

ANEXOS

ANEXO A: ANTECEDENTES

A.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen dos problemas de gran importancia, por un lado el agotamiento de los combustibles fósiles y por otro lado la degradación medioambiental (Agarwal, 2007). Desde que los niveles de contaminación han crecido considerablemente debido al aumento de la demanda de energía, y desde que el problema medioambiental ha cobrado gran importancia en los últimos años, los límites de emisión de contaminantes son cada vez más restrictivos. Como resultado de ello, y siendo que el sector automovilístico es uno de los mayores demandantes de energía, la industria del automóvil está desarrollando nuevas soluciones para reducir las emisiones del transporte. Entre algunas de las soluciones se encuentran el desarrollo de motores y combustibles más eficientes y más limpios.

Los contaminantes más importantes de los motores diesel son los NO_x y la materia particulada. La materia particulada está formada por partículas de hollín, compuestos orgánicos volátiles, agua, pequeñas cantidades de compuestos metálicos y cenizas (Rounce y cols, 2010). En la actualidad se establece como un reto la eliminación conjunta de ambos contaminantes. Las distintas condiciones que existen dentro del propio motor hacen complicada su reducción conjunta. Por un lado, las zonas reductoras con baja temperatura favorecen la no formación de NO_x, pero benefician la formación de materia particulada. Por otro lado, las zonas oxidantes con alta temperatura favorecen la formación de NO_x y la oxidación de las partículas de hollín formadas. Con el objetivo de disminuir ambas emisiones, se establecen distintas alternativas (Kocis y cols., 2000):

- Realizar modificaciones en el motor: aumentar la presión de inyección, retardar el tiempo de inyección o recircular gases de escape (EGR).
- Tratamiento de los gases de escape: utilizar trampas de partículas y catalizadores.
- Cambios en el combustible: se incluyen en estos cambios la reducción del contenido de azufre y de compuestos aromáticos. El uso de compuestos oxigenados (biodiesel) como combustible puede englobarse en esta alternativa. Otro cambio en el combustible consiste en añadir un aditivo. Estos se clasifican en cuatro tipos (Rubino y Thomson, 1999):

 ? Mejoradores del número de cetano: favorecen la reducción tanto de NO_x como de partículas.

 ? Limpiadores de depósitos: suelen ser compuestos orgánicos muy eficientes en la eliminación de depósitos.

 ? Promotores de los procesos de combustión: evitan la formación de partículas, CO, hidrocarburos inquemados, pero aumentan las emisiones de NO_x.

 ? Compuestos oxigenados: actúan como una fuente de oxígeno, lo que produce un cambio en las características de combustión y en las emisiones producidas. Es en este último tipo de aditivos en los que se centra este trabajo.

Entre los compuestos oxigenados que se han probado en motores cabe mencionar el metanol (MeOH), etanol (EtOH), dimetiléter (DME), dimetoximetano (DMM), dimetilcarbonato (DMC), otros alcoholes y éteres, mezclas de los compuestos mencionados, así como diversos ésteres. Estos aditivos pueden modificar las propiedades del combustible, tales como la densidad, la viscosidad, la volatilidad, el comportamiento a bajas temperaturas y el número de cetano (Ribeiro y cols, 2007). Los efectos que las modificaciones de las propiedades del combustible producen sobre las emisiones de contaminantes, se pueden observar en el apartado A.2 de este capítulo.

A.2 EMISIONES DE MOTORES QUE OPERAN CON MEZCLAS GASÓLEO - COMPUESTO OXIGENADO

En este apartado se pretende reflejar de manera conjunta para los cinco compuestos oxigenados comentados en el apartado anterior (MeOH, EtOH, DME, DMM y DMC) el efecto que tienen estos compuestos sobre las emisiones de materia particulada, NO_x, CO e hidrocarburos inquemados. A pesar de que existen diferencias entre los resultados obtenidos con los distintos compuestos, y también entre los estudios realizados sobre un mismo compuesto, se pueden extraer conclusiones comunes para todos ellos.

En primer lugar es importante señalar que la adición del compuesto oxigenado al gasóleo produce modificaciones en las características físico-químicas del combustible. Así pues, propiedades, como por ejemplo, el número de cetano, la viscosidad, la densidad o el poder calorífico, se ven modificadas. Por esta razón, si las propiedades iniciales del combustible se ven altamente alteradas, en ocasiones se propone el uso de un aditivo que mejore el número de cetano, la viscosidad, la volatilidad y las propiedades de ignición de la mezcla (Can y cols., 2004). El rendimiento del motor también se ve desfavorecido, debido al menor poder calorífico de la mezcla (e.g. Canakci y cols, 2008, Wang y cols., 2008). Por ello, en todos los casos el consumo de combustible debe ser mayor si se quiere mantener la misma potencia. Otros aspectos que hay que considerar son la compatibilidad de estos compuestos con los materiales con los que están fabricados los motores y la corrosión que pueden causar, así como aspectos relacionados con la seguridad y la biodegradabilidad (Hansen y cols., 2005).

En todos los estudios revisados se concluye que la adición del oxigenado tiene un efecto notable sobre la reducción de materia particulada. Sin embargo, el efecto sobre el resto de emisiones (NO_x, CO e hidrocarburos inquemados) no es tan claro. Estas emisiones están influenciadas por distintos efectos, como por ejemplo, la cantidad de compuesto oxigenado añadida, las tecnologías de control de emisiones, la edad del vehículo, el procedimiento del ensayo, las condiciones de operación y las características del motor, lo que puede causar diferencias en los resultados obtenidos.

A.2.1 EFECTO DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS SOBRE LAS EMISIONES DE MATERIA PARTICULADA

En todos los estudios revisados se concluye que la presencia de oxigenado en la mezcla combustible reduce las emisiones de materia particulada. Esto se debe principalmente al mayor contenido en oxígeno, al menor número de enlaces C-C, al menor contenido en aromáticos y a la baja relación C/H (e.g. He y cols, 2003, Huang y cols., 2006, Jie y cols., 2010, Zhang y cols., 2005).

La menor formación de partículas se atribuye a diferentes factores (Westbrook y cols., 2006) que se pueden resumir en: i) la eliminación de carbono de los caminos de reacción para la formación de hollín, ii) menor formación de zonas reductoras en las cuales se producen los precursores de hollín, iii) la oxidación de importantes precursores de hollín, en función de la disponibilidad de oxígeno, iv) la modificación de la composición de los radicales libres presentes durante la combustión, limitando de esta forma el crecimiento de benceno y precursores de hollín. La disminución de hollín depende de forma significativa de la cantidad de oxígeno presente en el combustible y de la cantidad de oxígeno añadida, si bien se ha demostrado que, para una misma concentración de oxígeno, puede depender también de la estructura molecular de los compuestos oxigenados (Esarte y cols., 2010, He y cols., 2003).

A.2.2 EFECTO DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS SOBRE LAS EMISIONES DE NO_x

Como se ha comentado, el efecto que tiene la adición de un compuesto oxigenado al gasóleo sobre las emisiones de NO_x no es claro, y por lo tanto, se observan distintas tendencias. Además, hay que tener en cuenta que en algunos de los estudios realizados apenas se ha observado una variación de estas emisiones (e.g. Murayama y cols., 1995, Rakopoulos y cols., 2008, Sirman y cols., 2000,). Por otro lado, cabe mencionar que la adición de compuestos oxigenados no supone una reducción directa de las emisiones de NO_x, sino que estos aditivos tienen capacidad para disminuir las partículas sólidas formadas. Esto se traduce en una mayor flexibilidad de las condiciones de operación del motor, lo que a su vez puede favorecer el control de los NO_x (Fisher y cols., 2000).

Por un lado, existen estudios de mezclas compuesto oxigenado-gasóleo en los que se observa una disminución de las emisiones de NO_x debido a un descenso de la temperatura de combustión o del tiempo de máxima temperatura (e.g. He y cols., 2003, Kocis y cols., 2000, Song y Litzinger, 2006, Zhu y cols., 2010). Esto se debe al menor poder calorífico y al mayor calor latente de vaporización de la mezcla. Por otro lado, existen opiniones contrarias en las cuales se sostiene un aumento de las emisiones de NO_x. Esta observación se puede explicar a través del aumento experimentado de temperatura, causado por el aumento del contenido en oxígeno (e.g. Rounce y cols., 2010, Sathiyagnanam y Saravanan, 2008). Además, todos los compuestos oxigenados estudiados, excepto el DME (Wang y cols., 2006), disminuyen el número de cetano de la mezcla. Esto se traduce en un aumento del retraso de la ignición, que favorece una buena mezcla combustible-comburente, que produce también un aumento de la temperatura (e.g. Sayin y cols., 2010).

A pesar de las discrepancias encontradas en bibliografía, no se ha encontrado una gran variación de las emisiones de NO_x. Por lo tanto, con el objetivo de reducir estas emisiones se ha propuesto la recirculación de gases de escape (EGR) como una posible alternativa (e.g. Rounce y cols., 2010, Sorenson, 2001, Zhu y cols., 2011). Esto favorece la reducción de NO_x debido a una disminución de la concentración de oxígeno, que se traduce en una disminución de la temperatura de combustión. No obstante, la relación de reciclo es un parámetro muy importante que debe estar bien definido, ya que un elevado valor de recirculación puede producir un aumento de las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados (Pandian y cols., 2010).

A.2.3 EFECTO DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS SOBRE LAS EMISIONES DE CO E HIDROCARBUROS INQUEMADOS

La variación de las emisiones de estos contaminantes se puede justificar a través de los mismos argumentos. La tendencia general observada es una disminución de las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados. Esta reducción se debe a que el aumento de oxígeno del combustible favorece la combustión completa y disminuye las zonas reductoras, donde el CO tiene tendencia a formarse (e.g Can y cols., 2004, Miyamoto y cols., 1995, Zhu y cols., 2011). Sin embargo, dependiendo de las condiciones en las que trabaje el motor, se puede producir un aumento de las emisiones de estos contaminantes, ya que el bajo poder calorífico de estos compuestos y el elevado calor de vaporización, producen una disminución de la temperatura, disminuyendo a su vez la eficacia de la combustión (e.g. Chao y cols., Cheung y cols. 2011, 2001, Lü y cols., 2005).

A.3 OXIDACIÓN DE METIL FORMATO

A.3.1 INTRODUCCIÓN

Los ésteres, los cuales se usan como aromatizantes de la comida, como disolvente o en la industria del perfume entre otros, son compuestos orgánicos volátiles, que debido a su bajo punto de ebullición ($T_{eb,MF}=34^{\circ}\text{C}$) pueden llegar a la atmósfera (Wallington y cols. 2001). Los ésteres también se pueden emitir a través de fuentes naturales, como por ejemplo, la vegetación y la fruta. Además, pueden formarse en la atmósfera a través de la oxidación de éteres, los cuales se usan como aditivos al gasóleo. Una vez que estos compuestos están en la atmósfera, tienen una vida larga (67 días aproximadamente para el MF), por lo que pueden viajar a puntos alejados de sus puntos de emisión. La destrucción de estos compuestos en la atmósfera puede darse a través de la reacción con radicales OH, fotólisis con UV y reacción con radicales O y Cl (Good y Francisco, 2002). De todas ellas, se ha comprobado que la reacción principal es la producida por radicales OH (Le Calvé y cols, 1997). Todas estas reacciones pueden contribuir a la formación de ozono troposférico y otros contaminantes secundarios. Por todo ello y con el objetivo de obtener información acerca de su oxidación en la atmósfera y su impacto en la calidad del aire, se han realizado distintos estudios bajo estas condiciones, los cuales se comentarán en este apartado.

De todos los ésteres existentes, este proyecto se centra en el metil formato (MF), que es el éster más simple que existe. El MF es uno de los compuestos intermedios más importantes en la oxidación del DMM y también en la oxidación de DME en presencia de NO (Dooley y cols., 2010) y en condiciones atmosféricas (Good y cols., 1999). Además, está involucrado en la oxidación de otros compuestos oxigenados e hidrocarburos (Dooley y cols., 2011) y forma parte del biodiesel, el cual se ha propuesto como un combustible alternativo. Por ello, el MF se ha considerado un compuesto importante en el desarrollo de mecanismos cinéticos químicos relacionados con los procesos de combustión. Sin embargo, son pocos los estudios experimentales encontrados en bibliografía acerca de la oxidación de este compuesto.

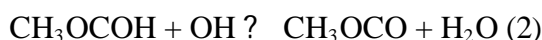
Con el objetivo de comprender los procesos fundamentales involucrados en la química del MF se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica de los principales estudios experimentales y teóricos de este compuesto, los cuales se resumen a continuación.

Como se observará en los puntos siguientes de este capítulo, aunque son numerosos los estudios realizados en condiciones atmosféricas, no es así con estudios de combustión en instalaciones básicas de laboratorio.

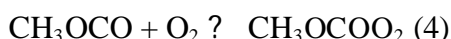
A.3.2 ESTUDIOS EN CONDICIONES ATMOSFÉRICAS

A.3.2.1 REACCIONES CON OH

Wallington y cols. (1988) midieron la constante cinética de la reacción de MF con el radical OH a 296 K a través de un proceso de fotólisis. Más tarde, Le Calvé y cols. (1997) midieron, también mediante un proceso de fotólisis, la constante de velocidad de la reacción entre el radical OH y distintos formatos, entre los cuales se encontraba el MF. Un año más tarde, Good y cols. (1999) volvieron a realizar un estudio teórico de esa misma reacción, pero no solo con el propósito de determinar la constante cinética, sino también con el objetivo de determinar el mecanismo de reacción y cuáles eran los principales productos obtenidos. Cabe señalar, que las constantes cinéticas obtenidas en estos tres estudios eran muy similares. En el último estudio citado, los autores observaron que la abstracción de hidrógeno del MF a través del radical OH puede ocurrir a través de dos caminos de reacción. Uno de los ellos produce el radical CH_2OCOH y el otro camino de reacción da lugar al radical CH_3OCO , siendo este último el radical predominante (86%). Sin embargo, conforme la temperatura aumenta, la formación del radical CH_2OCOH cobra importancia (Good y Francisco, 2002).

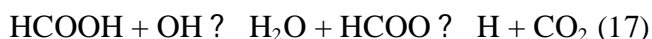
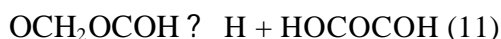
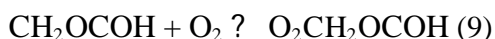


En condiciones atmosféricas, puede adicionarse una molécula de oxígeno al radical CH_3OCO (4), dando lugar al correspondiente peróxido (CH_3OCOO_2). Este peróxido puede reaccionar con NO (5) formando un radical alcoxí (CH_3OCOO). Este radical participa en dos reacciones competitivas (6 y 8). En la primera de ellas el alcoxí puede llegar a formar CH_3O y CO_2 , mientras que en la segunda se oxida para formar formaldehído, dióxido de carbono y el radical HO_2 . El radical CH_3O formado en la reacción 6 se oxida también dando lugar a formaldehído. El mecanismo descrito se muestra a continuación:



Poco tiempo después, Good y Francisco (2000) realizaron un estudio teórico más amplio de la degradación del MF en condiciones atmosféricas, el cual también incluía la degradación del DME. El DME se degrada en la parte baja de la troposfera mediante una reacción de abstracción para dar lugar al radical CH_2OCH_3 . Más tarde, una molécula de O_2 puede ser adicionada a este radical, produciéndose el radical

OCH_2OCH_3 , el cual se convierte en MF a través de una abstracción de hidrógeno. Este compuesto, como se observó en el estudio anterior, puede reaccionar con el radical OH para formar los radicales CH_3OCO y CH_2OCOH . El primero de ellos, como se observa en el mecanismo detallado arriba, reacciona hasta producir CH_2O , CO_2 y HO_2 . El radical CH_2OCOH principalmente se convierte a ácido fórmico anhidro, HOCOCOH , ácido fórmico, HCOOH , y monóxido de carbono, CO . Por último, el ácido fórmico reacciona con OH o se descompone formando CO_2 , H_2O y H.

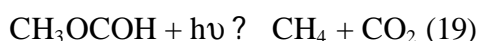
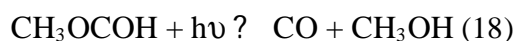


A.3.2.2 FOTÓLISIS

En el trabajo llevado a cabo por Ausloos (1958) se observó que los principales productos de este proceso son CO , CH_4 , H_2 y CO_2 . Por otro lado, Krishnam (1974) determinó el orden de reacción para la fotólisis del MF, que resultó ser de uno.

Años más tarde, Vesine y Mellouki (1997) también estudiaron la fotólisis del MF y observaron que la absorción del MF a longitudes de onda mayores de 260 nm era despreciable. Por lo tanto, puesto que la radiación solar en la troposfera por debajo de 300 nm es casi despreciable, se puede considerar que la fotólisis es un proceso poco importante en la atmósfera.

En este mismo apartado, a pesar de que no es un estudio de fotólisis mediante radiación UV, también se incluye el trabajo de Pereira e Isolani (1988), quienes estudiaron la descomposición del MF mediante radiación IR. En estas condiciones las principales reacciones que dominan el proceso se muestran a continuación:



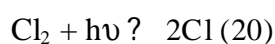
La principal diferencia con los resultados de pirólisis se encuentra en los productos. En el caso de descomposición con IR no se detecta formaldehído en los productos.

A.3.2.3 REACCIONES CON CLORO

Estas reacciones tienen importancia en atmósferas próximas a mares y océanos donde la concentración de átomos de cloro es considerable (Notario y cols., 1998).

Wallington y cols. (1993) fueron los primeros que midieron la constante cinética de la reacción entre MF y átomos de Cl como parte de su estudio de la reacción entre $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ y radicales HO_2 , en la cual uno de los productos formados era el MF. Notario y cols. (1998) también midieron experimentalmente la constante cinética de esta reacción. Estos dos valores experimentales se compararon con los resultados teóricos obtenidos por Good y cols. (2000), alcanzándose valores similares para las constantes. Además, en este último estudio también se observó que el radical CH_3OCO era el predominante (90%).

En experimentos a escala de laboratorio, los átomos de Cl también se utilizan para dar comienzo a las reacciones de degradación de MF, en lugar de utilizar radicales OH, ya que ambos tienen formas similares de atacar al MF (Notario y cols., 1998). Esto es lo que hicieron Wallington y cols. (2001), quienes estudiaron experimentalmente la degradación del MF iniciada por átomos de cloro.



Una vez obtenidos los radicales CH_3OCO y CH_2OCOH , éstos siguen los mismos caminos de reacción obtenidos teóricamente por Good y Francisco (2000). La única diferencia se encuentra en que, a pesar de que el radical CH_3OCO sigue siendo el radical mayoritario, se espera que éste se forme en un 55% aproximadamente, no en un 86%.

A.3.3. ESTUDIOS DE COMBUSTIÓN Y DE MODELADO

Steacie (1930) estudió la descomposición térmica del MF en un reactor discontinuo entre 368 y 550°C, obteniendo como productos mayoritarios metanol, monóxido de carbono y formaldehído. El mecanismo propuesto por Steacie se muestra a continuación:



Años más tarde, Jain y Murwaha (1969) estudiaron de nuevo la descomposición térmica del MF en un reactor discontinuo a distintas temperaturas (749-773K) y presiones (6-30 mmHg). En este trabajo se concluye que la descomposición del MF es molecular y no incluye radicales libres. El principal producto obtenido en la pirólisis de MF es formaldehído. Sin embargo, si el tiempo de reacción aumenta, también se detecta hidrógeno y monóxido de carbono.



Años más tarde, estos dos mecanismos fueron examinados teóricamente por Francisco (2003). Con este trabajo se propone un nuevo mecanismo alternativo a los dos propuestos anteriormente capaz de explicar la descomposición térmica del MF. El nuevo mecanismo, que contempla todas las reacciones de los mecanismos de Steacie (1930) y Jain y Murwaha (1969), establece la competencia entre dos reacciones las cuales dan lugar a $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ y $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$, seguida esta última de la descomposición del formaldehído a $\text{CO} + \text{H}_2$.

En condiciones de combustión se pueden alcanzar temperaturas del orden de 1000 K, condiciones que favorecen la presencia de radicales H y CH_3 , los cuales pueden contribuir en la conversión del MF. Por ello, Good y Francisco (2002) realizaron un estudio teórico en el que determinaron las constantes cinéticas de las reacciones mencionadas, así como los posibles caminos de reacción. Estos autores observaron que tanto el H como el CH_3 , pueden atacar a un hidrógeno del grupo metilo o del grupo carbonilo, que coincide con el comportamiento del radical OH. A 298 K se observó que el radical mayoritario formado era el CH_3OCO . Sin embargo, conforme la temperatura aumenta por encima de 600 ó 1000 K, el radical CH_2OCOH va cobrando importancia. Este hecho únicamente se observó para el H, ya que en el caso del CH_3 , el radical CH_3OCO seguía siendo el radical mayoritario formado en todas las condiciones de temperatura. En este estudio también se concluye que las reacciones entre MF y OH ó H dominan sobre las reacciones con CH_3 en condiciones de combustión, a la vez que las reacciones con OH y H compiten entre ellas. Por último, en referencia a este estudio, los caminos de reacción mostrados son los mismos que se explicaron en el estudio de Good y Francisco (2000).

Mientras que existen numerosos estudios de modelado acerca de la cinética de hidrocarburos, pocos son los estudios relacionados con el desarrollo de modelos cinéticos para ésteres. De hecho, tan solo se han encontrado tres trabajos en bibliografía, Fisher y cols. (2000), Westbrook y cols. (2009) y Dooley y cols. (2010).

El primer modelo cinético químico propuesto para la combustión del MF es el propuesto por Fisher y cols. (2000). Este mecanismo describe conjuntamente la combustión del MF y de otro compuesto oxigenado, el metil butanoato. Para validar el mecanismo propuesto, se utilizaron datos experimentales obtenidos a baja temperatura, a presión inferior a la presión atmosférica y en reactores estáticos. A pesar de que los cálculos predecían cualitativamente los resultados experimentales, en estos últimos resultados se observaba una menor reactividad que la que predecía el modelo. Esta discrepancia se relacionaba con reacciones de superficie, con lo que surge la necesidad de realizar estudios adicionales sobre estos compuestos.

Más tarde, Westbrook y cols. (2009) desarrollaron un único mecanismo cinético válido para cuatro ésteres (metil formato, metil acetato, etil formato y etil acetato). El consumo de todos los ésteres de estudio se puede producir o bien a través de una descomposición unimolecular, dando lugar al radical metilo (CH_3) o metoxi (CH_3O), o bien a través de una abstracción de hidrógeno del grupo metilo o carbonilo mediante un radical H, OH ó HO_2 . En el primer caso se obtiene el radical CH_2OCOH , que se descompone para dar lugar a formaldehído (CH_2O) y el radical formilo (HCO), mientras que en el segundo caso se obtiene el radical CH_2OCOH , que se descompone en dióxido de carbono (CO_2) y el radical metilo (CH_3). El modelo cinético propuesto fue validado mediante los

resultados experimentales obtenidos en cuatro llamas (Osswald y cols., 2007, Wang y cols., 2010), una para cada uno de los cuatro ésteres, en condiciones reductoras y a una presión de 30 Torr. Mientras que los resultados del modelo reproducen muy bien los perfiles de concentración de CO, CO₂, CH₂O, CH₄, H₂, H₂O y O₂, no es así para otras especies como por ejemplo, eteno o acetileno. Las discrepancias encontradas entre los resultados de simulación y experimentales se relacionan con posibles reacciones catalíticas de superficie o con las posibles desviaciones en las medidas experimentales.

Akih-Kumgeh y Bergthorson (2009) estudiaron la oxidación del MF en reactores de onda de choque con mezclas oxígeno/argón y oxígeno/nitrógeno en el intervalo de temperaturas de 1053-1561 K, para tres presiones distintas, 2, 4 y 10 atm y distintas estequiometrías. En todos los experimentos se mide el retraso de la ignición, con el propósito de obtener una correlación en función de todas las variables estudiadas, válida para determinar este parámetro. Se observa que el retraso de la ignición disminuye al aumentar la presión y la relación equivalente, y aumenta al aumentar el nivel de dilución (el tipo de diluyente no afecta considerablemente en el retraso de la ignición). Utilizando la correlación obtenida, se comparan las propiedades de ignición del MF con las del metano y el etano, concluyendo que el MF se oxida más fácilmente que el metano, pero menos que el etano. Los resultados experimentales se han comparado con las simulaciones obtenidas utilizando cada uno de los mecanismos propuestos en este mismo apartado (Fisher y cols. (2000) y Westbrook y cols. (2009)). Ambos mecanismos son capaces de predecir el tiempo de ignición a 10 atm. Sin embargo, existen ciertas desviaciones al disminuir la presión. Por un lado, el mecanismo de Westbrook y cols. (2009) sugiere que el MF se descompone principalmente en CO y CH₃OH, el cual reacciona con distintos radicales (OH y H) a través de reacciones de abstracción de hidrógeno. Por otro lado, con el mecanismo de Fisher y cols. (2000) se concluye que las reacciones de abstracción de hidrógeno con H, OH y HO₂, son las principales responsables del consumo del MF. Así pues, debido a las discrepancias existentes entre las dos simulaciones, se requieren estudios adicionales con el objetivo de clarificar dichas discrepancias.

El MF ha sido también estudiado por Dooley y cols. (2010) en tres instalaciones distintas, un reactor de onda de choque, un reactor de flujo y en llamas con aire.

? Reactor de onda de choque: estos experimentos se realizaron con mezclas MF-oxígeno-argón, a presiones de 2,7, 5,4 y 9,2 atm, en el intervalo de temperatura 1275-1935 K y para distintas estequiometrías. Por ello, estos experimentos se utilizan para caracterizar la reactividad del MF a alta temperatura mediante la determinación del retraso de la ignición. También se calcula la energía de activación del MF, que resulta ser menor que la de otros oxigenados. Los principales productos obtenidos a altas temperaturas son CH₃OH y CO.

? Reactor de flujo: estos ensayos se llevaron a cabo a 3 atm, a 900 K y distintas temperaturas en el caso de oxidación y a 975 K en el caso de pirólisis. Las principales especies medidas fueron CO, CO₂, H₂O, CH₃OH, CH₂O y CH₄.

? Llamas de MF-aire: éstas se utilizaron para determinar la velocidad de llama para distintas estequiometrías y a presión atmosférica.

Los resultados experimentales obtenidos se utilizaron para desarrollar un nuevo mecanismo cinético químico. Una vez más, el MF puede consumirse a través de reacciones de abstracción de hidrógeno dando lugar a los radicales CH_3OCO y CH_2OCHO . En este caso se proponen 12 especies (H , OH , CH_3 , HO_2 , CH_3O_2 , CH_3O , O , O_2 , HCO , OCHO , C_2H_5 , C_2H_3) como los responsables de estas reacciones de abstracción de hidrógeno. Posteriormente, el radical CH_3OCO puede descomponerse a $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$ y $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}$. Por otro lado, el radical CH_2OCHO puede isomerizarse a CH_3OCO o puede descomponerse en $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$. Además, el MF también puede descomponerse, rompiéndose los enlaces C-H y C-O, a través de tres posibles caminos, formando $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ y $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$.

Si se comparan los resultados experimentales con los del modelo se observa que:

? En los experimentos realizados en un reactor de onda de choque, el modelo predice bastante bien la dependencia con la presión. Sin embargo, la dependencia observada experimentalmente con la concentración de oxígeno es menor que la obtenida mediante la simulación. El modelo también sobreestima la energía de activación del MF.

? Los resultados experimentales obtenidos en el reactor de flujo son reproducidos adecuadamente por el modelo. Éste muestra que los radicales más importantes en las reacciones de abstracción de hidrógeno son el H , OH , HO_2 y O . A diferencia de otros estudios comentados en este mismo capítulo, el radical obtenido mayoritariamente es el CH_2OCHO (56%). En cuanto a la descomposición del MF, el camino más importante es el que da lugar a CH_3OH , convirtiéndose en casi insignificantes aquellos caminos que producen CH_4 y CH_2O . Es importante también señalar que la conversión del MF es independiente de la concentración de oxígeno en estas condiciones experimentales.

? El modelo reproduce adecuadamente la velocidad de llama medida experimentalmente en los ensayos con llamas. Se observa un pico de velocidad para una relación equivalente de 1,2.

Con todos estos ensayos se observa que los caminos de reacción a través de los cuales tiene lugar la reacción del MF dependen de la instalación utilizada. Así pues, en un reactor de onda de choque se ha observado que el MF se consume prácticamente a través de reacciones de descomposición molecular, mientras que en reactores de flujo y llamas, las reacciones de abstracción de hidrógeno cobran importancia.

Un año más tarde, con el objetivo de obtener información adicional sobre la oxidación del MF, Dooley y cols. (2011) realizaron una serie de experimentos en llamas a baja presión (22-30 Torr) y distintas estequiometrías. En estas condiciones se observa que en la zona de reacción se forman cantidades considerables de H_2 , H_2O y CO , el cual se oxida a CO_2 en zonas más alejadas de la zona de reacción. Uno de los aspectos más importantes de este estudio es la detección de los productos intermedios. Los más importantes son CH_3OH y CH_2O , pero también se han detectado CH_4 , CH_3 , C_2H_4 y C_2H_2 . Para simular los experimentos se utiliza el mecanismo propuesto por Dooley y cols. (2010), obteniéndose en general una buena predicción de los resultados experimentales. En estas condiciones el MF es consumido principalmente a través de reacciones de abstracción de hidrógeno, siendo el H , OH y O los mayores responsables de esas reacciones.

En la siguiente Figura se representan los principales caminos de reacción que han sido propuestos a lo largo de todos los estudios repasados en esta revisión bibliográfica.

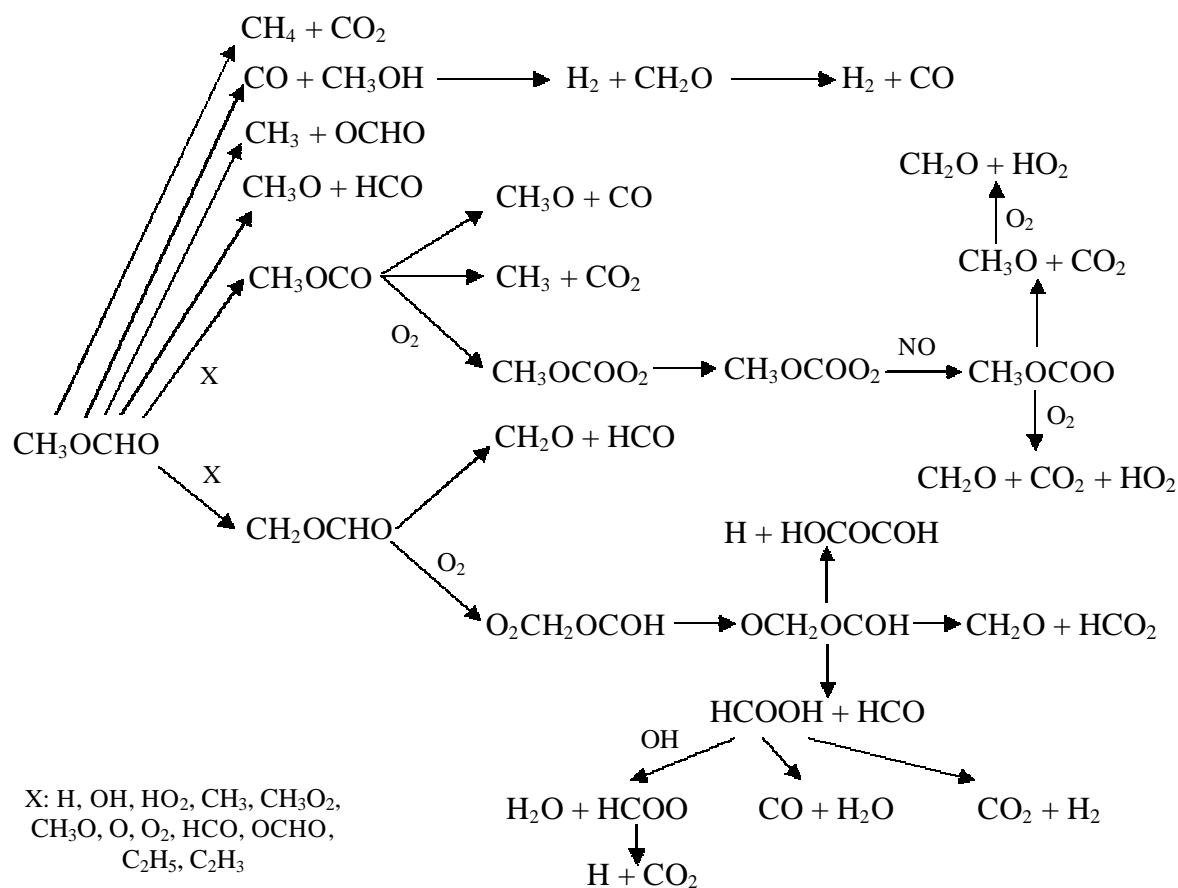


Figura A.1: Posibles caminos de reacción de la oxidación del MF (Dooley y cols., 2010, Good y cols., 1999, Good y Francisco, 2000, Steacie, 1930, Westbrook y cols., 2009).

ANEXO B: DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

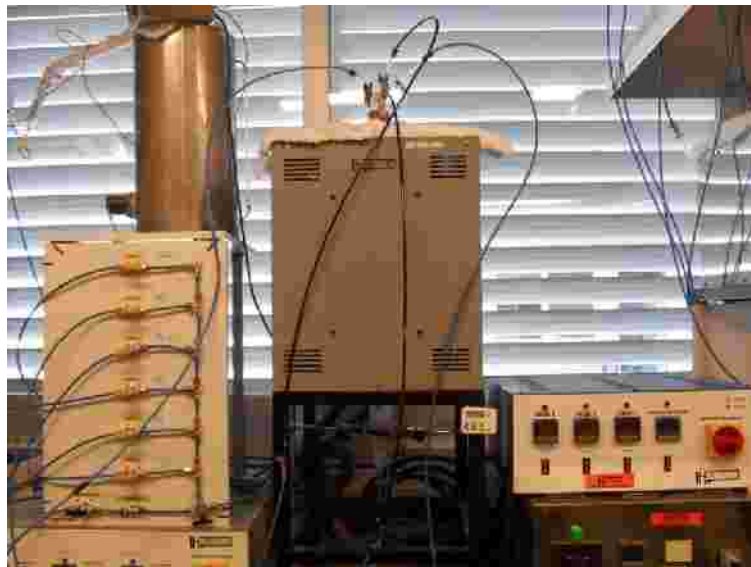
Las dos instalaciones utilizadas en este proyecto se dividen en tres secciones diferenciadas, según la función que desarrollan:

? Sección de alimentación de gases: en la cual se obtienen los caudales deseados de reactantes y éstos son alimentados al reactor.

? Sección de reacción: sección donde tiene lugar la reacción de estudio.

? Sección de análisis de gases: en la cual se determina cuantitativamente la concentración de los productos.

En la Figura B.1 se muestra una imagen real de la instalación de fase gas (a) y de la instalación de formación de hollín (b).



a



b

Figura B.1: Fotografía de la instalación de fase gas (a) y formación de hollín (b).

B.1 SECCIÓN DE ALIMENTACIÓN DE GASES

A pesar de que cada instalación tiene su propia sección de alimentación de gases, éstas son análogas, por lo que se pueden describir de manera común para ambas.

Esta sección está formada por los equipos, elementos y accesorios necesarios para controlar el flujo de gases. Estos componentes incluyen las botellas de gases, los medidores de flujo másico, el burbujímetro, las conducciones, panel de válvulas y el sistema de inyección de agua.

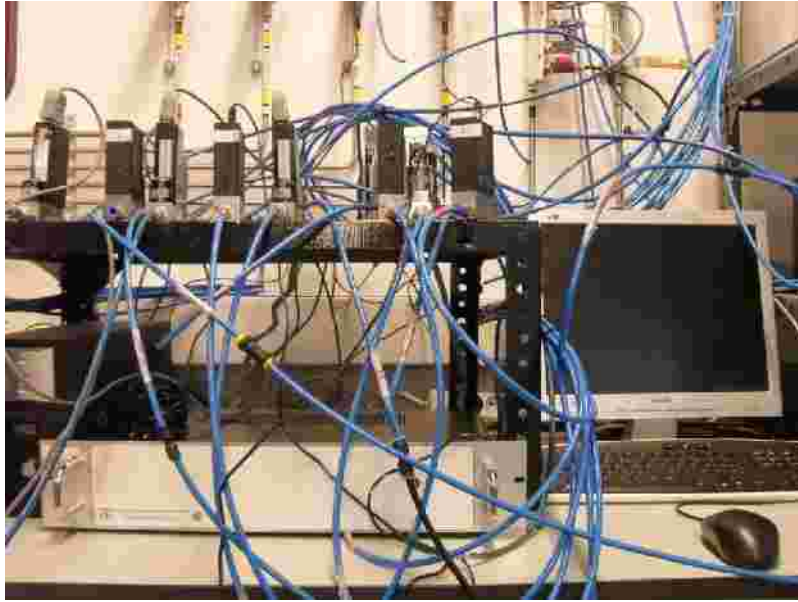
? Botellas de gases: los gases comunes (N_2 , Ar y aire sintético) se encuentran en las casetas situadas en la calle. Existen líneas que mandan estos gases desde las casetas a los laboratorios. El resto de botellas (MF, O_2 , aire sintético y NO) se encuentran en botellas localizadas en casetas, que se trasladan al laboratorio en el momento en el que se realizan los experimentos. La Tabla B.1 muestra un listado de las botellas utilizadas en los experimentos realizados, todas ellas suministradas por la casa Air Liquide. Todas las botellas de mezcla están diluidas en nitrógeno.

Tabla B.1: Botellas utilizadas en los experimentos

Botella	Concentración
N_2	Puro
Ar	Puro
He	Puro
Aire sintético	21% O_2 ; 79% N_2
MF	2515 ppm
O_2	0,457 %
O_2	1,8%
NO	0,5%

En el laboratorio existen 3 puntos con tomas para los gases comunes. Para la utilización del resto de gases se necesitan manorreductores, los cuales disponen de dos medidores de presión, uno de alta presión, que indica la presión de la botella, y otro de baja presión, que corresponde con la presión a la que se suministra el gas a la línea de trabajo.

? Controladores de flujo másico (CFM): éstos permiten el control de los caudales. Los CFM constan de un sensor de caudal y una válvula de control. El control se realiza mediante un módulo de control digital CFM de 8 canales, suministrado por el servicio de Instrumentación y Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Este módulo se controla con un ordenador mediante el software H3Z_2002 que permite regular el grado de apertura del medidor. Los controladores constan de una parte de entrada donde llega el gas con una presión al menos de 5 bar, la cual asegura la estabilización del gas, y una parte de salida, de donde sale el gas a presión atmosférica. El laboratorio cuenta con dos grupos de CFM, con sus correspondientes módulos de control. En la Figura B.2 se observan los controladores con el ordenador y el módulo de control utilizados en la instalación de fase gase (a) y en la de formación de hollín (b).



a

b

Figura B.2: Controladores de flujo másico y ordenador de control de la instalación de fase gas (a) y formación de hollín (b).

? Burbujímetro: éste se utiliza para comprobar el caudal real alimentado. El caudal volumétrico de gas se mide a través del tiempo que tarda en recorrer una burbuja de jabón y agua un tubo cilíndrico de sección conocida. Se dispone de dos burbujímetros distintos, uno de ellos de 6 cm de radio y otro de 3 cm aproximadamente. Cada

burbujímetro ha sido calibrado ya que el diámetro de diseño no corresponde con el diámetro real. Por lo tanto el volumen de cada burbujímetro ha sido determinado manualmente y se muestra en una escala en el propio burbujímetro. En la Figura B.3 se observan los burbujímetros utilizados.

Figura B.3: Burbujímetros

? **Conducciones:** todos los tubos de las líneas son de poliuretano. El diámetro externo de los mismos es de 6 mm y el interno de 4 mm.

? **Panel de válvulas:** las líneas de salida de los controladores (reactantes) se distribuyen a través de un panel de válvulas de tres vías, desde donde se redireccionan al reactor o a la salida (venteo). El panel posee seis líneas. A través también de este panel, los gases de salida del reactor se pueden conducir a los distintos analizadores o hacia venteo.

? **Sistema de inyección de agua:** en todos los experimentos se introduce una determinada concentración de agua en fase gas, con el fin de evitar una recombinación apreciable de radicales libres en la zona de reacción (*quenching*). Para ello se hace pasar una corriente de 200 mL/min de nitrógeno a través de un borboteador de vidrio (Figura B.4), con el propósito de que dicha corriente se sature de agua. Además de la cantidad de nitrógeno borboteado, la cantidad de agua introducida en el sistema también depende de la temperatura del agua. Aplicando el modelo de Amagat, que supone que la corriente de gas se satura, se puede calcular la cantidad de vapor de agua arrastrada. Este modelo se basa en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{Total}} = y_v$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{N_2}} = y_v$$

$$Q_{H_2O} \cdot (1 - y_v) = Q_{N_2} \cdot y_v$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{(1 - y_v)}{y_v}} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_v} - 1}$$

Donde:

Q_{H_2O} = Caudal de agua introducido (mlN/min).

Q_{N_2} = Caudal de nitrógeno que entra en el borboteador (mlN/min).

P_{sr} = Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor (mbar). Se suele considerar la presión ambiental.

P_v = Presión de vapor de agua a la temperatura del borboteador (mbar). Estos valores se obtienen a partir de la ecuación de Antoine:

$$\ln P_v (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T_{\text{borboteador}} (K) + C}$$

Los parámetros de la ecuación para el caso de N_2 son:

$$A = 18,3036$$

$$B = 3816,44$$

$$C = -46,13$$

y_v = Fracción molar de vapor de agua.

Figura B.4: Borboteador de vidrio

B.2 SECCIÓN DE REACCIÓN

El sistema de reacción consta de un reactor de flujo de cuarzo, un horno eléctrico y un sistema de control de temperatura del horno. En este caso cabe describir los dos sistemas de reacción de manera independiente.

B.2.1 INSTALACIÓN DE FASE GAS

? Reactor: se emplea un reactor de flujo tubular de cuarzo construido por la empresa APLITEC, formado como se ve en la Figura B.3 por dos partes, cabeza y cuerpo. Las dos partes del reactor se unen mediante un esmerilado sellado con grasa de grafito. Se utiliza cuarzo debido a que es un material inerte que minimiza las reacciones catalíticas promovidas por las superficies sólidas del reactor. El diseño del reactor es análogo al propuesto por el grupo CHEC (*Combustion and Harmful Emission Control*) de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) (Kristensen et al., 1996). En la Figura B.5 se muestra el reactor utilizado.



Figura B.5: a) Imagen real del reactor de cuarzo (cabeza a la derecha y cuerpo a la izquierda). b) Esquema con las dimensiones del reactor.

El reactor dispone de cuatro entradas: tres inyectores y la entrada de flujo principal. Los tubos que transportan los gases reactantes se unen a estas entradas mediante rótulas móviles de cuarzo, las cuales están sujetas con pinzas de acero. Para evitar fugas entre las rótulas y el reactor, se utiliza grasa de grafito. Por la entrada principal ubicada en un lateral de la cabeza del reactor se introduce normalmente la corriente de gas mayoritaria

(aproximadamente 700 mlN/min). El resto de reactantes se introducen por los otros inyectores (por cada uno de ellos debe circular un caudal próximo a 100 mlN/min). Si hay más de cuatro reactantes, se deben mezclar algunos de ellos previamente mediante conexiones tipo T. En caso contrario, en el que no haya cuatro reactantes, será necesario dividir las corrientes de gases para tener la distribución de caudales mencionada. Esto tiene como objetivo que el perfil de temperatura medido no se vea modificado. En general se recomienda pasar la corriente de gas inerte saturado en agua junto con la corriente del gas de dilución conjuntamente por la entrada principal. Antes de alcanzar la zona de mezcla de reactantes, el flujo que circula por la entrada principal pasa por una zona de precalentamiento. El resto de reactantes se introducen por los tres inyectores que se encuentran en la parte superior de la cabeza. Estos gases también se precalientan previamente a la zona de reacción. Los gases que se introducen por los inyectores se unen en un punto determinado de la cabeza, a partir del cual tiene lugar la mezcla con el resto de gas que se ha introducido por la entrada principal. A continuación, todos los gases reactantes alcanzan la zona de reacción y por último los gases abandonan el reactor a través de un orificio que se encuentra en la parte inferior del cuerpo del reactor. Previamente a su salida, la corriente de gas producto es enfriada por una corriente de aire comprimido que rodea al tubo que contiene los productos de reacción.

