una serie de datos para cada especie

química en un formato específico. Concretamente se requiere: el nombre de la especie, su composición elemental, su carga electrónica y la indicación de su estado (sólido, líquido o gas), junto con 14 coeficientes de ajuste polinómico y el rango de temperaturas para el que el ajuste polinómico de los datos termodinámicos es válido.

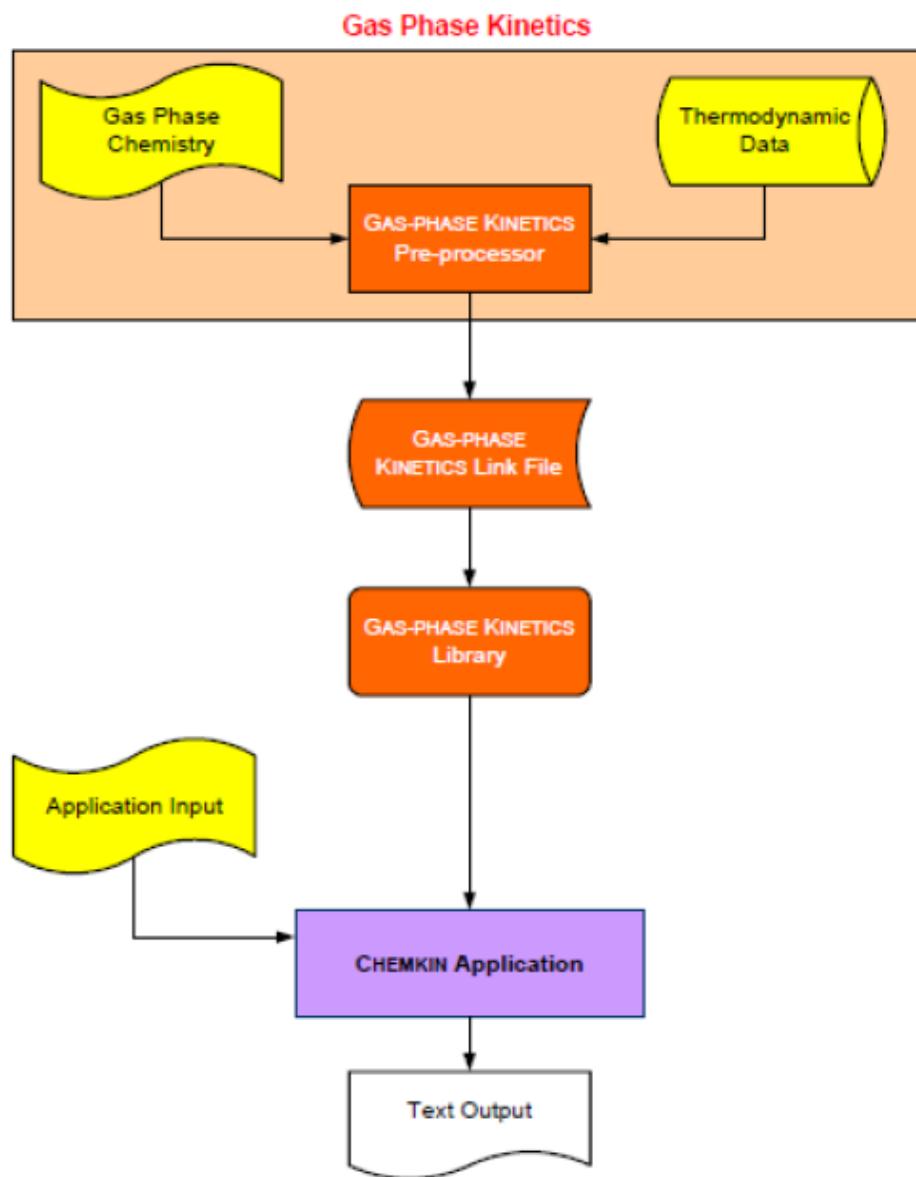


Figura E.1. Esquema de funcionamiento del software CHEMKIN II

Cuando tanto el mecanismo cinético como los datos termodinámicos están en el formato adecuado, el preprocesador se ejecuta para producir un fichero de unión que contiene toda la información química requerida respecto a la cinética en fase gas del problema (elementos, especies y reacciones). Este fichero tiene que crearse para cualquier tipo de aplicación o modelo de reactor de *CHEMKIN II* que se quiera realizar. Sin embargo, este fichero es un fichero binario que no se puede leer directamente. En

su lugar, las llamadas a las subrutinas de inicialización dentro de la librería de subrutinas para la fase gas facilitan la extracción de los datos almacenados. Estas subrutinas pueden ser llamadas para obtener ecuaciones de variables de estado, propiedades termodinámicas, velocidades de reacción, derivadas de las ecuaciones de las variables de estado, derivadas de las velocidades de reacción y parámetros de sensibilidad.

El software *CHEMKIN II* permite trabajar con varios modelos de reactor distintos: reactores de flujo-pistón, de mezcla perfecta, de plasma, llamas, ondas de choque, motores de combustión interna, etc. En este proyecto se trabaja con el modelo de Reactor de Flujo Pistón (PFR), aportado por el programa SENKIN.

Una vez elegido el modelo de reactor, se deben especificar unas condiciones del proceso determinadas. En este estudio se considera un modelo de presión y temperatura constantes, por lo que para cada análisis de simulación se requiere especificar las siguientes condiciones del proceso: temperatura, presión, concentración de cada una de las especies reaccionantes, caudal total de gases reactantes y dimensiones del reactor (longitud y diámetro). Con respecto a la temperatura, se ha realizado el análisis con un valor constante, considerando que la zona de reacción es isoterma y suponiendo que las zonas anterior y posterior se encuentran a una temperatura muy baja a la que no se produce reacción.

Respecto al tratamiento de datos, una vez realizado el cálculo de cada caso particular, es necesario utilizar un post-procesador externo (como por ejemplo *Excel*), de donde se obtendrán todos los datos del proceso que se deseen de una forma numérica, que requerirán un tratamiento posterior.

E.2. Otras herramientas del programa CHEMKIN II

Este software ofrece otras herramientas de gran utilidad como son el análisis de sensibilidad y análisis de velocidad de reacción.

El análisis de velocidad de reacción (*Reaction Path Analyzer Tool*) permite comparar la importancia de cada reacción con respecto al conjunto de reacciones en que interviene una especie determinada y todo ello con respecto al mecanismo global de reacción planteado en el modelo. De este modo, se pueden identificar los caminos preferenciales por los que transcurre un mecanismo de reacción en unas condiciones determinadas. Además, este análisis también puede utilizarse para la eliminación de

reacciones que no contribuyan de forma significativa a la formación y destrucción de especies y poder así reducir los esquemas de reacción.

Por otro lado, el análisis de sensibilidad (*Species Sensitivity Analysis*) permite obtener información cuantitativa de cómo los parámetros cinéticos utilizados pueden afectar a las predicciones de un modelo. El análisis de sensibilidad se realiza para una especie concreta y ofrece un valor numérico para cada reacción incluida en el mecanismo, que representa la variación que sufriría la especie analizada si el parámetro pre-exponencial de esa reacción se duplicara.

Anexo F

MECANISMO DE REACCIÓN

En este anexo, se muestran las especies y las reacciones que componen el mecanismo de reacción utilizado en el programa de simulación. Las ecuaciones del modelo se encuentran numeradas y con los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius modificada (Ecuación E.F.1), a través de la cual se obtiene la constante de velocidad de cada reacción, que permitirá conocer que reacciones tienen lugar y su importancia.

$$k = A \cdot T^\beta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (E.F. 1)$$

Siendo

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

F.1. Especies

1. CH ₃ OCH ₃	18. CH ₂ (S)	35. H ₂ O ₂
2. C ₂ H ₂	19. CH ₃	36. C ₃ H ₂
3. CO	20. O	37. H ₂ CCCH
4. CO ₂	21. OH	38. AR
5. C ₂ H ₅ OH	22. H ₂ O	39. C ₂ O
6. NO	23. CH ₃ OCHO	40. C ₃ H ₄
7. HCN	24. CH ₃ OH	41. C ₃ H ₄ P
8. C ₂ H ₄	25. C	42. HCCO
9. C ₂ H ₆	26. C ₂	43. CH ₂ CHCH ₂
10. CH ₄	27. C ₂ H	44. CH ₃ CCH ₂
11. O ₂	28. C ₂ H ₃	45. CH ₃ CHCH
12. CH ₂ O	29. HCO	46. CH ₂ CO
13. NO ₂	30. N ₂	47. HCCOH
14. H	31. C ₂ H ₅	48. C ₃ H ₆
15. H ₂	32. CH ₂ OH	49. C ₂ H ₂ OH
16. CH	33. CH ₃ O	50. CH ₂ HCO
17. CH ₂	34. HO ₂	51. CH ₃ CO

52.	CH ₃ HCO	98.	H ₂ CN
53.	CH ₃ O ₂	99.	CH ₃ NO
54.	CH ₃ OOH	100.	C ₂ H ₄ OH
55.	OCHCHO	101.	CH ₃ CHOH
56.	C ₅ H ₂	102.	CH ₃ CH ₂ O
57.	C ₅ H ₅	103.	CH ₃ CHO
58.	H ₂ C ₄ O	104.	CH ₃ OCH ₂
59.	C ₆ H ₂	105.	HCOO
60.	C ₆ H ₄	106.	CH ₃ OCH ₂ O ₂
61.	C ₆ H ₅	107.	CH ₃ OCH ₂ O
62.	C ₆ H ₆	108.	CH ₃ OCH ₂ O ₂ H
63.	C ₆ H ₅ O	109.	CH ₂ OCH ₂ O ₂ H
64.	C ₆ H ₅ C ₂ H	110.	O ₂ CH ₂ OCH ₂ O ₂ H
65.	C ₅ H ₄ O	111.	HO ₂ CH ₂ OCHO
66.	C ₅ H ₄ OH	112.	OCH ₂ OCHO
67.	C ₅ H ₅ O	113.	CH ₃ NO ₂
68.	CH ₂ CHCHCH ₂	114.	H ₂ CNO ₂
69.	CH ₂ CHCHCH	115.	C ₂ H ₅ CHO
70.	C ₄ H ₂	116.	C ₂ H ₅ CO
71.	HCCCHCCH	117.	HONO ₂
72.	CH ₂ CHCCH	118.	H ₂ CNO
73.	CH ₂ CHCCH ₂	119.	CH ₃ ONO
74.	H ₂ CCCCH	120.	CH ₃ ONO ₂
75.	C ₄ H	121.	HCOH
76.	H ₂ CCCCCH	122.	HNC
77.	HCCCHCCH	123.	NCCN
78.	NO ₃	124.	HON
79.	HNO	125.	HCNH
80.	HONO	126.	HNO ₂
81.	H ₂ NO	127.	CH ₃ OO
82.	NH ₃	128.	CH ₂ NO ₂
83.	NH ₂	129.	CH ₂ OCHO
84.	NH	130.	CH ₃ OCO
85.	N	131.	HCOOH
86.	N ₂ H ₂		
87.	NNH		
88.	N ₂ O		
89.	CN		
90.	NCO		
91.	HNCO		
92.	HOCN		
93.	HCNO		
94.	C ₂ N ₂		
95.	NCN		
96.	CH ₃ CN		
97.	CH ₂ CN		

F.2. Reacciones consideradas

			A	β	Ea
1.	$\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}_2\text{O}+\text{H}$		2,14E+08	1,5	3449,0
2.	$\text{O}+\text{OH}=\text{O}_2+\text{H}$		2,02E+14	-0,4	0,0
3.	$\text{O}+\text{H}_2=\text{OH}+\text{H}$		5,06E+04	2,7	6290,0
4.	$\text{H}+\text{O}_2+\text{M}=\text{HO}_2+\text{M}$		2,10E+18	-1,0	0,0
	H_2O	Enhanced by	10000,00		
	CO_2	Enhanced by	4200,00		
	H_2	Enhanced by	2860,00		
	CO	Enhanced by	2110,00		
	N_2	Enhanced by	0,00		
5.	$\text{H}+\text{O}_2+\text{N}_2=\text{HO}_2+\text{N}_2$		6,70E+19	-1,4	0,0
6.	$\text{OH}+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$		1,90E+16	-1,0	0,0
7.	$\text{H}+\text{HO}_2=2\text{OH}$		1,69E+14	0,0	874,0
8.	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2$		4,28E+13	0,0	1411,0
9.	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$		3,01E+13	0,0	1721,0
10.	$\text{O}+\text{HO}_2=\text{O}_2+\text{OH}$		3,25E+13	0,0	0,0
11.	$2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$		4,33E+03	2,7	-2485,7
12.	$\text{H}+\text{H}+\text{M}=\text{H}_2+\text{M}$		1,00E+18	-1,0	0,0
	H_2O	Enhanced by	0,00E+00		
	H_2	Enhanced by	0,00E+00		
	CO_2	Enhanced by	0,00E+00		
13.	$\text{H}+\text{H}+\text{H}_2=\text{H}_2+\text{H}_2$		9,20E+16	-0,6	0,0
14.	$\text{H}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$		6,00E+19	-1,3	0,0
15.	$\text{H}+\text{H}+\text{CO}_2=\text{H}_2+\text{CO}_2$		5,49E+20	-2,0	0,0
16.	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$		1,60E+22	-2,0	0,0
	H_2O	Enhanced by	5,00E+03		
17.	$\text{H}+\text{O}+\text{M}=\text{OH}+\text{M}$		6,20E+16	-0,6	0,0
	H_2O	Enhanced by	5,00E+03		
18.	$\text{O}+\text{O}+\text{M}=\text{O}_2+\text{M}$		1,89E+13	0,0	-1788,0
	H_2O	Enhanced by	5,00E+03		
	CO	Enhanced by	2,00E+03		
	CO_2	Enhanced by	3,00E+03		
	H_2	Enhanced by	2,00E+03		
19.	$\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$		4,20E+14	0,0	11982,0
20.	$\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$		1,30E+11	0,0	-1629,0
21.	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}=\text{OH}+\text{OH}+\text{M}$		1,30E+17	0,0	45500,0
	H_2O	Enhanced by	5,00E+03		
	CO	Enhanced by	2,00E+03		
	CO_2	Enhanced by	3,00E+03		
	H_2	Enhanced by	2,00E+03		

22.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$		1,69E+12	0,0	3755,0
23.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$		1,02E+13	0,0	3576,0
24.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$		6,63E+11	0,0	3974,0
25.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$		7,83E+12	0,0	1331,0
26.	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$		2,10E+16	-1,0	620,0
	N ₂ Enhanced by	1,43E+03			
	H ₂ O Enhanced by	8,59E+03			
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03			
	CO Enhanced by	2,00E+03			
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03			
27.	$\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_4 (+\text{M})$		1,30E+16	-0,6	383,0
	H ₂ Enhanced by	2,86E+03			
	H ₂ O Enhanced by	8,57E+03			
	CH ₄ Enhanced by	2,86E+03			
	CO Enhanced by	2,14E+03			
	CO ₂ Enhanced by	2,86E+03			
	C ₂ H ₆ Enhanced by	4,29E+03			
	N ₂ Enhanced by	1,43E+03			
28.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$		7,90E+13	0,0	56000,0
29.	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$		1,30E+04	3,0	8040,0
30.	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		1,60E+06	2,1	2460,0
31.	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$		1,02E+09	1,5	8604,0
32.	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$		1,80E+11	0,0	18700,0
33.	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$		8,00E+12	0,0	0,0
34.	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$		8,00E+13	0,0	0,0
35.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$		2,87E+13	0,0	30481,0
36.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$		1,85E+12	0,0	20315,0
37.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O}_2 (+\text{M})$		7,80E+08	1,2	0,0
	N ₂ Enhanced by	1,10E+03			
	H ₂ O Enhanced by	1,00E+04			
38.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$		1,00E+14	0,0	0,0
39.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$		3,60E+13	0,0	0,0
40.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$		6,00E+13	0,0	0,0
41.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$		2,50E+11	0,0	-1570,0
42.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2$		2,40E+12	0,0	9940,0
43.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HCO}$		2,00E+12	0,0	11665,0
44.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3$		1,80E+11	0,0	18500,0
45.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$		2,40E+13	0,0	0,0
46.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$		3,00E+11	0,0	0,0
47.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$		1,20E+13	0,0	0,0
48.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{OH}$		1,80E+12	0,0	13700,0
49.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$		1,00E+11	0,0	300,0
50.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$		4,00E+09	0,0	-2210,0
51.	$\text{CH}_3\text{OOH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$		6,30E+14	0,0	42300,0
52.	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{H} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2$		8,80E+10	0,0	1860,0

53.	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	8,20E+10	0,0	1860,0
54.	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	1,00E+12	0,0	3000,0
55.	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,80E+12	0,0	-378,0
56.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	1,00E+14	0,0	0,0
57.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	1,00E+14	0,0	0,0
58.	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7,50E+06	2,0	5000,0
59.	$\text{CH}_3 + \text{HCO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	1,20E+14	0,0	0,0
60.	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	9,00E+13	0,0	15100,0
61.	$\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} (+\text{M})$	6,30E+13	0,0	0,0
	N ₂ Enhanced by	1,43E+03		
	H ₂ O Enhanced by	8,58E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
62.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	5,30E+04	2,5	960,0
63.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,32E+04	2,5	960,0
64.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	3,88E+05	2,5	3080,0
65.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	1,70E+07	2,1	4868,0
66.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	4,24E+06	2,1	4868,0
67.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	9,64E+10	0,0	12578,0
68.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O} (+\text{M})$	5,40E+11	0,5	2600,0
	N ₂ Enhanced by	1,43E+03		
	H ₂ O Enhanced by	8,58E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
69.	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M})$	5,40E+11	0,5	3600,0
	N ₂ Enhanced by	1,43E+03		
	H ₂ O Enhanced by	8,58E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
70.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2,00E+13	0,0	0,0
71.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2,00E+13	0,0	0,0
72.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+13	0,0	0,0
73.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+13	0,0	0,0
74.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,00E+13	0,0	0,0
75.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,00E+13	0,0	0,0
76.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	6,30E+10	0,0	2600,0
77.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1,57E+15	-1,0	0,0
78.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7,23E+13	0,0	3577,0
79.	$\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$	1,00E+18	-1,6	0,0
80.	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	1,13E+07	2,0	3000,0
81.	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	2,50E+13	0,0	0,0
82.	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$	3,30E+13	0,0	0,0

83.	CH+O=CO+H	5,70E+13	0,0	0,0
84.	CH+OH=HCO+H	3,00E+13	0,0	0,0
85.	CH+OH=C+H ₂ O	4,00E+07	2,0	3000,0
86.	CH+CO ₂ =HCO+CO	3,40E+12	0,0	690,0
87.	CH+H=C+H ₂	1,50E+14	0,0	0,0
88.	CH+H ₂ O=CH ₂ O+H	5,72E+12	0,0	-751,0
89.	CH+CH ₂ O=CH ₂ CO+H	9,46E+13	0,0	-515,0
90.	CH+C ₂ H ₂ =C ₃ H ₂ +H	1,00E+14	0,0	0,0
91.	CH+CH ₂ =C ₂ H ₂ +H	4,00E+13	0,0	0,0
92.	CH+CH ₃ =C ₂ H ₃ +H	3,00E+13	0,0	0,0
93.	CH+CH ₄ =C ₂ H ₄ +H	6,00E+13	0,0	0,0
94.	C+O ₂ =CO+O	2,00E+13	0,0	0,0
95.	C+OH=CO+H	5,00E+13	0,0	0,0
96.	C+CH ₃ =C ₂ H ₂ +H	5,00E+13	0,0	0,0
97.	C+CH ₂ =C ₂ H+H	5,00E+13	0,0	0,0
98.	CH ₂ +CO ₂ =CH ₂ O+CO	1,10E+11	0,0	1000,0
99.	CH ₂ +O=CO+H+H	5,00E+13	0,0	0,0
100.	CH ₂ +O=CO+H ₂	3,00E+13	0,0	0,0
101.	CH ₂ +O ₂ =CO+H ₂ O	2,20E+22	-3,3	2867,0
102.	CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H+H	3,29E+21	-3,3	2867,0
103.	CH ₂ +O ₂ =CH ₂ O+O	3,29E+21	-3,3	2867,0
104.	CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H ₂	2,63E+21	-3,3	2867,0
105.	CH ₂ +O ₂ =CO+OH+H	1,64E+21	-3,3	2867,0
106.	CH ₂ +CH ₂ =C ₂ H ₂ +H+H	4,00E+13	0,0	0,0
107.	CH ₂ +HCCO=C ₂ H ₃ +CO	3,00E+13	0,0	0,0
108.	CH ₂ +C ₂ H ₂ =H ₂ CCCH+H	1,20E+13	0,0	6600,0
109.	CH ₂ +CH ₄ =CH ₃ +CH ₃	4,30E+12	0,0	10030,0
110.	CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	3,43E+09	1,2	-447,0
111.	CH ₂ O+H=HCO+H ₂	1,30E+08	1,6	2166,0
112.	CH ₂ O+M=HCO+H+M	3,31E+16	0,0	81000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
113.	CH ₂ O+O=HCO+OH	1,80E+13	0,0	3080,0
114.	CH ₂ O+CH ₃ =HCO+CH ₄	7,80E-08	6,1	1967,0
115.	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	3,00E+12	0,0	13000,0
116.	CH ₂ O+O ₂ =HCO+HO ₂	6,00E+13	0,0	40660,0
117.	HCO+OH=H ₂ O+CO	1,00E+14	0,0	0,0
118.	HCO+M=H+CO+M	3,48E+17	-1,0	17010,0
	CO Enhanced by	1,87E+03		
	H ₂ Enhanced by	1,87E+03		
	CH ₄ Enhanced by	2,81E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		

119.	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	1,19E+13	0,3	0,0
120.	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	3,00E+13	0,0	0,0
121.	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$	3,00E+13	0,0	0,0
122.	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$	7,58E+12	0,0	406,0
123.	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$	6,17E+14	0,0	3000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
124.	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	1,51E+07	1,3	-758,0
125.	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	2,53E+12	0,0	47688,0
126.	$\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$	5,80E+13	0,0	22934,0
127.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	5,50E-01	4,0	8300,0
128.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	5,40E+02	3,5	5210,0
129.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	3,00E+07	2,0	5115,0
130.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7,23E+06	2,0	864,0
131.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$	5,00E+13	0,0	55000,0
132.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,30E+13	0,0	20460,0
133.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5,42E+14	0,0	14902,0
134.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$	8,10E+06	1,9	180,0
135.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$	4,70E+06	1,9	180,0
136.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	6,80E+05	1,9	180,0
137.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,02E+13	0,0	5955,0
138.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH}$	2,00E+08	1,5	39000,0
139.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	2,20E+12	0,0	17200,0
140.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	5,00E+11	0,0	15000,0
141.	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	4,00E+13	0,0	0,0
142.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M})$	1,08E+12	0,5	1822,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
143.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	4,89E+12	0,3	0,0
144.	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$	5,20E+17	-1,0	1580,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
145.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1,00E+10	0,0	-2190,0
146.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	4,20E+13	0,0	0,0
147.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}$	5,30E+13	0,0	0,0
148.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	3,00E+13	0,0	0,0
149.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2,40E+13	0,0	0,0
150.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	1,20E+14	0,0	0,0
151.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCO}$	5,50E+03	2,8	5860,0

152.	$C_2H_5 + CH_3 = C_2H_4 + CH_4$	1,10E+12	0,0	0,0
153.	$C_2H_5 + C_2H_5 = C_2H_6 + C_2H_4$	1,50E+12	0,0	0,0
154.	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	6,10E+06	2,0	1900,0
155.	$C_2H_2 + O = HCCO + H$	1,43E+07	2,0	1900,0
156.	$H_2 + C_2H = C_2H_2 + H$	4,09E+05	2,4	864,3
157.	$H + C_2H_2(+M) = C_2H_3(+M)$	3,64E+10	1,1	2640,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
158.	$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$	4,00E+13	0,0	0,0
159.	$C_2H_3 + O = CH_2CO + H$	3,00E+13	0,0	0,0
160.	$C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$	4,58E+16	-1,4	1015,0
161.	$C_2H_3 + O_2 = CH_2HCO + O$	3,03E+11	-0,3	10,7
162.	$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$	1,34E+06	1,6	-383,5
163.	$C_2H_3 + OH = C_2H_2 + H_2O$	2,00E+13	0,0	0,0
164.	$C_2H_3 + CH_2 = C_3H_4 + H$	3,00E+13	0,0	0,0
165.	$C_2H_3 + C_2H = C_2H_2 + C_2H_2$	3,00E+13	0,0	0,0
166.	$C_2H_3 + C_2H = H_2CCCCH + H$	3,00E+13	0,0	0,0
167.	$C_2H_3 + CH_3 = C_2H_2 + CH_4$	2,10E+13	0,0	0,0
168.	$C_2H_3 + CH_2O = C_2H_4 + HCO$	5,40E+03	2,8	5860,0
169.	$C_2H_3 + HCO = C_2H_4 + CO$	9,00E+13	0,0	0,0
170.	$C_2H_3 + C_2H_3 = CH_2CHCCH_2 + H$	9,00E+12	0,0	0,0
171.	$C_2H_3 + C_2H_3 = H_2CCCH + CH_3$	1,80E+13	0,0	0,0
172.	$C_2H_3 + C_2H_3 = C_2H_4 + C_2H_2$	6,30E+13	0,0	0,0
173.	$C_2H_3 + CH = CH_2 + C_2H_2$	5,00E+13	0,0	0,0
174.	$OH + C_2H_2 = C_2H + H_2O$	3,37E+07	2,0	14000,0
175.	$OH + C_2H_2 = HCCOH + H$	5,04E+05	2,3	13500,0
176.	$OH + C_2H_2 = CH_2CO + H$	2,18E-04	4,5	-1000,0
177.	$OH + C_2H_2 = CH_3 + CO$	4,83E-04	4,0	-2000,0
178.	$OH + C_2H_2(+M) = C_2H_2OH(+M)$	1,52E+08	1,7	1000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
179.	$HCCOH + H = HCCO + H_2$	3,00E+07	2,0	1000,0
180.	$HCCOH + OH = HCCO + H_2O$	1,00E+07	2,0	1000,0
181.	$HCCOH + O = HCCO + OH$	2,00E+07	3,0	1900,0
182.	$C_2H_2 + O = C_2H + OH$	3,16E+15	-0,6	15000,0
183.	$C_2H_2OH + H = CH_2HCO + H$	5,00E+13	0,0	0,0
184.	$C_2H_2OH + O = OCHCHO + H$	5,00E+13	0,0	0,0
185.	$C_2H_2OH + O_2 = OCHCHO + OH$	1,00E+12	0,0	5000,0
186.	$CH_2HCO + H = CH_3 + HCO$	1,00E+14	0,0	0,0
187.	$CH_2HCO + H = CH_3CO + H$	3,00E+13	0,0	0,0
188.	$CH_2HCO + O = CH_2O + HCO$	5,00E+13	0,0	0,0

