
Trabajo Fin de Máster

**OXIDACIÓN DEL 2,5-DIMETILFURANO Y SU
INTERACCIÓN CON EL ÓXIDO DE NITRÓGENO**



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



Autora: Kátiuska Alexandrino De Freitas.
Directora: María Ujué Alzueta Anía.

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza).
Realizado en: Grupo de Procesos Termoquímicos del Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Investigación en Ingeniería de
Aragón.

Septiembre, 2013.

Agradecimientos

“La vida es un rompecabeza, cada meta alcanzada representa una pieza más que nos hace sentir más completos”. Y aquí estoy obtenido más una pieza de mi vida, por lo que quiero agradecer a las personas que me han ayudado y acompañado a alcanzar esta nueva meta:

Primero agradecer a Dios por permitir hacerme más completa.

Gracias a la Dra. Mária Ujué Alzueta Anía , por permitirme realizar este trabajo fin de máster en su grupo de investigación y por la confianza y buenos consejos aportados.

Agradecer también a las chicas del grupo María, Nazly, Cristina y Lorena por la ayuda brindada a lo largo de la investigación.

Y por último, y no menos importante, a mi familia y amigos, una vez más gracias por el apoyo y la confianza brindada.

Resumen

OXIDACIÓN DEL 2,5-DIMETILFURANO Y SU INTERACCIÓN CON EL ÓXIDO DE NITRÓGENO

Las estrictas regulaciones de emisiones para el sector de transportes, así como el agotamiento de las reservas y los precios crecientes del petróleo crudo, han hecho aumentar el esfuerzo para desarrollar nuevos combustibles más sostenibles. Un nuevo combustible prometedor es el 2,5-dimetilfurano (DMF). El DMF se puede obtener por un proceso catalítico, donde la materia prima es la fructosa. Este biocombustible posee características interesantes como es su alto punto de ebullición, insolubilidad en agua y alta densidad energética. En la práctica, ya se ha testado, tanto como combustible así como aditivo, en motores a gasolina y diesel mostrando resultados prometedores.

En este contexto y con el objeto de contribuir con el estudio sobre este biocombustible, este trabajo tuvo como principal objetivo el de estudiar la oxidación del DMF en un reactor de flujo variando la temperatura (300-1100 °C), estequiometría (λ =0-30), concentración de DMF (100 ppm y 300 ppm), y la presión (1 bar y 20 bar). También se estudió la interacción del DMF con el NO (contaminante que se forma en cualquier motor de combustión interna) a las diferentes condiciones a presión atmosférica, introduciendo 900 ppm de este gas. De este modo, se identificó la influencia que ejerce la temperatura, la estequiometría, la concentración de DMF, la presión y la presencia de NO sobre la oxidación del DMF. Con los resultados obtenidos se validó un modelo cinético-químico que describe la pirólisis y oxidación del DMF (323 especies y 1690 reacciones), y con el cual se realizaron análisis de velocidad de reacción y de sensibilidad con el objetivo de identificar las principales rutas de reacción y las reacciones a las que los resultados son más sensibles. Además, se estudió también la formación de hollín a partir de la pirólisis del DMF ([DMF]=6000 ppm y T=1200 °C) usando un reactor de flujo.

Los resultados experimentales indican que únicamente condiciones oxidantes y muy oxidantes modifican el inicio de consumo de DMF desplazándolo a temperaturas más bajas y adelantando consecuentemente, el comienzo de formación de los productos de combustión (CO, CO₂ y H₂). La presencia de H₂ sólo se detecta para bajas concentraciones de oxígeno.

Usar concentraciones diferentes de DMF (100 ppm y 300 ppm), no influye sobre el perfil de su concentración, a no ser que se trabaje en condiciones muy oxidantes y en ausencia de NO, ya que en este caso el inicio de consumo de DMF se desplaza a menores temperaturas. Por otro lado, usar una concentración mayor de DMF y temperaturas elevadas ayuda a disminuir la concentración de NO, para cualquier estequiometría. Además, usar una concentración superior, ayuda a la formación de gases tales como etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆) y acetileno (C₂H₂) cuando las condiciones son de poco oxígeno.

El aumento de presión desplaza el inicio de consumo de DMF a menores temperaturas, adelantando así la formación de los productos de combustión. Además, con el aumento de presión se disminuye la formación de C₂H₄ y se inhibe la formación de C₂H₆ y C₂H₂. Lo que es favorable ya que el C₂H₄ y C₂H₂ son considerados precursores del hollín.

La presencia de NO desplaza el inicio de consumo de DMF a menores temperaturas únicamente en condiciones oxidantes y muy oxidantes. Sin embargo, para el resto de estequiometrías estudiadas no existe influencia sobre el perfil de concentración del DMF. Con todo, en estos casos la presencia de NO disminuye la velocidad de formación de los productos de combustión.

La pirólisis a 1200 °C y 6000 ppm de DMF, durante tres horas, produce gases tales como H₂, CO, CH₄, C₂H₂, CO₂ y C₂H₄, encontrándose el H₂ en mayor cantidad (16127 ppm). Como producto sólido se obtuvo aproximadamente 1,42 g de hollín.

Los datos experimentales a presión atmosférica se ajustan bien al modelo cinético-químico, sin embargo, se deberían hacer mejoras al mismo con objeto de simular mejor los experimentos a presión. Por otro lado, con el análisis de velocidad de reacción realizado a los experimentos a presión atmosférica se observó que la principal vía para el consumo de DMF para todas las estequiometrías, a excepción de condiciones muy oxidantes, cuando se ha consumido aproximadamente 50 % de DMF es la abstracción de un átomo H de uno de los grupos metilo del DMF, originando el radical resonante 5-metil-2-furanilmetilo (C₆H₇O). A su vez, para condiciones muy oxidantes, la principal vía de consumo de DMF es la reacción entre el DMF y el OH para originar C₂H₂, radical acetilo (CH₃CO) y acetaldehído (CH₃CHO). En relación al análisis de sensibilidad, se observó que las reacciones entre el DMF y el O₂, H y OH, son reacciones muy sensibles e influyen en gran medida sobre los resultados en ciertas condiciones.

Nomenclatura

Ar	Argón
CH ₄	Metano
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₄	Etileno
C ₂ H ₆	Etano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
D	Diámetro
DMF	2,5-dimetilfurano
FGP	Fase gas a presión
FGPA	Fase gas a presión atmosférica
FH	Formación de hollín
h	Altura
HC	Hidrocarburos
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
MF	2-metilfurano
Micro-GC	Micro-cromatógrafo de gases
MP	Materia particulada
NO	Monóxido de nitrógeno
NO _x	Óxidos de nitrógeno (Fundamentalmente NO y NO ₂)
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno
PAH	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
P_{sr}	Presión del sistema de reacción
$P_{H_2O}^*$	Presión de vapor de agua
Q_T	Caudal (flujo) total
T_{sr}	Temperatura del sistema de reacción
V_{sr}	Volumen del sistema de reacción
[X]	Concentración de X. Siendo X un reactante
y_v	Fracción molar de vapor de agua
τ	Tau (Tiempo de residencia)
λ	Lambda (Índice de exceso de aire)
ϕ	Relación de equivalencia ($\phi=1/\lambda$)

Unidades

bar	Bar (Presión)
cm ³	Centímetro cúbico. Equivalente a ml (Volumen)
K	Kelvin (Temperatura)
mbar	Milibar (Presión)
min	Minuto (Tiempo)
mlN/min	Mililitro normal por minuto (Caudal volumétrico normalizado)
mm	Milímetro (Distancia)
mmHg	Milímetro de mercurio (Presión)
ppm	Partes por millón (Concentración)
rpm	Revoluciones por minuto (Frecuencia)

Índice

1-Introducción y objetivos.....	1
1.1-Introducción	2
1.2- Objetivos.....	3
2-Antecedentes.	5
2.1- Problemática de los combustibles	6
2.2- Alternativas de combustibles	6
2.3- 2,5-dimetilfurano (DMF).....	7
2.4- Uso del 2,5-dimetilfurano en motores	7
2.4.1- En motores a gasolina.....	7
2.4.2- En motores diesel	8
2.5- Estudio de la pirólisis del 2,5-dimetilfurano	8
2.6- Estudio de la oxidación del 2,5-dimetilfurano	8
2.6.1- En motor	9
2.6.2- A nivel de laboratorio	9
3-Metodología experimental.....	11
3.1- Descripción de las instalaciones experimentales.....	12
3.1.1- Instalación de fase gas a presión atmosférica	12
3.1.2- Instalación de formación de hollín	13
3.1.3- Instalación de fase gas a presión.....	14
3.2- Explicación de los experimentos.....	15
4-Software y modelo cinético-químico.....	19
4.1- Software	20
4.2- Modelo cinético-químico.....	20
5-Discusión de resultados.....	21
5.1- Influencia de la temperatura	22
5.2- Influencia de la estequiometría	23
5.3- Influencia de la concentración de DMF	24
5.4- Interacción con NO.....	27
5.5- Influencia de la presión	29
5.6- Formación de hollín.....	30
6-Análisis de velocidad y sensibilidad.....	31
6.1- Análisis de velocidad de reacción	32
6.2- Análisis de sensibilidad.....	34
7- Conclusiones	35
8- Bibliografía	37

1-Introducción y objetivos.

En esta sección se sitúa el proyecto en su contexto, así como también se indica el objetivo general y objetivos específicos del mismo.

1.1-Introducción

La problemática ambiental ocasionada por las emisiones de los vehículos ha hecho que se establezcan límites de emisiones, los cuales cada vez se hacen más restrictivos. Una de las alternativas propuestas como técnica para reducir dichas emisiones, es la reformulación del combustible. En este campo, estudios revelan el uso de aditivos oxigenados (alcoholes, esteres o éteres) como una buena alternativa.

Son varios los aditivos que se han estudiado en conjunto con la gasolina y con el diesel. Sin embargo, debido a las propiedades y/o los costes de estos compuestos, su aplicación se encuentra restringida. Recientemente surgió el interés por un nuevo compuesto a ser empleado como combustible o como aditivo a la gasolina o al diesel: el 2,5-dimetilfurano (DMF), el cual hasta hace poco tiempo no era de gran interés pues era difícil de sintetizar. Sin embargo, gracias a las continuas investigaciones, ya se puede obtener de forma más rápida y eficiente a través de procesos catalíticos donde la materia prima es la glucosa o la fructosa.

El DMF posee propiedades que lo hacen atractivo, de entre las que se pueden mencionar: alto punto de ebullición, insolubilidad en agua y alta densidad energética. Además, contiene oxígeno en su estructura. De este modo, ya se han realizado algunas investigaciones sobre el uso del DMF como biocombustible o como aditivo a la gasolina o al diesel (Wang y cols. (2013); Daniel y cols. (2013); Zhang y cols. (2013)).

Las investigaciones del DMF se han centrado mayoritariamente en su síntesis, en el estudio de su propagación de llama y especiación, en su termoquímica y en el estudio de su descomposición térmica. Sin embargo, de modo a explorar la aplicación del DMF como biocombustible o como aditivo a la gasolina o al diesel, se hace necesario también estudiar su oxidación. Así, el presente trabajo se centra en estudiar la oxidación del DMF y su interacción con el NO. La intención de estudiar la interacción del DMF con el NO es porque este gas será el más restringido en la normativa que entrará en vigor en el 2014 y se busca conocer si es capaz de reducirlo.

En este contexto, la memoria de este trabajo se estructura en siete secciones. La primera sección, se refiere a esta introducción, con la que se pretende situar el proyecto en su contexto así como mostrar su objetivo general y objetivos específicos. La segunda sección contiene los antecedentes, donde se muestra brevemente el estudio bibliográfico realizado sobre biocombustibles/aditivos alternativos, en especial del DMF. La tercera sección, corresponde a la metodología experimental. Aquí se explica, de forma resumida, las diferentes instalaciones experimentales utilizadas y las condiciones de los experimentos realizados. En la cuarta sección, se indica los software y el modelo cinético-químico empleados para realizar las simulaciones y los análisis de velocidad y sensibilidad de los experimentos. En la quinta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos en la investigación. Así, se expone la influencia que tienen las diversas variables estudiadas sobre la oxidación del DMF y el estudio de la formación de hollín durante la pirólisis del DMF. La sexta sección contiene los análisis de velocidad de reacción y sensibilidad realizados usando los software y el modelo indicados en la cuarta sección. Por último, en la séptima sección se concluyen los resultados obtenidos durante la investigación. Este trabajo también contiene un conjunto de anexos en los cuales se amplía la información aportada en cada una de las secciones de la memoria.

1.2- Objetivos

El presente trabajo se ciñe en las actividades experimentales realizadas en la Universidad de Zaragoza, específicamente, en el Grupo de Procesos Termoquímicos, perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), y tuvo como objetivos los siguientes:

Objetivo General:

Estudiar la oxidación del 2,5-dimetilfurano (DMF) y su interacción con el óxido de nitrógeno (NO) en un reactor de flujo variando las principales variables del proceso.

Objetivos específicos:

1. Realizar la oxidación del DMF en ausencia y en presencia de NO, en un reactor de flujo variando la temperatura, la estequiometría, la concentración de DMF y la presión.
2. Identificar los productos de la oxidación del DMF en ausencia y en presencia de NO, a través de la caracterización cualitativa usando un micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC), un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y analizadores de gases de CO/CO₂ y de NO/NO₂.
3. Estudiar la influencia de la temperatura, la estequiometría, la concentración de DMF, la presión y la presencia de NO sobre la oxidación del DMF, a través de la caracterización cuantitativa de los productos de oxidación usando los equipos mencionados en el punto anterior.
4. Estudiar la posible formación de hollín a partir de la pirólisis del DMF.
5. Interpretar y explicar los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos.
6. Modelar y simular los experimentos, mediante un mecanismo cinético-químico detallado.

2–Antecedentes.

En esta sección se da a conocer la problemática ambiental de los combustibles así como alternativas de combustibles utilizados y estudiados como aditivos a la gasolina y al diesel para disminuir sus emisiones. También se indican las características del DMF y se muestra el estado del arte en relación a su uso en motores a gasolina y diesel. Por último, se pone de manifiesto el estado del arte en relación al estudio de la pirólisis y la oxidación del DMF. Consultar anexo A para ampliar la información sobre la revisión bibliográfica realizada.