El tiempo de residencia de los gases en la zona de reacción viene dado por la siguiente expresión:

$$t_r = \frac{V_{\text{reacción}}}{Q(P, T)}$$

Como se puede ver en la ecuación anterior, el volumen necesario para calcular el tiempo de residencia es el volumen de reacción que se encuentra en condiciones isotermas. La zona de reacción es un tubo de 8,7 milímetros de diámetro interno y 200 milímetros de longitud. El volumen puede calcularse como:

$$V_{\text{reacción}} = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot L = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

El flujo de masa bajo las condiciones del reactor se puede calcular como:

$$Q(P, T) = Q_N \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{1}{P}$$

De esta manera, el tiempo de residencia es únicamente función de la temperatura, ya que la presión y el flujo es constante durante un experimento ($P=1 \text{ atm}$ y $Q_N=1000 \text{ mlN/min}$). Por lo tanto, el tiempo de residencia queda:

$$t_r (\text{s}) = \frac{194,7}{T(\text{K})}$$

? Horno eléctrico: se utilizan un horno eléctrico cerrado de tubo vertical de potencia 6-7 kW de la casa Forns Hobersal S.L, modelo ST14VO-13Z, con tres zonas calefactoras

independientes que proporcionan la temperatura adecuada para cada experimento mediante una unidad de control que regula la potencia de trabajo. La temperatura máxima que permite alcanzar este equipo es 1400°C. El horno eléctrico se muestra en la Figura B.6. El horno está formado por una caja metálica con protección de cromo-fosforante y acabado exterior metálica de acero inoxidable A-304 con pintura silicona resistente hasta 500°C. Posee una doble carcasa exterior creándose una circulación de aire, estando la parte exterior envolvente a temperatura inferior. Los elementos calefactores son refractarios y fibras de muy bajo coeficiente de conductividad térmica y alto punto de fusión. Estos elementos calefactores, de carburo de silicio, están colocados en los dos lados de la zona calefactora, con el propósito de conseguir una gran homogeneidad alrededor del tubo de cuarzo. Las tres zonas calefactoras pueden ser reguladas individualmente con tres programadores PID, a través de un equipo de control montado en caja independiente.

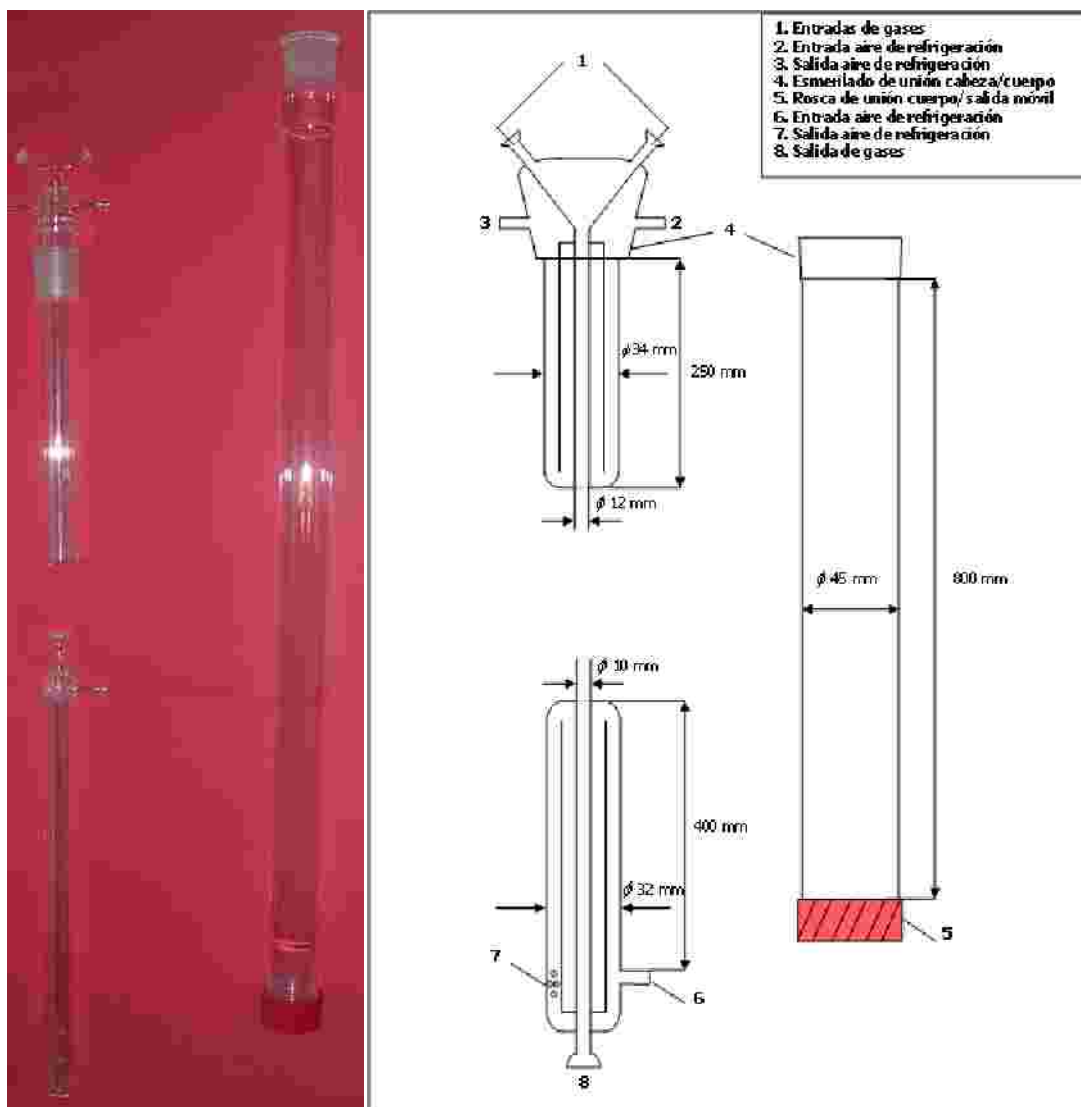
El objetivo principal del horno es mantener un perfil de temperaturas uniforme en la zona de reacción ($\pm 5^{\circ}\text{C}$). Para evitar pérdidas de calor, el horno está reforzado con dos tipos distintos de aislante: aislante de baja densidad, que recubre el interior del horno, y lana de cuarzo que cubre la holgura entre el reactor y el horno a la entrada y salida del mismo.



Figura B.6: Imagen del horno eléctrico cerrado de tres zonas.

B.2.2 INSTALACIÓN DE FORMACIÓN DE HOLLÍN

? **Reactor:** se utiliza un reactor tubular de cuarzo, también fabricado por la empresa APLITEC, el cual está formado por tres partes diferenciadas, cabeza, cuerpo y sonda móvil. En la Figura B.7 se observa una fotografía con las tres partes del reactor.



a

b

Figura B.7: a) Imagen real del reactor de cuarzo (cabeza situada en la parte superior derecha, cuerpo a la izquierda y sonda móvil en la parte inferior derecha). b) Esquema con las dimensiones del reactor.

Los gases se alimentan a través de dos entradas situadas en la cabeza del reactor. Esta parte está formada por un tubo de 250 mm de longitud y 35 mm de diámetro, con doble encamisado de refrigeración, dejando un tubo interno central de 12 mm. Al igual que en el caso anterior, los tubos de alimentación de los reactantes y la entrada del reactor están unidos con rótulas móviles de cuarzo. La cabeza y el cuerpo del reactor se unen mediante un esmerilado sellado con grasa de grafito. El cuerpo del reactor es un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro interno. A la salida del cuerpo hay una rosca de poliamida con una junta tórica que permite unir la sonda móvil a la salida del reactor. Esta sonda móvil está formada por un tubo de 300 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con doble camisa de refrigeración, que permite controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor y modificar el tiempo de residencia. A la salida de la sonda móvil hay una rótula de cuarzo móvil, la cual se une al sistema de recogida de hollín.

El tiempo de residencia viene dado por la posición de la sonda móvil ya que colocando la sonda en una posición u otra se modifica la longitud de reacción. En el experimento realizado, la sonda móvil se encuentra en su posición más externa, por lo que la longitud de la zona isoterma es de 16 cm aproximadamente. Calculando el tiempo de residencia de manera análoga a como se ha realizado en el caso anterior y teniendo en cuenta que la presión en el reactor es ligeramente superior a la presión atmosférica ($P=1,09 \text{ atm}$) se tiene que:

$$V_{\text{reacción}} = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot L = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$t_r(\text{s}) = \frac{4552,8}{T(\text{K})}$$

? Horno eléctrico: se utiliza un horno eléctrico cerrado de tubo vertical cerrado de 9 kW de potencia, fabricado por la casa Forns Hobersal S.L, modelo ST16VC-1. A diferencia del otro horno utilizado en este proyecto, éste solo dispone de una zona calefactora de 250 mm de longitud, que proporciona una temperatura constante de la zona de reacción mediante una unidad de control (controlador PID) y un módulo de control de la potencia de trabajo. La temperatura máxima que puede alcanzar este horno es de 1600°C . Sin embargo, debido al alto desgaste que pueden sufrir las resistencias si se trabaja a estas temperaturas tan altas, se aconseja no trabajar por encima de 1500°C . Las resistencias, con forma de U, están constituidas con disilicio de molibdeno. Las seis resistencias se distribuyen desde arriba hasta abajo de la caja del horno, agrupadas en dos grupos de tres resistencias en serie. Al igual que en el otro horno, para evitar pérdidas de calor el horno está reforzado con aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y lana de cuarzo que cubre la holgura entre el reactor y el horno. En la Figura B.8 se muestra una imagen del horno utilizado.



Figura B.8: Imagen del horno cerrado de una zona calefactora.

? **Sistema de recogida de hollín:** el hollín formado es arrastrado por la corriente de gases y retenido en el sistema de recogida de hollín. Este sistema está formado por un filtro de microfibra de vidrio, de 26 mm de diámetro interior, 60 mm de longitud, 3,6 mm de espesor y $1\mu\text{m}$ de tamaño de poro, fabricado por la empresa Albet, y un portafiltros de cuarzo. En la Figura B.9 se muestra una imagen del filtro y del portafiltros.



Figura B.9: Imagen del filtro y portafiltros.

B.3 SECCIÓN DE ANÁLISIS DE GASES

En este apartado se describe el acondicionamiento de los gases de salida de los sistemas de reacción, así como los distintos equipos que se utilizan para cuantificar la concentración de los productos de reacción.

B.3.1 INSTALACIÓN DE FASE GAS

El acondicionamiento del gas en este caso consiste básicamente en la eliminación de partículas y vapor de agua. Para ello los gases se hacen pasar en primer lugar a través de un filtro de microfibra de vidrio borosilicato con un tamaño de retención de $0,7\mu\text{m}$ y $0,45\text{ mm}$ de espesor. El filtro se coloca en un portafiltros de acero inoxidable de 47 mm de anchura. A continuación los gases se hacen pasar por un condensador para eliminar el vapor de agua. De esta manera, la concentración de gases que se mide en los analizadores es en base seca, por lo que, conocida la cantidad de agua que se ha adicionado al sistema, se tiene que realizar la conversión posteriormente a base húmeda. El condensador consiste en un frasco de vidrio con hueco entre las paredes, a través del cual los gases de combustión circulan. El frasco se llena de agua con hielo y a su vez se sumerge parcialmente en un baño de agua con hielo.

Los equipos que integran el sistema de análisis de esta instalación son:

? **Micro-cromatógrafo de gases:** este equipo, de la casa Agilent, modelo 3000, consta de tres módulos, cada uno de los cuales se utiliza para medir unos compuestos determinados, con detectores TCD (*Thermal Conductivity Detector*). El micro-cromatógrafo se controla a través de una conexión de LAN estándar directamente desde el ordenador mediante un cable cruzado. El software de control (EZ-Chrom Elite SI) procesa todos los parámetros experimentales, la recogida de datos y el análisis de datos.



Figura B.8: Micro-cromatógrafo de gases Agilent 3000.

Este equipo es muy sensible a aerosoles, vapores condensables, líquidos y partículas sólidas, por lo que es necesario instalar un filtro Genie model 170 a la entrada del equipo, y garantizar así la introducción única de gases o vapores limpios.

Los módulos del micro-cromatógrafo de gases son los siguientes:

? Módulo A: columna tamiz molecular cuyo gas portador es Helio. En esta columna se detectan los gases permanentes: He, Ar, H₂, N₂, O₂, CH₄, CO.

? Módulo B: columna PPU, con precolumna Plot Q y gas portador Helio. Este módulo se utiliza para detectar CO₂, así como los hidrocarburos ligeros, tales como etileno, etano y acetileno.

? Módulo C: columna Stabilwax DB cuyo portador es Argon, capaz de detectar compuestos oxigenados. Los compuestos calibrados en este módulo son metil formato, metanol, etanol, dimetiléter, formaldehído, benceno, tolueno, m-xileno y etilbenceno.

Las condiciones de operación del método de análisis se muestran en la Tabla B.1.

Tabla B.1: Condiciones de operación del método de análisis.

Columna	Módulo A Tamiz molecular	Módulo B Columna PPU	Módulo C Stabilwax DB
T_{columna} (°C)	110	75	85
t_{backflush} (s)	8,0	6	-
P_{columna} (psi)	30	21	20
T_{análisis} (s)	150	150	150

Nota: el backflush es una técnica por la que una columna situada antes de la columna de separación separa los compuestos que se desean medir de aquellos que se supone que no deben entrar en la columna. Así pues, el tiempo de backflush es el tiempo que tarda la precolumna en girar, enviando así los compuestos que no se desean medir a la salida del equipo. Si este tiempo es demasiado corto, no entrarán los analitos que se desean medir, y si es muy largo, entrarán en la columna compuestos que no se quieren analizar.

? **Analizador de NO:** el analizador de NO utilizado pertenece a la casa comercial ABB, cuyo modelo es URAS26 de la serie AO2000, de detección en el infrarrojo. El equipo consta de una celda de análisis construida en aluminio con recubrimiento interior de oro y ventanas de fluoruro cálcico. Los gases introducidos en la celda son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración de las especies. La energía restante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer en forma de mA en el software del ordenador y en ppm en la pantalla del equipo. Previo al análisis, es necesario realizar la calibración del cero con un caudal aproximado de 1000 mL/min de nitrógeno. En la Figura B.9 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura B.9: Analizador de NO de infrarrojo.

B.3.2 INSTALACIÓN DE FORMACIÓN DE HOLLÍN

En este caso puesto que ya se han eliminado las partículas en el sistema de recogida de hollín, no es necesario un filtro adicional. Además, puesto que no se ha introducido vapor de agua, tampoco es necesario instalar un condensador. Lo único que hay que tener en cuenta es que hay que poner una conexión T en el tubo de salida del reactor, para evitar que todo el caudal llegue al equipo de análisis y se cree sobrepresión.

El equipo utilizado en el experimento de formación de hollín es un cromatógrafo de gases Agilent Technologies GC 6890 N (Figura B.10), equipado con detectores TCD (*Thermal Conductivity Detector*) y FID (*Flame Ionization Detector*).

El detector TCD funciona en conjunto con una columna tipo HP-PLOT Q de dimensiones 30 m x 0,53 mm x 40 μ m y un tamiz molecular (HP-PLOT MoleSieve) de dimensiones 15 m x 0,53 mm x 25 μ m. El cromatógrafo está calibrado para que en este detector se identifiquen y cuantifiquen los siguientes gases: H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, 1,3-butadieno.

El detector FID consta de una columna HP-PONA cuyas dimensiones son 50 m x 0,2 mm x 0,5 μ m. El cromatógrafo está calibrado para que en este detector se identifiquen y cuantifiquen los siguientes gases: benceno, etilbenceno, tolueno y xileno

Se utiliza un método cromatográfico en el que el horno del cromatógrafo se mantiene inicialmente a 40°C durante 8 minutos. Tras este tiempo comienza una rampa de 20°C/min hasta alcanzar 230°C, temperatura que se mantiene durante 4 minutos. Esto resulta en un tiempo total de análisis de 21,5 minutos por muestra.

En la Tabla B.2 se muestran las características de operación del cromatógrafo de gases.

Tabla B.2: Condiciones de operación del método de análisis.

Detector	Temperatura inyección (°C)	Presión inyección (psi)	Modo inyección	Split ratio	Temperatura detector (°C)
TCD	200	8,99	Split	10:1	199
FID	200	31,82	Split	10:1	250

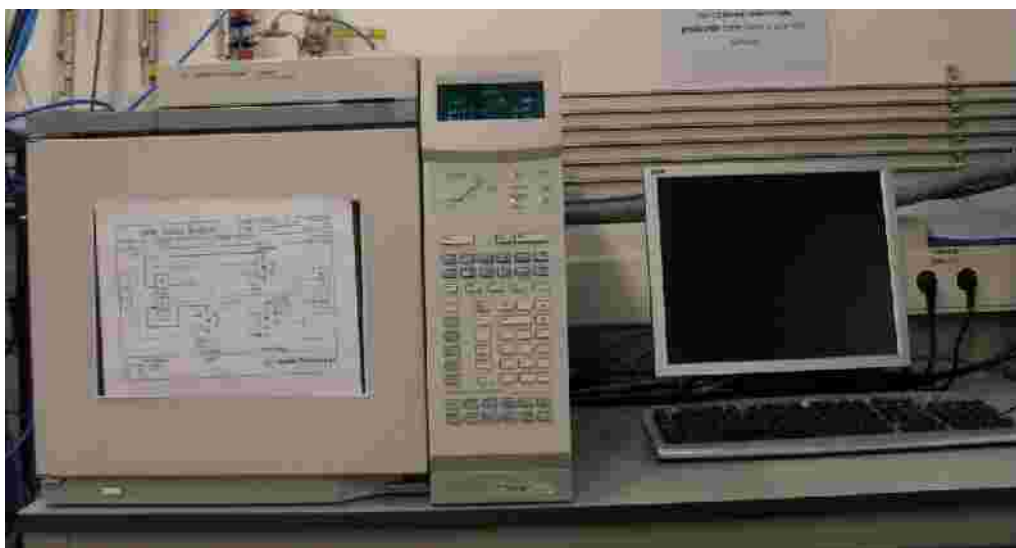


Figura B.10: Cromatógrafo de gases

ANEXO C: PERFIL DE TEMPERATURAS

Con el objetivo de tener una temperatura uniforme en la zona de reacción, es necesario realizar el perfil de temperaturas previa realización de los experimentos en el horno que se va a utilizar. Esto es debido a que el *set point* del controlador no tiene porqué ser el valor real en la zona de reacción. Por ello, se deben encontrar los *set points* de cada uno de los controladores que son necesarios para alcanzar una zona isoterma en la zona de reacción a la temperatura deseada.

C.1 INSTALACIÓN DE FASE GAS

Los perfiles de temperaturas se realizan en el horno cerrado de tubo vertical utilizado, el cual posee tres resistencias, cada una de las cuales se puede ajustar de manera individual. La zona de reacción, de 20 cm de longitud comprendida entre las tres resistencias, se encuentra a temperatura isoterma cuando la variación de temperatura a lo largo de dicha zona no excede los 10°C. Puesto que el perfil de temperaturas está influenciado por el caudal que circula por el reactor, se utiliza una corriente de N₂ de 1000 mL/min, que es el caudal con el que se trabaja en todos los experimentos. Se introduce 100 mL/min por cada uno de los inyectores y 700 mL/min por la entrada lateral.

Las temperaturas para las que se han realizado los perfiles de temperatura, así como los *set points* para cada uno de los controladores, se muestran en la Tabla C.1.

Tabla C.1: Temperatura real de la zona de reacción y *set points* de los controladores.

Temperatura buscada (°C)	Temperatura media real de la zona de reacción (°C)	<i>Set point</i> del controlador 3 (°C)	<i>Set point</i> del controlador 2 (°C)	<i>Set point</i> del controlador 1 (°C)
100	93,99	90	85	65
200	208,1	195	190	170
300	305,8	295	287	267
400	402,1	390	385	365
450	450,7	440	435	415
500	493,6	490	475	465
525	521,3	517	500	495
550	546,8	540	525	523
575	572,3	565	550	548
600	6001,6	590	575	578
625	628,3	620	605	608
650	651,8	643	633	630
675	678,2	668	658	655
700	702,6	693	683	680
725	728,1	718	708	705
750	752,8	743	733	730

Temperatura buscada (°C)	Temperatura media real de la zona de reacción (°C)	Set point del controlador 3 (°C)	Set point del controlador 2 (°C)	Set point del controlador 1 (°C)
775	776,4	765	755	752
800	801,4	790	780	777
825	827,6	815	805	803
850	851,6	840	830	828
875	876	865	855	853
900	899,5	888	880	878
925	925,8	913	905	903
950	948,8	938	930	928
975	972,4	963	955	953
1000	996,7	988	980	978
1025	1023,6	1013	1005	1003
1050	1047,3	1040	1032	1030
1100	1099,1	1095	1085	1082
1150	1148,5	1145	1135	1132
1200	1196,1	1195	1185	1182

En la Figura C.1 se muestran los perfiles de temperatura medidos. La posición de 0 cm corresponde a la parte inferior del reactor, y la posición de 20 cm a la parte superior.

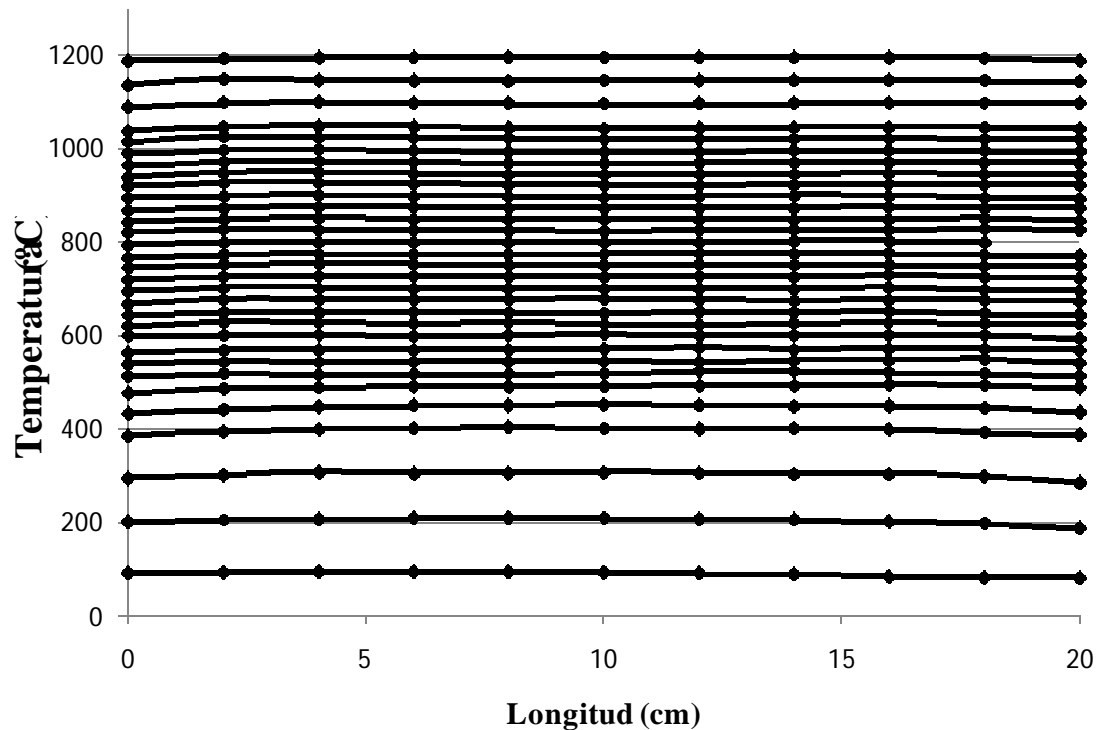


Figura C.1: Perfiles de temperatura a lo largo de la zona de reacción realizados en el reactor de fase gas con el horno cerrado de tres zonas.

C.2 INSTALACIÓN DE FORMACIÓN DE HOLLÍN

Al igual que en la instalación de fase gas, para obtener el perfil de temperatura en el horno cerrado de la instalación de formación de hollín, se hace pasar una corriente de N_2 de 1000 mlN/min a través del reactor. En este caso únicamente se ha realizado el perfil de temperatura a la temperatura a la cual se realiza el experimento de formación de hollín, 1200°C. Utilizando un valor de *set point* de 1200°C, el horno empleado, con una única zona calefactora, proporciona una zona isoterma de 16 cm aproximadamente, la cual queda reflejada en la Figura C.2.

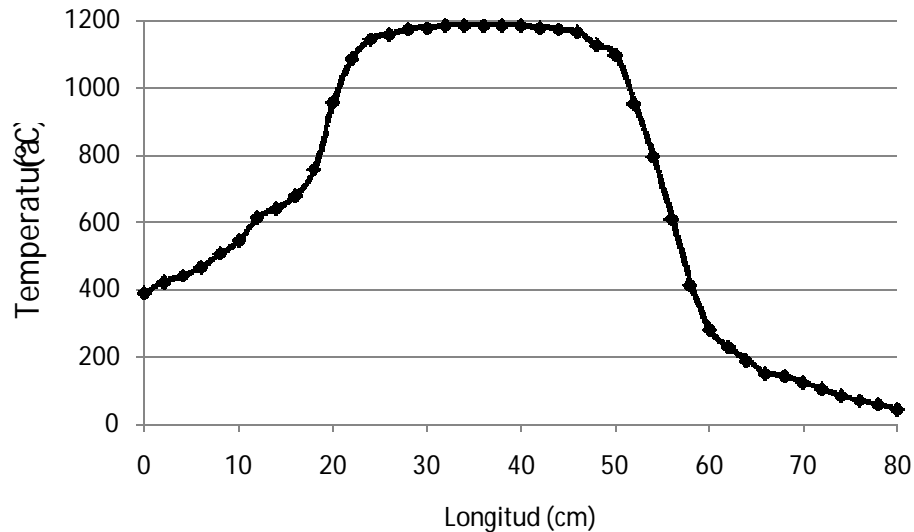


Figura C.2: Perfil de temperatura a 1200°C realizado en el reactor de formación de hollín con el reactor cerrado de una zona calefactora.

ANEXO D: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este proyecto comprende la realización de nueve experimentos, ocho de ellos se realizan en la instalación de fase gas y uno de ellos en la instalación de formación de hollín. En este apartado se describe el procedimiento experimental seguido para la realización de todos ellos, el cual es común para los experimentos de fase gas y formación de hollín. La única diferencia radica en el montaje de los reactores, ya que la configuración de éstos es distinta, y en los equipos de análisis utilizados. En los experimentos de fase gas se utiliza un analizador de NO, que está conectado a la salida del reactor, y un micro-cromatógrafo de gases, que está conectado en serie con el analizador de NO. En el experimento de formación de hollín únicamente se utiliza un cromatógrafo de gases. La otra diferencia entre los experimentos realizados es que, mientras que en los experimentos realizados en la instalación de fase gas se barre un intervalo de temperaturas (100-1150°C), el experimento llevado a cabo en la instalación de formación de hollín se realiza a temperatura constante (1200°C).

D.1 PREPARACIÓN PREVIA DE LOS EXPERIMENTOS

Previo a la realización de los experimentos se deben tener en cuenta algunos detalles:

? Como se ha observado en el Anexo C, es necesario medir el perfil de temperatura para asegurar que la zona de reacción se encuentra en condiciones isotermas.

? Se debe comprobar que se dispone de los gases necesarios para los experimentos y que la presión en las botellas es suficiente para la realización de todos los experimentos.

? El flujo de cada componente debe ser conocido. Puesto que se conoce el flujo total y la concentración de cada uno de los compuestos, se puede calcular el flujo de cada componente como:

$$\text{Flujo}_x \text{ (Nml/ min)} = \text{Flujo}_{\text{total}} \text{ (Nml/ min)} \cdot \frac{\text{Concentración}_{x,\text{exp}}}{\text{Concentración}_{x,\text{botella}}}$$

De acuerdo a estos flujos, se seleccionarán los controladores de flujo másico necesarios, considerando que éstos operan de manera adecuada cuando el caudal se encuentra entre el 10% y el 90% de sus capacidades máximas. Una vez seleccionados los controladores, se conecta el tubo de salida de la botella con la entrada del controlador, así como la salida del controlador a la línea deseada del panel de alimentación al reactor.

Nota: los gases se alimentan a la instalación a 5 bares para garantizar la estabilidad del flujo.

? Comprobar que los equipos de análisis funcionan correctamente y que éstos están debidamente calibrados. También se debe comprobar que el micro-cromatógrafo y el cromatógrafo tienen cargados los métodos de análisis.

? Comprobar que el reactor de cuarzo está montado correctamente y que la grasa de grafito realiza su función de sello en las rótulas de cuarzo, de manera que no se producen fugas.

? Conectar en el caso en el que sea necesario el filtro a la salida del reactor (comprobar que el filtro que está colocado en el portafiltros está limpio) y el condensador.

D.2 REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO

Una vez que está todo conectado y todos los equipos están calibrados, se calibran los caudales deseados utilizando los dos burbujímetros disponibles. Tras haber calibrado cada uno de los caudales, éstos se llevan a través del panel de válvulas a la entrada del reactor. Se mide el caudal a la salida del reactor con el objetivo de verificar que no existe ninguna fuga en el reactor. Tras realizar esta comprobación, se redirigen los gases hacia los equipos de análisis, dejando que el gas circule a su través durante unos minutos antes de realizar la primera medida. Esta primera medida se realiza antes de poner en funcionamiento el horno, a temperatura ambiente, para comprobar que las concentraciones de todos los compuestos reactantes son las deseadas. Tras esta medida se pone en marcha el horno y comienza el experimento en sí.

En los experimentos realizados en fase gas, se fijan los *set points* de los tres controladores para alcanzar la temperatura deseada. Una vez que el horno ha alcanzado la temperatura, se espera unos 15 minutos para que se estabilice. Tras esta estabilización se procede a la inyección de muestra en el micro-cromatógrafo. Cada análisis tiene una duración de 150 segundos. Cabe señalar que la medida de NO es en continuo y que se lee directamente del *display* del equipo. Tras haber finalizado el análisis de la corriente de productos, se puede incrementar la temperatura del horno. Al principio la temperatura se incrementa de 50 en 50°C, pero tras haber finalizado la conversión del MF y la oxidación del CO a CO₂, ésta se incrementa de 100 en 100°C.

En el experimento de formación de hollín, se precalienta el sistema experimental con una corriente de nitrógeno de 1000 mL/min (sin pasar la corriente de reactantes) a 1200°C. Tras media hora de precalentamiento, se cierra la corriente de N₂ y se hace pasar la de reactantes. A partir del comienzo del experimento se contabilizan 3 horas de duración, que es el tiempo necesario para que se forme la cantidad suficiente de hollín, sin que se produzca una sobrepresión considerable en el interior del reactor (en el presente proyecto sólo se han contabilizado 2 horas ya que no se producía hollín). Durante ese periodo de tiempo se realizan tantos análisis en el cromatógrafo de gases como sean posibles, teniendo en cuenta que cada análisis tiene una duración aproximada de 21 minutos, y además se necesita un tiempo adicional para que el equipo disminuya su temperatura hasta la temperatura necesaria para el próximo análisis. Es importante que justo antes de iniciar el análisis se redirija la corriente de salida del reactor hacia la calle para evitar que se cree sobrepresión. Transcurrido un minuto, se puede volver a dirigir el flujo hacia el analizador. Una vez finalizado el experimento, y en caso de que se haya formado hollín, se recoge el hollín acumulado en el sistema de recogida de hollín, así como el adherido a las paredes del reactor.

En los dos casos, al finalizar el experimento, se deben cerrar las botellas, vaciar las líneas, apagar el horno y poner en el micro-cromatógrafo y el cromatógrafo el método de parada.

ANEXO E: RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este Anexo se muestran las concentraciones en base húmeda de cada compuesto, tanto en una tabla como en una gráfica, medidas en los experimentos de fase gas. Las medidas de MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ han sido tomadas con el micro-cromatógrafo de gases. Se realizan cuatro medidas para cada temperatura, de manera que se toma el valor medio de todas ellas. La concentración de NO se mide en continuo mediante el analizador de NO. Todos los experimentos se han realizado a presión atmosférica, en el intervalo de temperatura de 100-1150°C y con un caudal de 1000 mlN/min.

EXPERIMENTO 1:

Condiciones teóricas (base seca):

$$\begin{aligned} [\text{MF}] &= 700 \text{ ppm} \\ [\text{O}_2] &= 0 \text{ ppm} \\ [\text{NO}] &= 0 \text{ ppm} \\ [\text{N}_2] &= 999300 \text{ ppm} \\ \lambda &= 0 \end{aligned}$$

Tabla E.1: Experimento 1. Condiciones de pirólisis ($\lambda=0$); $Q_{\text{real}}=1121 \text{ ml/min}$; $t_r(s)=194,6/T(K)$.
Condiciones iniciales: [MF]=722 ppm; [O₂]=0 ppm; [NO]=0 ppm; [H₂O]=6511 ppm; [N₂]=992767 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂
23	296	722	18	0	0	0
100	373	722	18	0	0	0
200	473	722	18	0	0	0
300	573	722	18	0	0	0
400	673	690	41	0	0	0
450	723	625	93	109	0	0
500	773	538	167	192	0	0
550	823	452	248	287	0	0
600	873	392	285	329	0	0
650	923	347	343	397	0	0
700	973	305	402	420	0	0
750	1023	190	481	561	14	30
800	1073	51	516	698	18	152
850	1123	6	363	1045	16	659
950	1223	3	125	1411	36	1318
1150	1423	0	82	1383	72	1349

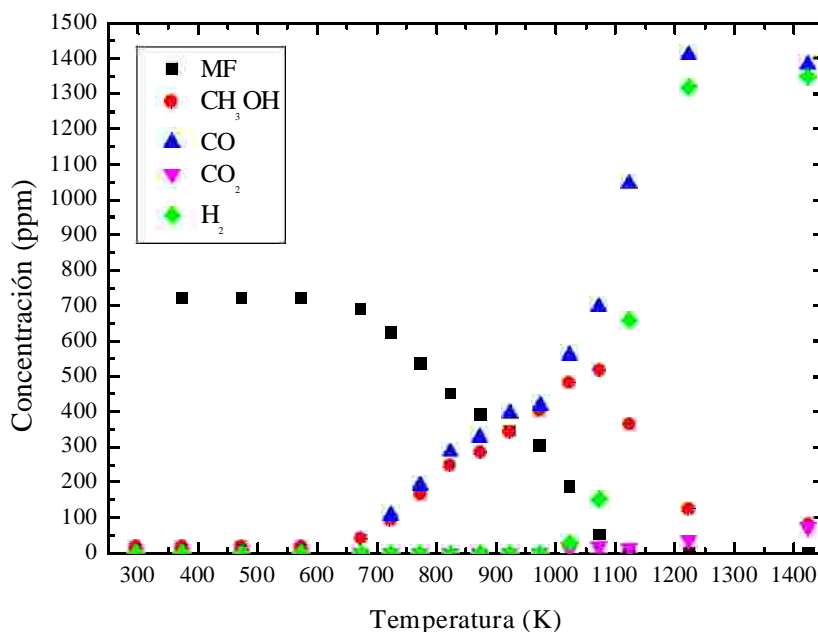


Figura E.1: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E1: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)).

EXPERIMENTO 2:

Condiciones teóricas (base seca):

[MF] = 700 ppm
 [O₂] = 0 ppm
 [NO] = 500 ppm
 [N₂] = 998800 ppm
 $\lambda = 0$

Tabla E.2: Experimento 2. Condiciones de pirólisis ($\lambda=0$); $Q_{\text{real}}=1117$ ml/min; $t_r(s)=194,6/T(K)$.
 Condiciones iniciales: [MF]=699 ppm; [O₂]=0 ppm; [NO]=510 ppm; [H₂O]=6511 ppm;
 [N₂]=992280 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂	NO
23	296	699	18	0	0	0	510
100	373	699	18	0	0	0	508
200	473	699	18	0	0	0	510
300	573	699	18	0	0	0	508
400	673	669	37	0	0	0	507
450	723	609	98	95	0	0	505
500	773	517	145	196	0	0	503
550	823	438	257	274	0	0	502
600	873	373	311	347	0	0	502
650	923	350	349	370	0	0	501
700	973	289	396	420	0	0	501
750	1023	192	497	535	0	0	500

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂	NO
800	1073	58	505	671	0	63	498
850	1123	5	444	795	21	203	495
950	1223	3	181	1260	24	1128	491
1150	1423	0	72	1369	70	1281	491

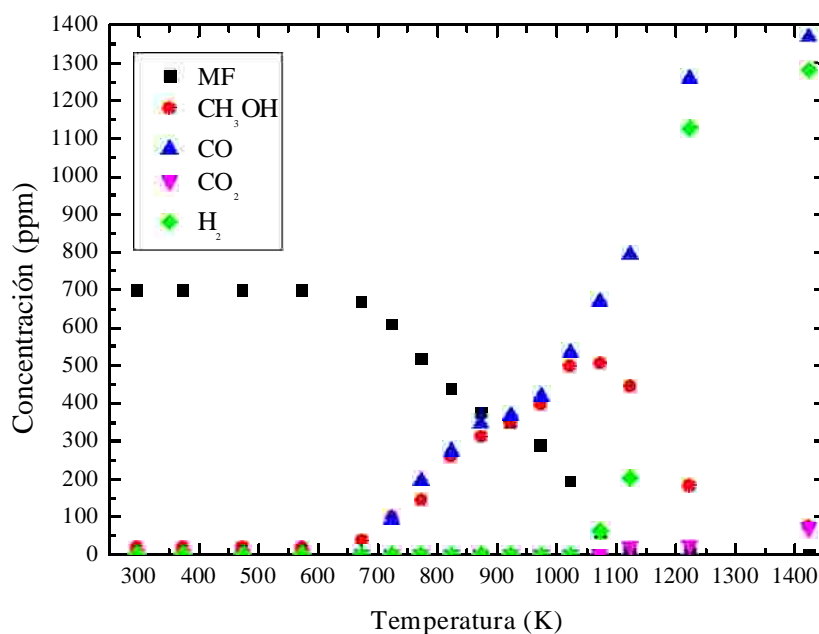


Figura E.2: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E3: E3 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; $t_r(s)=194,6/T(K)$).

EXPERIMENTO 3:

Condiciones teóricas (base seca):

[MF] = 700 ppm
 [O₂] = 980 ppm
 [NO] = 0 ppm
 [N₂] = 998320 ppm
 $\lambda = 0,7$

Tabla E.3: Experimento 3. Condiciones reductoras ($\lambda=0,7$); $Q_{real}=1109$ ml/min; $t_r(s)=194,6/T(K)$.

Condiciones iniciales: [MF]=686 ppm; [O₂]=974 ppm; [NO]=0 ppm; [H₂O]=5730 ppm;
 [N₂]=992610 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂
23	296	686	11	0	0	0
100	373	686	11	0	0	0
200	473	686	11	0	0	0
300	573	686	11	0	0	0
400	673	676	35	0	0	0
450	723	626	77	95	0	0

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂
500	773	556	126	151	0	0
550	823	502	177	219	0	0
600	873	444	245	247	21	0
650	923	390	257	301	33	0
700	973	312	290	384	57	18
750	1023	193	280	562	57	42
800	1073	40	241	946	64	333
850	1123	3	60	597	776	328
950	1223	0	47	576	841	328
1150	1423	0	28	507	944	428

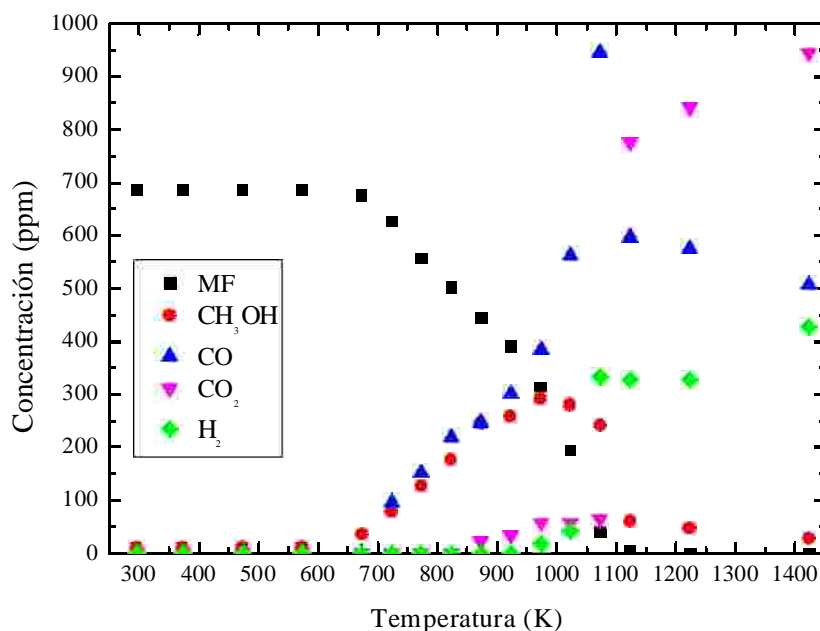


Figura E.3: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E3: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$; $t_r(s)=194,6/T(K)$).

EXPERIMENTO 4:

Condiciones teóricas (base seca):

- [MF] = 700 ppm
- [O₂] = 980 ppm
- [NO] = 500 ppm
- [N₂] = 997820 ppm
- $\lambda = 0,7$

Tabla E.4: Experimento 4. Condiciones reductoras ($\lambda=0,7$); $Q_{\text{real}}=1108$ ml/min; $t_r(s)=194,6/T(K)$.
Condiciones iniciales: [MF]=674 ppm; [O₂]=974 ppm; [NO]=499 ppm; [H₂O]=5730 ppm;
[N₂]=992123 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂	NO
23	296	674	11	0	0	0	499
100	373	674	11	0	0	0	495
200	473	674	11	0	0	0	496
300	573	674	11	0	0	0	496
400	673	650	31	0	0	0	497
450	723	614	73	87	0	0	493
500	773	559	124	123	0	0	491
550	823	490	172	192	0	0	488
600	873	440	205	233	21	0	488
650	923	379	240	287	45	0	489
700	973	309	270	343	53	29	488
750	1023	181	231	548	67	77	485
800	1073	43	230	900	66	227	478
850	1123	4	84	790	581	275	476
950	1223	0	40	678	696	259	477
1150	1423	0	29	466	882	380	462

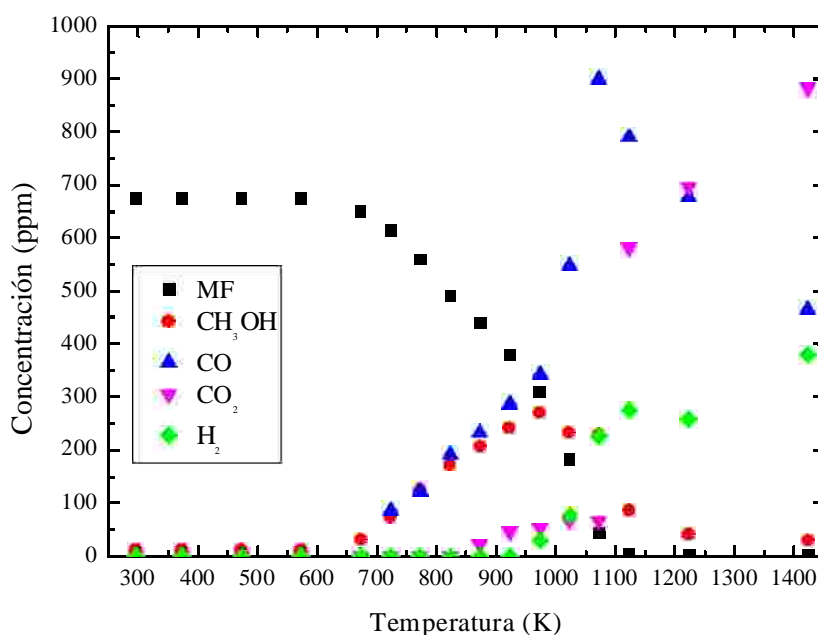


Figura E.4: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; $t_r(s)=194,6/T(K)$).