189.	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2,00E+13	0,0	0,0
190.	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}$	1,00E+13	0,0	0,0
191.	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO}$	5,00E+13	0,0	0,0
192.	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCO}$	5,00E+13	0,0	0,0
193.	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCO}$	1,00E+14	0,0	0,0
194.	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OCHCHO}$	2,22E+11	0,0	1500,0
195.	$\text{OCHCHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HCO} + \text{M}$	2,85E+53	-11,5	84100,0
196.	$\text{OCHCHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M}$	7,36E+51	-11,3	76000,0
197.	$\text{OCHCHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$	3,34E+51	-11,3	76000,0
198.	$\text{OCHCHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCOH} + \text{CO} + \text{M}$	8,05E+50	-11,3	76000,0
199.	$\text{OCHCHO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	3,00E+13	0,0	0,0
200.	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{M}$	2,00E+16	0,0	42000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
201.	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2,30E+10	0,7	-1110,0
202.	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	4,10E+09	1,2	2400,0
203.	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	2,00E-06	5,6	2464,0
204.	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}(\text{+M})$	2,80E+13	0,0	17100,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
205.	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	2,10E+13	0,0	0,0
206.	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	1,20E+13	0,0	0,0
207.	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1,50E+14	0,0	0,0
208.	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	4,00E+13	0,0	0,0
209.	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,20E+13	0,0	0,0
210.	$\text{CH}_3\text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	7,10E+15	0,0	81280,0
211.	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	5,80E+12	0,0	1800,0
212.	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$	3,00E+13	0,0	39000,0
213.	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,00E+12	0,0	12000,0
214.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CH}_2$	1,75E+12	0,0	1350,0
215.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	5,93E+06	2,0	1300,0
216.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}_2$	3,00E+07	2,0	10000,0
217.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{OH}$	2,00E+07	2,0	10000,0
218.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+07	2,0	3000,0
219.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	7,20E+12	0,0	0,0
220.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	3,00E+12	0,0	0,0
221.	$\text{CH}_2 + \text{CO}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO}(\text{+M})$	8,10E+11	0,5	4510,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	8,58E+03		

	N ₂	Enhanced by	1,43E+03		
222.	C ₂ H+O ₂ =CO+CO+H		2,52E+13	0,0	0,0
223.	C ₂ H+C ₂ H ₂ =C ₄ H ₂ +H		2,47E+12	0,5	-391,0
224.	C ₂ H+CH ₄ =CH ₃ +C ₂ H ₂		7,23E+12	0,0	976,0
225.	CH+CO(+M)=HCCO(+M)		5,00E+13	0,0	0,0
	N ₂	Enhanced by	1,43E+03		
	H ₂ O	Enhanced by	8,58E+03		
	CO	Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂	Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂	Enhanced by	2,00E+03		
226.	HCCO+C ₂ H ₂ =H ₂ CCCH+CO		1,00E+11	0,0	3000,0
227.	H+HCCO=CH ₂ (S)+CO		1,00E+14	0,0	0,0
228.	O+HCCO=H+CO+CO		1,00E+14	0,0	0,0
229.	HCCO+O ₂ =CO ₂ +CO+H		1,40E+07	1,7	1000,0
230.	HCCO+O ₂ =CO+CO+OH		2,88E+07	1,7	1000,0
231.	CH+HCCO=C ₂ H ₂ +CO		5,00E+13	0,0	0,0
232.	HCCO+HCCO=C ₂ H ₂ +CO+CO		1,00E+13	0,0	0,0
233.	HCCO+OH=C ₂ O+H ₂ O		6,00E+13	0,0	0,0
234.	C ₂ O+H=CH+CO		1,00E+13	0,0	0,0
235.	C ₂ O+O=CO+CO		5,00E+13	0,0	0,0
236.	C ₂ O+OH=CO+CO+H		2,00E+13	0,0	0,0
237.	C ₂ O+O ₂ =CO+CO+O		2,00E+13	0,0	0,0
238.	CH ₂ (S)+M=CH ₂ +M		1,00E+13	0,0	0,0
	H	Enhanced by	0,00E+00		
	H ₂ O	Enhanced by	0,00E+00		
	C ₂ H ₂	Enhanced by	0,00E+00		
	C ₆ H ₆	Enhanced by	0,00E+00		
	N ₂	Enhanced by	0,00E+00		
	AR	Enhanced by	0,00E+00		
239.	CH ₂ (S)+CH ₄ =CH ₃ +CH ₃		4,00E+13	0,0	0,0
240.	CH ₂ (S)+C ₂ H ₆ =CH ₃ +C ₂ H ₅		1,20E+14	0,0	0,0
241.	CH ₂ (S)+O ₂ =CO+OH+H		7,00E+13	0,0	0,0
242.	CH ₂ (S)+H ₂ =CH ₃ +H		7,00E+13	0,0	0,0
243.	CH ₂ (S)+H ₂ O=CH ₃ +OH		3,01E+15	-0,6	0,0
244.	CH ₂ (S)+H ₂ O=CH ₂ +H ₂ O		3,00E+13	0,0	0,0
245.	CH ₂ (S)+C ₂ H ₂ =H ₂ CCCH+H		1,80E+14	0,0	0,0
246.	CH ₂ (S)+C ₂ H ₂ =CH ₂ +C ₂ H ₂		4,00E+13	0,0	0,0
247.	CH ₂ (S)+H=CH ₂ +H		2,00E+14	0,0	0,0
248.	CH ₂ (S)+O=CO+H+H		3,00E+13	0,0	0,0
249.	CH ₂ (S)+OH=CH ₂ O+H		3,00E+13	0,0	0,0
250.	CH ₂ (S)+H=CH+H ₂		3,00E+13	0,0	0,0
251.	CH ₂ (S)+CO ₂ =CH ₂ O+CO		3,00E+12	0,0	0,0
252.	CH ₂ (S)+CH ₃ =C ₂ H ₄ +H		2,00E+13	0,0	0,0
253.	CH ₂ (S)+CH ₂ CO=C ₂ H ₄ +CO		1,60E+14	0,0	0,0
254.	CH ₂ (S)+C ₆ H ₆ =C ₆ H ₅ +CH ₃		1,70E+14	0,0	0,0

255. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	7,00E+13	0,0	0,0
256. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{N}_2 = \text{CH}_2 + \text{N}_2$	1,26E+13	0,0	430,0
257. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{AR} = \text{CH}_2 + \text{AR}$	1,45E+13	0,0	884,0
258. $\text{C}_2\text{H} + \text{O} = \text{CH} + \text{CO}$	5,00E+13	0,0	0,0
259. $\text{C}_2\text{H} + \text{OH} = \text{HCCO} + \text{H}$	2,00E+13	0,0	0,0
260. $\text{C}_2\text{H} + \text{OH} = \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4,00E+07	2,0	8000,0
261. $\text{C}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	4,00E+05	2,4	1000,0
262. $\text{C}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CO}$	5,00E+13	0,0	0,0
263. $\text{C}_2 + \text{OH} = \text{C}_2\text{O} + \text{H}$	5,00E+13	0,0	0,0
264. $\text{C}_4\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{H}$	6,66E+12	0,0	-410,0
265. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCCO} + \text{CO} + \text{H}$	2,00E+12	0,0	1000,0
266. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$	1,00E+14	0,0	0,0
267. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCO}$	5,00E+13	0,0	0,0
268. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}$	3,00E+13	0,0	0,0
269. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{H}$	2,00E+13	0,0	0,0
270. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{HCCCHCCCH} + \text{H}$	5,00E+12	0,0	5000,0
271. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{CCCH} = \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}$	1,00E+13	0,0	0,0
272. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{HCCO} = \text{HCCHCCCH} + \text{CO}$	3,00E+13	0,0	0,0
273. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_2(\text{S}) = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}$	5,00E+13	0,0	0,0
274. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{HCO}$	1,00E+13	0,0	0,0
275. $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	3,00E+10	0,0	2868,0
276. $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	1,40E+14	0,0	0,0
277. $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	5,00E+13	0,0	1000,0
278. $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{OH} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,00E+13	0,0	0,0
279. $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{H}$	4,00E+13	0,0	0,0
280. $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH} = \text{HCCHCCCH} + \text{H}$	7,00E+13	0,0	0,0
281. $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}$	7,00E+13	0,0	0,0
282. $\text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{OH} = \text{HCCHCCCH} + \text{H}_2\text{O}$	7,50E+06	2,0	5000,0
283. $\text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{H} = \text{HCCHCCCH} + \text{H}_2$	2,00E+07	2,0	15000,0
284. $\text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+07	2,0	2000,0
285. $\text{H} + \text{HCCHCCCH} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}$	1,00E+14	0,0	0,0
286. $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCCO}$	1,00E+12	0,0	0,0
287. $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{OH} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3,00E+13	0,0	0,0
288. $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}$	2,00E+13	0,0	0,0
289. $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{O} = \text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{H}$	2,00E+13	0,0	0,0
290. $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	5,00E+13	0,0	0,0
291. $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{CH}_2 = \text{C}_3\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}$	2,00E+13	0,0	0,0
292. $\text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{H} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}_2$	3,00E+07	2,0	5000,0
293. $\text{CH}_2\text{CHCHCH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{H}_2\text{O}$	2,00E+07	2,0	1000,0
294. $\text{CH}_2\text{CHCHCH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{H}_2$	3,00E+07	2,0	1000,0
295. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$	3,00E+07	2,0	8000,0
296. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7,50E+06	2,0	5000,0
297. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}$	2,40E+13	0,0	4700,0
298. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{CHCCCH} + \text{H}$	2,00E+12	0,0	5000,0
299. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CHCHCH} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	8,21E+08	0,8	6348,0

300.	HCCHCCH+C ₂ H ₂ =C ₆ H ₅	1,67E+10	0,4	7719,3
301.	C ₃ H ₄ +H=C ₃ H ₄ P+H	1,00E+13	0,0	5000,0
302.	C ₃ H ₄ +H=H ₂ CCCH+H ₂	3,00E+07	2,0	5000,0
303.	C ₃ H ₄ +OH=H ₂ CCCH+H ₂ O	2,00E+07	2,0	1000,0
304.	C ₃ H ₄ P+H=H ₂ CCCH+H ₂	3,00E+07	2,0	5000,0
305.	C ₃ H ₄ P+H=CH ₃ +C ₂ H ₂	1,00E+14	0,0	4000,0
306.	C ₃ H ₄ P+OH=H ₂ CCCH+H ₂ O	2,00E+07	2,0	1000,0
307.	C ₆ H ₅ +OH=C ₆ H ₅ O+H	5,00E+13	0,0	0,0
308.	C ₆ H ₅ +OH=C ₆ H ₄ +H ₂ O	1,00E+07	2,0	1000,0
309.	C ₆ H ₅ +O ₂ =C ₆ H ₅ O+O	2,60E+13	0,0	6120,0
310.	C ₆ H ₅ +O ₂ =C ₆ H ₅ O+O	3,00E+13	0,0	8981,0
311.	C ₆ H ₅ O=C ₅ H ₅ +CO	7,40E+11	0,0	43853,0
312.	CH ₂ +C ₄ H ₂ =H ₂ CCCCCH+H	1,30E+13	0,0	4326,0
313.	CH+C ₄ H ₂ =C ₅ H ₂ +H	1,00E+14	0,0	0,0
314.	CH ₂ (S)+C ₄ H ₂ =H ₂ CCCCCH+H	3,00E+13	0,0	0,0
315.	C ₄ H ₂ +O=C ₃ H ₂ +CO	1,20E+12	0,0	0,0
316.	C ₄ H ₂ +OH=C ₄ H+H ₂ O	1,00E+07	2,0	1000,0
317.	C ₄ H ₂ +H=C ₄ H+H ₂	2,00E+07	2,0	2000,0
318.	C ₄ H+O ₂ =CO+CO+C ₂ H	1,20E+12	0,0	0,0
319.	C ₄ H ₂ +C ₂ H=C ₆ H ₂ +H	4,00E+13	0,0	0,0
320.	C ₂ H ₂ +O ₂ =HCO+HCO	2,00E+08	1,5	30100,0
321.	C ₂ H ₂ +M=C ₂ H+H+M	9,08E+30	-3,7	127138,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
322.	C ₂ H ₄ +M=C ₂ H ₂ +H ₂ +M	3,50E+16	0,0	71500,0
	N ₂ Enhanced by	1,50E+03		
	H ₂ O Enhanced by	1,00E+04		
323.	C ₂ H ₃ +H(+M)=C ₂ H ₄ (+M)	6,10E+12	0,3	280,0
	H ₂ Enhanced by	2,85E+03		
	CO Enhanced by	2,10E+03		
	CO ₂ Enhanced by	2,85E+03		
	H ₂ O Enhanced by	7,14E+03		
	CH ₄ Enhanced by	2,85E+03		
	C ₂ H ₆ Enhanced by	4,29E+03		
	N ₂ Enhanced by	1,43E+03		
324.	C ₂ H ₃ +C ₂ H ₄ =CH ₂ CHCHCH ₂ +H	5,00E+11	0,0	7304,0
325.	CH ₂ CHCHCH ₂ +H=CH ₂ CHCHCH+H ₂	3,00E+07	2,0	13000,0
326.	CH ₂ CHCHCH ₂ +H=CH ₂ CHCCH ₂ +H ₂	3,00E+07	2,0	6000,0
327.	CH ₂ CHCHCH ₂ +OH=CH ₂ CHCHCH+H ₂ O	2,00E+07	2,0	5000,0
328.	CH ₂ CHCHCH ₂ +OH=CH ₂ CHCCH ₂ +H ₂ O	2,00E+07	2,0	2000,0
329.	CH ₂ CHCHCH+H=CH ₂ CHCCH ₂ +H	1,00E+14	0,0	0,0
330.	CH ₂ CHCCH ₂ +H=CH ₃ +H ₂ CCCH	1,00E+14	0,0	0,0
331.	CH ₂ CHCCH ₂ +OH=CH ₂ CHCCH+H ₂ O	3,00E+13	0,0	0,0

332.	$\text{H}_2\text{CCCC}(\text{+M})=\text{C}_4\text{H}_2+\text{H}(\text{+M})$		1,00E+14	0,0	55000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03			
	CO Enhanced by	2,00E+03			
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03			
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03			
333.	$\text{HCCHCCH}(\text{+M})=\text{C}_4\text{H}_2+\text{H}(\text{+M})$		1,00E+14	0,0	36000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03			
	CO Enhanced by	2,00E+03			
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03			
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03			
334.	$\text{CH}_2\text{CHCCH}_2(\text{+M})=\text{CH}_2\text{CHCCH}+\text{H}(\text{+M})$		1,00E+14	0,0	50000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03			
	CO Enhanced by	2,00E+03			
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03			
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03			
335.	$\text{CH}_2\text{CHCHCH}(\text{+M})=\text{CH}_2\text{CHCCH}+\text{H}(\text{+M})$		1,00E+14	0,0	37000,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03			
	CO Enhanced by	2,00E+03			
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03			
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03			
336.	$\text{H}+\text{C}_6\text{H}_5=\text{C}_6\text{H}_6$		5,00E+13	0,0	0,0
337.	$\text{H}+\text{C}_6\text{H}_5=\text{C}_6\text{H}_4+\text{H}_2$		2,00E+07	2,0	1000,0
338.	$\text{H}_2\text{CCCH}+\text{H}(\text{+M})=\text{C}_3\text{H}_4(\text{+M})$		1,00E+17	-0,8	315,0
	H ₂ Enhanced by	2,86E+03			
	H ₂ O Enhanced by	8,57E+03			
	CH ₄ Enhanced by	2,86E+03			
	CO Enhanced by	2,14E+03			
	CO ₂ Enhanced by	2,86E+03			
	C ₂ H ₆ Enhanced by	4,29E+03			
339.	$\text{H}_2\text{CCCH}+\text{H}(\text{+M})=\text{C}_3\text{H}_4\text{P}(\text{+M})$		1,00E+17	-0,8	315,0
	H ₂ Enhanced by	2,86E+03			
	H ₂ O Enhanced by	8,57E+03			
	CH ₄ Enhanced by	2,86E+03			
	CO Enhanced by	2,14E+03			
	CO ₂ Enhanced by	2,86E+03			
	C ₂ H ₆ Enhanced by	4,29E+03			
340.	$\text{H}+\text{NO}+\text{M}=\text{HNO}+\text{M}$		4,00E+20	-1,8	0,0
	H ₂ O Enhanced by	1,00E+04			
	O ₂ Enhanced by	1,50E+03			
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03			
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03			
	N ₂ Enhanced by	1,00E+03			
341.	$\text{H}+\text{NO}+\text{N}_2=\text{HNO}+\text{N}_2$		7,00E+19	-1,5	0,0
342.	$\text{NO}+\text{O}+\text{M}=\text{NO}_2+\text{M}$		7,50E+19	-1,4	0,0
	N ₂ Enhanced by	1,70E+03			

	O ₂	Enhanced by	1,50E+03			
	H ₂ O	Enhanced by	1,00E+04			
343.	OH+NO+M=HONO+M			5,10E+23	-2,5	-68,0
	H ₂ O	Enhanced by	5,00E+03			
344.	HO ₂ +NO=NO ₂ +OH			2,10E+12	0,0	-479,0
345.	NO ₂ +H=NO+OH			8,40E+13	0,0	0,0
346.	NO ₂ +O=NO+O ₂			3,90E+12	0,0	-238,0
347.	NO ₂ +O(+M)=NO ₃ (+M)			1,30E+13	0,0	0,0
	N ₂	Enhanced by	1,50E+03			
	O ₂	Enhanced by	1,50E+03			
	H ₂ O	Enhanced by	1,86E+04			
348.	NO ₂ +NO ₂ =NO+NO+O ₂			1,60E+12	0,0	26123,0
349.	NO ₂ +NO ₂ =NO ₃ +NO			9,60E+09	0,7	20900,0
350.	NO ₃ +H=NO ₂ +OH			6,00E+13	0,0	0,0
351.	NO ₃ +O=NO ₂ +O ₂			1,00E+13	0,0	0,0
352.	NO ₃ +OH=NO ₂ +HO ₂			1,40E+13	0,0	0,0
353.	NO ₃ +HO ₂ =NO ₂ +O ₂ +OH			1,50E+12	0,0	0,0
354.	NO ₃ +NO ₂ =NO+NO ₂ +O ₂			5,00E+10	0,0	2940,0
355.	HNO+H=H ₂ +NO			4,50E+11	0,7	655,0
356.	HNO+O=NO+OH			1,00E+13	0,0	0,0
357.	HNO+OH=NO+H ₂ O			3,60E+13	0,0	0,0
358.	HNO+O ₂ =HO ₂ +NO			1,00E+13	0,0	25000,0
359.	HNO+NO ₂ =HONO+NO			6,00E+11	0,0	2000,0
360.	HNO+HNO=N ₂ O+H ₂ O			9,00E+08	0,0	3100,0
361.	HNO+NH ₂ =NH ₃ +NO			3,63E+06	1,6	-1252,0
362.	H ₂ NO+M=HNO+H+M			2,50E+15	0,0	50000,0
	H ₂ O	Enhanced by	5,00E+03			
	N ₂	Enhanced by	2,00E+03			
363.	H ₂ NO+H=HNO+H ₂			3,00E+07	2,0	2000,0
364.	H ₂ NO+H=NH ₂ +OH			5,00E+13	0,0	0,0
365.	H ₂ NO+O=HNO+OH			3,00E+07	2,0	2000,0
366.	H ₂ NO+O=NH ₂ +O ₂			2,00E+14	0,0	0,0
367.	H ₂ NO+OH=HNO+H ₂ O			2,00E+07	2,0	1000,0
368.	H ₂ NO+NO=HNO+HNO			2,00E+04	2,0	13000,0
369.	H ₂ NO+NO ₂ =HNO+HONO			6,00E+11	0,0	2000,0
370.	HONO+H=H ₂ +NO ₂			1,20E+13	0,0	7352,0
371.	HONO+O=OH+NO ₂			1,20E+13	0,0	5961,0
372.	HONO+OH=H ₂ O+NO ₂			4,00E+12	0,0	0,0
373.	NH ₃ +M=NH ₂ +H+M			2,20E+16	0,0	93470,0
374.	NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂			6,40E+05	2,4	10171,0
375.	NH ₃ +O=NH ₂ +OH			9,40E+06	1,9	6460,0
376.	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O			2,00E+06	2,0	566,0
377.	NH ₃ +HO ₂ =NH ₂ +H ₂ O ₂			3,00E+11	0,0	22000,0
378.	NH ₂ +H=NH+H ₂			4,00E+13	0,0	3650,0
379.	NH ₂ +O=HNO+H			6,60E+14	-0,5	0,0

380.	$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{NH} + \text{OH}$	6,80E+12	0,0	0,0
381.	$\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	4,00E+06	2,0	1000,0
382.	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{OH}$	5,00E+13	0,0	0,0
383.	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	1,00E+13	0,0	0,0
384.	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$	8,90E+12	-0,3	0,0
385.	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,30E+16	-1,3	0,0
386.	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	*****	-0,3	0,0
387.	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3,20E+18	-2,2	0,0
388.	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	3,50E+12	0,0	0,0
389.	$\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{NO} = \text{NH}_3 + \text{HNO}$	3,00E+12	0,0	1000,0
390.	$\text{HONO} + \text{NH}_2 = \text{NO}_2 + \text{NH}_3$	7,11E+01	3,0	-4941,0
391.	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	8,50E+11	0,0	0,0
392.	$\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	5,00E+13	0,0	0,0
393.	$\text{NH}_2 + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	7,20E+13	0,0	0,0
394.	$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	3,00E+13	0,0	0,0
395.	$\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	9,20E+13	0,0	0,0
396.	$\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	2,00E+13	0,0	0,0
397.	$\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	5,00E+11	0,5	2000,0
398.	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{O}$	4,60E+05	2,0	6500,0
399.	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	1,30E+06	1,5	100,0
400.	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	2,90E+14	-0,4	0,0
401.	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	*****	-0,2	0,0
402.	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$	2,20E+13	-0,2	0,0
403.	$\text{NH} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	1,00E+13	0,0	0,0
404.	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	2,50E+13	0,0	0,0
405.	$\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	3,00E+13	0,0	0,0
406.	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	3,80E+13	0,0	0,0
407.	$\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	6,40E+09	1,0	6280,0
408.	$\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	3,30E+12	0,3	0,0
409.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{NNH} + \text{H} + \text{M}$	5,00E+16	0,0	50000,0
	H_2O Enhanced by	1,50E+04		
	O_2 Enhanced by	2,00E+03		
	N_2 Enhanced by	2,00E+03		
	H_2 Enhanced by	2,00E+03		
410.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$	5,00E+13	0,0	1000,0
411.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	1,00E+13	0,0	0,0
412.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NNH} + \text{OH}$	2,00E+13	0,0	1000,0
413.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+13	0,0	1000,0
414.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	3,00E+12	0,0	0,0
415.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NNH}$	1,00E+13	0,0	1000,0
416.	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{NNH} + \text{NH}_2$	1,00E+13	0,0	1000,0
417.	$\text{NNH} = \text{N}_2 + \text{H}$	1,00E+07	0,0	0,0
418.	$\text{NNH} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	1,00E+14	0,0	0,0
419.	$\text{NNH} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{OH}$	8,00E+13	0,0	0,0
420.	$\text{NNH} + \text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	1,00E+14	0,0	0,0

421.	NNH+O=NH+NO		5,00E+13	0,0	0,0
422.	NNH+OH=N ₂ +H ₂ O		5,00E+13	0,0	0,0
423.	NNH+O ₂ =N ₂ +HO ₂		2,00E+14	0,0	0,0
424.	NNH+O ₂ =N ₂ +O ₂ +H		5,00E+13	0,0	0,0
425.	NNH+NO=N ₂ +HNO		5,00E+13	0,0	0,0
426.	NNH+NH ₂ =N ₂ +NH ₃		5,00E+13	0,0	0,0
427.	NNH+NH=N ₂ +NH ₂		5,00E+13	0,0	0,0
428.	N ₂ O+M=N ₂ +O+M		4,00E+14	0,0	56100,0
	N ₂ Enhanced by	1,70E+03			
	O ₂ Enhanced by	1,40E+03			
	H ₂ O Enhanced by	1,20E+04			
	CO Enhanced by	1,50E+03			
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03			
429.	N ₂ O+H=N ₂ +OH		3,30E+10	0,0	4729,0
430.	N ₂ O+H=N ₂ +OH		4,40E+14	0,0	19254,0
431.	N ₂ O+O=NO+NO		6,60E+13	0,0	26630,0
432.	N ₂ O+O=N ₂ +O ₂		1,00E+14	0,0	28000,0
433.	N ₂ O+OH=N ₂ +HO ₂		1,30E-02	4,7	36561,0
434.	N ₂ O+OH=HNO+NO		1,20E-04	4,3	25081,0
435.	N ₂ O+NO=NO ₂ +N ₂		5,30E+05	2,2	46281,0
436.	HCN+CN=C ₂ N ₂ +H		1,50E+07	1,7	1530,0
437.	NCO+OH=NO+HCO		5,00E+12	0,0	15000,0
438.	C ₂ N ₂ +O=NCO+CN		4,60E+12	0,0	8880,0
439.	C ₂ N ₂ +OH=HOCN+CN		1,90E+11	0,0	2900,0
440.	NCN+O=CN+NO		1,00E+14	0,0	0,0
441.	NCN+OH=HCN+NO		5,00E+13	0,0	0,0
442.	NCN+H=HCN+N		1,00E+14	0,0	0,0
443.	NCN+O ₂ =NO+NCO		1,00E+13	0,0	0,0
444.	H ₂ CN+M=HCN+H+M		3,00E+14	0,0	22000,0
445.	N+CO ₂ =NO+CO		1,00E+14	0,0	30000,0
446.	CH+N ₂ =HCN+N		3,70E+07	1,4	20723,0
447.	CH ₃ NO=HCN+H ₂ O		3,00E+13	0,0	50000,0
448.	C ₂ H ₆ +CN=C ₂ H ₅ +HCN		1,20E+05	2,8	-1788,0
449.	C ₂ H ₆ +NCO=C ₂ H ₅ +HNCO		1,50E-09	6,9	-2910,0
450.	C ₂ H ₄ +CN=C ₂ H ₃ +HCN		5,90E+14	-0,2	0,0
451.	C ₂ H ₃ +NO=C ₂ H ₂ +HNO		1,00E+12	0,0	1000,0
452.	C ₂ H ₃ +N=HCN+CH ₂		2,00E+13	0,0	0,0
453.	C ₂ H ₂ +NCO=HCCO+HCN		1,40E+12	0,0	1815,0
454.	C ₂ H+NO=CN+HCO		2,10E+13	0,0	0,0
455.	CH ₂ CO+CN=HCCO+HCN		2,00E+13	0,0	0,0
456.	HCCO+NO=HCNO+CO		7,20E+12	0,0	0,0
457.	HCCO+NO=HCN+CO ₂		1,60E+13	0,0	0,0
458.	HCCO+NO ₂ =HCNO+CO ₂		1,60E+13	0,0	0,0
459.	HCCO+N=HCN+CO		5,00E+13	0,0	0,0
460.	C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₂ OH+CH ₃ (+M)		5,90E+23	-1,7	91163,0