2.1– Problemática de los combustibles

En los últimos años, la preocupación por las emisiones provenientes de los gases de escape de los vehículos, ha venido aumentando y ha habido mucho debate acerca de qué combustible, gasolina o diesel, es el más limpio en términos de emisiones. Los motores diesel tienen como ventaja frente a los motores a gasolina la menor emisión de hidrocarburos (HC) y monóxido de carbono (CO), sin embargo originan mayores emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y además, emiten materia particulada (MP). La MP es la combinación de sólidos y líquidos en los gases de escape. Ésta está constituida por material sólido (hollín) producido durante la combustión y por materiales volátiles orgánicos e inorgánicos y puede llevar absorbido hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) los cuales son cancerígenos.

De este modo, el transporte es uno de los sectores que más contribuye a las emisiones de NO_x (responsable de problemas como las lluvias ácidas). Por esta razón, existen normativas que intentan regular este y otros contaminantes como el CO, HC y MP. Así, se logra disminuir el impacto ambiental y los problemas de salud asociados a la contaminación provocada por el transporte.

Actualmente se encuentra en vigor la normativa Euro V y en el 2014 entrara en vigor la Euro VI, la cual se enfoca en las emisiones de NO_x producidas por los vehículos a diesel, siendo el límite de emisiones mucho más restrictivo (Se reducirá de 180 mg/km a 80 mg/km). La dificultad surge cuando se pretende disminuir las emisiones de NO_x sin aumentar las emisiones de MP. Esto porque la formación de la MP se ve favorecida en condiciones de reducción. Lo contrario ocurre para el NO_x, en condiciones de oxidación la formación de este gas se ve favorecida, y depende fuertemente de la temperatura, del tiempo de residencia a altas temperaturas, del tiempo de inyección y de las propiedades del combustible.

Así, las técnicas que se venían aplicando, como son las modificaciones en el motor, el tratamiento de los gases de escape y las alternativas de combustibles, se intentan mejorar de modo a cumplir con las nuevas exigencias. Como ejemplo de alternativas de combustibles, se encuentran los biocombustibles y aditivos oxigenados. La adición de un compuesto oxigenado al diesel aumenta la cantidad de oxígeno, disminuyendo así las emisiones de MP, además que estudios demuestran que esta adición no influencia significativamente sobre las emisiones de NO_x (Huang y cols. (2006); Yanfeng y cols. (2007)).

2.2– Alternativas de combustibles

Han sido diversas las investigaciones realizadas sobre alternativas de combustibles como son los biocombustibles y éstos también han sido estudiados como aditivos a la gasolina y al diesel. En la actualidad, existen dos biocombustibles comercializados: el biodiesel y el bioetanol. Pero debido a sus propiedades y/o sus precios, se requiere seguir investigando sobre otras alternativas de biocombustibles/aditivos.

Algunos de los aditivos que ya han sido estudiados en conjunto con la gasolina y/o con el diesel son: dimetileter (Ji y cols. (2011); Ying y cols. (2006)), dimetil carbonato (Cheung y cols. (2011); Ren y cols. (2008); Wang y cols. (2009); Weng y cols. (2010)), dimetoximetano (Cheung y cols. (2011); Huang (2006); Ren y cols. (2008)), etanol (Esarte y cols. (2009); Ren y cols. (2008); Wang y cols. (2009); Yucesu y cols. (2006)), metanol (Yao y cols. (2008); Zhao y cols. (2011)), diglima (Gill y cols. (2012); Ren y cols. (2008)), dietil adipato (Ren y cols. (2008)), acetato de 2-metoxietil (Yanfeng y cols. (2007)), entre otros. En general, la mayoría de estos compuestos han logrado

disminuir las emisiones producidas por la gasolina y el diesel, y en este último, se logran disminuir las emisiones de MP sin afectar las emisiones de NO_x , aunque esto también depende de las condiciones en que opera el motor.

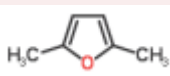
Otro posible biocombustible a ser usado de forma individual o como aditivo es el 2,5-dimetilfurano (DMF). Este biocombustible no tenía casi atención por parte de los investigadores debido a su difícil obtención. Pero recientemente, se ha logrado significativos adelantos para sintetizarlo, en los cuales se obtiene el DMF por procesos de catálisis a partir de la fructosa o glucosa (Dumesic y cols. (2007); Zhao y cols. (2007); Román-Leshkov y cols. (2007)).

2.3- 2,5-dimetilfurano (DMF)

El 2,5-dimetilfurano, derivado del furano, es un compuesto heterocíclico con la fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$. Posee propiedades (Tabla 2.1) que lo hacen atractivo para ser usado como biocombustible o como aditivo a la gasolina o al diesel, siendo así, es considerado un posible biocombustible de segunda generación.

El DMF se puede obtener de la fructosa o de la glucosa. Por ejemplo, Román-Leshkov y cols. (2007) lograron sintetizar DMF a través de la deshidratación catalítica de la fructosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Con esta deshidratación, se produce un compuesto intermediario, el 5-hidroximetilfurfural (HMF, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$) el cual puede ser convertido a DMF por hidrogenólisis catalizada por cobre-rutenio.

Tabla 2.1- Principales propiedades del DMF (Tian y cols. (2011)).

Fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	Densidad del líquido	895,4 kg/m^3 (20 °C)
Estructura molecular		Densidad de vapor (aire=1)	3,31
Masa molecular	96,1289 g/mol	Viscosidad (1 atm, 20 °C)	0,65 cP
Solubilidad en agua	Insoluble < 1mg/ml (22,8 °C)	Número de octano	101,3 *
Punto de ebullición (1 atm)	93,0 °C	Calor de vaporización	332 kJ/kg
Entalpia de vaporización (20 °C)	31,91 kJ/mol	Poder calorífico inferior	33,7 MJ/kg
Entalpia de formación	-97,9 kJ/mol (25 °C)	Radio H/C	1,333*
Presión de vapor	7,2 kPa (22 °C)	Radio O/C	0,167*

*Daniel y cols. (2012).

2.4- Uso del 2,5-dimetilfurano en motores

2.4.1- En motores a gasolina

La primera investigación del uso de DMF como biocombustible en motores fue llevada a cabo por Daniel y cols. (2011). Ellos estudiaron las emisiones al usar DMF y lo compararon con las emisiones de la gasolina y el etanol en un motor de un único cilindro de inyección directa de encendido por chispa (DISI). Los resultados demostraron que, debido a la similitud entre las propiedades fisicoquímicas del DMF y de la gasolina, el DMF tiene similares características de emisiones y de combustión que la gasolina.

Daniel y cols. (2013) compararon la producción de emisiones de los gases que están legislados (hidrocarburos (HC), dióxido de carbono (CO), y óxidos de nitrógeno (NO_x)) y del CO₂, en un motor de doble inyección y en un motor de inyección directa, en un rango de carga de 3,5-8,5 bar. Observaron que, al usar doble inyección, las emisiones de CO fueron menores y que en gran parte del rango de carga estudiado, las emisiones de HCs fueron ligeramente menores que usando la inyección directa. En cambio, hubo un aumento de emisiones de NO_x de entre 13% y 16%, al usar la doble inyección.

2.4.2- En motores diesel

Pocos son los estudios realizados en relación al uso del DMF en motores diesel. Sin embargo, se ha encontrado en bibliografía un estudio de la mezcla DMF/diesel, realizado por Zhang y cols. (2013). Ellos estudiaron la combustión y emisiones de una mezcla de 20% y 40% en volumen de DMF con diesel, en un motor de diesel de un único cilindro a baja temperatura, y verificaron que con la mezcla de 40% las emisiones de hollín estaban cerca de cero y las emisiones de NO_x aumentaron ligeramente. Verificaron también que con la adición del DMF las emisiones de CO y HC no se vieron casi afectadas.

2.5- Estudio de la pirólisis del 2,5-dimetilfurano

Grela y cols. (1985), estudiaron la descomposición térmica del DMF en un reactor de flujo a presiones muy bajas (~0,1 MPa) en un rango de temperatura de 1050-1270 K. Obtuvieron dos conjuntos de productos: C₆H₆ lineal más agua y, el producto principal, C₅H₈ lineal más CO. Propusieron dos vías para explicar la formación de esos conjuntos de productos. El C₆H₆ + H₂O, se produce por la apertura del anillo birradical del DMF, seguido de una abstracción interna de un átomo H por un átomo O y la subsecuente deshidratación. En el caso del C₅H₈+CO, la reorganización del DMF a 2,4-DMF vía un intermediario ciclopropenilcarbonilo, es lo supuesto para explicar la pérdida del CO, asociado con la formación de C₅H₈. Una vez formado el 2,4-dimetilfurano, asumen que éste se abrió, dando un radical que puede liberar CO por α -escisión.

Lifshitz y cols. (1998) estudiaron la descomposición del DMF mediante el seguimiento de la onda, en un reactor de onda de choque en el rango de temperatura de 1070-1370 K. Algunos de los productos analizados fueron: monóxido de carbono (CO), vinilacetileno (C₄H₄), 1,3-pentadieno (C₅H₈), acetileno (C₂H₂), metano (CH₄), etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆), entre otros. El compuesto que se encontró en mayor cantidad fue el CO.

Sirjean y Fournet (2013), estudiaron teóricamente la descomposición unimolecular del DMF. Exploraron un gran número de rutas de descomposición. Encontraron que, para condiciones típicas de combustión, la principal vía de reacción (~70 % a 1500 K y 1 bar) es la transferencia de un 2,3-hidrogeno en el DMF llevando a un intermediario de carbeno el cual se reorganiza a 3,4-hexadien-2-ona y éste a su vez se descompone a CH₃CO y C₄H₅ por la fisión inicial del enlace C-C.

2.6- Estudio de la oxidación del 2,5-dimetilfurano

Como el DMF es un nuevo candidato a ser biocombustible o aditivo, se hace importante estudiar su oxidación. Esto, además de aportar información sobre los productos que se pueden formar, permite también validar el modelo cinético-químico de combustión propuesto. Investigadores

han realizado estudios en motor y a nivel de laboratorio. En todos los casos, existe aún falta de investigación.

2.6.1– En motor

Daniel y cols. (2012) identificaron los hidrocarburos (HC), usando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas (GC/MS), y los carbonilos que se forman en la combustión del DMF. Para tal, realizaron la experiencia de combustión del DMF en un motor de un único cilindro de inyección directa de encendido por chispa (DISI), a 1500 rpm y $\lambda = 1$. En sus resultados encontraron que las emisiones de los HCs estaban dominadas por combustible inquemado, es decir, DMF inquemado, y la presencia de otras especies tales como: ciclopentadieno (C_5H_6), metil vinil cetona (C_4H_6O), 2-metilfurano (C_5H_6O), benceno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8), 2-etil-5-metilfurano ($C_7H_{10}O$), etilbenceno (C_8H_{10}), 1,4-dimetilbenceno (C_8H_{10}) y 1,2-dimetilbenceno (C_8H_{10}). En relación a los carbonilos (aldehídos y cetonas), fueron doce los detectados: formaldehído (CH_2O), acetaldehído (C_2H_4O), benzaldehído (C_7H_6O), acroleína (C_3H_4O), acetona (C_3H_6O), propanal (C_3H_6O), crotonaldehído (C_4H_6O), metacroleína (C_4H_6O), 2-butanona (C_4H_8O), pentanal ($C_5H_{10}O$), tolualdehído ($C_24H_{24}O_3$) y hexanal ($C_6H_{12}O$).

2.6.2– A nivel de laboratorio

Sirjean y cols. (2013), propusieron un modelo cinético-químico para la descomposición y oxidación del DMF, y lo validaron usando los resultados experimentales que obtuvieron en la medición del tiempo de retraso de ignición, usando un reactor de onda de choque (en el rango de temperatura de 1300-1831 K) y los resultados adquiridos en el estudio de pirólisis de Lifshitz y cols. (1998).

Togbé y cols. (2013), estudiaron la química de la combustión y la estructura de la llama del DMF, midiendo la fracción molar de hidrocarburos y compuestos oxigenados y de algunos radicales. Para ello, estudiaron la llama premezclada a baja presión (20 mbar y 40 mbar) de DMF diluida en argón usando espectroscopia de masa con ionización por impacto con electrones (EI-MBMS) y un cromatógrafo de gases (GC). Los experimentos fueron realizados en dos condiciones: estequiométricas ($\phi=1$) y reductoras ($\phi=1,7$). Con los resultados validaron el modelo cinético químico propuesto siendo éste una versión extendida del modelo propuesto por Sirjean y cols. (2013). En la investigación, realizaron un análisis de velocidad de reacción y observaron que el DMF se consume preferencialmente (~42 %) por la abstracción de un átomo H del grupo metilo por H, OH, O y CH_3 , para producir el radical resonante estable 5-metil-2-furanilmetilo (C_6H_7O) y posteriormente dar origen al 1,3-ciclopentadieno (C_5H_3) y al fenol (C_6H_6O).

Somers y cols. (2013), además de estudiar la pirólisis, medición del tiempo de retraso de ignición y velocidad de la llama laminar del DMF, estudiaron también la oxidación del DMF en un reactor de mezcla perfecta, en el intervalo de temperatura de 770 K- 1220 K, a una presión de 10 atm, un tiempo de residencia de 0,7 y con diversas estequiometrías: $\phi=0,5$, 1 y 2. Propusieron un modelo para describir todos los experimentos realizados, ajustándose bien, en general, los datos experimentales. Los análisis de velocidad realizados a todos los experimentos, revelaron que, en la mayoría de los casos, el camino preferencial para que se consuma el DMF es la abstracción de un H del grupo metilo, por radicales (H, OH, O y CH_3) para dar origen al radical 5-metil-2-furanilmetilo (C_6H_7O).

Para ampliar la información sobre el estado del arte en relación a la oxidación del DMF así como el resto de revisión bibliográfica realizada, consultar anexo A.

3–Metodología experimental.

En esta sección se muestran y describen las diversas instalaciones experimentales utilizadas en la investigación, así como una breve descripción de los experimentos realizados. Consultar el anexo B para profundizar sobre la información aportada en esta sección.

