



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

OXIDACIÓN A ALTA PRESIÓN DE DIMETOXIMETANO Y DE SUS MEZCLAS CON ACETILENO

Autor: Eduardo Royo Moros

Directora: Lorena Marrodán Bretón

Ponente: Ángela Millera Peralta

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

Junio 2014

Agradecimientos

Quiero dedicar unas palabras para agradecer a las personas que me han traído hasta aquí y han estado conmigo durante esta etapa de mi vida universitaria.

Gracias a mi familia por estar siempre ahí para mí y escuchar mis quejas siempre con una sonrisa, aunque la mitad de las veces no supiesen de lo que estaba hablando (a veces ni yo mismo sabía lo que estaba diciendo). A mi hermano gemelo Diego también le agradezco estar siempre conmigo y ser ese rival para todo que siempre me ayuda a mejorar, espero que sigamos así siempre.

Gracias a mis amigos de toda la vida por esos innumerables ratos en “el chino” donde hemos solucionado más problemas mundiales que todos los que he visto yo en la carrera.

Quiero agradecer a Pedro Buera, mi “padre académico”, todo su esfuerzo invertido en mí, ya que, gracias a él, decidí encaminar mis pasos hacia este desafío llamado Ingeniería Química.

Gracias a mis compañeros de fatigas por estos 6 años en clase. Vosotros sois lo más valioso que he obtenido en esta carrera.

También quiero agradecer este proyecto a mi ponente, Ángela Millera y sobre todo a mi directora, Lorena Marrodán. Sin su apoyo este proyecto no sería lo que es ahora.

Por último quiero agradecerle a Laura por ser para mí, ese modelo de superación y trabajo duro que tantas veces me ha inspirado para mejorar, tanto académicamente como a nivel personal.

Este trabajo se enmarca dentro del Proyecto “Oxidación de biocombustibles oxigenados usados como aditivos en combustibles de automoción y su impacto sobre la reducción de emisiones contaminantes” financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

Resumen

OXIDACIÓN A ALTA PRESIÓN DE DIMETOXIMETANO Y DE SUS MEZCLAS CON ACETILENO

El transporte es una de las principales causas de contaminación ambiental, siendo un serio problema el relativo a las emisiones de compuestos inquemados y materia particulada (hollín), así como de óxidos de nitrógeno (NO_x). Dentro del sector del transporte, los motores diésel presentan un mayor grado de emisión de hollín. Recientes estudios experimentales muestran que, al mezclar compuestos oxigenados con combustibles diésel, la cantidad de materia particulada formada se ve considerablemente reducida, tanto más cuanto mayor es la cantidad de oxígeno en la estructura del aditivo. Estos compuestos oxigenados pueden ser producidos a partir de biomasa en procesos de biorefinería, siendo, por tanto, beneficiosos para el medioambiente desde su producción hasta su utilización.

El objetivo de este proyecto es conocer detalladamente la oxidación de uno de estos compuestos oxigenados, el dimetoximetano (DMM), compuesto que parece presentar prestaciones muy interesantes, como la alta cantidad de oxígeno en su estructura ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), su alta volatilidad y una buena solubilidad en combustibles diésel.

Se han realizado experimentos de oxidación para diferentes condiciones de estequiometría desde reductoras a oxidantes. Además, debido a la falta de investigaciones de la oxidación de este compuesto a altas presiones se han realizado experimentos a 1, 20, 40 y 60 bar para analizar el efecto de la presión. Paralelamente, se han realizado experimentos con mezclas acetileno-dimetoximetano (10% y 40% de DMM en volumen) para condiciones oxidantes y las mismas presiones para así comprobar cómo transcurre el proceso de oxidación en mezclas combustible-aditivo.

Los resultados experimentales han mostrado que los principales productos de la oxidación de DMM son: CH_2O , CO_2 , CO , metil-formato (MF) y CH_4 . Apenas existen diferencias entre los resultados correspondientes a condiciones estequiométricas y reductoras. Sin embargo, para condiciones oxidantes, se observa que el CH_4 ya no aparece en los productos y el DMM presenta una zona en la que su concentración permanece constante.

La presión influye adelantando el comienzo de la reacción de oxidación del DMM hacia temperaturas inferiores, siendo este comportamiento más acusado cuando la presión aumenta de 1 bar a 20 bar que de 20 bar a presiones superiores. Para las mezclas combustible-aditivo, el efecto de la presión es el mismo y el hecho de añadir una mayor cantidad de DMM a la mezcla únicamente provoca que la cantidad obtenida de productos como el CH_2O y el MF sea mayor.

Partiendo de un mecanismo cinético base de bibliografía el cual ha sido revisado y completado en el presente trabajo, se han podido representar los resultados experimentales obtenidos y predecir las tendencias en los perfiles de concentración de los principales productos así como determinar los principales caminos de reacción por los que transcurre la oxidación del DMM en las diferentes condiciones de operación. Una mejora clara del mecanismo se ha producido para condiciones oxidantes, en las que, mediante la introducción de una serie de reacciones en las que está involucrada una especie oxigenada ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$) se ha podido obtener una buena concordancia de los resultados teóricos con los experimentales en la zona de concentración constante comentada anteriormente.

Índice

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Antecedentes	3
2.1. Dimetoximetano.....	3
2.2. Mezclas C_2H_2 –DMM	4
3. Metodología experimental.....	5
3.1. Descripción del sistema experimental	5
3.2. Descripción de los experimentos	6
4. Resultados experimentales	9
4.1. Oxidación de DMM.....	9
4.1.1. Influencia de la temperatura.....	9
4.1.2. Influencia de la presión	11
4.1.3. Influencia de la estequiometría	13
4.2. Oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM	15
4.2.1. Influencia de la temperatura.....	15
4.2.2. Influencia de la presión	17
4.2.3. Influencia de la cantidad de DMM añadida a la mezcla C_2H_2 -DMM	19
5. Simulación y mecanismo cinético	21
5.1. Modificaciones del mecanismo inicial.....	22
5.1.1. Resultados del mecanismo inicial	22
5.1.2. Parámetros cinéticos de Suzuki y cols.....	23
5.1.3. Reacciones en condiciones oxidantes y reacciones con el intermedio.....	24
5.1.4. Mecanismo cinético final	26
5.2. Análisis de los caminos de reacción	27
5.3 Resultados de las simulaciones	31
5.3.1. Simulación de la oxidación de DMM a 1 bar	31
5.3.2. Simulación de la oxidación de DMM a 20 bar.....	33
5.3.3. Simulación de la oxidación de DMM a 40 bar	35
5.3.4. Simulación de la oxidación de DMM a 60 bar.....	37
5.3.5. Simulación de la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM con 40% (volumen) de DMM ...	39
6. Conclusiones.....	43
6.1. Trabajos futuros.	44
7. Bibliografía	45

Índice de anexos

Anexo A: Estudio bibliográfico	49
A.1. Problemática de los motores diésel.....	49
A.2. Compuestos oxigenados y su uso como aditivos en combustibles diésel	49
A.3. El dimetoximetano como aditivo en combustibles diésel	50
Anexo B: Descripción de la instalación experimental	53
B.1. Sistema de alimentación de gases	53
B.1.1. Botellas de gases.....	54
B.1.2. Controladores de flujo másico	54
B.2. Sistema de reacción	55
B.2.1. Reactor de cuarzo	55
B.2.2. Horno	56
B.3. Sistema de acondicionamiento y análisis de gases.....	57
B.3.1. Sistema de acondicionamiento	57
B.3.2. Micro-Cromatógrafo de gases	57
B.4. Software utilizado	58
B.4.1. Software de control de caudal y presión	58
B.4.2. Software de control de temperatura	59
B.4.3. Software del micro-comatógrafo de gases	60
Anexo C: Resultados experimentales.....	63
C.1. Influencia de la presión en la oxidación de DMM.....	63
C.1.1. Influencia de la presión para $\lambda=0,7$	64
C.1.2. Influencia de la presión para $\lambda=20$	65
C.2. Influencia de la estequiometría en la oxidación de DMM	66
C.2.1. Influencia de la estequiometría a 1 bar	67
C.2.2. Influencia de la estequiometría a 40 bar	68
C.2.3. Influencia de la estequiometría a 60 bar	69
C.3. Oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM	70
C.3.1 Influencia de la presión en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM.....	71
C.3.2 Influencia de la cantidad de DMM en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM a 1 bar...	72
C.3.3. Influencia de la cantidad de DMM en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM a 40 bar	73
C.3.4. Influencia de la cantidad de DMM en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM a 60 bar	74
Anexo D: Herramienta computacional.....	75

Anexo E: Mecanismo de reacción	77
E.1. Especies	77
E.2. Reacciones químicas	78

1. Introducción y objetivos

Según la Comisión Europea de Estadística, un 32% de la energía consumida en Europa está dedicada al sector del transporte [1]. El uso mayoritario de combustibles fósiles presenta dos graves problemas, como son: la emisión de sustancias contaminantes a la atmósfera y el agotamiento de las reservas naturales de petróleo. Por lo tanto, es de vital importancia encontrar sustitutos limpios y de carácter renovable para hacer frente estos dos graves problemas.

En el caso de los motores de tecnología diésel, los contaminantes emitidos son principalmente óxidos de nitrógeno (NO_x), materia particulada (hollín) e hidrocarburos inquemados. Estos contaminantes producen problemas respiratorios, oculares e incluso pueden aumentar la aparición de cáncer de pulmón según estudios de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [2]. El problema que llevan intrínseco estos contaminantes es la dificultad de reducirlos simultáneamente, ya que un intento de reducir las emisiones de materia particulada puede generar un aumento de NO_x . Con la finalidad de reducir estos contaminantes se proponen algunas alternativas: modificar la tecnología de los motores diésel (aumentando la presión de inyección), incluir sistemas de tratamiento de los gases de escape (catalizadores que reduzcan los NO_x y trampas para retener el hollín), el uso de combustibles oxigenados alternativos o la utilización de aditivos que reduzcan la emisión de sustancias nocivas [3].

Recientes estudios [4, 5] han mostrado que existe una relación entre el uso de compuestos oxigenados como aditivos y la cantidad de contaminantes emitidos en motores diésel. La conclusión obtenida es que una mayor fracción másica de oxígeno en la estructura del aditivo produce una reducción de los niveles de materia particulada en el gas de escape. Otra ventaja es que el uso de aditivos minimiza los cambios que se deben realizar en el motor para adoptar esta tecnología.

Algunos de estos compuestos estudiados a lo largo de los últimos años son: dimetiléter (DME), dimetilcarbonato (DMC), etanol, dietilcarbonato (DEC) y dimetoximetano (DMM) entre otros [4]. Estos compuestos tienen características comunes tales como: formar una buena mezcla con el diésel, contienen oxígeno en su estructura y, por lo tanto, ayudan a reducir los contaminantes presentes en los gases de escape.

En este contexto, el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) y el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, está desarrollando el proyecto de investigación "Oxidación de biocombustibles oxigenados usados como aditivos en combustibles de automoción y su impacto sobre la reducción de emisiones contaminantes" cuyo principal objetivo es el conocimiento de la oxidación de diferentes biocombustibles que pueden ser utilizados como aditivos a combustibles de automoción.