	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
461.	C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₅ +OH(+M)		1,20E+23	-1,5
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		96005,0
	H ₂ Enhanced by	2,00E+03		
	CO Enhanced by	2,00E+03		
	CO ₂ Enhanced by	3,00E+03		
462.	C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₄ +H ₂ O(+M)		2,80E+13	0,1
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		66136,0
463.	C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ HCO+H ₂ (+M)		7,20E+11	0,1
	H ₂ O Enhanced by	5,00E+03		91007,0
464.	C ₂ H ₅ OH+OH=C ₂ H ₄ OH+H ₂ O		1,70E+11	0,3
465.	C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CHOH+H ₂ O		4,60E+11	0,1
466.	C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O		7,50E+11	0,3
467.	C ₂ H ₅ OH+H=C ₂ H ₄ OH+H ₂		1,20E+07	1,8
468.	C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CHOH+H ₂		2,60E+07	1,6
469.	C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CH ₂ O+H ₂		1,50E+07	1,6
470.	C ₂ H ₅ OH+O=C ₂ H ₄ OH+OH		9,40E+07	1,7
471.	C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CHOH+OH		1,90E+07	1,9
472.	C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CH ₂ O+OH		1,60E+07	2,0
473.	C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =C ₂ H ₄ OH+CH ₄		2,20E+02	3,2
474.	C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CHOH+CH ₄		7,30E+02	3,0
475.	C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CH ₂ O+CH ₄		1,40E+02	3,0
476.	C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =C ₂ H ₄ OH+H ₂ O ₂		1,20E+04	2,5
477.	C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =CH ₃ CHOH+H ₂ O ₂		8,20E+03	2,5
478.	C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O ₂		2,50E+12	0,0
479.	CH ₃ CH ₂ O+M=CH ₃ HCO+H+M		1,20E+35	-5,9
480.	CH ₃ CH ₂ O+M=CH ₃ +CH ₂ O+M		1,30E+38	-7,0
481.	CH ₃ CH ₂ O+CO=C ₂ H ₅ +CO ₂		4,70E+02	3,2
482.	CH ₃ CH ₂ O+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂		4,00E+10	0,0
483.	CH ₃ CH ₂ O+H=CH ₃ +CH ₂ OH		3,00E+13	0,0
484.	CH ₃ CH ₂ O+H=C ₂ H ₄ +H ₂ O		3,00E+13	0,0
485.	CH ₃ CH ₂ O+OH=CH ₃ HCO+H ₂ O		1,00E+13	0,0
486.	CH ₃ CHOH+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂		4,80E+14	0,0
487.	CH ₃ CHOH+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂		8,40E+15	-1,2
488.	CH ₃ CHOH+O=CH ₃ HCO+OH		1,00E+14	0,0
489.	CH ₃ CHOH+H=CH ₃ +CH ₂ OH		3,00E+13	0,0
490.	CH ₃ CHOH+H=C ₂ H ₄ +H ₂ O		3,00E+13	0,0
491.	CH ₃ CHOH+HO ₂ =CH ₃ HCO+OH+OH		4,00E+13	0,0
492.	CH ₃ CHOH+OH=CH ₃ HCO+H ₂ O		5,00E+12	0,0
493.	CH ₃ CHOH+M=CH ₃ HCO+H+M		1,00E+14	0,0
494.	CH ₃ OH(+M)=CH ₂ OH+H(+M)		2,70E+16	-0,1
495.	CH ₃ OH+O ₂ =CH ₂ OH+HO ₂		2,10E+13	0,0
				44900,0

496.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	3,20E+01	3,2	7170,0
497.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	1,50E+01	3,1	6940,0
498.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,00E+11	0,0	0,0
499.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1,60E+13	0,0	11800,0
500.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	2,40E+13	0,0	0,0
501.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	1,00E+11	0,0	3000,0
502.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HCO} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	9,00E+13	0,0	0,0
503.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	3,00E+11	0,0	4100,0
504.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	6,00E+13	0,0	0,0
505.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1,60E+15	-1,0	0,0
506.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7,20E+13	0,0	3577,0
507.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,60E+13	0,0	0,0
508.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	1,20E+14	0,0	0,0
509.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	1,80E+14	0,0	0,0
510.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	5,50E+03	2,8	5860,0
511.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	5,00E+12	0,0	0,0
512.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	2,40E+12	0,0	0,0
513.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3$	2,60E+16	0,0	82200,0
514.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H} = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2$	1,20E+01	4,0	2050,0
515.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{OH}$	5,00E+13	0,0	4600,0
516.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,30E+06	2,0	-650,0
517.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,00E+13	0,0	17685,0
518.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{HO}_2$	4,10E+13	0,0	44910,0
519.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_4$	3,60E+12	0,0	11800,0
520.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	6,00E+11	0,0	4075,0
521.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	1,00E+13	0,0	17685,0
522.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1,60E+13	0,0	25500,0
523.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2(+\text{M})$	6,40E+12	0,0	91,0
524.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	2,50E+11	0,0	-1700,0
525.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH}$	9,60E+12	0,0	0,0
526.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	2,40E+13	0,0	0,0
527.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HCO}$	5,50E+03	2,8	5860,0
528.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	1,30E+12	0,0	8500,0
529.	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,20E+13	0,0	18160,0
530.	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	9,00E+11	0,0	0,0
531.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	7,40E+11	0,0	18560,0
532.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OCH}_2$	1,00E+13	0,0	17685,0
533.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$	2,00E+12	0,0	11665,0
534.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$	2,80E+12	0,0	13600,0
535.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,80E+20	-1,5	44150,0
536.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	6,50E+12	-0,1	14870,0
537.	$\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{OH}$	3,70E+11	0,0	16300,0
538.	$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO} = \text{OCH}_2\text{OCHO} + \text{OH}$	1,00E+20	-1,5	44090,0
539.	$\text{OCH}_2\text{OCHO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCOO}$	5,00E+16	-1,6	15400,0
540.	$\text{HCOO} + \text{M} = \text{CO} + \text{OH} + \text{M}$	2,20E+23	-1,9	1572,0

541.	$\text{HCN}+\text{M}=\text{H}+\text{CN}+\text{M}$		3,40E+35	-5,1	133000,0
	N ₂ Enhanced by	0,00E+00			
	O ₂ Enhanced by	1,50E+03			
	H ₂ O Enhanced by	1,00E+04			
542.	$\text{HCN}+\text{N}_2=\text{H}+\text{CN}+\text{N}_2$		3,60E+26	-2,6	124890,0
543.	$\text{HCN}+\text{M}=\text{HNC}+\text{M}$		1,60E+26	-3,2	54600,0
	Ar Enhanced by	7,00E+02			
	H ₂ O Enhanced by	7,00E+03			
	CO ₂ Enhanced by	2,00E+03			
544.	$\text{CN}+\text{H}_2=\text{HCN}+\text{H}$		1,10E+05	2,6	1908,0
545.	$\text{HCN}+\text{O}=\text{NCO}+\text{H}$		1,40E+04	2,6	4980,0
546.	$\text{HCN}+\text{O}=\text{CN}+\text{OH}$		4,20E+10	0,4	20665,0
547.	$\text{HCN}+\text{O}=\text{NH}+\text{CO}$		3,50E+03	2,6	4980,0
548.	$\text{HCN}+\text{OH}=\text{CN}+\text{H}_2\text{O}$		3,90E+06	1,8	10300,0
549.	$\text{HCN}+\text{OH}=\text{HOCN}+\text{H}$		5,90E+04	2,4	12500,0
550.	$\text{HCN}+\text{OH}=\text{HNCO}+\text{H}$		2,00E-03	4,0	1000,0
551.	$\text{HCN}+\text{OH}=\text{NH}_2+\text{CO}$		7,80E-04	4,0	4000,0
552.	$\text{HCN}+\text{O}_2=\text{CN}+\text{HO}_2$		3,00E+13	0,0	75100,0
553.	$\text{HCN}+\text{CN}=\text{NCCN}+\text{H}$		1,50E+07	1,7	1530,0
554.	$\text{HNC}+\text{H}=\text{HCN}+\text{H}$		7,80E+13	0,0	3600,0
555.	$\text{HNC}+\text{O}=\text{NH}+\text{CO}$		4,60E+12	0,0	2200,0
556.	$\text{HNC}+\text{OH}=\text{HNCO}+\text{H}$		2,80E+13	0,0	3700,0
557.	$\text{HNC}+\text{CN}=\text{NCCN}+\text{H}$		1,00E+13	0,0	0,0
558.	$\text{CN}+\text{O}=\text{CO}+\text{N}$		1,90E+12	0,5	723,0
559.	$\text{CN}+\text{OH}=\text{NCO}+\text{H}$		1,00E+15	-0,4	0,0
560.	$\text{CN}+\text{O}_2=\text{NCO}+\text{O}$		7,20E+12	0,0	-417,0
561.	$\text{CN}+\text{O}_2=\text{NCO}+\text{O}$		*****	-2,0	0,0
562.	$\text{CN}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{CO}$		2,80E+17	-2,0	0,0
563.	$\text{CN}+\text{NO}=\text{NCO}+\text{N}$		9,60E+13	0,0	42100,0
564.	$\text{CN}+\text{NO}_2=\text{NCO}+\text{NO}$		5,30E+15	-0,8	344,0
565.	$\text{CN}+\text{NO}_2=\text{CO}+\text{N}_2\text{O}$		4,90E+14	-0,8	344,0
566.	$\text{CN}+\text{NO}_2=\text{N}_2+\text{CO}_2$		3,70E+14	-0,8	344,0
567.	$\text{CN}+\text{HNO}=\text{HCN}+\text{NO}$		1,80E+13	0,0	0,0
568.	$\text{CN}+\text{HONO}=\text{HCN}+\text{NO}_2$		1,20E+13	0,0	0,0
569.	$\text{CN}+\text{N}_2\text{O}=\text{NCN}+\text{NO}$		3,80E+03	2,6	3700,0
570.	$\text{CN}+\text{HNCO}=\text{HCN}+\text{NCO}$		1,00E+13	0,0	0,0
571.	$\text{CN}+\text{NCO}=\text{NCN}+\text{CO}$		1,80E+13	0,0	0,0
572.	$\text{HNCO}+\text{M}=\text{CO}+\text{NH}+\text{M}$		1,10E+16	0,0	86000,0
	N ₂ Enhanced by	1,50E+03			
573.	$\text{HNCO}+\text{H}=\text{NH}_2+\text{CO}$		3,60E+04	2,5	2345,0
574.	$\text{HNCO}+\text{H}=\text{NCO}+\text{H}_2$		9,00E+07	1,7	13900,0
575.	$\text{HNCO}+\text{O}=\text{NCO}+\text{OH}$		2,20E+06	2,1	11430,0
576.	$\text{HNCO}+\text{O}=\text{NH}+\text{CO}_2$		9,60E+07	1,4	8520,0
577.	$\text{HNCO}+\text{O}=\text{HNO}+\text{CO}$		1,50E+08	1,6	44012,0
578.	$\text{HNCO}+\text{OH}=\text{NCO}+\text{H}_2\text{O}$		3,60E+07	1,5	3600,0

579.	$\text{HNCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,00E+11	0,0	22000,0
580.	$\text{HNCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{CO}_2$	1,00E+12	0,0	35000,0
581.	$\text{HNCO} + \text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NCO}$	3,00E+13	0,0	23700,0
582.	$\text{HO} + \text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}$	3,10E+08	0,8	1917,0
583.	$\text{HO} + \text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CO}$	1,20E+08	0,6	2076,0
584.	$\text{HO} + \text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NCO}$	2,40E+08	1,5	6617,0
585.	$\text{HO} + \text{CN} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{NCO}$	1,70E+08	1,5	4133,0
586.	$\text{HO} + \text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NCO}$	1,20E+06	2,0	-248,0
587.	$\text{HCNO} \rightarrow \text{HCN} + \text{O}$	4,20E+31	-6,1	61210,0
588.	$\text{HCNO} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$	7,20E+10	0,8	8612,0
589.	$\text{HCNO} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{NO}$	6,30E+13	0,0	0,0
590.	$\text{HCNO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	1,00E+12	0,0	0,0
591.	$\text{HCNO} + \text{O} \rightarrow \text{NCO} + \text{OH}$	7,00E+12	0,0	0,0
592.	$\text{HCNO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{CO} + \text{H}_2$	6,50E+12	0,0	0,0
593.	$\text{HCNO} + \text{OH} \rightarrow \text{NCO} + \text{H} + \text{OH}$	4,50E+12	0,0	0,0
594.	$\text{HCNO} + \text{OH} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$	3,50E+12	0,0	0,0
595.	$\text{HCNO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{HNO}$	4,50E+12	0,0	0,0
596.	$\text{NCO} + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{CO} + \text{M}$	2,20E+14	0,0	54050,0
	N_2 Enhanced by	1,50E+03		
597.	$\text{NCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	7,20E+13	0,0	1000,0
598.	$\text{NCO} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	2,00E+15	-0,5	0,0
599.	$\text{NCO} + \text{OH} \rightarrow \text{HON} + \text{CO}$	5,30E+12	-0,1	5126,0
600.	$\text{NCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{NO}$	8,30E+12	-0,1	18042,0
601.	$\text{NCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNCO} + \text{O}_2$	2,00E+13	0,0	0,0
602.	$\text{NCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	2,00E+12	0,0	20000,0
603.	$\text{NCO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	4,00E+19	-2,2	1743,0
604.	$\text{NCO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	1,50E+21	-2,7	1824,0
605.	$\text{NCO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NO} + \text{NO}$	2,50E+11	0,0	-707,0
606.	$\text{NCO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	3,00E+12	0,0	-707,0
607.	$\text{NCO} + \text{HNO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{NO}$	1,80E+13	0,0	0,0
608.	$\text{NCO} + \text{HONO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{NO}_2$	3,60E+12	0,0	0,0
609.	$\text{NCO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}$	2,00E+13	0,0	0,0
610.	$\text{NCO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_2$	2,80E+04	2,5	980,0
611.	$\text{NCO} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{N}_2$	1,80E+13	0,0	0,0
612.	$\text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	4,00E+28	-6,0	29897,0
613.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	2,40E+08	1,5	-894,0
614.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$	1,70E+08	1,5	-894,0
615.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	1,50E+19	-2,2	2166,0
616.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	1,20E+06	2,0	-1192,0
617.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	3,00E+12	0,0	5961,0
618.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}_3$	9,20E+05	1,9	-1152,0
619.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{N} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{N}_2$	2,00E+13	0,0	0,0
620.	$\text{HCN} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	6,10E+28	-5,7	24271,0
621.	$\text{HCN} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	2,00E+13	0,0	0,0
622.	$\text{HCN} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	2,40E+08	1,5	-894,0

623.	$\text{HCNH} + \text{O} = \text{HNCO} + \text{H}$	7,00E+13	0,0	0,0
624.	$\text{HCNH} + \text{O} = \text{HCN} + \text{OH}$	1,70E+08	1,5	-894,0
625.	$\text{HCNH} + \text{OH} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	1,20E+06	2,0	-1192,0
626.	$\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{CO}_2$	9,00E+13	0,0	33800,0
627.	$\text{CO} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$	2,70E+11	0,0	20237,0
628.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{HCO}$	1,40E-07	5,6	9220,0
629.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 = \text{HNO}_2 + \text{HCO}$	1,10E-01	4,2	19850,0
630.	$\text{HCO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{CO}$	6,90E+12	0,0	0,0
631.	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{H}$	2,30E+13	0,0	0,0
632.	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{CO}$	5,00E+12	0,0	0,0
633.	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{CO} + \text{OH}$	5,00E+12	0,0	0,0
634.	$\text{HCO} + \text{HNO} = \text{NO} + \text{CH}_2\text{O}$	5,80E-01	3,8	115,0
635.	$\text{CH}_4 + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{CH}_3$	6,50E+14	0,0	45800,0
636.	$\text{CH}_3 + \text{NO} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{NO} (+\text{M})$	9,00E+12	0,0	192,0
637.	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	1,40E+13	0,0	0,0
638.	$\text{CH}_3 + \text{HNO} = \text{NO} + \text{CH}_4$	2,30E+14	0,0	8400,0
639.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{CH}_2\text{OH}$	1,50E+02	3,3	20035,0
640.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_2 = \text{HNO}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$	2,40E+03	2,9	27470,0
641.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{CH}_2\text{O}$	7,50E+12	0,0	2017,0
642.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{CH}_2\text{O}$	2,50E+18	-2,6	0,0
643.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{ONO} (+\text{M})$	6,00E+14	-0,6	0,0
644.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{CH}_2\text{O}$	6,00E+12	0,0	2285,0
645.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{ONO}_2 (+\text{M})$	2,20E+15	-0,9	0,0
646.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HNO} = \text{NO} + \text{CH}_3\text{OH}$	3,20E+13	0,0	0,0
647.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{NO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	1,30E+12	0,0	0,0
648.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{CH}_2\text{O}$	5,00E+12	0,0	0,0
649.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HNO} = \text{NO} + \text{CH}_3\text{OH}$	3,00E+13	0,0	0,0
650.	$\text{CH}_3\text{OO} + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	1,40E+12	0,0	-715,0
651.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 (+\text{M}) = \text{CH}_3 + \text{NO}_2 (+\text{M})$	1,80E+16	0,0	58500,0
652.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H} = \text{HONO} + \text{CH}_3$	3,30E+12	0,0	3730,0
653.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{NO} + \text{OH}$	1,40E+12	0,0	3730,0
654.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2$	5,40E+02	3,5	5200,0
655.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{O} = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}$	1,50E+13	0,0	5350,0
656.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HO}_2$	2,00E+13	0,0	57000,0
657.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_2$	2,00E+10	0,0	-1000,0
658.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5,00E+05	2,0	1000,0
659.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	3,00E+12	0,0	23000,0
660.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_4$	5,50E-01	4,0	8300,0
661.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	3,00E+11	0,0	7000,0
662.	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HONO}$	3,00E+11	0,0	32000,0
663.	$\text{CH}_2\text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	1,00E+13	0,0	36000,0
664.	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{NO}_2$	5,00E+13	0,0	0,0
665.	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	5,00E+13	0,0	0,0
666.	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{NO}_2$	1,00E+13	0,0	0,0
667.	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HONO}$	1,00E+13	0,0	0,0

668.	$\text{CH}_3\text{ONO} + \text{H} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}$	1,20E+11	0,0	1900,0
669.	$\text{CH}_3\text{ONO} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{NO}$	1,40E+11	0,0	1900,0
670.	$\text{CH}_3\text{ONO} + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	1,40E+13	0,0	5210,0
671.	$\text{CH}_3\text{ONO} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_2$	6,00E+13	0,0	3505,0
672.	$\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{HONO}$	1,00E+12	0,0	0,0
673.	$\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_3$	1,50E+13	0,0	5260,0
674.	$\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{HONO}_2$	4,90E+11	0,0	2027,0
675.	$\text{CO}_2 + \text{CN} = \text{NCO} + \text{CO}$	3,70E+06	2,2	26900,0
676.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NCO} = \text{HNCO} + \text{HCO}$	6,00E+12	0,0	0,0
677.	$\text{HCO} + \text{NCO} = \text{HNCO} + \text{CO}$	3,60E+13	0,0	0,0
678.	$\text{CH}_4 + \text{NH}_2 = \text{CH}_3 + \text{NH}_3$	7,10E+05	2,0	9300,0
679.	$\text{CH}_4 + \text{NH} = \text{CH}_3 + \text{NH}_2$	9,00E+13	0,0	20000,0
680.	$\text{CH}_4 + \text{CN} = \text{CH}_3 + \text{HCN}$	6,20E+04	2,6	-437,0
681.	$\text{CH}_4 + \text{NCO} = \text{CH}_3 + \text{HNCO}$	9,80E+12	0,0	8120,0
682.	$\text{CH}_3 + \text{N} = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	7,10E+13	0,0	0,0
683.	$\text{CH}_3 + \text{NO} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	1,50E-01	3,5	3950,0
684.	$\text{CH}_3 + \text{NO} = \text{H}_2\text{CN} + \text{OH}$	1,50E-01	3,5	3950,0
685.	$\text{CH}_3 + \text{CN} = \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$	1,00E+14	0,0	0,0
686.	$\text{CH}_3 + \text{HOCN} = \text{CH}_3\text{CN} + \text{OH}$	5,00E+12	0,0	2000,0
687.	$\text{CH}_2 + \text{N} = \text{HCN} + \text{H}$	5,00E+13	0,0	0,0
688.	$\text{CH}_2 + \text{NO} = \text{HCNO} + \text{H}$	3,10E+12	0,0	-378,0
689.	$\text{CH}_2 + \text{NO} = \text{HCN} + \text{OH}$	3,90E+11	0,0	-378,0
690.	$\text{CH}_2 + \text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	5,90E+13	0,0	0,0
691.	$\text{CH}_2 + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{NH}$	1,00E+13	0,0	74000,0
692.	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{NO} = \text{HCN} + \text{OH}$	2,00E+13	0,0	0,0
693.	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{NO} = \text{CH}_2 + \text{NO}$	1,00E+14	0,0	0,0
694.	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{HCN} = \text{CH}_3 + \text{CN}$	5,00E+13	0,0	0,0
695.	$\text{CH} + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{CN} + \text{H} + \text{H}$	4,40E+13	0,0	-630,0
696.	$\text{CH} + \text{N} = \text{CN} + \text{H}$	1,30E+13	0,0	0,0
697.	$\text{CH} + \text{NO} = \text{HCN} + \text{O}$	4,80E+13	0,0	0,0
698.	$\text{CH} + \text{NO} = \text{HCO} + \text{N}$	3,40E+13	0,0	0,0
699.	$\text{CH} + \text{NO} = \text{NCO} + \text{H}$	1,90E+13	0,0	0,0
700.	$\text{CH} + \text{NO}_2 = \text{HCO} + \text{NO}$	1,00E+14	0,0	0,0
701.	$\text{CH} + \text{N}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{NO}$	1,90E+13	0,0	-511,0
702.	$\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$	3,70E+07	1,4	20723,0
703.	$\text{C} + \text{NO} = \text{CN} + \text{O}$	2,00E+13	0,0	0,0
704.	$\text{C} + \text{NO} = \text{CO} + \text{N}$	2,80E+13	0,0	0,0
705.	$\text{C} + \text{N}_2\text{O} = \text{CN} + \text{NO}$	4,80E+12	0,0	0,0
706.	$\text{C} + \text{N}_2 = \text{CN} + \text{N}$	6,30E+13	0,0	46000,0
707.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CN} = \text{CH}_2\text{CN} + \text{OH}$	5,00E+13	0,0	0,0
708.	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H} = \text{HCN} + \text{CH}_3$	4,00E+07	2,0	2000,0
709.	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H} = \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2$	3,00E+07	2,0	1000,0
710.	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{CH}_3$	1,50E+04	2,6	4980,0
711.	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	2,00E+07	2,0	2000,0
712.	$\text{CH}_2\text{CN} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CN}$	1,00E+14	0,0	0,0

713.	$\text{CH}_3\text{OCHO}(+\text{M})=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}(+\text{M})$	2,00E+13	0,0	60000,0
714.	$\text{CH}_3\text{OCHO}(+\text{M})=\text{CH}_4+\text{CO}_2(+\text{M})$	1,50E+12	0,0	59700,0
715.	$\text{CH}_3\text{OCHO}(+\text{M})=\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	1,00E+12	0,0	60500,0
716.	$\text{CH}_3\text{OCHO}(+\text{M})=\text{CH}_3+\text{HCOO}(+\text{M})$	2,17E+24	-2,4	92600,0
717.	$\text{CH}_3\text{OCHO}(+\text{M})=\text{CH}_3\text{O}+\text{HCO}(+\text{M})$	4,18E+16	0,0	97400,0
718.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{H}=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{H}_2$	6,65E+05	2,5	6496,0
719.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{H}=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{H}_2$	2,58E+05	2,5	5736,0
720.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{H}_2\text{O}$	8,86E+12	0,1	3340,0
721.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{H}_2\text{O}$	1,22E+16	-1,0	4946,0
722.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{O}=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{OH}$	8,84E+05	2,4	4593,0
723.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{O}=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{OH}$	2,45E+05	2,5	4047,0
724.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{HO}_2$	1,53E+13	0,1	51749,0
725.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{O}_2=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{HO}_2$	3,85E+12	0,1	50759,0
726.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{H}_2\text{O}_2$	5,66E+04	2,4	16594,0
727.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	1,57E+05	2,2	16544,0
728.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{CH}_3=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{CH}_4$	2,91E-01	3,7	6823,0
729.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{CH}_3=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{CH}_4$	9,21E-02	3,7	6052,0
730.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{CH}_3\text{O}_2=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{CH}_3\text{OOH}$	5,66E+04	2,4	16594,0
731.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{CH}_3\text{OH}$	4,59E+09	0,5	4823,0
732.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HCO}=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{CH}_2\text{O}$	1,02E+05	2,5	18430,0
733.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HCOO}=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{HCOOH}$	5,66E+04	2,4	16594,0
734.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{C}_2\text{H}_6$	1,00E+11	0,0	10400,0
735.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{C}_2\text{H}_3=\text{CH}_2\text{OCHO}+\text{C}_2\text{H}_4$	1,00E+11	0,0	10400,0
736.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{CH}_3\text{O}_2=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{CH}_3\text{OOH}$	1,57E+05	2,2	16544,0
737.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{CH}_3\text{OH}$	5,27E+09	0,8	2912,0
738.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HCOO}=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{HCOOH}$	1,57E+05	2,2	16544,0
739.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{HCO}=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{CH}_2\text{O}$	5,40E+06	1,9	17010,0
740.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{C}_2\text{H}_6$	1,00E+11	0,0	10400,0
741.	$\text{CH}_3\text{OCHO}+\text{C}_2\text{H}_3=\text{CH}_3\text{OCO}+\text{C}_2\text{H}_4$	1,00E+11	0,0	10400,0

Anexo G

COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LOS DE LA SIMULACIÓN

El objetivo de este anexo es recoger el resto de los resultados obtenidos en la simulación de los diferentes experimentos y su comparación con los resultados experimentales. En las Figuras G.1-27, los resultados experimentales están representados mediante símbolos, mientras que los obtenidos con el modelo cinético químico están representados con una línea continua.

G.1. Experimentos con Dimetil éter

Tras realizar la simulación con los datos cinéticos recogidos en el Anexo F, se comprobó que la evolución del consumo de DME seguía una forma similar a la que se había obtenido experimentalmente, pero que ocurría a mayores concentraciones. Un ejemplo de lo ocurrido es el que se muestra en la Figura G.1, perteneciente a un experimento realizado a 20 bares y con un valor de lambda de 1,22 (E4 de la Tabla 3.1).

Para solucionar este problema, se realizó un análisis de sensibilidad a distintos experimentos realizados bajo diferentes condiciones de operación a la temperatura a la que se produce ese incremento en la concentración de DME. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla G.1, donde se han recogido aquellos coeficientes de sensibilidad mayores de 0,1 para cada experimento. Puede comprobarse que únicamente las 4 primeras reacciones mostradas poseen coeficientes mayores a 0,1 para los tres casos analizados, por lo que será sobre ellas dónde se tratará de modificar la cinética al ser estas reacciones las más sensibles a los resultados del mecanismo.