3.1– Descripción de las instalaciones experimentales

Para estudiar todas las condiciones planteadas en los experimentos de la investigación, se utilizan tres instalaciones experimentales diferentes: fase gas a presión atmosférica (FGPA), formación de hollín (FH) y fase gas a presión (FGP). Las instalaciones de fase gas a presión atmosférica y de formación de hollín, se encuentran ubicadas en el laboratorio de Reacciones en Combustión perteneciente al Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), el cual se sitúa en el Edificio de Institutos de Investigación del Campo Río Ebro. Por otro lado, la instalación de fase gas a presión se encuentra ubicada en la nave, que también pertenece al Grupo de Procesos Termoquímicos, y la cual se ubica por detrás del edificio de Institutos de Investigación del Campo Río Ebro.

3.1.1– Instalación de fase gas a presión atmosférica

Los experimentos de oxidación de DMF y su interacción con NO a presión atmosférica se llevan a cabo en la instalación de fase gas a presión atmosférica (FGPA), cuyo esquema se presenta en la figura 3.1.

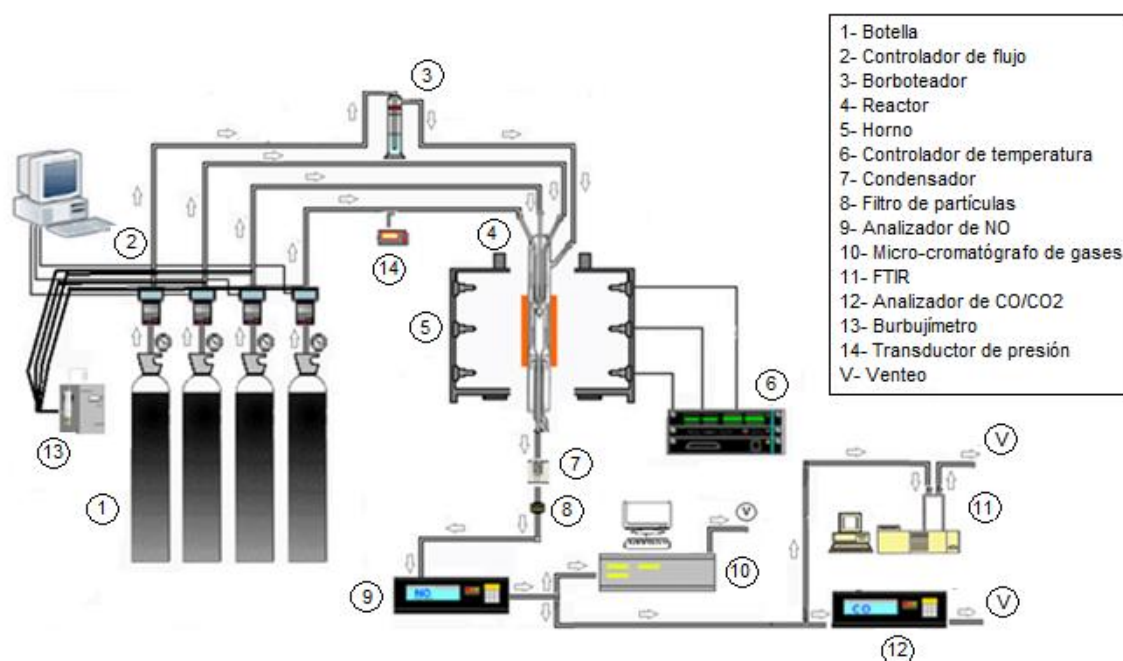


Figura 3.1- Esquema de la instalación experimental de fase gas a presión atmosférica.

Comprende tres secciones:

- 1- Sistema de alimentación de gases:** Consta de los gases (1), controladores de flujo másico (2), medidor de caudal volumétrico (burbujímetro) (13), sistema de inyección de agua (borboteador) (3) y panel de válvulas. En esta sección, los gases salen de las botellas presurizadas y se miden sus caudales, los cuales son controlados mediante controladores de flujo másico, usando un burbujímetro digital. Después de los controladores de flujo, los gases son direccionados hacia un panel de válvulas, tras el cual los gases se dirigen hacia el reactor, equipos de medición o hacia el exterior. Además de introducir los gases reactantes, también se introduce vapor de agua mediante la saturación con agua de una corriente de nitrógeno.
- 2- Sistema de reacción:** Consta del reactor de flujo de cuarzo de tres entradas superiores (4), horno eléctrico (5) y sistema de control de temperatura (6). El reactor trabaja a una

temperatura máxima de 1200 °C y tiene una zona de reacción de aproximadamente 200 mm de longitud y 8,7 mm de diámetro interno. Los gases reactantes al salir del panel de válvulas, entran individualmente al reactor por las tres entradas superiores, mientras que el nitrógeno saturado de agua entra por la entrada lateral. A la salida del reactor (final de la zona de reacción) se hace pasar aire de refrigeración, de modo a enfriar los gases y no continuar a reaccionar fuera de esa zona. El horno posee tres elementos calefactores eléctricos controlados individualmente por un controlador de temperatura.

- 3- Sistema de acondicionamiento y análisis de gases:** Los gases de combustión que salen del reactor, necesitan ser acondicionados antes de ser analizados para no ocasionar daños a los equipos de análisis ni interferir con los resultados. Por esta razón, los gases producto de la combustión pasan por un condensador (7) con el objetivo de condensar el agua. Posteriormente, pasan por un filtro de partículas (8) para retener posibles partículas que hayan podido formarse. Los análisis cualitativos y cuantitativos de los gases, se realizan usando un analizador de NO (9), un Micro-GC (10), un FTIR (11), y un analizador de CO/CO₂ (12).

3.1.2- Instalación de formación de hollín

Para la formación de hollín se realiza un único experimento, el cual se lleva a cabo en la instalación de formación de hollín (FH) que se muestra en la figura 3.2.

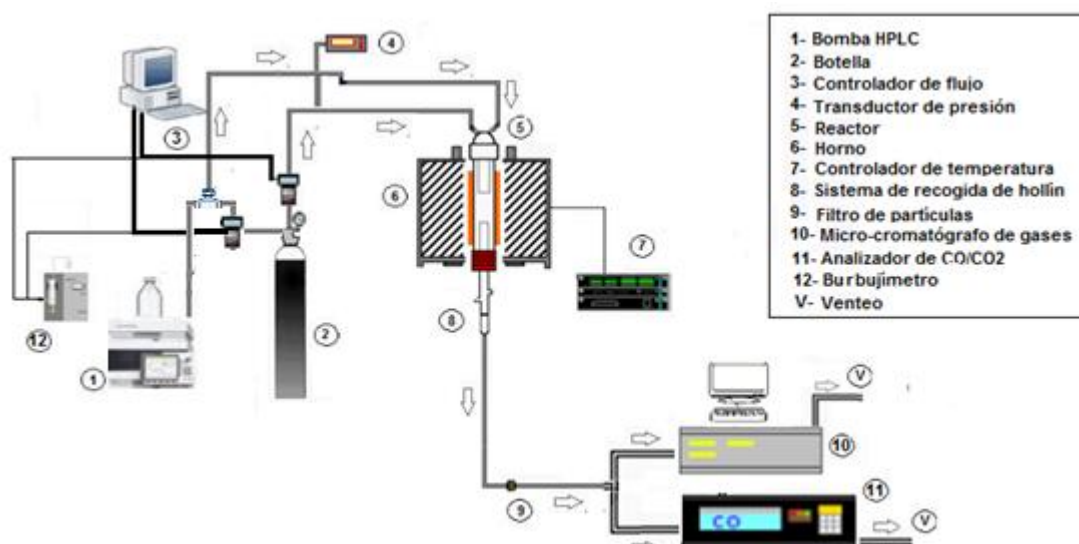


Figura 3.2- Esquema de la instalación experimental de formación de hollín.

Al igual que en el caso anterior, comprende tres secciones:

- 1- Sistema de alimentación de gases:** Consta del sistema de inyección de DMF líquido (bomba HPLC isocrática) (1), controladores de flujo másico (3), medidor de caudal volumétrico (burbujímetro) (12) y panel de válvulas. En esta instalación, el DMF gas se produce a partir de la evaporación de un determinado caudal de DMF líquido usando una bomba HPLC isocrática y una línea calorifugada (conducción que va desde la salida de la bomba hasta la entrada del reactor) y como gas portador nitrógeno. A su vez, el nitrógeno proviene de la botella de alta presión que se encuentra en las cacetes. Los caudales son medidos usando un burbujímetro digital, y controlados mediante controladores de flujo másico. Después de los controladores de flujo, los gases son direccionados hacia un panel de válvulas, tras el cual los gases se dirigen hacia el reactor, equipos de medición o hacia el exterior.
- 2- Sistema de reacción:** Consta del reactor de flujo de cuarzo de dos entradas superiores (5), horno eléctrico (6) y sistema de control de temperatura (7). Igual que en el caso anterior, el reactor trabaja a una temperatura máxima de 1200 °C. El DMF gas y el nitrógeno, al salir de

la bomba y del panel de válvulas, respectivamente, entran individualmente al reactor por las dos entradas superiores. Al igual que en el caso anterior, a la salida del reactor, se hace pasar aire de refrigeración, de modo a enfriar los gases y no continuar a reaccionar fuera de la zona de reacción. También se introduce aire de refrigeración por la parte superior del reactor para controlar el perfil de temperatura dentro del mismo. En este caso, el horno posee apenas un elemento calefactorio eléctrico controlado por un controlador de temperatura. En esta sección también se puede incluir el sistema de recogida de hollín que consiste en un filtro colocado en un portafiltros de cuarzo.

- 3- Sistema de acondicionamiento y análisis de gases:** Los gases productos de la pirólisis, al salir del reactor, y después de atravesar el sistema de recogida de hollín, pasan por un filtro (9) de modo a retener posibles partículas sólidas que hayan podido quedar retenidas en dichos gases. Posteriormente, entran a los equipos de medición siendo estos el Micro-GC (10) y analizador de CO/CO₂ (11) (Los mismos utilizados en los experimentos de fase gas a presión atmosférica).

3.1.3- Instalación de fase gas a presión

Los experimentos de oxidación de DMF a presión se llevan a cabo en la instalación de fase gas a presión (FGP), cuyo esquema se presenta en la figura 3.3.

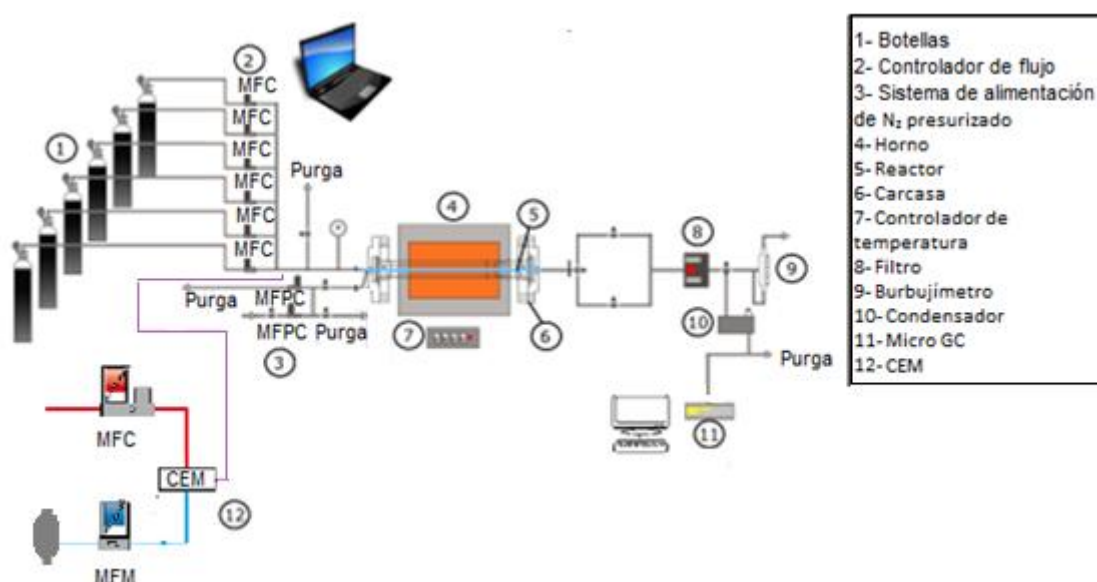


Figura 3.3- Esquema de la instalación experimental de fase gas a presión.

De igual forma que las dos instalaciones anteriores, comprende tres secciones:

- 1. Sistema de alimentación de gases:** Consta de los gases (1), controladores de flujo másico (2), sistema de alimentación de nitrógeno presurizado (3) y del CEM (*Controlled Evaporator Mixer*) (12). En esta sección, los gases, a excepción del DMF, salen de las botellas presurizadas, y pasan posteriormente a los controladores másicos. En el caso del DMF gas, éste es producido a través de la evaporación de un determinado caudal de DMF líquido, usando el CEM y como gas portador nitrógeno. Posteriormente, los gases se mezclan en un tubo que se encuentra ubicado antes del reactor, para luego dar entrada al mismo. En este caso, la medición del caudal de los gases se realiza en el panel de reducción de presión usando un burbujímetro manual (9), y se inicia con el gas que tiene el valor de caudal más elevado. Las conducciones que van desde el CEM hasta el panel de reducción de presión se encuentran calefactadas de modo a evitar la condensación del DMF gas.

2. **Sistema de reacción:** Consta del reactor de cuarzo de una entrada (5), horno eléctrico (4), carcasa de presión (6) y sistema de control de temperatura (7). El reactor trabaja a una temperatura máxima de aproximadamente 800 °C. Los gases se mezclan previa entrada al reactor. El horno posee cuatro elementos calefactores controlados individualmente por un controlador de temperatura. En la carcasa de presión se controla el perfil de presión a ambos lados del reactor, de modo que no exista sobrepresión.
3. **Sistema de acondicionamiento y análisis de gases:** Los gases que salen del reactor, pasan por un panel con válvulas que permite reducir la presión de trabajo hasta presión atmosférica. Posteriormente, pasan por un filtro de partículas (8) para luego dar entrada al condensador (10). Una vez acondicionados los gases de combustión, éstos pasan por el equipo de medición el cual es un Micro-GC (11).

3.2- Explicación de los experimentos

El objetivo general de este trabajo ha sido el estudio de la oxidación del 2,5-dimetilfurano (DMF) y su interacción con el NO, usando un reactor de flujo y variando las principales variables del proceso (temperatura (T), estequiometría (λ), concentración de DMF ([DMF]) y presión (P)). Para ello, se utilizan las instalaciones explicadas en el apartado 3.1.