En esta línea de investigación se enmarca el presente proyecto fin de carrera en el que se analizará la oxidación de uno de los compuestos mencionados anteriormente, el dimetoximetano (DMM). En el estudio bibliográfico realizado se han encontrado varios trabajos acerca de este compuesto. Así, por ejemplo, Ren y cols. [6] estudian la combustión de

mezclas diésel-DMM en motores diésel, Daly y cols. [7] analizan la oxidación de DMM en un reactor de flujo, pero sólo a presión de 1 bar, y Geiger y cols. [8] investigan la oxidación del DMM mezclado con NO_x . Sin embargo, ninguno de ellos ha sido realizado en condiciones de alta presión semejantes a las que se pueden encontrar durante el funcionamiento de un motor diésel. Adicionalmente se estudiará la oxidación a alta presión del DMM en mezclas con acetileno (C_2H_2), ya que este compuesto se encuentra en la oxidación de los combustibles diésel y además es un importante precursor en la formación de hollín. De esta forma se pretende analizar el comportamiento del DMM como aditivo.

Por lo tanto, los principales objetivos del presente proyecto son:

- Estudio experimental de la oxidación de DMM, analizando la influencia de la temperatura (100-800 °C), de la presión (1, 20, 40 y 60 bar) y de la estequiometría (desde condiciones reductoras a oxidantes).
- Estudio de la oxidación del DMM en mezclas con acetileno, elemento común en la oxidación de combustibles diésel e importante precursor en la formación de hollín.
- Desarrollo de un mecanismo cinético/químico de reacción que simule los resultados experimentales obtenidos.

Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos serán utilizados para validar y ampliar el mecanismo cinético que describa la oxidación del DMM en las diferentes condiciones de operación. Ello permitirá extender su aplicabilidad a otras condiciones de reacción diferentes a las estudiadas en el presente proyecto.

Esta memoria está dividida en varios apartados. Comienza con Antecedentes donde se describe el DMM (su obtención, propiedades, resultados anteriores encontrados en bibliografía sobre su utilización como aditivo, etc.) y el por qué de la elección del C_2H_2 como compuesto representativo en las mezclas C_2H_2 -DMM. El siguiente capítulo se centra en el Método experimental, en el que se mostrará una descripción de la instalación experimental utilizada, así como las condiciones en las que se han llevado a cabo cada uno de los experimentos realizados. Tras el capítulo de Método experimental, se presenta el capítulo de Resultados experimentales donde se analizará la influencia de diversas variables (temperatura, presión, estequiometría y cantidad de DMM añadida a la mezcla C_2H_2 -DMM) en la oxidación del DMM. Estos datos serán contrastados con los resultados teóricos obtenidos de la simulación realizada con el mecanismo propuesto cuyas principales reacciones serán explicadas gracias a la representación de los principales caminos de reacción de la oxidación en el apartado de Simulación y mecanismo cinético, donde también se incluyen las modificaciones añadidas a un mecanismo cinético base para mejorar la predicción de los datos experimentales. Por último, en Conclusiones, se presentarán los aspectos más importantes extraídos mediante el análisis de los resultados obtenidos en el proyecto.

2. Antecedentes

En este capítulo se expone una breve descripción del DMM, sus principales propiedades, su proceso de obtención, así como algunos resultados de estudios anteriores encontrados en bibliografía referentes a la oxidación de DMM o a su uso como aditivo. También se expondrán datos para validar el uso del C_2H_2 en la mezcla de éste con DMM. Un desarrollo más amplio de este capítulo se encuentra en el Anexo A.

2.1. Dimetoximetano

El dimetoximetano o metilal es un compuesto químico de la familia de los diéteres de fórmula química $C_3H_8O_2$. Algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 2.1 [4].

Tabla 2.1. Propiedades del DMM.

Propiedades	Unidades	
Estructura química		$CH_3-O-CH_2-O-CH_3$
Peso molecular	g/mol	76
Densidad	g/cm ³	0,85
Índice de cetano		30
Poder calorífico inferior	MJ/kg	22,4
Calor de evaporacion	kJ/kg	385
Punto de ebullición	°C	43
C	% peso	47,4
H	% peso	10,5
O	% peso	42,1

El DMM se obtiene industrialmente en un proceso denominado “síntesis selectiva en dos pasos”. En la primera, se produce la oxidación parcial de metanol a formaldehído y, en una segunda etapa, una posterior acetificación de éste a DMM incluyendo el uso de un proceso de destilación reactiva [7]. Sin embargo, estudios como el de Thavornpraser y cols. [9] demuestran que se puede producir de manera directa desde metanol gracias a un catalizador de Fe-Mo-O con buenos rendimientos reduciendo costes y problemas medioambientales. Esto unido a la capacidad del DMM de reducir las emisiones de los motores diésel hacen de este compuesto una buena alternativa ecológica tanto en su producción como en su uso.

El interés en el DMM deriva en la similitud de la estructura de éste con otros compuestos oxigenados, el metanol y el dimetiléter. El metanol se usa como combustible alternativo en motores de ignición por chispa. Sin embargo, las mezclas de metanol no son tan efectivas en motores diésel ya que es insoluble en combustibles diésel, tiene una autoignición lenta (número de cetano de cero) y las emulsiones de metanol pueden disminuir el número de cetano del combustible [10]. Por otra parte, el dimetiléter tiene excelentes propiedades como combustible tales como un número de cetano alto, bajas concentraciones de materia

particulada emitidas gracias a la alta fracción másica de oxígeno en su estructura y el poco ruido generado durante su combustión. Además, una ventaja del DMM sobre el DME es que en condiciones ambientales el DME es un gas, por lo que sería necesario realizar cambios en el motor diésel para su utilización [11]. Sin embargo, el DMM es líquido lo que facilita su transporte y uso [7].

Otras características interesantes son que el DMM es capaz de reducir la cantidad de materia particulada manteniendo constante la emisión de NO_x [4], su alta volatilidad, buena solubilidad con el diésel [12] y cuenta con una baja tensión superficial y viscosidad dinámica [13]. También es biodegradable y tiene un buen perfil ecotoxicológico [10].

Además de su uso como aditivo, el DMM se usa como disolvente en aerosoles industriales y domésticos, producción de resinas de intercambio iónico, cosméticos y compuestos farmacéuticos [10].

2.2. Mezclas C_2H_2 -DMM

Uno de los objetivos de este proyecto es estudiar la oxidación del DMM cuando se utiliza como aditivo a un combustible.

El compuesto elegido como representativo del combustible es el acetileno (C_2H_2). El acetileno es un compuesto intermedio en la combustión producida en los motores diésel, además de ser un precursor de la formación de hollín en dichos motores [14].

Ya que es posible encontrar acetileno en la cámara de combustión de un motor independientemente de la mezcla de combustible diésel, el estudio de la oxidación de las mezclas C_2H_2 -DMM conllevará resultados que pueden ser aplicables al uso del DMM como aditivo a los combustibles diésel comerciales.

El estudio de mezclas de acetileno con algunos compuestos oxigenados ha sido anteriormente llevado a cabo por el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) de la Universidad de Zaragoza. Entre sus trabajos, destaca el estudio de mezclas de C_2H_2 con metanol, etanol, isopropanol y n-butanol de Esarte y cols. [15]. Este mismo grupo de investigación ha estudiado en detalle el mecanismo cinético de oxidación de mezclas acetileno-aditivo [16, 18, 20]. Este estudio previo resultará de gran ayuda a la hora de desarrollar un mecanismo cinético que describa la oxidación de las mezclas C_2H_2 -DMM.

3. Metodología experimental

En el presente capítulo se muestra una breve descripción de la instalación utilizada para la realización de los experimentos, así como las diferentes condiciones en las que se han llevado a cabo cada una de las pruebas experimentales.

3.1. Descripción del sistema experimental

La instalación experimental utilizada se encuentra ubicada en la Nave 1 del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza.

El sistema experimental permite trabajar a presiones comprendidas entre 1 y 80 bar y temperaturas desde 100 °C hasta 800 °C. Un esquema de la instalación se muestra en la Figura 3.1.

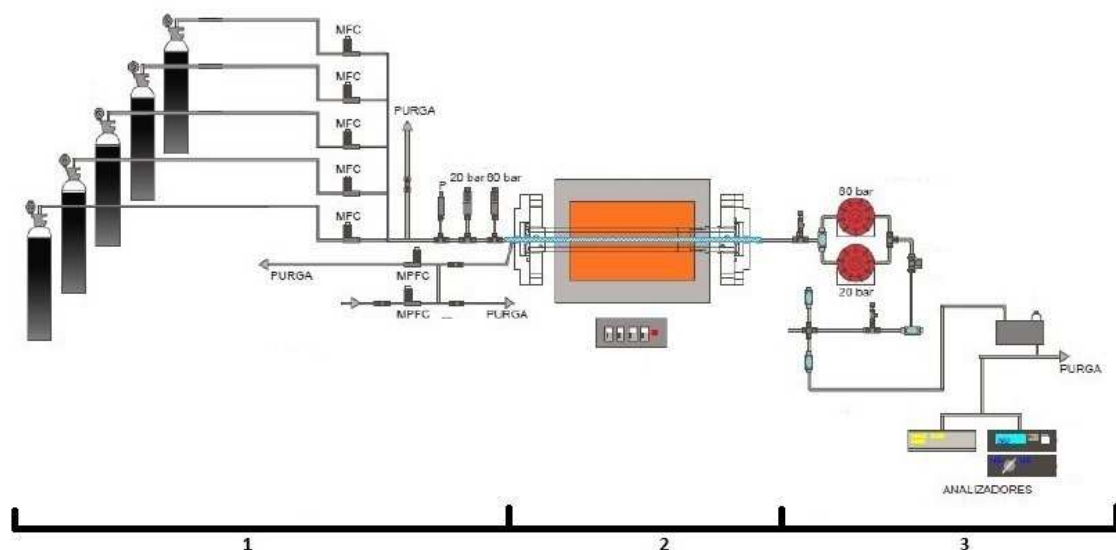


Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental. 1- Sistema de alimentación de gases, 2- Sistema de reacción, 3- Sistema de acondicionamiento y análisis de gases.

En esta instalación se pueden distinguir tres partes fundamentalmente: sistema de alimentación de gases, sistema de reacción y sistema de acondicionamiento y análisis de gases que se describirán a continuación. Una descripción más detallada del sistema experimental se puede encontrar en el Anexo B.

Sistema de alimentación de gases: Consiste en una colección de botellas a presión de los diferentes compuestos gaseosos usados en los experimentos (DMM, C_2H_2 , O_2 y N_2). Cada botella de gas se conecta con un controlador de flujo másico (MFC) y con sistemas de purga de seguridad que evitan sobrepresiones.

Sistema de reacción: El reactor está constituido por un tubo de cuarzo rodeado de una carcasa de acero. La carcasa está conectada a una toma de nitrógeno auxiliar encargada de generar una contrapresión que evite roturas del tubo de cuarzo que pueden darse por las altas presiones de trabajo. Todo ello se encuentra englobado dentro de un horno de resistencias eléctricas para alcanzar la temperatura deseada. Dicha temperatura se controla mediante tres controladores con sus respectivos termopares. Los termopares están calibrados para mantener una temperatura homogénea en todos los puntos del reactor.

Sistema de acondicionamiento y análisis de gases: Tras el reactor se encuentran dos válvulas encargadas de controlar la presión del sistema. Dependiendo de la presión necesaria en el experimento, los gases se hacen circular bien por la válvula que controla presiones de entre 1 y 20 bar o bien por la que regula de 1 a 80 bar. A continuación, los gases se conducen hacia el equipo de análisis de gases. Dicho equipo es un micro-cromatógrafo de gases con tres módulos: el Módulo A detecta los gases permanentes H_2 , CH_4 , CO ; el Módulo B analiza la cantidad de CO_2 e hidrocarburos ligeros (etano, etileno, acetileno) y por último, el Módulo C detecta los compuestos oxigenados.

Mediante un software desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza es posible controlar la instalación experimental en todo momento.