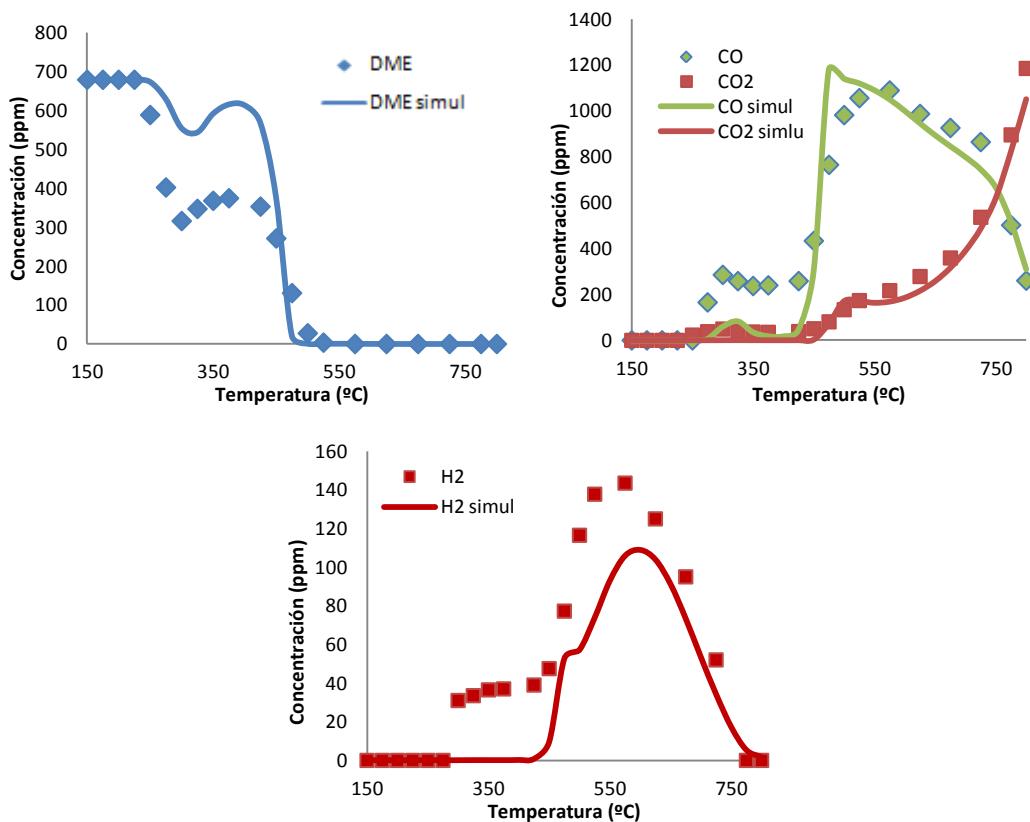


Figura G.1. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME con los datos cinéticos sin corregir (20 bares y $\lambda=1,22$)

Tabla G.1. Coeficientes lineales de sensibilidad del DME

Nº Reacción	Reacción	20 bares $\lambda=0,92$	40 bares $\lambda=0,79$	60 bares $\lambda=1,16$
110	$\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	0,11	0,32	1,07
516	$\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{OH}=\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}_2\text{O}$	-0,12	-0,33	-1,33
529	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}=\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	0,11	0,28	1,06
530	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}+\text{O}_2=\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	-0,11	-0,29	-1,07
21	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}=\text{OH}+\text{OH}+\text{M}$	-	-0,17	-1,09
20	$\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	-	-	0,32
115	$\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	-	-	-0,50
523	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{O}_2(+\text{M})=\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2(+\text{M})$	-	-	-0,18
524	$\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	-	-	-0,20

Tras realizar numerosas pruebas con diferentes datos cinéticos, se llegó a la conclusión de la mejor simulación se obtenía modificando los parámetros de las reacciones 110 y 529 por los que se muestran en la Tabla G.2.

Tabla G.2. Valores cinéticos modificados en el modelo de simulación

Reacción		A	β	Ea	
CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	Val. Antiguos Val. Nuevos	3,43E+09 1,25E+13	1,20 0,00	-447 2,01E+04	
CH ₂ OCH ₂ O ₂ H=CH ₂ O+CH ₂ O+OH	Val. Antiguos Val. Nuevos	1,20E+13 1,94E+06	0,00 2,11	18160 -1687	Suzaki, K. (2006) Xu, S.C. (2006)

Con lo visto, las nuevas representaciones gráficas son las que se muestran en las Figuras G.2-10 para cada uno de los experimentos realizados con DME. Ahora, la concentración de DME a medida que se va incrementando la temperatura sí que se asemeja más a los valores tomados del laboratorio, pese a que sigue existiendo un error en la evolución del CO y del CO₂. El primero de ellos resulta sobrevalorado bajo ciertas condiciones de operación, y al segundo le ocurre justamente lo contrario. Sin embargo, sí que se cumple aproximadamente en la mayoría de los casos que la suma de ambos coincide con la suma de las concentraciones obtenidas experimentalmente. Los datos cinéticos que se han sustituido son más actuales que los que contenía el modelo cinético original, por lo que se considera que fueron corregidos por los respectivos autores citados y por ello, los resultados obtenidos ahora son mejores.

Por último, indicar que los valores de las lambdas son aproximados, ya que las concentraciones reales introducidas no son exactamente iguales a las que se querían introducir teóricamente. Los valores reales utilizados se encuentran recogidos en la Tabla 3.1.

G.1.1. 20 bares y $\lambda=0,92$ (E1)

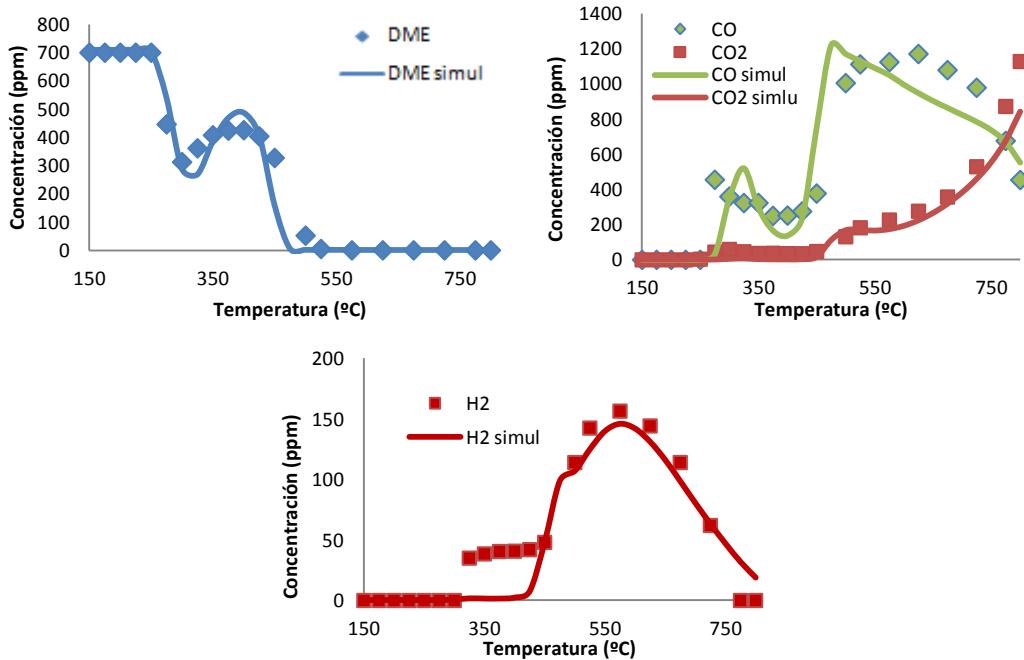


Figura G.2. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (20 bares y $\lambda=0,92$)

G.1.2. 20 bares y $\lambda=1,22$ (E4)

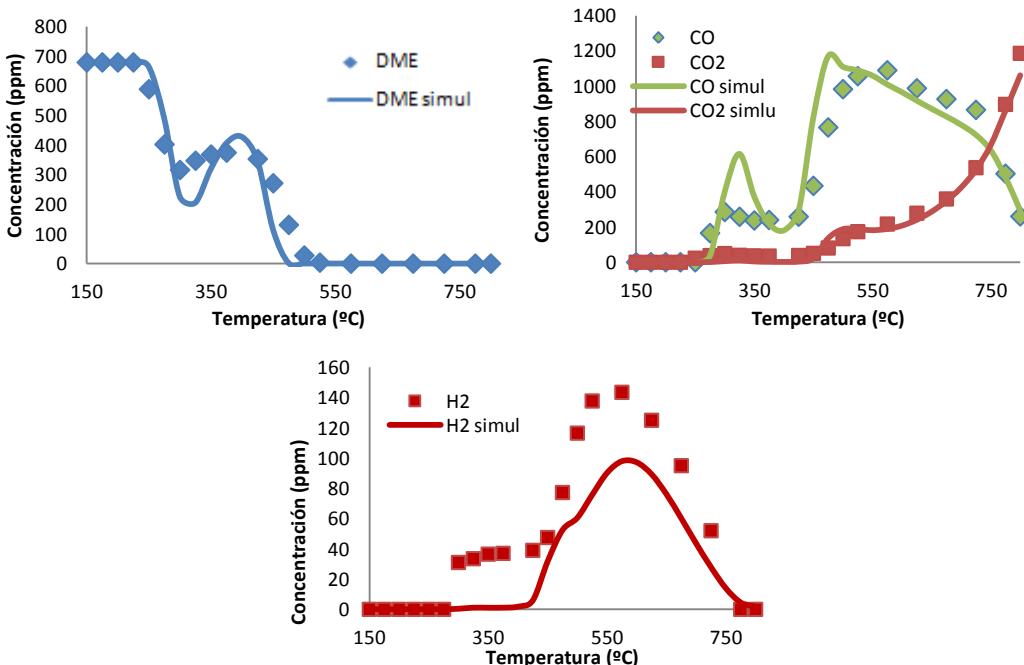


Figura G.3. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (20 bares y $\lambda=1,22$)

G.1.3. 20 bares y $\lambda=40,35$ (E7)

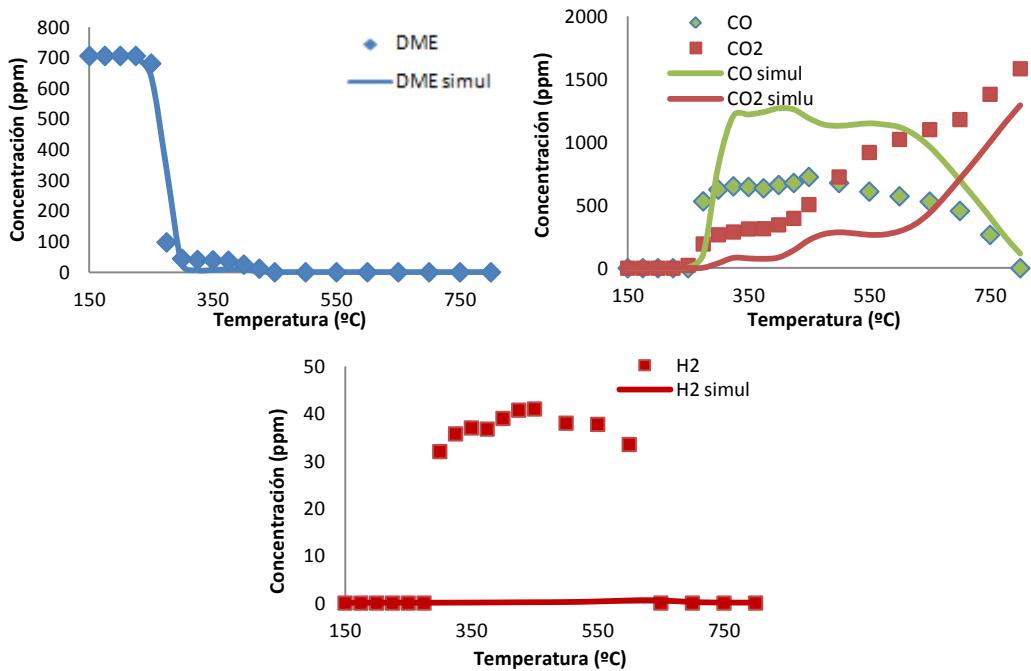


Figura G.4. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (20 bares y $\lambda=40,35$)

G.1.4. 40 bares y $\lambda=0,79$ (E2)

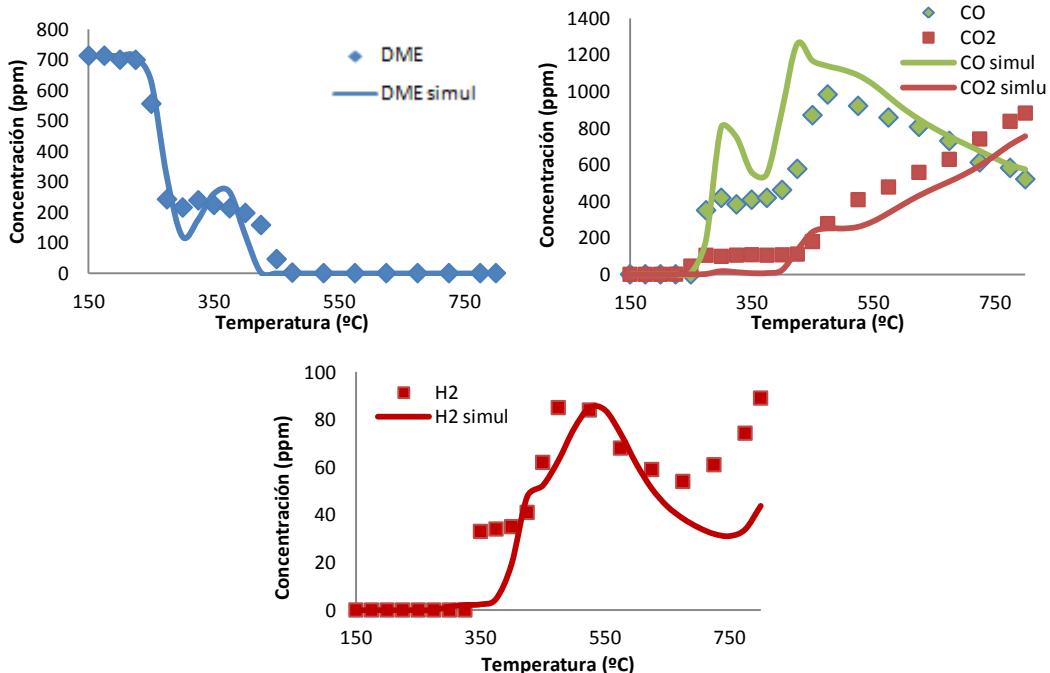


Figura G.5. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (40 bares y $\lambda=0,79$)

G.1.5. 40 bares y $\lambda=1,05$ (E5)

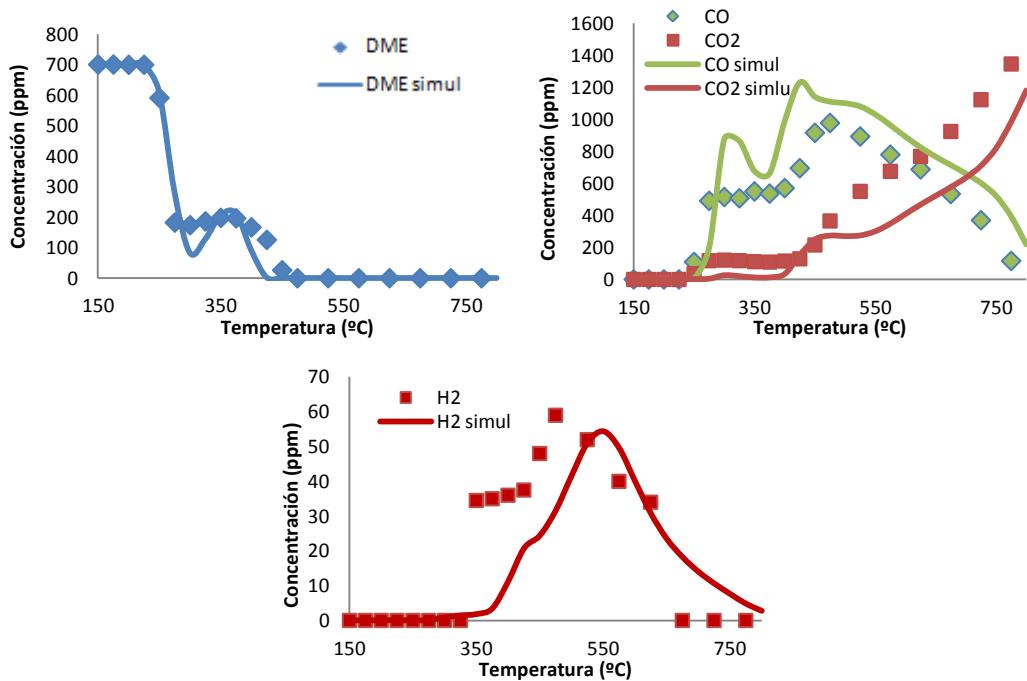


Figura G.6. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (40 bares y $\lambda=1.05$)

G.1.6. 40 bares y $\lambda=41,94$ (E8)

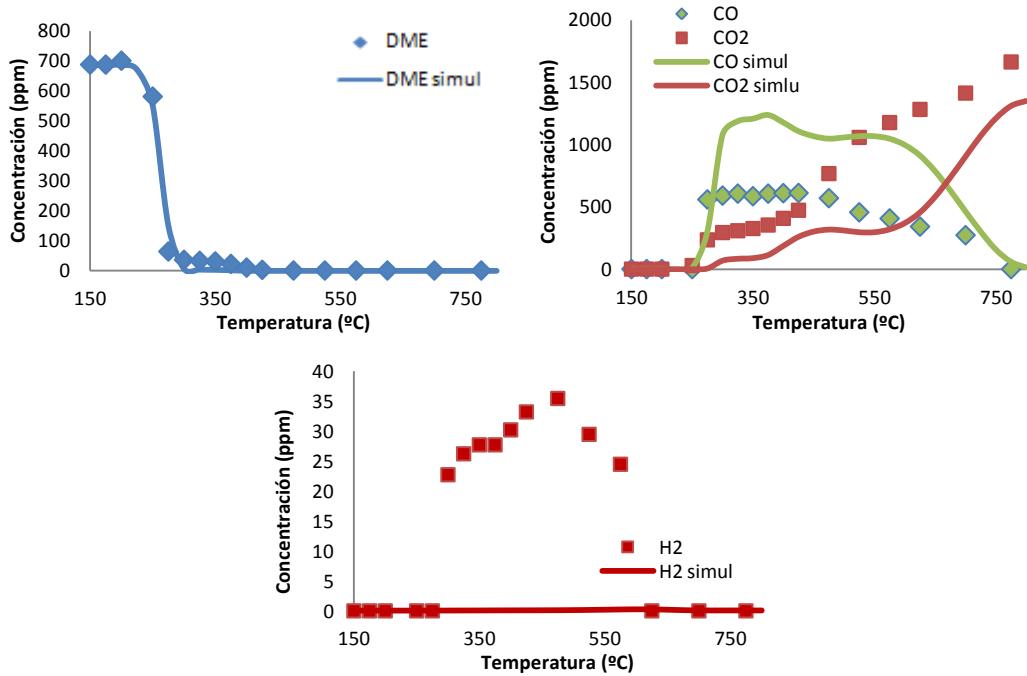


Figura G.7. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (40 bares y $\lambda=41,94$)

G.1.7. 60 bares y $\lambda=0,86$ (E3)

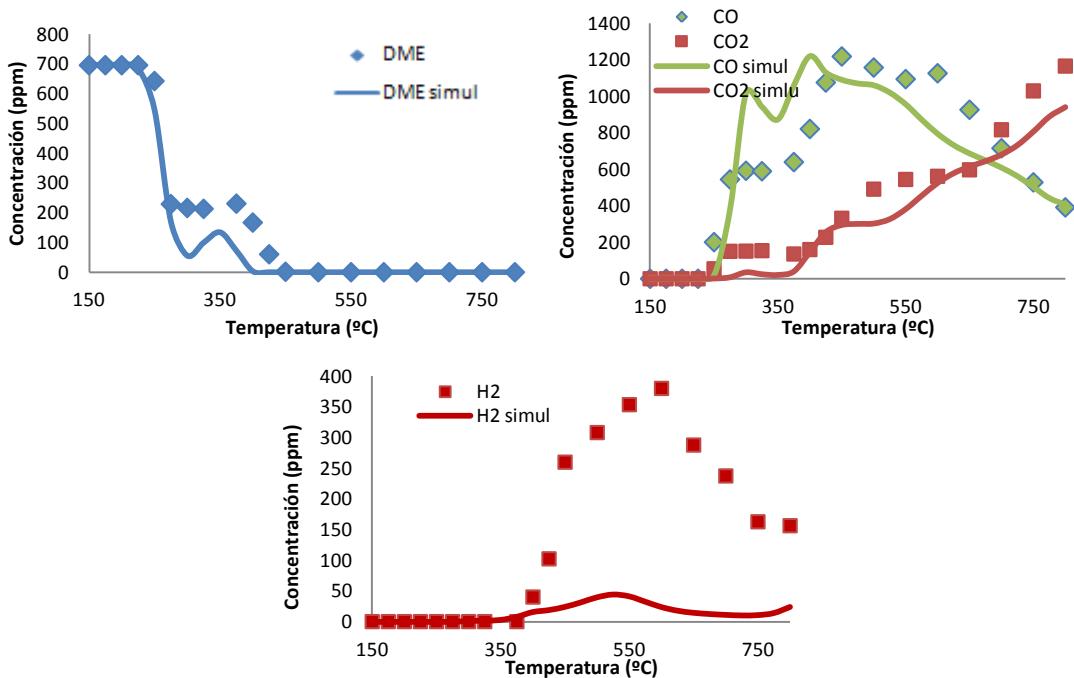


Figura G.8. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (60 bares y $\lambda=0,86$)

G.1.8. 60 bares y $\lambda=1,16$ (E6)

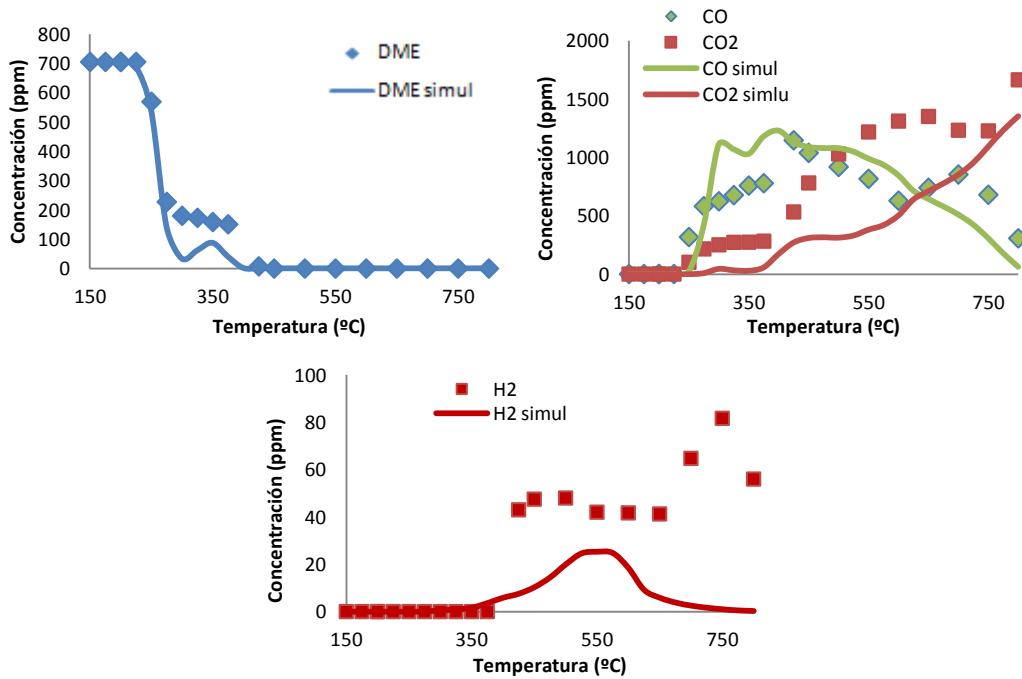


Figura G.9. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (60 bares y $\lambda=1,16$)

G.1.9. 60 bares y $\lambda=40,83$ (E9)

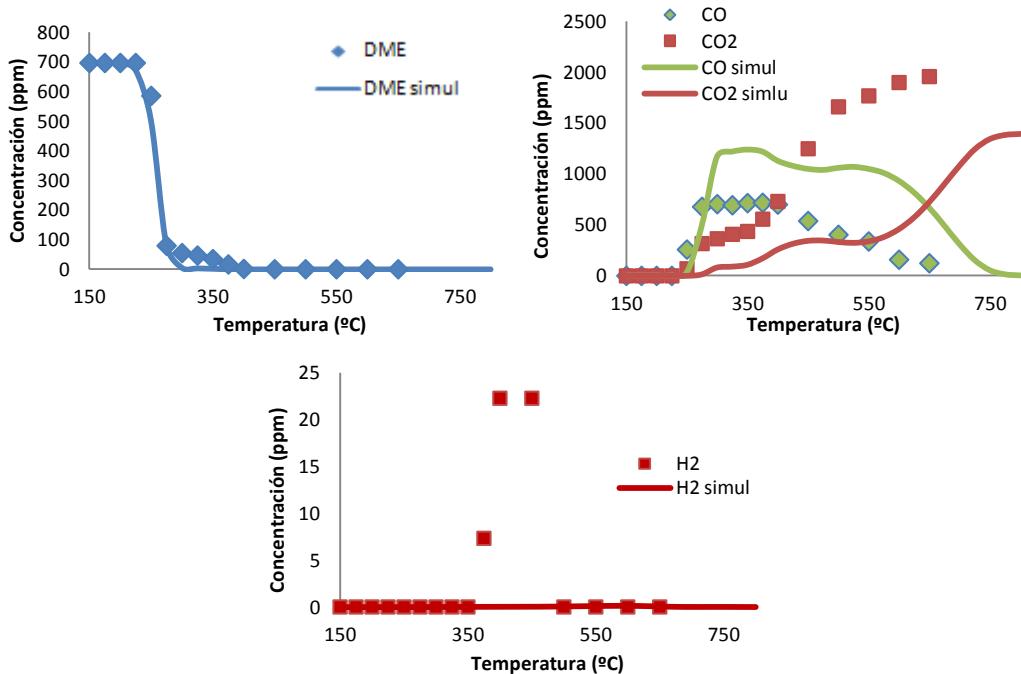


Figura G.10. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME (60 bares y $\lambda=40,86$)

G.2. Experimentos con Etanol

Con respecto a los datos obtenidos en la simulación de la oxidación del etanol, los datos se ajustaban bien tanto con los valores cinéticos que aparecen en el Anexo F como con las modificaciones que se han realizado en el caso del DME. Los resultados que se muestran en las Figuras G.11-19 están realizados con los valores iniciales, pero las gráficas hubiesen sido similares con los otros datos.