Se han planificado 21 experimentos en total. 18 experimentos corresponden a la fase gas a presión atmosférica, uno a la formación de hollín y 2 a la fase gas a presión. En una primera etapa, se realizan las experiencias a presión atmosférica variando el resto de variables, es decir, T, [DMF] y λ (instalación FGPA). Así, se estudian diferentes estequiometrías, es decir, diferentes valores de λ , en condición de pirólisis ($\lambda = 0$), muy reductoras ($\lambda = 0,3$), reductoras ($\lambda = 0,7$), estequiométricas ($\lambda = 1$), oxidantes ($\lambda = 5$) y muy oxidantes ($\lambda = 30$). Las concentraciones de DMF estudiadas son 100 ppm y 300 ppm. El intervalo de temperatura es 400-1100 °C. Los experimentos se repiten en presencia de NO (900 ppm), esto con el objetivo de estudiar su influencia sobre la oxidación del DMF y verificar si el DMF es capaz de reducirlo.

El estudio de la formación de hollín se lleva a cabo en una segunda etapa (instalación FH). Aquí se usa una concentración de DMF de 6000 ppm y temperatura de 1200 °C.

En una tercera etapa, se realiza el estudio de la oxidación del DMF a diferentes presiones y temperaturas fijando [DMF] y λ (instalación FGP). De este modo, la concentración de DMF es 4500 ppm y $\lambda = 1$, mientras que las presiones estudiadas son 1 bar y 20 bar. El intervalo de temperatura es 300-800. En la tabla 3.1 se muestra la matriz de experimentos.

Tabla 3.1- Matriz de experimentos.

Exp.	λ	[DMF] (ppm)	[O ₂] (ppm)	[NO] (ppm)	P (bar)	Instalación
1A	0	100	0	0	1	Fase gas a presión atmosférica.
2A	0	100	0	900	1	
3A	0,3	100	225	0	1	
4A	0,3	100	225	900	1	
5A	0,3	300	675	0	1	
6A	0,3	300	675	900	1	
7A	0,7	100	525	0	1	
8A	0,7	100	525	900	1	
9A	1	100	750	0	1	
10A	1	100	750	900	1	
11A	1	300	2250	0	1	
12A	1	300	2250	900	1	
13A	5	100	3750	0	1	
14A	5	100	3750	900	1	
15A	30	100	22500	0	1	
16A	30	100	22500	900	1	
17A	30	300	67500	0	1	
18A	30	300	67500	900	1	
1B	0	6000	0	0	1	Formación de hollín.
1C	1	4500	33750	0	1	Fase gas a presión.
2C	1	4500	33750	0	20	

El parámetro empleado para describir la estequiometría es el índice de exceso de aire (λ) (E-3.1). Este parámetro es el cociente entre la relación aire/combustible real y la relación aire/combustible estequiométrico.

$$\lambda = \frac{\left(\frac{A}{C}\right)_{real}}{\left(\frac{A}{C}\right)_{estq.}} = \frac{aire_{real}}{aire_{estq.}} = \frac{O_{2,real}}{O_{2,estq.}} \quad \text{E-3.1}$$

Para determinar el oxígeno estequiométrico ($O_{2,estq.}$) (oxígeno mínimo necesario para que la reacción se dé), se usa la reacción entre el DMF y el oxígeno. En una situación ideal, los productos que se obtienen de la combustión son dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O) (R-3.1).



Con la reacción R-3.1 y en conjunto con la ecuación E-3.1, se puede determinar la cantidad real de oxígeno a usar, tal y como se muestra en la ecuación E-3.2.

$$\lambda = \frac{O_{2,real}}{O_{2,estq.}} = \frac{O_{2,real}}{\frac{15}{2}[C_6H_8O]_{introducido}} \quad \text{E-3.2}$$

Al reactor se le introducen los caudales de DMF, oxígeno y NO (en los casos en que está presente) que aportan las concentraciones deseadas. En la instalación FGPA, también se introduce un caudal de vapor de agua para evitar el efecto *quenching*, es decir, evitar la recombinación de radicales en las paredes del reactor. Para ello se utiliza un borboteador, en cuyo interior se encuentra agua y se hace pasar un caudal de nitrógeno de modo a que éste se sature de agua y entre al reactor. Se utiliza un caudal de nitrógeno fijo ($Q_{N_2, borboteador}$) de

200 mL/min. Una vez que la cantidad de agua introducida al reactor depende, además del $Q_{N_2, \text{borboteador}}$, de la temperatura y presión del laboratorio, el intervalo de concentración utilizado en los experimentos es de 4630-7630 ppm. En el punto B.1.1.6 del anexo B, se explica de forma detallada la fórmula empleada para determinar el caudal de agua que entra al reactor cuando usado un caudal de nitrógeno fijo. De igual forma, la ecuación E-B.13 del anexo B es la fórmula usada para determinar los caudales de los restantes gases. Es de notar que ni en la instalación FH ni en la FGP, se introduce vapor de agua. Esto porque en el primer caso el experimento es de pirólisis y no conviene la presencia de agua pues éste resulta ser una fuente de oxígeno, inhibiendo así la formación de hollín. En el segundo caso, se supone que no ocurre efecto *quenching* cuando se opera a altas presiones.

El caudal total de gases usado en todos los experimentos es 1000 mL/min. Así, para llegar al balance se introduce al reactor un caudal de nitrógeno, el cual corresponde al valor de la diferencia entre el caudal total y la suma de los caudales normales de gases introducidos (ver ecuación E-B.15 del anexo B). Al diluir los gases con nitrógeno, se consigue que el calor liberado durante la reacción no sea muy alto, y de esta manera se puede asumir condiciones isotermas.

El análisis cualitativo y cuantitativo de los productos de oxidación se realizan con un micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC), un infrarrojo con transformada de Fouier (FTIR) y analizadores de CO/CO₂ y de NO (éste último en los casos en que esté presente), dependiendo de la instalación. Se efectúa la toma de datos a temperaturas pertenecientes al rango de estudio, incluyendo temperatura ambiente.

En el anexo B se muestran las características de los gases utilizados, así como una explicación más detallada de las instalaciones experimentales y de los equipos de medición empleados en cada una de ellas. También se explica con más detalle los procedimientos experimentales llevados a cabo en la investigación.

4-Software y modelo cinético-químico.

En esta sección se da a conocer los programas y el modelo empleado para realizar las simulaciones y los análisis de velocidad de reacción y sensibilidad de los experimentos. Para ampliar la información que se presenta en esta sección consultar el anexo D.

4.1– Software

Las simulaciones son realizadas con el código SENKIN integrado en el programa CHEMKIN II, que se basa en el lenguaje Fortran. Las capacidades computacionales de este programa permiten estudiar en detalle un proceso químico complejo, incluyendo los compuestos intermediarios y compuestos trazas. Para ello, se introduce un modelo cinético al código del programa. Así, además de permitir realizar simulaciones, también permite hacer análisis de velocidad y sensibilidad. En el anexo D se desarrolla con más detalle este programa informático. Con todo, debido a que el modelo cinético-químico utilizado contiene un elevado número de especies (323), el análisis de sensibilidad no se puede realizar con el CHEMKIN II por lo que se usa el CHEMKIN-Pro, que es la versión comercial de Chemkin II y tiene las mismas prestaciones aunque en casos más robustos.

4.2– Modelo cinético-químico

El modelo usado es el propuesto por Sirjean y cols. (2013), el cual abarca el proceso de pirólisis y combustión del DMF. En este modelo, la cinética del DMF a altas temperaturas, es adicionada a un mecanismo base compuesto por la cinética de reacción del tolueno propuesto por Bounaceur y cols. (2005) y recientemente revisado por Husson y cols. (2012). Así, el mecanismo base describe la oxidación del tolueno y del benceno, así como la química a alta temperatura de hidrocarburos C_3 - C_4 . También está incluida la reacción de hidrocarburos C_0 - C_2 , propuesta recientemente por Sarathy y cols. (2012). El modelo incluye varias alternativas de caminos de descomposición y oxidación. En este contexto, el modelo incluye: (i) iniciación unimolecular por la ruptura de las ligaciones C-C o C-H de los grupos metilos laterales del DMF; por la transferencia interna de un átomo H o de CH_3 ; o por la abertura del anillo furano debido a la fisión de la ligación C-O, (ii) iniciación bimolecular con O_2 o iniciación bimolecular con dos moléculas de DMF, (iii) reacciones de propagación por la abstracción de un átomo H de los grupos metilos y del anillo furano y por la adición de un átomo H o OH, y (iv) la subsecuente descomposición de los productos formados. Además, al modelo le hemos adicionado reacciones, y datos cinéticos y termodinámicos, que describen la interacción de hidrocarburos C_1 , C_2 y oxigenados con NO (Alzueta y cols. 2013).

En su totalidad, el modelo comprende 323 especies y 1690 reacciones y es capaz describir procesos a presión atmosférica (1 bar), presión de 10 bar y límite de alta presión. El modelo detallado puede ser visto en el anexo D.

Nota: Para las simulaciones del experimento a presión de 20 bar se han usado los valores cinéticos del modelo correspondientes a la presión de 10 bar.

5–Discusión de resultados.

En esta sección se exponen los resultados adquiridos durante la investigación, es decir, los resultados experimentales y de simulación obtenidos con el modelo cinético-químico. En este contexto, se muestra la influencia que ejerce la temperatura, la estequiometría, la concentración de DMF, la presión y la presencia de NO sobre la oxidación del DMF.

5.1– Influencia de la temperatura

A modo de ejemplo, se muestran en el gráfico 5.1, los perfiles de concentración del DMF y de los productos de combustión con la temperatura, cuando: $[DMF]=100$ ppm, $\lambda=0,7$, presión atmosférica y en ausencia de NO (Exp. 7A). Se ha escogido como ejemplo este experimento, pues en este caso se obtienen todos los productos estudiados (CO , CO_2 y H_2).

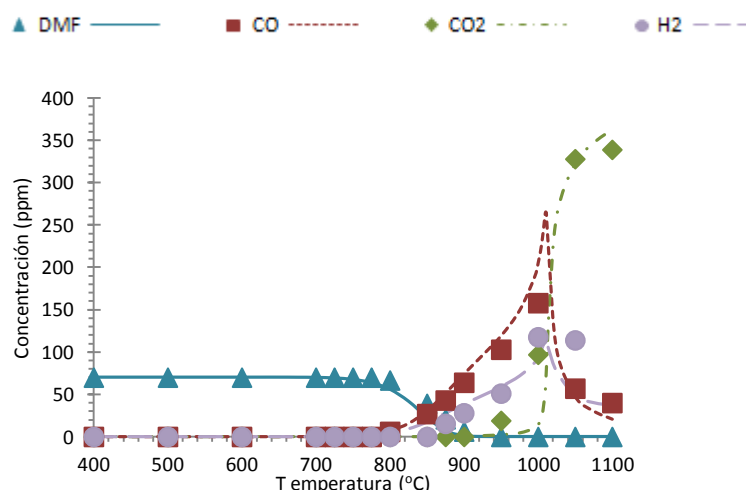


Gráfico 5.1- Influencia de la temperatura sobre la oxidación del DMF para $[DMF]=100$ ppm, $\lambda=0,7$, presión atmosférica y sin NO (Exp. 7A). Símbolos: experimentos, líneas: simulación.

Al observar el gráfico se verifica que a medida que la temperatura aumenta, la concentración de DMF disminuye, es decir, se va consumiendo, debido a su reacción o descomposición, para dar origen a los productos de combustión. Con esto se concluye que, temperaturas elevadas favorecen la oxidación del DMF. Además, se observa que en el intervalo de temperaturas estudiado, el DMF se consume totalmente. Esto ocurre de igual forma para el resto de estequiometrías y concentración estudiadas.

El CO comienza a formarse cuando comienza el consumo de DMF. Su concentración aumenta con el aumento de la temperatura hasta alcanzar un máximo. A partir de ese punto comienza a consumirse, ya que se oxida a CO_2 . Por esta razón, el CO_2 comienza a formarse a mayores temperaturas al comenzar el consumo de CO (en este caso, aproximadamente a 1010 °C).

En relación al H_2 , este gas comienza a formarse aproximadamente a 875 °C, siendo mayor su concentración, cuanto mayor es la temperatura. Sin embargo, cuando se alcanza, aproximadamente, 1010 °C, se comienza a consumir. En este punto, posiblemente el H_2 reacciona con un átomo de oxígeno para formar agua.

Para observar los resultados del resto de experimentos a presión atmosférica, ver apartados E.1 y E.2 del anexo E. Para algunos experimentos, esta tendencia en los resultados se mantiene. Sin embargo, cuando se varían ciertas condiciones, en concreto, la estequiometría, la tendencia ya no es la misma para todos los casos. Este aspecto se discute a continuación.

5.2- Influencia de la estequiometría

Para el estudio de la influencia de la estequiometría en la oxidación del DMF, se han usado diversos valores de índice de exceso de aire (λ) (Ver apartado 3.2 de la sección 3). A modo de ejemplo, en el gráfico 5.2 se muestra la influencia que ejerce la estequiometría sobre los experimentos con $[\text{DMF}] = 100 \text{ ppm}$ a presión atmosférica y en ausencia de NO (*Exp. 1A, Exp. 3A, Exp. 7A, Exp. 9A, Exp. 13A y Exp. 15A*).