3.2. Descripción de los experimentos

Considerando que el principal objetivo del presente proyecto es el estudio de la oxidación del DMM, se han realizado una serie de experimentos en diferentes condiciones de operación con el fin de analizar la influencia de las principales variables de operación: temperatura, presión y estequiometría (condiciones oxidantes, estequiométricas y reductoras), así como la cantidad de DMM cuando se analiza la oxidación de las mezclas C_2H_2 -DMM.

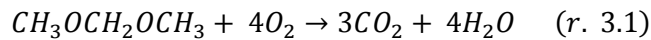
Temperatura: El intervalo de temperaturas utilizado ha sido el mismo para todos los experimentos, partiendo de una temperatura de 100 °C hasta 800 °C, que es la temperatura máxima soportada por el horno del que se dispone.

Presión: Es la condición experimental más importante del proyecto ya que otros estudios no han realizado la oxidación de DMM con altas presiones y es lo que le da el carácter novedoso al trabajo, el cual es el primero en estudiar el comportamiento del DMM a presión dentro del grupo de investigación. Las presiones de trabajo han sido de 1, 20, 40, y 60 bar tanto para DMM como para mezclas C_2H_2 -DMM.

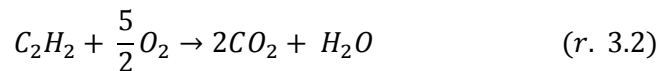
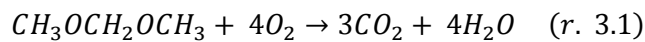
Estequiometría: Se ha analizado la influencia que tiene la cantidad de oxígeno utilizada en la oxidación del DMM. Dicha cantidad viene determinada por la relación de exceso de aire, que se define como:

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

Las reacciones de oxidación consideradas para determinar λ son, para el DMM:



Y para las mezclas C_2H_2 -DMM:



En la ecuación 3.1, A/C representa la relación entre la concentración de aire y la de combustible. Por definición, las condiciones estequiométricas (el aire utilizado es el mínimo necesario para obtener combustión completa) se dan con un valor de $\lambda=1$. Para condiciones reductoras, cuando el oxígeno es insuficiente para obtener una combustión completa, el valor de λ usado corresponde a 0,7. Por último, las condiciones oxidantes son aquellas con exceso de oxígeno. Para estos experimentos, se ha utilizado una concentración de oxígeno 20 veces superior a la estequiométrica ($\lambda=20$).

La influencia de la estequiometría sólo se ha tenido en cuenta para los casos de oxidación de DMM. Para las mezclas C_2H_2 -DMM, el valor de λ se ha fijado en 20 ya que, como se puede observar en la Figura 3.2, la máxima potencia de un motor diésel se alcanza para relaciones aire-combustible alrededor de 20:1.

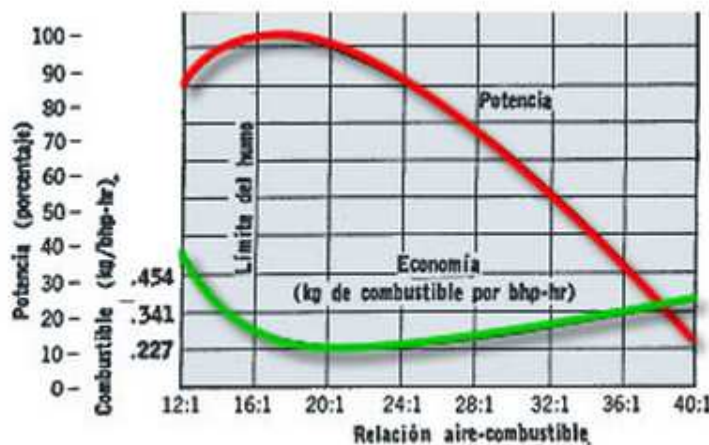


Figura 3.2. Influencia de la relación aire-combustible en motores diésel [17].

Composición de la mezcla C₂H₂-DMM: además de los parámetros anteriormente descritos, en el caso de mezclas C₂H₂-DMM se ha estudiado adicionalmente el efecto que tiene el aumento de la cantidad de DMM añadida en el proceso de oxidación global. Se ha probado con dos concentraciones diferentes: 10 y 40% (volumen) de DMM ya que son los casos más extremos de concentración de un aditivo en mezclas combustible-aditivo que se han utilizado en otros trabajos del mismo grupo de investigación [18, 19].

Las condiciones reales de los experimentos realizados se detallan en las Tablas 3.1 y 3.2. Se parte de una concentración inicial aproximada de 700 ppm de DMM, para los experimentos de oxidación del mismo, y de 700 ppm de C₂H₂ para el caso de las mezclas C₂H₂-DMM (y el 10% o 40% de esa cantidad para el DMM).

Tabla 3.1. Condiciones iniciales de los experimentos de oxidación de DMM.

Exp.	P (bar)	λ	[DMM] ₀ (ppm)	Exp.	P (bar)	λ	[DMM] ₀ (ppm)
D1	1	0,7	700	D7	40	0,7	770
D2	1	1	778	D8	40	1	720
D3	1	20	711	D9	40	20	778
D4	20	0,7	720	D10	60	0,7	770
D5	20	1	757	D11	60	1	720
D6	20	20	688	D12	60	20	706

Tabla 3.2. Condiciones iniciales de los experimentos de oxidación de mezclas C₂H₂-DMM.

Mezcla 10% DMM (volumen)				Mezcla 40% DMM (volumen)			
Exp.	P (bar)	[C ₂ H ₂] ₀ (ppm)	[DMM] ₀ (ppm)	Exp.	P (bar)	[C ₂ H ₂] ₀ (ppm)	[DMM] ₀ (ppm)
M1	1	720	78	M5	1	775	290
M2	20	750	72	M6	20	750	280
M3	40	800	75	M7	40	740	275
M4	60	760	70	M8	60	700	270

En cada experimento el balance se completa con nitrógeno hasta obtener un caudal de entrada total al reactor de 1000 mL N/min.

El tiempo de residencia en el reactor depende de la presión y la temperatura según la ecuación:

$$t_r(s) = 261 * \frac{P(bar)}{T(K)} \quad (ec. 3.2)$$

Durante la realización de cada uno de los experimentos se han calculado los balances de carbono en cada punto experimental para comprobar el correcto funcionamiento del experimento. Asimismo, estos balances también se han utilizado para comprobar la conversión de DMM a CO₂.

4. Resultados experimentales

En este capítulo se analiza la influencia de diversas variables: temperatura, presión y estequiometría en la oxidación de DMM. Asimismo, para condiciones oxidantes ($\lambda=20$), además de la influencia de la temperatura y presión, se considera el efecto de la cantidad de DMM añadida sobre la oxidación de las mezclas C_2H_2 -DMM. Se exponen algunos resultados que se consideran representativos del comportamiento global. El resto de resultados obtenidos se pueden consultar en el Anexo C.

4.1. Oxidación de DMM

4.1.1. Influencia de la temperatura

Puesto que todos los experimentos presentan una dependencia muy similar de los perfiles de concentración de los diferentes compuestos con la temperatura, se ha escogido como representativo el experimento D11 (40 bar, $\lambda=1$) ya que, en el intervalo de temperaturas estudiado se puede observar la oxidación completa del DMM, como se muestra en la Figura 4.1.

Los principales productos obtenidos en la oxidación del DMM que, aparecen durante todos los experimentos (a excepción del CH_4 que no se encuentra en condiciones oxidantes) son los siguientes: formaldehído (CH_2O), CO_2 , CO, metil-formato (MF) y metano (CH_4).

La oxidación del DMM en dichas condiciones comienza alrededor de 300 °C cuando, simultáneamente, empiezan a aparecer a esa misma temperatura los primeros productos de la reacción, el formaldehído y el metil-formato, y acaba a 500 °C cuando el DMM se consume por completo.

Tanto el CH_2O como el MF presentan un crecimiento casi lineal, presentando un máximo de concentración a la temperatura de 475 °C para los dos productos, encontrándose el CH_2O en mayor cantidad que el MF. Tras este máximo, el CH_2O y el MF decrecen hasta desaparecer casi completamente.

El principal producto de una oxidación completa, el CO_2 , aparece en pequeñas cantidades a 350 °C, formándose lentamente hasta 450 °C. A partir de esta temperatura, su concentración aumenta rápidamente hasta que, tanto el DMM como los otros productos, acaban oxidándose a CO_2 , como se puede comprobar ya que el CO_2 alcanza una concentración final de 2100 ppm.

El CO aparece a 400 °C y presenta un rápido incremento con un valor máximo de concentración a aproximadamente 500 °C. Posteriormente, la concentración de CO disminuye, coincidiendo con el aumento en la concentración de CO_2 . A 800 °C, se puede considerar que la oxidación de DMM es completa y que todo el CO se ha oxidado a CO_2 .

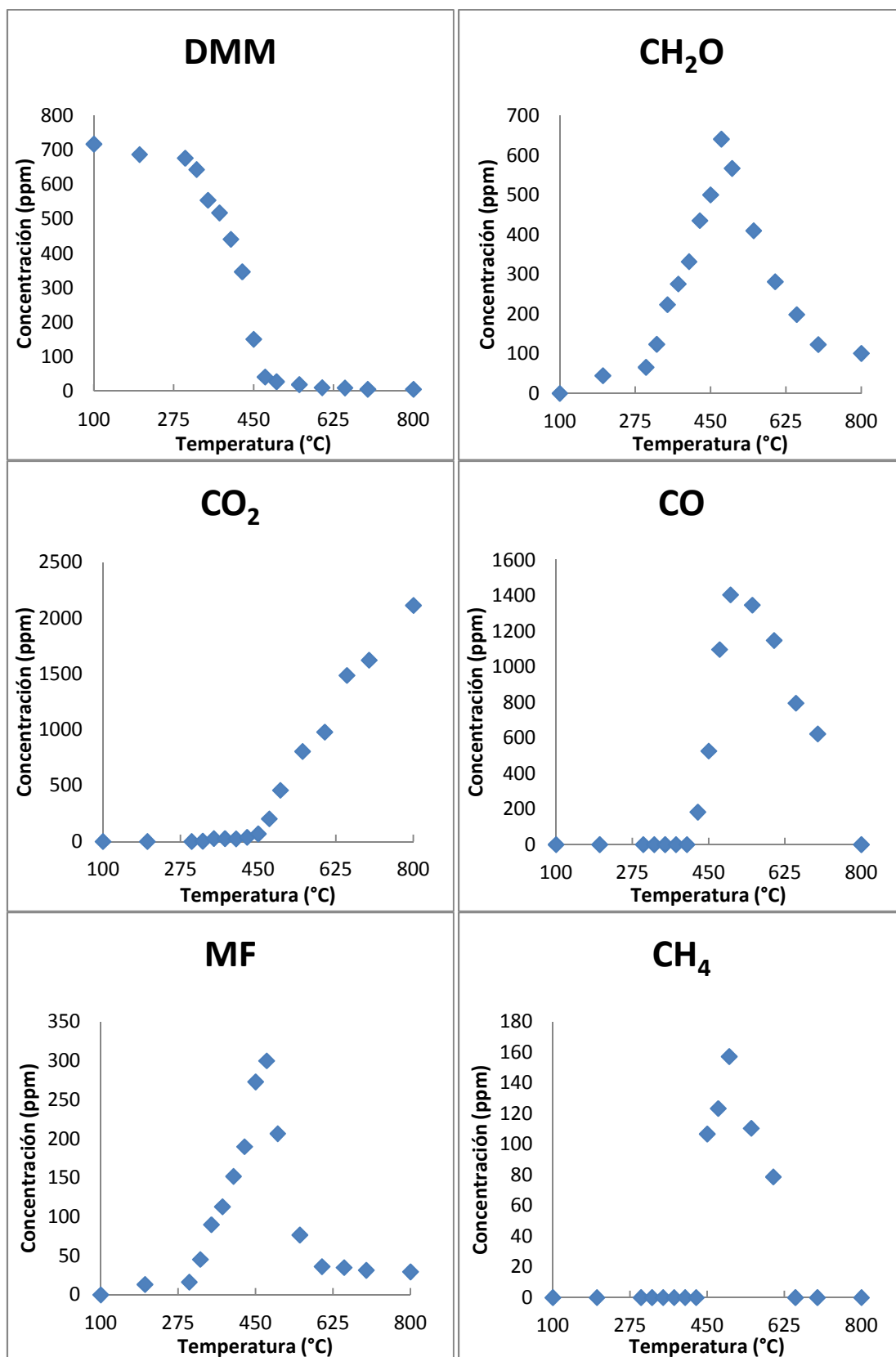


Figura 4.1. Evolución de la concentración de DMM y de distintos productos de su oxidación con respecto de la temperatura para $\lambda=1$ y 40 bar en el experimento D11 de la Tabla 3.1.