G.2.1. 20 bares y $\lambda=0,7$ (E19)

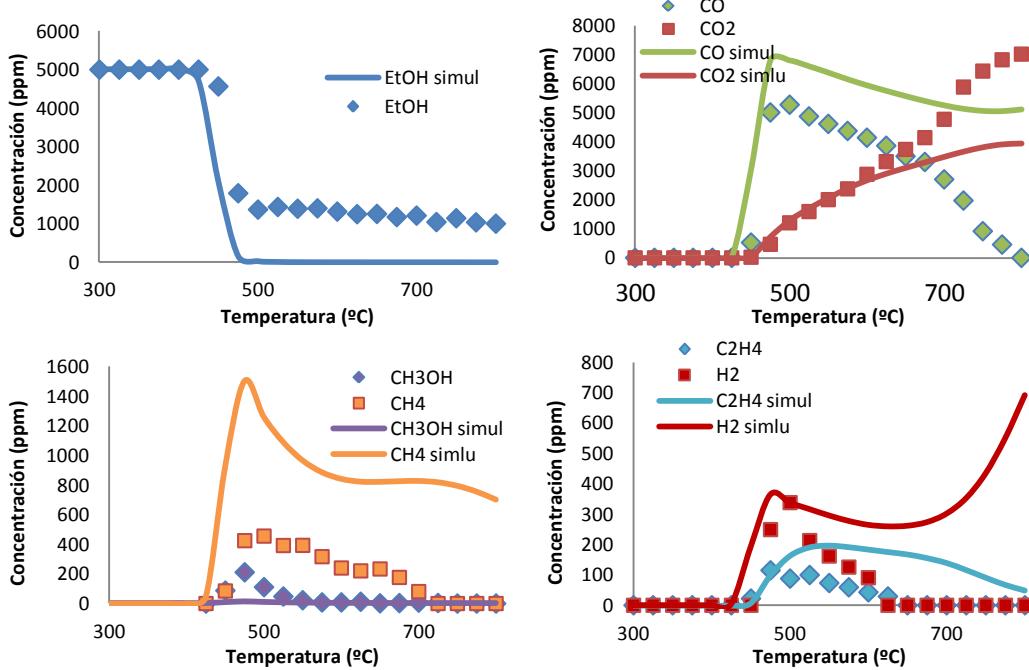


Figura G.11. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (20 bares y $\lambda=0,7$)

G.2.2. 20 bares y $\lambda=1$ (E22)

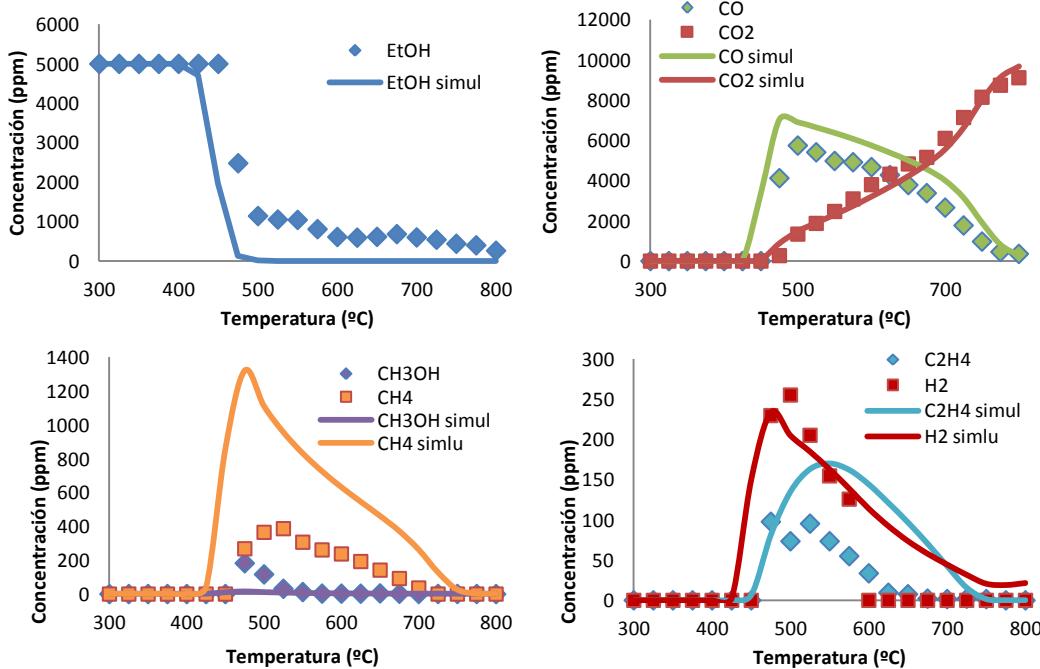


Figura G.12. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (20 bares y $\lambda=1$)

G.2.3. 20 bares y $\lambda=4$ (E25)

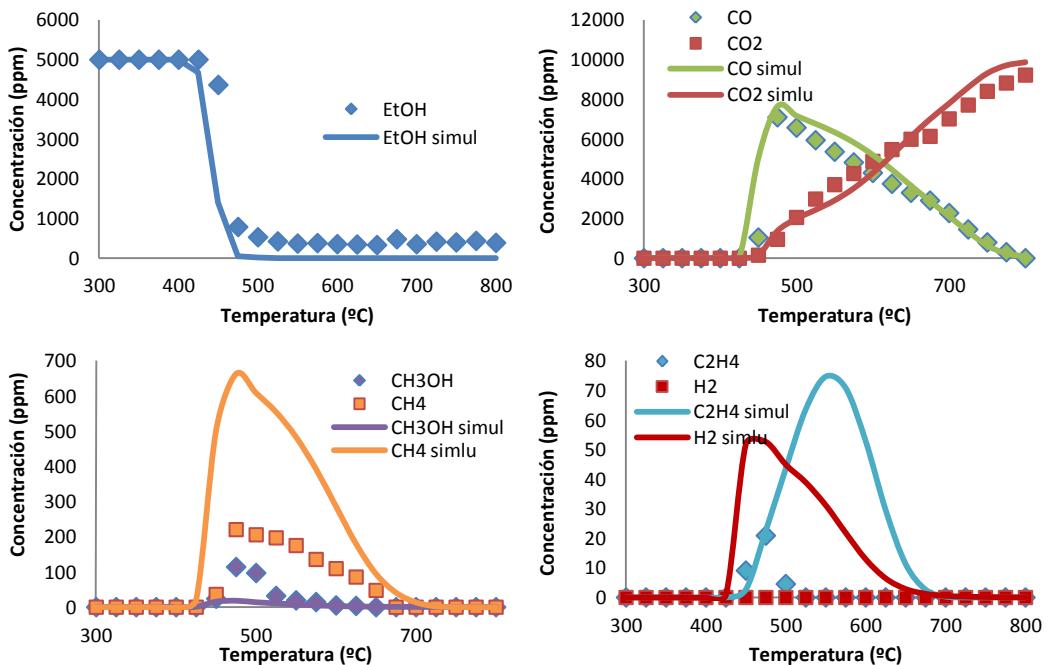


Figura G.13. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (20 bares y $\lambda=4$)

G.2.4. 40 bares y $\lambda=0,7$ (E20)

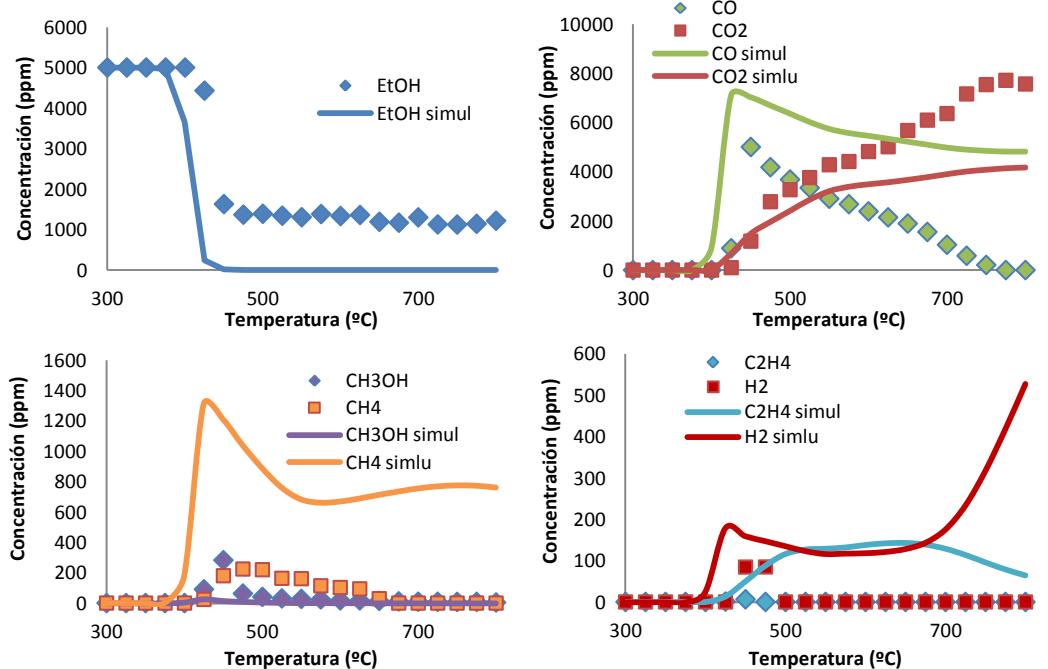


Figura G.14. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (40 bares y $\lambda=0,7$)

G.2.5. 40 bares y $\lambda=1$ (E23)

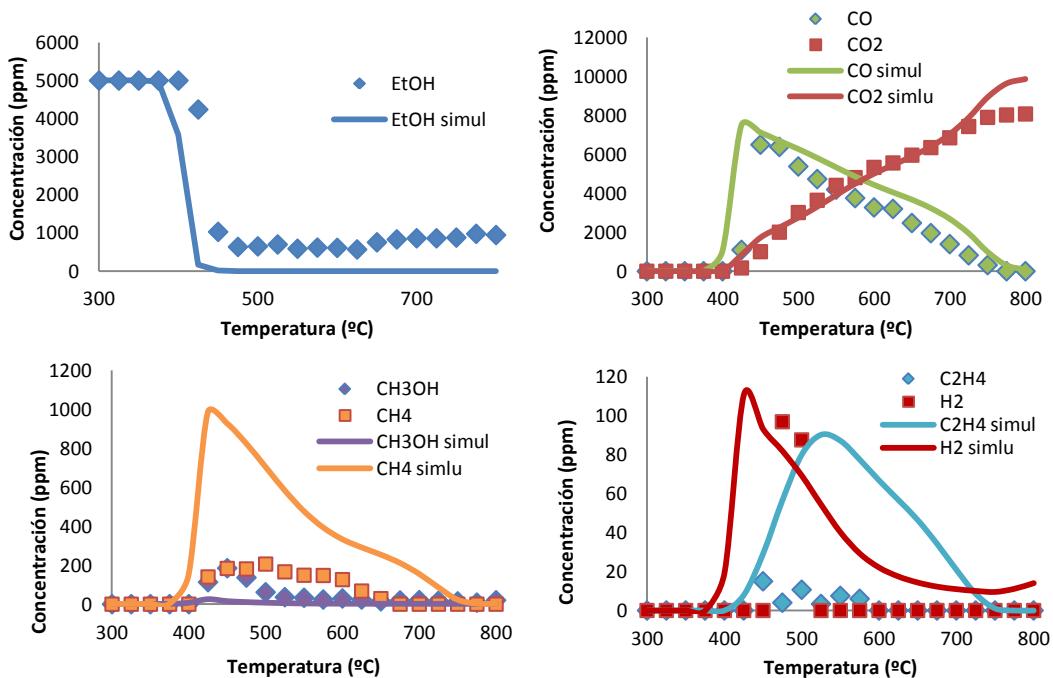


Figura G.15. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (40 bares y $\lambda=1$)

G.2.6. 40 bares y $\lambda=4$ (E26)

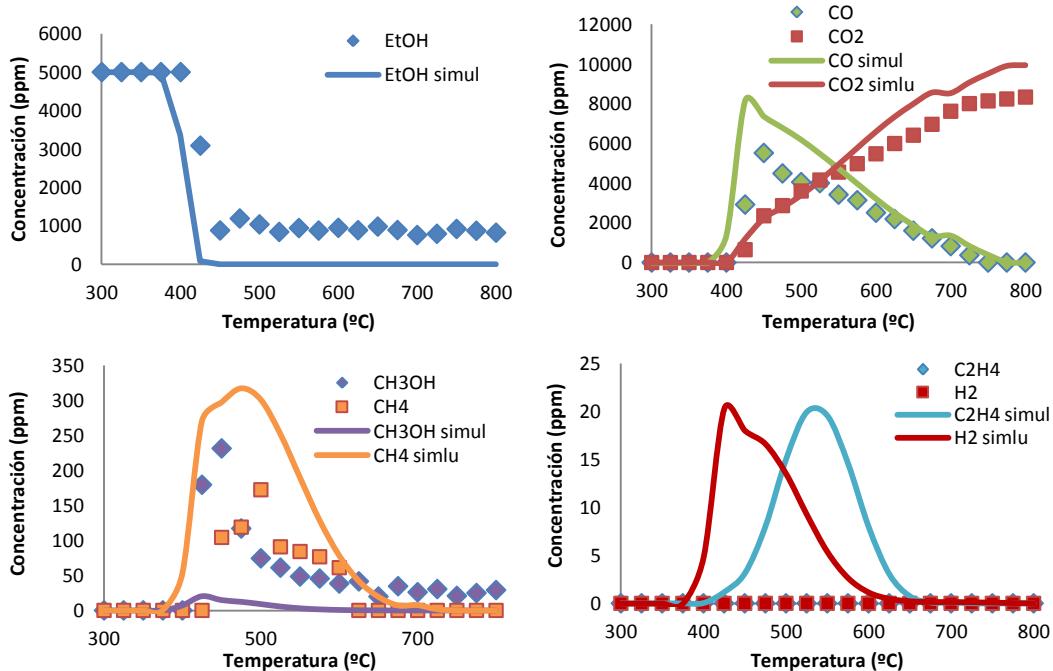


Figura G.16. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (40 bares y $\lambda=4$)

G.2.7. 60 bares y $\lambda=0,7$ (E21)

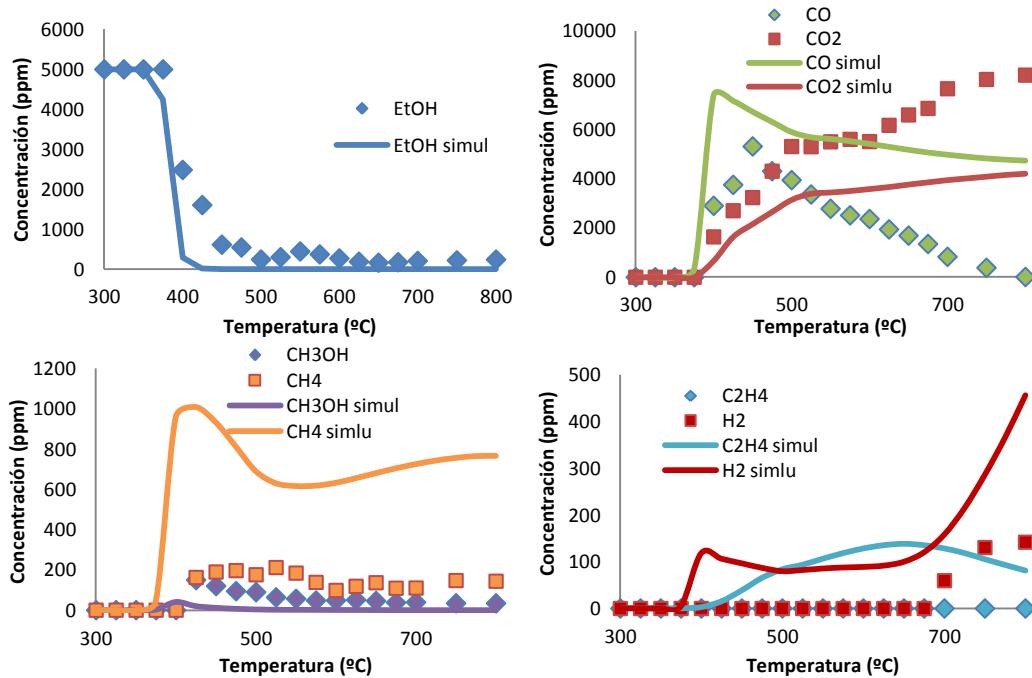


Figura G.17. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (60 bares y $\lambda=0,7$)

G.2.8. 60 bares y $\lambda=1$ (E24)

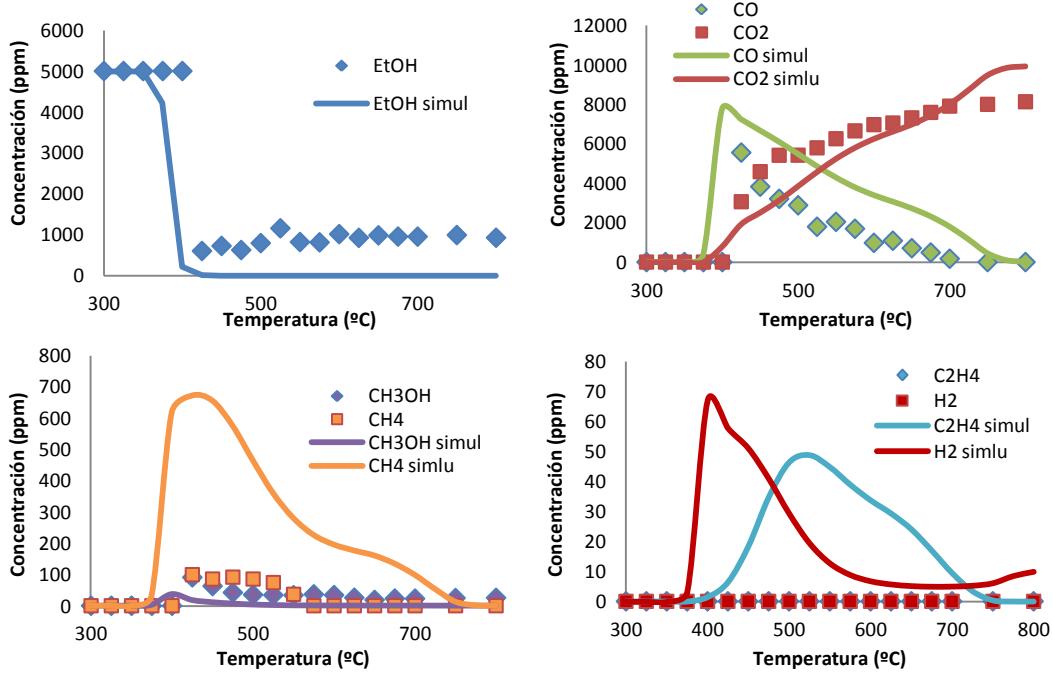


Figura G.18. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (60 bares y $\lambda=1$)

G.2.9. 60 bares y $\lambda=4$ (E27)

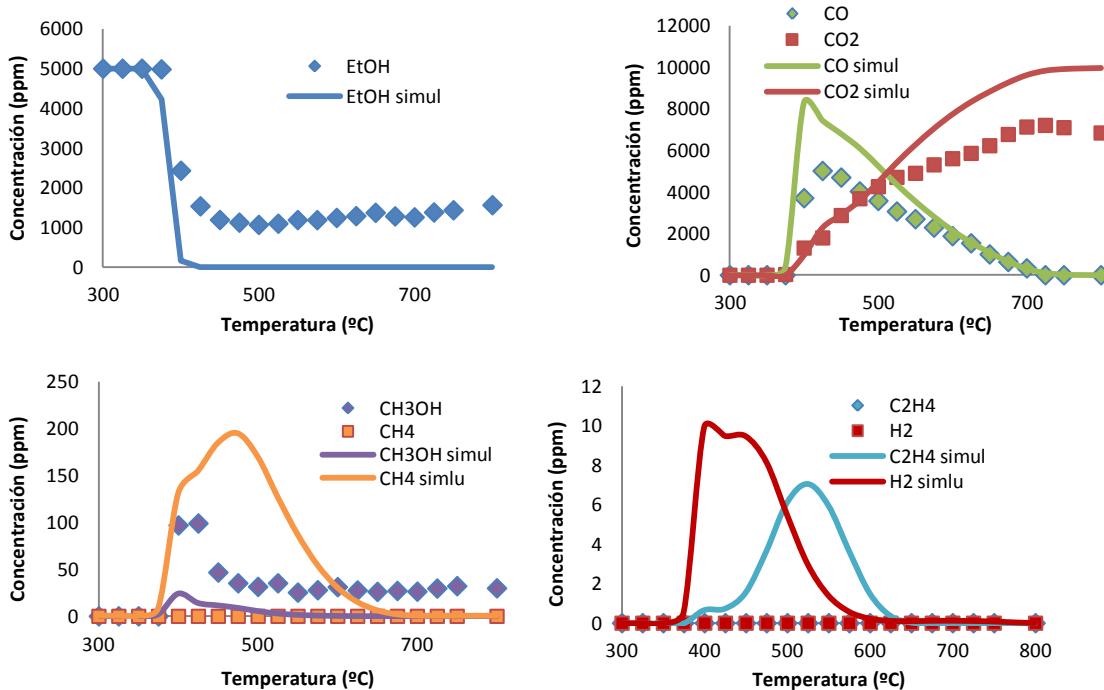


Figura G.19. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol (60 bares y $\lambda=4$)

G.3. Experimentos con Dimetil éter y NO

Con respecto a la simulación de los experimentos en los que se utilizan mezclas con NO, los resultados obtenidos no se ajustan tanto a los experimentales como cuando únicamente se introducía el compuesto oxigenado.

Entre las principales diferencias destacan que las curvas que representan los datos simulados indican que la reacción comienza a temperatura mayor que a la que realmente se inicia, que el CO y el CO₂ siguen una evolución distinta, que se produce menos H₂ del que indica el modulado y que el NO va apareciendo normalmente a medida que se va elevando la temperatura, y no aparece desde el principio como indica la línea continua en numerosos experimentos.

Con el fin de corregir las desviaciones citadas, se trató en primer lugar de cambiar los datos cinéticos de las reacciones 110 y 529 por los indicados por Xu y cols. (2006) y Suzuki y cols. (2006), cuyo efecto funcionó cuando se introducía DME sin NO. Sin embargo, en este caso, los resultados apenas variaron.

Una segunda medida fue realizar un análisis de sensibilidad para distintos experimentos a la temperatura a la que comienza la reacción. Un ejemplo de los resultados obtenidos aparece en la Tabla G.3, donde se muestran los coeficientes lineales de sensibilidad del etanol y del CO para el experimento simulado a 40 bares de presión y condiciones estequiométricas, a una temperatura de 648 K. El problema existente en los experimentos al introducir DME y NO es similar al que ocurre cuando se sustituye el éter por el etanol, por lo que se piensa que la solución del problema será válida para ambos casos.

Como ya se hizo en la Figura G.1, perteneciente al análisis de sensibilidad de ciertos experimentos en los que no se había introducido NO, únicamente se han recogido aquellos resultados mayores a 0,1. Sin embargo, en este caso el análisis de los coeficientes lineales de sensibilidad es más complejo, ya que lo que se desea es que la reacción se inicie a menor temperatura, y no acelerar el consumo del reactivo como en el caso analizado en el Apartado G.1. Se ha tratado de variar los parámetros cinéticos de aquellas reacciones que más influencia tienen tanto en la concentración de CO como de etanol, como son la número 516, 518, 522, 523... pero los resultados apenas sufrían cambios.

Tabla G.3. Coeficientes lineales de sensibilidad del etanol con NO, a 40 bares, $\lambda=1$ y 648 K.

		40 bares, $\lambda=1$, 648 K (E23)	
Nº Reacción	Reacción	C ₂ H ₅ OH	CO
78	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	-0,52	-
343	OH+NO+M=HONO+M	-1,08	-0,33
460	C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₂ OH+CH ₃ (+M)	1,59	-
506	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	-0,51	-
516	CH ₃ OCH ₃ +OH=CH ₃ OCH ₂ +H ₂ O	3,36	1,02
518	CH ₃ OCH ₃ +O ₂ =CH ₃ OCH ₂ +HO ₂	3,22	0,99
520	CH ₃ OCH ₃ +CH ₃ O=CH ₃ OCH ₂ +CH ₃ OH	1,60	-
522	CH ₃ OCH ₂ =CH ₃ +CH ₂ O	2,31	-
523	CH ₃ OCH ₂ +O ₂ (+M)=CH ₃ OCH ₂ O ₂ (+M)	-1,07	0,18
524	CH ₃ OCH ₂ +O ₂ =CH ₂ O+CH ₂ O+OH	-0,83	-0,24
529	CH ₂ OCH ₂ O ₂ H=CH ₂ O+CH ₂ O+OH	-1,65	-0,79
530	CH ₂ OCH ₂ O ₂ H+O ₂ =O ₂ CH ₂ OCH ₂ O ₂ H	0,44	0,85
532	CH ₃ OCH ₂ O ₂ +CH ₃ OCH ₃ =CH ₃ OCH ₂ O ₂ H+CH ₃ OCH ₂	0,86	-
637	CH ₃ +NO ₂ =CH ₃ O+NO	0,50	-
639	CH ₃ OH+NO ₂ =HONO+CH ₂ OH	1,62	-
641	CH ₃ O+NO=HNO+CH ₂ O	-0,99	-

La tercera de las opciones consistió en tratar de buscar en bibliografía otros artículos referidos a la oxidación de compuestos oxigenados en presencia de NO para incluir las reacciones nuevas que pudiesen aparecer allí. Para ello, se sustituyeron los parámetros cinéticos del Anexo F por los publicados por Alzueta y cols. (1999, 2002, 2013), pertenecientes a la oxidación de DME, etanol y metil formato respectivamente a presión atmosférica. Pero de nuevo, no se consiguió corregir el problema.

La última de las alternativas consistió en comprobar si el modelo que se estaba utilizando era capaz de reproducir los resultados publicados por Alzueta y cols. (2002), relativos a la oxidación de etanol a presión atmosférica y en condiciones oxidantes, estequiométricas y reductoras, o si el problema estaba en algún error en el modelo empleado. Para ello, se repitieron las simulaciones con las mismas concentraciones de cada uno de los compuestos y la misma presión, lo que permitió comprobar que en este caso, el modelo cinético sí que simulaba bien los resultados experimentales publicados en dicho artículo. Los resultados obtenidos durante la oxidación del etanol a presión atmosférica, así como las curvas resultantes de la simulación, se muestran en la Figura G.20.

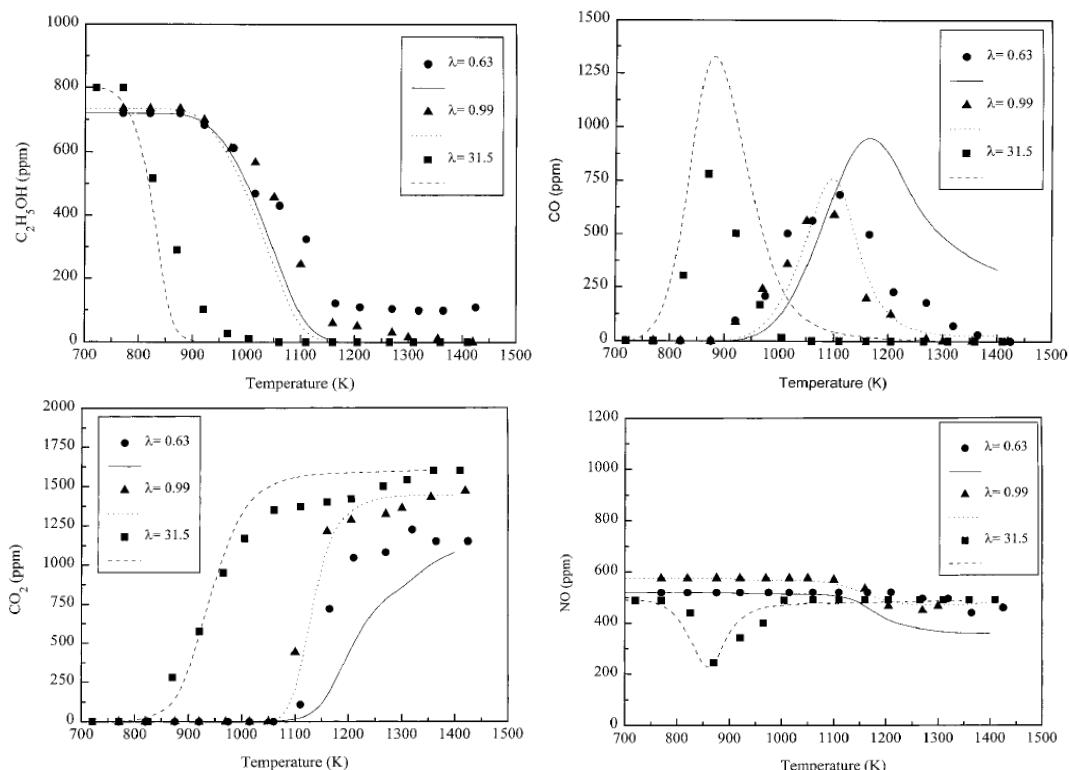


Figura G.20. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación del etanol a presión atmosférica con NO.

La temperatura a la que comienza la reacción de oxidación del etanol a presión atmosférica es, según Alzueta y cols. (2002), 700 °C, que es similar a la que indican las curvas continuas en la simulación de los experimentos realizados para el presente proyecto, por lo que se ha concluido con que el modelo empleado no es válido para experimentos realizados a presión cuando se introduce NO, pero sí para cuando se trabaja a presión atmosférica.