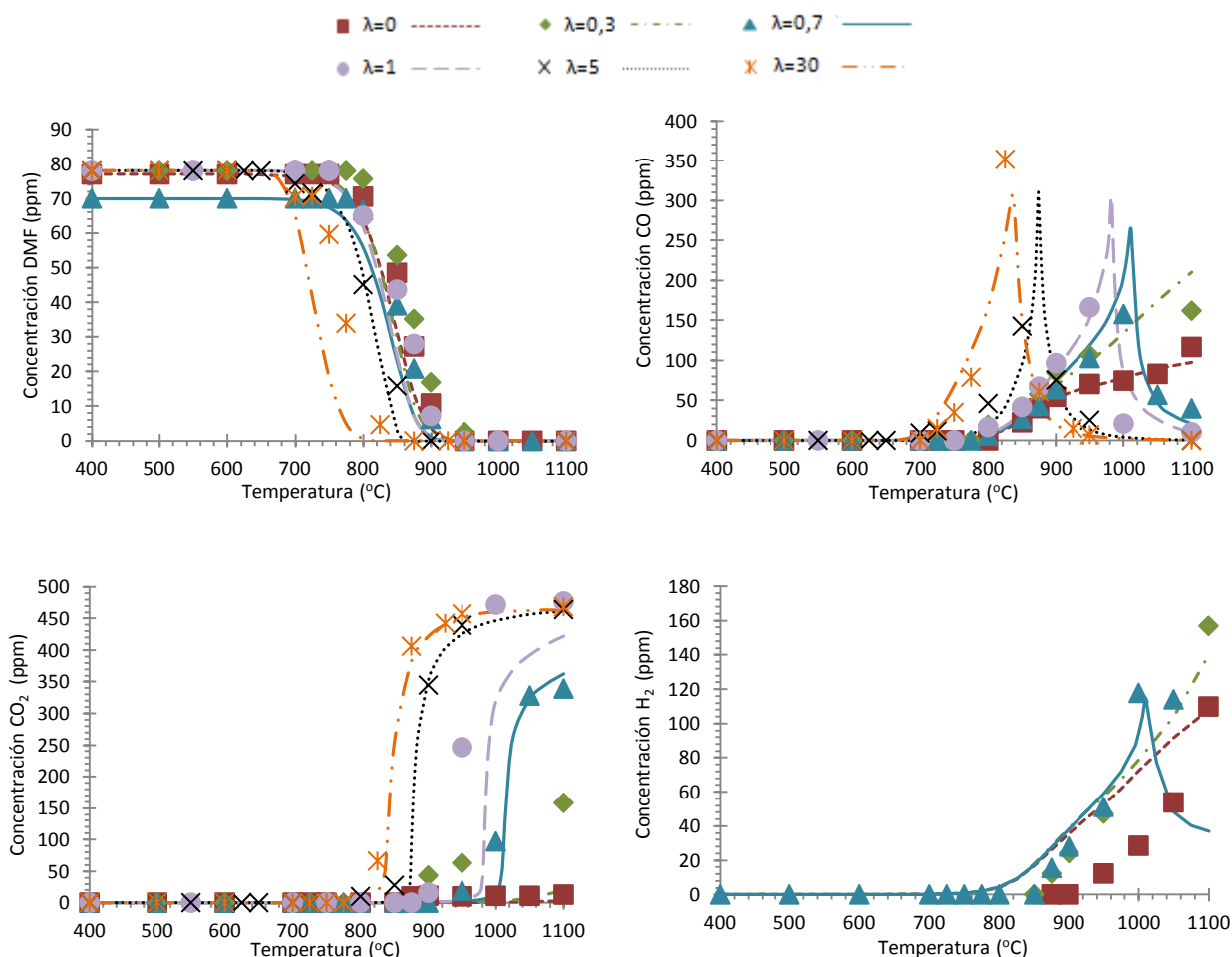


Gráfico 5.2- Influencia de la estequiometría sobre la oxidación del DMF para $[\text{DMF}] = 100 \text{ ppm}$, presión atmosférica y sin NO. (*Exp. 1A, Exp. 3A, Exp. 7A, Exp. 9A, Exp. 13A y Exp. 15A*). Símbolos: experimentos, líneas: simulación.

Como se observa, cuando las condiciones experimentales son de pirólisis ($\lambda = 0$), muy reductoras ($\lambda = 0,3$), reductoras ($\lambda = 0,7$) y estequiométricas ($\lambda = 1$), no existe influencia de la estequiometría, es decir, de la concentración de oxígeno, sobre el consumo de DMF. En estos casos, el consumo comienza cuando la temperatura es aproximadamente 800 °C. Sin embargo, para condiciones oxidantes ($\lambda = 5$) y muy oxidantes ($\lambda = 30$) existe influencia, comenzando a consumirse a, aproximadamente, 725 °C y 700 °C, respectivamente. Esto podría sugerir que para $\lambda \leq 1$, debido a la no influencia de la estequiometría, el DMF se consume por descomposición térmica, mientras que para $\lambda > 1$ el consumo se debe a su reacción con radicales (O, OH, etc.). Con todo, el modelo indica que en los primeros instantes de reacción, para todos los λ estudiados, a excepción de $\lambda = 30$, ocurre descomposición térmica a través de la iniciación unimolecular por la transferencia interna de un H para dar origen al 2,4-dimetilfurano ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$), mientras que para $\lambda = 30$, ocurre iniciación bimolecular ($\text{DMF} + \text{O}_2$) para dar origen al radical 5-metil-2-furanilmetilo ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$) y al

radical hidroxiperoxilo (HO_2). Quiere esto decir que en condiciones muy oxidantes, la concentración de oxígeno es suficientemente elevada, por lo que en los primeros instantes de reacción la reacción que se produce es entre DMF y O_2 y no con radicales.

Por otro lado, a medida que se aumenta la estequiometría, el máximo de la concentración de CO se desplaza a temperaturas más bajas. Además, para condiciones de $\lambda=1$, $\lambda=5$ y $\lambda=30$ el CO se consume en su totalidad en el rango de temperaturas estudiado (400-1100 °C), mientras que para $\lambda=0$ y $\lambda=0,3$ ni se observa el comienzo de dicho consumo. En el caso de $\lambda=0,7$, se percibe el descenso de la concentración de CO, pero no llega a consumirse en su totalidad. Estos resultados se deben, como se ha explicado en el apartado anterior, a que el CO se va formando por la reacción entre el oxígeno y el carbono alcanzando un máximo, punto a partir del cual comienza a consumirse. Este consumo es causado por la oxidación del CO para formar CO_2 . Así siendo, el CO es un producto final de la combustión incompleta, y se da cuando hay defecto de oxígeno.

A diferencia del CO, el CO_2 se forma en mayor cantidad cuando existe exceso de oxígeno. En relación a la evolución de su concentración, se observa que la velocidad de formación aumenta al aumentar la concentración de oxígeno. En condiciones $\lambda=1$, $\lambda=5$ y $\lambda=30$ el DMF logra oxidarse totalmente, mientras que para $\lambda=0,3$, $\lambda=0,7$ la falta de oxígeno impide que ocurra la total oxidación. En el caso de $\lambda=0$, la formación de CO_2 es nula.

En relación al H_2 , éste se forma, en el rango de temperaturas estudiado, únicamente en condiciones de $\lambda=0$, $\lambda=0,3$ y $\lambda=0,7$. Para $\lambda=0,3$ y $\lambda=0,7$, la formación de H_2 se origina al mismo tiempo. Sin embargo, para $\lambda=0,7$ ya se comienza a observar el consumo de H_2 a una temperatura aproximada de 1010 °C. Este consumo se debe, probablemente, a la reacción entre el H_2 y el oxígeno para producir agua. Por otro lado, para $\lambda=0$ la formación de H_2 se da en menor cantidad.

La estequiometría juega también un papel importante cuando está presente el NO. Este aspecto se discute en el apartado 5.5 de esta sección.

5.3- Influencia de la concentración de DMF

Para el estudio de la influencia de la concentración de DMF sobre su oxidación, se han realizado experimentos con diferentes concentraciones iniciales ($[\text{DMF}]=100$ ppm y $[\text{DMF}]=300$ ppm) a presión atmosférica y con $\lambda=0,3$, $\lambda=0,1$ y $\lambda=30$. De este modo, se hace una comparativa para un único valor de λ , así como también para los diversos valores de λ .

De esta forma, para efectos de comparación, en el caso de la comparativa para un único valor de λ , se han normalizado las concentraciones de DMF y de los productos de combustión. Así, a modo de ejemplo se puede observar en el gráfico 5.3, la influencia que ejerce la concentración de DMF sobre su oxidación para $\lambda=0,3$ y sin NO (*Exp. 3A* y *Exp. 5A*).

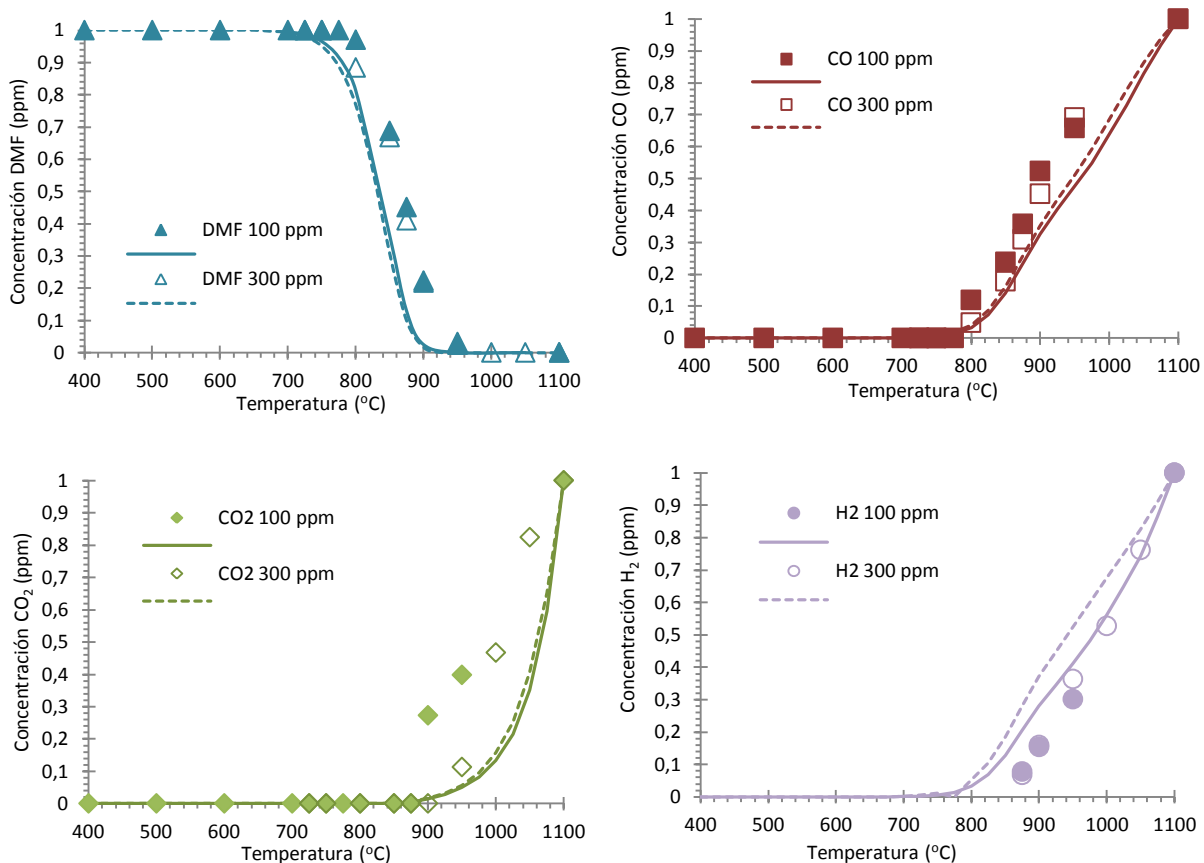


Gráfico 5.3- Influencia de la concentración de DMF sobre su oxidación para $\lambda=0,3$, presión atmosférica y sin NO. (Exp. 3A y Exp. 5A). Concentraciones normalizadas. Símbolos: experimentos, líneas: simulación.

Al observar el gráfico 5.3, se puede concluir que tanto al usar una concentración de 100 ppm como de 300 ppm de DMF, para $\lambda=0,3$, éste comienza a consumirse al mismo tiempo. Lo que quiere decir que el inicio de formación de los productos de combustión no se ve modificado. Además, se observa que, una vez formados los productos, no existe gran influencia sobre sus velocidades de formación.

Para las situaciones en que $\lambda=1$ y $\lambda=30$ (en ausencia de NO) existe alguna variación en el comportamiento (Ver gráficos E.11 y E.12 en el anexo E). En el primer caso, no existe variación en el consumo de DMF ni en la formación de CO₂, mientras que para el CO, a pesar de que a ambas concentraciones este gas comienza a formarse a la misma temperatura, una vez formado, la velocidad de formación de CO aumenta con el aumento de la concentración de DMF. Sin embargo, el modelo muestra el comportamiento opuesto. En el segundo caso, el perfil de concentración de DMF se ve modificado, y se observa que el inicio de su consumo se origina a temperaturas más bajas a la concentración inicial más elevada. Esto conlleva al desplazamiento a menores temperaturas de la formación de los productos de combustión, ejerciendo mayor influencia sobre el perfil de concentración de CO que de CO₂.

En el caso de estar presente el NO (Gráficos E.13, E.14 y E.15 en anexo E), la principal diferencia que se observa es para $\lambda=30$, ya que en este caso el aumento de concentración inicial de DMF ya no modifica el perfil de concentración de DMF, por lo que el inicio de formación de los productos de combustión se da aproximadamente a la misma temperatura usando ambas concentraciones iniciales de DMF.

Por otro lado, en el gráfico 5.4 se observa la evolución de los productos de combustión así como del consumo de DMF para los diversos valores de λ estudiados para $[DMF]=300$ ppm en ausencia de NO (Exp. 5A, Exp. 11A y Exp. 17A). Con esta representación, se intenta verificar si al usar una concentración tres veces superior, se observa la misma tendencia en los resultados representados en el gráfico 5.2.