Por último, añadir que también aparece CH_4 aunque en menor cantidad que los otros productos. Presenta un comportamiento similar al del CH_2O y el MF aunque para un intervalo menor de temperaturas (desde 450 °C hasta 650 °C). La particularidad de este compuesto es que aparece únicamente en determinadas condiciones, como se verá en apartados posteriores.

4.1.2. Influencia de la presión

La influencia de la presión sobre el proceso de oxidación de DMM, se puede observar al comparar experimentos con una λ fija, pero a diferente presión. Puesto que no se ha entrado a analizar la influencia de la estequiometría todavía, a continuación, en la Figura 4.2, se muestran los resultados de aquellos experimentos realizados con un valor de $\lambda=1$ (experimentos D2, D5, D8 y D11 de la Tabla 3.1). El resto de resultados obtenidos en los diferentes experimentos se muestran en el Anexo C.

Para el caso del DMM, se observa claramente cómo un aumento de la presión produce un desplazamiento hacia temperaturas inferiores en el comienzo de su reacción de oxidación. Esta tendencia es más pronunciada cuando la presión aumenta desde 1 bar hasta 20 bar que para presiones mayores ya que, para presión atmosférica, el DMM comienza su oxidación a unos 475 °C y desaparece completamente a 700 °C, mientras que para 20 bar, la reacción empieza a 300 °C y finaliza a 525 °C.

Esta tendencia es aplicable al resto de productos. Todos ellos empiezan a aparecer a menores temperaturas cuanto más elevada es la presión, como consecuencia de que el DMM se empiece a consumir antes. También se aprecia que la influencia de la presión es más importante en los casos de 1 y 20 bar.

El hecho de que se adelante el comienzo de la oxidación a altas presiones hace que se pueda obtener conversión completa del DMM a CO_2 en el intervalo de temperaturas considerado en el estudio. El único caso en el que no se ha podido alcanzar una conversión del 100% de DMM es para 1 bar ($\lambda=1$) ya que la concentración del CO_2 obtenida a 800 °C es 1300 ppm, no alcanza 2100 ppm, concentración que correspondería a la conversión del 100%. Sin embargo, estudios como el de Monge [29], detectan que la conversión completa del DMM a 1 bar se alcanza a la temperatura de 1200 °C.

El caso del CH_2O presenta una particularidad añadida. Además de cumplir la tendencia de los otros productos, un aumento de la presión hace que el CH_2O tarde más en consumirse. Este fenómeno es más claro si se comparan los casos extremos de 1 y 60 bar. Para el caso de 1 bar, el CH_2O aparece a 400 °C, alcanza el máximo a 625 °C y desaparece a 800 °C. Sin embargo, para 60 bar, comienza a aparecer a 300 °C y alcanza el máximo a 550 °C. A partir de esta temperatura, su concentración comienza a descender lentamente tanto así que, a 800 °C, la concentración tiene un valor considerable, unas 300 ppm.

Además, aumentar la presión hace que la concentración de CH_2O disminuya mientras que la de MF aumenta.

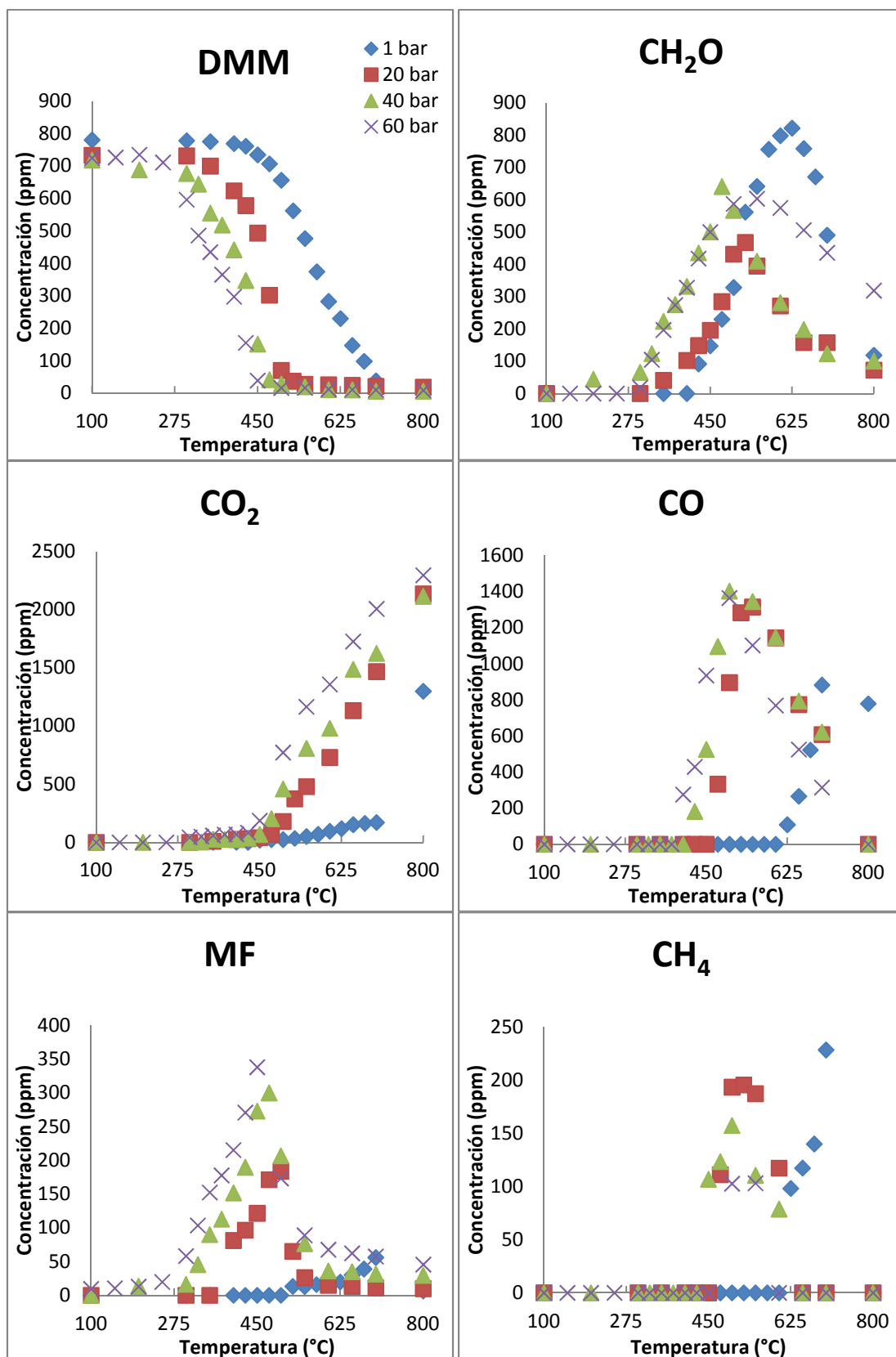


Figura 4.2. Influencia de la presión en la oxidación de DMM para $\lambda=1$ y presiones de 1, 20, 40, 60 bar en los experimentos D2, D5, D8 y D11, Tabla 3.1.

4.1.3. Influencia de la estequiometría

En este apartado se muestra cómo influye la cantidad de oxígeno añadida a la mezcla reaccionante en la oxidación del DMM. Esta vez el parámetro fijado es la presión y se representan las condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), reductoras ($\lambda=0,7$), y oxidantes ($\lambda=20$). La presión elegida es 20 bar, ya que a esta presión se presenta un comportamiento particular y que se vuelve menos evidente a medida que aumenta la presión. A continuación, los resultados presentados en la Figura 4.3 ayudaran a explicar esta influencia. Como en casos anteriores, el resto de resultados sobre la influencia de la estequiometría se encuentran en el Anexo C.

Como puede observarse en la Figura 4.3, tanto para condiciones estequiométricas como reductoras, la evolución de las concentraciones de los diferentes compuestos analizados presenta un comportamiento muy similar. Es en el caso de $\lambda=20$, condiciones oxidantes, donde se observan algunas diferencias significativas que merecen ser explicadas con mayor detalle.

Es evidente que el aumento de la concentración de oxígeno (20 veces mayor que el requerido para una combustión completa) provoca que la reacción comience a temperaturas menores que en las condiciones reductoras y estequiométricas, a una temperatura de 250 °C para $\lambda=20$ mientras que en los otros dos casos comienza a unos 400 °C aproximadamente.

Además de adelantar el comienzo de la reacción, y con ella la aparición de productos a temperaturas más bajas, el hecho de aumentar la concentración de oxígeno presenta otra particularidad. En el intervalo de temperaturas de 325-400 °C, se observa que la concentración de DMM no disminuye, sino que se mantiene constante, pero en un valor de concentración inferior al alimentado. La hipótesis que se ha planteado es la formación de un intermedio de reacción oxigenado, de forma molecular ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$), ya que este hecho sólo se observa para condiciones oxidantes. Este compuesto inhibe la oxidación de DMM y la formación de productos en ese intervalo de temperaturas, ya que también el CH_2O , el CO_2 y el CO presentan un valor de concentración constante. Este comportamiento será estudiado en mayor profundidad en el siguiente apartado “Simulación y mecanismo cinético”.

Otro efecto que se presenta en medio oxidante sobre la oxidación de DMM es que no aparece CH_4 como producto de la reacción. Es posible que la reacción de formación del CH_4 no se produzca cuando las condiciones son muy oxidantes. Otra posible explicación es que el CH_4 se produzca, pero en cantidades por debajo del límite de detección del cromatógrafo y que por lo tanto no se pueden detectar. Estas hipótesis también serán estudiadas en el siguiente capítulo mediante el mecanismo cinético propuesto para la oxidación de DMM y a través del análisis de los posibles caminos de reacción dependiendo de las condiciones de operación estudiadas en cada caso.