EXPERIMENTO 5:

Condiciones teóricas (base seca):

[MF] = 700 ppm
 [O₂] = 1400 ppm
 [NO] = 0 ppm
 [N₂] = 997900 ppm
 $\lambda = 1$

Tabla E.5: Experimento 5. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); $Q_{\text{real}}=1107$ ml/min; $t_r(s)=194,6/T(K)$.
 Condiciones iniciales: [MF]=665 ppm; [O₂]=1392 ppm; [NO]=0 ppm; [H₂O]=5730 ppm;
 [N₂]=992213 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂
23	296	665	15	0	0	0
100	373	665	15	0	0	0
200	473	665	15	0	0	0
300	573	665	15	0	0	0
400	673	641	35	0	0	0
450	723	591	75	83	0	0
500	773	528	135	164	0	0
525	798	498	171	189	0	0
550	823	475	186	206	0	0
575	848	454	222	219	0	0
600	873	431	231	233	17	0
650	923	380	274	278	20	0
700	973	305	284	384	29	0
750	1023	176	325	534	42	48
800	1073	26	130	1042	99	355
825	1098	4	50	301	1026	76
850	1123	0	21	178	1138	55
950	1223	0	17	123	1195	41
1150	1423	0	15	0	1350	31

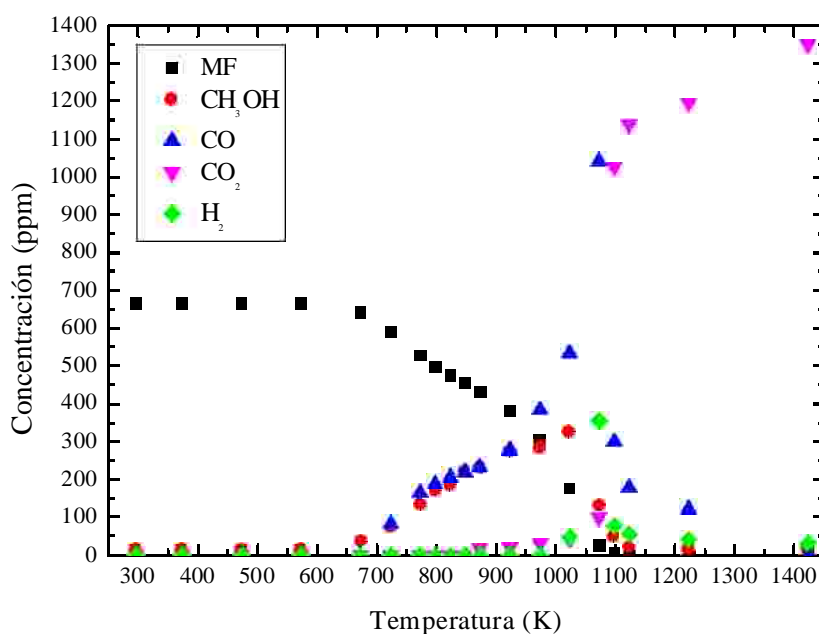


Figura E.5: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E5: E5 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$; $t_r(s)=194,6/T(K)$).

EXPERIMENTO 6:

Condiciones teóricas (base seca):

[MF] = 700 ppm
 [O₂] = 1400 ppm
 [NO] = 500 ppm
 [N₂] = 997400 ppm
 $\lambda = 1$

Tabla E.6: Experimento 6. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); $Q_{real}=1108$ ml/min; $t_r(s)=194,6/T(K)$.
 Condiciones iniciales: [MF]=676 ppm; [O₂]=1392 ppm; [NO]=506 ppm; [H₂O]=5730 ppm;
 [N₂]=991696 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂	NO
23	296	676	14	0	0	0	506
100	373	676	14	0	0	0	506
200	473	676	14	0	0	0	511
300	573	676	14	0	0	0	507
400	673	655	29	0	0	0	510
450	723	611	73	69	0	0	505
500	773	548	118	151	0	0	505
525	798	521	168	164	0	0	504
550	823	499	191	178	0	0	504
575	848	475	218	206	0	0	505

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂	NO
600	873	447	225	226	16	0	505
650	923	387	243	274	28	0	504
700	973	283	259	473	51	40	505
750	1023	156	292	671	80	95	507
800	1073	23	124	1124	128	282	505
825	1098	4	44	548	787	82	509
850	1123	3	23	412	955	69	507
950	1223	0	18	178	1181	44	493
1150	1423	0	14	0	1360	35	481

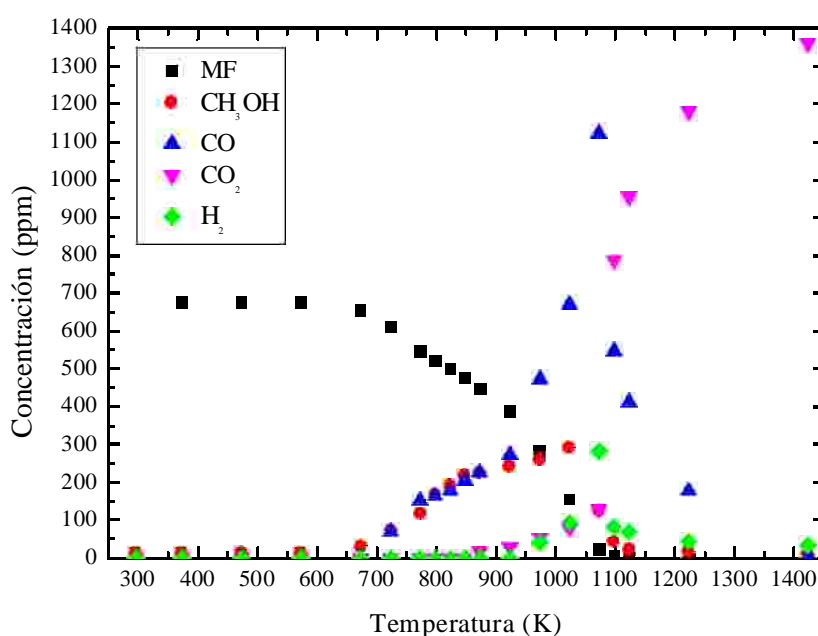


Figura E.6: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; $t_r(s)=194,6/T(K)$).

EXPERIMENTO 7:

Condiciones teóricas (base seca):

- [MF] = 700 ppm
- [O₂] = 49000 ppm
- [NO] = 0 ppm
- [N₂] = 950300 ppm
- $\lambda = 35$

Tabla E.7: Experimento 7. Condiciones oxidantes ($\lambda=35$); $Q_{\text{real}}=1111$ ml/min; $t_r(s)=194,6/T(K)$.
Condiciones iniciales: [MF]=660 ppm; [O₂]=48720 ppm; [NO]=0 ppm; [H₂O]=5738 ppm;
[N₂]=944882 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂
23	296	660	8	0	0
100	373	660	8	0	0
200	473	660	8	0	0
300	573	656	10	0	0
400	673	617	50	0	0
450	723	557	106	109	0
500	773	483	172	185	0
525	798	457	194	219	0
550	823	447	196	233	0
575	848	431	225	261	0
625	898	418	249	249	0
650	923	397	268	261	5
700	973	310	337	362	10
750	1023	166	355	576	28
800	1073	17	97	1097	139
825	1098	3	42	370	970
850	1123	2	31	0	1280
950	1223	2	24	0	1309
1150	1423	2	18	0	1347

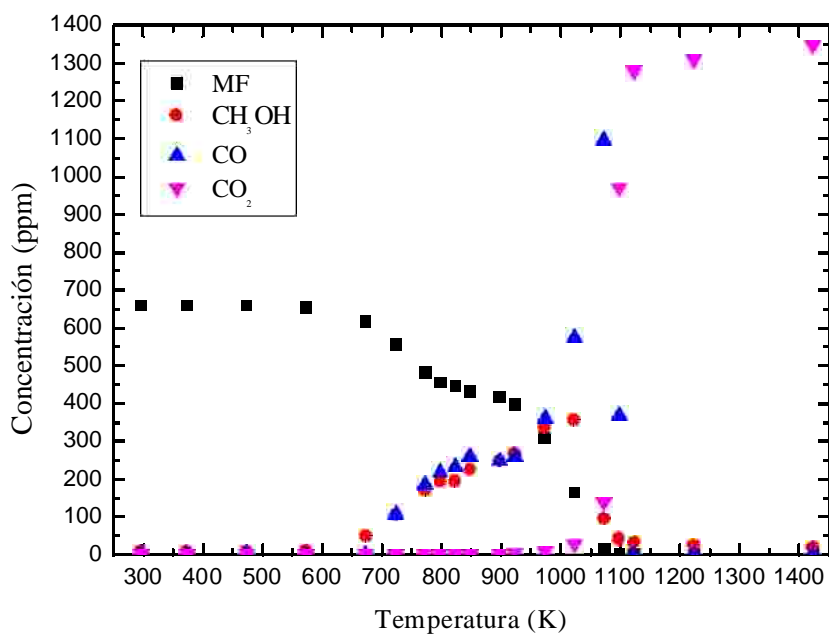


Figura E.7: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$; $t_r(s)=194,6/T(K)$).

EXPERIMENTO 8:

Condiciones teóricas (base seca):

[MF] = 700 ppm
 [O₂] = 49000 ppm
 [NO] = 500 ppm
 [N₂] = 949800 ppm
 $\lambda = 35$

Tabla E.8: Experimento 8. Condiciones oxidantes ($\lambda=35$); $Q_{\text{real}}=1111$ ml/min; $t_r(s)=194,6/T(K)$.
 Condiciones iniciales: [MF]=736 ppm; [O₂]=48703 ppm; [NO]=528 ppm; [H₂O]=6101 ppm;
 [N₂]=943932 ppm.

T (°C)	T (K)	MF	CH ₃ OH	CO	CO ₂	NO	NO ₂
23	296	736	36	0	0	528	0
100	373	736	36	0	0	530	0
200	473	736	36	0	0	529	0
300	573	736	36	0	0	527	0
400	673	695	59	0	0	527	0
450	723	642	107	89	0	528	0
500	773	563	162	191	0	527	0
550	823	462	201	343	19	527	0
575	848	400	179	398	59	193	181
600	873	267	75	672	154	193	352
625	898	147	23	887	258	120	412
650	923	134	14	907	276	116	437
700	973	50	9	1068	342	155	396
750	1023	14	3	1109	410	240	320
800	1073	4	6	994	526	412	142
825	1098	3	8	213	1303	486	0
850	1123	0	10	137	1372	487	0
950	1223	0	10	123	1372	489	0
1150	1423	0	11	0	1459	491	0

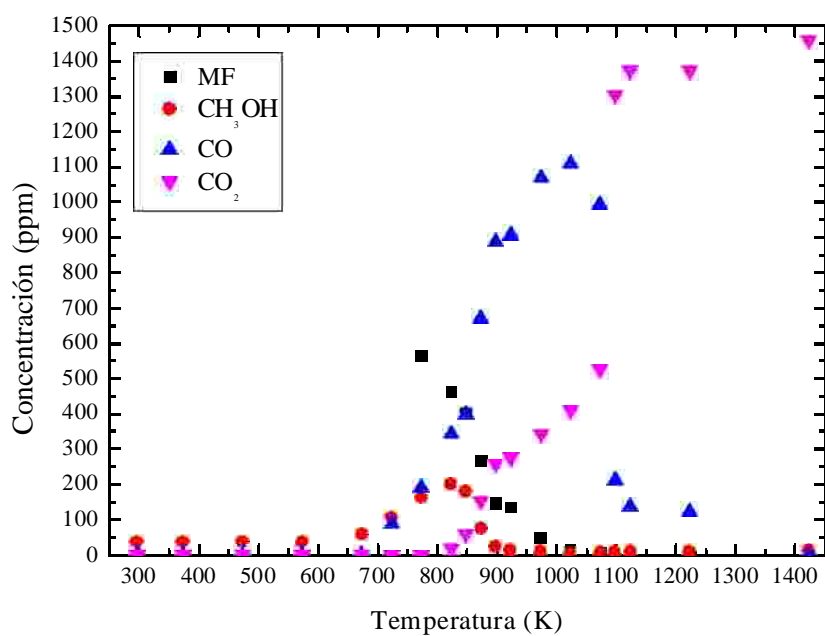


Figura E.8: Perfiles de concentración para el MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento E8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; $t_r(s) = 194,6/T(K)$).

ANEXO F: INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRIA EN PRESENCIA DE NO

En las Figuras F.1-F.5 se muestra la influencia de la estequiometria en presencia de NO para las principales especies de interés (MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂) con el objetivo de establecer las diferencias más importantes que se establecen con los experimentos en ausencia de NO, cuyos resultados aparecen en el apartado 4.1.3 de la sección de resultados experimentales de la memoria.

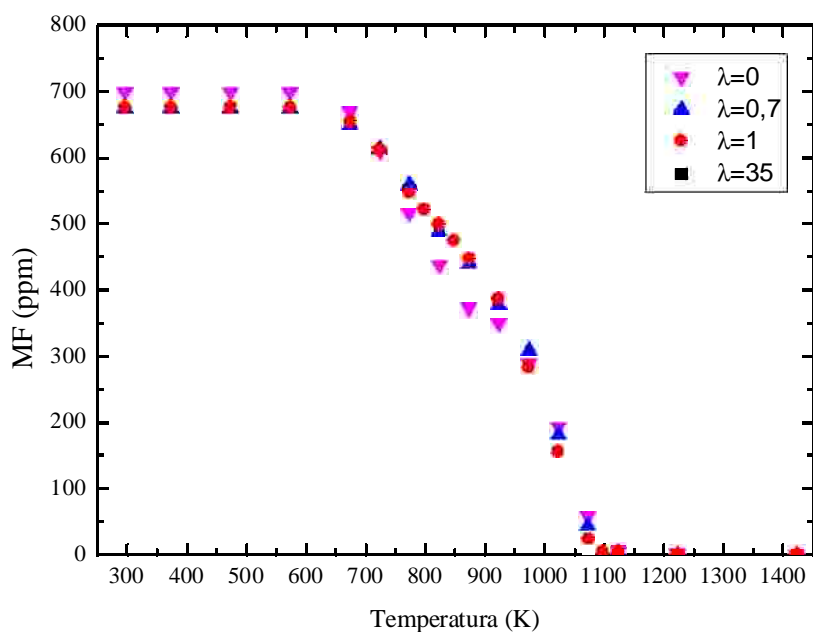


Figura F.1: Influencia de la estequiometria en la concentración de MF en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en presencia de NO (NO=500 ppm): E2 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$); E4 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$); E6 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$); E8 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$); t_r (s) = 194,6/T(K).

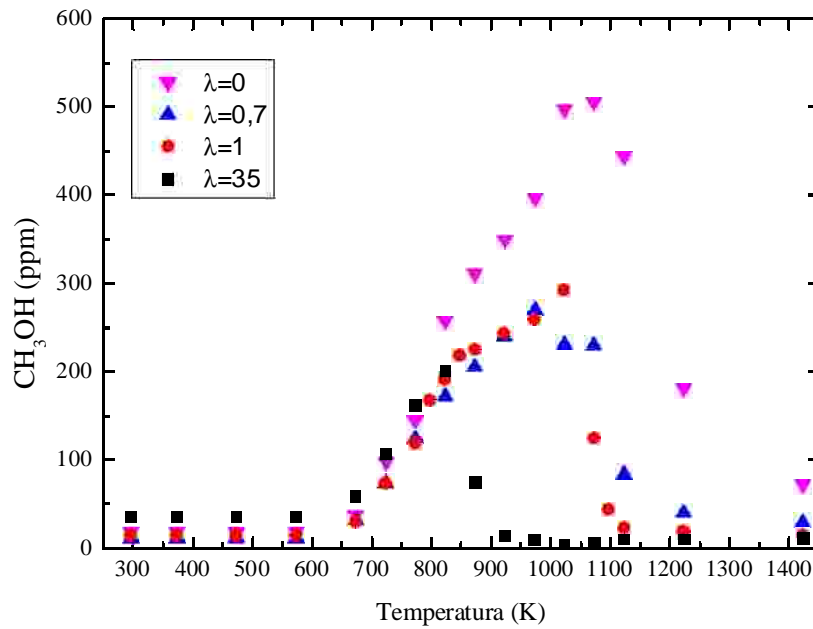


Figura F.2: Influencia de la estequiometría en la concentración de CH_3OH en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en presencia de NO ($\text{NO}=500$ ppm): E2 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/0$; $\lambda = 0$); E4 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/980$; $\lambda = 0,7$); E6 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$; $\lambda = 1$); E8 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/49000$; $\lambda = 35$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$.

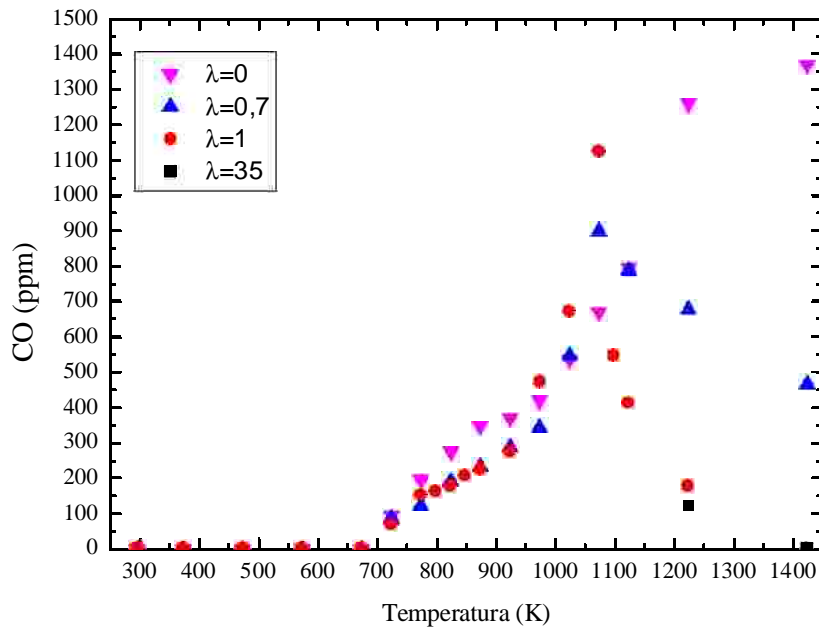


Figura F.3: Influencia de la estequiometría en la concentración de CO en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en presencia de NO ($\text{NO}=500$ ppm): E2 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/0$; $\lambda = 0$); E4 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/980$; $\lambda = 0,7$); E6 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$; $\lambda = 1$); E8 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/49000$; $\lambda = 35$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$.

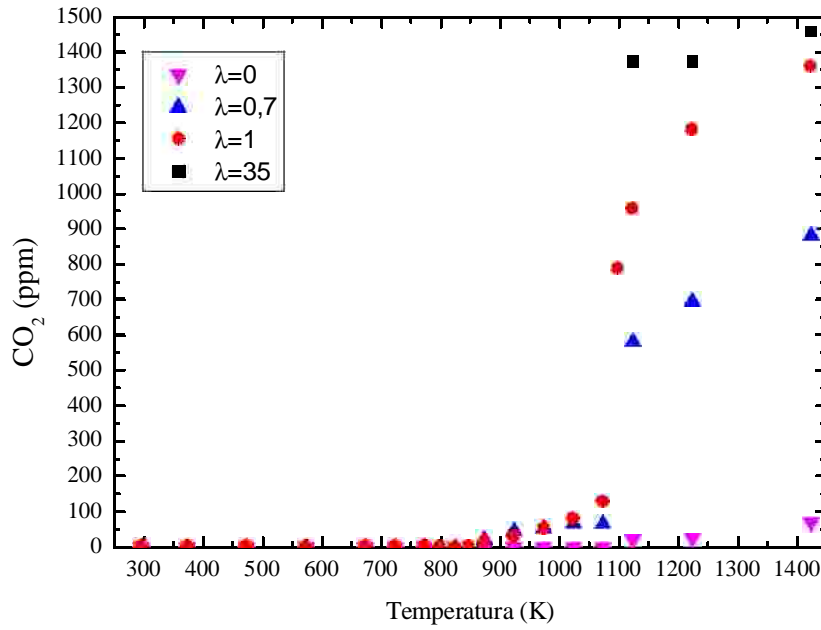


Figura F.4: Influencia de la estequiometría en la concentración de CO₂ en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en presencia de NO (NO=500 ppm): E2 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$); E4 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$); E6 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$); E8 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$); $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

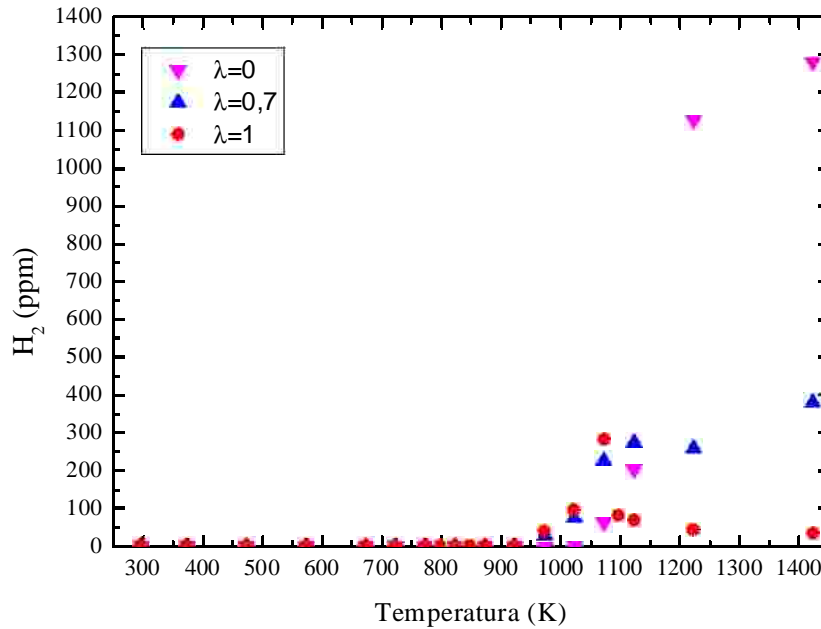


Figura F.5: Influencia de la estequiometría en la concentración de H₂ en función de la temperatura para todas las estequiometrías estudiadas y en presencia de NO (NO=500 ppm): E2 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$); E4 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$); E6 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$); E8 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$); $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

ANEXO G: INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE NO

Este Anexo, que complementa el apartado 4.1.4 de resultados experimentales de la memoria, muestra los resultados de los experimentos realizados para analizar la influencia de la presencia de NO. Para ello se representan simultáneamente en la misma gráfica los perfiles de concentración de los compuestos de interés (MF, CH₃OH, CO, CO₂ e H₂) para los dos experimentos realizados en las mismas condiciones estequiométricas, en ausencia y en presencia de NO. De esa forma se pueden observar de una manera más rápida las principales influencias de la presencia de NO.

Experimentos 1 y 2: MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$.

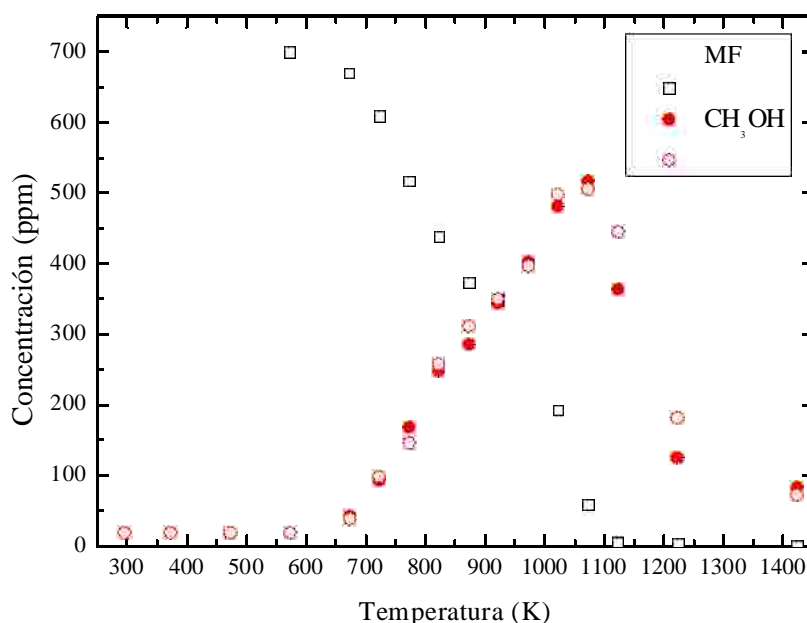


Figura G.1: Influencia de la presencia de NO en la concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para los experimentos 1 y 2: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$); E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

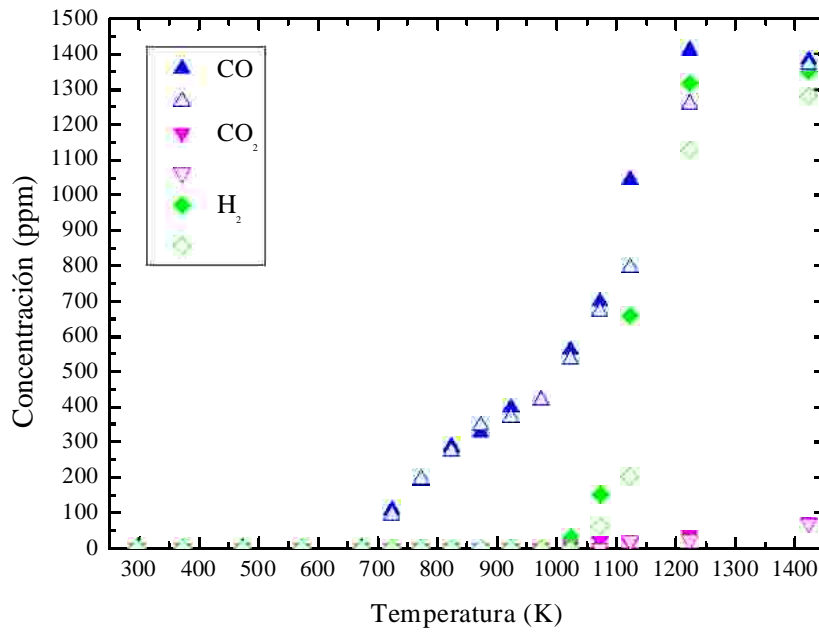


Figura G.2: Influencia de la presencia de NO en la concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para los experimentos 1 y 2: E1 (MF/O₂ = 700/0; λ = 0); E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; λ = 0); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

Experimentos 3 y 4: MF/O₂ = 700/980; λ = 0,7.

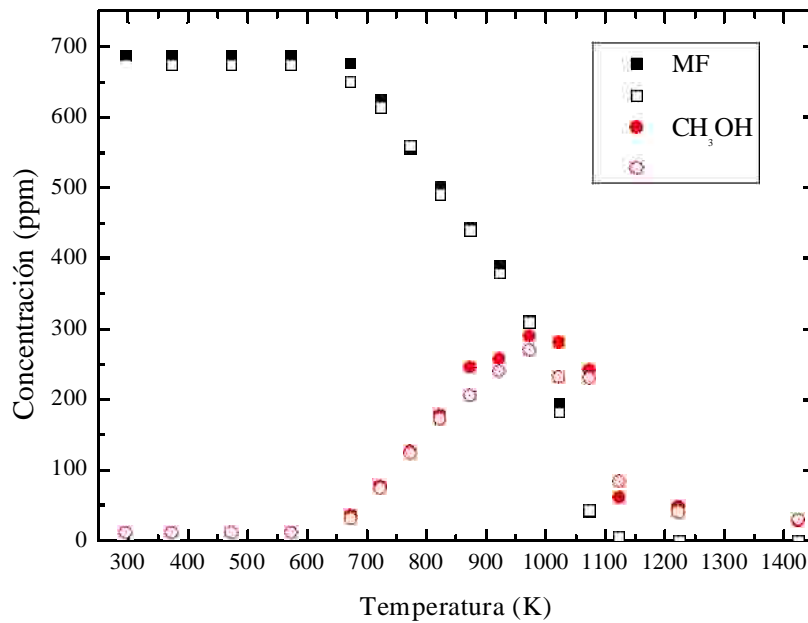


Figura G.3: Influencia de la presencia de NO en la concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para los experimentos 3 y 4: E3 (MF/O₂ = 700/980; λ = 0,7); E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; λ = 0,7); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

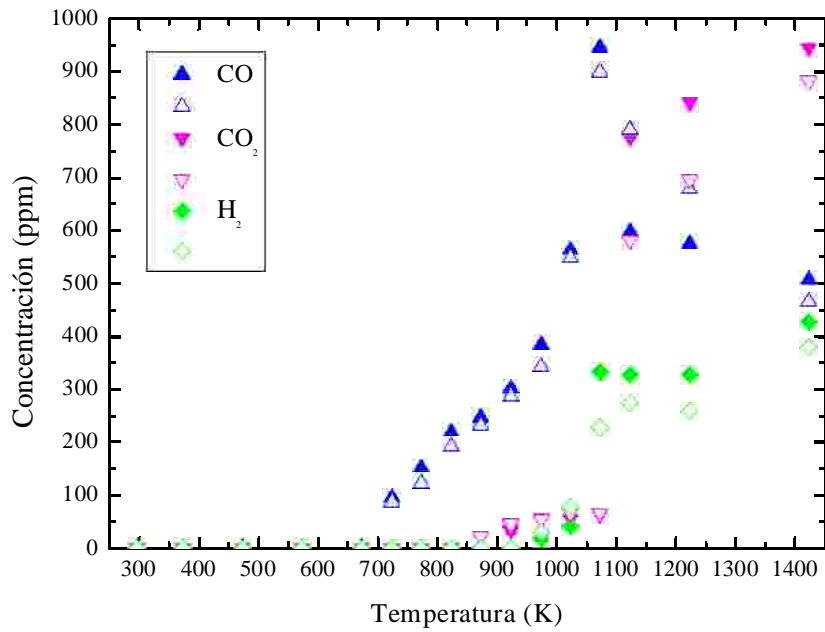


Figura G.4: Influencia de la presencia de NO en la concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para los experimentos 3 y 4: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$); E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

Experimentos 5 y 6: MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$.

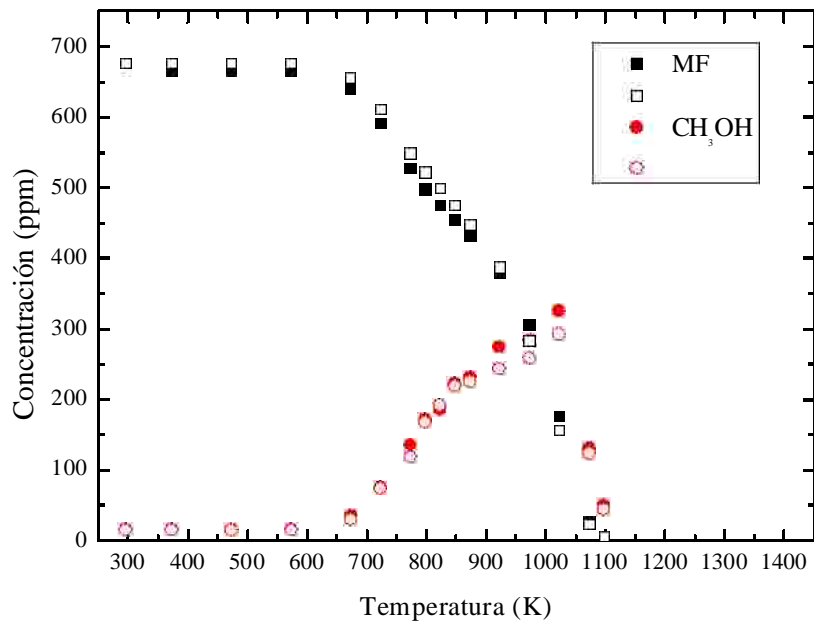


Figura G.5: Influencia de la presencia de NO en la concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para los experimentos 5 y 6: E5 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$); E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

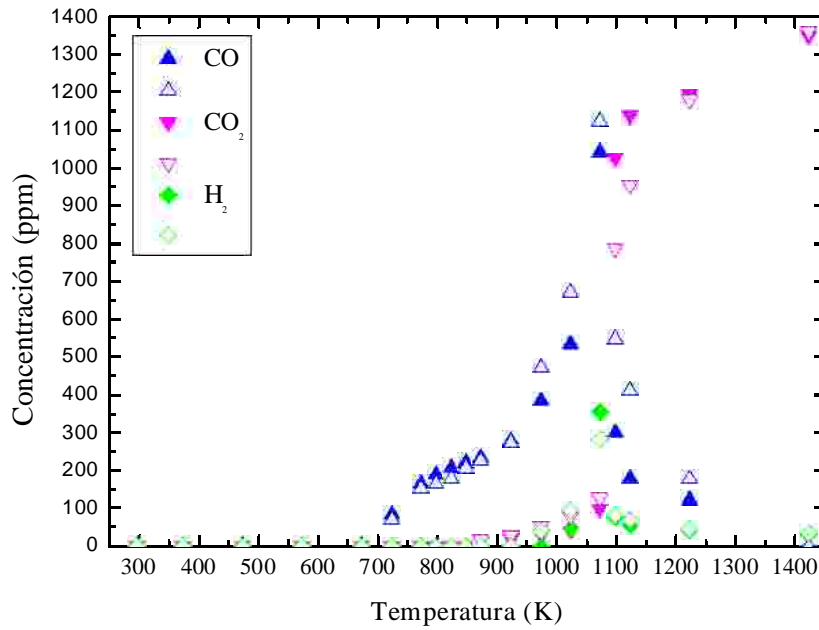


Figura G.6: Influencia de la presencia de NO en la concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para los experimentos 5 y 6: E5 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$); E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

Experimentos 7 y 8: MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$.

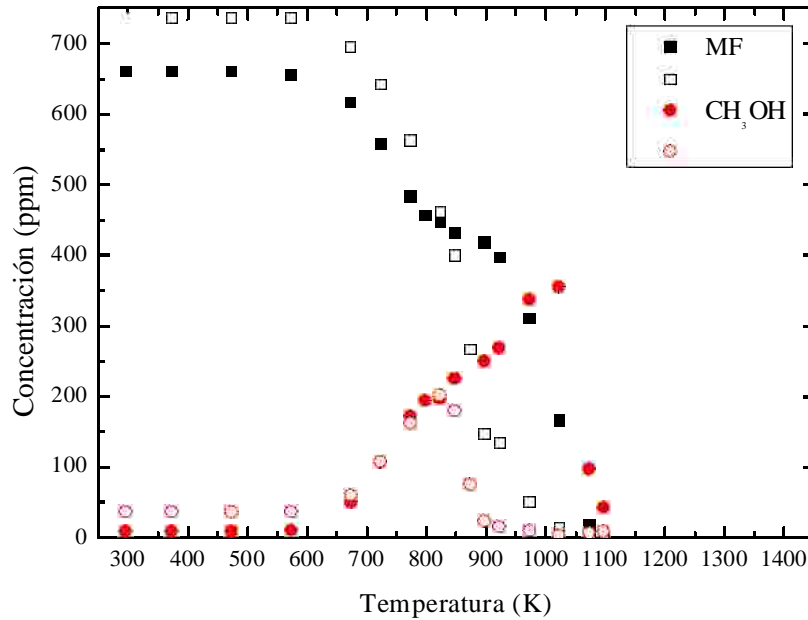


Figura G.7: Influencia de la presencia de NO en la concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para los experimentos 7 y 8: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$); E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

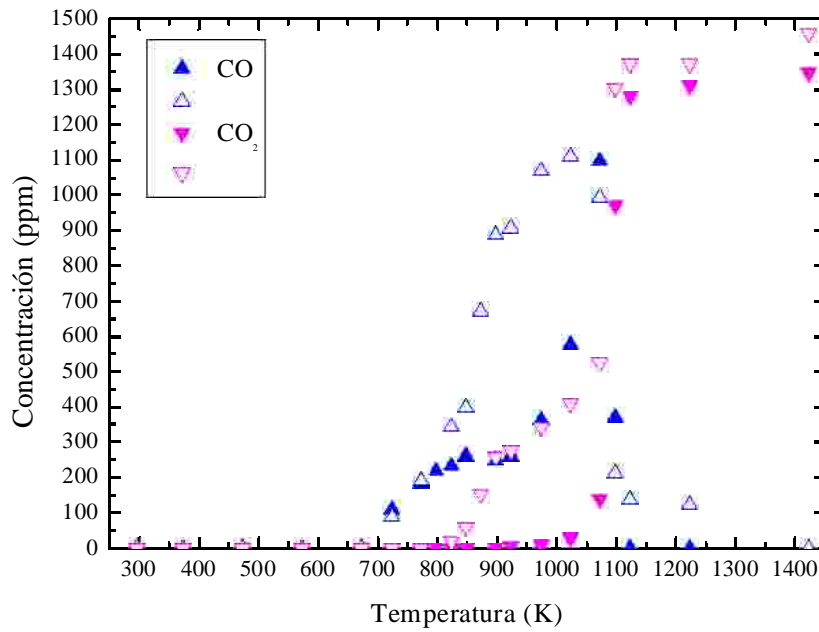


Figura G.6: Influencia de la presencia de NO en la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura para los experimentos 7 y 8: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$); E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados indican ausencia de NO y símbolos abiertos representan presencia de NO.

ANEXO H: ANÁLISIS DE LA REPETITIVIDAD

En las Figuras de este Anexo se muestra la superposición de los perfiles de concentración de cada una de las especies de interés para cada uno de los experimentos realizados una vez llevada a cabo la repetición de los mismos. Todos los experimentos se han realizado dos veces, a excepción de los experimentos 7 y 8, los cuales se han realizado tres y cuatro veces respectivamente.

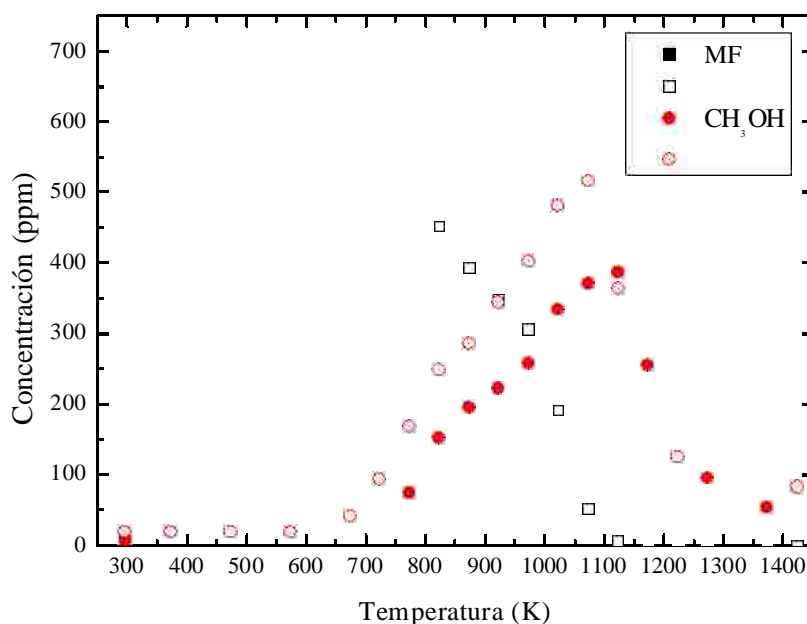


Figura H.1: Perfiles de concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para el experimento 1: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

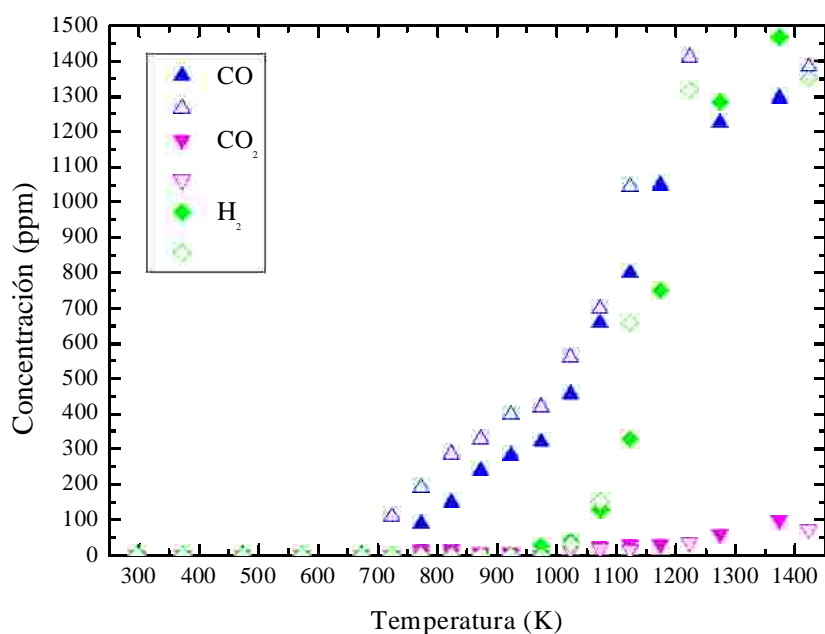


Figura H.2: Perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento 1: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

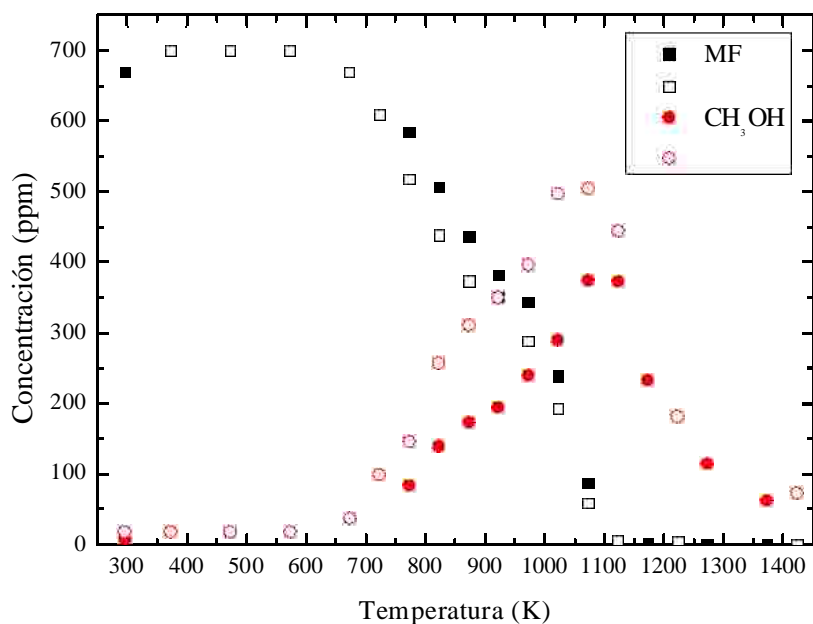


Figura H.3: Perfiles de concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

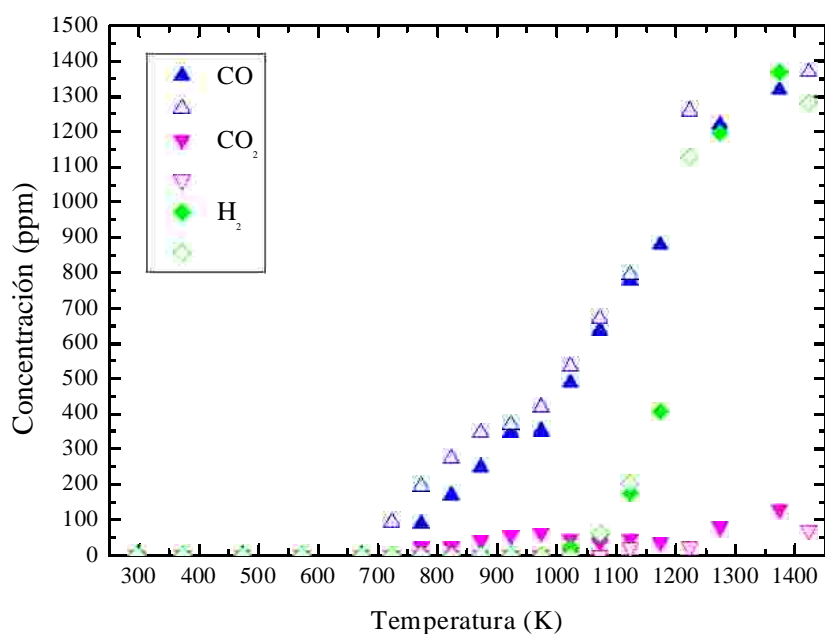


Figura H.4: Perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

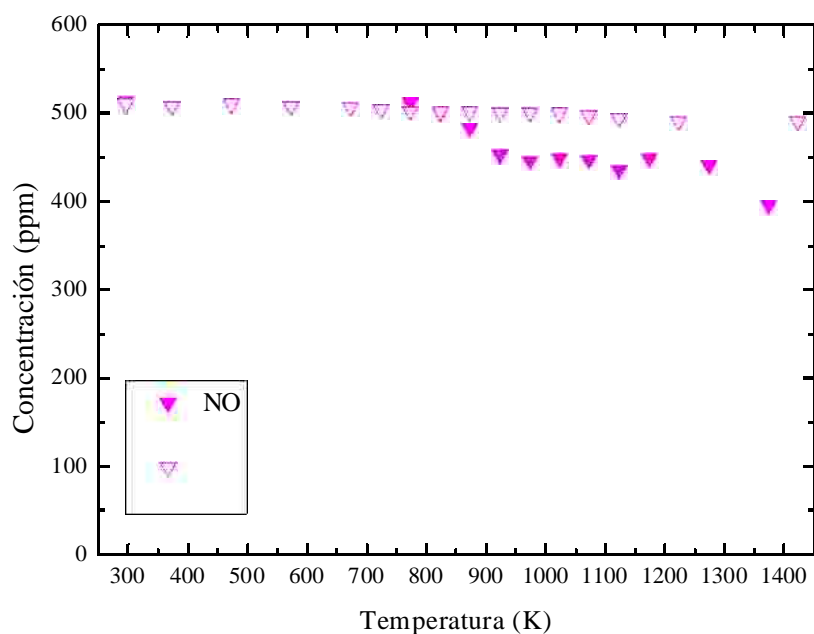


Figura H.5: Perfiles de concentración de NO en función de la temperatura para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