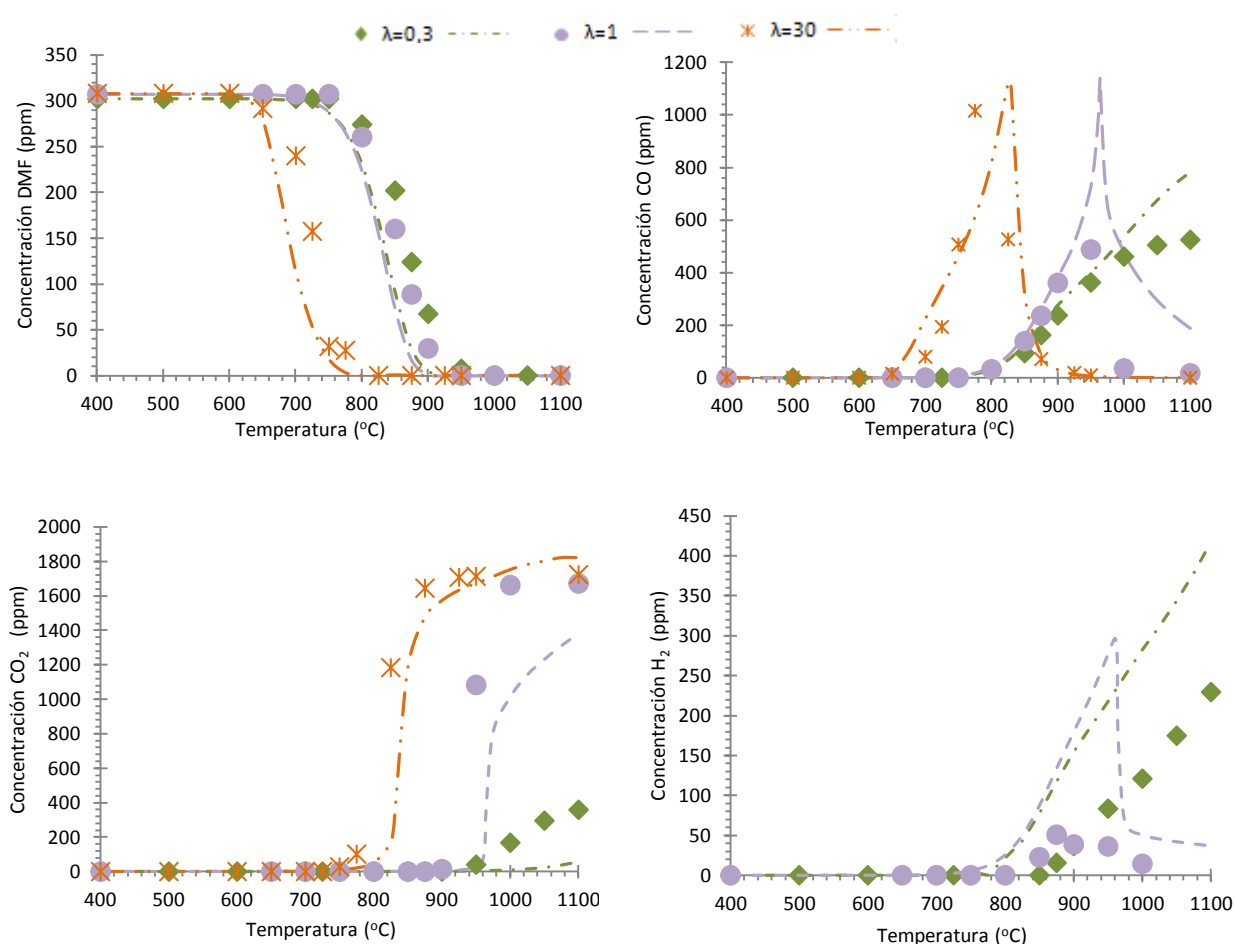


Gráfico 5.4- Perfiles de concentración de DMF y de los productos de su oxidación para $[DMF]=300$ ppm, $\lambda=0,3$, $\lambda=1$ y $\lambda=30$, presión atmosférica y sin NO (Exp. 5A, Exp. 11A y Exp. 17A). Símbolos: experimentos, líneas: simulación.

Así, con este gráfico, se puede concluir que la tendencia en el consumo de DMF y en la formación de los productos de combustión al utilizar diversas estequiometrías, se mantiene igual que en el caso de utilizar $[DMF]=100$ ppm, siendo las conclusiones exactamente las mismas. Sin embargo, es de notar que para $[DMF]=300$ ppm ya existe formación y consumo de H₂ cuando $\lambda=1$, situación que no ocurría para $[DMF]=100$ ppm.

Es importante mencionar que al utilizar $[DMF]=300$ ppm se forman otros hidrocarburos como productos de la combustión para $\lambda=0,3$ y $\lambda=1$, tales como etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆) y acetileno (C₂H₂), siendo mayor su concentración cuanto menor es λ . Los perfiles de concentración de estos productos pueden ser vistos en el gráfico E.16 del anexo E.

Cabe destacar también que para temperaturas elevadas, la concentración inicial de DMF influye sobre la reducción de la concentración de NO. Esta influencia se puede observar en el gráfico E.20 del anexo E, con el que se puede concluir que el aumento de la concentración inicial

de DMF y temperaturas elevadas, favorecen la reducción del NO, para todas las estequiometrías estudiadas a ambas concentraciones ($\lambda=0,3$, $\lambda=1$ y $\lambda=30$).

5.4- Interacción con NO

El estudio de la interacción con NO, se ha realizado con el objetivo de determinar la influencia que tiene este gas sobre la oxidación del DMF y verificar si el DMF es capaz de reducirlo. De este modo, se han repetido los experimentos de oxidación a presión atmosférica en su presencia. Como se ha referido anteriormente en el apartado 4.2, la estequiometría también juega un papel importante sobre el comportamiento de la oxidación cuando está presente el NO. Por ello, se muestran a modo de ejemplo (Gráfico 5.5) los experimentos en condiciones de $\lambda=0,7$ y $\lambda=30$, ambos con $[DMF]=100$ ppm, a presión atmosférica y en ausencia y presencia de NO (Exp. 7.A, Exp. 8A, Exp. 15A y Exp. 16A).

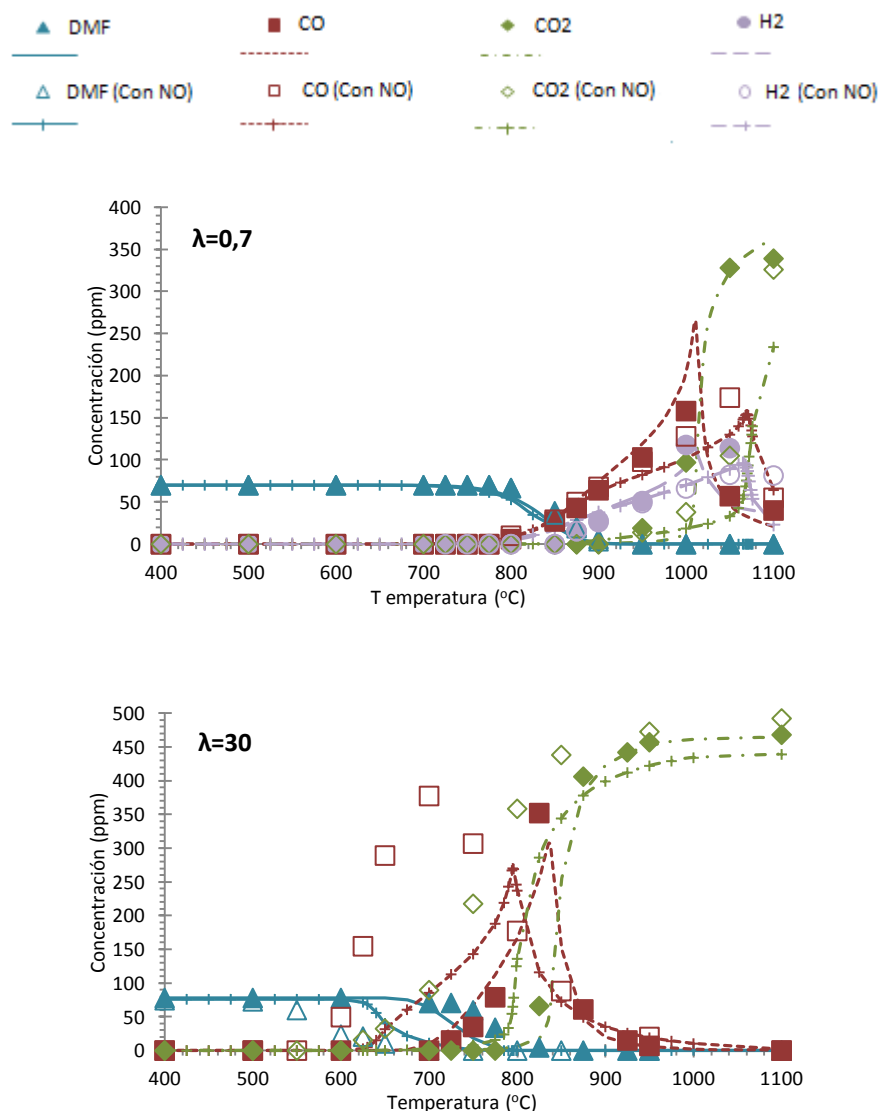


Gráfico 5.5- Interacción con NO para $[DMF]=100$ ppm, $\lambda=0,7$ y $\lambda=30$ y presión atmosférica. (Exp. 7.A, Exp. 8A, Exp. 15A y Exp. 16A). Símbolos llenos: experimentos sin NO. Símbolos vacíos: experimentos con NO. Líneas sin marcador: simulación sin NO. Líneas con marcador: simulación con NO.

Se observa en el gráfico 5.5 que, para $\lambda=0,7$ no existe influencia del NO sobre el consumo de DMF. Esto quiere decir que el CO, CO₂ y el H₂ inician su formación a la misma temperatura este presente o no el NO (≈ 800 °C, 1010 °C y 875 °C, respectivamente). Sin embargo, una vez formados, cuando está presente el NO, la velocidad de formación de estos productos disminuye.

Por otro lado, para $\lambda=30$, la presencia de NO desplaza el consumo de DMF a menores temperaturas (≈ 625 °C). Esto conlleva al adelanto en la formación de los productos. Así, a diferencia de lo que ocurre para $\lambda=0,7$, la presencia de NO adelanta la formación de los productos.

Para el resto de experimentos, la tendencia se mantiene (tanto para [DMF]= 100 ppm como para [DMF]=300 ppm, a presión atmosférica. Ver gráficos E.17 y E.18 en anexo E). Con esto se concluye que cuando λ está en el intervalo 0-1, de los valores estudiados, la presencia de NO no influye sobre el consumo de DMF, y por consiguiente sobre el inicio de formación de los productos, sin embargo, una vez formados, disminuye sus velocidades de formación. Contrario a esto, para $\lambda=5$ y $\lambda=30$, la presencia de NO adelanta el consumo de DMF, desplazando consecuentemente, la formación de los productos a menores temperaturas.

La evolución de la concentración de NO en función de la temperatura para diferentes estequiometrías, cuando [DMF]=100 ppm y presión atmosférica, puede ser vista en el gráfico 5.6. Se percibe una pequeña reducción del NO a medida que la temperatura aumenta, siendo mayor cuanto mayor es la cantidad de oxígeno presente. Cuando $\lambda=5$ y $\lambda=30$ esta tendencia se modifica. En estos casos, a medida que la temperatura aumenta, la concentración de NO va disminuyendo, hasta alcanzar un mínimo a partir del cual comienza a formarse de nuevo. Cabe destacar, que para estos dos casos, existe un aumento en relación a la concentración inicial de NO para la máxima temperatura estudiada (1100 °C), siendo 3% y 4%, para $\lambda=5$ y $\lambda=30$, respectivamente. No se ha detectado en ninguno de los experimentos la presencia de compuestos nitrogenados (cianuro de hidrógeno (HCN), dióxido de nitrógeno (NO₂), óxido nitroso (N₂O) ni amoníaco (NH₃)), por lo que el NO se podría reducir a N₂ en las condiciones estudiadas. Esto se verifica con el modelo el cual indica que para todas las condiciones, excepto oxidantes y muy oxidantes, ocurre la reducción de NO a HCN y finalmente a N₂ por reacciones consecutivas (ver figura 6.2, en la sección 6).

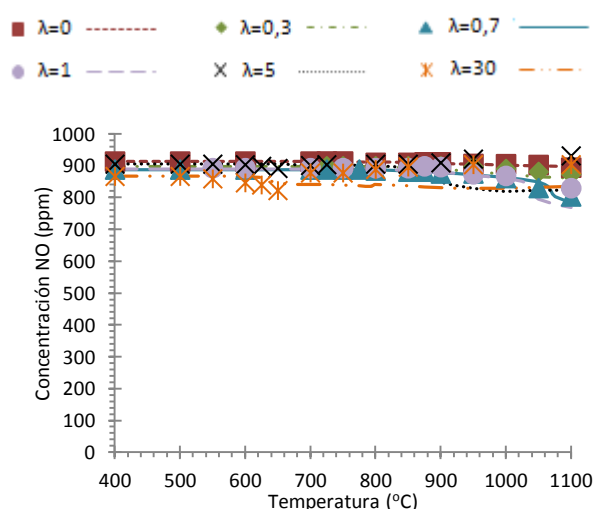


Gráfico 5.6- Evolución de la concentración de NO para diferentes estequiometrías, para [DMF]=100 ppm y presión atmosférica. (Exp. 2A, Exp. 4A, Exp. 8A, Exp. 10A, Exp. 14A, y Exp. 16A).

5.5- Influencia de la presión

Para el estudio de la influencia de la presión sobre la oxidación del DMF, se ha realizado un experimento a 1 bar y a 20 bar. De este modo, se expone en el gráfico 5.7 la influencia que ejerce la presión sobre la oxidación del DMF.