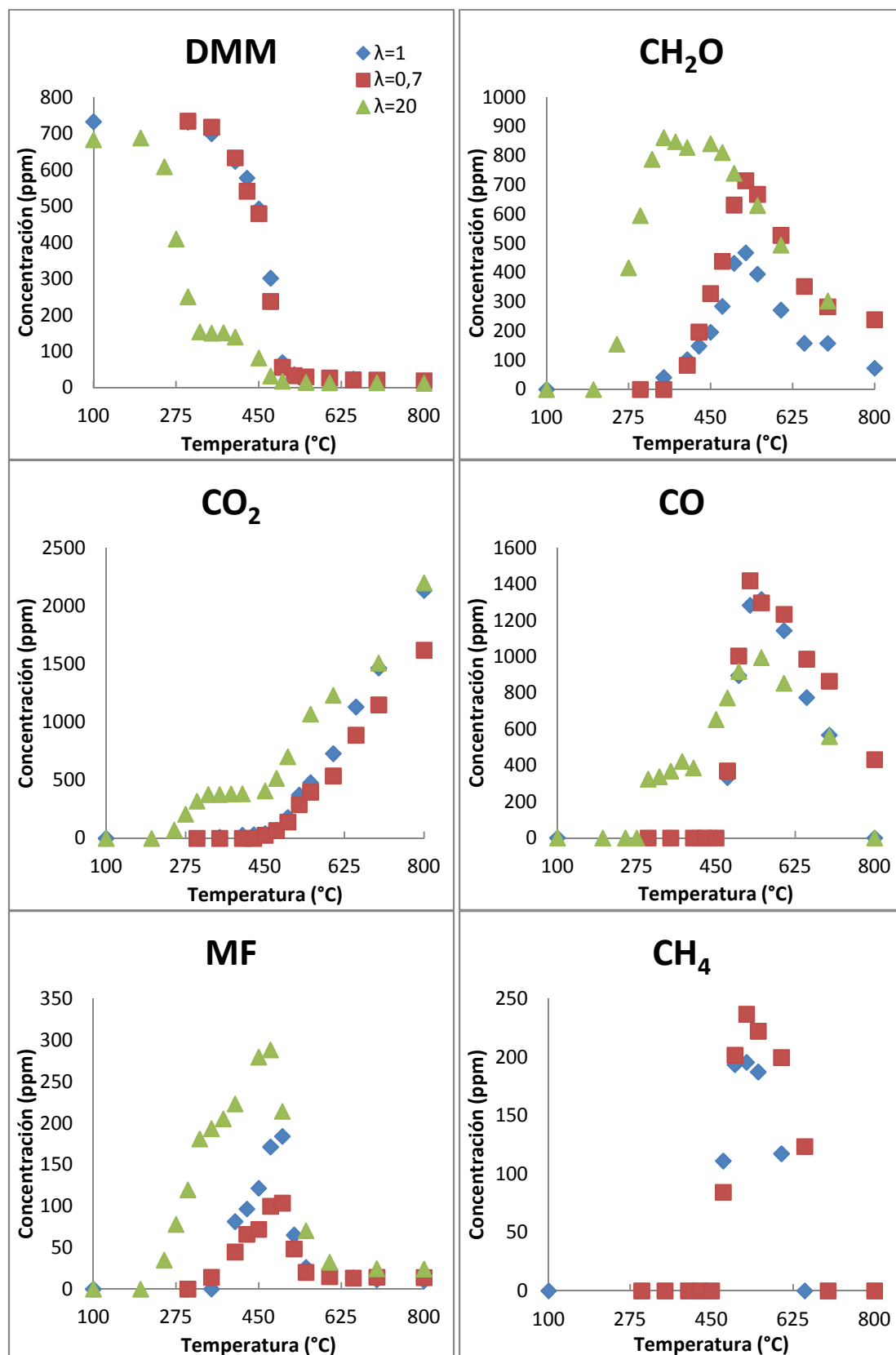


Figura 4.3. Influencia de la cantidad de oxígeno en la oxidación de DMM a presión constante (20 bar) para condiciones estequiométricas, reductoras y oxidantes en los experimentos D4, D5 y D6, Tabla 3.1.

4.2. Oxidación de mezclas C₂H₂-DMM

Puesto que todos los experimentos con mezclas C₂H₂-DMM se han realizado en condiciones oxidantes ($\lambda=20$), la influencia de la estequiometría no puede ser analizada. Sin embargo, se analizará la influencia de la temperatura y presión, así como el efecto que provoca el aumentar la cantidad de DMM añadida a la mezcla. Al igual que en el apartado 4.1, sólo se muestran algunos resultados representativos a modo de ejemplo. El resto de resultados se encuentran recopilados en el Anexo C.

4.2.1. Influencia de la temperatura

Para analizar la influencia de la temperatura en la oxidación de mezclas C₂H₂-DMM, se ha elegido mostrar los resultados del experimento M6 de la Tabla 3.2 (40% DMM (volumen), 20 bar) como representativo ya que a la presión de 20 bar se consumen por completo tanto el C₂H₂ como el DMM. Además, la formación y consumo de algunos productos considerados también se aprecia con claridad. La Figura 4.4 muestra estos resultados.

El hecho de usar el DMM como aditivo al C₂H₂ no modifica de manera significativa el comportamiento observado en apartados anteriores puesto que no se observan grandes diferencias con respecto a la influencia de la temperatura en la oxidación del DMM. Sin embargo sí que se pueden observar algunos aspectos de interés.

Comparando los resultados presentados en la Figura 4.4 con los obtenidos en el experimento D6 de la Tabla 3.1 (20 bar, $\lambda=20$) que aparece en el apartado 4.1.3 (Figura 4.3), se observa el mismo intervalo de temperatura en el cual la concentración de algunos compuestos permanece constante. Cabe destacar, además, que la conversión de DMM comienza a mayor temperatura (300 °C) que en las condiciones del experimento D6 (275 °C), con lo que se puede concluir que el hecho de mezclar ambos componentes tiene un efecto retardador en la oxidación del DMM.

Por último, comentar que las concentraciones obtenidas de los productos CH₂O y MF para la oxidación de mezclas C₂H₂-DMM son menores que en el experimento D6. Ya que la cantidad de DMM también es menor se puede concluir que, las tendencias de estos productos sólo se ven influenciadas por el DMM. Sin embargo, el CO₂ y el CO presentan valores de concentración más altos. Lógicamente, esto puede ser debido a que la cantidad disponible de carbono es mayor, 2240 ppm para la mezcla C₂H₂-DMM en el experimento M6, en comparación con los 2100 ppm del caso de la oxidación de DMM para el experimento D6.

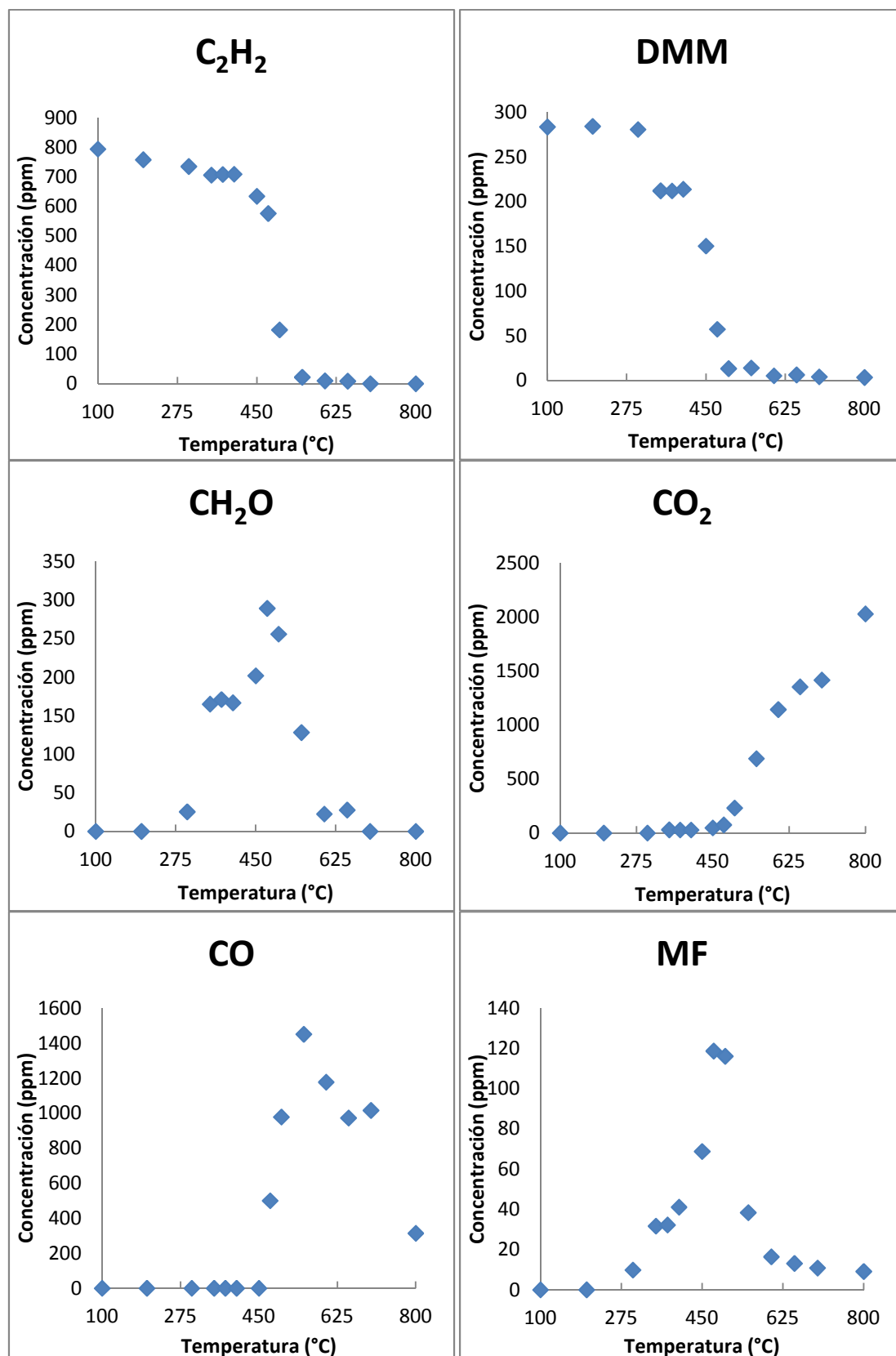


Figura 4.4. Evolución de la concentración de DMM y de distintos productos de su oxidación en mezclas C₂H₂-DMM con respecto de la temperatura para $\lambda=20$, 20 bar y 40% DMM (volumen) en el experimento M6 de la Tabla 3.2.

4.2.2. Influencia de la presión

Al igual que para la oxidación de DMM, también se ha estudiado el efecto de la presión sobre la oxidación de las mezclas C_2H_2 -DMM. Se ha escogido comparar todos los experimentos con un 40% (volumen) de DMM ya que una mayor cantidad de DMM producirá una mayor cantidad de productos facilitando la observación de las tendencias de todos los compuestos. La Figura 4.5 muestra estos resultados.

Se aprecia que el efecto de aumentar la presión es similar para el caso de la oxidación de DMM aunque con algunos matices.

El C_2H_2 , como nuevo elemento introducido, también se ve afectado de la misma manera que el DMM, es decir, se produce un desplazamiento hacia temperaturas inferiores de la conversión del C_2H_2 al aumentar la presión. Dicho desplazamiento es más notable al pasar de 1 bar a 20 bar que de esta presión hasta otras más elevadas. Para la presión de 1 bar, la concentración de C_2H_2 comienza su descenso a 575 °C y se consume completamente a 750 °C. Sin embargo, para los casos de 20, 40 y 60 bar, el C_2H_2 empieza a consumirse alrededor de 300 °C y desaparece completamente entre 500 °C y 550 °C.

Para el caso del DMM se sigue observando el intervalo de temperatura en el que su concentración permanece constante, pero a un valor inferior al alimentado, entre 350 °C y 450 °C para, 20 bar aunque es difícilmente apreciable para las presiones de 40 y 60 bar ya que esta etapa se produce cuando la cantidad restante de DMM es de únicamente unas 10 ppm.