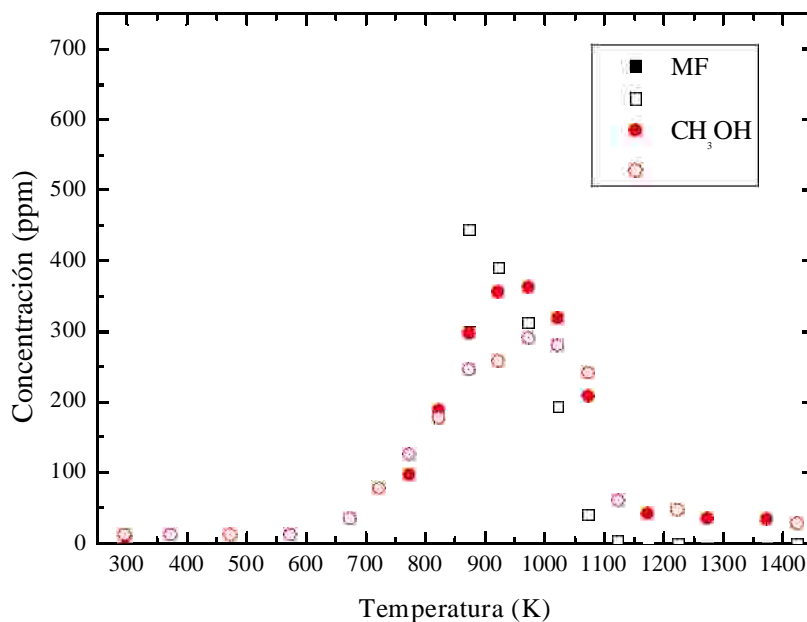


Figura H.6: Perfiles de concentración de MF y CH_3OH en función de la temperatura para el experimento 3: E3 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/980$; $\lambda = 0,7$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$. Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

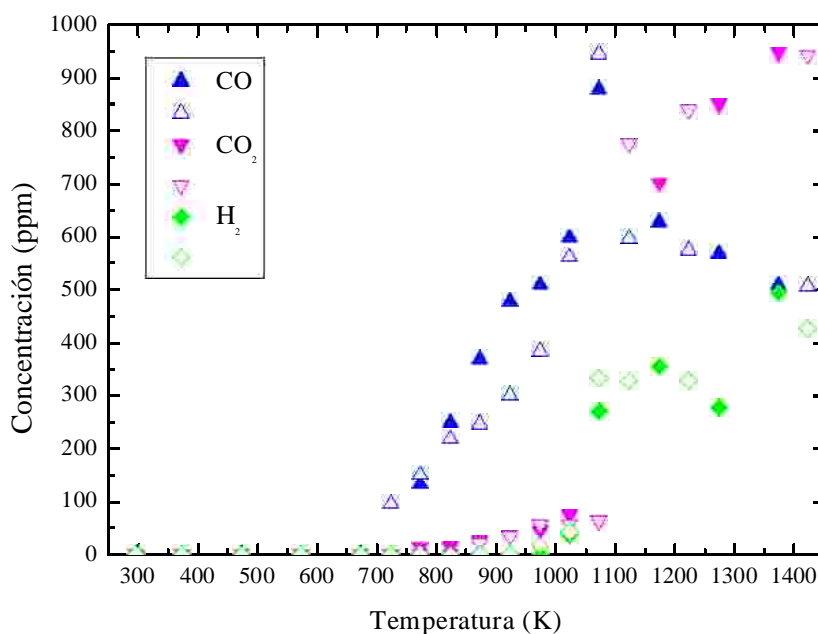


Figura H.7: Perfiles de concentración de CO , CO_2 e H_2 en función de la temperatura para el experimento 3: E3 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/980$; $\lambda = 0,7$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$. Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

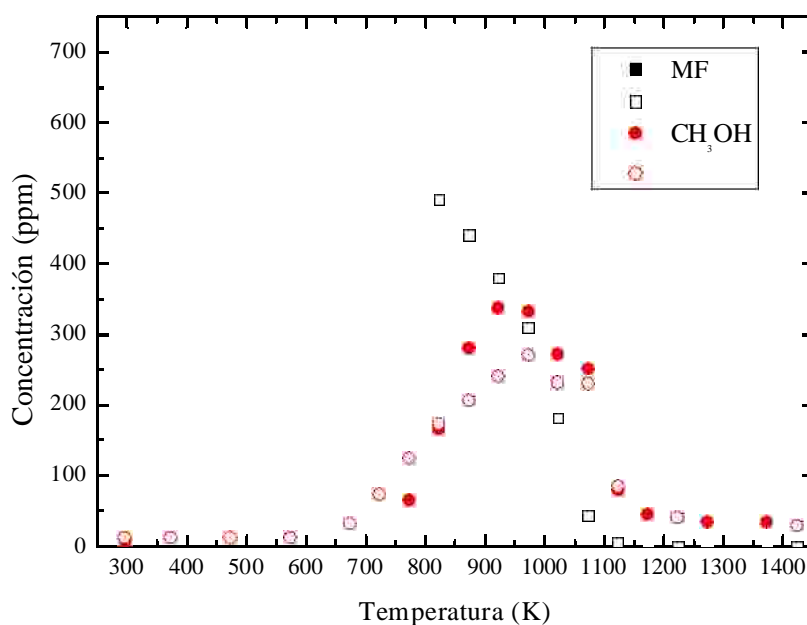


Figura H.8: Perfiles de concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

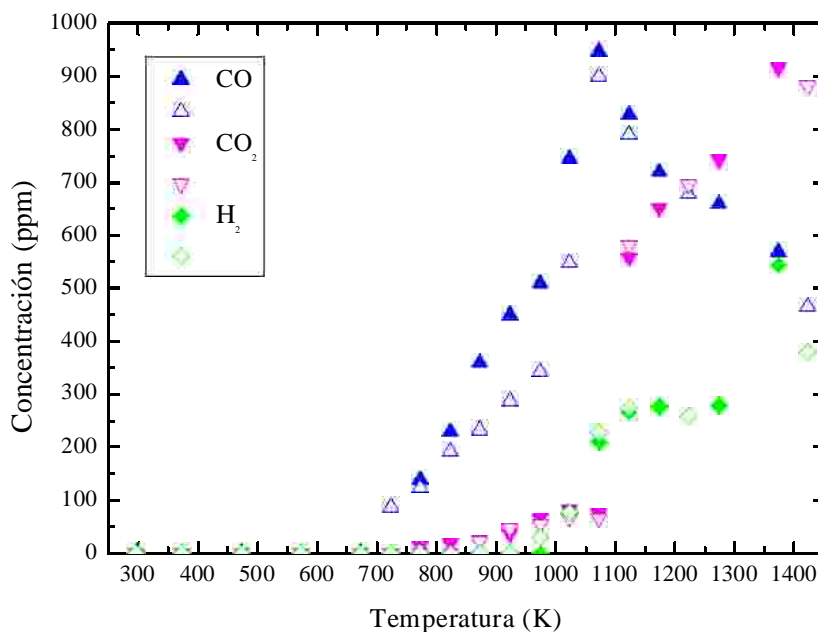


Figura H.9: Perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

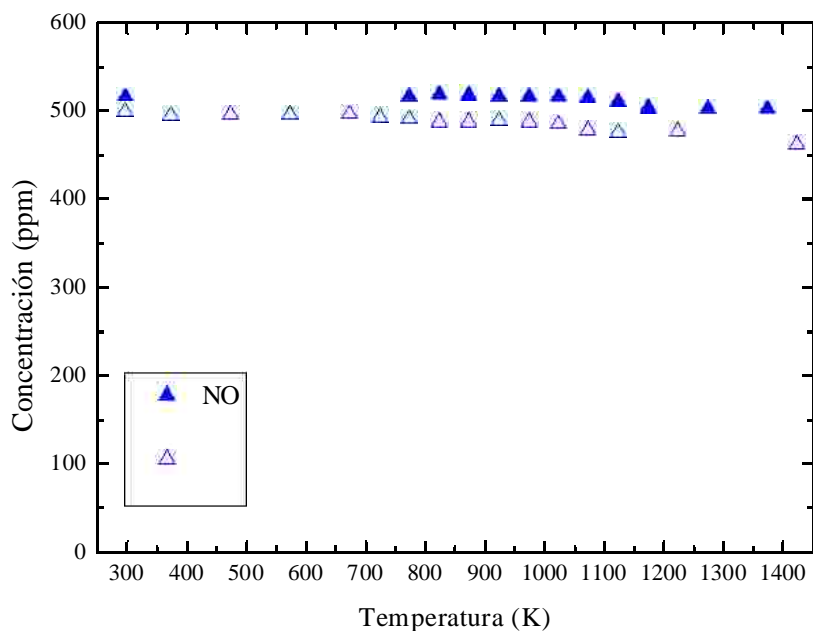


Figura H.10: Perfiles de concentración de NO en función de la temperatura para el experimento 4: E4 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/980$; $\text{NO} = 500$ ppm; $\lambda = 0,7$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$. Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

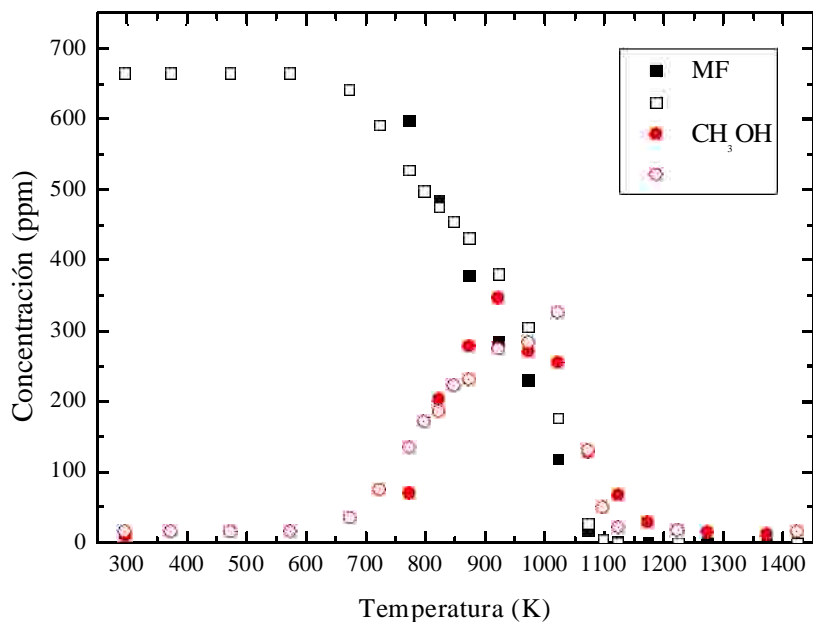


Figura H.11: Perfiles de concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para el experimento 5: E5 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/1400$; $\lambda = 1$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$. Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

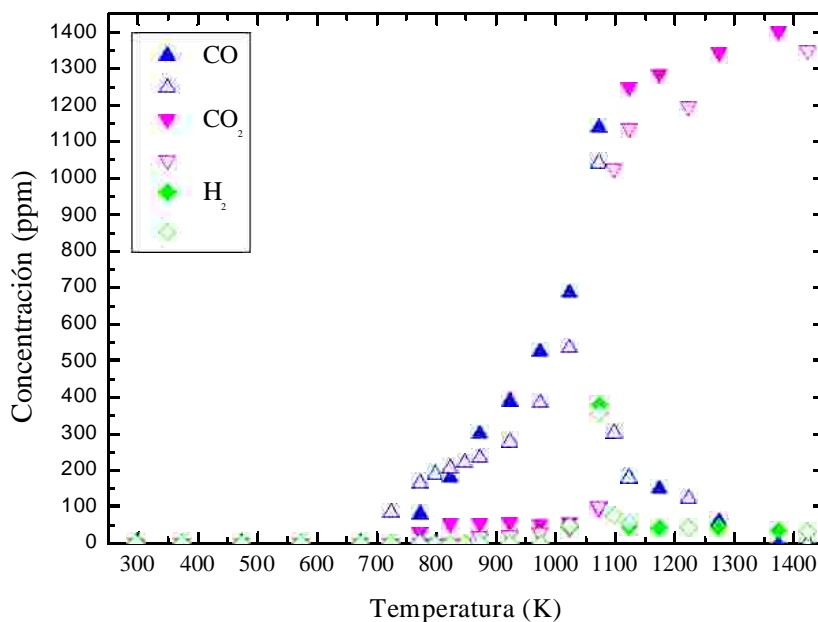


Figura H.12: Perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento 5: E5 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

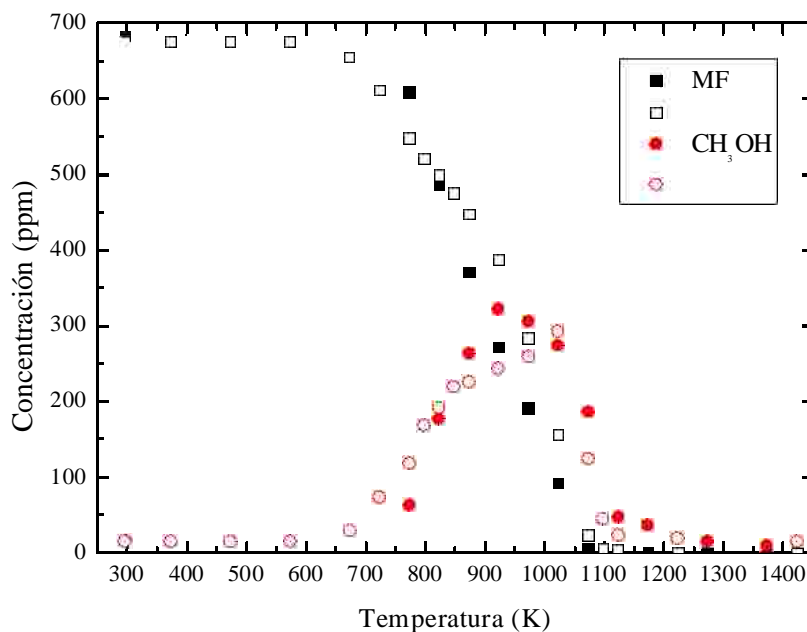


Figura H.13: Perfiles de concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

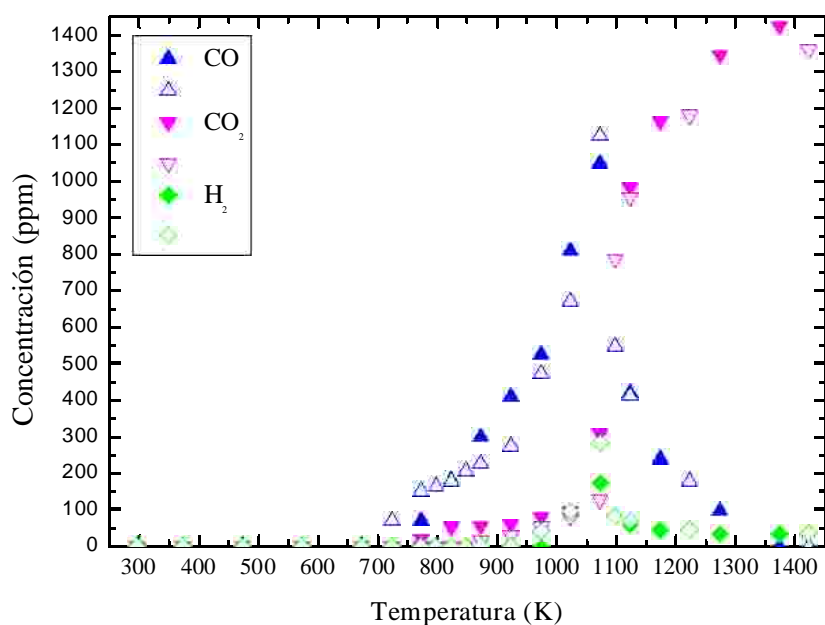


Figura H.14: Perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

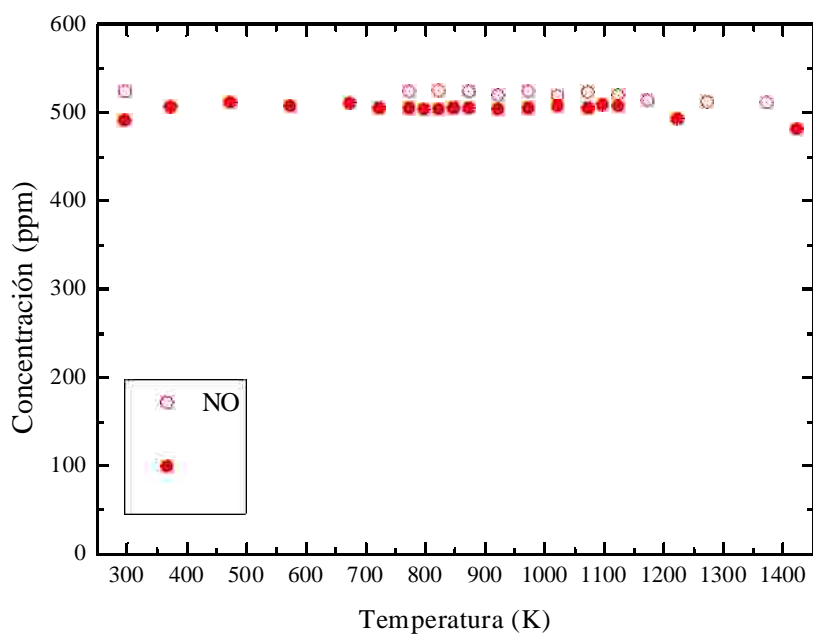


Figura H.15: Perfiles de concentración de NO en función de la temperatura para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, y símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez.

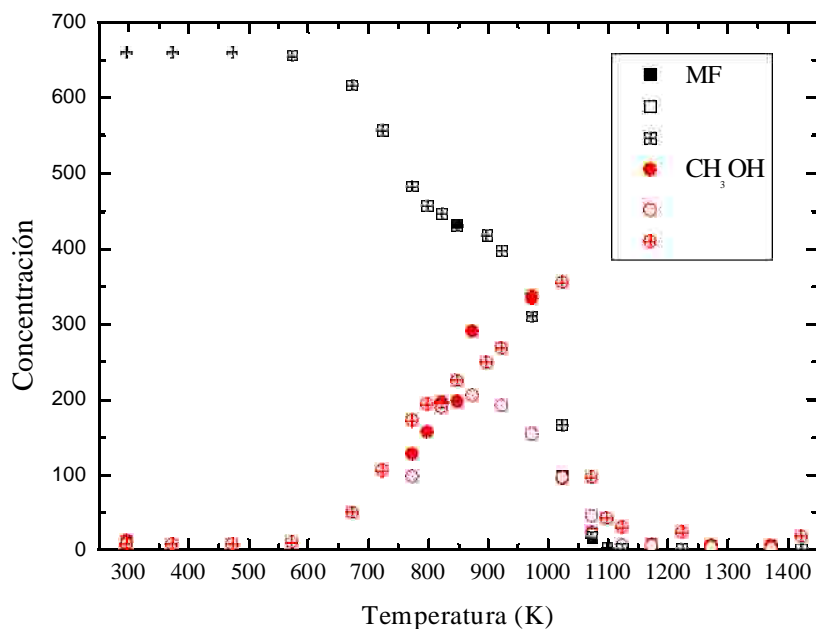


Figura H.16: Perfiles de concentración de MF y CH₃OH en función de la temperatura para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez y símbolos abiertos con una cruz en el interior, la tercera vez.

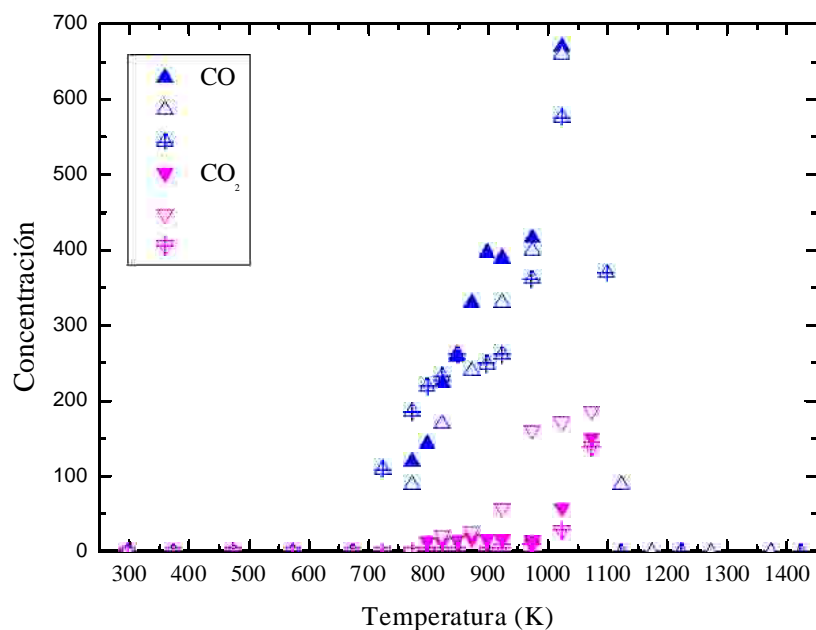


Figura H.17: Perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ en función de la temperatura para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 1$); t_r (s) = 194,6/T(K). Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, símbolos abiertos representan los resultados de la segunda vez y símbolos abiertos con una cruz en el interior, la tercera vez.

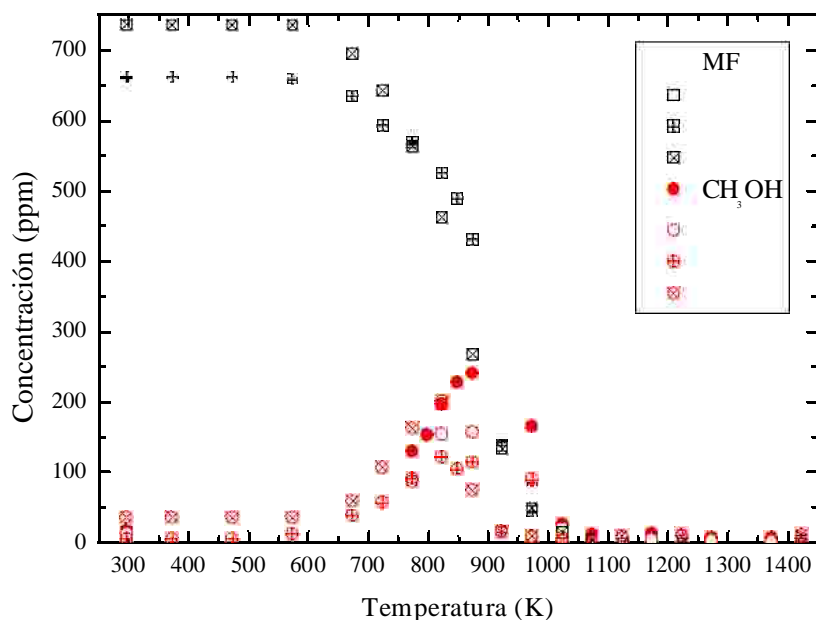


Figura H.18: Perfiles de concentración de MF y CH_3OH en función de la temperatura para el experimento 8: E8 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/49000$; $\text{NO} = 500$ ppm; $\lambda = 35$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$. Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, símbolos abiertos, la segunda vez, símbolos abiertos con una cruz, la tercera vez, y símbolos abiertos con un aspa, la cuarta vez.

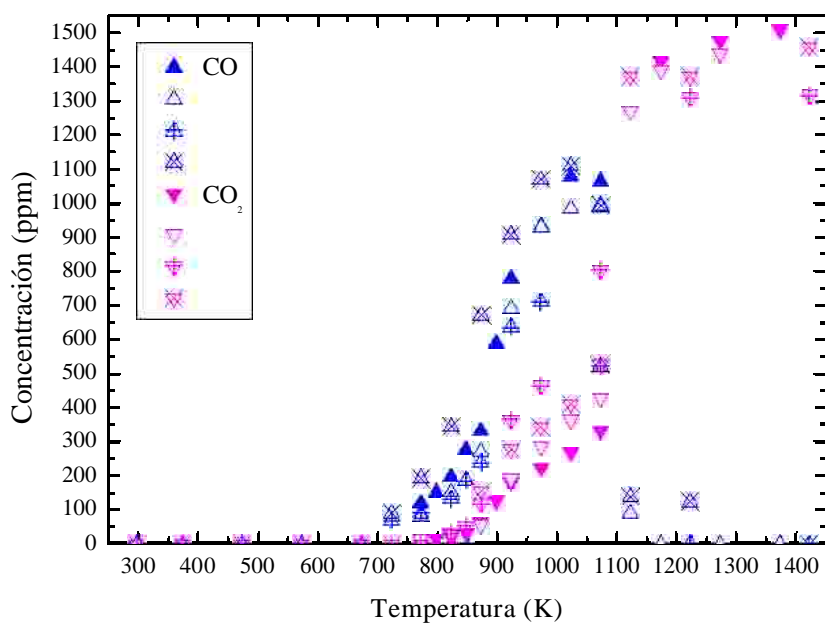


Figura H.18: Perfiles de concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura para el experimento 8: E8 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/49000$; $\text{NO} = 500$ ppm; $\lambda = 35$); t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$. Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, símbolos abiertos, la segunda vez, símbolos abiertos con una cruz, la tercera vez, y símbolos abiertos con un aspa, la cuarta vez.

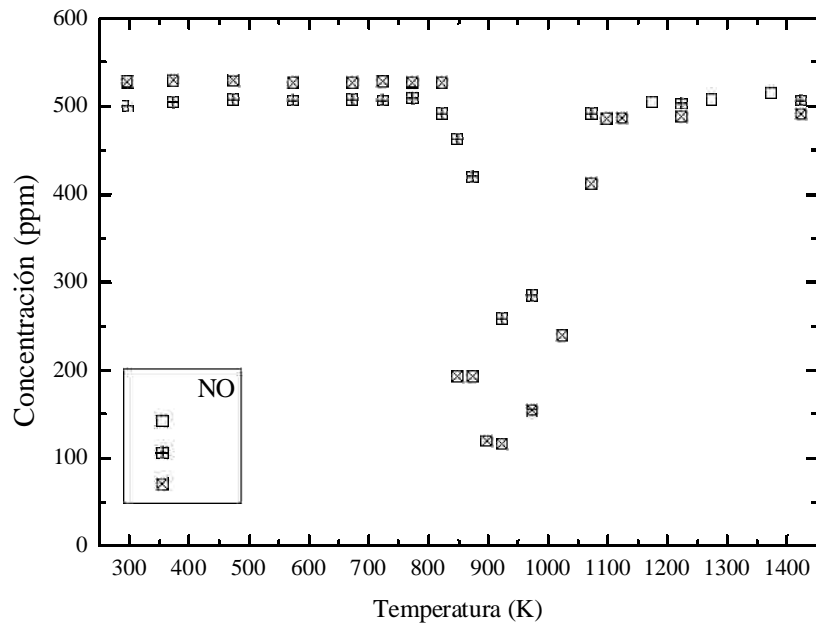


Figura H.19: Perfiles de concentración de NO en función de la temperatura para el experimento 8: E8 ($MF/O_2 = 700/49000$; $NO = 500$ ppm; $\lambda = 35$); t_r (s) = $194,6/T(K)$. Símbolos cerrados representan los resultados obtenidos la primera vez que se realizó el experimento, símbolos abiertos, la segunda vez, símbolos abiertos con una cruz, la tercera vez, y símbolos abiertos con un aspa, la cuarta vez.

ANEXO I: MODELADO COMPUTACIONAL

En este Anexo se describen los paquetes informáticos o software utilizados para la simulación e interpretación de los resultados experimentales. Se utilizan dos versiones de CHEMKIN: CHEMKIN-Pro (CHEMKIN-Pro, 2009) (para modelar la oxidación de MF) y CHEMKIN-II (Kee y cols., 1989) (para realizar el análisis de velocidad de reacción y el análisis de sensibilidad). CHEMKIN es un software de cinética química, programado en código FORTRAN, orientado a resolver problemas que involucren modelos químicos complejos con cinéticas que pueden estar compuestas por muchas reacciones y especies químicas. CHEMKIN facilita la formulación, solución e interpretación de problemas en fase homogénea, e incluso algunos en fase heterogénea. Entre los problemas que se pueden simular mediante esta herramienta, los más relevantes son los relacionados con la combustión, la catálisis y la corrosión (Kee y cols., 1989).

La Figura I.1 muestra la estructura general de funcionamiento de CHEMKIN, la cual es común para las dos versiones de CHEMKIN.

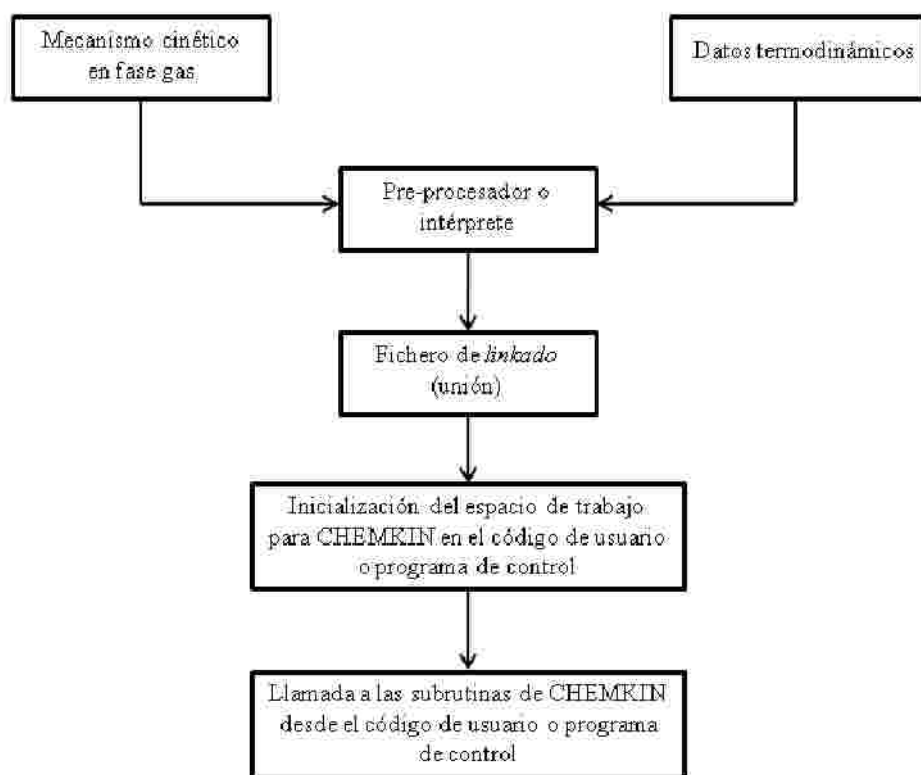


Figura I.1: Esquema de la estructura general de funcionamiento del software CHEMKIN.

El pre-procesador 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:

- Mecanismo cinético en fase gas: es el fichero en el que se introducen las reacciones que integran el mecanismo de reacción. Este fichero 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, se incluyen los tres coeficientes de la

ecuación de Arrhenius modificada para el cálculo de la constante cinética de la reacción:

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Donde:

- k: constante cinética.
 - A: factor pre-exponencial.
 - n: exponente de la temperatura.
 - E_a : energía de activación.
 - R: constante universal de los gases (1,987 cal/mol·K).
 - T: temperatura (K)
- Datos termodinámicos: es la base de datos donde está incluida toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. Esta información incluye 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.

Cuando el mecanismo cinético y los datos termodinámicos están en el formato adecuado, el pre-procesador o intérprete se ejecuta para producir el fichero de *linkado* o unión, que contiene toda la información química requerida respecto a la cinética en fase gas del problema (elementos, especies y reacciones). Para extraer todos los datos almacenados en ese fichero es necesario llamar a las subrutinas de inicialización dentro de la librería de subrutinas para fase gas, las cuales facilitan la extracción de los datos almacenados.

El fichero de *linkado* o unión es leído por la subrutina de iniciación que debe ser incluida en el código del usuario (programa de control) de modo que se crean unas matrices que engloban la mayor parte de la información utilizada en la resolución del problema.

El usuario debe utilizar también un programa de control o código de usuario. El usuario tiene que llamar aquellas subrutinas de CHEMKIN que permiten combinar los resultados obtenidos para resolver el sistema de ecuaciones que tienen lugar en el proceso considerado.

I.1 CHEMKIN-Pro

El software CHEMKIN-Pro permite trabajar con muchos modelos de reactor distintos: reactores de flujo-pistón, de mezcla perfecta, de plasma, llamas, ondas de choque y motores de combustión interna entre otros. En nuestro caso se trabaja con un modelo de Reactor de Flujo Pistón (PFR), que supone flujo unidimensional, sin mezcla en la dirección radial del flujo y con variación de la concentración de las especies en dirección longitudinal.

Según el modelo de reactor elegido, el usuario debe 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 y caudal de gases reactivos y dimensiones del reactor (longitud y diámetro). Respecto a la temperatura, se puede realizar el análisis para dos modelos distintos:

- Con perfil de temperaturas: para cada temperatura de análisis, se introduce el perfil de temperaturas completo a lo largo de la longitud del reactor.
- Con temperatura constante: en este caso, se considera que la zona de reacción es isoterma, suponiendo que las zonas anterior y posterior se encuentran a una temperatura muy baja a la que no se produce reacción.

El modelo de temperatura constante es menos preciso que la introducción del perfil de temperaturas completo pero agiliza la resolución computacional, puesto que permite realizar estudios paramétricos de temperatura (resolver el mismo caso manteniendo exactamente las mismas condiciones excepto la temperatura, que irá variando en función del intervalo que haya asignado el usuario). De esta manera, se puede realizar la simulación de todo el perfil de temperaturas deseado en una única resolución computacional, mientras que con perfiles de temperatura se tiene que resolver para cada temperatura de interés por separado. En este estudio, se ha trabajado con temperatura constante.

Durante el cálculo, y en función de la complejidad del caso a resolver, pueden aparecer problemas de convergencia en la resolución. Para solucionarlo, se pueden modificar algunos parámetros de cálculo, como las tolerancias absoluta y relativa, el número de iteraciones o el número de tramos en que se separa el reactor para el cálculo. No existe un valor estándar óptimo de estos parámetros que funcione en todos los casos, sino que cada caso particular requerirá la selección de los valores más apropiados para una adecuada resolución del caso de estudio.

Respecto al tratamiento de datos, una vez realizado el cálculo de cada caso particular, el software CHEMKIN-Pro permite analizar los resultados a través del propio programa, ya que dispone de un post-procesador bastante completo para representar los datos de forma gráfica. Otra opción es utilizar un post-procesador externo (por ejemplo Excel), donde se obtendrán todos los datos del proceso que se deseen de una forma numérica, que requerirán un posterior tratamiento.

I.2 CHEMKIN-II

El modelo de reactor escogido en este caso es un reactor tubular también de flujo pistón. Al igual que con CHEMKIN-Pro, el usuario debe introducir unos datos de entrada, en este caso en un archivo INP, el cual contiene toda la información necesaria (concentraciones de las especies alimentadas, temperatura, presión y tiempo de residencia). Con la información almacenada en este archivo y en los archivos que contienen el mecanismo cinético químico y los datos termodinámicos, se ejecuta el programa tal y como se describe en el comienzo de este Anexo. Como salida se obtiene un archivo OUT, que contiene las concentraciones de salida para cada una de las especies que aparecen en el mecanismo, así como los principales caminos de reacción y los coeficientes de sensibilidad.

ANEXO J: DETERMINACIÓN DE DATOS TERMODINÁMICOS

El cálculo de las propiedades termodinámicas en CHEMKIN viene dado por una serie de ajustes polinómicos en función de la temperatura y de siete coeficientes, como se muestra en el apartado J.2. Para obtener esos siete coeficientes, se hace uso del software THERM, el cual se describe en el apartado J.1.

J.1 SOFTWARE THERM

THERM, *Thermodynamic property Estimation for Radicals and Molecules*, es un código informático diseñado para la estimación de propiedades termodinámicas en fase gas para radicales y moléculas importantes en la combustión y estudios de modelado cinético (Ritter, 1991). Las propiedades termodinámicas calculadas por este código incluyen la entalpía molar y la entropía a 298 K y los calores molares a presión constante desde 300 a 1500 K. El código está escrito en lenguaje Fortran, versión 5.0, para ser utilizado en MSDOS. THERM utiliza como parámetros de entrada el número de grupos, los grupos presentes en el radical o molécula, el número de rotores y el número de simetría. El número de grupos, así como los grupos que están presentes, son datos que son imprescindibles incorporar al software como dato de entrada. Sin embargo, si no se conoce el número de rotores ni el número de simetría del compuesto de estudio, el código toma por defecto 1. Es importante mencionar que si se quieren estimar los parámetros termodinámicos de un radical, en primer lugar se deben estimar los parámetros de su molécula de origen. Una vez calculados éstos, se debe especificar qué tipo de radical es (primario (P), secundario (S), terciario (T), *alkyl peroxy* (aperox, ROO·), *alkoxy* (alkoxy, e.j. CH₃O·), *vinyl* (vin), *allylic* primario (allylp, e.j. CC*CC·), *allylic* secundario (allyls, e.j. C*CC·C) o *allylic* terciario (allylt, e.j. C*C·CC)).

*Nota: el símbolo * indica la presencia de un doble enlace.*

Las especies cuyos parámetros termodinámicos se quieren determinar, así como el número de grupos y los grupos presentes, aparecen en la Tabla J.1.a y Tabla J.1.b.

Tabla J.1.a: N° de grupos, n° de grupos distintos y tipo de radical para cada una de las especies cuyos parámetros termodinámicos se quieren determinar.

	N° de grupos	N° de grupos distintos	Tipo de radical
1. HO ₂ CH ₂ OCHO	5	5	
2. CH ₃ OC*OO ₂ H	5	5	
3. O·CH ₂ OCHO	4	4	alkoxy
4. CH ₃ OC*CO·	4	4	alperox
5. CH ₃ OC*OOO·	5	5	alkoxy
6. O·OCH ₂ OCHO	5	5	alkoxy
7. HOOCH ₂ OC*O	5	5	alkoxy
8. C·H ₂ OC*OOOH	5	5	P
9. O·CH ₂ O ₂ H	4	4	alkoxy

	Nº de grupos	Nº de grupos distintos	Tipo de radical
10. $\text{O}\cdot\text{OCH}_2\text{OC}\cdot\text{OOH}$	7	6	
11. $\text{HOOCCH}_2\text{OC}\cdot\text{OOO}\cdot$	7	6	alkoxy

Tabla J.1.a: Nº de grupos, nº de grupos distintos y tipo de radical para cada una de las especies cuyos parámetros termodinámicos se quieren determinar.

	Grupos presentes					
1. $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$	O/H/O	O/C/O	C/H ₂ /O ₂	O/C ₂	CO/H/O	
2. $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{OO}_2\text{H}$	C/H ₃ /O	O/C/CO	CO/O ₂	O/C/O	O/H/O	
3. $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{OCHO}$	O/C/H	C/H ₂ /O ₂	O/C/CO	CO/H/O		
4. $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{CO}\cdot$	C/H ₃ /O	O/C/CO	CO/O ₂	O/C/H		
5. $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{OOO}\cdot$	C/H ₃ /O	O/C/CO	CO/O ₂	O/CO/O	O/H/O	
6. $\text{O}\cdot\text{OCH}_2\text{OCHO}$	O/H/O	O/C/O	C/H ₂ /O ₂	O/C/CO	CO/H/O	
7. $\text{HOOCCH}_2\text{OC}\cdot\text{O}$	O/H/O	O/C/O	C/H ₂ /O ₂	O/C/CO	CO/H/O	
8. $\text{C}\cdot\text{H}_2\text{OC}\cdot\text{OOOH}$	C/H ₃ /O	O/C/CO	CO/O ₂	O/CO/O	O/H/O	
9. $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$	O/C/H	C/H ₂ /O ₂	O/C/O	O/H/O		
10. $\text{O}\cdot\text{OCH}_2\text{OC}\cdot\text{OOOH}$	O/H/O	O/C/O	C/H ₂ /O ₂	O/C/CO	CO/O ₂	O/CO/O
11. $\text{HOOCCH}_2\text{OC}\cdot\text{OOO}\cdot$	O/H/O	O/C/O	C/H ₂ /O ₂	O/C/CO	CO/O ₂	O/CO/O

Con toda esta información, el software es capaz de estimar la entalpía molar y la entropía en condiciones estándar, así como los calores molares a presión constante a 300, 400, 500, 600, 800, 1000 y 1500 K, los cuales se recogen en la Tabla J.2.a e J.2.b.

Tabla J.2.a: Entalpía molar y entropía estándar para cada una de las especies cuyos parámetros termodinámicos se quieren determinar.

	H _f (kJ/mol)	S (J/mol·K)
1. $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$	-385,26	373,92
2. $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{OO}_2\text{H}$	-440,53	359,66
3. $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{OCHO}$	-315,72	336,1
4. $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{CO}\cdot$	-357,9	330,03
5. $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{OOO}\cdot$	-280,66	358,65
6. $\text{O}\cdot\text{OCH}_2\text{OCHO}$	-247,32	366,64
7. $\text{HOOCCH}_2\text{OC}\cdot\text{O}$	-247,32	366,64
8. $\text{C}\cdot\text{H}_2\text{OC}\cdot\text{OOOH}$	-293,05	375,68
9. $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$	-95,06	307,11
10. $\text{O}\cdot\text{OCH}_2\text{OC}\cdot\text{OOOH}$	-392,29	423
11. $\text{HOOCCH}_2\text{OC}\cdot\text{OOO}\cdot$	-392,29	423

Tabla J.2.b: Calores molares a presión constante a 300, 400, 500, 600, 800, 1000 y 1500 K para cada una de las especies cuyos parámetros termodinámicos se quieren determinar.

	Cp (J/mol·K)						
	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1500 K
1. $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$	104,77	119,45	131,96	143,64	163,76	178,03	228,62
2. $\text{CH}_3\text{OC}^*\text{OO}_2\text{H}$	105,35	120,83	134,6	147,07	166,06	181,33	228,62
3. $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{OCHO}$	82,68	93,43	104,1	113,85	130,67	142,88	178,74
4. $\text{CH}_3\text{OC}^*\text{CO}\cdot$	76,65	85,81	84,85	103,72	119,33	132,09	178,74
5. $\text{CH}_3\text{OC}^*\text{OOO}\cdot$	97,61	114,43	128,2	139,49	159,77	169,08	203,68
6. $\text{O}\cdot\text{OCH}_2\text{OCHO}$	102,8	116,57	128,99	140,08	157,65	171,33	203,68
7. $\text{HOCH}_2\text{OC}^*\text{O}$	102,8	116,57	128,99	140,08	157,65	171,33	203,68
8. $\text{C}\cdot\text{H}_2\text{OC}^*\text{OOH}$	98,49	114,18	126,94	137,36	153,51	165,14	203,68
9. $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$	75,02	84,43	93,01	101,21	113,72	123,68	153,8
10. $\text{O}\cdot\text{OCH}_2\text{OC}^*\text{OOH}$	132,84	152,67	168,45	181,59	200,75	215,02	253,57
11. $\text{HOCH}_2\text{OC}^*\text{OOO}\cdot$	132,84	152,67	168,45	181,59	200,75	215,02	253,57

J.2 OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS

Una vez obtenidos la entalpía molar en condiciones estándar, la entropía estándar y los calores molares a presión constante a cinco temperaturas distintas, se pueden obtener los siete parámetros termodinámicos necesarios a través de las siguientes ecuaciones (Ec. 1, Ec.2 y Ec.3):

$$\frac{c_{pk}^o}{R} = a_{1k} + a_{2k} \cdot T + a_{3k} \cdot T^2 + a_{4k} \cdot T^3 + a_{5k} \cdot T^4 \quad \text{Ec. 1}$$

$$\frac{H_k^o}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2} T + \frac{a_{3k}}{3} T^2 + \frac{a_{4k}}{4} T^3 + \frac{a_{5k}}{5} T^4 + \frac{a_{6k}}{T} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{S_k^o}{R} = a_{1k} \cdot \ln T + a_{2k} \cdot T + \frac{a_{3k}}{2} T^2 + \frac{a_{4k}}{3} T^3 + \frac{a_{5k}}{4} T^4 + a_{7k} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

? c_{pk}^o : calor molar a presión constante a una temperatura dada (300, 400, 500, 600 ó 800 K), expresado en J/(mol·K).