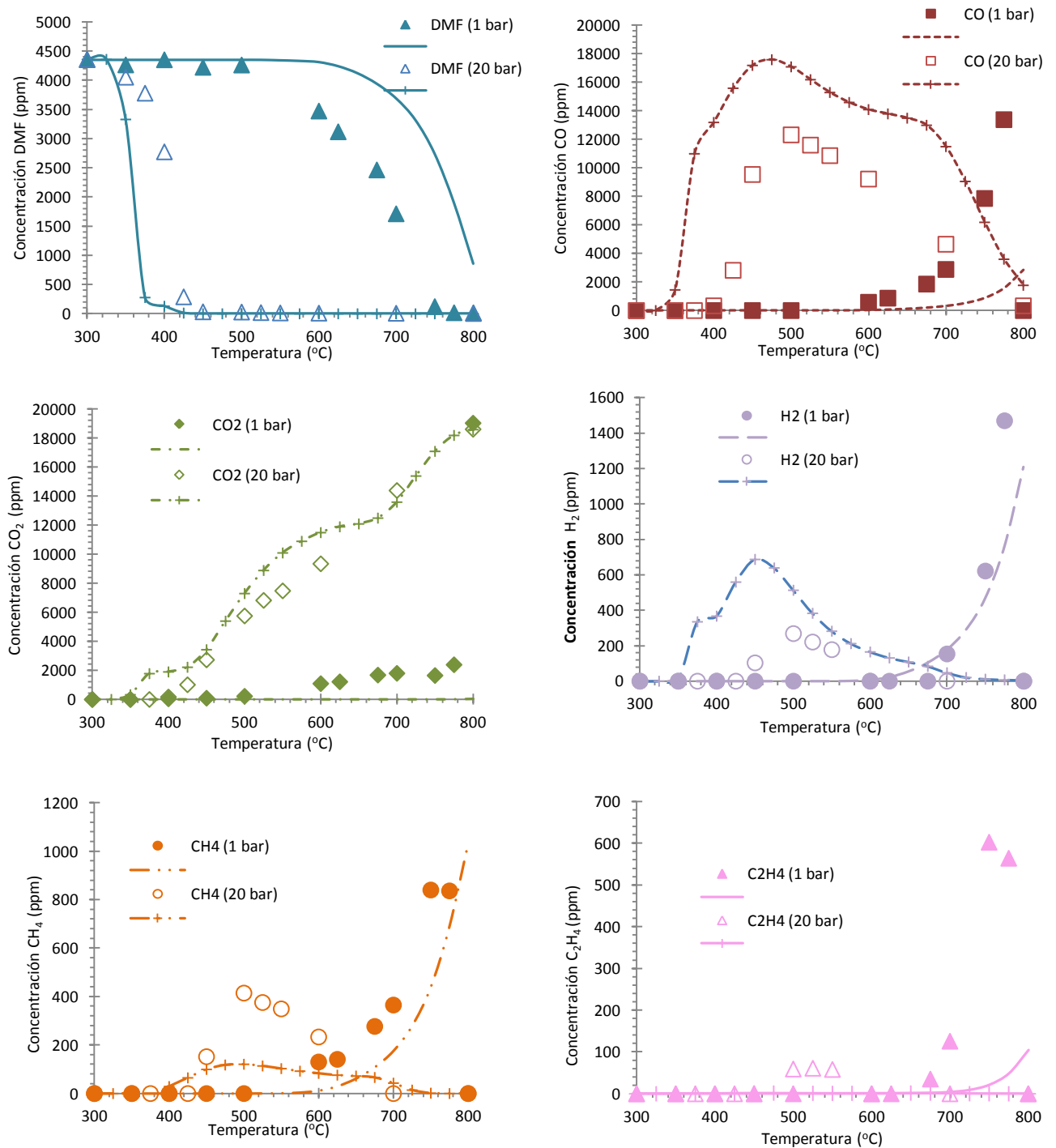


Gráfico 5.7- Influencia de la presión sobre la oxidación del DMF para $[DMF]=4500$ ppm y $\lambda=1$. (Exp. 1C y Exp. 2C). Símbolos llenos: experimentos a 1 bar. Símbolos vacíos: experimentos a 20 bar. Líneas sin marcador: simulación a 1 bar. Líneas con marcador: simulación a 20 bar.

Como se observa, el aumento de presión desplaza el inicio de consumo del DMF a temperaturas más bajas, adelantando consecuentemente la formación de los productos de combustión. También es importante mencionar que a 1 bar, además de la formación de CO, CO₂, H₂, CH₄ y C₂H₄ se observa también la formación de otros productos tales como C₂H₆ y C₂H₂, cuyos perfiles de concentración pueden ser vistos en el gráfico E.21 del anexo E.

Nota: Para garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos en la instalación FGP (instalación donde fueron realizados estos experimentos), se ha realizado un análisis de repetitividad visto que esta es una instalación aún muy poco utilizada. Como se ha repetido una sola vez el experimento (tanto para 1 bar como para 20 bar), no se cuenta con datos suficientes para hacer un análisis estadístico, por lo que se han sobrepuesto los dos gráficos para comparar los resultados. En el gráfico E.22 del anexo E se puede observar la repetitividad para 20 bar.

5.6- Formación de hollín

Para el estudio de formación de hollín se ha realizado un único experimento de pirólisis para [DMF]=6000 ppm. La temperatura de trabajo ha sido 1200 °C (temperatura máxima que resiste el reactor de cuarzo). Se han medido los gases de pirólisis a la salida del reactor, esto con el objetivo de percibir cuáles son los que se forman. El experimento se ha dejado desenvolverse en estado estacionario durante tres horas, tras las cuales se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 5.1- Gases y masa de hollín productos de la pirólisis a 1200 °C de [DMF]=6000 ppm.

CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₂ H ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₄ (ppm)	m _{Hollín} (g)
4503	96	48	1423	16127	1874	1,42

Como se observa en la tabla 5.1, además de formarse CO y algo de CO₂, se forma también C₂H₄, C₂H₂, H₂ y CH₄, siendo el H₂ el más abundante (16127 ppm) seguido por el CO (4503 ppm). Además, durante las tres horas de experimento se ha formado 1,42 g de hollín.

6-Análisis de velocidad y sensibilidad.

En esta sección se muestran el análisis de velocidad de reacción y sensibilidad realizado a todos los experimentos a presión atmosférica, usando los programas y modelo indicados en la sección 4. La ampliación de la información presentada en esta sección se encuentra en el anexo F. Nota: El análisis de velocidad y sensibilidad solo se ha realizado para los experimentos en la instalación FGPA, ya que el modelo no se ajusta tan bien a los experimentos realizados en la instalación FGP.

6.1– Análisis de velocidad de reacción

Con el objetivo de conocer los principales caminos para el consumo de DMF y de NO, se realiza un análisis de velocidad de reacción, el cual proporciona información sobre las velocidades de formación y consumo de las especies del mecanismo. Este análisis se ha realizado para cada uno de los experimentos a presión atmosférica, a la temperatura en que la conversión de DMF es aproximadamente 50 %. En la figura 6.1, se muestran los caminos preferenciales para el consumo de DMF para todas las condiciones a presión atmosférica.

Como se observa, existen diversos caminos preferenciales para el consumo de DMF dependiendo de la concentración de oxígeno que esté presente. En este contexto, en todos los casos ocurre la formación del radical 5-metil-2-furanilmetilo ($R1C_6H_7O$), por la abstracción de un átomo H de un grupo metilo del DMF. También puede ocurrir para condiciones no oxidantes ni muy oxidantes, la formación de 3,4-hexadien-2-ona ($DM4C_6H_8O$). En cambio, sólo en condiciones oxidantes y muy oxidantes, ocurre la adición de un grupo OH al DMF para dar origen al acetileno (C_2H_2), radical acetilo (CH_3CO) y al acetaldehído (CH_3CHO). Por otro lado, para todas las situaciones, a excepción de condiciones muy oxidantes, puede ocurrir la adición de un átomo H al DMF dando origen al 2-metilfurano (MF) y al radical metilo (CH_3). Otro posible camino para estas condiciones es la reorganización del DMF originando 1,3-butadieno y al radical acetilo (CH_3CO).

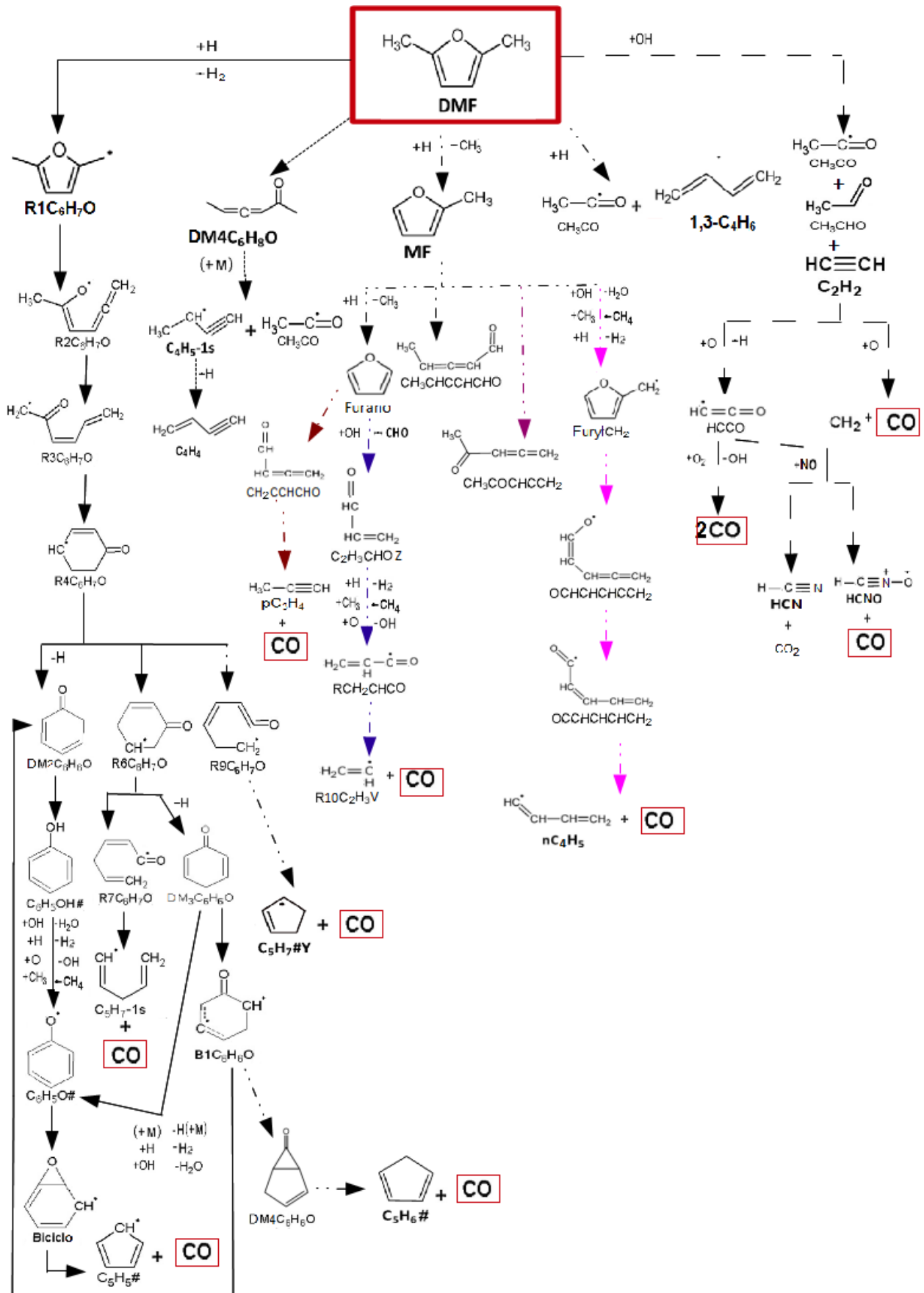


Figura 6.1- Caminos preferenciales para el consumo de DMF cuando se ha convertido ≈50% de DMF a presión atmosférica.

Para el consumo de NO, cuando la conversión de DMF es aproximadamente 50%, los caminos dominantes son los que se muestran en la figura 6.2.

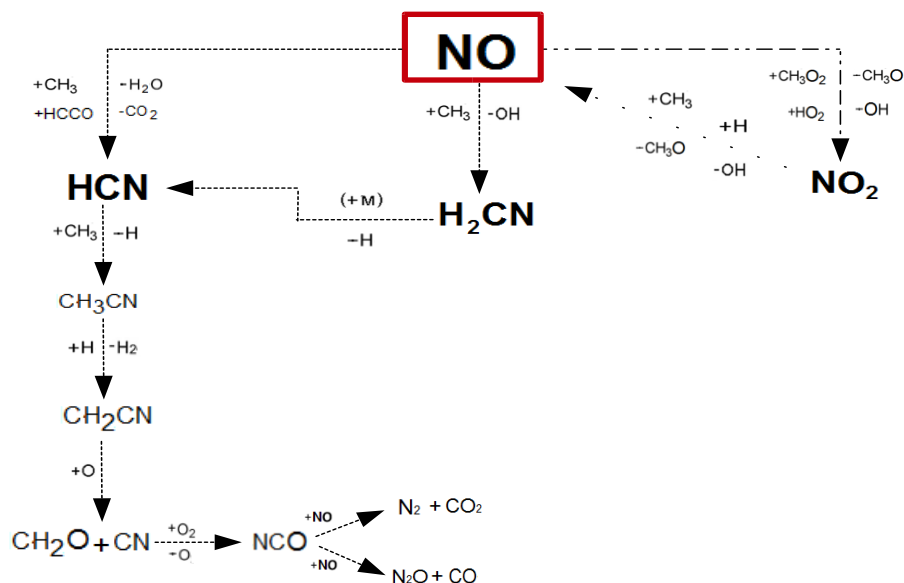


Figura 6.2- Caminos preferenciales para el consumo de NO cuando se ha convertido $\approx 50\%$ de DMF a presión atmosférica.

Ver anexo F para la descripción detallada de los caminos preferenciales tanto para el consumo de DMF como de NO.

6.2- Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad se realiza con el objetivo de conocer cuáles reacciones influyen más sobre el consumo o formación de una especie en específico. En este caso, se ha realizado el análisis de sensibilidad al CO ya que esta especie es la más representativa para la oxidación del DMF. Este análisis proporciona unos coeficientes de sensibilidad, los cuales indican el cambio relativo en la concentración de la especie estudiada (en este caso el CO), cuando se multiplica por 2 la constante de velocidad de una reacción. Los coeficientes negativos indican que esa reacción disminuye la concentración de CO, mientras que los coeficientes positivos indican que esa reacción tiene un impacto positivo sobre la concentración de CO. El análisis se ha realizado a las temperaturas en las que empieza la conversión de DMF en cada uno de los experimentos. Así, se han detectado diversas reacciones que aumentan (+) y disminuyen (-) la concentración de CO dependiendo de las condiciones del experimento siendo que a continuación se muestran las más importantes.

- | | |
|---|--|
| 2. $\text{R1C6H7O} + \text{H} (+\text{M}) \rightarrow \text{DMF} (+\text{M})$ | (+, para $\lambda=0$) |
| 27. $\text{DMF} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R1C6H7O} + \text{OOH}$ | (+, para $\lambda=0,3, \lambda=0,7, \lambda=1, \lambda=5$ y $\lambda=30$) |
| 41. $\text{DMF} + \text{R1H} \rightarrow \text{R1C6H7O} + \text{H}_2$ | (-, para $\lambda=0, \lambda=0,3, \lambda=0,7$ y $\lambda=1$) |
| 74. $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{DMF-CHO}$ | (-, para $\lambda=5$ y $\lambda=30$) |

Esto en ausencia de NO. Para los casos en que está presente el NO, las reacciones positivas se mantienen iguales, mientras que las negativas, a excepción para $\lambda=0$, se ven modificadas:

- | | |
|--|---|
| 43. $\text{DMF} + \text{OH} \rightarrow \text{R1C6H7O} + \text{H}_2\text{O}$ | (-, para $\lambda=0,3, \lambda=0,7$ y $\lambda=1$) |
| 1679. $\text{R7CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ | (-, para $\lambda=5$ y $\lambda=30$) |

En el anexo F se puede observar de forma más detallada, las 10 reacciones que más influyen sobre la concentración de CO para cada condición estudiada a presión atmosférica.