La Figura G.21 recoge los resultados publicados por Alzueta y cols. (1999) con respecto a la oxidación de DME a presión atmosférica. De nuevo, el modelo cinético es capaz de reproducir los resultados obtenidos de manera experimental cuando se trabaja tanto en condiciones reductoras (set 5, correspondiente a un valor de lambda de 0,49) como en condiciones estequiométricas y reductoras (set 6 y 7, en los que se ha trabajado con valores de lambda de 0,99 y 53,60 respectivamente).

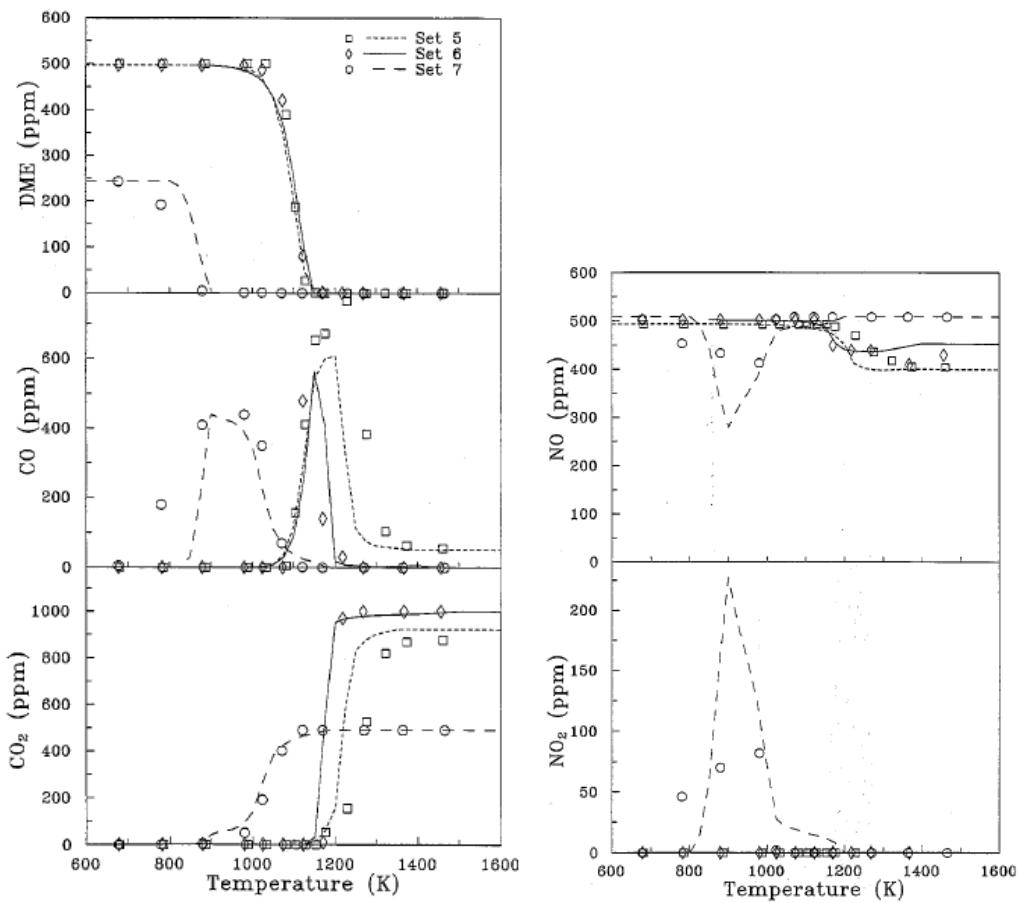


Figura G.21. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación del DME a presión atmosférica con NO.

En las Figuras G.22-25 se recogen algunos de los resultados obtenidos con los datos cinéticos que aparecen en el Anexo F, que como puede comprobarse, distan mucho de los resultados registrados en el laboratorio.

G.3.1. 20 bares y $\lambda=1,01$ (E13)

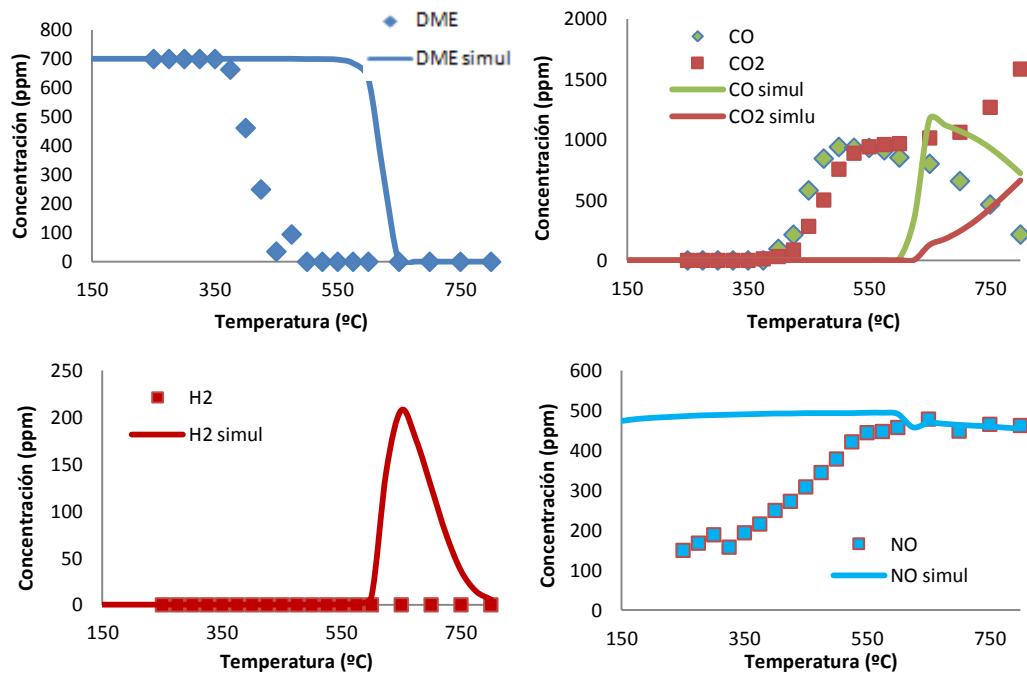


Figura G.22. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME con NO (20 bares y $\lambda=1,01$)

G.3.2. 40 bares y $\lambda=0,69$ (E11)

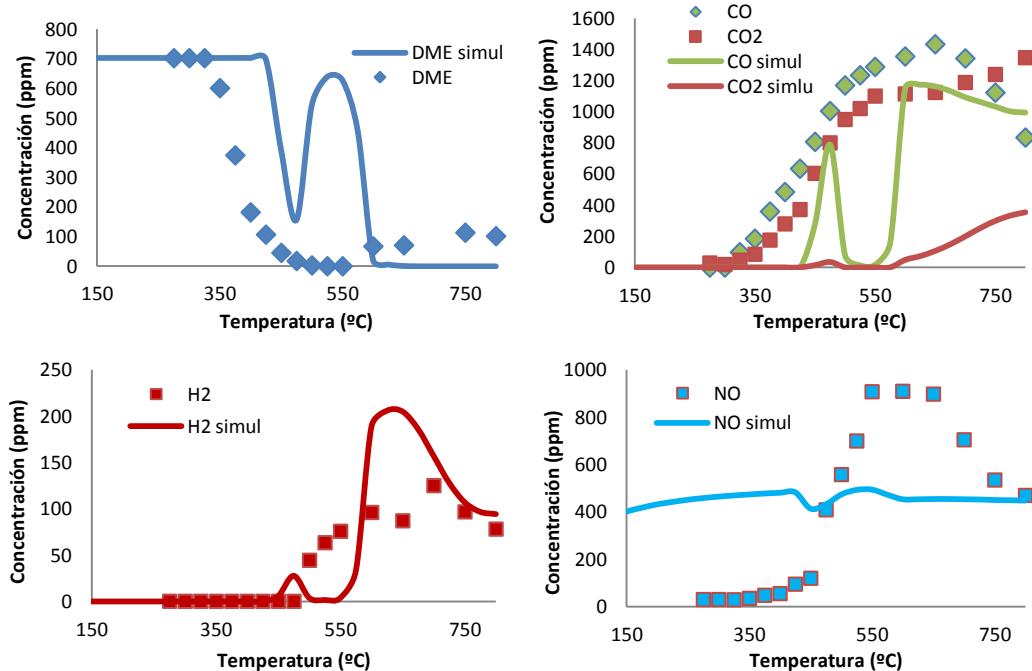


Figura G.23. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME con NO (40 bares y $\lambda=0,69$)

G.3.3. 40 bares y $\lambda=33,88$ (E17)

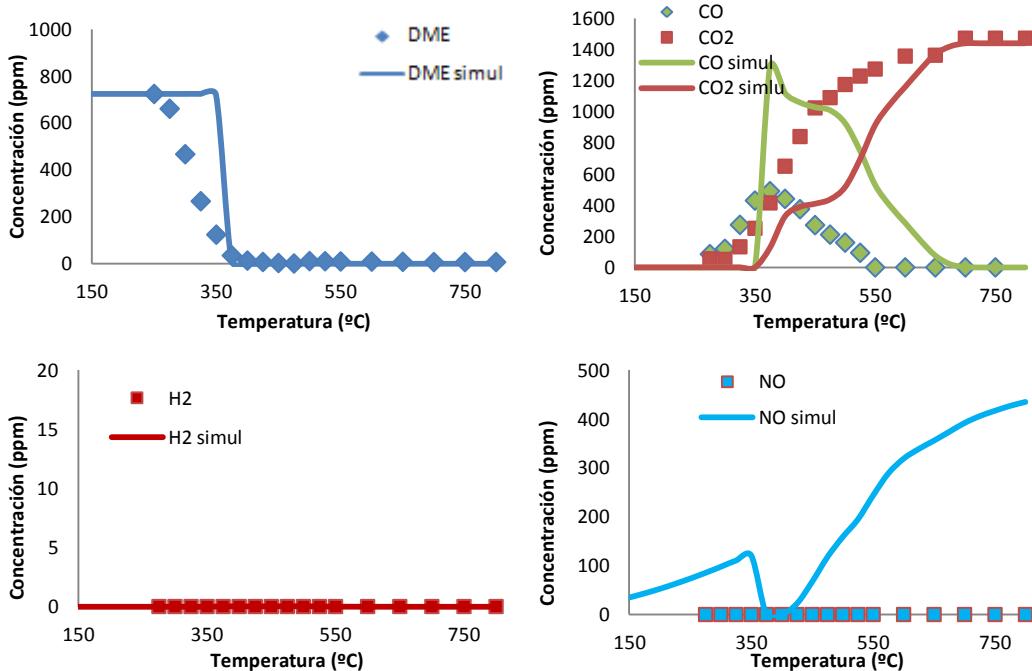


Figura G.24. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME con NO (40 bares y $\lambda=33,88$)

G.3.4. 60 bares y $\lambda=0,99$ (E15)

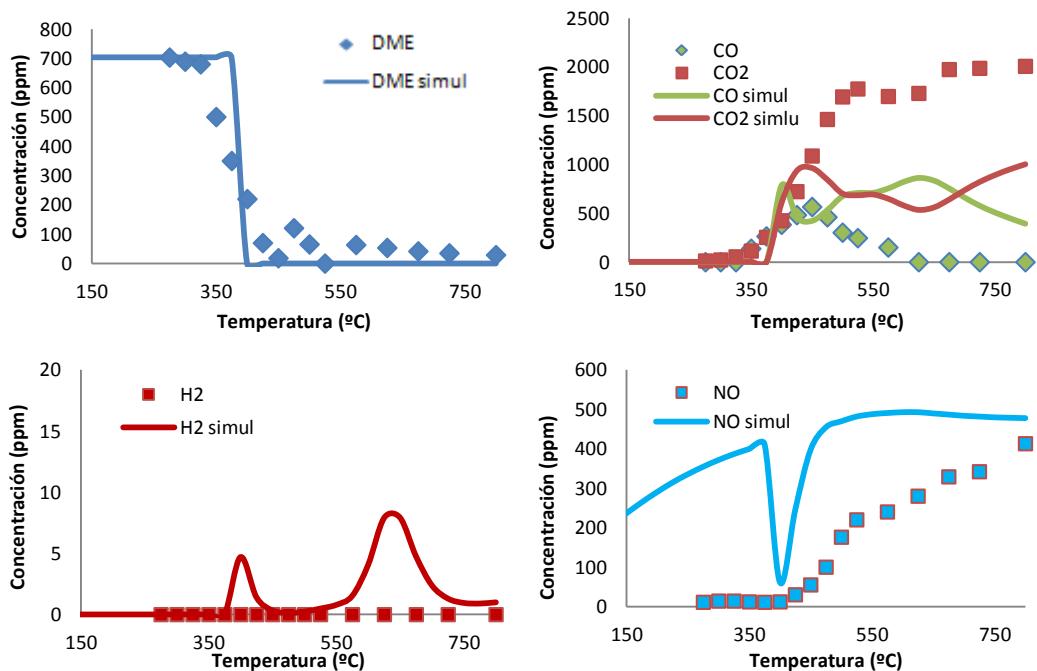


Figura G.25. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de DME con NO (60 bares y $\lambda=0,99$)

G.4. Experimentos con Etanol y NO

Los datos proporcionados por el modelo cinético empleado no reflejan bien que es lo que realmente ocurre durante la reacción de oxidación del etanol en presencia de NO. Se han desarrollado varias hipótesis para tratar de solucionar el problema (ver Apartado G.3), pero ninguna de ellas logra proporcionar un resultado mejor.

Los resultados obtenidos con los datos cinéticos del Anexo F son los que se muestran en las Figuras G.26-29.

G.4.1. 20 bares y $\lambda=1$ (E31)

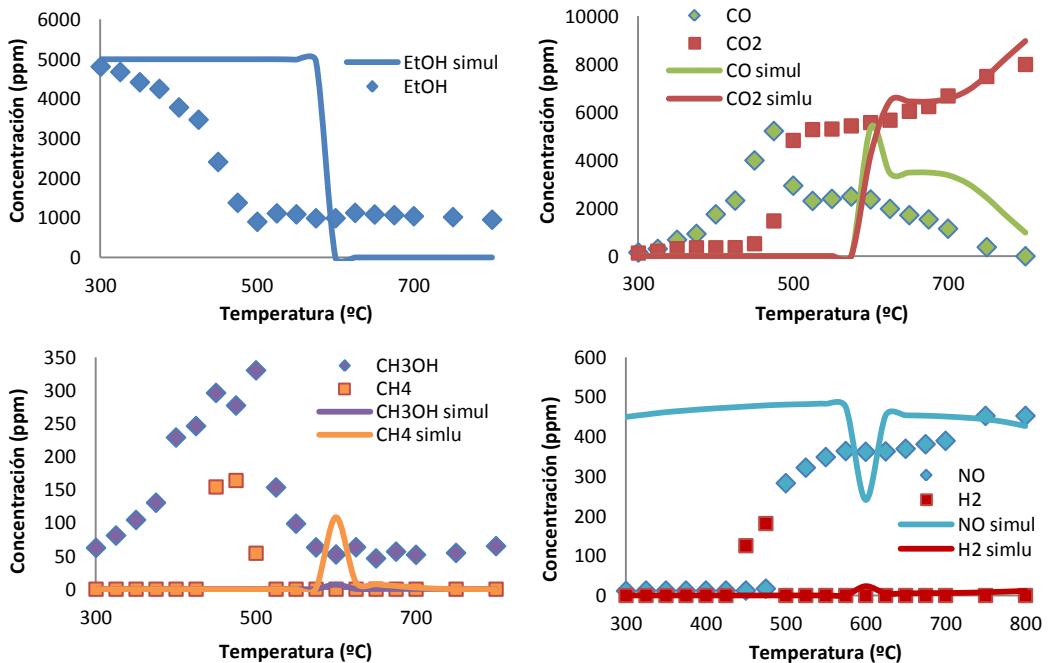


Figura G.26. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol con NO (20 bares y $\lambda=1$)

G.4.4. 40 bares y $\lambda=0,7$ (E29)

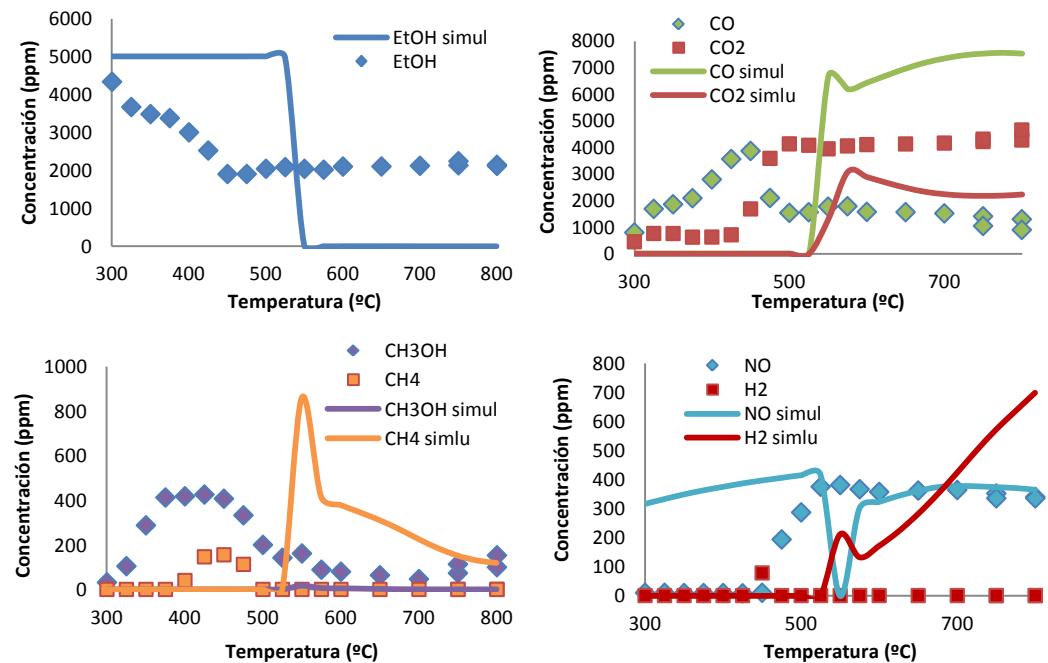


Figura G.27. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol con NO (40 bares y $\lambda=0,7$)

G.4.6. 40 bares y $\lambda=4$ (E35)

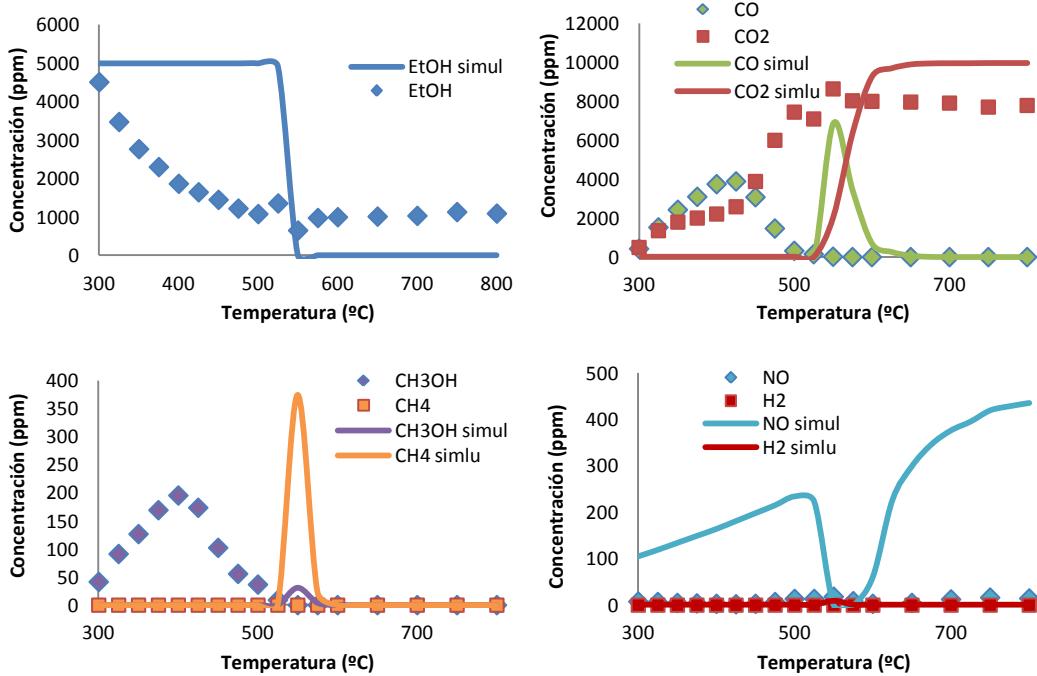


Figura G.28. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol con NO (40 bares y $\lambda=4$)

G.4.8. 60 bares y $\lambda=1$ (E33)

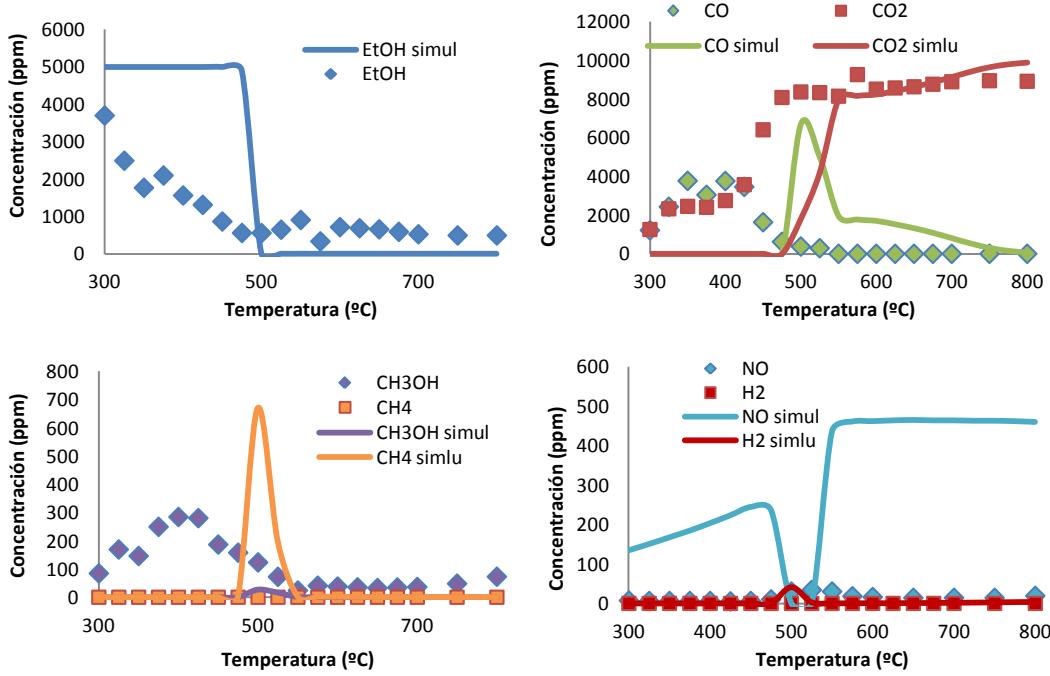


Figura G.29. Evolución de la concentración de los principales compuestos formados en la oxidación de etanol con NO (60 bares y $\lambda=1$)

Anexo H

ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

El objetivo de este anexo es mostrar de una manera más completa que la que aparece en el capítulo 5 de la Memoria los caminos de reacción que se producen cuando se desarrollan las diferentes reacciones de oxidación.

H.1. Caminos de reacción para el DME

En este apartado se va a analizar cómo evoluciona la reacción de oxidación del DME en ausencia de NO, y para eso, se han separado los diferentes caminos de reacción de cada uno de los experimentos según su presión. Los resultados obtenidos pueden encontrarse en las Figuras H.1-3.

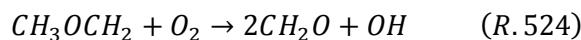
H.1.1. Análisis a 20 bares de presión

El diagrama en el que se recogen las diferentes reacciones que se producen en el transcurso de la reacción de oxidación se presenta en la Figura H.1. Las líneas marcadas de color negro ocurren tanto en condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$) como en condiciones reductoras ($\lambda = 0,7$) y oxidantes ($\lambda = 35$), mientras que las que están señaladas en color rojo y azul se producen únicamente en condiciones reductoras/estequiométricas y oxidantes respectivamente.

En primer lugar, para los 3 casos el DME reacciona con un radical OH para formar CH_3OCH_2 , a través de la Reacción R.516.



Este compuesto puede reaccionar a través de 3 vías. Por un lado, se combina con oxígeno bajo todas las estequiométrias estudiadas para formar CH_2O y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ en presencia de un tercer cuerpo. Además, existe una tercera reacción que no tiene lugar cuando λ es 35 en la que se produce CH_2O y CH_3 (R.522)



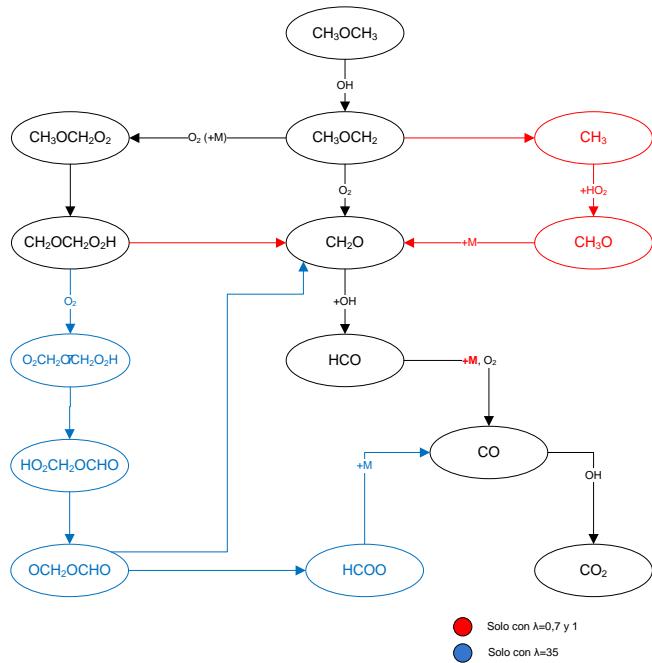
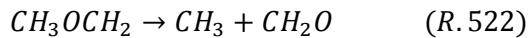
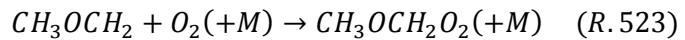
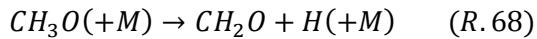
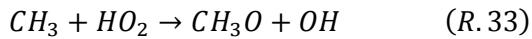
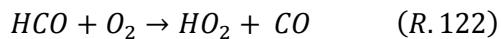
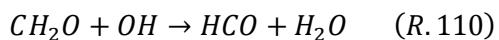


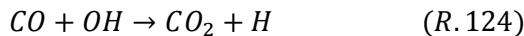
Figura H.1. Caminos de reacción del DME a 20 bares

El CH_3 formado reacciona con HO_2 dando lugar a la aparición de CH_3O , que a su vez, y en presencia de un tercer cuerpo, se descompondrá dando lugar de nuevo a CH_2O .



Todo el CH_2O que se va formando se combina con OH produciendo HCO , que reaccionará de una manera o de otra dependiendo de la estequiométría para producir CO . En los tres casos estudiados, lo hace uniéndose a O_2 , aunque cuando no hay exceso de O_2 , también puede hacerlo en presencia de un tercer cuerpo. El último paso para llegar a obtener CO_2 se desarrolla a través de la reacción del CO con el radical OH .