? H_k^o : entalpía molar en condiciones estándar, expresado en kJ/mol.

? S_k^o : entropía estándar, expresada en J/(mol·K).

? T: temperatura en K.

? a_{1k} , a_{2k} , a_{3k} , a_{4k} , a_{5k} , a_{6k} , a_{7k} : datos termodinámicos que se quieren determinar.

Resolviendo las tres ecuaciones para cada una de las especies de estudio, se obtienen los 7 parámetros termodinámicos, los cuales se muestran en la Tabla J.2.

Tabla J.2: Parámetros termodinámicos para cada una de las especies de estudio.

	a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆	a₇
1. HO₂CH₂OCHO	1,922	0,06036	-0,0001182	1,371E-07	-6,124E-11	-48788	20,19
2. CH₃OC*OO₂H	4,027	0,04233	-0,00006416	7,479E-08	-3,698E-11	-55627	9,965
3. O·CH₂OCHO	8,259	-0,006439	0,00006075	-7,890E-08	3,448E-11	-40544	-6,779
4. CH₃OC*CO·	-110,1	1,026	-0,003184	4,234E-06	-2,019E-09	-35121	469
5. CH₃OC*OOO·	3,816	0,02864	0,000002059	-4,017E-08	2,866E-11	-36117	13,07
6. O·OCH₂OCHO	6,145	0,02483	-0,00001695	1,302E-08	-7,016E-12	-32552	2,342
7. HOOCH₂OC*·O	6,145	0,02483	-0,00001695	1,302E-08	-7,016E-12	-32552	2,342
8. C·H₂OC*OOOH	3,35	0,03687	-0,00003217	1,236E-08	-3,007E-13	-37621	16,44
9. O·CH₂O₂H	2,846	0,03465	-0,00007008	9,111E-08	-4,560E-11	-13359	12,8
10. O·OCH₂OC*OOOH	2,457	0,07077	-0,000116	1,155E-07	-4,851E-11	-50238	20,01
11. HOOCH₂OC*OOO·	2,457	0,07077	-0,000116	1,155E-07	-4,851E-11	-50238	20,01

Puesto que CHEMKIN requiere 14 datos termodinámicos, 7 de ellos para baja temperatura y otros 7 para alta temperatura, y sólo se dispone de 7 valores en este trabajo, se han considerado los mismos parámetros para baja y alta temperatura, lo cual es una práctica en la comunidad científica.

ANEXO K: MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo cinético químico de partida utilizado en este proyecto se muestra a continuación, incluyendo todas las especies y reacciones. En cada reacción aparece el valor de los parámetros de la ecuación de Arrhenius modificada, los cuales se utilizan para el cálculo de la constante de velocidad de reacción:

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Unidades: cal, cm³, mol, s

Donde:

A: factor pre-exponencial (mol, cm, s, K).

n: exponente de la temperatura.

T = Temperatura (K).

E_a: energía de activación (cal/mol).

R = Constante universal de los gases (1,987 cal/mol·K).

ESPECIES

1. CH ₃ OCHO	33. HONO	65. OCH ₂ O ₂ H
2. CH ₃ OH	34. HNO ₂	66. OCH ₂ OCO
3. CO	35. H ₂ NO	67. OCH ₂ OCOOH
4. CO ₂	36. HNOH	68. HOOCH ₂ OCOOH
5. H ₂	37. HONO ₂	69. OCHOCOOH
6. NO	38. CH ₃ NO	70. CHOOCO
7. CH ₄	39. CH ₃ NO ₂	71. NH ₃
8. CH ₂ O	40. CH ₂ NO ₂	72. NH ₂
9. H	41. CH ₃ ONO	73. NH
10. O	42. CH ₃ ONO ₂	74. N
11. OH	43. C ₂ H ₅ NO ₂	75. N ₂ H ₄
12. O ₂	44. CH ₃ CH ₂ ONO	76. N ₂ H ₃
13. HO ₂	45. CH ₃ CH ₂ ONO ₂	77. N ₂ H ₂
14. H ₂ O	46. CH ₂ OCHO	78. H ₂ NN
15. H ₂ O ₂	47. CH ₃ OCO	79. NNH
16. HOCO	48. HCOO	80. HCN
17. CH ₃	49. C ₂ H ₅	81. HNC
18. CH ₂	50. C ₂ H ₆	82. CN
19. CH ₂ (S)	51. C ₂ H ₃	83. HNCO
20. CH	52. C ₂ H ₄	84. HOCN
21. C	53. CH ₃ O ₂	85. HCNO
22. CH ₃ O	54. HCOOH	86. NCO
23. CH ₂ OH	55. CH ₃ CH ₂ OCHO	87. H ₂ CN
24. HCO	56. CH ₃ CO ₂ CH ₃	88. HCNH
25. CH ₃ OOH	57. HO ₂ CH ₂ OCHO	89. CH ₃ CN
26. CH ₃ OO	58. CH ₃ OCOO ₂ H	90. CH ₂ CN
27. CH ₂ OOH	59. OCH ₂ OCHO	91. NCCN
28. NO ₂	60. CH ₃ OCOO	92. NCN
29. NO ₃	61. CH ₃ OCOOO	93. AR
30. N ₂ O	62. OCH ₂ OCHO	94. N ₂
31. HNO	63. HOOCH ₂ OCO	
32. HON	64. CH ₂ OCOOH	

REACCIONES

	A	n	E _a
1. H+O2=O+OH	3.60E+15	-0.4	16600.0
2. H+H+M=H2+M	7.00E+17	-1.0	0.0
N2	Enhanced by 0.000E+00		
H2O	Enhanced by 0.000E+00		
H2	Enhanced by 0.000E+00		
3. H+H+N2=H2+N2	5.40E+18	-1.3	0.0
4. H+H+H2=H2+H2	1.00E+17	-0.6	0.0
5. H+H+H2O=H2+H2O	1.00E+19	-1.0	0.0
6. H+O+M=OH+M	6.20E+16	-0.6	0.0
H2O	Enhanced by 5.000E+00		
7. H+O2(+M)=HO2(+M)	1.50E+12	0.6	0.0
Low pressure limit: 0.35000E+17 -0.41000E+00 -0.11160E+04			
TROE centering: 0.50000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31			
N2	Enhanced by 0.000E+00		
AR	Enhanced by 0.000E+00		
H2O	Enhanced by 1.100E+01		
H2	Enhanced by 2.000E+00		
O2	Enhanced by 7.800E-01		
8. H+O2(+AR)=HO2(+AR)	1.50E+12	0.6	0.0
Low pressure limit: 0.90400E+20 -0.15000E+01 0.49000E+03			
TROE centering: 0.50000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31			
9. H+O2(+N2)=HO2(+N2)	1.50E+12	0.6	0.0
Low pressure limit: 0.63700E+21 -0.17200E+01 0.52000E+03			
TROE centering: 0.80000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31			
10. O+O+M=O2+M	1.90E+13	0.0	-1788.0
N2	Enhanced by 1.500E+00		
O2	Enhanced by 1.500E+00		
H2O	Enhanced by 1.000E+01		
11. O+H2=OH+H	3.80E+12	0.0	7948.0
Declared duplicate reaction...			
12. O+H2=OH+H	8.80E+14	0.0	19175.0
Declared duplicate reaction...			
13. OH+OH=O+H2O	4.30E+03	2.7	-1822.0
14. OH+H+M=H2O+M	4.50E+22	-2.0	0.0
AR	Enhanced by 3.800E-01		
H2	Enhanced by 7.300E-01		
H2O	Enhanced by 1.200E+01		
15. OH+H2=H+H2O	2.10E+08	1.5	3449.0
16. H2+O2=HO2+H	7.40E+05	2.4	53502.0
17. HO2+H=OH+OH	8.40E+13	0.0	400.0
18. HO2+H=H2O+O	1.40E+12	0.0	0.0
19. HO2+O=OH+O2	1.60E+13	0.0	-445.0
20. HO2+OH=H2O+O2	3.60E+21	-2.1	9000.0
Declared duplicate reaction...			
21. HO2+OH=H2O+O2	2.00E+15	-0.6	0.0
Declared duplicate reaction...			
22. HO2+OH=H2O+O2	-2.20E+96	-24.0	49000.0
Declared duplicate reaction...			
23. HO2+HO2=H2O2+O2	1.90E+11	0.0	-1408.0
Declared duplicate reaction...			
24. HO2+HO2=H2O2+O2	1.00E+14	0.0	11034.0
Declared duplicate reaction...			
25. H2O2(+M)=OH+OH(+M)	4.00E+11	0.0	37137.0
Low pressure limit: 0.22910E+17 0.00000E+00 0.43638E+05			
TROE centering: 0.50000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31			

H2O	Enhanced by	1.200E+01			
H2	Enhanced by	2.500E+00			
AR	Enhanced by	6.400E-01			
26. H2O2+H=H2O+OH		1.00E+13	0.0	3580.0	
27. H2O2+H=HO2+H2		1.70E+12	0.0	3760.0	
28. H2O2+O=HO2+OH		9.60E+06	2.0	3970.0	
29. H2O2+OH=H2O+HO2		1.90E+12	0.0	427.0	
Declared duplicate reaction...					
30. H2O2+OH=H2O+HO2		1.60E+18	0.0	29410.0	
Declared duplicate reaction...					
31. CO+O(+M)=CO2(+M)		1.80E+10	0.0	2384.0	
Low pressure limit: 0.13500E+25 -0.27900E+01 0.41910E+04					
TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31					
H2	Enhanced by	2.500E+00			
H2O	Enhanced by	1.200E+01			
CO	Enhanced by	1.900E+00			
CO2	Enhanced by	3.800E+00			
32. CO+O2=CO2+O		4.70E+12	0.0	60500.0	
33. CO+HO2=CO2+OH		1.60E+05	2.2	17943.0	
34. CO+OH=CO2+H		1.50E+12	0.0	13909.0	
Declared duplicate reaction...					
35. CO+OH=CO2+H		5.80E+06	1.5	0.0	
Declared duplicate reaction...					
36. CO+OH=HOCO		4.90E+25	-5.2	1987.0	
Declared duplicate reaction...					
37. CO+OH=HOCO		4.00E+38	-9.0	6955.0	
Declared duplicate reaction...					
38. CO+OH=HOCO		5.00E+43	-10.0	13015.0	
Declared duplicate reaction...					
39. HOCO=CO2+H		1.40E+58	-15.0	46500.0	
Declared duplicate reaction...					
40. HOCO=CO2+H		1.00E+71	-18.0	60000.0	
Declared duplicate reaction...					
41. HOCO+OH=CO2+H2O		4.60E+12	0.0	-89.0	
Declared duplicate reaction...					
42. HOCO+OH=CO2+H2O		9.50E+06	2.0	-89.0	
Declared duplicate reaction...					
43. HOCO+O2=CO2+HO2		9.90E+11	0.0	0.0	
44. CH2O(+M)=HCO+H(+M)		8.00E+15	0.0	87726.0	
Low pressure limit: 0.37340E+16 0.00000E+00 0.73479E+05					
45. CH2O(+M)=CO+H2(+M)		3.70E+13	0.0	71969.0	
Low pressure limit: 0.56610E+16 0.00000E+00 0.65849E+05					
46. CH2O+H=HCO+H2		4.10E+08	1.5	2444.0	
47. CH2O+O=HCO+OH		4.20E+11	0.6	2760.0	
48. CH2O+O2=HCO+HO2		2.40E+05	2.5	36461.0	
49. CH2O+OH=HCO+H2O		7.80E+07	1.6	-1055.0	
50. CH2O+HO2=HCO+H2O2		4.10E+04	2.5	10206.0	
51. CH2O+CH3=HCO+CH4		3.20E+01	3.4	4310.0	
52. HCO=H+CO		2.90E+13	-0.9	16755.0	
53. HCO+H=CO+H2		1.10E+14	0.0	0.0	
54. HCO+O=CO+OH		3.00E+13	0.0	0.0	
55. HCO+O=CO2+H		3.00E+13	0.0	0.0	
56. HCO+OH=CO+H2O		1.10E+14	0.0	0.0	
57. HCO+O2=CO+HO2		3.40E+14	0.0	0.0	
58. HCO+HO2=CO2+OH+H		3.00E+13	0.0	0.0	
59. HCO+HCO=CO+CH2O		2.70E+13	0.0	0.0	
60. CH3+H(+M)=CH4(+M)		2.10E+14	0.0	0.0	
Low pressure limit: 0.64670E+24 -0.18000E+01 0.00000E+00					
TROE centering: 0.63760E+00 0.10000E-29 0.32300E+04 0.10000E+31					

CH4	Enhanced by	1.900E+00			
61. CH4+H=CH3+H2			4.10E+03	3.2	8755.0
62. CH4+O=CH3+OH			4.40E+05	2.5	6577.0
63. CH4+OH=CH3+H2O			1.00E+06	2.2	2506.0
64. CH4+HO2=CH3+H2O2			4.70E+04	2.5	21000.0
65. CH4+CH2=CH3+CH3			4.30E+12	0.0	10030.0
66. CH4+CH2(S)=CH3+CH3			4.30E+13	0.0	0.0
67. CH2+H(+M)=CH3(+M)			3.80E+16	-0.8	0.0
Low pressure limit: 0.48000E+28 -0.31400E+01 0.12300E+04					
TROE centering: 0.68000E+00 0.78000E+02 0.19950E+04 0.55900E+04					
N2	Enhanced by	1.000E+00			
H2O	Enhanced by	6.000E+00			
AR	Enhanced by	7.000E-01			
68. CH3+H=CH2+H2			9.00E+13	0.0	15100.0
69. CH2(S)+H2=CH3+H			7.20E+13	0.0	0.0
70. CH3+O=CH2O+H			6.90E+13	0.0	0.0
71. CH3+O=H2+CO+H			1.50E+13	0.0	0.0
72. CH3+OH=CH2+H2O			1.10E+03	3.0	2780.0
73. CH2(S)+H2O=CH3+OH			3.00E+15	-0.6	0.0
74. CH3+HO2=CH4+O2			1.80E+03	2.8	-3730.0
75. CH3+HO2=CH3O+OH			2.00E+13	0.0	1075.0
76. CH3+O2=CH3O+O			7.50E+12	0.0	28297.0
77. CH3+O2=CH2O+OH			1.90E+11	0.0	9842.0
78. CH3+O2=CH3OO			2.80E+18	-2.2	1400.0
Declared duplicate reaction...					
79. CH3+O2=CH3OO			5.60E+28	-5.2	6850.0
Declared duplicate reaction...					
80. CH3+HCO=CH4+CO			2.80E+13	0.0	0.0
81. CH2+M=CH+H+M			5.60E+15	0.0	89000.0
82. CH2+M=C+H2+M			5.80E+12	0.5	68500.0
83. CH2+H=CH+H2			1.00E+18	-1.6	0.0
84. CH2+O=CO+H+H			5.00E+13	0.0	0.0
85. CH2+O=CO+H2			3.00E+13	0.0	0.0
86. CH2+OH=CH2O+H			3.00E+13	0.0	0.0
87. CH2+OH=CH+H2O			1.10E+07	2.0	3000.0
88. CH2+O2=CO+H2O			2.20E+22	-3.3	2867.0
89. CH2+O2=CO2+H+H			3.30E+21	-3.3	2867.0
90. CH2+O2=CH2O+O			3.30E+21	-3.3	2867.0
91. CH2+O2=CO2+H2			2.60E+21	-3.3	2867.0
92. CH2+O2=CO+OH+H			1.60E+21	-3.3	2867.0
93. CH2+CO2=CO+CH2O			1.00E+11	0.0	1000.0
94. CH2(S)+M=CH2+M			1.00E+13	0.0	0.0
N2	Enhanced by	0.000E+00			
H2O	Enhanced by	0.000E+00			
AR	Enhanced by	0.000E+00			
H	Enhanced by	0.000E+00			
95. CH2(S)+N2=CH2+N2			1.30E+13	0.0	430.0
96. CH2(S)+AR=CH2+AR			1.50E+13	0.0	884.0
97. CH2(S)+H=CH2+H			2.00E+14	0.0	0.0
98. CH2(S)+H=CH+H2			3.00E+13	0.0	0.0
99. CH2(S)+O=CO+2H			3.00E+13	0.0	0.0
100. CH2(S)+OH=CH2O+H			3.00E+13	0.0	0.0
101. CH2(S)+O2=CO+OH+H			7.00E+13	0.0	0.0
102. CH2(S)+H2O=CH2+H2O			3.00E+13	0.0	0.0
103. CH2(S)+CO2=CH2O+CO			1.10E+13	0.0	0.0
104. CH+H=C+H2			1.50E+14	0.0	0.0
105. CH+O=CO+H			5.70E+13	0.0	0.0
106. CH+OH=HCO+H			3.00E+13	0.0	0.0
107. CH+OH=C+H2O			4.00E+07	2.0	3000.0

108. CH+O2=HCO+O	3.30E+13	0.0	0.0
109. CH+H2O=CH2O+H	5.70E+12	0.0	-755.0
110. CH+CO2=HCO+CO	8.80E+06	1.8	-1040.0
111. C+OH=CO+H	5.00E+13	0.0	0.0
112. C+O2=CO+O	2.00E+13	0.0	0.0
113. CH3OH(+M)=CH3+OH(+M)	2.10E+18	-0.6	92540.0
Low pressure limit: 0.26000E+50 -0.88000E+01 0.10150E+06			
TROE centering: 0.76560E+00 0.19100E+04 0.59510E+02 0.93740E+04			
114. CH3OH+H=CH2OH+H2	2.90E+09	1.2	4491.0
115. CH3OH+H=CH3O+H2	5.10E+08	1.2	4491.0
116. CH3OH+O=CH2OH+OH	2.10E+13	0.0	5305.0
117. CH3OH+O=CH3O+OH	3.70E+12	0.0	5305.0
118. CH3OH+OH=CH2OH+H2O	1.50E+08	1.4	113.0
119. CH3OH+OH=CH3O+H2O	2.70E+07	1.4	113.0
120. CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	3.98E+13	0.0	19419.0
121. CH3OH+HO2=CH3O+H2O2	3.34E-02	4.1	16236.0
122. CH3OH+O2=CH2OH+HO2	3.58E+05	2.3	42765.0
123. CH3OH+O2=CH3O+HO2	6.00E+13	0.0	54800.0
124. CH2OH(+M)=CH2O+H(+M)	2.80E+14	-0.7	32820.0
Low pressure limit: 0.60100E+34 -0.53900E+01 0.36200E+05			
TROE centering: 0.96000E+00 0.67600E+02 0.18550E+04 0.75430E+04			
H2	Enhanced by	2.000E+00	
H2O	Enhanced by	5.000E+00	
CO	Enhanced by	2.000E+00	
CO2	Enhanced by	3.000E+00	
125. CH2OH+H=CH2O+H2	1.40E+13	0.0	0.0
126. CH2OH+H=CH3+OH	6.00E+12	0.0	0.0
127. CH2OH+H(+M)=CH3OH(+M)	4.30E+15	-0.8	0.0
Low pressure limit: 0.38440E+38 -0.62100E+01 0.13330E+04			
TROE centering: 0.25000E+00 0.21000E+03 0.14340E+04 0.10000E+31			
128. CH2OH+O=CH2O+OH	6.60E+13	0.0	-693.0
129. CH2OH+OH=CH2O+H2O	2.40E+13	0.0	0.0
130. CH2OH+HO2=CH2O+H2O2	1.20E+13	0.0	0.0
131. CH2OH+O2=CH2O+HO2	7.20E+13	0.0	3736.0
Declared duplicate reaction...			
132. CH2OH+O2=CH2O+HO2	2.90E+16	-1.5	0.0
Declared duplicate reaction...			
133. CH2OH+HCO=CH3OH+CO	1.00E+13	0.0	0.0
134. CH2OH+HCO=CH2O+CH2O	1.50E+13	0.0	0.0
135. CH2OH+CH2O=CH3OH+HCO	5.50E+03	2.8	5862.0
136. CH2OH+CH2OH=CH3OH+CH2O	4.80E+12	0.0	0.0
137. CH2OH+CH3O=CH3OH+CH2O	2.40E+12	0.0	0.0
138. CH2OH+CH4=CH3OH+CH3	2.20E+01	3.1	16227.0
139. CH3O(+M)=CH2O+H(+M)	6.80E+13	0.0	26154.0
Low pressure limit: 0.18670E+26 -0.30000E+01 0.24291E+05			
TROE centering: 0.50000E+00 0.10000E+04 0.20000E+04			
140. CH3O+H=CH2O+H2	5.30E+13	0.0	745.0
141. CH3O+H=CH3+OH	4.60E+12	0.0	745.0
142. CH3O+H(+M)=CH3OH(+M)	2.40E+12	0.5	50.0
Low pressure limit: 0.46600E+42 -0.74400E+01 0.14080E+05			
TROE centering: 0.70000E+00 0.10000E+03 0.90000E+05 0.10000E+05			
N2	Enhanced by	1.000E+00	
H2	Enhanced by	2.000E+00	
H2O	Enhanced by	6.000E+00	
CH4	Enhanced by	2.000E+00	
CO	Enhanced by	1.500E+00	
CO2	Enhanced by	2.000E+00	
143. CH3O+O=CH2O+OH	3.80E+12	0.0	0.0
144. CH3O+OH=CH2O+H2O	1.80E+13	0.0	0.0

145. CH3O+HO2=CH2O+H2O2	3.00E+11	0.0	0.0
146. CH3O+O2=CH2O+HO2	2.20E+10	0.0	1749.0
147. CH3O+CO=CH3+CO2	9.50E+25	-4.9	9080.0
148. CH3O+CH3=CH2O+CH4	2.40E+13	0.0	0.0
149. CH3O+CH4=CH3OH+CH3	1.30E+14	0.0	15073.0
150. CH3O+CH2O=CH3OH+HCO	1.00E+11	0.0	2981.0
151. CH3O+CH3O=CH3OH+CH2O	6.00E+13	0.0	0.0
152. CH3OOH=CH3O+OH	2.80E+26	-3.5	46340.0
153. CH3OOH+H=CH2OOH+H2	5.40E+10	0.0	1860.0
154. CH3OOH+H=CH3OO+H2	5.40E+10	0.0	1860.0
155. CH3OOH+H=CH3O+H2O	1.20E+10	0.0	1860.0
156. CH3OOH+O=CH2OOH+OH	1.60E+13	0.0	4750.0
157. CH3OOH+O=CH3OO+OH	8.70E+12	0.0	4750.0
158. CH3OOH+OH=CH3OO+H2O	1.10E+12	0.0	-437.0
159. CH3OOH+OH=CH2OOH+H2O	7.20E+11	0.0	-258.0
160. CH3OOH+HO2=CH3OO+H2O2	4.10E+04	2.5	10206.0
161. CH3OO+H=CH3O+OH	1.00E+14	0.0	0.0
162. CH3OO+O=CH3O+O2	1.60E+13	0.0	-445.0
163. CH3OO+OH=CH3OH+O2	2.00E+15	-0.6	0.0
164. CH3OO+OH=CH3O+HO2	4.00E+11	0.6	0.0
165. CH3OO+HO2=CH3OOH+O2	2.50E+11	0.0	-1490.0
166. CH3OO+CH3=CH3O+CH3O	5.10E+12	0.0	-1411.0
167. CH3OO+CH4=CH3OOH+CH3	4.70E+04	2.5	21000.0
168. CH3OO+HCO=CH3O+H+CO2	3.00E+13	0.0	0.0
169. CH3OO+CO=CH3O+CO2	1.60E+05	2.2	17940.0
170. CH3OO+CH2O=CH3OOH+HCO	4.10E+04	2.5	10206.0
171. CH3OO+CH3O=CH2O+CH3OOH	3.00E+11	0.0	0.0
172. CH3OO+CH3OH=CH3OOH+CH2OH	4.00E+13	0.0	19400.0
173. CH3OO+CH3OO=CH3O+CH3O+O2	1.10E+18	-2.4	1800.0
Declared duplicate reaction...			
174. CH3OO+CH3OO=CH3O+CH3O+O2	7.00E+10	0.0	800.0
Declared duplicate reaction...			
175. CH3OO+CH3OO=CH3OH+CH2O+O2	2.00E+11	-0.6	-1600.0
176. HNO+H=NO+H2	4.40E+11	0.7	650.0
177. HNO+O=NO+OH	2.30E+13	0.0	0.0
178. HNO+OH=NO+H2O	3.60E+13	0.0	0.0
179. HNO+O2=HO2+NO	2.00E+13	0.0	16000.0
180. HNO+HNO=N2O+H2O	9.00E+08	0.0	3100.0
181. HNO+NO2=HONO+NO	4.40E+04	2.6	4040.0
182. NO+H(+M)=HNO(+M)	1.50E+15	-0.4	0.0
Low pressure limit: 0.24000E+15 0.20600E+00 -0.15500E+04			
TROE centering: 0.82000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31			
N2 Enhanced by 1.600E+00			
183. NO+O(+M)=NO2(+M)	1.30E+15	-0.8	0.0
Low pressure limit: 0.47200E+25 -0.28700E+01 0.15500E+04			
TROE centering: 0.82000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31			
AR Enhanced by 0.000E+00			
184. NO+O(+AR)=NO2(+AR)	1.30E+15	-0.8	0.0
Low pressure limit: 0.75600E+20 -0.14100E+01 0.00000E+00			
TROE centering: 0.83000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31			
185. NO+OH(+M)=HONO(+M)	1.10E+14	-0.3	0.0
Low pressure limit: 0.33920E+24 -0.25000E+01 0.00000E+00			
TROE centering: 0.75000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31			
186. NO+HO2=NO2+OH	2.10E+12	0.0	-497.0
187. NO2+H=NO+OH	1.30E+14	0.0	362.0
188. NO2+O=NO+O2	1.10E+14	-0.5	0.0
189. NO2+O(+M)=NO3(+M)	3.50E+12	0.2	0.0
Low pressure limit: 0.25000E+21 -0.15000E+01 0.00000E+00			
TROE centering: 0.71000E+00 0.10000E-29 0.17000E+04 0.10000E+31			

190. NO ₂ +OH(+M)=HONO ₂ (+M)	3.00E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.29380E+26 -0.30000E+01 0.00000E+00			
TROE centering: 0.40000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31			
191. NO ₂ +HO ₂ =HONO+O ₂	1.90E+00	3.3	3044.0
192. NO ₂ +HO ₂ =HNO ₂ +O ₂	1.90E+01	3.3	4983.0
193. NO ₂ +H ₂ =HONO+H	1.30E+04	2.8	29770.0
194. NO ₂ +H ₂ =HNO ₂ +H	2.40E+00	3.7	32400.0
195. NO ₂ +NO ₂ =NO+NO+O ₂	4.50E+12	0.0	27599.0
196. NO ₂ +NO ₂ =NO ₃ +NO	9.60E+09	0.7	20900.0
197. HONO+H=HNO+OH	5.60E+10	0.9	5000.0
198. HONO+H=NO+H ₂ O	8.10E+06	1.9	3850.0
199. HONO+O=NO ₂ +OH	1.20E+13	0.0	5960.0
200. HONO+OH=NO ₂ +H ₂ O	1.70E+12	0.0	-520.0
201. HONO+NO ₂ =HONO ₂ +NO	2.00E+11	0.0	32700.0
202. HONO+HONO=NO+NO ₂ +H ₂ O	3.50E-01	3.6	12140.0
203. HNO ₂ (+M)=HONO(+M)	2.50E+14	0.0	32300.0
Low pressure limit: 0.31000E+19 0.00000E+00 0.31500E+05			
TROE centering: 0.11490E+01 0.10000E-29 0.31250E+04 0.10000E+31			
204. HNO ₂ +O=NO ₂ +OH	1.70E+08	1.5	2000.0
205. HNO ₂ +OH=NO ₂ +H ₂ O	4.00E+13	0.0	0.0
206. NO ₃ +H=NO ₂ +OH	6.00E+13	0.0	0.0
207. NO ₃ +O=NO ₂ +O ₂	1.00E+13	0.0	0.0
208. NO ₃ +OH=NO ₂ +HO ₂	1.40E+13	0.0	0.0
209. NO ₃ +HO ₂ =NO ₂ +O ₂ +OH	1.50E+12	0.0	0.0
210. NO ₃ +NO ₂ =NO+NO ₂ +O ₂	5.00E+10	0.0	2940.0
211. HONO ₂ +H=H ₂ +NO ₃	5.60E+08	1.5	16400.0
212. HONO ₂ +H=H ₂ O+NO ₂	6.10E+01	3.3	6285.0
213. HONO ₂ +H=OH+HONO	3.80E+05	2.3	6976.0
214. HONO ₂ +OH=H ₂ O+NO ₃	1.00E+10	0.0	-1240.0
215. N ₂ O(+M)=N ₂ +O(+M)	1.30E+12	0.0	62570.0
Low pressure limit: 0.40000E+15 0.00000E+00 0.56600E+05			
N ₂	Enhanced by	1.700E+00	
O ₂	Enhanced by	1.400E+00	
CO ₂	Enhanced by	3.000E+00	
H ₂ O	Enhanced by	1.200E+01	
216. N ₂ O+H=N ₂ +OH	3.30E+10	0.0	4729.0
Declared duplicate reaction...			
217. N ₂ O+H=N ₂ +OH	4.40E+14	0.0	19254.0
Declared duplicate reaction...			
218. N ₂ O+O=NO+NO	9.20E+13	0.0	27679.0
219. N ₂ O+O=N ₂ +O ₂	3.70E+12	0.0	15936.0
220. N ₂ O+OH=N ₂ +HO ₂	1.30E-02	4.7	36560.0
221. N ₂ O+OH=HNO+NO	1.20E-04	4.3	25080.0
222. N ₂ O+NO=NO ₂ +N ₂	5.30E+05	2.2	46280.0
223. NH ₃ +M=NH ₂ +H+M	2.20E+16	0.0	93470.0
224. NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂	6.40E+05	2.4	10171.0
225. NH ₃ +O=NH ₂ +OH	9.40E+06	1.9	6460.0
226. NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	2.00E+06	2.0	566.0
227. NH ₃ +HO ₂ =NH ₂ +H ₂ O ₂	3.00E+11	0.0	22000.0
228. NH ₂ +H=NH+H ₂	7.20E+05	2.3	799.0
229. NH ₂ +O=HNO+H	6.60E+14	-0.5	0.0
230. NH ₂ +O=NH+OH	6.80E+12	0.0	0.0
231. NH ₂ +OH=NH+H ₂ O	4.00E+06	2.0	1000.0
232. NH ₂ +HO ₂ =H ₂ NO+OH	5.00E+13	0.0	0.0
233. NH ₂ +HO ₂ =NH ₃ +O ₂	9.20E+05	1.9	-1152.0
234. NH ₂ +O ₂ =H ₂ NO+O	2.50E+11	0.5	29586.0
235. NH ₂ +O ₂ =HNO+OH	6.20E+07	1.2	35100.0
236. NH ₂ +NH ₂ =NH ₃ +NH	5.00E+13	0.0	10000.0
237. NH ₂ +NH=N ₂ H ₂ +H	5.00E+13	0.0	0.0

238. NH ₂ +NH=NH ₃ +N	9.20E+05	1.9	2444.0
239. NH ₂ +N=N ₂ +H+H	7.00E+13	0.0	0.0
240. NH ₂ +HNO=NH ₃ +NO	3.60E+06	1.6	-1250.0
241. NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O	2.80E+20	-2.7	1258.0
242. NH ₂ +NO=NNH+OH	2.30E+10	0.4	-814.0
243. NH ₂ +HONO=NH ₃ +NO ₂	7.10E+01	3.0	-4940.0
244. NH ₂ +NO ₂ =N ₂ O+H ₂ O	1.60E+16	-1.4	268.0
245. NH ₂ +NO ₂ =H ₂ NO+NO	6.50E+16	-1.4	268.0
246. NH+H=N+H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
247. NH+O=NO+H	9.20E+13	0.0	0.0
248. NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.0	0.0
249. NH+OH=N+H ₂ O	5.00E+11	0.5	2000.0
250. NH+O ₂ =HNO+O	4.60E+05	2.0	6500.0
251. NH+O ₂ =NO+OH	1.30E+06	1.5	100.0
252. NH+NH=N ₂ +H+H	2.50E+13	0.0	0.0
253. NH+N=N ₂ +H	3.00E+13	0.0	0.0
254. NH+NO=N ₂ O+H	2.90E+14	-0.4	0.0
Declared duplicate reaction...			
255. NH+NO=N ₂ O+H	-2.20E+13	-0.2	0.0
Declared duplicate reaction...			
256. NH+NO=N ₂ +OH	2.20E+13	-0.2	0.0
257. NH+HONO=NH ₂ +NO ₂	1.00E+13	0.0	0.0
258. NH+NO ₂ =N ₂ O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
259. N+OH=NO+H	3.80E+13	0.0	0.0
260. N+O ₂ =NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0
261. N+NO=N ₂ +O	3.30E+12	0.3	0.0
262. NNH=N ₂ +H	6.50E+07	0.0	0.0
263. NNH+NO=N ₂ +HNO	5.00E+13	0.0	0.0
264. NH ₂ +NH ₂ =N ₂ H ₄	5.60E+48	-11.3	11882.0
265. N ₂ H ₄ +H=N ₂ H ₃ +H ₂	7.00E+12	0.0	2500.0
266. N ₂ H ₄ +O=N ₂ H ₂ +H ₂ O	4.40E+11	0.0	-1270.0
267. N ₂ H ₄ +O=N ₂ H ₃ +OH	6.70E+08	1.5	2851.0
268. N ₂ H ₄ +OH=N ₂ H ₃ +H ₂ O	4.00E+13	0.0	0.0
269. N ₂ H ₄ +NH ₂ =N ₂ H ₃ +NH ₃	3.90E+12	0.0	1500.0
270. N ₂ H ₃ =N ₂ H ₂ +H	3.60E+47	-10.4	69009.0
271. NH ₂ +NH ₂ =N ₂ H ₃ +H	1.20E+12	0.0	10084.0
272. N ₂ H ₃ +H=N ₂ H ₂ +H ₂	2.40E+08	1.5	-10.0
273. N ₂ H ₃ +O=N ₂ H ₂ +OH	1.70E+08	1.5	-646.0
274. N ₂ H ₃ +O=NH ₂ +HNO	3.00E+13	0.0	0.0
275. N ₂ H ₃ +O=>NH ₂ +NO+H	3.00E+13	0.0	0.0
276. N ₂ H ₃ +OH=N ₂ H ₂ +H ₂ O	1.20E+06	2.0	-1192.0
277. N ₂ H ₃ +OH=H ₂ NN+H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
278. N ₂ H ₃ +OH=NH ₃ +HNO	1.00E+12	0.0	15000.0
279. N ₂ H ₃ +HO ₂ =N ₂ H ₂ +H ₂ O ₂	1.40E+04	2.7	-1600.0
280. N ₂ H ₃ +HO ₂ =N ₂ H ₄ +O ₂	9.20E+05	1.9	2126.0
281. N ₂ H ₃ +NH ₂ =N ₂ H ₂ +NH ₃	9.20E+05	1.9	-1152.0
282. N ₂ H ₃ +NH ₂ =H ₂ NN+NH ₃	3.00E+13	0.0	0.0
283. N ₂ H ₃ +NH=N ₂ H ₂ +NH ₂	2.00E+13	0.0	0.0
284. N ₂ H ₂ +M=NNH+H+M	1.90E+27	-3.0	66107.0
H ₂ O Enhanced by 7.000E+00			
285. N ₂ H ₂ +H=NNH+H ₂	8.50E+04	2.6	230.0
286. N ₂ H ₂ +O=NNH+OH	3.30E+08	1.5	497.0
287. N ₂ H ₂ +O=NH ₂ +NO	1.00E+13	0.0	0.0
288. N ₂ H ₂ +OH=NNH+H ₂ O	5.90E+01	3.4	1360.0
289. N ₂ H ₂ +NH ₂ =NNH+NH ₃	8.80E-02	4.0	1610.0
290. N ₂ H ₂ +NH=NNH+NH ₂	2.40E+06	2.0	-1192.0
291. N ₂ H ₂ +NO=N ₂ O+NH ₂	4.00E+12	0.0	11922.0
292. NH ₂ +NH ₂ =H ₂ NN+H ₂	1.20E+21	-3.1	3368.0
293. H ₂ NN=NNH+H	3.40E+26	-4.8	46228.0

294. H2NN+H=NNH+H2	4.80E+08	1.5	-894.0
295. H2NN+H=N2H2+H	7.00E+13	0.0	0.0
296. H2NN+O=NNH+OH	3.30E+08	1.5	-894.0
297. H2NN+O=NH2+NO	7.00E+13	0.0	0.0
298. H2NN+OH=NNH+H2O	2.40E+06	2.0	-1192.0
299. H2NN+OH=>NH2+NO+H	2.00E+12	0.0	0.0
300. H2NN+HO2=>NH2+NO+OH	9.00E+12	0.0	0.0
301. H2NN+HO2=NNH+H2O2	2.90E+04	2.7	-1600.0
302. H2NN+O2=NH2+NO2	1.50E+12	0.0	5961.0
303. H2NN+NH2=NNH+NH3	1.80E+06	1.9	-1152.0
304. H2NO+M=HNO+H+M	2.80E+24	-2.8	64915.0
H2O Enhanced by 1.000E+01			
305. H2NO+M=HNOH+M	1.10E+29	-4.0	44000.0
H2O Enhanced by 1.000E+01			
306. H2NO+H=HNO+H2	3.00E+07	2.0	2000.0
307. H2NO+H=NH2+OH	5.00E+13	0.0	0.0
308. H2NO+O=HNO+OH	3.00E+07	2.0	2000.0
309. H2NO+OH=HNO+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
310. H2NO+HO2=HNO+H2O2	2.90E+04	2.7	-1600.0
311. H2NO+O2=HNO+HO2	3.00E+12	0.0	25000.0
312. H2NO+NH2=HNO+NH3	3.00E+12	0.0	1000.0
313. H2NO+NO=HNO+HNO	2.00E+04	2.0	13000.0
314. H2NO+NO2=HONO+HNO	6.00E+11	0.0	2000.0
315. HNOH+M=HNO+H+M	2.00E+24	-2.8	58934.0
H2O Enhanced by 1.000E+01			
316. HNOH+H=NH2+OH	4.00E+13	0.0	0.0
317. HNOH+H=HNO+H2	4.80E+08	1.5	378.0
318. HNOH+O=HNO+OH	7.00E+13	0.0	0.0
Declared duplicate reaction...			
319. HNOH+O=HNO+OH	3.30E+08	1.5	-358.0
Declared duplicate reaction...			
320. HNOH+OH=HNO+H2O	2.40E+06	2.0	-1192.0
321. HNOH+HO2=HNO+H2O2	2.90E+04	2.7	-1600.0
322. HNOH+O2=HNO+HO2	3.00E+12	0.0	25000.0
323. HNOH+NH2=N2H3+OH	1.00E+01	3.5	-467.0
324. HNOH+NH2=H2NN+H2O	8.80E+16	-1.1	1113.0
325. HNOH+NH2=NH3+HNO	1.80E+06	1.9	-1152.0
326. HNOH+NO2=HONO+HNO	6.00E+11	0.0	2000.0
327. HCN+M=H+CN+M	3.40E+35	-5.1	133000.0
N2 Enhanced by 0.000E+00			
O2 Enhanced by 1.500E+00			
H2O Enhanced by 1.000E+01			
328. HCN+N2=H+CN+N2	3.60E+26	-2.6	124890.0
329. HCN+M=HNC+M	1.60E+26	-3.2	54600.0
AR Enhanced by 7.000E-01			
H2O Enhanced by 7.000E+00			
CO2 Enhanced by 2.000E+00			
330. CN+H2=HCN+H	1.10E+05	2.6	1908.0
331. HCN+O=NCO+H	1.40E+04	2.6	4980.0
332. HCN+O=CN+OH	4.20E+10	0.4	20665.0
333. HCN+O=NH+CO	3.50E+03	2.6	4980.0
334. HCN+OH=CN+H2O	3.90E+06	1.8	10300.0
335. HCN+OH=HOCN+H	5.90E+04	2.4	12500.0
336. HCN+OH=HNCO+H	2.00E-03	4.0	1000.0
337. HCN+OH=NH2+CO	7.80E-04	4.0	4000.0
338. HCN+O2=CN+HO2	3.00E+13	0.0	75100.0
339. HCN+CN=NCCN+H	1.50E+07	1.7	1530.0
340. HNC+H=HCN+H	7.80E+13	0.0	3600.0
341. HNC+O=NH+CO	4.60E+12	0.0	2200.0

342. HNC+OH=HNCO+H	2.80E+13	0.0	3700.0
343. HNC+CN=NCCN+H	1.00E+13	0.0	0.0
344. CN+O=CO+N	1.90E+12	0.5	723.0
345. CN+OH=NCO+H	1.00E+15	-0.4	0.0
346. CN+O2=NCO+O	7.20E+12	0.0	-417.0
Declared duplicate reaction...			
347. CN+O2=NCO+O	-2.80E+17	-2.0	0.0
Declared duplicate reaction...			
348. CN+O2=NO+CO	2.80E+17	-2.0	0.0
349. CN+NO=NCO+N	9.60E+13	0.0	42100.0
350. CN+NO2=NCO+NO	5.30E+15	-0.8	344.0
351. CN+NO2=CO+N2O	4.90E+14	-0.8	344.0
352. CN+NO2=N2+CO2	3.70E+14	-0.8	344.0
353. CN+HNO=HCN+NO	1.80E+13	0.0	0.0
354. CN+HONO=HCN+NO2	1.20E+13	0.0	0.0
355. CN+N2O=NCN+NO	3.80E+03	2.6	3700.0
356. CN+HNCO=HCN+NCO	1.00E+13	0.0	0.0
357. CN+NCO=NCN+CO	1.80E+13	0.0	0.0
358. HNCO+M=CO+NH+M	1.10E+16	0.0	86000.0
N2 Enhanced by 1.500E+00			
359. HNCO+H=NH2+CO	3.60E+04	2.5	2345.0
360. HNCO+H=NCO+H2	9.00E+07	1.7	13900.0
361. HNCO+O=NCO+OH	2.20E+06	2.1	11430.0
362. HNCO+O=NH+CO2	9.60E+07	1.4	8520.0
363. HNCO+O=HNO+CO	1.50E+08	1.6	44012.0
364. HNCO+OH=NCO+H2O	3.60E+07	1.5	3600.0
365. HNCO+HO2=NCO+H2O2	3.00E+11	0.0	22000.0
366. HNCO+O2=HNO+CO2	1.00E+12	0.0	35000.0
367. HNCO+NH=NH2+NCO	3.00E+13	0.0	23700.0
368. HOCN+H=HNCO+H	3.10E+08	0.8	1917.0
369. HOCN+H=NH2+CO	1.20E+08	0.6	2076.0
370. HOCN+H=H2+NCO	2.40E+08	1.5	6617.0
371. HOCN+O=OH+NCO	1.70E+08	1.5	4133.0
372. HOCN+OH=H2O+NCO	1.20E+06	2.0	-248.0
373. HOCN+NH2=NCO+NH3	9.20E+05	1.9	3646.0
374. HCNO=HCN+O	4.20E+31	-6.1	61210.0
375. HCNO+H=HCN+OH	7.20E+10	0.8	8612.0
376. HCNO+O=HCO+NO	6.30E+13	0.0	0.0
377. HCNO+OH=CH2O+NO	1.00E+12	0.0	0.0
378. HCNO+O=NCO+OH	7.00E+12	0.0	0.0
379. HCNO+OH=NO+CO+H2	6.50E+12	0.0	0.0
380. HCNO+OH=NCO+H+OH	4.50E+12	0.0	0.0
381. HCNO+OH=NCO+H2O	3.50E+12	0.0	0.0
382. HCNO+OH=HCO+HNO	4.50E+12	0.0	0.0
383. NCO+M=N+CO+M	2.20E+14	0.0	54050.0
N2 Enhanced by 1.500E+00			
384. NCO+H=CO+NH	7.20E+13	0.0	1000.0
385. NCO+O=NO+CO	2.00E+15	-0.5	0.0
386. NCO+OH=HON+CO	5.30E+12	-0.1	5126.0
387. NCO+OH=H+CO+NO	8.30E+12	-0.1	18042.0
388. NCO+HO2=HNCO+O2	2.00E+13	0.0	0.0
389. NCO+O2=NO+CO2	2.00E+12	0.0	20000.0
390. NCO+NO=N2O+CO	4.00E+19	-2.2	1743.0
391. NCO+NO=N2+CO2	1.50E+21	-2.7	1824.0
392. NCO+NO2=CO+NO+NO	2.50E+11	0.0	-707.0
393. NCO+NO2=CO2+N2O	3.00E+12	0.0	-707.0
394. NCO+HNO=HNCO+NO	1.80E+13	0.0	0.0
395. NCO+HONO=HNCO+NO2	3.60E+12	0.0	0.0
396. NCO+N=N2+CO	2.00E+13	0.0	0.0