7- Conclusiones

Se ha realizado este trabajo con el objetivo de contribuir a las investigaciones sobre el 2,5-dimetilfurano (DMF), un candidato a usar como biocombustible y/o como aditivo a la gasolina y al diesel para disminuir sus emisiones. En este contexto, se ha estudiado la oxidación del DMF y su interacción con el NO, contaminante que se forma en cualquier motor de combustión interna, en un reactor de flujo, midiendo los principales productos de combustión (CO , CO_2 y H_2) y variando las principales variables tales como temperatura (300-1100 °C), estequiometría ($\lambda=0$ -30), concentración de DMF (100 ppm y 300 ppm) y presión (1 bar y 20 bar). También se han repetido todos los experimentos a presión atmosférica con NO (900 ppm), de modo a verificar la influencia que ejerce este gas sobre la oxidación del DMF y verificar además, si el DMF es capaz de reducirlo. Se han utilizado los resultados para validar un modelo cinético-químico extraído de bibliografía, usando el programa CHEMKIN. El modelo se ha ampliado para predecir el consumo e interacción del NO. También se ha estudiado la formación de hollín a partir de la pirólisis del DMF ([DMF]=6000 ppm y $T=1200$ °C). De la investigación se extraen diversas conclusiones que se citan a continuación:

1. La temperatura ejerce una gran influencia sobre la oxidación del DMF, comenzando a consumirse a diferentes temperaturas de acuerdo a la estequiometría empleada. Temperaturas elevadas favorecen la oxidación del DMF.
2. La estequiometría juega un papel fundamental en la oxidación del DMF, observándose que para $\lambda=0$, $\lambda=0,3$, $\lambda=0,7$ y $\lambda=1$, el DMF comienza a consumirse a la misma temperatura, mientras que para $\lambda=5$ y $\lambda=30$ el inicio de consumo se desplaza a menores temperatura.
3. A presión atmosférica, el DMF se oxida totalmente para $\lambda=1$, $\lambda=5$ y $\lambda=30$, en el intervalo de temperatura estudiado (400 °C-1100 °C).
4. Usar concentración de DMF y estequiometría elevadas ([DMF]=300ppm y $\lambda=30$), en ausencia de NO, desplaza el inicio de consumo de DMF a menores temperaturas, adelantando consecuentemente el inicio de formación de los productos. Sin embargo, cuando el NO está presente, ya no existe influencia sobre el perfil de concentración del DMF.
5. Para $\lambda=0,3$ y $\lambda=1$, el uso de una concentración de DMF de 100 ppm o 300 ppm no influencia sobre el perfil de concentración de DMF. Sin embargo, existe influencia sobre el perfil de concentración de algunos productos, en especial sobre el perfil de CO.
6. Al usar [DMF]=300ppm y $\lambda=0,3$ y $\lambda=1$, se observa la formación de otros productos de combustión tales como etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) y acetileno (C_2H_2), siendo mayor su concentración cuanto menor es λ .
7. El aumento de la concentración de DMF y temperaturas elevadas, favorece la reducción de NO, para todas las estequiometrías estudiadas a ambas concentraciones ($\lambda=0,3$, $\lambda=1$ y $\lambda=30$).
8. El aumento de presión (desde 1 bar hasta 20 bar) desplaza el inicio de consumo de DMF a temperaturas más bajas, adelantando la formación de los productos de combustión. También se observa que el aumento de presión disminuye la formación de etileno e inhibe la formación de etano y acetileno, aspecto positivo ya que el etileno y el acetileno son los principales precursores del hollín.
9. Para $\lambda \leq 1$, la presencia de NO no ejerce influencia sobre el perfil de concentración del DMF, sin embargo, disminuye la velocidad de formación de los productos de combustión. En cambio, para $\lambda=5$ y $\lambda=30$ la presencia de NO desplaza el inicio de

consumo de DMF a menores temperaturas, adelantando consecuentemente el inicio de formación de los productos.

10. En general, los datos experimentales a presión atmosférica se ajustan bien al modelo cinético-químico lo que permite validarlo. Con todo, hay que realizar mejoras al modelo para simular mejor los experimentos a presión.
11. El análisis de velocidad realizado a los experimentos a presión atmosférica permite concluir que el principal camino para el consumo de DMF, cuando éste se ha convertido $\approx 50\%$, a todas las condiciones estudiadas, a excepción de $\lambda=30$, es la transferencia interna de un átomo H para dar origen al 2,4-dimetilfurano (C_6H_8O), mientras que para $\lambda=30$, ocurre iniciación bimolecular ($DMF+O_2$) para dar origen al radical 5-metil-2-furanilmetilo (C_6H_7O) y al radical hidroxiperoxilo (HO_2). Sin embargo, estas son reacciones rápidas que originan átomos y radicales, por lo que posteriormente, en el primer caso, ocurre la abstracción de un átomo H de uno de los grupos metilo del DMF, originando el radical resonante 5-metil-2-furanilmetilo (C_6H_7O), mientras que para $\lambda=30$, la reacción posterior es entre el DMF y el radical OH para originar acetileno (C_2H_2), radical acetilo (CH_3CO) y acetaldehído (CH_3CHO).
12. El análisis de sensibilidad realizado a los experimentos a presión atmosférica, permite concluir que las reacciones entre DMF y O_2 y entre DMF y un átomo H para originar el radical 5-metil-2-furanilmetilo (C_6H_7O) son reacciones muy sensibles e influyen en gran medida sobre los resultados en las condiciones estudiadas. Por otro lado, en presencia de NO, las reacciones entre DMF y el radical OH para dar C_6H_7O y la reacción entre CH_3O y NO para originar HNO son también sensibles.
13. Para el NO, la principal vía para su consumo a todas las condiciones a presión atmosférica, excepto para $\lambda=5$ y $\lambda=30$, es la reducción de NO a cianuro de hidrógeno (HCN) para dar la subsecuente formación a N_2 . Por otro lado, para $\lambda=5$ y $\lambda=30$, la principal vía de consumo de NO es su oxidación a dióxido de nitrógeno (NO_2). Con todo, no se ha detectado formación de NO_2 en los experimentos.
14. Al realizar la pirólisis de DMF con concentración de 6000 ppm y temperatura de $1200^\circ C$, durante tres horas, se obtiene como principales productos gaseosos H_2 (16127 ppm), CO (4503 ppm), CH_4 (1874 ppm), C_2H_2 (1423 ppm), CO_2 (96 ppm), C_2H_4 (48 ppm) y como producto sólido $\approx 1,42$ g de hollín.

Se ha logrado conseguir de forma satisfactoria el objetivo general y objetivos específicos del trabajo. Sin embargo, se propone como trabajo futuro la mejora del modelo cinético-químico usado para predecir bien los experimentos a presión.

8- Bibliografía

- Alzueta, M. U, Aranda, V., Monge, F., Millera, A. and Bilbao, R. Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide. *Combust. Flame*. 160 (2013) 853-860.
- Bounaceur, R., Da Costa, I., Fournet, R., Billaud, F. and Battin-Leclerc, F. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *Int. J. Chem. Kinet.* 37 (2005) 25-49.
- Cheung, C. S., Zhu, R. and Huang, Z., Investigation on the gaseous and particulate emissions of a compression ignition engine fueled with diesel-dimethyl carbonate blends. *Sci. Total Environ.*, 409 (2011) 523-529.
- Daniel, R., Tian, G., Xu, H., Wyszynski L. M. and Wu, X. Effect of spark timing and load on a DISI engine fuelled with 2,5-dimethylfuran. *Fuel*, 90 (2011) 449-458.
- Daniel, R., Wei, L., Xu, H., Wang, C., Wyszynski, M.L. and Shuai, S. Speciation of hydrocarbon and carbonyl emissions of 2,5-dimethylfuran combustion in a DISI engine. *Energy fuels*, 26 (2012) 6661-6668.
- Daniel, R., Xu, H., Wang, C., Richardson, D. and Shuai, S. Gaseous and particulate matter emissions of biofuel blends in dual-injection compared to direct-injection and post injection. *Appl. Energ.*, 105 (2013) 252-261.
- Dumesic, J.A., Román-Leshkov, Y. and Chheda, J.N. Catalytic process for producing furan derivatives from carbohydrates in a biphasic reactor. US: World Intellectual Property; 2007.
- Esarte, C., Millera, A., Bilbao, R. and Alzueta, M., Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol blends under flow reactor conditions. *Fuel Process Technol.*, 90 (2009) 496-503.
- Gill, S.S, Tsolakis, A., Herreros, J.M. and York, A.P.E., Diesel emissions improvements through the use of biodiesel or oxygenated blending components. *Fuel*, 95 (2012) 578-586.
- Grela, M.A., Amorebieta, V.T. and Colussi, A. J. Very low pressure of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. The stability of the furan ring. *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 38-41.
- Huang, Z. H., Ren, Y., Jiang, D.M, Liu, L.X., Zeng, K., Liu, B. and Wang, X.B., Combustion and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with Diesel/dimethoxy methane blends. *Energ. Convers. Manage.*, 47 (2006) 1402-1415.
- Husson, B., Bounaceur, R., Tanaka, K., Ferrari, M., Herbinet, O., Glaude, P. A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Crochet, M., Vanhove, G., Minetti, R., Tobin, C. J., Yasunaga, K., Simmie, J.M., Curran, H. J., Niass, T., Mathieu, O. and Ahmed, S.S. Experimental and modeling study of the oxidation of n-butylbenzene. *Combust. Flame*. 159 (2012) 1399-1416.
- Ji, C., Liang, C. and Wang, S., Investigation on combustion and emissions of DME/Gasoline mixtures in a spark-ignition engine. *Fuel*, 90 (2011) 1133-1138.

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

Lifshitz, A., Tamburu, C. and Shashua, R. Thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran. Experimental results and computer modeling. *J. Phys. Chem.*, 102 (1998) 10655-10670.

Ren, Yi, Huang, Z., Miao, H., Di, Y., Jiang, D., Zeng, K., Liu, B., and Wang, X., Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends. *Fuel*, 87 (2008) 2691-2697.

Román-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z. and Dumesic, J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 447 (2007) 982,985.

Sarathy, S. M., Vranckx, S., Yasunaga, K., Mehl, M., Obwald, P., Metcalfe, W., R., Westbrook, C. K., Pitz, W. J., Kohse-Höinghaus, K., Fernandes, R. X., Curran, H. J. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers. *Combust. Flame*, 159 (2012) 2028-2055.

Simmie, J. M. and Metcalfe, W. K. Ab Initio Study of the Decomposition of 2,5-Dimethylfuran. *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 8877–8888.

Sirjean, B. and Fournet, R. Unimolecular decomposition of 2,5-dimethylfuran: a theoretical chemical kinetic study. *Phys. Chem.*, 15 (2013) 596.

Sirjean B., Fournet, R., Glaude, P., Battin-Leclerc, F., Wang, W. and Oehlschlaeger, M.A. Shock tube and chemical kinetic modeling study of the oxidation of 2,5-dimethylfuran. *J. Phys. Chem.*, (2013) 1371-92.

Somers, K., Simmie, J., Gillespie, F., Conroy, C., Black, G., Metcalfe, W., Battin-Leclerc, F., Dirrenberger, P., Herbinet, O., Glaude, P., Degaut, P., Togbé, C., Yasunaga, K., Fernandes, R., Lee, C., Tripathi, R. and Curran, H., A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation. *Combust. Flame*, 160 (2013) 2291-2318.

Tian, G., Xu, H. and Daniel, R., DMF-A new biofuel candidate Biofuel. En línea “Production-recent developments and prospects”. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/biofuel-production-recent-developments-and-prospects>. 2011.

Togbé, C., Tran, L., Liu, D., Felsmann, D., Obwald, P., Glaude, P., Sirjean, B., Fournet, R., Battin-Leclerc, B. and Kohse—Höinghaus, K. Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part III: 2,5-Dimethylfuran. *Combust. Flame*, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.05.026>.

Wang, J., Wu, F., Xiao, J., and Shuai S., Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions. *Fuel*, 88 (2009) 2037-2045.

Wang C., Xu, H., Daniel, R., Ghafourian, A., Herreros, J.M, Shuai, S. and Ma, X., Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. *Fuel*, 103 (2013) 200-211.

Weng, L., Xin, C. and Yang, S., The effect of adding dimethyl carbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission. *Appl. Energy*, 87 (2010) 115-121.

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

Yao, C., Cheung, C. S., Cheng, C., Wang, Y., Chan, T.L. and Lee, S.C., Effect of Diesel/methanol compound combustion on Diesel engine combustion and emissions. *Energ. Conver. Manage.*, 49 (2008) 1696-1704.

Ying, W., Longbao, Z. and Hewu, W., Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blends fuels. *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 2313-2320.

Yucesu, H., Topgul, T., Çinar, C. and Okur, M., Effect off ethanol-gasoline blends on engine performance an exhaust emissions in different compression ratios. *Appl. Therm Eng.*, 26 (2006) 2272–8.

Zhang, Q., Chen, G., Zheng, Z., Liu, H., Xu, J. and Yao, M. Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran addition on a diesel engine with low temperature combustion. *Fuel*, 103 (2013) 730-735.

Zhao, H., Holladay, J.E., Brown, H. and Zhang, Z.C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*, 316 (2007) 1597–600.

Zhao, H., Ge, Y., Tan J., Yin, H., Guo, J., Zhao, W. and Dai, P. Effects of mixing ratios on emissions from passengers cars fueled with methanol/gasoline blends. *J. Environ. Scienc.*, 23 (2011) 1831-1838.

Zhu, R., Wang, X., Miao, H., Yang, X. and Huang Z. Effect of dimethoxy-methane and exhaust gas recirculation on combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine. *Fuel*, 90 (2011) 1731-1737.