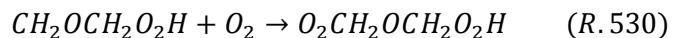
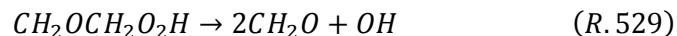




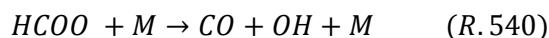
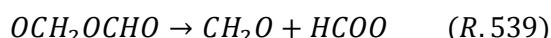
La tercera de las vías por las que puede reaccionar el CH_3OCH_2 consiste en su combinación con O_2 y con un tercer cuerpo para formar $CH_3OCH_2O_2$, que a su vez se transformará en $CH_2OCH_2O_2H$, a través de la reacción R.531.



Este último compuesto formado, reaccionará de diferente manera según la estequiometría. Con valores de lambda de 0,7 y 1, se descompone dando lugar a CH_2O , mientras que para valores de lambda iguales a 35, reacciona con O_2 formando $O_2CH_2OCH_2O_2H$, que se descompondrá para dar lugar a HO_2CH_2OCHO .



El compuesto formado en último lugar continua descomponiéndose, esta vez en CH_2O , que continuará reaccionando a través del mecanismo ya visto, y en $HCOO$, que formará CO en presencia de un tercer cuerpo.



H.1.2. Análisis a 40 y 60 bares de presión

El camino de reacción a través del cual se lleva a cabo la reacción de oxidación del DME a 40 y a 60 bares es el mismo (Figura H.2), que a su vez es muy parecido al que se ha explicado para una presión de 20 bares. De hecho, la única diferencia es que ahora no se produce la reacción R.522 a través de la cual, el CH_3CH_2 se descomponía para dar lugar a la aparición de CH_3

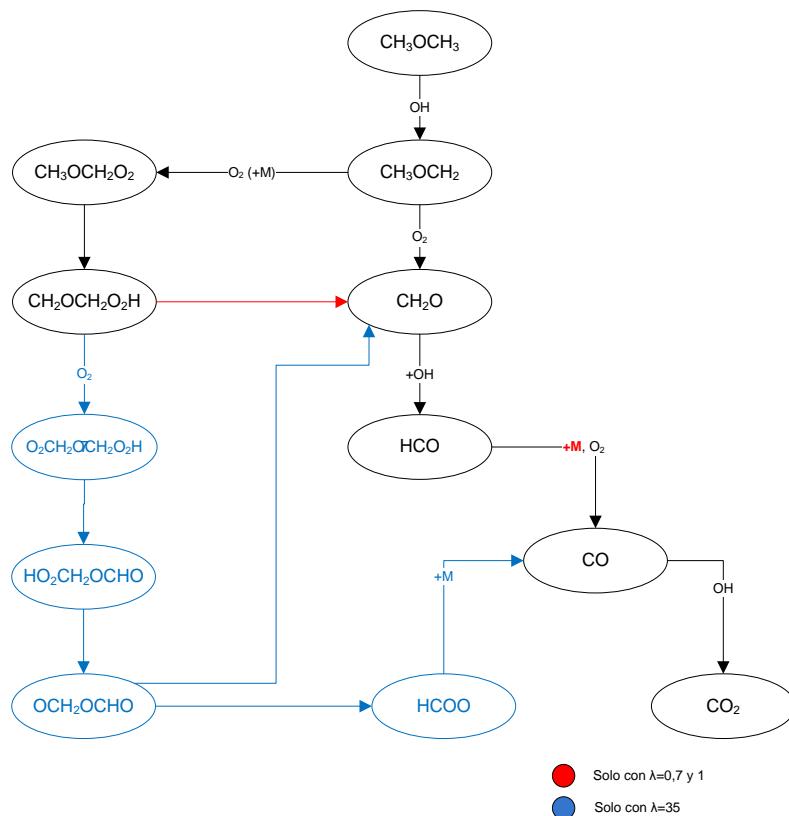


Figura H.2. Caminos de reacción del DME a 40 y 60 bares

H.2. Caminos de reacción para el DME con NO

Cuando se introduce NO junto al resto de los gases, el camino de reacción a través del cual se desarrolla la reacción es mucho más complejo que cuando se trabaja sin él. De nuevo, se analizará cómo evoluciona la reacción estudiando los experimentos por separado según la presión a la que fueron realizados.

H.2.1. Análisis a 20 bares de presión

La Figura H.3 recoge el camino de reacción que sigue el DME cuando se trabaja a 20 bares de presión. Como puede observarse, ahora intervienen muchas más especies que antes, llegándose del mismo modo a obtener CO_2 como producto final.

Como ya ocurría cuando no se introducía NO, en primer lugar, todo el CH_3OCH_3 reacciona para dar lugar a CH_3OCH_2 . Esta reacción puede desarrollarse o

bien uniéndose a un radica OH o a un radica H bajo condiciones reductores y estequiométricas.

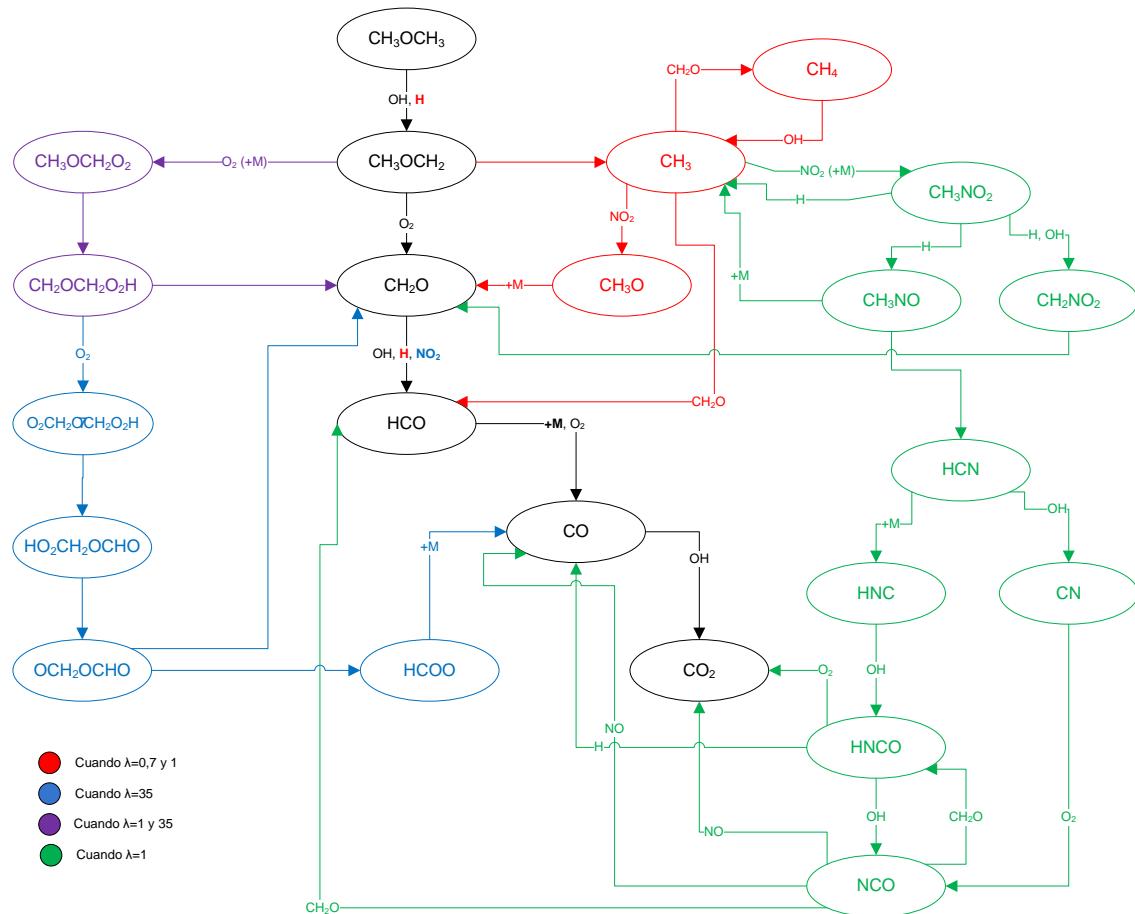
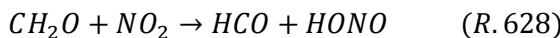
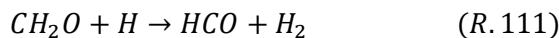
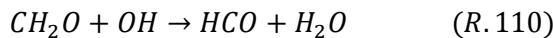


Figura H.3. Caminos de reacción del DME-NO a 20 bares

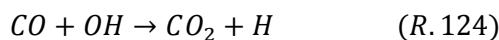
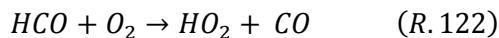
A partir de este punto, el diagrama se divide en 3 partes diferenciadas según el producto que se forme a partir del CH₃OCH₂.

En primer lugar, para los 3 casos estudiados, se produce su reacción con O₂ y se forma CH₂O. Este compuesto puede combinarse a su vez con OH para formar HCO ($\lambda=35, 1$ y $0,7$), o también puede hacerlo con H ($\lambda=0,7$ y 1) y con NO₂ ($\lambda=35$) y terminar dando el mismo compuesto.

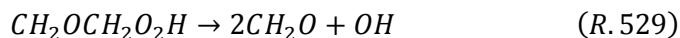
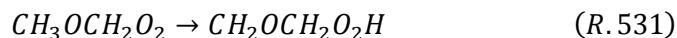




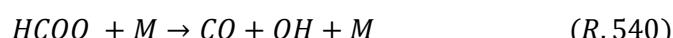
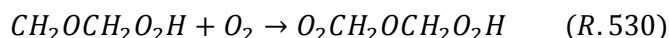
El HCO reacciona con O_2 o a través de un tercer cuerpo dando lugar a la aparición de CO, que terminará combinándose con OH produciendo CO_2 .



La segunda de las ramas en las que se divide el esquema según los productos formados a partir de CH_3OCH_2 es similar a la que ocurría cuando no se introducía NO. Cuando $\lambda=1$ ó 35, se producen las siguientes reacciones, que terminan formando CH_2O y reaccionará según el modelo visto anteriormente.

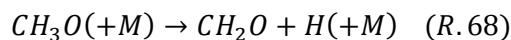
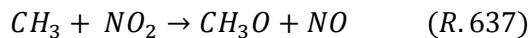
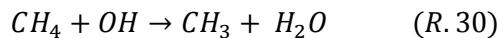
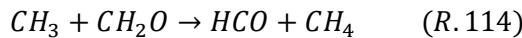
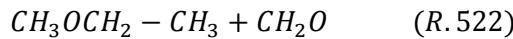


Sin embargo, cuando $\lambda=35$, el $CH_2OCH_2O_2H$ puede seguir reaccionando con O_2 de la siguiente manera:

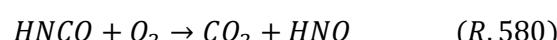
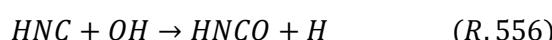
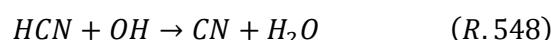
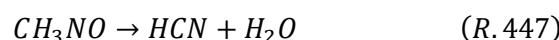
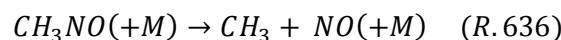
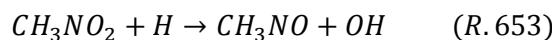
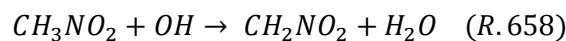
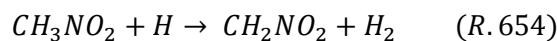
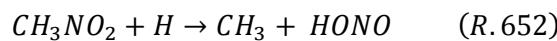


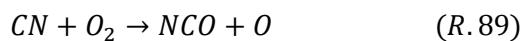
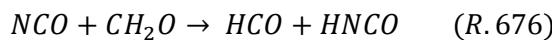
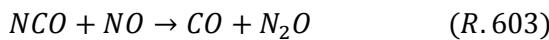
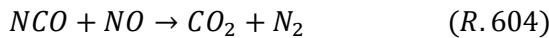
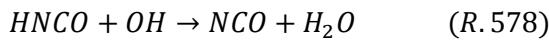
Y por último, la tercera de las ramas del esquema tiene su origen en la formación de CH_3 a partir de CH_3OCH_2 cuando $\lambda=0,7$ ó 1. Este compuesto puede unirse a CH_2O para formar HCO y CH_4 y también a NO_2 y dar lugar a la aparición de

CH_3O . Posteriormente, el CH_4 se convertirá de nuevo en CH_3 a través de su reacción con el radical OH, y el CH_3O formará CH_2O en presencia de un tercer cuerpo.



Cuando $\lambda=1$, el CH_3 puede reaccionar con NO_2 en presencia de un tercer cuerpo y desarrollar un nuevo camino de reacción. Las reacciones que intervienen en él son las que siguen:





H.2.2. Análisis a 40 bares de presión

El esquema donde se recoge el camino de reacción que sigue en DME durante su oxidación en presencia de NO a 40 bares está representado en la Figura H.4.

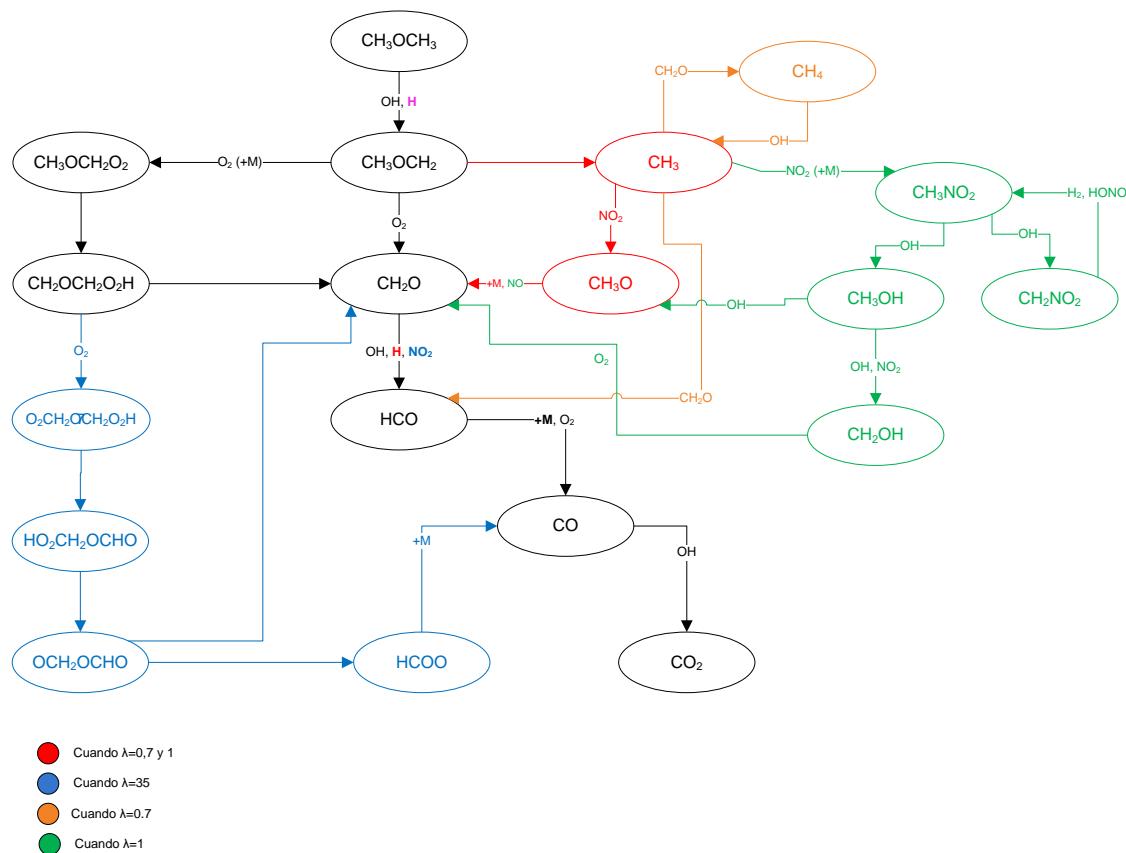
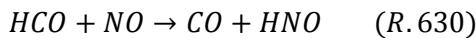


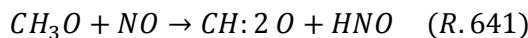
Figura H.4. Caminos de reacción del DME-NO a 40 bares

Como puede comprobarse, guarda muchas similitudes con el que se ha explicado en el apartado anterior para una presión de 20 bares, aunque también existen entre ambos importantes diferencias.

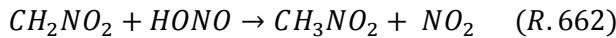
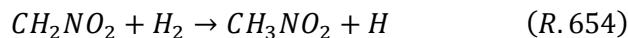
Las reacciones que tienen lugar y las especies intermedias que se forman son las mismas en las que habían sido denominadas como primera y segunda rama del esquema (formación de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ y CH_2O a partir de CH_3OCH_2), salvo por la nueva reacción que se produce en condiciones estequiométricas y reductoras a través de la cual, el HCO reacciona con NO para formar CO



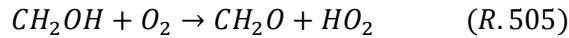
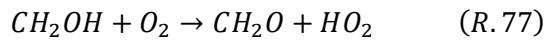
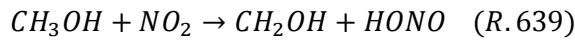
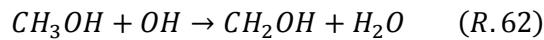
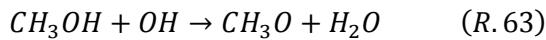
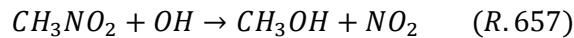
No ocurre lo mismo con la tercera de las ramas (formación de CH_3 a partir de CH_3OCH_2) existiendo diferencias mayores. Cuando se trabaja bajo condiciones estequiométricas, el CH_3O puede producir ahora CH_2O combinándose con NO , además de a través de la reacción R.68 como ocurría en el caso anterior.



Por otro lado, existen múltiples diferencias en cuanto a la reactividad del CH_3NO_2 . Parte de él se une a un radical OH para formar CH_2NO_2 que posteriormente reaccionará con H_2 o con HONO y volverá a formar el mismo compuesto



También puede dar como producto CH_3OH al juntarse con un radical OH , compuesto que continuará reaccionando hasta formar CH_3O ó CH_2O y seguir uno de los caminos que se ha visto con anterioridad.



H.2.3. Análisis a 60 bares de presión

Si la presión de operación es de 60 bares, el camino de reacción es mucho más sencillo que en los casos anteriores, tal y como puede comprobarse en la Figura H.5.

Todas las reacciones que se producen ya se han visto en los apartados H.2.1. ó H.2.2, correspondientes al estudio de los caminos de reacción de la oxidación del DME en presencia de NO a 20 y 40 bares respectivamente, a excepción de una, la reacción R.631, a través de la cual, el HCO se convierte directamente en CO₂ reaccionando con NO₂ bajo condiciones estequiométricas.

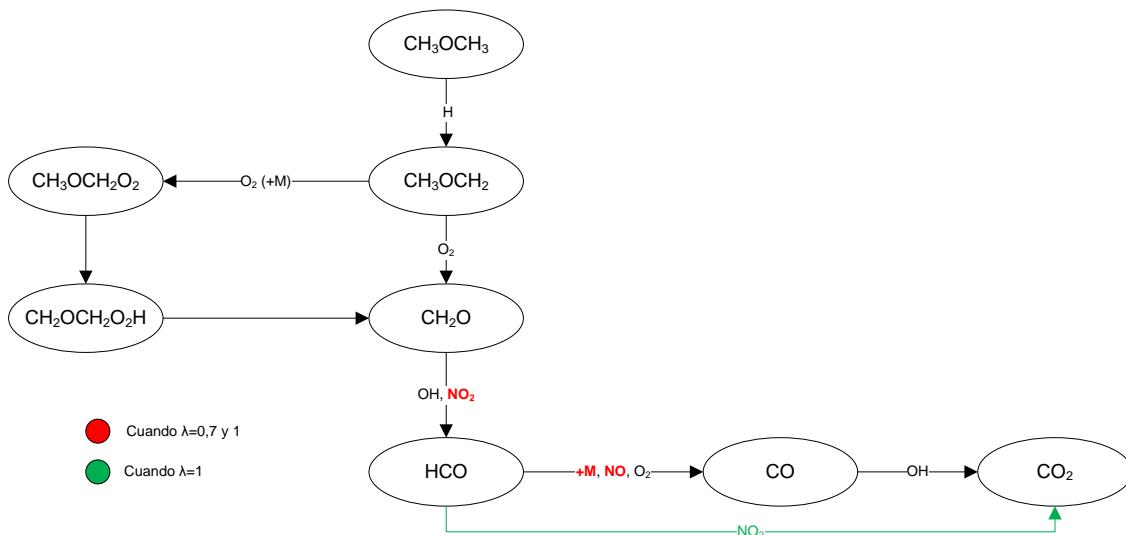
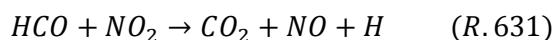


Figura H.5. Caminos de reacción del DME-NO a 40 bares

H.3. Caminos de reacción para el etanol

Para su estudio, de nuevo se ha realizado un esquema para cada una de las presiones con las que se trabaja. Existen muchas similitudes entre ellas, aunque el exceso o el déficit de oxígeno provoca que también aparezcan importantes diferencias.

H.3.1. Análisis a 20 bares de presión

Las principales reacciones que se producen se muestran en la Figura H.6. Las partes del esquema que están en color negro tienen lugar tanto en condiciones

estequiométricas como en condiciones reductoras y oxidantes. El resto, quedan acotadas a las condiciones que aparecen en la leyenda de la figura.

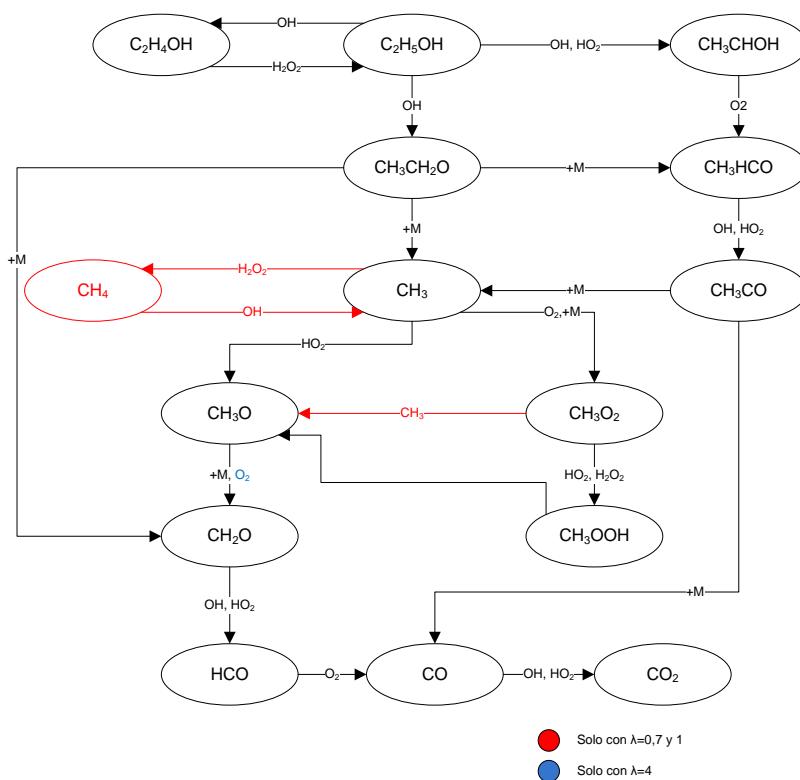
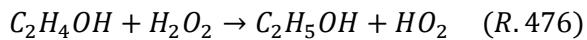


Figura H.6. Caminos de reacción del etanol a 20 bares

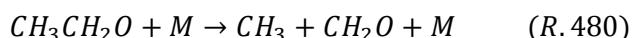
En primer lugar, el etanol reacciona con el radical OH produciendo C_2H_4OH , CH_3CHOH y CH_3CH_2O y una molécula de H_2O en los tres casos. La formación del primero de los compuestos es prácticamente constante para todos los valores de lambda, mientras que en el caso de los otros dos, el CH_3CHOH se forma más en condiciones reductoras y el CH_3CH_2O en condiciones oxidantes. El etanol además puede reaccionar con HO_2 , dando como producto de nuevo CH_3CHOH .



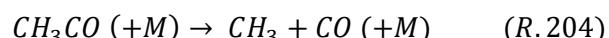
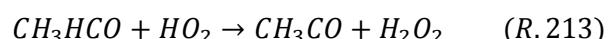
Todo el C_2H_4OH formado reacciona con H_2O_2 para dar de nuevo etanol a través de la siguiente reacción:



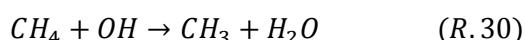
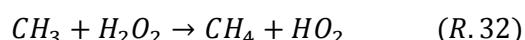
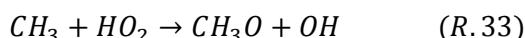
El segundo compuesto que se formaba a partir del etanol, el CH_3CH_2O , se descompone en presencia del tercer cuerpo (M) para formar CH_3HCO por un lado y CH_3 y CH_2O por el otro. La cantidad producida del primero disminuye a medida que aumenta la cantidad de oxígeno introducida, favoreciéndose así el desarrollo de la segunda reacción.



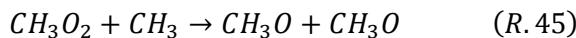
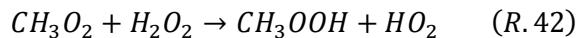
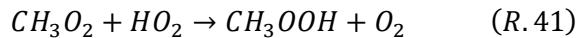
Y por último, el tercero compuesto que se obtiene directamente a partir del etanol, el CH_3CHCO , reacciona en su totalidad con O_2 para dar lugar a CH_3HCO , que también reaccionará por completo con el radical OH o con HO_2 para formar CH_3CO . Este último compuesto, en presencia del tercer cuerpo, se descompone dando lugar a la aparición del radical CH_3 y de CO.



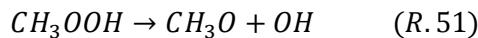
El CH_3 , por su parte, en presencia de HO_2 o de O_2 con un tercer cuerpo, produce CH_3O_2 y CH_3O respectivamente, siendo mucho mayor la importancia de la segunda reacción con valores altos de lambda. Además, cuando se trabaja con condiciones estequiométricas o reductoras, el CH_3 puede reaccionar con H_2O_2 dando lugar a CH_4 , aunque posteriormente, éste reaccionará con el radical OH para generar de nuevo CH_3 .



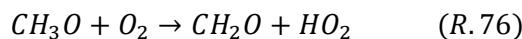
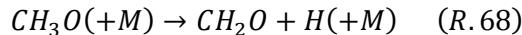
El CH_3O_2 puede reaccionar a su vez de tres formas distintas. En las dos primeras utiliza o bien HO_2 o H_2O_2 para formar CH_3OOH . En la tercera de ellas, se requiere la presencia de CH_3 y una cantidad de O_2 menor o igual a la estequiométrica para formar CH_3O .



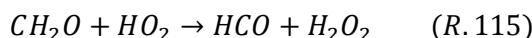
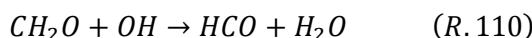
El CH_3OOH formado en la etapa anterior reacciona prácticamente en su totalidad para todos los valores de lambda estudiados descomponiéndose también en CH_3O .