397. NCO+NH3=HNCO+NH2	2.80E+04	2.5	980.0
398. NCO+NCO=CO+CO+N2	1.80E+13	0.0	0.0
399. H2CN=HCN+H	4.00E+28	-6.0	29897.0
400. H2CN+H=HCN+H2	2.40E+08	1.5	-894.0
401. H2CN+O=HCN+OH	1.70E+08	1.5	-894.0
402. H2CN+OH=HCN+H2O	1.50E+19	-2.2	2166.0
Declared duplicate reaction...			
403. H2CN+OH=HCN+H2O	1.20E+06	2.0	-1192.0
Declared duplicate reaction...			
404. H2CN+O2=CH2O+NO	3.00E+12	0.0	5961.0
405. H2CN+NH2=HCN+NH3	9.20E+05	1.9	-1152.0
406. H2CN+N=CH2+N2	2.00E+13	0.0	0.0
407. HCNH=HCN+H	6.10E+28	-5.7	24271.0
408. HCNH+H=H2CN+H	2.00E+13	0.0	0.0
409. HCNH+H=HCN+H2	2.40E+08	1.5	-894.0
410. HCNH+O=HNCO+H	7.00E+13	0.0	0.0
411. HCNH+O=HCN+OH	1.70E+08	1.5	-894.0
412. HCNH+OH=HCN+H2O	1.20E+06	2.0	-1192.0
413. CO+NO2=NO+CO2	9.00E+13	0.0	33800.0
414. CO+N2O=N2+CO2	2.70E+11	0.0	20237.0
415. CH2O+NO2=HONO+HCO	1.40E-07	5.6	9220.0
416. CH2O+NO2=HNO2+HCO	1.10E-01	4.2	19850.0
417. HCO+NO=HNO+CO	6.90E+12	0.0	0.0
418. HCO+NO2=NO+CO2+H	2.30E+13	0.0	0.0
419. HCO+NO2=HONO+CO	5.00E+12	0.0	0.0
420. HCO+NO2=NO+CO+OH	5.00E+12	0.0	0.0
421. HCO+HNO=NO+CH2O	5.80E-01	3.8	115.0
422. CH4+NO2=HONO+CH3	6.50E+14	0.0	45800.0
423. CH4+NO2=HNO2+CH3	6.00E+14	0.0	37600.0
424. CH3+NO(+M)=CH3NO(+M)	9.00E+12	0.0	192.0
Low pressure limit: 0.25000E+17 0.00000E+00 -0.28410E+04			
TROE centering: 0.50000E+01 0.10000E-29 0.12000E+03 0.10000E+31			
425. CH3+NO2=CH3O+NO	1.10E+13	0.0	0.0
426. CH3+HNO=NO+CH4	2.30E+14	0.0	8400.0
427. CH3OH+NO2=HONO+CH2OH	1.50E+02	3.3	20035.0
428. CH3OH+NO2=HNO2+CH2OH	2.40E+03	2.9	27470.0
429. CH3O+NO=HNO+CH2O	7.50E+12	0.0	2017.0
Declared duplicate reaction...			
430. CH3O+NO=HNO+CH2O	2.50E+18	-2.6	0.0
Declared duplicate reaction...			
431. CH3O+NO(+M)=CH3ONO(+M)	6.00E+14	-0.6	0.0
Low pressure limit: 0.81400E+26 -0.28000E+01 0.00000E+00			
TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E-29 0.90000E+03 0.10000E+31			
432. CH3O+NO2=HONO+CH2O	6.00E+12	0.0	2285.0
433. CH3O+NO2(+M)=CH3ONO2(+M)	2.20E+15	-0.9	0.0
Low pressure limit: 0.29110E+24 -0.17400E+01 0.00000E+00			
TROE centering: 0.60000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31 0.10000E+31			
434. CH3O+HNO=NO+CH3OH	3.20E+13	0.0	0.0
435. CH2OH+NO=CH2O+HNO	1.30E+12	0.0	0.0
436. CH2OH+NO2=HONO+CH2O	5.00E+12	0.0	0.0
437. CH2OH+HNO=NO+CH3OH	3.00E+13	0.0	0.0
438. CH3OO+NO=NO2+CH3O	1.40E+12	0.0	-715.0
439. CH3NO2(+M)=CH3+NO2(+M)	1.80E+16	0.0	58500.0
Low pressure limit: 0.12590E+18 0.00000E+00 0.42000E+05			
TROE centering: 0.18300E+00 0.10000E-29 0.10000E+31			
440. CH3NO2+H=HONO+CH3	3.30E+12	0.0	3730.0
441. CH3NO2+H=CH3NO+OH	1.40E+12	0.0	3730.0
442. CH3NO2+H=CH2NO2+H2	5.40E+02	3.5	5200.0
443. CH3NO2+O=CH2NO2+OH	1.50E+13	0.0	5350.0

444. CH3NO2+O2=CH2NO2+HO2	2.00E+13	0.0	57000.0
445. CH3NO2+OH=CH3OH+NO2	2.00E+10	0.0	-1000.0
446. CH3NO2+OH=CH2NO2+H2O	5.00E+05	2.0	1000.0
447. CH3NO2+HO2=CH2NO2+H2O2	3.00E+12	0.0	23000.0
448. CH3NO2+CH3=CH2NO2+CH4	5.50E-01	4.0	8300.0
449. CH3NO2+CH3O=CH2NO2+CH3OH	3.00E+11	0.0	7000.0
450. CH3NO2+NO2=CH2NO2+HONO	3.00E+11	0.0	32000.0
451. CH2NO2=CH2O+NO	1.00E+13	0.0	36000.0
452. CH2NO2+H=CH3+NO2	5.00E+13	0.0	0.0
453. CH2NO2+O=CH2O+NO2	5.00E+13	0.0	0.0
454. CH2NO2+OH=CH2OH+NO2	1.00E+13	0.0	0.0
455. CH2NO2+OH=CH2O+HONO	1.00E+13	0.0	0.0
456. CH3ONO+H=CH3OH+NO	1.20E+11	0.0	1900.0
457. CH3ONO+H=CH2O+H2+NO	1.40E+11	0.0	1900.0
458. CH3ONO+O=CH3O+NO2	1.40E+13	0.0	5210.0
459. CH3ONO+OH=CH3OH+NO2	6.00E+13	0.0	3505.0
460. CH3ONO2+H=CH3O+HONO	1.00E+12	0.0	0.0
461. CH3ONO2+O=CH3O+NO3	1.50E+13	0.0	5260.0
462. CH3ONO2+OH=CH3O+HONO2	4.90E+11	0.0	2027.0
463. CO2+CN=NCO+CO	3.70E+06	2.2	26900.0
464. CH2O+NCO=HNCO+HCO	6.00E+12	0.0	0.0
465. HCO+NCO=HNCO+CO	3.60E+13	0.0	0.0
466. CH4+NH2=CH3+NH3	7.10E+05	2.0	9300.0
467. CH4+NH=CH3+NH2	9.00E+13	0.0	20000.0
468. CH4+CN=CH3+HCN	6.20E+04	2.6	-437.0
469. CH4+NCO=CH3+HNCO	9.80E+12	0.0	8120.0
470. CH3+N=H2CN+H	7.10E+13	0.0	0.0
471. CH3+NO=HCN+H2O	1.50E-01	3.5	3950.0
472. CH3+NO=H2CN+OH	1.50E-01	3.5	3950.0
473. CH3+CN=CH2CN+H	1.00E+14	0.0	0.0
474. CH3+HOCN=CH3CN+OH	5.00E+12	0.0	2000.0
475. CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
476. CH2+NO=HCNO+H	3.10E+12	0.0	-378.0
477. CH2+NO=HCN+OH	3.90E+11	0.0	-378.0
478. CH2+NO2=CH2O+NO	5.90E+13	0.0	0.0
479. CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
480. CH2(S)+NO=HCN+OH	2.00E+13	0.0	0.0
481. CH2(S)+NO=CH2+NO	1.00E+14	0.0	0.0
482. CH2(S)+HCN=CH3+CN	5.00E+13	0.0	0.0
483. CH+NH3=H2CN+H+H	4.40E+13	0.0	-630.0
484. CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
485. CH+NO=HCN+O	4.80E+13	0.0	0.0
486. CH+NO=HCO+N	3.40E+13	0.0	0.0
487. CH+NO=NCO+H	1.90E+13	0.0	0.0
488. CH+NO2=HCO+NO	1.00E+14	0.0	0.0
489. CH+N2O=HCN+NO	1.90E+13	0.0	-511.0
490. CH+N2=NCN+H	3.70E+07	1.4	20723.0
491. C+NO=CN+O	2.00E+13	0.0	0.0
492. C+NO=CO+N	2.80E+13	0.0	0.0
493. C+N2O=CN+NO	4.80E+12	0.0	0.0
494. C+N2=CN+N	6.30E+13	0.0	46000.0
495. CH2OH+CN=CH2CN+OH	5.00E+13	0.0	0.0
496. CH3CN+H=HCN+CH3	4.00E+07	2.0	2000.0
497. CH3CN+H=CH2CN+H2	3.00E+07	2.0	1000.0
498. CH3CN+O=NCO+CH3	1.50E+04	2.6	4980.0
499. CH3CN+OH=CH2CN+H2O	2.00E+07	2.0	2000.0
500. CH2CN+O=CH2O+CN	1.00E+14	0.0	0.0
501. CH3OCHO(+M)=CH3OH+CO(+M)	2.00E+13	0.0	60000.0

Low pressure limit: 0.24000E+60 -0.11800E+02 0.71400E+05

TROE centering:	0.55510E+03	0.83400E+10	0.82100E+10			
502. CH3OCHO(+M)=CH4+CO2(+M)	1.50E+12	0.0	59700.0			
Low pressure limit:	0.56300E+62	-0.12790E+02	0.71100E+05			
TROE centering:	0.35750E+03	0.99180E+10	0.32800E+10			
503. CH3OCHO(+M)=CH2O+CH2O(+M)	1.00E+12	0.0	60500.0			
Low pressure limit:	0.15500E+58	-0.11570E+02	0.71700E+05			
TROE centering:	0.64900E+03	0.61800E+03	0.67100E+10			
504. CH3OCHO(+M)=CH3+HCOO(+M)	2.17E+24	-2.4	92600.0			
Low pressure limit:	0.57100E+48	-0.84300E+01	0.98490E+05			
TROE centering:	0.47300E+04	0.93300E+10	0.17800E+10			
505. CH3OCHO(+M)=CH3O+HCO(+M)	4.18E+16	0.0	97400.0			
Low pressure limit:	0.52700E+64	-0.12300E+02	0.10918E+06			
TROE centering:	0.74900E+10	0.64700E+03	0.66900E+09			
506. H+CH2OCHO=CH3OCHO	1.00E+14	0.0	0.0			
507. H+CH3OCO=CH3OCHO	1.00E+14	0.0	0.0			
508. CH3OCHO+H=CH2OCHO+H2	6.65E+05	2.5	6496.0			
509. CH3OCHO+OH=CH2OCHO+H2O	8.86E+12	0.1	3340.0			
510. CH3OCHO+CH3=CH2OCHO+CH4	2.91E-01	3.7	6823.0			
511. CH3OCHO+HO2=CH2OCHO+H2O2	5.66E+04	2.4	16594.0			
512. CH3OCHO+CH3O2=CH2OCHO+CH3OOH	5.66E+04	2.4	16594.0			
513. CH3OCHO+CH3O=CH2OCHO+CH3OH	4.59E+09	0.5	4823.0			
514. CH3OCHO+O=CH2OCHO+OH	8.84E+05	2.4	4593.0			
515. CH3OCHO+O2=CH2OCHO+HO2	1.53E+13	0.1	51749.0			
516. CH3OCHO+HCO=CH2OCHO+CH2O	1.02E+05	2.5	18430.0			
517. CH3OCHO+HCOO=CH2OCHO+HCOOH	5.66E+04	2.4	16594.0			
518. CH3OCHO+C2H5=CH2OCHO+C2H6	1.00E+11	0.0	10400.0			
519. CH3OCHO+C2H3=CH2OCHO+C2H4	1.00E+11	0.0	10400.0			
520. CH3OCHO+H=CH3OCO+H2	2.58E+05	2.5	5736.0			
521. CH3OCHO+OH=CH3OCO+H2O	1.22E+16	-1.0	4946.0			
522. CH3OCHO+CH3=CH3OCO+CH4	9.21E-02	3.7	6052.0			
523. CH3OCHO+HO2=CH3OCO+H2O2	1.57E+05	2.2	16544.0			
524. CH3OCHO+CH3O2=CH3OCO+CH3OOH	1.57E+05	2.2	16544.0			
525. CH3OCHO+CH3O=CH3OCO+CH3OH	5.27E+09	0.8	2912.0			
526. CH3OCHO+O=CH3OCO+OH	2.45E+05	2.5	4047.0			
527. CH3OCHO+O2=CH3OCO+HO2	3.85E+12	0.1	50759.0			
528. CH3OCHO+HCOO=CH3OCO+HCOOH	1.57E+05	2.2	16544.0			
529. CH3OCHO+HCO=CH3OCO+CH2O	5.40E+06	1.9	17010.0			
530. CH3OCHO+C2H5=CH3OCO+C2H6	1.00E+11	0.0	10400.0			
531. CH3OCHO+C2H3=CH3OCO+C2H4	1.00E+11	0.0	10400.0			
532. CH3+CO2=CH3OCO	4.76E+07	1.5	34700.0			
533. CH3O+CO=CH3OCO	1.55E+06	2.0	5730.0			
534. CH2OCHO=CH3OCO	2.62E+11	0.0	38178.0			
535. CH2O+HCO=CH2OCHO	3.89E+11	0.0	22000.0			
536. CH3OCO+CH3OCHO=CH3OCHO+CH2OCHO	3.00E+11	0.0	10400.0			
537. CH3+CH2OCHO=CH3CH2OCHO	3.00E+13	0.0	0.0			
538. CH3+CH3OCO=CH3CO2CH3	3.00E+13	0.0	0.0			
539. CH2OCHO+HO2=HO2CH2OCHO	7.00E+12	0.0	-1000.0			
540. CH3OCO+HO2=CH3OCOO2H	7.00E+12	0.0	-1000.0			
541. OCH2OCHO+OH=HO2CH2OCHO	1.55E+06	2.4	-4132.0			
542. CH3OCOO+OH=CH3OCOO2H	1.55E+06	2.4	-4132.0			
543. CO2+CH3O=CH3OCOO	1.00E+11	0.0	9200.0			
544. CH2O+HCOO=OCH2OCHO	3.89E+11	0.0	2500.0			
545. CH3OCO+O2=CH3OCOOO	4.52E+12	0.0	0.0			
546. CH2OCHO+O2=OOCH2OCHO	4.52E+12	0.0	0.0			
547. OCH2OCHO=HOCH2OCO	2.47E+11	0.0	28900.0			
548. CH3OCOOO=CH2OCOOOH	7.41E+11	0.0	28900.0			
549. CH2OOH+CO2=HOCH2OCO	2.92E+06	1.6	36591.0			
550. OCH2O2H+CO=HOCH2OCO	1.08E+07	1.6	5588.0			
551. OH+CH2O=CH2OOH	2.30E+10	0.0	12900.0			

552. $\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	1.27E+18	-1.8	10460.0
553. $\text{CH}_2\text{OCOOOH}=\text{CH}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{OH}$	3.80E+18	-1.5	37360.0
554. $\text{CH}_2\text{OCOOOH}=\text{CH}_2\text{O}+\text{CO}+\text{HO}_2$	3.80E+18	-1.5	37360.0
555. $\text{CH}_2\text{OCOOOH}=\text{>OCH}_2\text{OCO}+\text{OH}$	7.50E+10	0.0	15250.0
556. $\text{HOCH}_2\text{OCO}=\text{>OCH}_2\text{OCO}+\text{OH}$	7.50E+10	0.0	15250.0
557. $\text{CH}_2\text{OCOOOH}+\text{O}_2=\text{OOCH}_2\text{OCOOOH}$	4.52E+12	0.0	0.0
558. $\text{HOCH}_2\text{OCO}+\text{O}_2=\text{HOCH}_2\text{OCOOO}$	4.52E+12	0.0	0.0
559. $\text{OOCH}_2\text{OCOOOH}=\text{>OCHOCOOOH}+\text{OH}$	2.89E+10	0.0	21863.0
560. $\text{HOCH}_2\text{OCOOO}=\text{>OCHOCOOOH}+\text{OH}$	2.48E+11	0.0	20900.0
561. $\text{OCHOCOOOH}=\text{>CO}_2+\text{HCOO}+\text{OH}$	1.05E+16	0.0	41600.0
562. $\text{OCH}_2\text{OCO}+\text{H}=\text{>CHOOCO}+\text{H}_2$	4.80E+08	1.5	2005.0
563. $\text{OCH}_2\text{OCO}+\text{OH}=\text{>CHOOCO}+\text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2.0	-1192.0
564. $\text{OCH}_2\text{OCO}+\text{HO}_2=\text{>CHOOCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	4.00E+12	0.0	12976.0
565. $\text{HCOO}+\text{CO}=\text{CHOOCO}$	1.08E+07	1.6	5588.0
566. $\text{HCO}+\text{CO}_2=\text{CHOOCO}$	2.92E+06	1.6	36591.0

ANEXO L: COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN

En este Anexo se muestra la comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos con el modelo cinético químico detallado original. La simulación se ha llevado a cabo mediante la utilización de CHEMKIN-Pro. Los experimentos se han simulado considerando las concentraciones iniciales medidas experimentalmente, excepto en el caso del oxígeno, cuya concentración no ha sido determinada en el laboratorio, y por lo tanto se utiliza el valor teórico en base húmeda.

Experimento 1: MF/O₂ = 722/0; H₂O = 6511 ppm; $\lambda = 0$

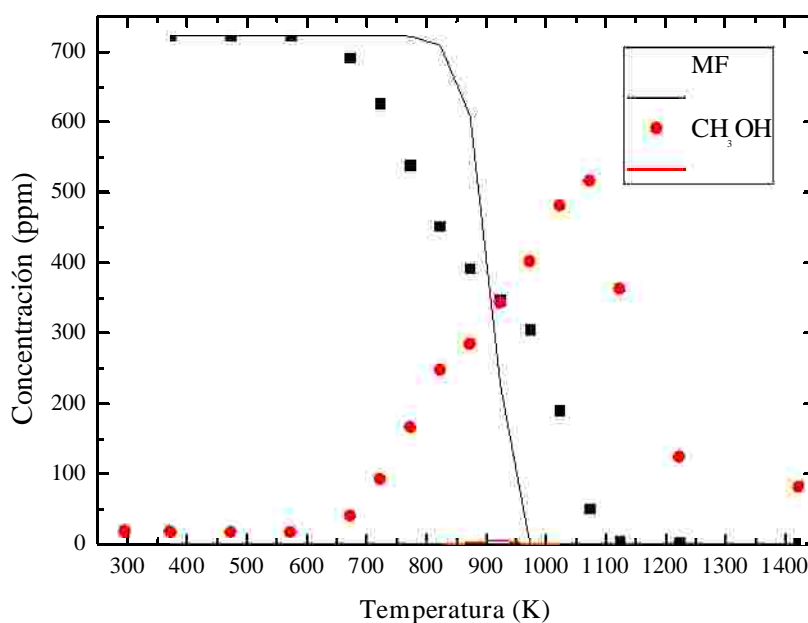


Figura L.1: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 1: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

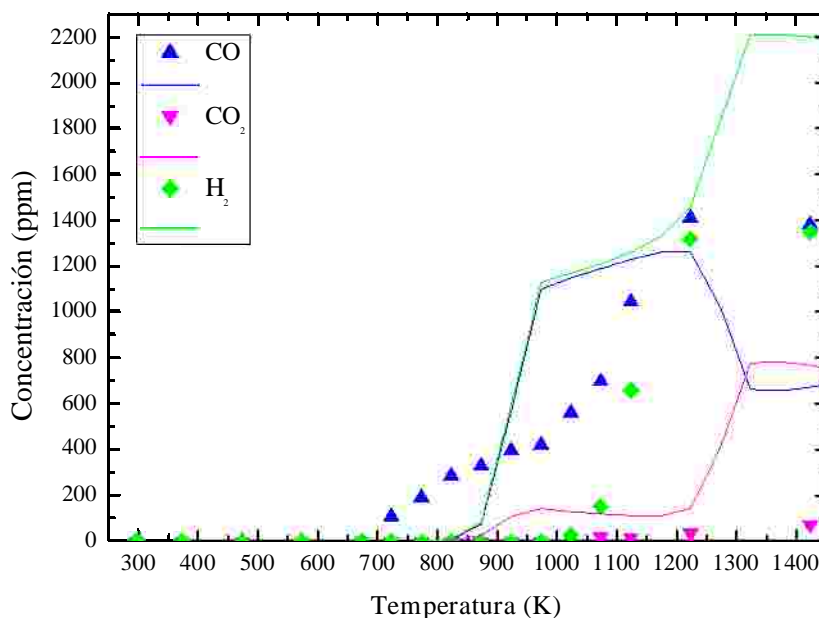


Figura L.2: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 1: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 2: MF/O₂ = 699/0; H₂O = 6511 ppm; $\lambda = 0$

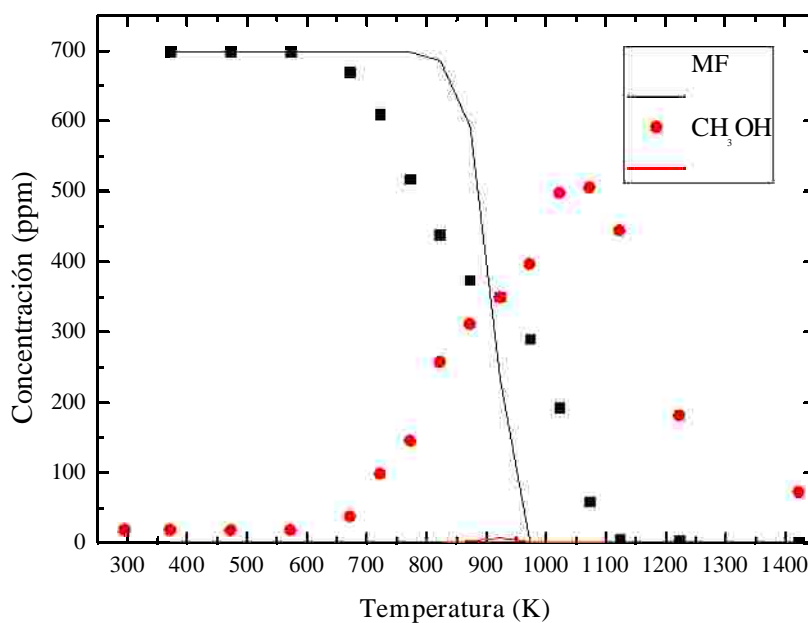


Figura L.3: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

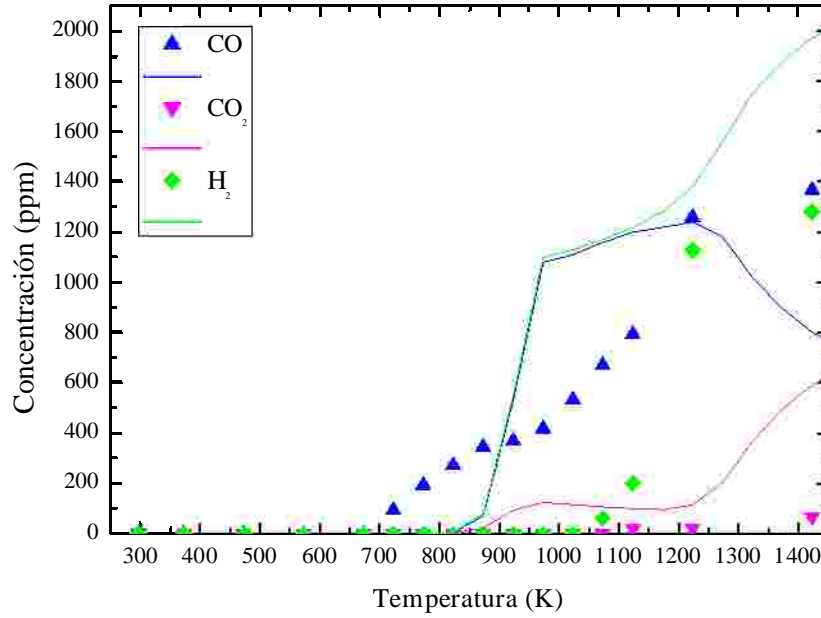


Figura L.4: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; $t_r (s) = 194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

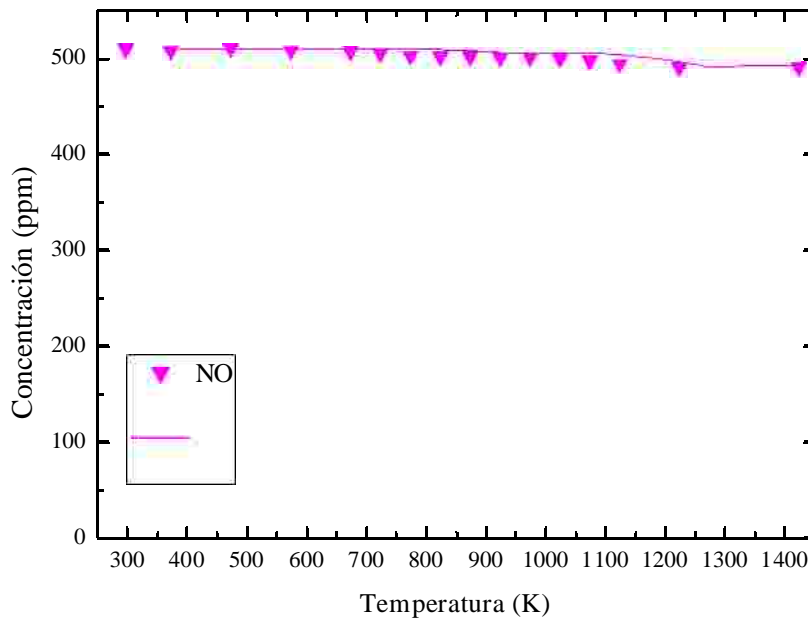


Figura L.5: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; $t_r (s) = 194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 3: MF/O₂ = 686/974; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 0,7$

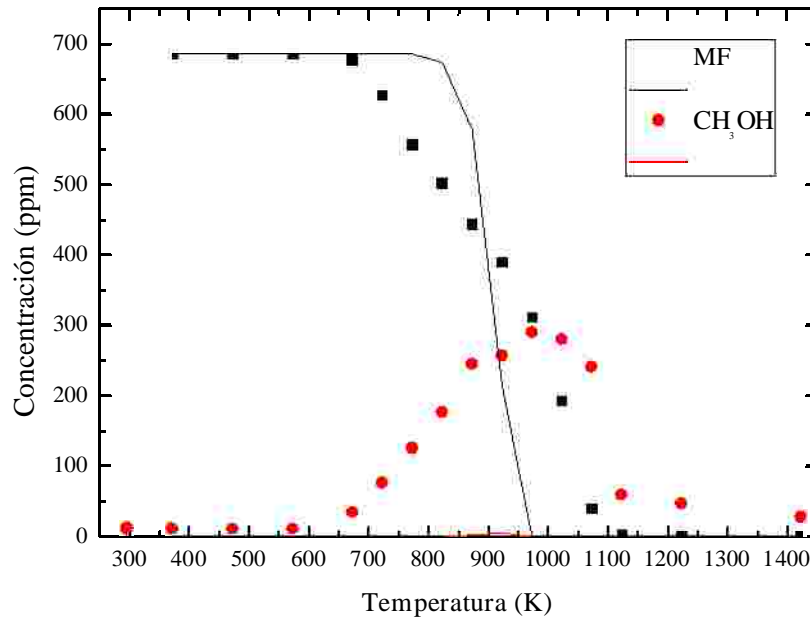


Figura L.6: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 3: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

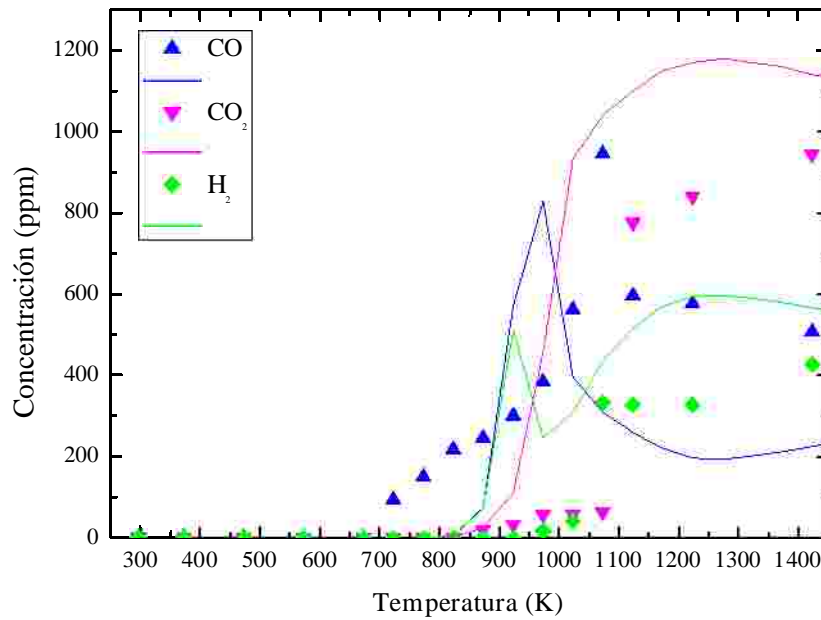


Figura L.7: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 3: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 4: MF/O₂ = 674/974; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 0,7$

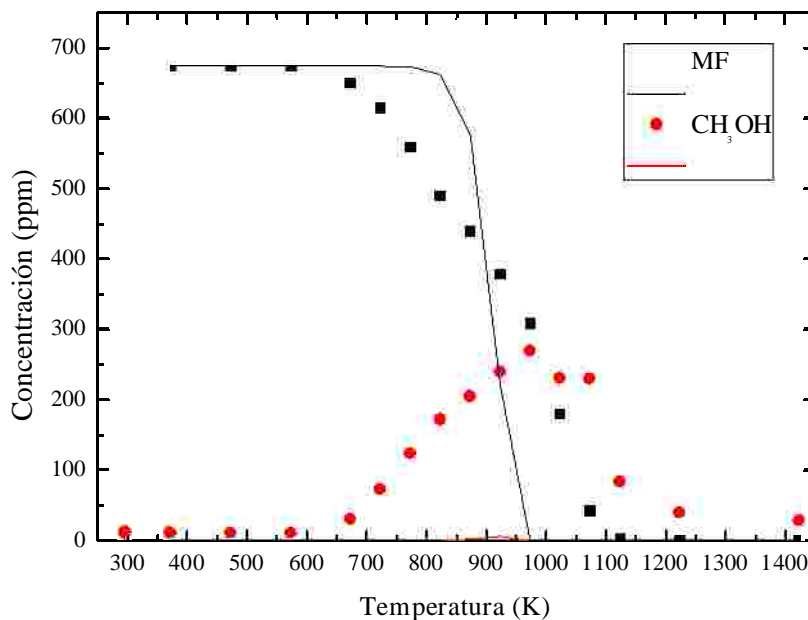


Figura L.8: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

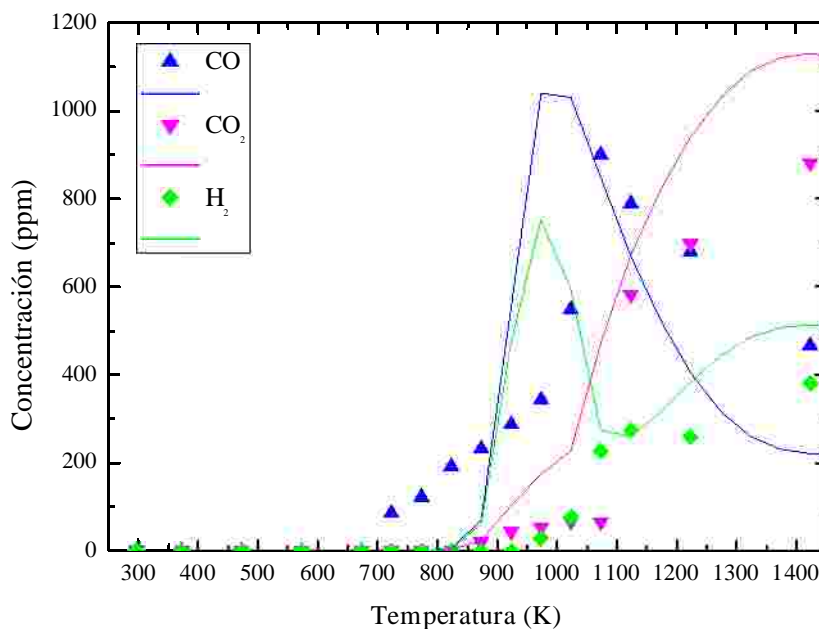


Figura L.9: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

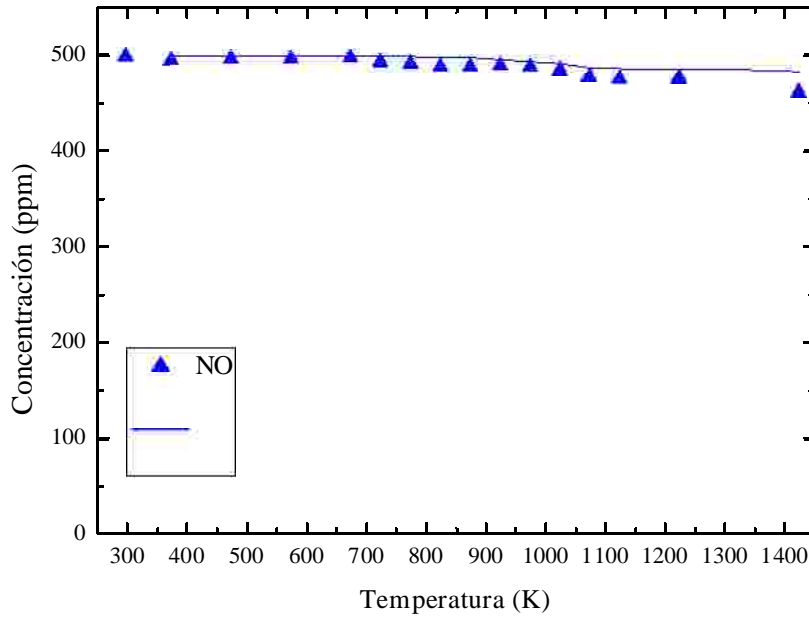


Figura L.10: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 5: MF/O₂ = 665/1392; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 1$

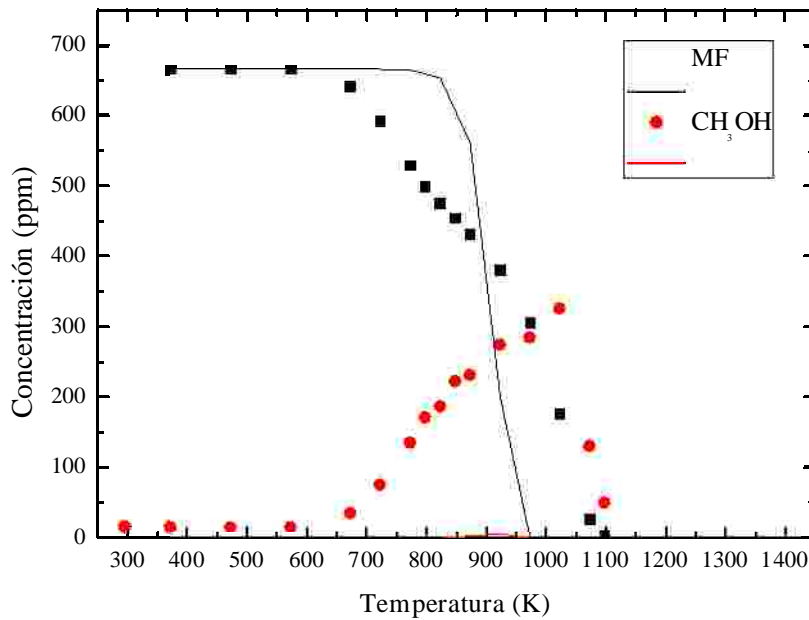


Figura L.11: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 5: E5 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

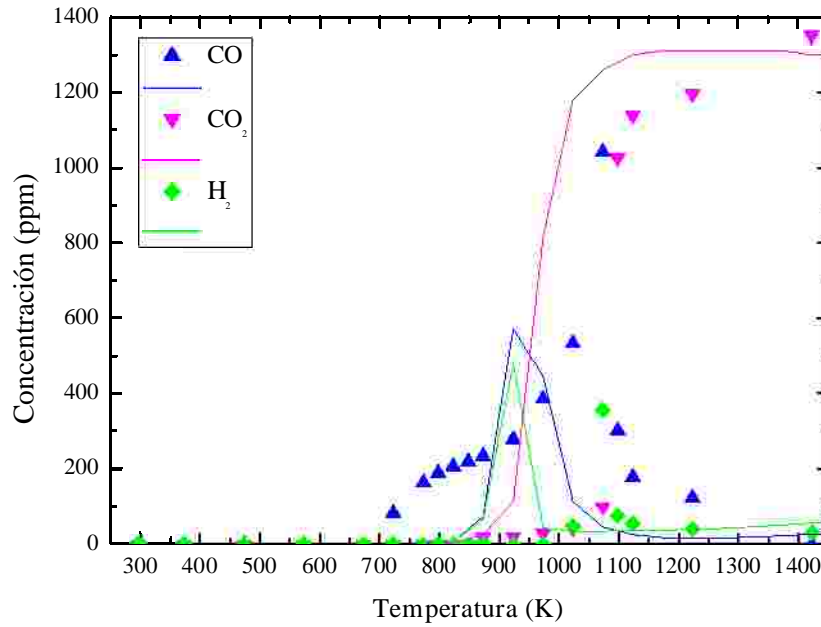


Figura L.12: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ y H₂ para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$; $t_r(s) = 194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 6: MF/O₂ = 676/1392; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 1$

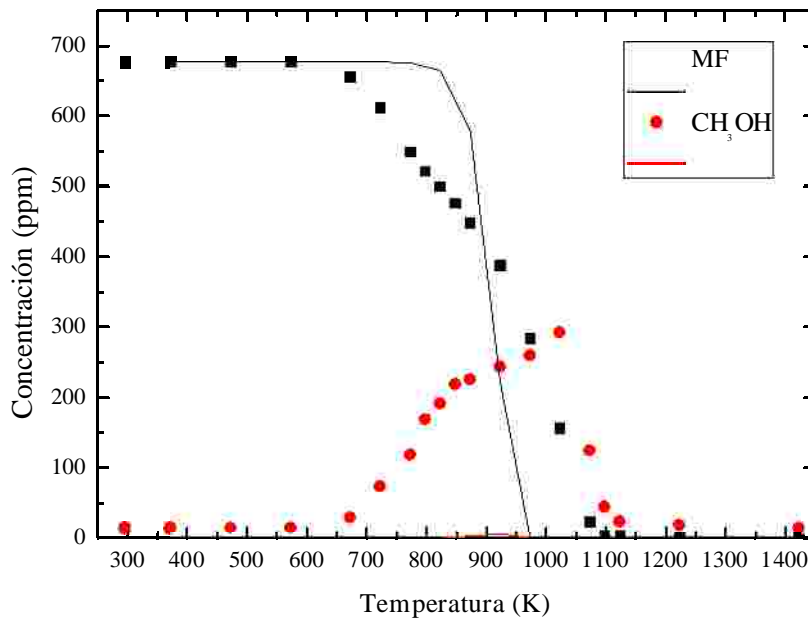


Figura L.13: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; $t_r(s) = 194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

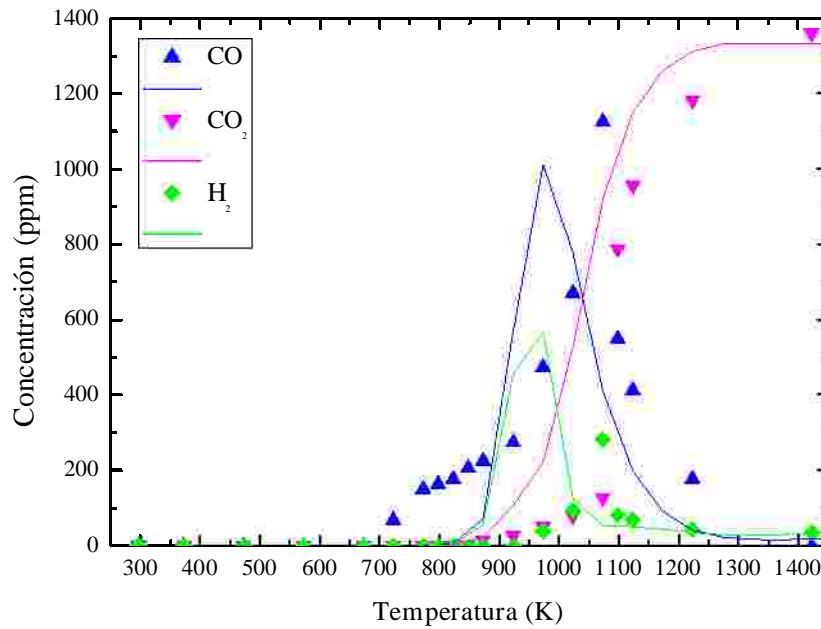


Figura L.14: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ y H₂ para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; $t_r(s) = 194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

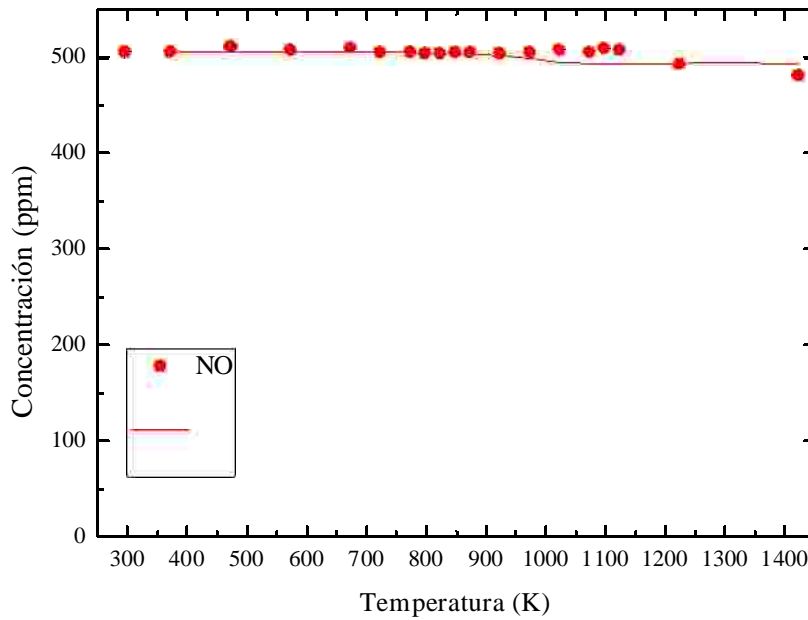


Figura L.15: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; $t_r(s) = 194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 7: MF/O₂ = 660/48720; H₂O = 5738 ppm; $\lambda = 35$