El CH_2O presenta un comportamiento atípico. Mientras otros productos mantienen sus valores máximos de concentración para las distintas presiones estudiadas, la concentración de CH_2O en el máximo para las presiones más bajas (1 y 20 bar) posee un valor de unas 300 ppm. Sin embargo, este valor es mayor entre 100 y 200 ppm, para 40 y 60 bar. Dado que se cumplen los balances al carbono en los casos de 1 y 20 bar, una posible explicación es que a altas presiones parte del C_2H_2 se haya transformado a CH_2O .

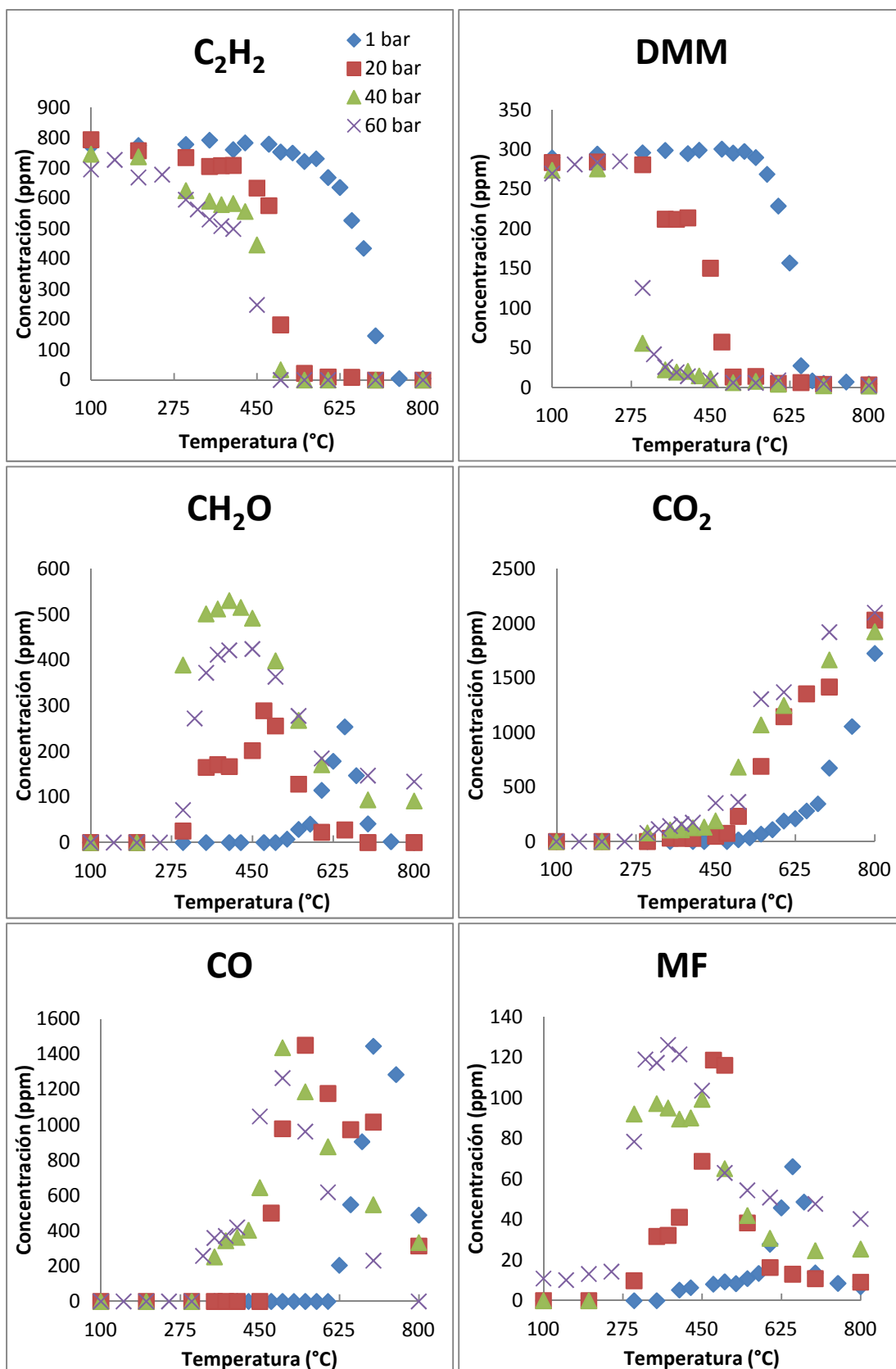


Figura 4.5. Influencia de la presión en mezclas C₂H₂-DMM ($\lambda=20$, 40% DMM (volumen)), en los experimentos M5, M6, M7 y M8 de la Tabla 3.2.

4.2.3. Influencia de la cantidad de DMM añadida a la mezcla C_2H_2 -DMM

Para comprobar cuál es el efecto de añadir una mayor o menor cantidad de DMM a la mezcla C_2H_2 -DMM, se han realizado experimentos para composiciones de 10 y 40% (volumen) de DMM. Éstas corresponden a concentraciones de 100 y 280 ppm de DMM, respectivamente. Se han tomado como representativos los experimentos a 20 bar de presión, puesto que dichas condiciones han sido analizadas en apartados anteriores, lo que permitirá establecer comparaciones con los resultados comentados anteriormente. La Figura 4.6 muestra los resultados obtenidos para mezclas C_2H_2 -DMM del 10 y el 40% de DMM (volumen) para cada compuesto estudiado.

Esta vez, el modificar la cantidad de DMM en la mezcla C_2H_2 -DMM no produce ningún cambio en la temperatura a la que comienza la reacción. Esto se ve reflejado en el hecho de que cada producto alcanza el máximo de concentración en el mismo valor de temperatura tanto para la condición de 10% (volumen) como para 40% (volumen) de DMM.

El único efecto significativo de aumentar la cantidad de DMM es que la concentración obtenida de los diferentes productos aumenta. Esto se debe a que, dejando fija la cantidad inicial de acetileno y aumentando la de DMM, el número de átomos de carbono disponibles durante la oxidación de la mezcla C_2H_2 -DMM es mayor. Este aumento se refleja en un incremento de las concentraciones de los diferentes productos.

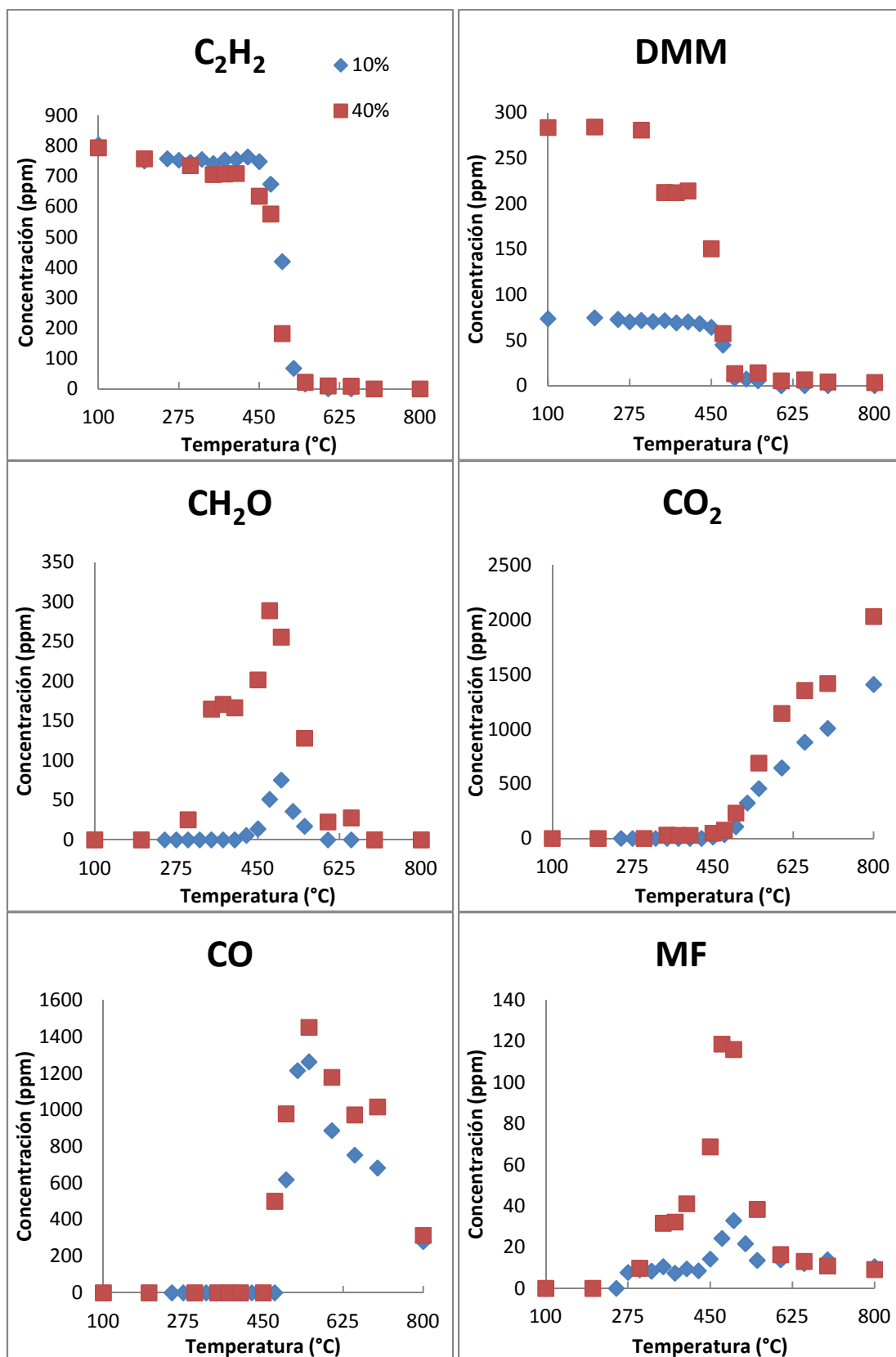


Figura 4.6. Influencia de la cantidad de DMM añadida a la mezcla C_2H_2 -DMM para concentraciones de 100 ppm (10% en volumen) y 280 ppm (40% en volumen) de DMM a la presión de 20 bar y $\lambda=20$ para los experimentos M2 y M6 de la Tabla 3.2.

5. Simulación y mecanismo cinético

Las simulaciones realizadas con los mecanismos cinéticos planteados durante el presente proyecto se han llevado a cabo mediante el software CHEMKIN II basado en el código SENKIN. Este software es capaz de determinar las concentraciones de salida de varios productos de reacción introduciendo previamente las condiciones iniciales de concentración de los diferentes reactivos, temperatura, presión y tiempo de residencia en el reactor. Para ello, se debe introducir un mecanismo cinético de reacción que permita realizar dichas simulaciones. Una explicación más detallada del funcionamiento de CHEMKIN II se encuentra en el Anexo D.

El mecanismo cinético utilizado en este proyecto para la oxidación de DMM parte del modelo desarrollado por Glarborg y cols. [21] sobre la reactividad de hidrocarburos con uno o dos átomos de carbono. Este modelo fue revisado y actualizado posteriormente por los mismos investigadores [22] y ampliado un año más tarde [23].