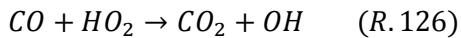
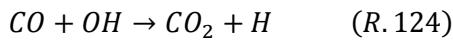
En presencia de un tercer cuerpo, el CH_3O puede descomponerse y dar lugar a la aparición de CH_2O . Además, cuando lambda es 4, se produce una segunda reacción en la que interviene el O_2 , generándose el mismo producto.



Una vez que se ha alcanzado el CH_2O , el siguiente paso es la formación de HCO , que puede tener lugar reaccionando el CH_2O o bien con OH o con HO_2 , obteniéndose en ambos casos HCO . A su vez, este compuesto reacciona con O_2 casi por completo para producir la aparición de CO .



El último paso es la transformación del CO en el CO_2 . Para ello, es necesaria la presencia de OH o de HO_2 , siendo más importante la primera de las reacciones cuando se trabaja con valores altos de lambda y la segunda cuando dichos valores son bajos.



H.3.2. Análisis a 40 bares de presión

El esquema donde se representan los caminos de reacción cuando se produce la oxidación del etanol a 40 bares bajo diferentes condiciones estequiométricas se muestra en la Figura H.7. Las líneas negras representan que la reacción tiene lugar para todos los valores de lambda estudiados, y las de color, dependen de lo que se indica en la leyenda.

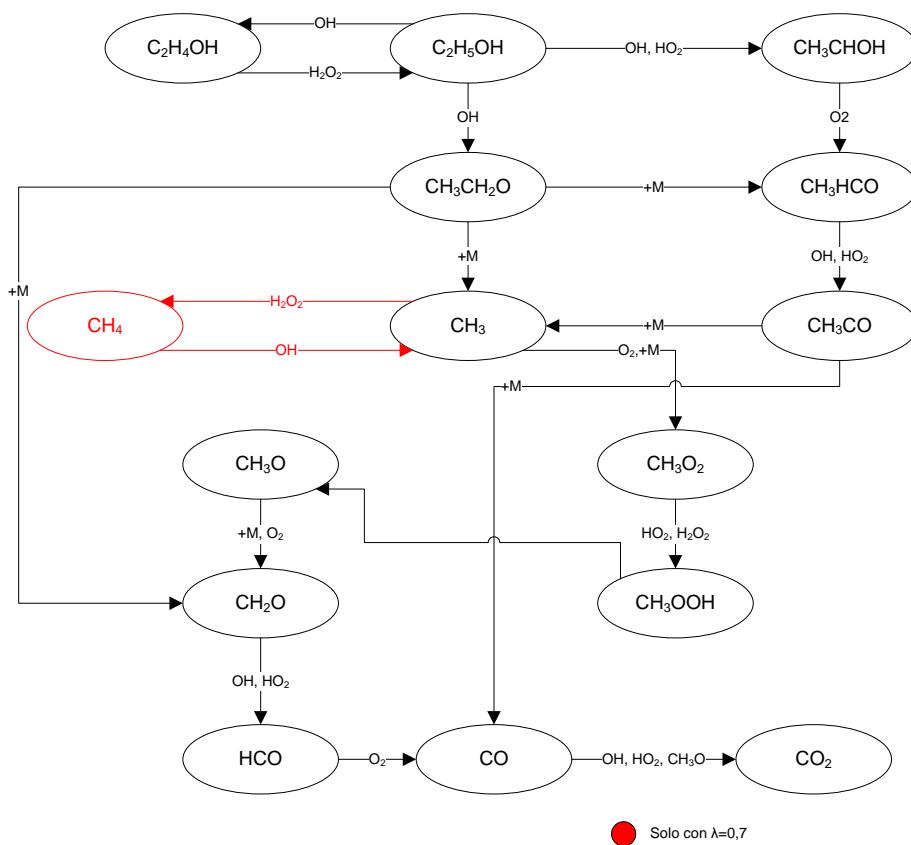


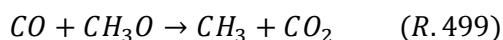
Figura H.7. Caminos de reacción del etanol a 40 bares

En este caso, las reacciones que tiene lugar son muy similares a las del apartado anterior, pero existen algunas diferencias.

La primera de ellas ocurre con del radical CH₃. Ahora, la reacción de formación de CH₄ solo se produce cuando se trabaja en condiciones reductoras, y la reacción 37, en la que se obtiene CH₃O₂ a partir de este radical, no se desarrolla.

La segunda diferencia es que la reacción 45, que tenía lugar cuando la presión era de 20 bares y $\lambda=0,7$ o 1 y a través de la cual se producía CH_3O a partir de CH_3O_2 , ahora no ocurre.

La última diferencia es que ahora, el CO se descompone a CO_2 por una nueva reacción, en la que utilizando CH_3O , se obtiene dicho compuesto además de CH₃. Dicha reacción se ve más favorecida con condiciones reductoras.



H.3.3. Análisis a 60 bares de presión

El camino de reacción cuando la presión es de 60 bares se muestra en la Figura H.8. Ahora, las reacciones que se producen son las mismas para todas las lambdas estudiadas.

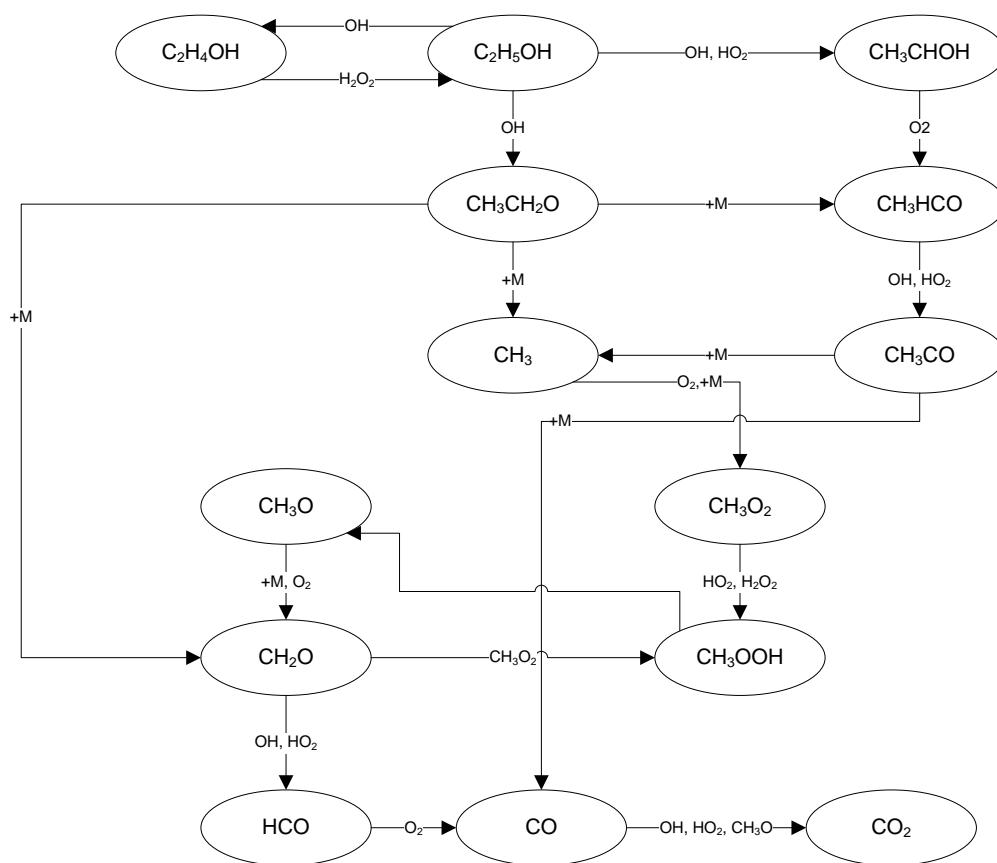
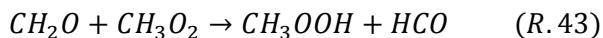


Figura H.8. Caminos de reacción del etanol a 60 bares

La única diferencia que existe entre la Figura H.8 y la Figura H.7, correspondiente a una presión de trabajo de 40 bares, es que ahora no se produce

CH₄ a partir del CH₃ y que el CH₂O reacciona con el CH₃O₂ para dar lugar a CH₃OOH a través de la siguiente reacción:



H.4. Caminos de reacción para el etanol con NO

Los caminos de reacción cuando se introducen 5000 ppm de etanol y 500 ppm de NO son los que se muestran en las Figuras H.9-11. Cada una de ellas muestran las reacciones que se producen cuando se trabaja a una presión de 20, 40 y 60 bares respectivamente.

H.4.1. Análisis a 20 bares de presión

El camino de reacción que se produce hasta llegar al CO₂ partiendo desde el etanol se muestra en la Figura H.9.

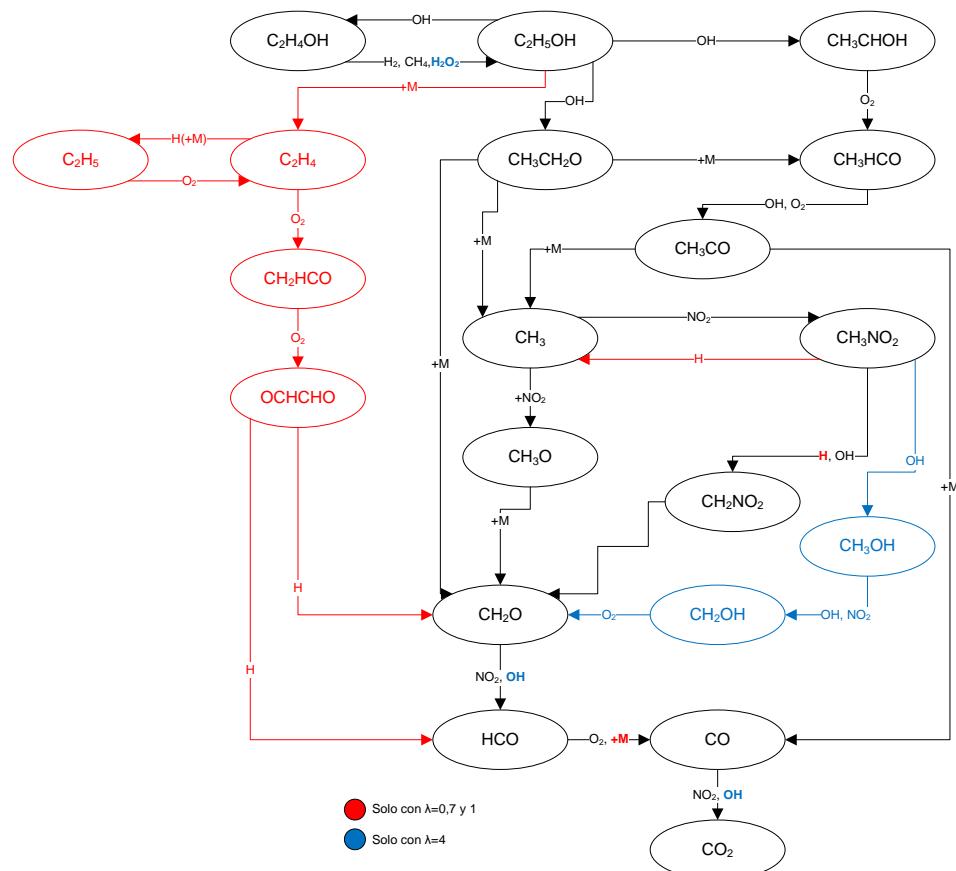
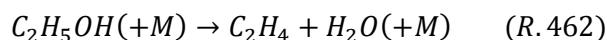
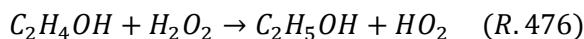
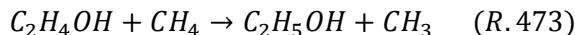
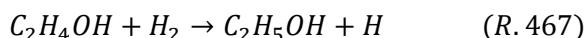


Figura H.9. Caminos de reacción del etanol con NO a 20 bares

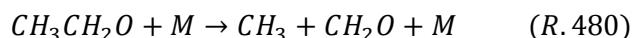
El etanol comienza reaccionando dando lugar a los mismos compuestos que se obtenían cuando no se introducía NO (C_2H_4OH , CH_3CH_2O Y CH_3CHOH), además de C_2H_4 cuando lambda tiene valores de 0,7 o 1. Para obtener los compuestos que ya se obtenían sin NO, el etanol necesita la presencia de OH, mientras que para la formación de C_2H_4 , se requiere la presencia de un tercer cuerpo.



El primero de ellos, el C_2H_4OH se forma cuando el etanol reacciona con OH, para posteriormente reaccionar este compuesto con H_2 y CH_4 o con H_2O_2 cuando se trabaja en condiciones estequiométricas o reductoras y volver a formar así de nuevo etanol.



El segundo compuesto que se formaba a partir del etanol, el CH_3CH_2O , se descompone en presencia del tercer cuerpo (M) para formar CH_3HCO por un lado y CH_3 y CH_2O por el otro, que es lo mismo que ocurría cuando no había NO.

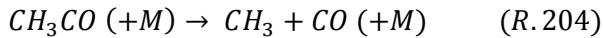


Por otro lado, el CH_3CHOH , que es el tercero de los compuestos producidos directamente a partir de etanol, reacciona por completo con O_2 para formar CH_3HCO , que también reaccionará en su totalidad con O_2 o con el radical OH para dar lugar a CH_3CO . La cantidad formada utilizando O_2 en vez de OH será mayor cuanto mayor sea el valor de lambda con el que se esté trabajando.

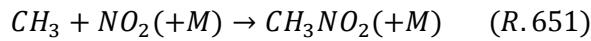
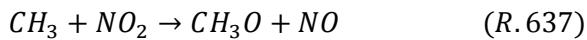




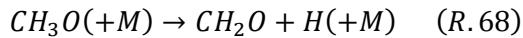
El CH_3CO , en presencia del tercer cuerpo, se descompone en su totalidad dando lugar a la aparición del radical CH_3 y de CO .



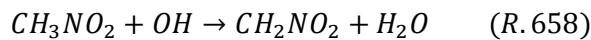
El radical CH_3 puede reaccionar de dos maneras distintas. Por un lado, para dar lugar a CH_3O utilizando para ello NO_2 y por el otro, para formar CH_3NO_2 utilizando el mismo compuesto además de un tercer cuerpo.



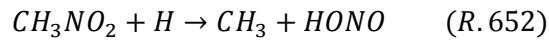
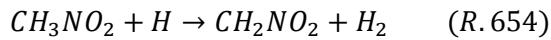
En presencia de un tercer cuerpo, prácticamente todo el CH_3O formado en la etapa anterior reacciona dando lugar a CH_2O .



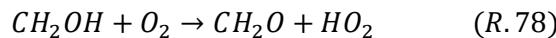
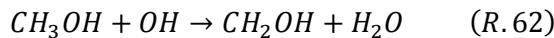
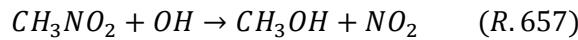
Y por el otro lado, el CH_3NO_2 formado a partir del radical CH_3 , reacciona de una manera o de otra dependiendo de la estequiometría con la que se esté trabajando. Para todas ellas, ocurre la reacción en la que este compuesto reacciona con OH para formar CH_2NO_2 , que posteriormente se descompondrá para dar lugar a CH_2O .



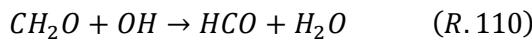
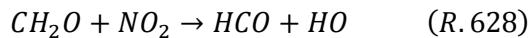
Cuando se trabaja en condiciones estequiométricas o reductoras, se produce además una segunda reacción a partir de la cual se obtiene CH_2NO_2 , interviniendo esta vez el H . Además, en dichas condiciones, el CH_3NO_2 reacciona con H para formar de nuevo el radical CH_3 .



Cuando las condiciones de trabajo son oxidantes, aparece una nueva reacción en la cual, el CH_3NO_2 reacciona con OH para formar CH_3OH . El metanol, en presencia de OH o NO_2 da lugar a la aparición de CH_2OH , que también reaccionará con O_2 para dar de nuevo CH_2O . Independientemente del camino de reacción que se siga a partir del CH_3NO_2 y de la estequiometría que se utilice, se llega a obtener el mismo producto, que es el CH_2O .

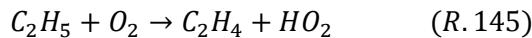
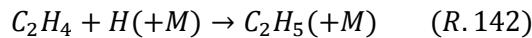


El CH_2O puede reaccionar de 2 maneras. La primera de ellas se produce para los 3 valores de lambda estudiados y necesita la presencia de NO_2 para dar como producto HCO. La segunda de ellas, únicamente se produce cuando lambda es 4 y el HCO es producido utilizando OH.

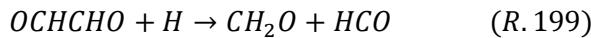
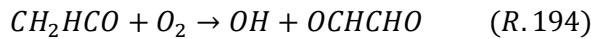


Cuando se ha comenzado a nombrar el camino de reacción que se produce en la oxidación del etanol con NO a 20 bares, se ha mencionado que cuando las condiciones de operación eran estequiométricas o reductoras, el etanol reaccionaba también con un tercer cuerpo para dar lugar a C_2H_4 . Ahora es el momento de ver cómo reacciona dicho compuesto.

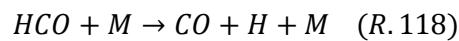
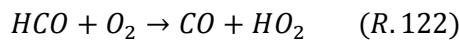
Por un lado, el C_2H_4 puede reaccionar con O_2 para formar CH_2HCO o con H y la presencia de un tercer cuerpo para formar C_2H_5 . Este compuesto, volverá a reaccionar por completo con O_2 dando lugar a de nuevo a C_2H_4 .



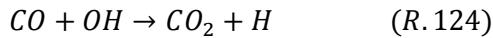
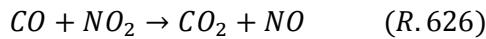
Todo el CH_2HCO formado, en presencia de O_2 , da lugar a OCHCHO , que a su vez, reacciona con el radical H formando HCO y CH_2O



Una vez que se ha llegado al HCO , se produce la reacción a través de la cual, dicho compuesto se combina con O_2 para dar CO . Además, si se trabaja en condiciones estequiométricas o reductoras, esta reacción también se puede producir con la presencia de un tercer cuerpo.



El último paso es la transformación del CO en CO_2 . Para ello, es necesario que se combine con NO_2 o con OH cuando las condiciones son oxidantes.



H.4.2. Análisis a 40 bares de presión

Cuando la presión de trabajo es de 40 bares, existen importantes diferencias frente a cuando la presión era de 20 bares. Además, se producen diferentes caminos de reacción dependiendo del valor de lambda con el que se esté trabajando. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura H.10. Las líneas negras representan reacciones que ocurren para todos los valores de lambda estudiados, mientras que los de colores dependen de lo que se indica en la leyenda de la figura.

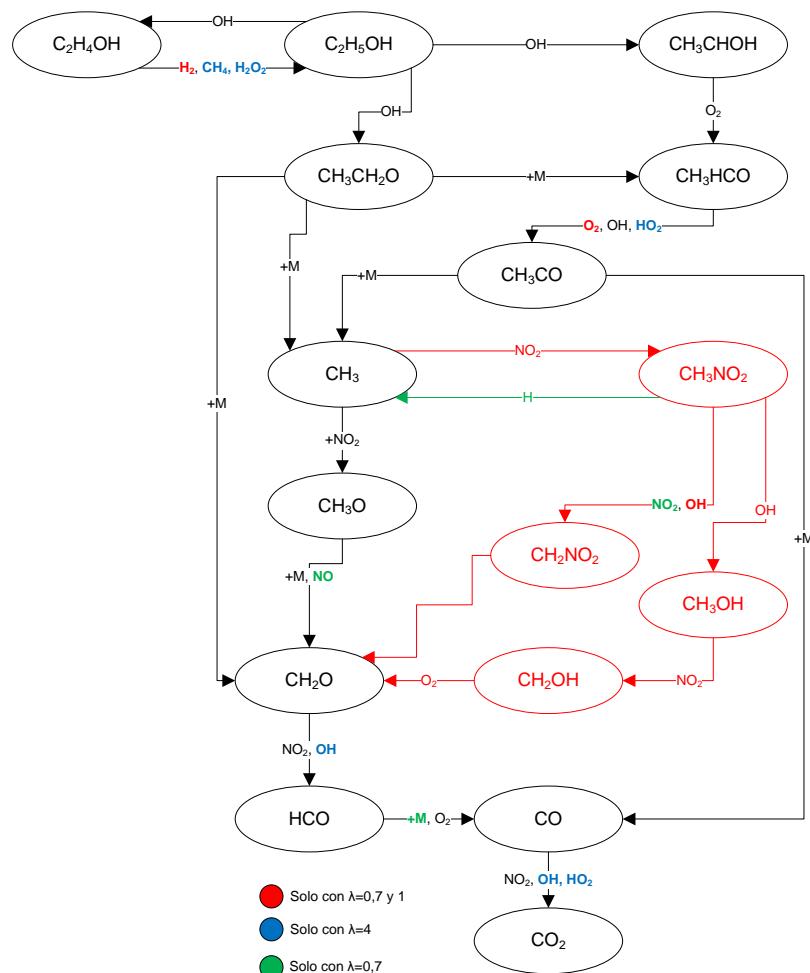
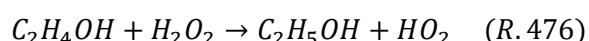
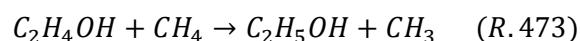
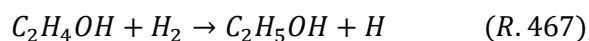


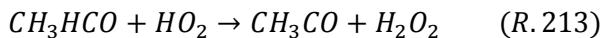
Figura H.10. Caminos de reacción del etanol con NO a 40 bares

La primera diferencia se encuentra es que ahora, no se produce la reacción 462 a través de la cual, el C_2H_5OH reaccionaba para dar C_2H_4 y por lo tanto, todo el camino de reacción a través del cual este compuesto llegaba a transformarse en HCO ha desaparecido.

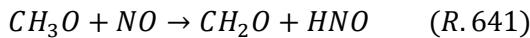
Por otro lado, cuando el etanol reacciona para formar C_2H_4OH , ahora la reacción que se produce para formar de nuevo el etanol depende de la estequiometría que se esté utilizando en el experimento. Cuando λ es 0,7 o 1, se utiliza H_2 , mientras que cuando las condiciones son oxidantes, es necesaria la presencia de CH_4 o H_2O_2 .



La siguiente diferencia se produce en las reacciones en las que se ve afectado el CH₃HCO. Para todas las estequiométrías, éste reacciona con OH para formar CH₃CO, pero además, si las condiciones son reductoras o estequiométricas, también puede combinarse con O₂ para formar el mismo producto. Aparece a esta presión una nueva reacción que únicamente tiene lugar cuando las condiciones de operación son oxidantes a través de la cual, se obtiene CH₃CO reaccionando el CH₃HCO con HO₂.



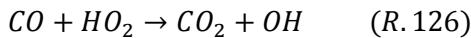
El CH₃O formado puede transformarse en CH₂O a 40 bares reaccionando con un tercer cuerpo, como lo hacía cuando la presión de trabajo era de 20 bares, o bien en presencia de NO y condiciones oxidantes.



Con respecto al CH₃NO₂, ahora únicamente se obtiene a partir del radical CH₃ cuando lambda es 0,7 o 1. Las reacciones en las que se ve involucrado también dependen fuertemente de la estequiometría, ya que para que vuelva a formar CH₃ reaccionando con H, las condiciones deben ser reductoras, produciéndose también en esas condiciones una nueva reacción a través de la cual, reacciona con NO₂ para formar CH₂NO₂.



Por último, aparece una nueva reacción en la transformación de CO a CO₂ cuando las condiciones son oxidantes. En esta reacción, se utiliza HO₂ como reactivo.



H.4.3. Análisis a 60 bares de presión

Como se puede observar en la Figura H.11, donde se representan los caminos de reacción del etanol con NO para una presión de 60 bares, los compuestos que intervienen son los mismos que cuando la presión era de 40 bares, aunque ahora, se producen reacciones nuevas y otras han desaparecido.

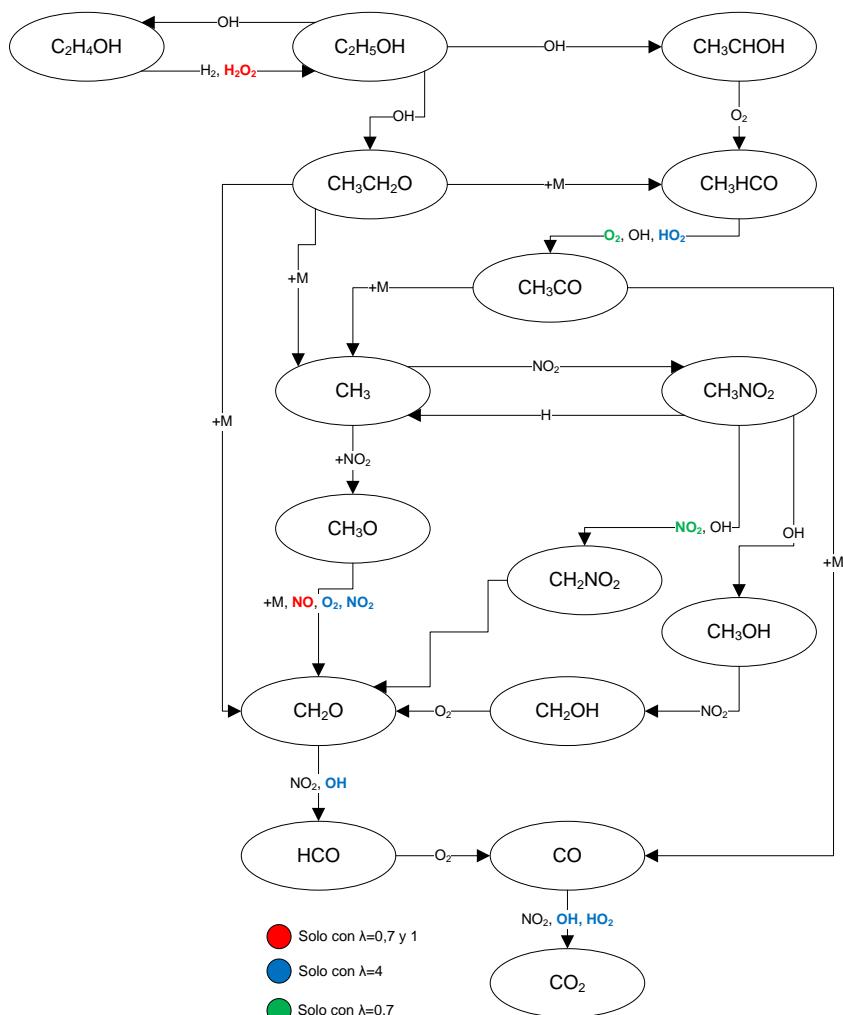
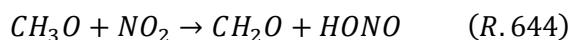
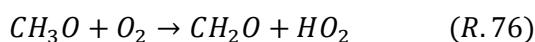


Figura H.11. Caminos de reacción del etanol con NO a 60 bares

Las reacciones nuevas se producen en la transformación de CH_3O a CH_2O donde ahora, en condiciones oxidantes, la reacción también puede desarrollarse en presencia de O_2 o de NO_2 , además de con NO o con un tercer cuerpo como cuando se trabajaba con presiones menores.



Las reacciones que ahora no tienen lugar son R.473 y R.118, en las que se veían implicados el C_2H_4OH y el HCO respectivamente.