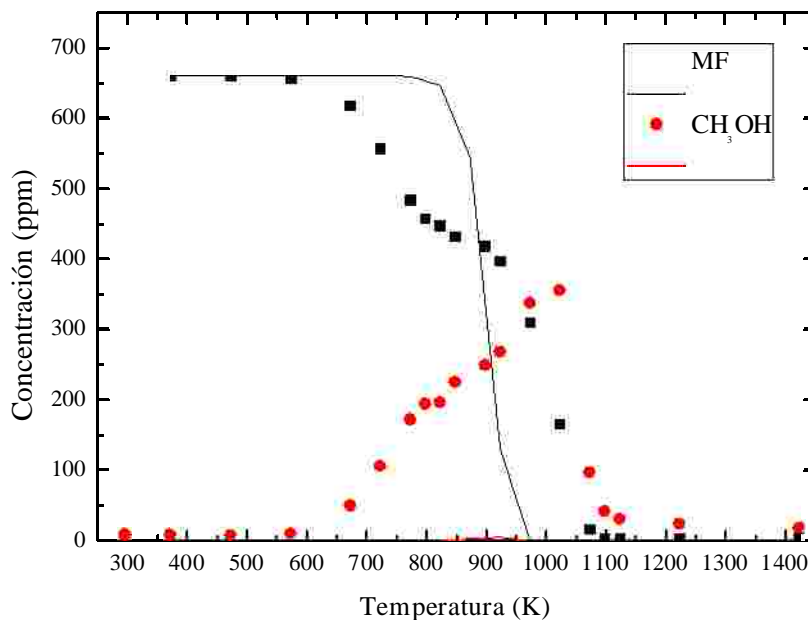


Figura L.16: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

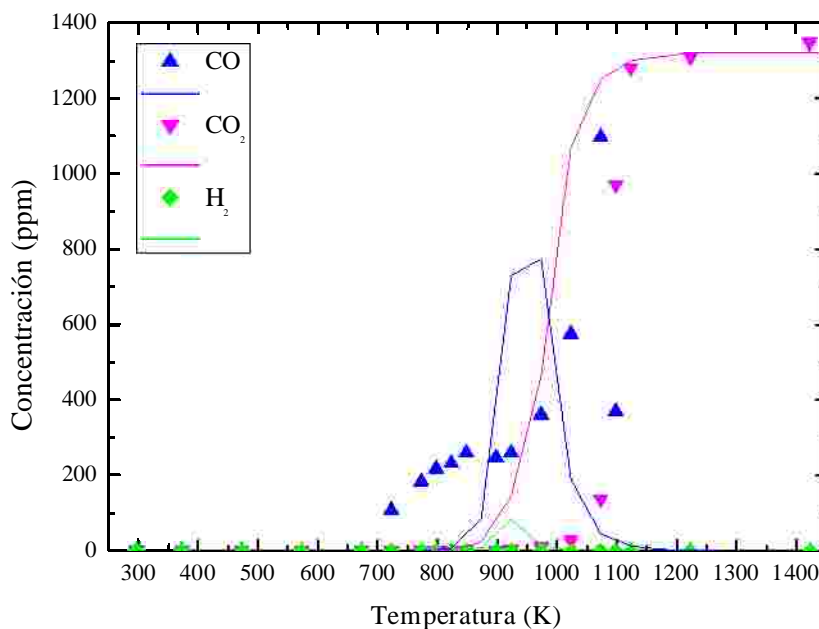


Figura L.17: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 8: MF/O₂ = 736/48703; H₂O = 6101 ppm; $\lambda = 35$

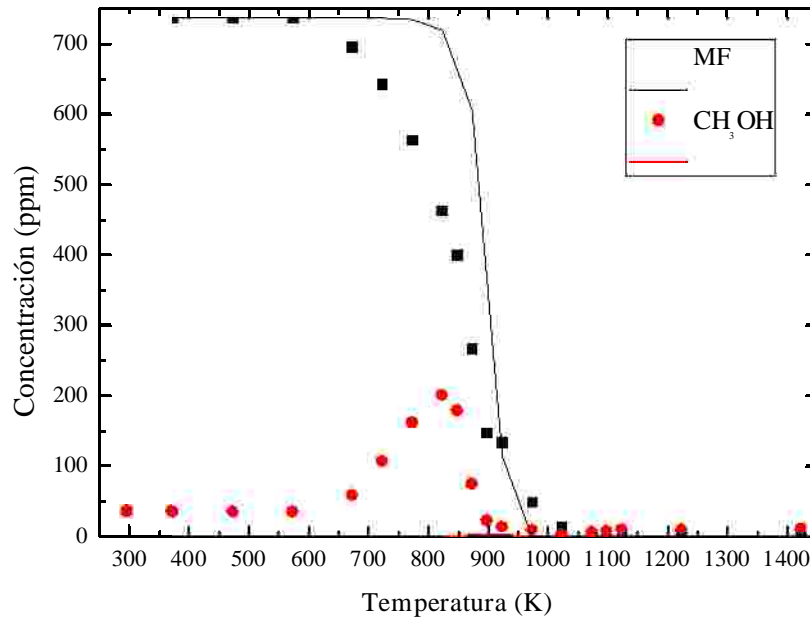


Figura L.18: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

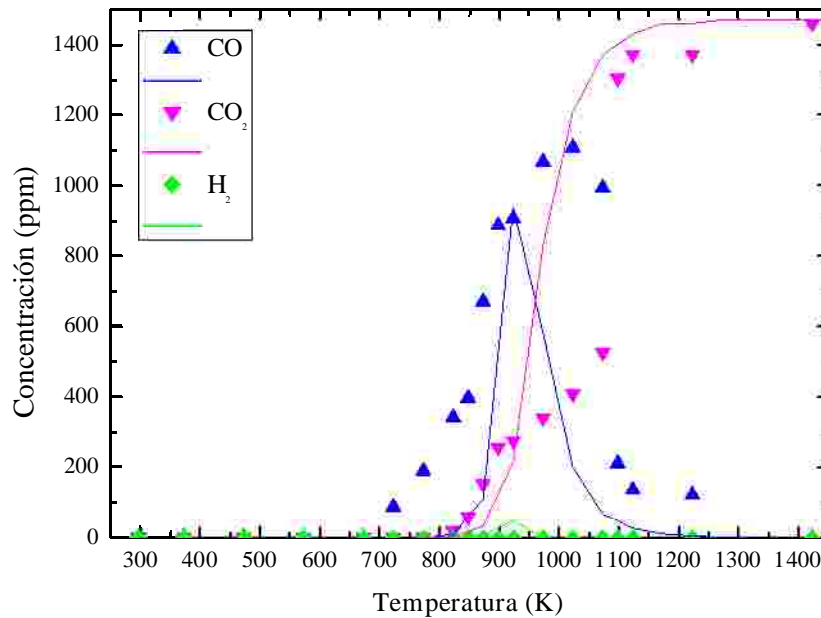


Figura L.19: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

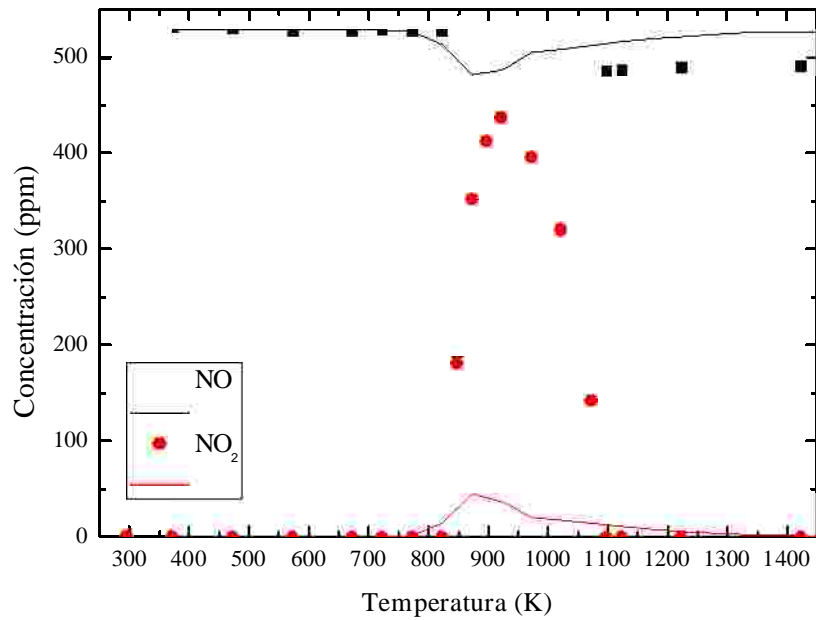
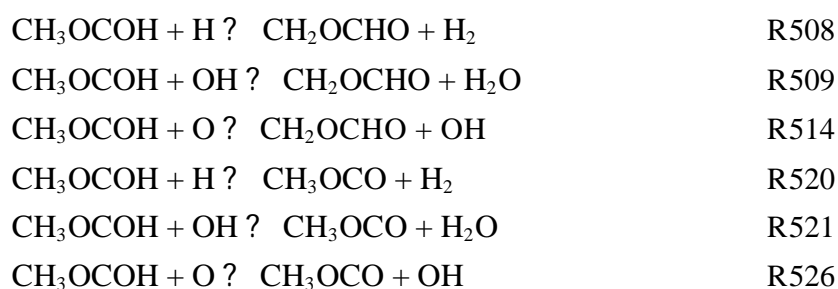


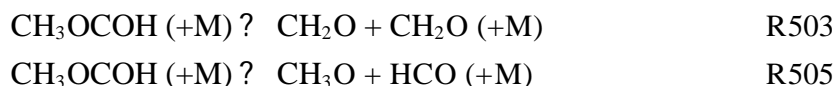
Figura L.20: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO y NO₂ para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; $t_r (s) = 194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

[illegible]

El principal consumo de MF tiene lugar a través de las reacciones de abstracción de hidrógeno, a partir de las cuales se obtienen los radicales CH_2OCHO y CH_3OCO , siendo el primero de ellos el predominante en todos los casos. En estas reacciones pueden participar distintos radicales, tales como H, OH y O. Cabe destacar que el último de estos radicales, O, únicamente está involucrado en el experimento realizado en condiciones oxidantes en ausencia de NO. Por otro lado, la abstracción de hidrógeno no tiene lugar con el radical OH en condiciones de pirólisis, y con H para formar el radical CH_2OCHO y el radical CH_3OCO en condiciones oxidantes en ausencia y presencia de NO respectivamente.



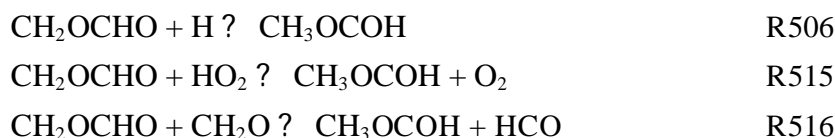
El MF puede también descomponerse, en presencia de una especie de tercer cuerpo, a través de dos reacciones distintas, dando lugar a formaldehído y a los radicales CH_3O y HCO :



En condiciones oxidantes y en presencia de NO , parte del radical CH_3OCO puede formarse a partir de su isómero, CH_2OCHO , a través de la reacción R534.

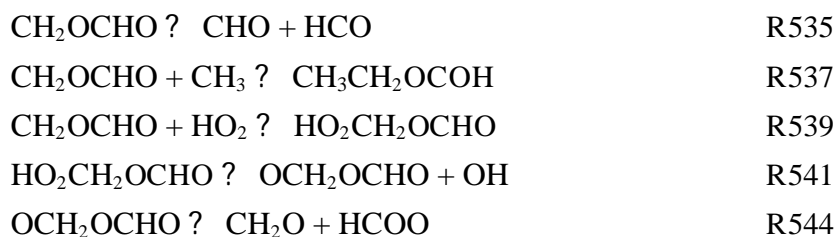


A continuación los radicales CH_2OCHO y CH_3OCO pueden seguir reaccionando. Además el primero de ellos puede volver a dar MF a través de las siguientes reacciones:



R506 y R516 tienen lugar en todas las condiciones de operación. Sin embargo, R515 solo se da en condiciones oxidantes en ausencia de NO .

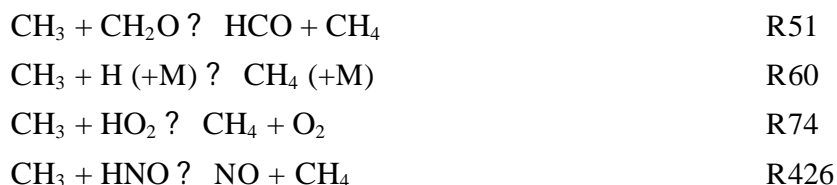
A pesar de que se pueden dar las reacciones inversas mencionadas, el radical CH_2OCHO principalmente se descompone en formaldehído y el radical HCO . No obstante, en condiciones de pirólisis el modelo también sugiere la formación de etil formato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOH}$). Por otro lado, en condiciones oxidantes en ausencia de NO , el CH_2OCHO puede reaccionar con el radical HO_2 , dando lugar a $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$, el cual se descompone en OCH_2OCHO , que da lugar finalmente a formaldehído.



El radical CH_3OCO puede reaccionar a través de dos reacciones distintas, dando lugar a los radicales CH_3 y CH_3O , siendo el primero de ellos el predominante.



El radical CH_3 puede reaccionar a través de diversos caminos de reacción, sin ser ninguno de ellos un camino realmente preferencial, sino que existe una competencia entre todos ellos. Así pues, puede reaccionar para dar lugar a metano, como se indica en las siguientes reacciones:

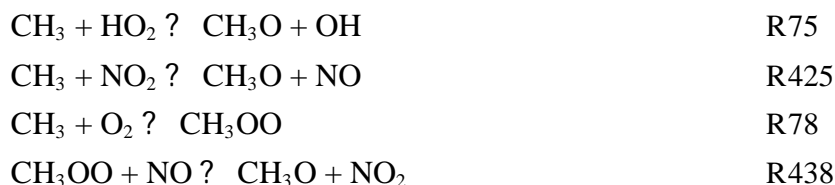


Mientras que la reacción R60 se da en todas las condiciones de operación, la reacción R51, en la cual se forma también el radical HCO, no tiene lugar en condiciones oxidantes en ausencia de NO. Sin embargo, en estas últimas condiciones, el CH_3 reacciona con el radical HO_2 . Además, se observa que en condiciones de pirólisis en presencia de NO, el CH_3 también puede reaccionar con HNO.

En condiciones oxidantes en ausencia de NO, el CH_3 puede reaccionar con O_2 para dar lugar a CH_2O .



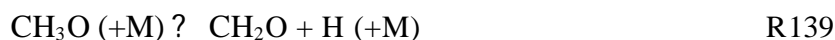
El radical CH_3 también puede dar lugar en todos los casos analizados, excepto en condiciones reductoras, al radical CH_3O .



La reacción R75 se da en condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes en ausencia de NO, mientras que la reacción R425 aparece en esas mismas condiciones estequiométricas, pero en presencia de NO. Además, en estas últimas condiciones el radical CH_3 puede dar lugar también a CH_3O , pero a través de un camino intermedio (R78), en el cual se forma CH_3OO , que reacciona con NO a través de la reacción R438.

Por último, cabe señalar que en condiciones reductoras, el radical CH_3 también interviene en la reacción R537 ya mencionada, en la cual reacciona con CH_2OCHO dando lugar a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHO}$.

Una vez formado el radical CH_3O , éste se descompone en presencia de un tercer cuerpo en formaldehído y un átomo de hidrógeno.



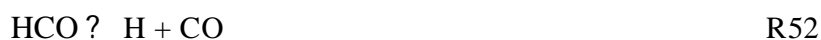
A su vez, el formaldehído puede reaccionar a través de distintos caminos de reacción, dando lugar al radical HCO, a partir del cual se forma CO, que será oxidado finalmente a CO_2 .





Cabe señalar que la reacción R47 únicamente tiene lugar en condiciones oxidantes en ausencia de NO. Por otro lado, en condiciones de pirólisis la reacción R49 tampoco tiene lugar.

Las reacciones de formación de CO y CO₂, además de las reacciones R532 y R533 arriba señaladas, son las que se muestran a continuación:



En la Figura M.2 aparecen los principales caminos de reacción para el NO para los cuatro experimentos realizados en presencia de NO.

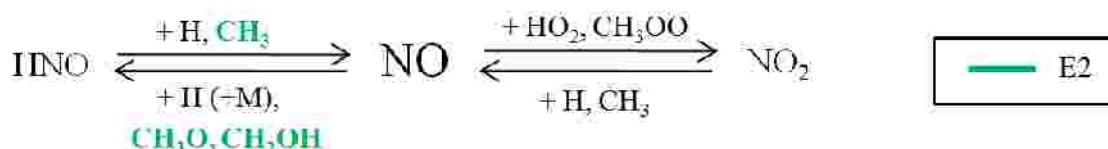


Figura M.2: Caminos de reacción predominantes para el NO en la oxidación de MF.

En todos los casos, excepto en condiciones de pirólisis, el NO se consume a través de dos caminos de reacción, R186 y R438, siendo el segundo el más importante. Ambos llevan a la formación de NO₂.



Por otro lado, el NO₂ también puede dar lugar a NO, por lo que se establece un equilibrio entre NO y NO₂.



Es importante señalar que en todos los casos las reacciones R186 y R187 son las más importantes.

Además, en condiciones de pirólisis, reductoras y oxidantes, también se puede formar HNO a partir de NO a través de su interacción con H. En condiciones de pirólisis el NO también puede reaccionar con CH₃O y CH₂OH para dar lugar a la formación de HNO.



Al igual que ocurre con el NO₂, con el HNO también pueden darse las reacciones inversas para dar de nuevo NO. El HNO reacciona con H en condiciones de pirólisis, reductoras y estequiométricas, y también con CH₃ en condiciones de pirólisis.



ANEXO N: COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN UTILIZANDO EL MECANISMO CINÉTICO QUÍMICO MODIFICADO ($E_{a,R501}=48700$ cal/mol; $A_{R52}=9,9 \cdot 10^{11}$ cm/(mol·s))

En este Anexo se muestra la comparación entre los resultados experimentales y de simulación empleando el mecanismo cinético químico modificado, utilizando como energía de activación para la reacción 501, $\text{CH}_3\text{OCHO} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$, 48700 cal/mol, y como factor pre-exponencial para la reacción 52, $\text{HCO} = \text{CO} + \text{H}$, el valor calculado a una presión de 1 bar ($A=9,9 \cdot 10^{11}$ cm/(mol·s)).

Experimento 1: $\text{MF}/\text{O}_2 = 722/0$; $\text{H}_2\text{O} = 6511$ ppm; $\lambda = 0$

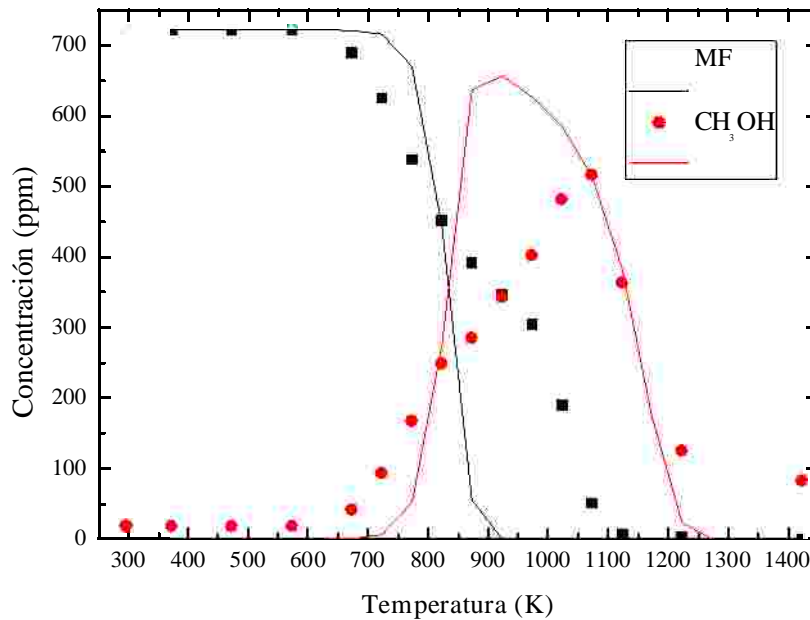


Figura N.1: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH_3OH para el experimento 1: E1 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/0$; $\lambda = 0$; t_r (s) = $194,6/T(\text{K})$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

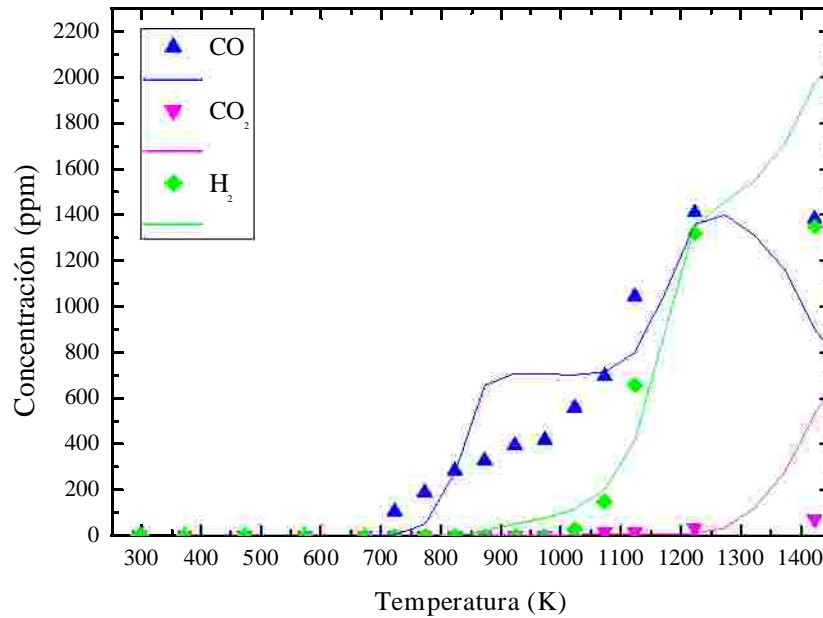


Figura N.2: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 1: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 2: MF/O₂ = 699/0; H₂O = 6511 ppm; $\lambda = 0$

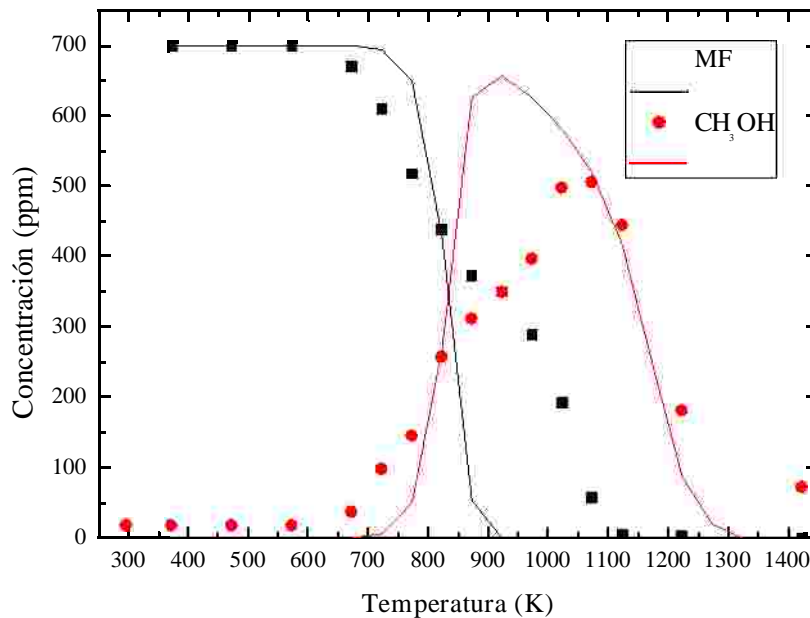


Figura N.3: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

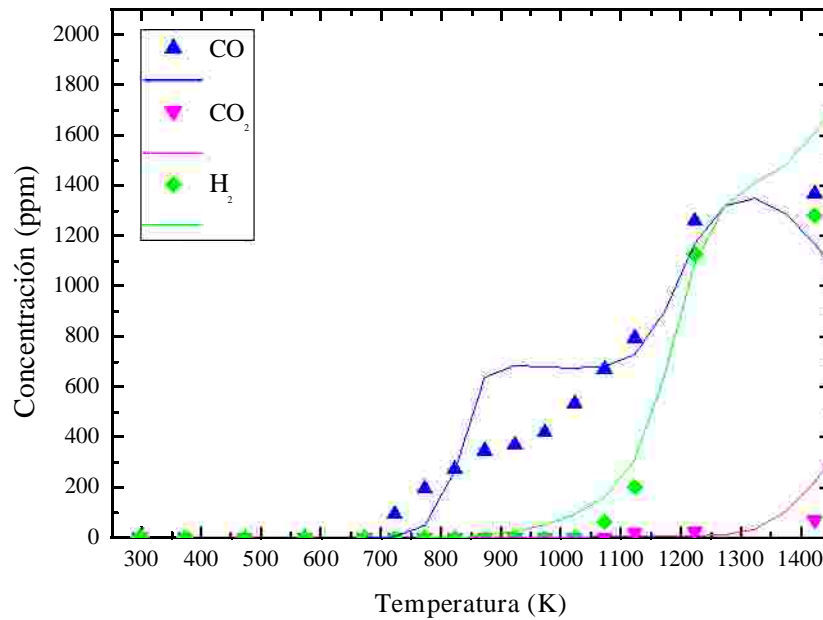


Figura N.4: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

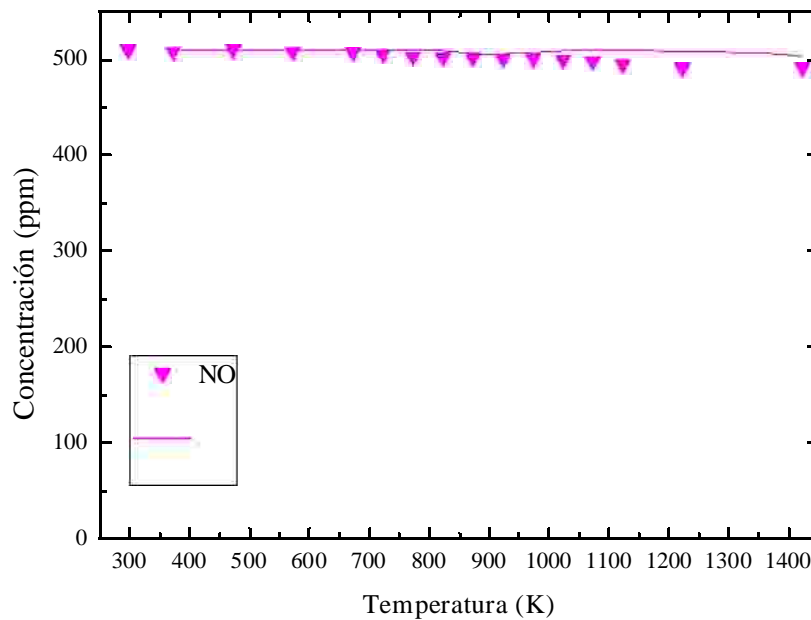


Figura N.5: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 3: MF/O₂ = 686/974; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 0,7$

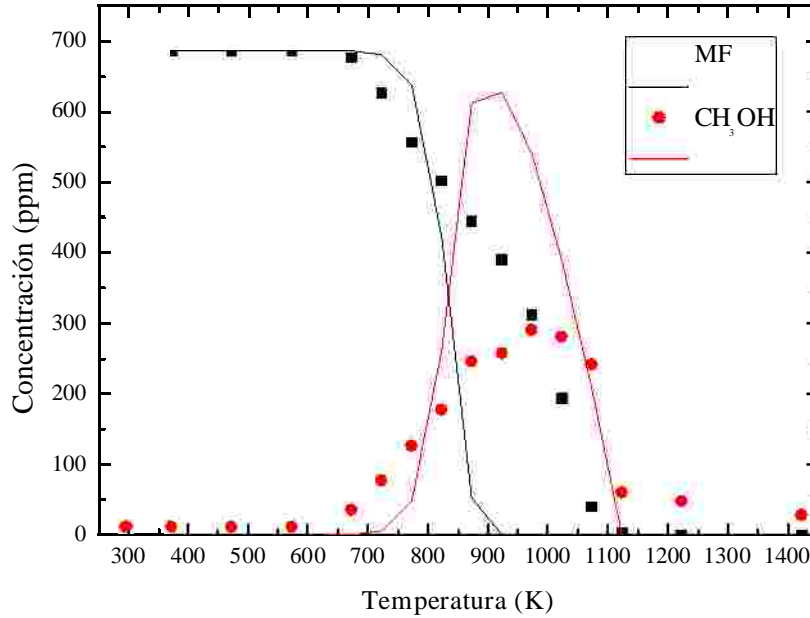


Figura N.6: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 3: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

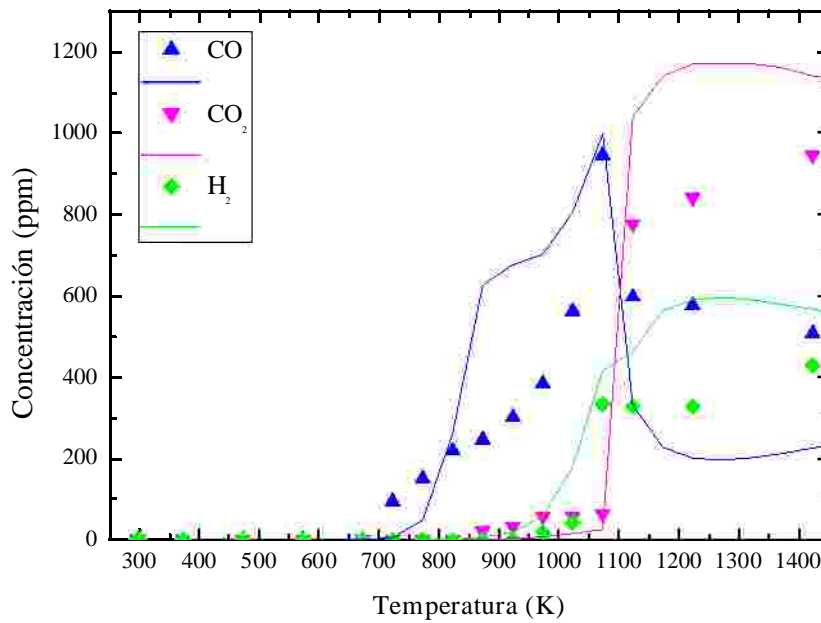


Figura N.7: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 3: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 4: MF/O₂ = 674/974; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 0,7$

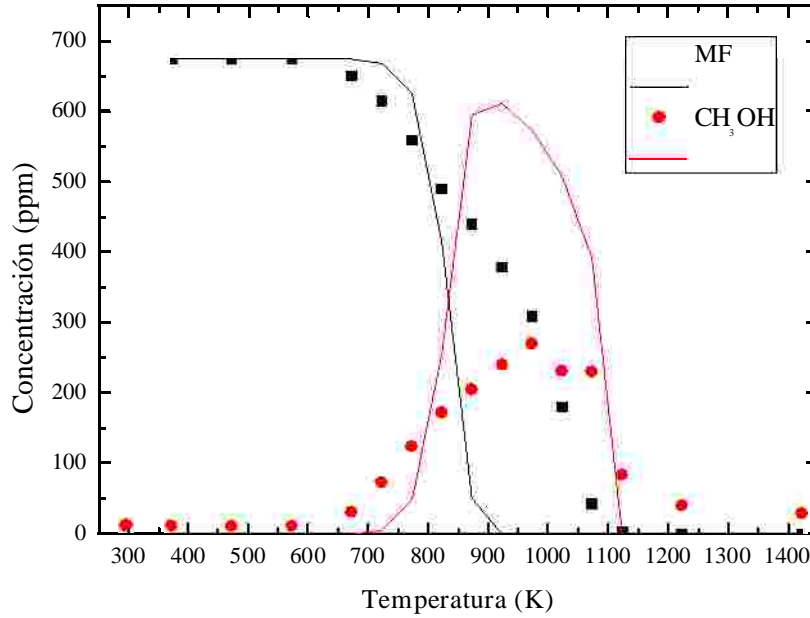


Figura N.8: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

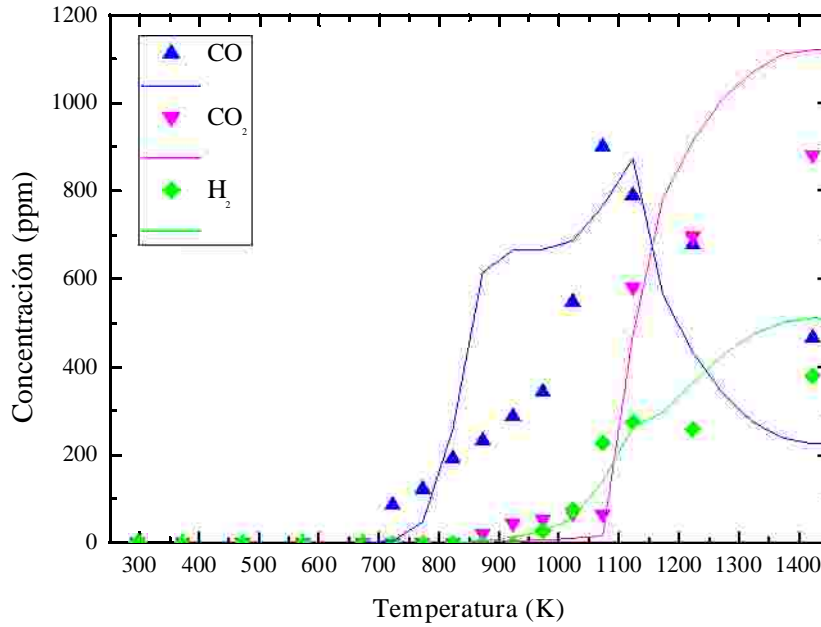


Figura N.9: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

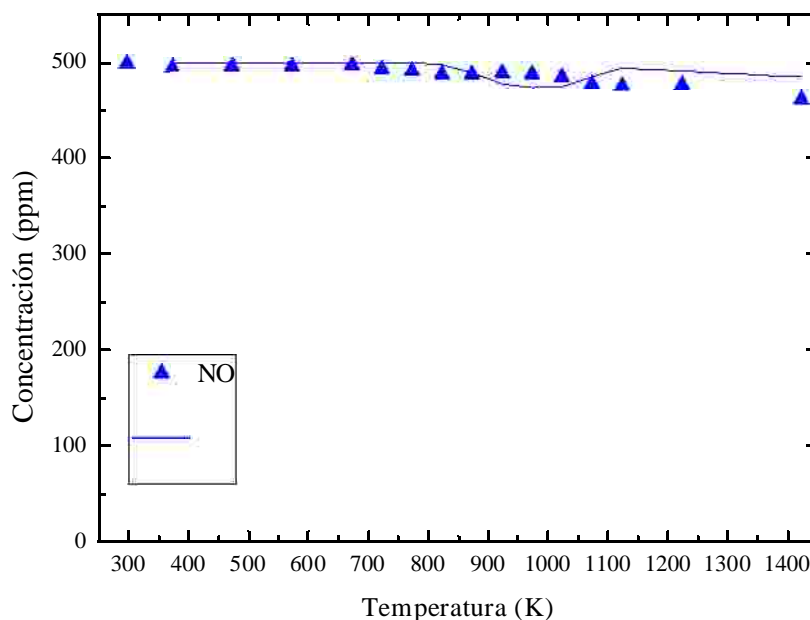


Figura N.10: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 5: MF/O₂ = 665/1392; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 1$

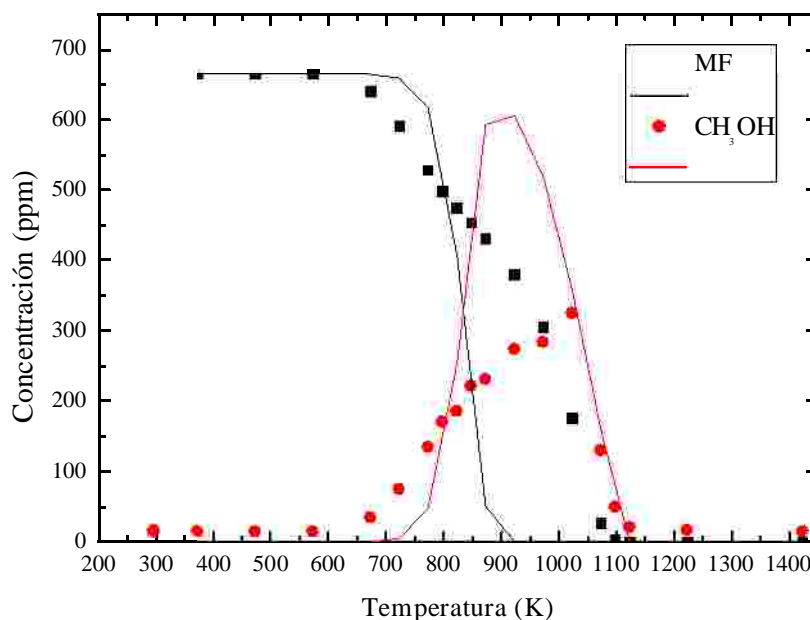


Figura N.11: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 5: E5 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

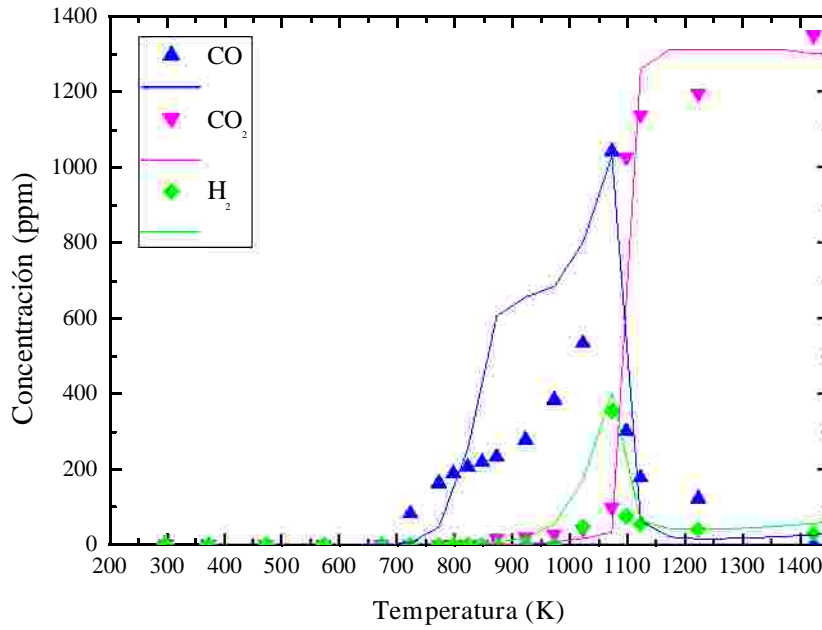


Figura N.12: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ y H₂ para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 6: MF/O₂ = 676/1392; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 1$

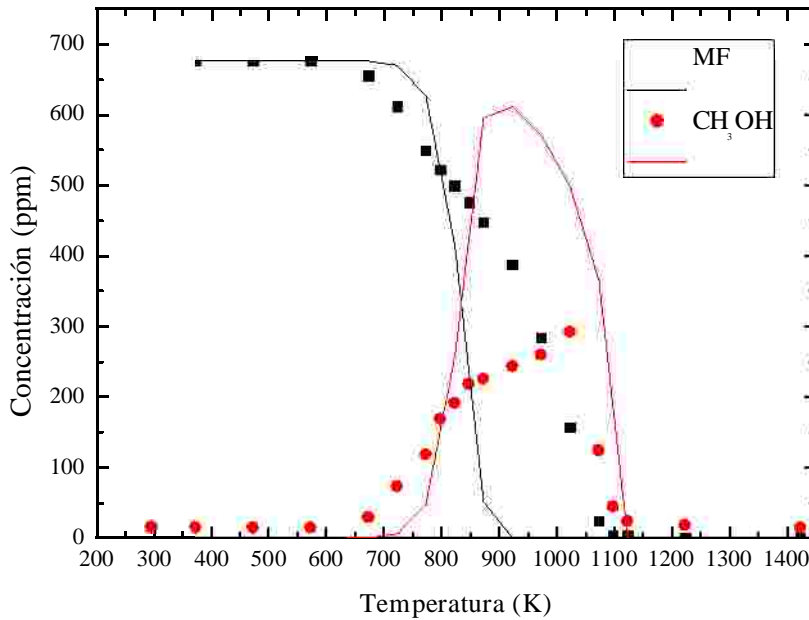


Figura N.13: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

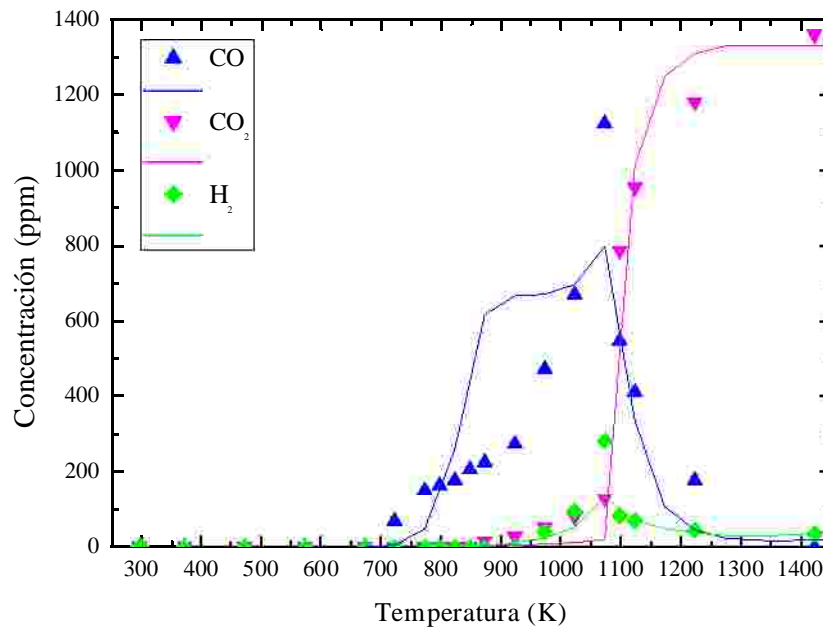


Figura N.14: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ y H₂ para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

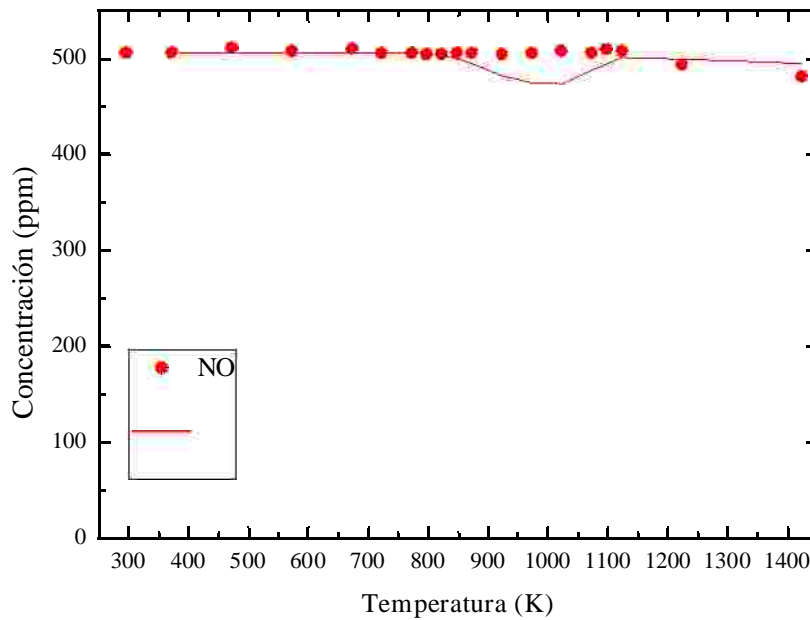


Figura N.15: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 7: MF/O₂ = 660/48720; H₂O = 5738 ppm; $\lambda = 35$