Partiendo de este mecanismo base, se han ido introduciendo diversas modificaciones dependiendo del proceso y compuestos estudiados. Así, se han añadido los subconjuntos de reacciones para describir el proceso de oxidación de:

- Dimetiléter (Alzueta y cols., 1999) [24]
- Etanol (Alzueta y cols., 2002) [25]
- Acetileno (Alzueta y cols., 2008) [20]
- Metil-formato (Dooley y cols., 2010) [26]
- Dimetoximetano (Daly y cols., 2001) [7]

El mecanismo cinético obtenido de esta forma se denominará “mecanismo inicial”. En este apartado, se expondrán los resultados obtenidos de la simulación utilizando este modelo en las condiciones de los experimentos de oxidación de DMM D6 ($\lambda=20$, 20 bar) y D8 ($\lambda=1$, 40 bar) de la Tabla 3.1, ya que son aquellos en los que la simulación con el mecanismo inicial ha dado peores resultados. Posteriormente, se han ido realizando modificaciones y añadiendo reacciones al mecanismo inicial hasta alcanzar una concordancia aceptable entre los resultados teóricos y experimentales. Una vez alcanzado el modelo final, se han realizado simulaciones para el resto de condiciones probadas experimentalmente, tanto de oxidación de DMM como de mezclas C_2H_2 -DMM. Además, mediante el análisis de velocidad de reacción se han determinado los posibles caminos de reacción y se ha observado cómo influyen las modificaciones realizadas en los resultados de la oxidación del DMM.

5.1. Modificaciones del mecanismo inicial

Este apartado comienza con la comparación entre los resultados experimentales y los simulados con el mecanismo inicial para dos experimentos en los que se observa claramente que una modificación del mecanismo es necesaria, experimentos D6 y D8 de la Tabla 3.1.

Continúa con la justificación de los cambios realizados en el mecanismo inicial. Finalmente se presentan los resultados obtenidos con dichas modificaciones y se validan con los datos experimentales hasta llegar al mecanismo final.

5.1.1. Resultados del mecanismo inicial

Los resultados de concentración de DMM experimentales y simulados en las condiciones de los experimentos D6 y D8 de la Tabla 3.1 se muestran a continuación en la Figura 5.1

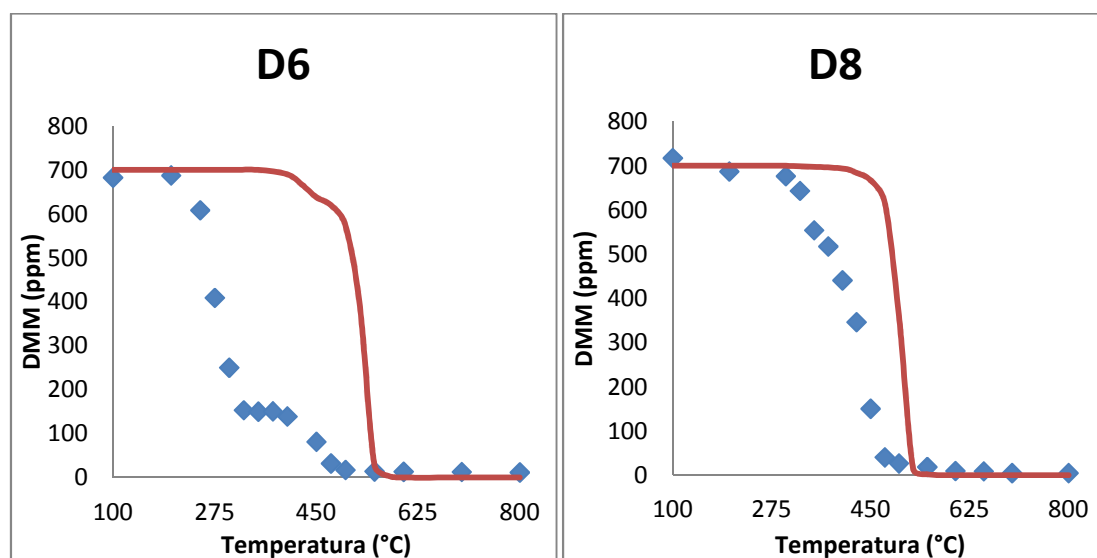


Figura 5.1. Resultados de concentración de DMM experimentales (símbolos) frente a simulados (líneas) para los experimentos D6 ($\lambda=20$, 20 bar) y D8 ($\lambda=1$, 40 bar) de la Tabla 3.1 utilizando el mecanismo inicial.

En el caso del experimento D8, la tendencia de la concentración del DMM se consigue reproducir, aunque a temperaturas más elevadas (en el experimento la conversión de DMM comienza a 300 °C y en la simulación a 400 °C). Es, en el experimento D6 donde, no sólo la temperatura de comienzo de reacción para el caso experimental es distinta a la de la simulación, sino que además la tendencia no se cumple. El modelo cinético es incapaz de reproducir los resultados de concentración de DMM en el intervalo de temperatura de 300-400 °C en el que dicha concentración se mantiene constante y, por ello, se han realizado varias modificaciones en el mecanismo inicial que se explicarán a continuación.

5.1.2. Parámetros cinéticos de Suzaki y cols.

La primera hipótesis planteada es que el causante de esta zona de concentración constante de DMM es un intermedio de reacción oxigenado, ya que aparece en condiciones oxidantes, de fórmula química $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$. Este intermedio es una de las especies involucradas en el mecanismo cinético inicial y las reacciones en las que el intermedio interviene vienen determinadas por los parámetros cinéticos estimados por Curran y cols. [27]. Sin embargo, Suzaki y cols. [28] propusieron otros parámetros cinéticos que se recopilan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Parámetros cinéticos de Suzaki y cols. [28].

Reacciones	k_0 (mol,cm,s,K)	n	E_a (cal/mol)
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	$2.18 \cdot 10^9$	0.00	15845
$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.25 \cdot 10^{13}$	0.00	20100

En la Figura 5.2 se muestra una comparativa entre los resultados experimentales y los obtenidos al simular el mecanismo cinético inicial y el mecanismo actualizado con los parámetros cinéticos propuestos por Suzaki y cols. [28].

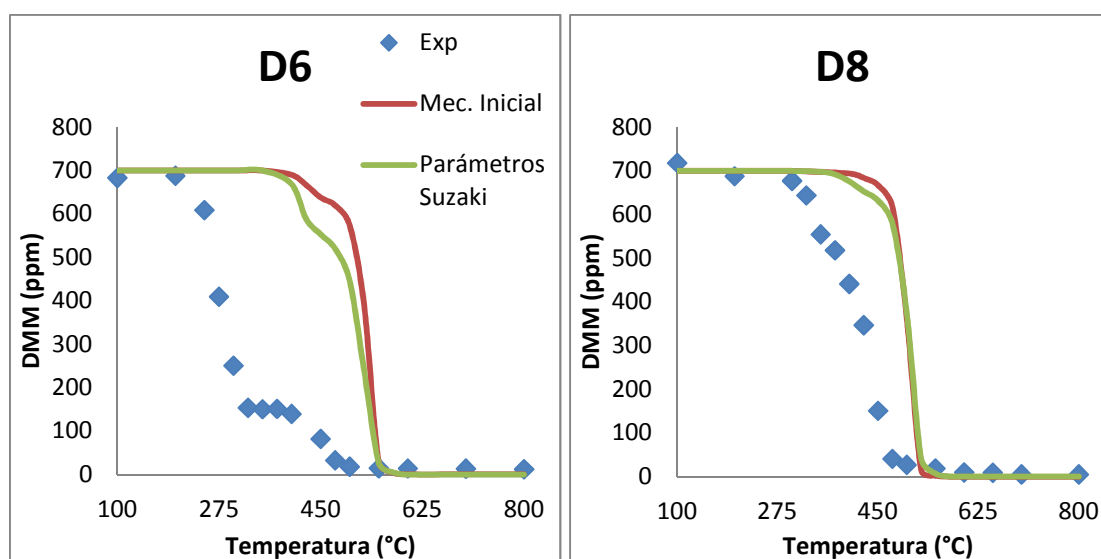


Figura 5.2. Comparación de los resultados experimentales de concentración de DMM (símbolos) con los simulados (líneas) con el mecanismo inicial y el mecanismo modificado con los parámetros cinéticos de Suzaki y cols. [28] para los experimentos D6 ($\lambda=20$, 20 bar) y D8 ($\lambda=1$, 40 bar) de la Tabla 3.1.

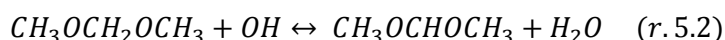
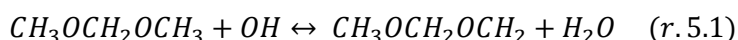
En la Figura 5.2, se puede observar como la actualización de los parámetros cinéticos con los nuevos parámetros de Suzuki y cols. [28] apenas produce diferencias con respecto al mecanismo inicial para el experimento D8. Sin embargo, para el experimento D6, se observa una diferencia más apreciable entre los resultados del mecanismo inicial y el modificado.

Pese a los cambios observados, el mecanismo todavía no es capaz de reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales y requiere de más modificaciones.

5.1.3. Reacciones en condiciones oxidantes y reacciones con el intermedio

El utilizar los parámetros de Suzuki y cols. [28] para las reacciones que involucran el intermedio $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ ha dado resultados más acordes con los experimentales pero no aceptables. Por ello, se han llevado a cabo otras dos modificaciones más que se explicarán a continuación.

Como indican Daly y cols. [7], y se confirmará más adelante cuando se realice el análisis de los posibles caminos de reacción, el DMM comienza descomponiéndose en dos radicales según las reacciones de abstracción de hidrógeno:



La primera de las modificaciones que se han realizado ha sido la incorporación al mecanismo de una serie de reacciones que pueden adquirir relevancia en condiciones oxidantes. Dichas reacciones aparecen en la publicación de Daly y cols. [7], pero no habían sido añadidas al mecanismo inicial. Se trata de una serie de reacciones en las cuales tanto el DMM, como los otros dos radicales principales en los que se descompone (r. 5.1 y r. 5.2), reaccionan con O_2 y HO_2 (reactivos propios de condiciones oxidantes) para dar una serie de productos finales. Estas reacciones y los correspondientes parámetros cinéticos se exponen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Reacciones en condiciones oxidantes (R. oxidantes).

Reacciones	k_0 (mol,cm,s,K)	n	E_a (cal/mol)
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0.00	17686
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^{12}$	0.00	15296
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{10}$	0.00	-670
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1 \cdot 10^{12}$	0.00	0
$\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{10}$	0.00	-670
$\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$1 \cdot 10^{12}$	0.00	0

Para realizar la segunda de las modificaciones, se han estimado los parámetros cinéticos de varias reacciones, en las cuales, los radicales que se forman al descomponerse el

DMM por las reacciones (r. 5.1) y (r. 5.2), se hacen reaccionar con O_2 y con HO_2 para formar el compuesto intermedio ($CH_3OCH_2O_2$), que supuestamente es el responsable de la zona en la que la concentración de DMM permanece constante. La Tabla 5.3 recoge estas reacciones y los parámetros cinéticos estimados.

Tabla 5.3. Reacciones de formación del intermedio $CH_3OCH_2O_2$ (R. intermedio)

Reacciones	k_0 (mol,cm,s,K)	n	E_a (cal/mol)
$CH_3OCH_2OCH_2+O_2=CH_3OCH_2O_2+CH_2O$	$1 \cdot 10^{12}$	0.00	0
$CH_3OCH_2OCH_2+HO_2=CH_3OCH_2O_2+CH_2OH$	$1 \cdot 10^{12}$	0.00	0
$CH_3OCHOCH_3+O_2=CH_3OCH_2O_2+CH_2O$	$1 \cdot 10^{12}$	0.00	0
$CH_3OCHOCH_3+HO_2=CH_3OCH_2O_2+CH_2OH$	$1 \cdot 10^{12}$	0.00	0

Los grupos de reacciones de las Tablas 5.2 y 5.3 se introdujeron por separado en el mecanismo y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.3.

Se puede observar que el efecto de añadir las reacciones para condiciones oxidantes (R. oxidantes) es el mismo para ambos experimentos. De forma similar al mecanismo inicial, se produce un rápido descenso de la concentración del DMM, pero esta vez comienza a temperaturas más bajas. Este efecto hace que los resultados experimentales sean muy parecidos a los simulados en el caso de tener condiciones estequiométricas (experimento D8) no así en el caso de condiciones oxidantes (experimento D6).