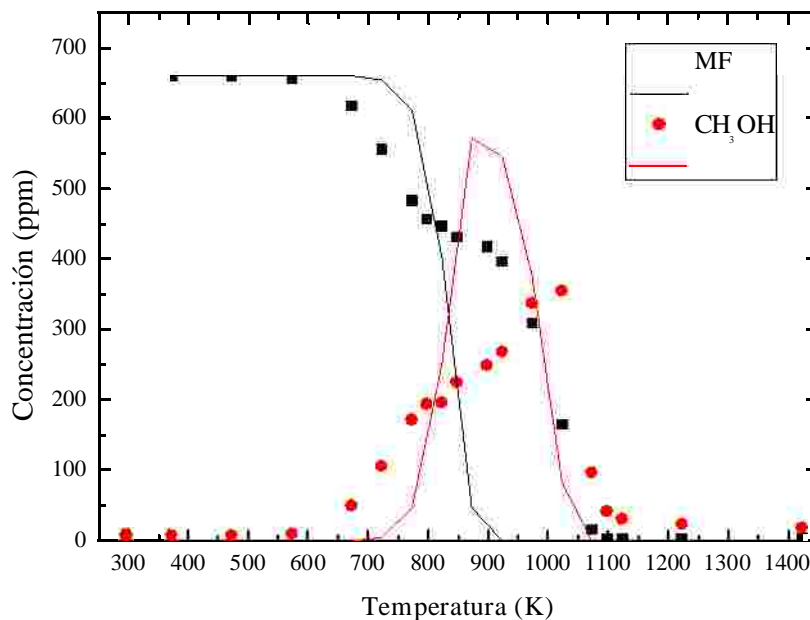


Figura N.16: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

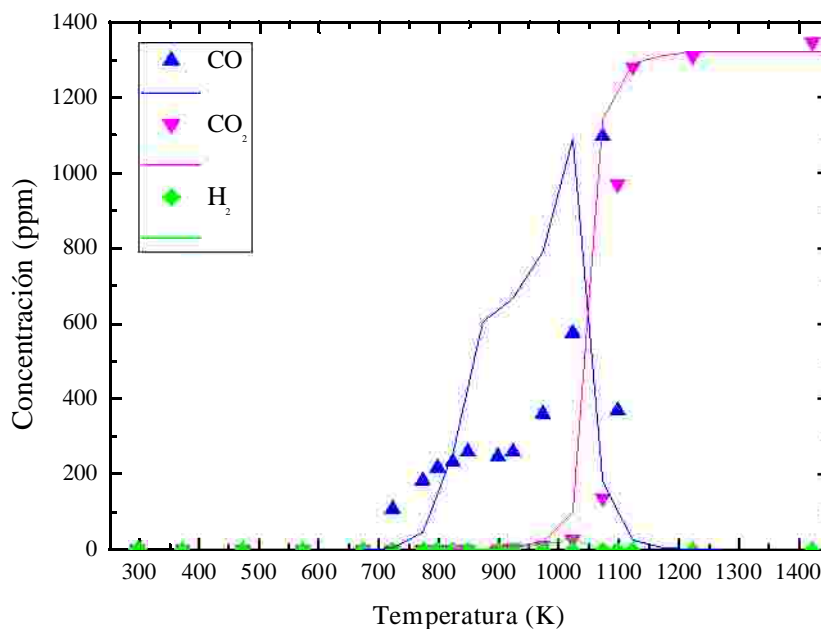


Figura N.17: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 8: MF/O₂ = 736/48703; H₂O = 6101 ppm; $\lambda = 35$

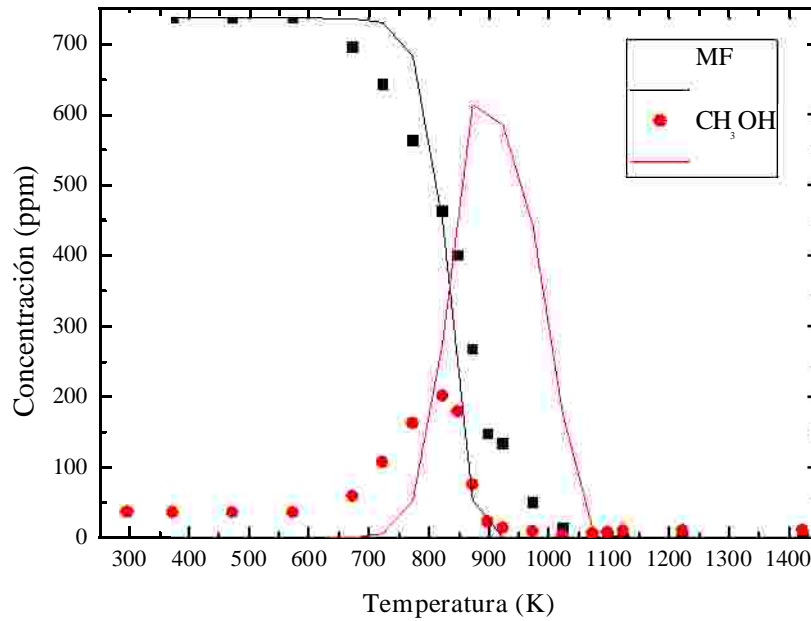


Figura N.18: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

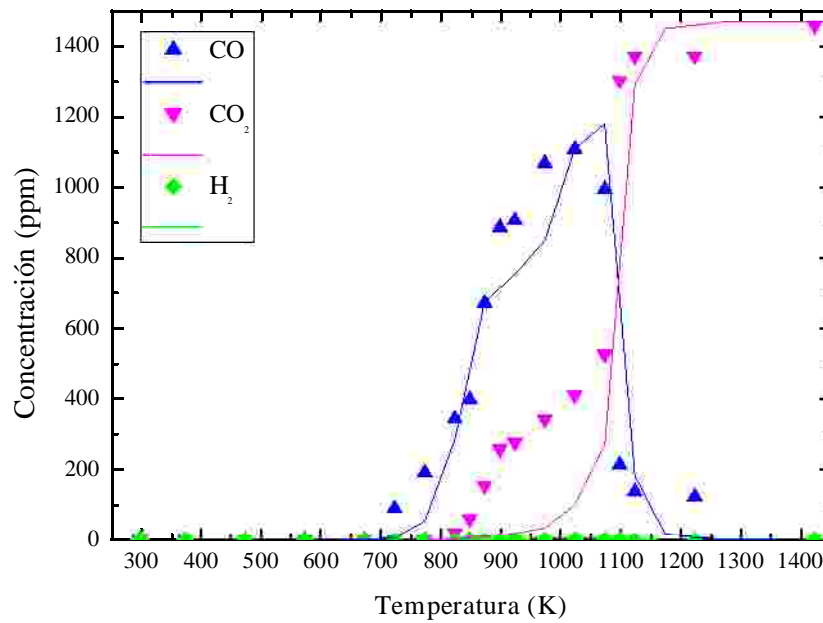


Figura N.19: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

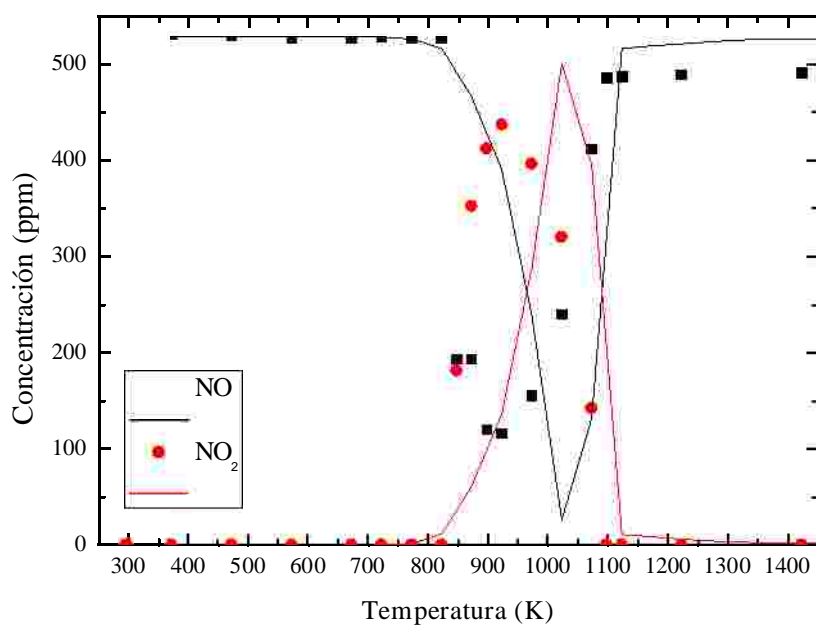


Figura N.20: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO y NO₂ para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

ANEXO Ñ: COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN UTILIZANDO EL MECANISMO CINÉTICO QUÍMICO MODIFICADO ($E_{a,R501}=50600$ cal/mol; $A_{R52}=9,9 \cdot 10^{11}$ cm/(mol·s))

En este Anexo se muestra la comparación entre los resultados experimentales y de simulación empleando el mecanismo cinético químico modificado, utilizando como energía de activación para la reacción 501, $\text{CH}_3\text{OCHO} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$, 50600 cal/mol, y como factor pre-exponencial para la reacción 52, $\text{HCO} = \text{CO} + \text{H}$, el valor calculado a una presión de 1 bar ($A=9,9 \cdot 10^{11}$ cm/(mol·s)).

Experimento 1: $\text{MF}/\text{O}_2 = 722/0$; $\text{H}_2\text{O} = 6511$ ppm; $\lambda = 0$

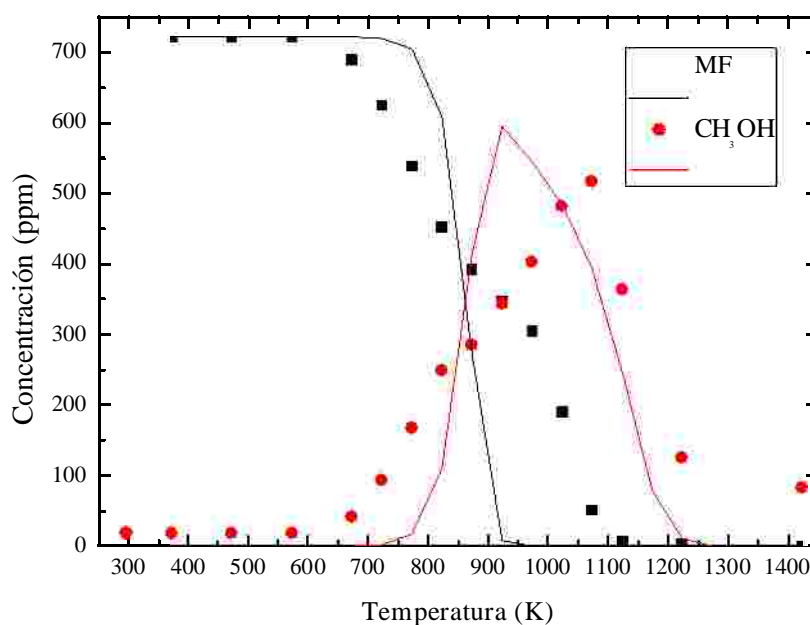


Figura Ñ.1: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH_3OH para el experimento 1: E1 ($\text{MF}/\text{O}_2 = 700/0$; $\lambda = 0$; $t_r(\text{s}) = 194,6/T(\text{K})$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

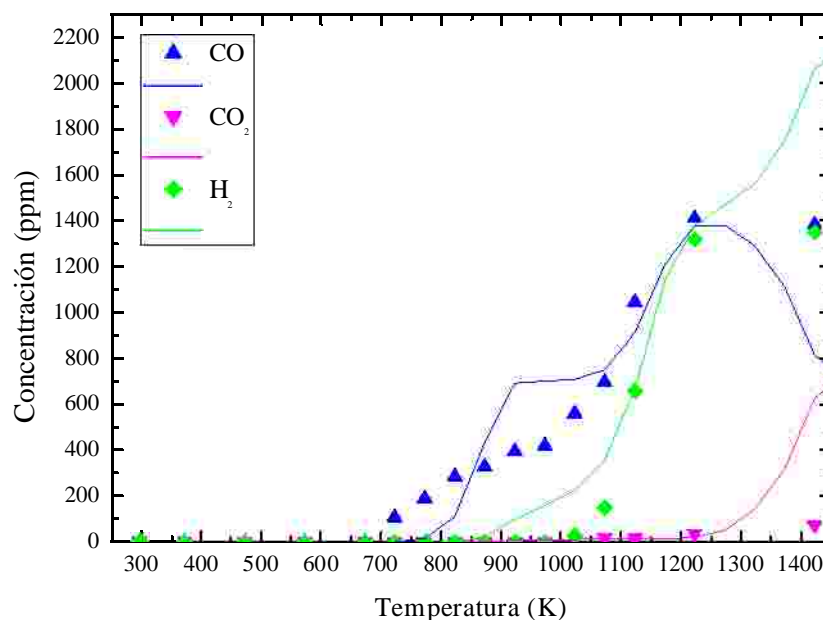


Figura Ñ.2: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 1: E1 (MF/O₂ = 700/0; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 2: MF/O₂ = 699/0; H₂O = 6511 ppm; $\lambda = 0$

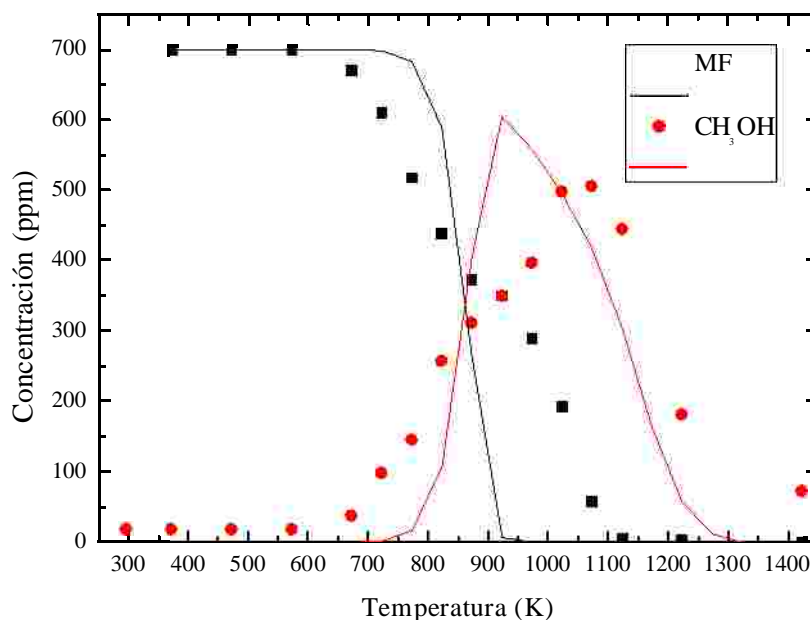


Figura Ñ.3: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

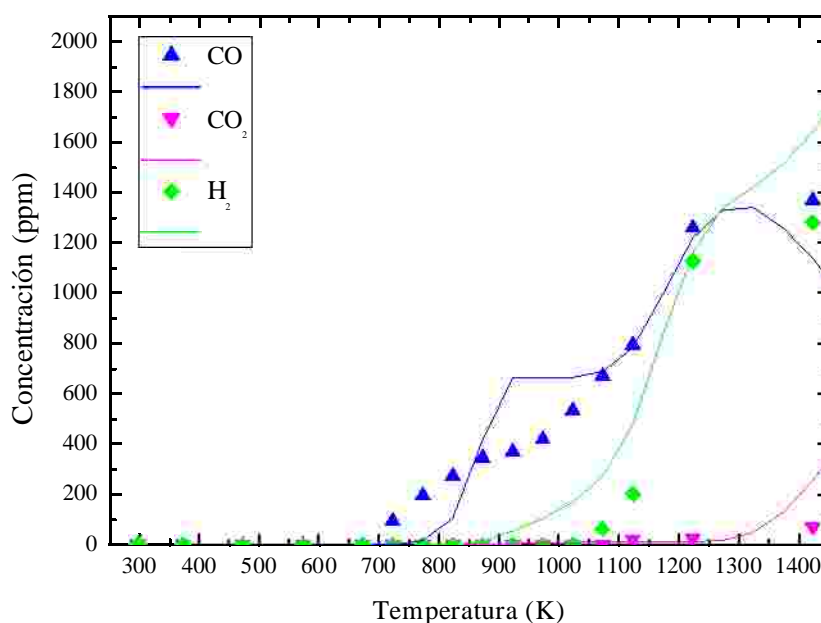


Figura Ñ.4: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

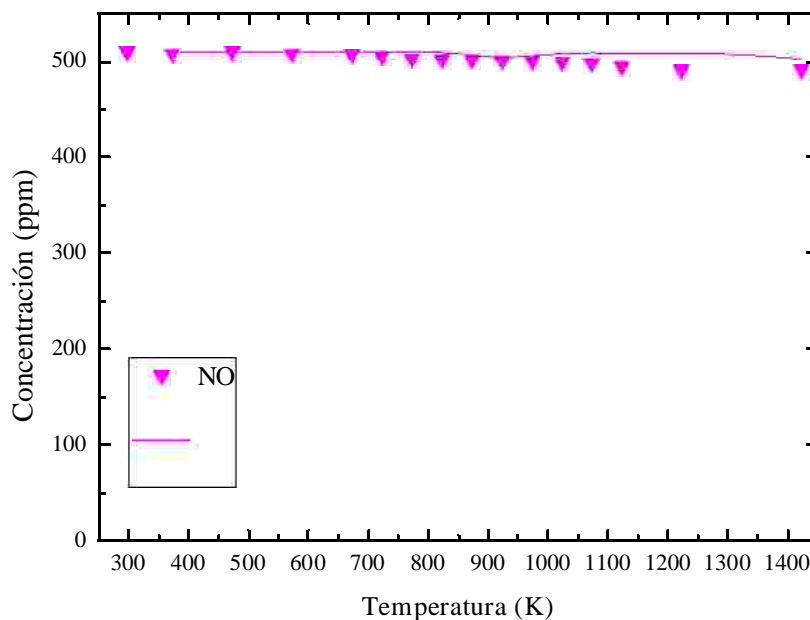


Figura Ñ.5: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 2: E2 (MF/O₂ = 700/0; NO = 500 ppm; $\lambda = 0$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 3: MF/O₂ = 686/974; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 0,7$

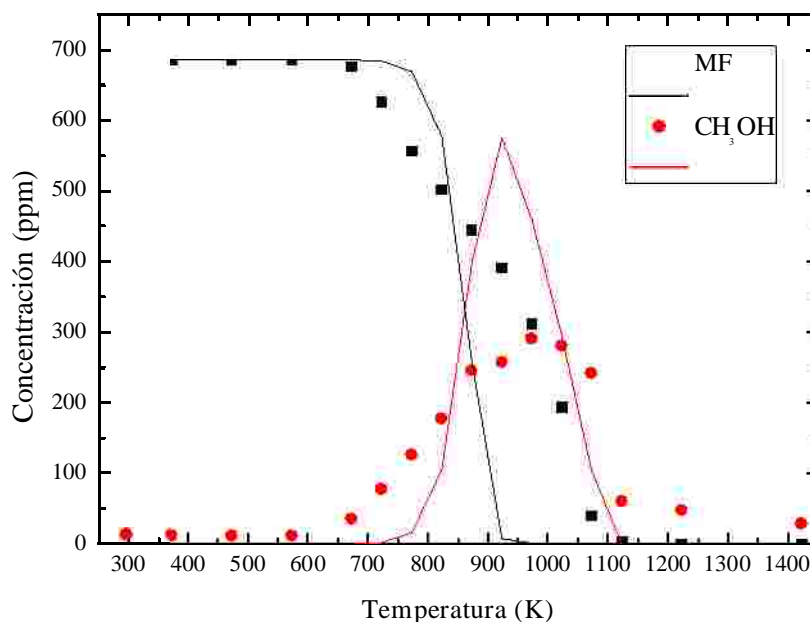


Figura Ñ.6: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 3: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

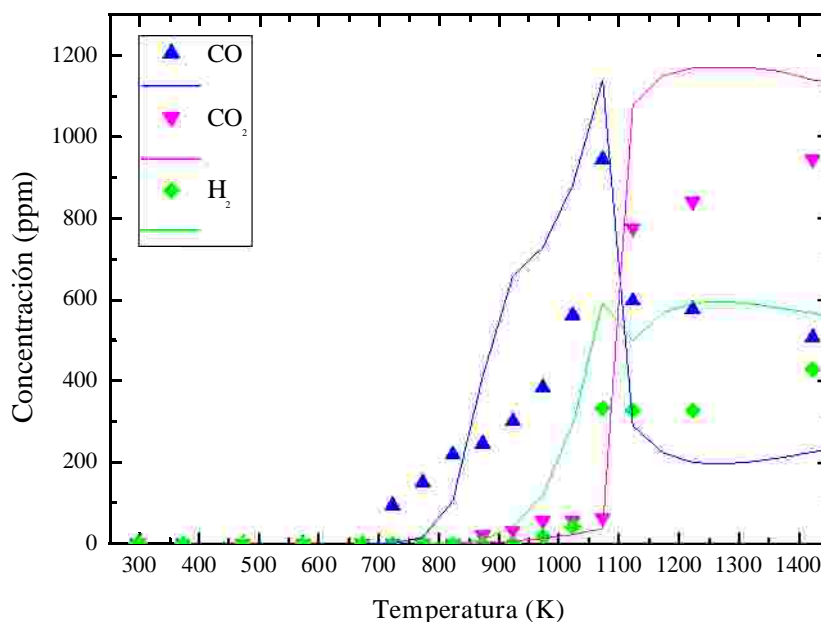


Figura Ñ.7: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 3: E3 (MF/O₂ = 700/980; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 4: MF/O₂ = 674/974; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 0,7$

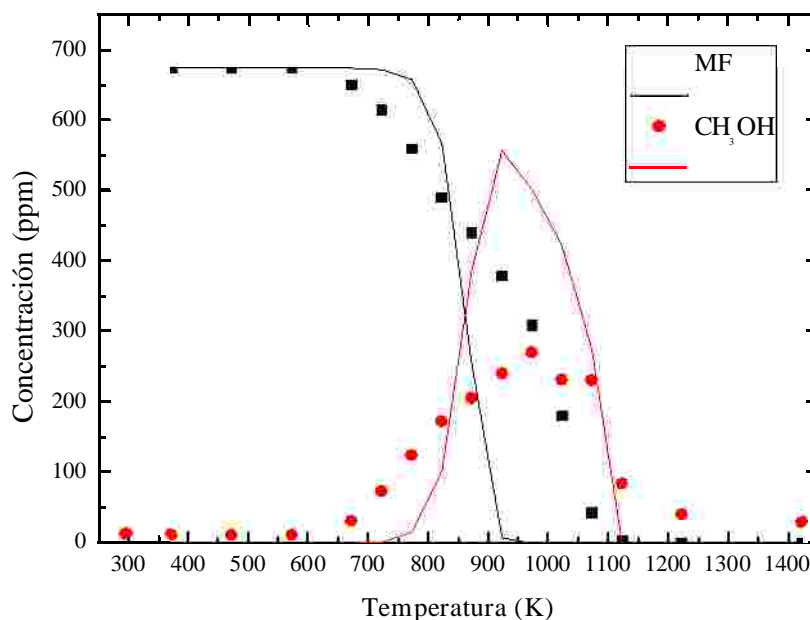


Figura Ñ.8: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

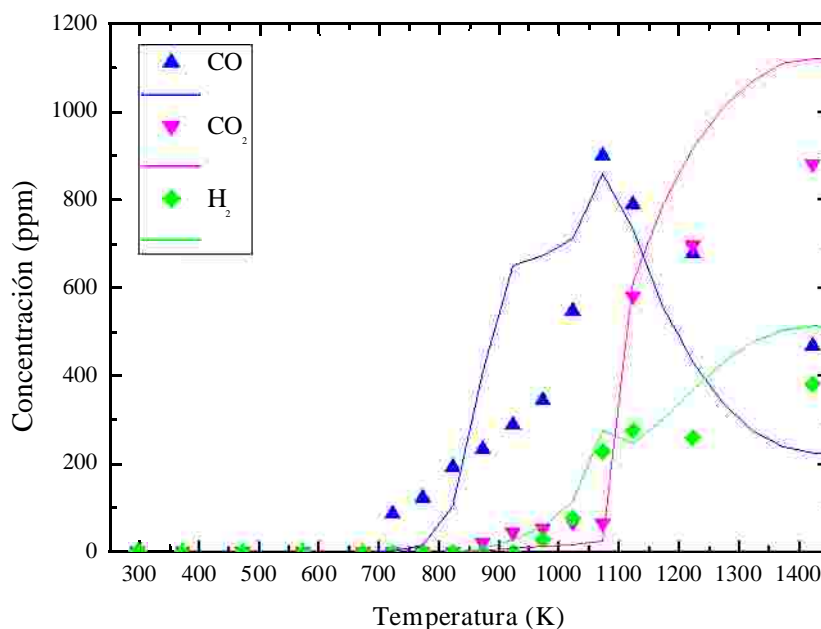


Figura Ñ.9: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

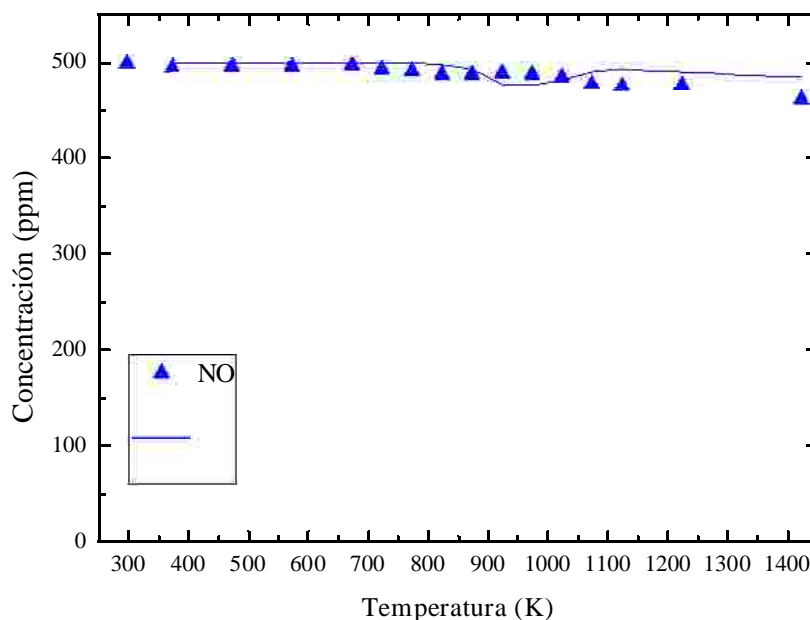


Figura Ñ.10: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 4: E4 (MF/O₂ = 700/980; NO = 500 ppm; $\lambda = 0,7$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 5: MF/O₂ = 665/1392; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 1$

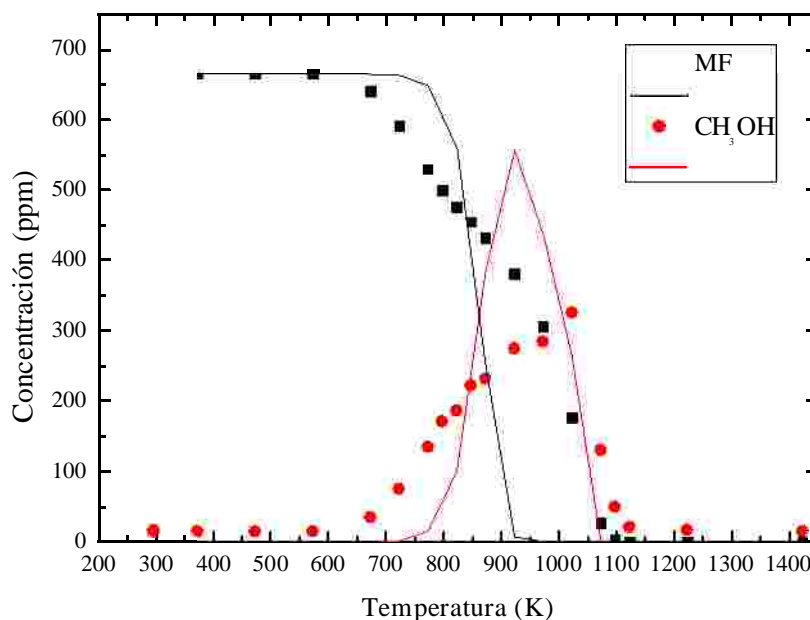


Figura Ñ.11: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 5: E5 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

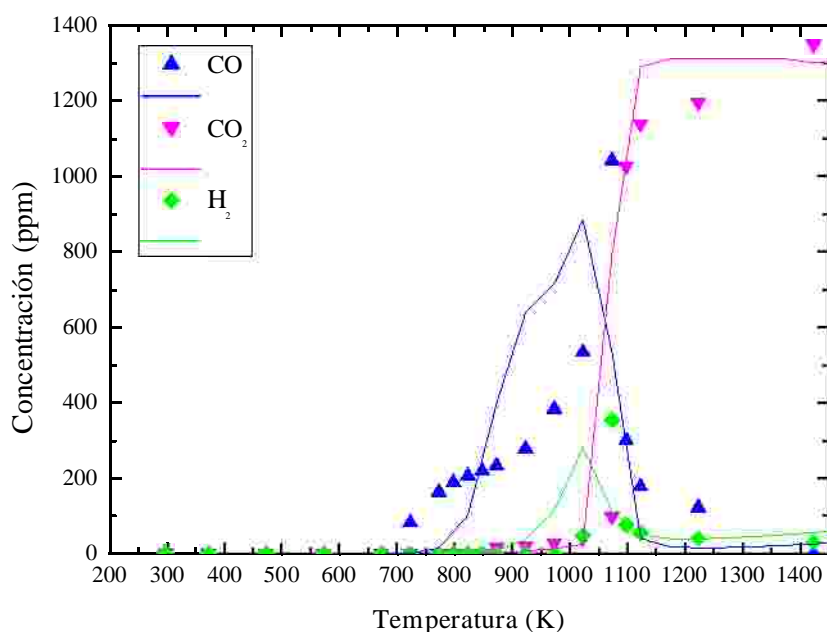


Figura Ñ.12: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ y H₂ para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; $\lambda = 1$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 6: MF/O₂ = 676/1392; H₂O = 5730 ppm; $\lambda = 1$

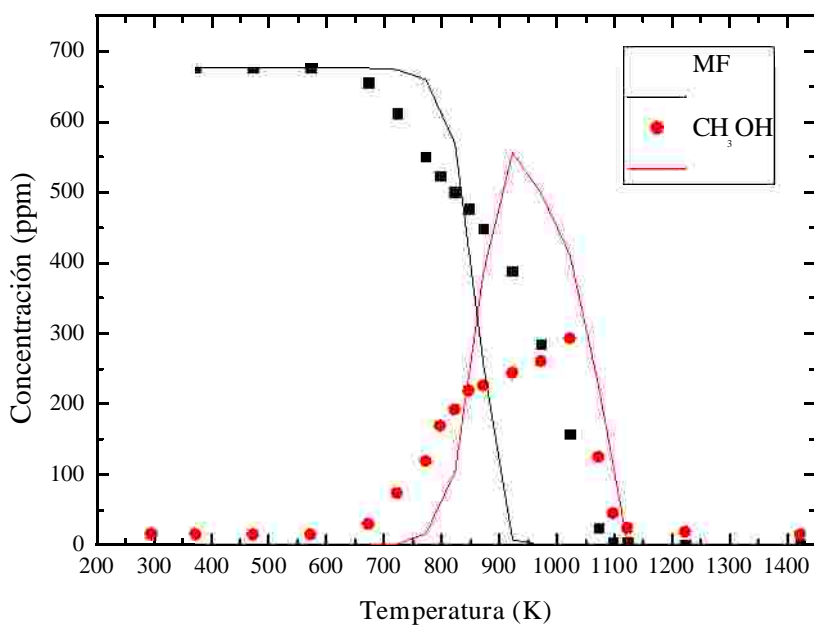


Figura Ñ.13: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

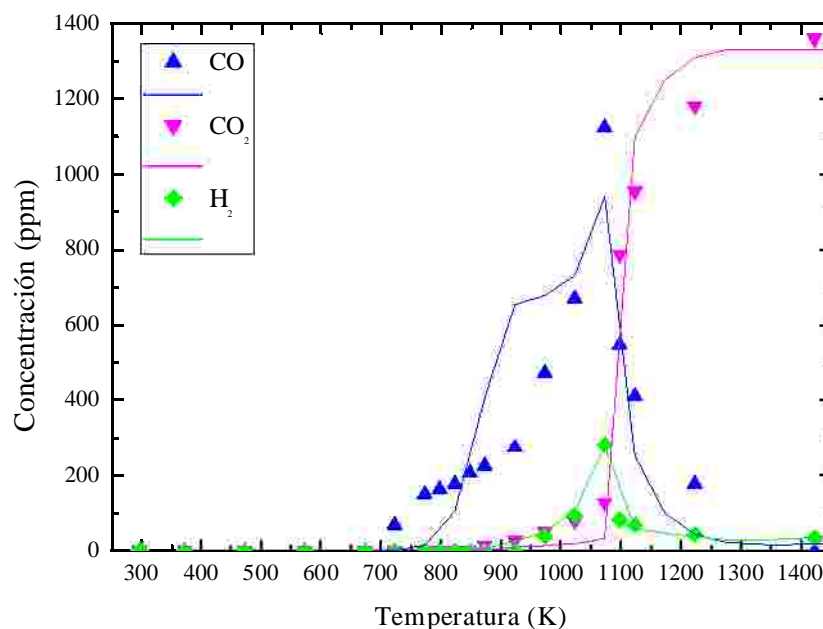


Figura Ñ.14: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ y H₂ para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

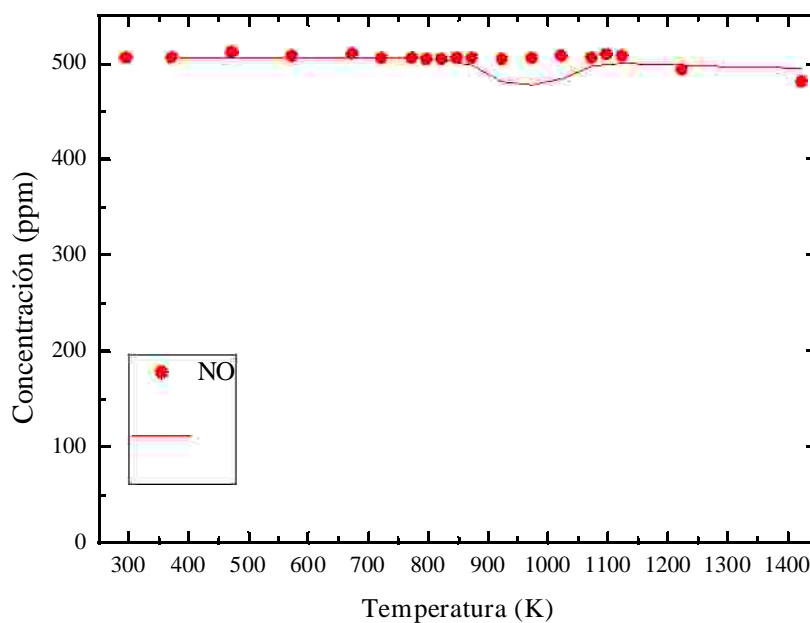


Figura Ñ.15: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO para el experimento 6: E6 (MF/O₂ = 700/1400; NO = 500 ppm; $\lambda = 1$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 7: MF/O₂ = 660/48720; H₂O = 5738 ppm; $\lambda = 35$

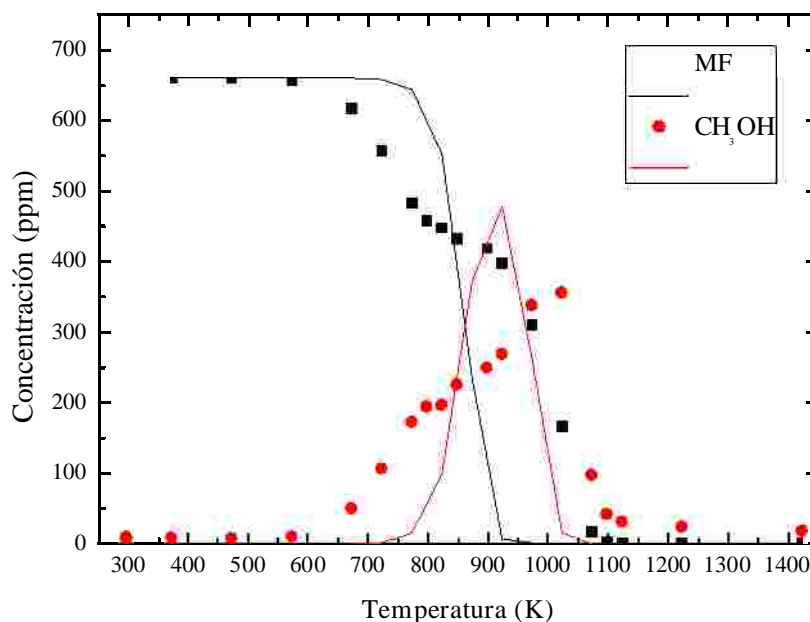


Figura Ñ.16: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

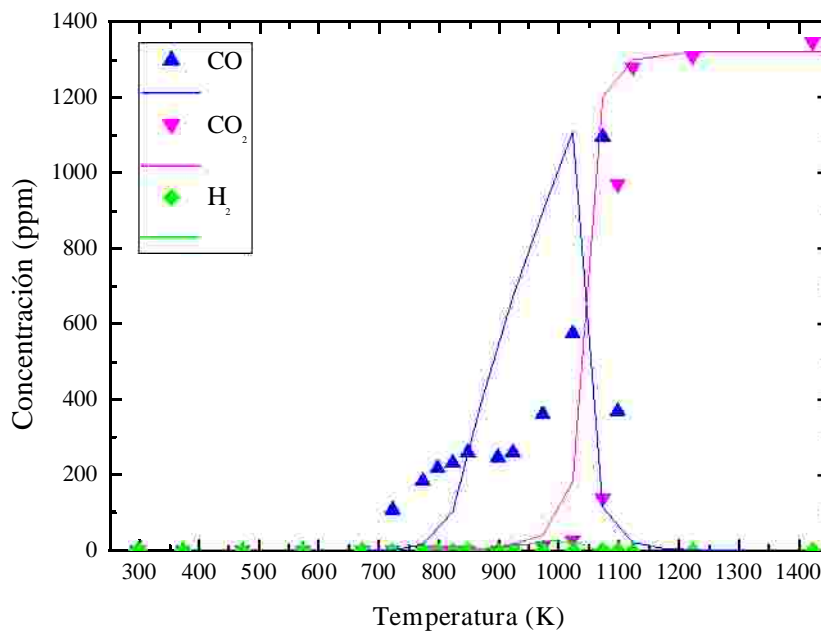


Figura Ñ.17: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 7: E7 (MF/O₂ = 700/49000; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

Experimento 8: MF/O₂ = 736/48703; H₂O = 6101 ppm; $\lambda = 35$

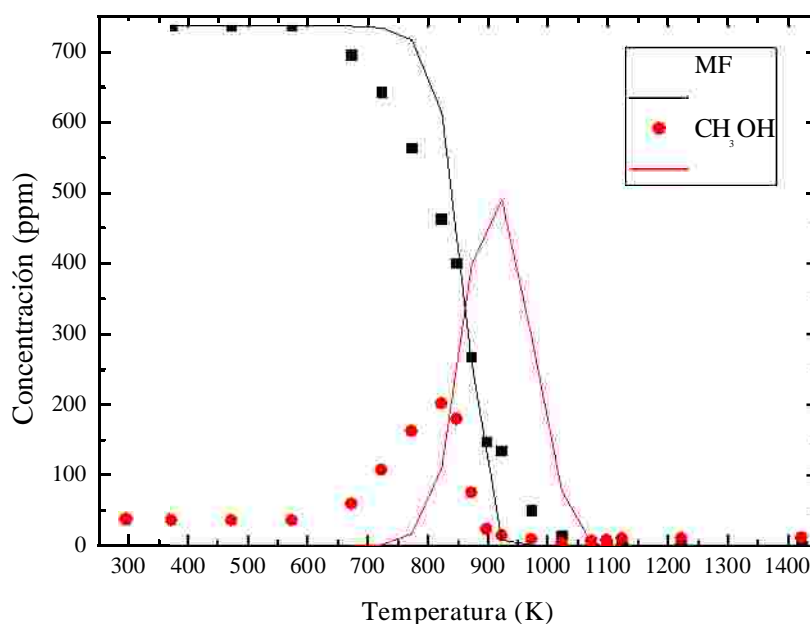


Figura Ñ.18: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de MF y CH₃OH para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

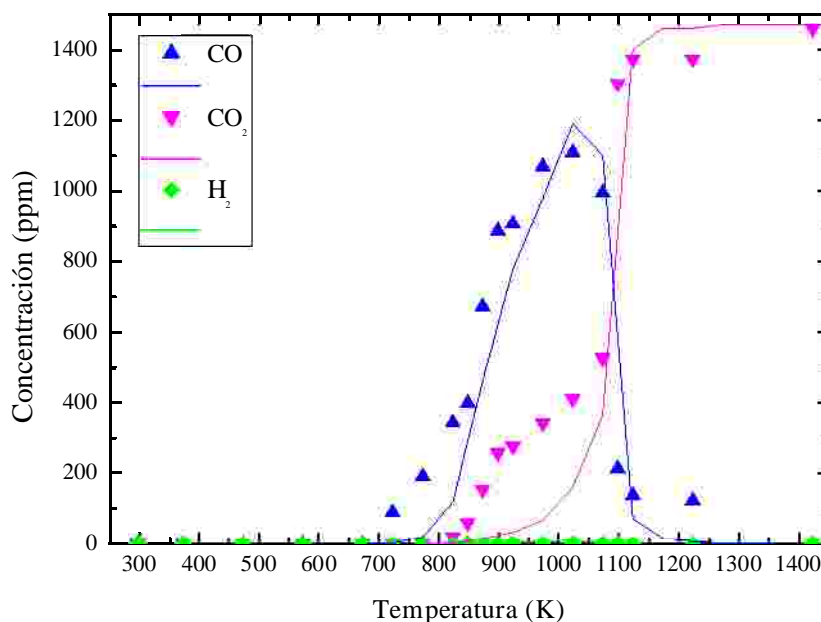


Figura Ñ.19: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de CO, CO₂ e H₂ para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = 194,6/T(K)). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

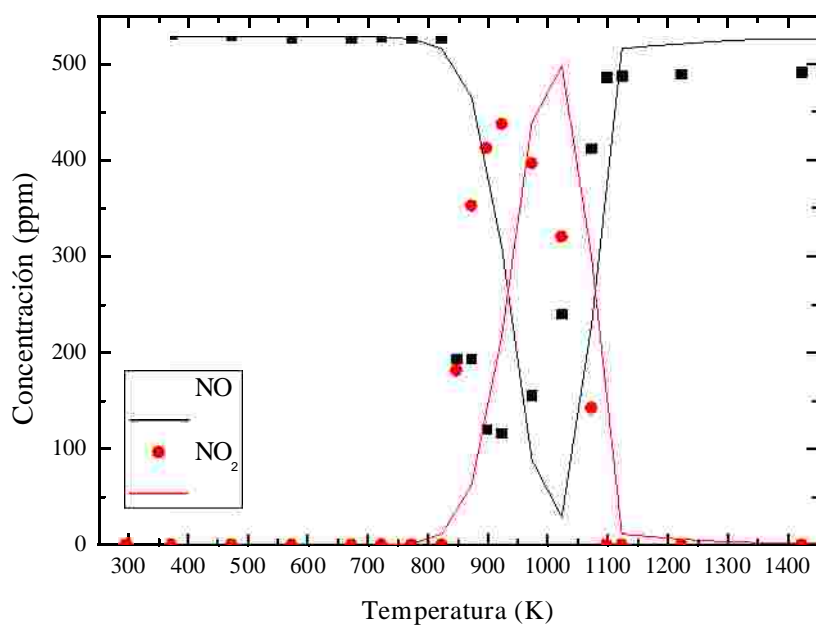


Figura Ñ.20: Comparación entre los resultados experimentales y de simulación para los perfiles de concentración de NO y NO₂ para el experimento 8: E8 (MF/O₂ = 700/49000; NO = 500 ppm; $\lambda = 35$; t_r (s) = $194,6/T(K)$). Línea de símbolos representa los resultados experimentales y línea continua indica los resultados de simulación.