Por el contrario, el hecho de añadir solamente las reacciones de formación del $CH_3OCH_2O_2$ (R. intermedio) es más favorable para el caso del experimento D6, donde se observa una zona entre 350-500 °C la cual, aunque bastante irregular, se asemeja a la zona de concentración constante experimental.

Puesto que cada conjunto de reacciones (R. oxidantes o R. intermedio) favorece a distintos experimentos (D8 o D6 respectivamente), la próxima modificación del mecanismo es añadir ambos conjuntos de reacciones químicas para ver si se produce alguna mejora de los resultados teóricos respecto a los experimentales en estos dos casos analizados.

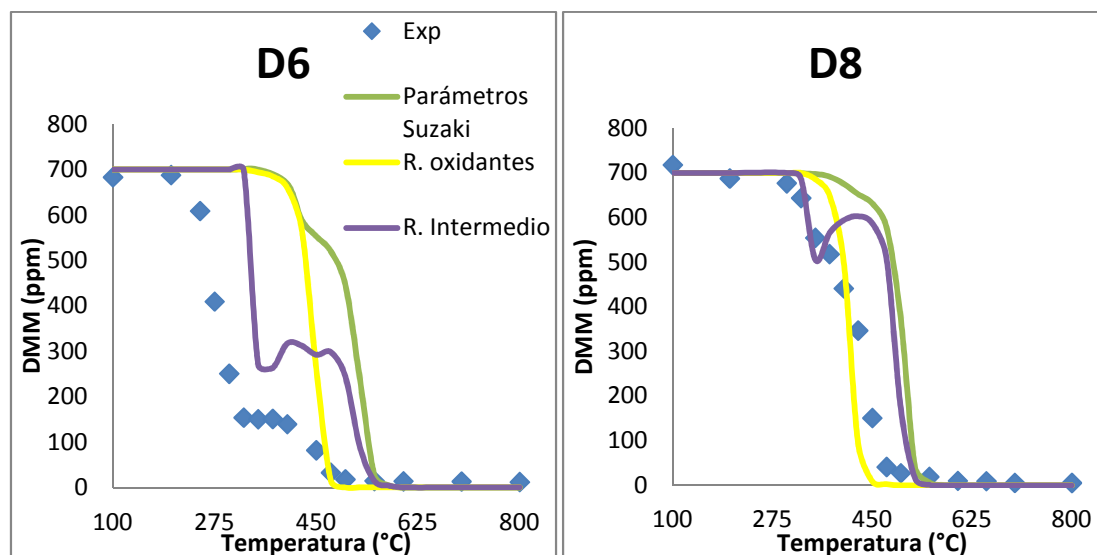


Figura 5.3. Comparación de los resultados experimentales de concentración de DMM (símbolos) con los simulados (líneas) con el mecanismo modificado con los parámetros cinéticos de Suzuki y cols. [28], el mecanismo incluyendo las reacciones oxidantes y el mecanismo con las reacciones de formación del intermedio $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ para los experimentos D6 ($\lambda=20$, 20 bar) y D8 ($\lambda=1$, 40 bar) de la Tabla 3.1.

5.1.4. Mecanismo cinético final

El mecanismo final consiste en implementar simultáneamente las tres modificaciones desarrolladas anteriormente en los apartados 5.1.2, 5.1.3 y 5.1.4. Éstas son: parámetros de Suzuki y cols. [28], reacciones para condiciones oxidantes (R. oxidantes) y reacciones de formación de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ (R. intermedio). Las especies y reacciones que conforman este mecanismo cinético final se encuentran recopiladas en el Anexo E.

Los resultados obtenidos con el mecanismo final se presentan en la Figura 5.4, para los experimentos D6 y D8 de la Tabla 3.1.

Como se observa en la Figura 5.4, el efecto de añadir los dos conjuntos de reacciones simultáneamente y los parámetros cinéticos actualizados de Suzuki y cols. [28] tiene efectos favorables para el caso del experimento D6 ($\lambda=20$, 20 bar), llegando a reproducir perfectamente la zona de concentración constante del experimento tanto en valores de concentración como de temperatura. Sin embargo, para el caso del experimento D8 ($\lambda=1$, 40 bar) los resultados de la simulación empeoran con respecto a los obtenidos al añadir sólo las reacciones en condiciones oxidantes (véase Figura 5.3). Aun así, el resultado puede considerarse satisfactorio ya que el modelo es capaz de predecir la tendencia de consumo de DMM.

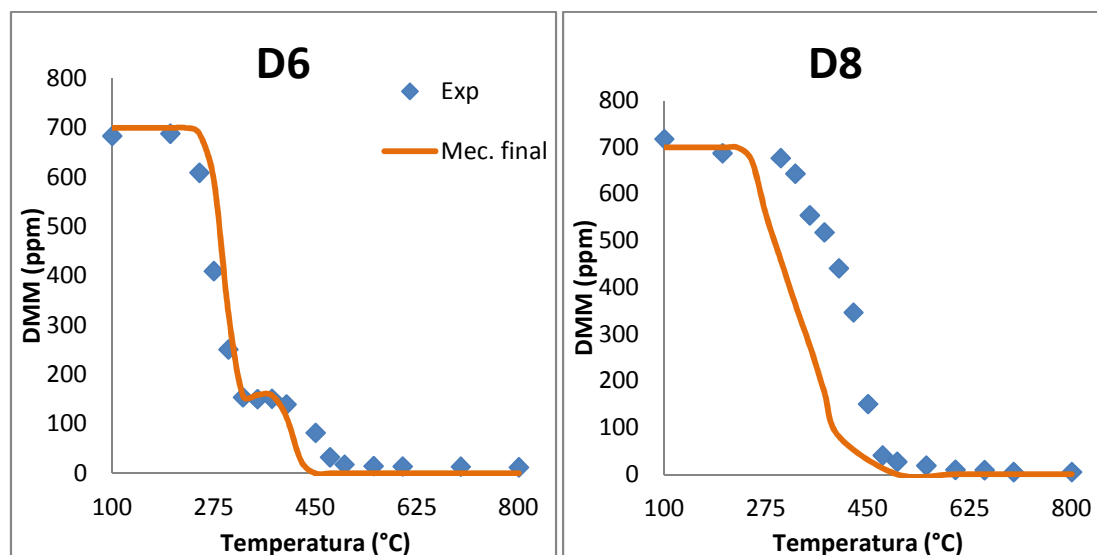


Figura 5.4. Comparación de los resultados experimentales (símbolos) con los obtenidos con el mecanismo final (líneas), para los experimentos D6 ($\lambda=20$, 20 bar) y D8 ($\lambda=1$, 40 bar) de la Tabla 3.1.

5.2. Análisis de los caminos de reacción

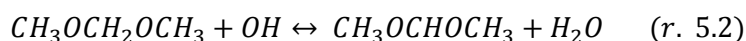
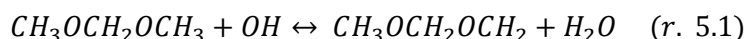
En este apartado se lleva a cabo el estudio de los posibles caminos de reacción para la conversión del DMM que pueden obtenerse mediante el análisis de la velocidad de reacción, utilizando el mecanismo final. Un camino de reacción es aquel conjunto de reacciones químicas que se llevan a cabo desde el comienzo de la descomposición del DMM hasta la obtención de los productos finales, pasando por los compuestos intermedios que aparecen en el transcurso del proceso.

La finalidad de este análisis es determinar cuáles son las reacciones químicas que más influyen en el proceso, mediante qué reacciones se obtienen los diferentes productos, así como averiguar más detalladamente cuáles son los cambios que producen las modificaciones introducidas en el mecanismo cinético.

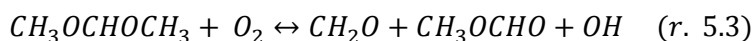
Para realizar este análisis se elige un punto en el que la oxidación del DMM se esté llevando a cabo. El propio software indica en qué reacciones se forman y se consumen cada uno de los compuestos implicados en la oxidación. De esta forma, se puede determinar en qué compuestos se va transformando el DMM hasta llegar a los productos finales.

Un esquema simplificado de este mecanismo de reacción con los principales caminos de reacción se presenta en la Figura 5.5.

El primer paso, común en todas las condiciones estudiadas, es la descomposición del dimetoximetano en dos radicales $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ y $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ mediante reacciones de abstracción de hidrógeno, tal y como fue comentada en el apartado 5.1.3 (r. 5.1 y r. 5.2).



El $CH_3OCHOCH_3$ se descompone de igual manera tanto para condiciones estequiométricas como oxidantes, dando lugar a metil-formato (MF) y formaldehído según la reacción r. 5.3:



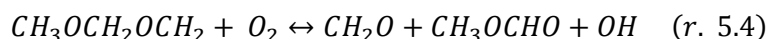
Esta reacción es una de las añadidas al mecanismo original, perteneciente al conjunto de reacciones que se daban para condiciones oxidantes (R. oxidantes).

Mientras que el CH_2O se transforma en CO y posteriormente en CO_2 mediante un camino de reacción simple ($CH_2O \rightarrow HCO \rightarrow CO \rightarrow CO_2$), el MF puede descomponerse mediante tres vías. Para condiciones oxidantes, se descompone en dos radicales formados por reacciones de abstracción de H, CH_2OCHO y CH_3OCO . El CH_2OCHO se descompone de dos maneras, hacia CH_2O y HCO o pasando por una serie de radicales hasta unirse con el camino de reacción del intermedio $CH_3OCH_2O_2$ mientras que el CH_3OCO se descompone directamente a CO_2 y a CH_2O ($CH_3OCO \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_3O \rightarrow CH_2O$). La tercera vía corresponde a las condiciones estequiométricas y en ella el MF se convierte en metanol y posteriormente en CH_2O .

El CH_2O es un compuesto en el cual convergen diferentes radicales y compuestos de la reacción, obtenidos tanto en condiciones estequiométricas como en condiciones oxidantes. El CH_2O se descompone de la misma forma para todas las condiciones de reacción, llegando a CO y posteriormente a CO_2 , a excepción de su descomposición a CH_4 , que sólo aparece para condiciones estequiométricas y reductoras tal y como se observó en el apartado 4.1.3.

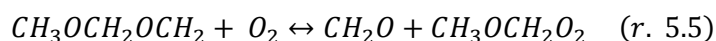
Es en la descomposición del $CH_3OCH_2OCH_2$ donde se aprecian los cambios introducidos en el mecanismo original. Una vez que el DMM se descompone a $CH_3OCH_2OCH_2$, éste puede continuar su descomposición mediante dos caminos posibles dependiendo de la cantidad de O_2 disponible en el medio de reacción.

Para condiciones estequiométricas, el $CH_3OCH_2OCH_2$ sigue una descomposición similar al $CH_3OCHOCH_3$ mediante la siguiente reacción:



Esta reacción también es parte del conjunto de reacciones añadidas al mecanismo inicial para condiciones oxidantes (R. oxidantes). Al igual que la reacción (r. 5.3), se generan los mismos productos y evolucionan hasta CO_2 , como también se ha visto para $CH_3OCHOCH_3$.

En el caso en que las condiciones sean oxidantes ($\lambda=20$), el $CH_3OCH_2OCH_2$ sigue un camino de reacción más complejo. Para estas condiciones, el $CH_3OCH_2OCH_2$ se descompone según una de las reacciones perteneciente al conjunto de las reacciones de formación del intermedio $CH_3OCH_2O_2$ (R. intermedio):



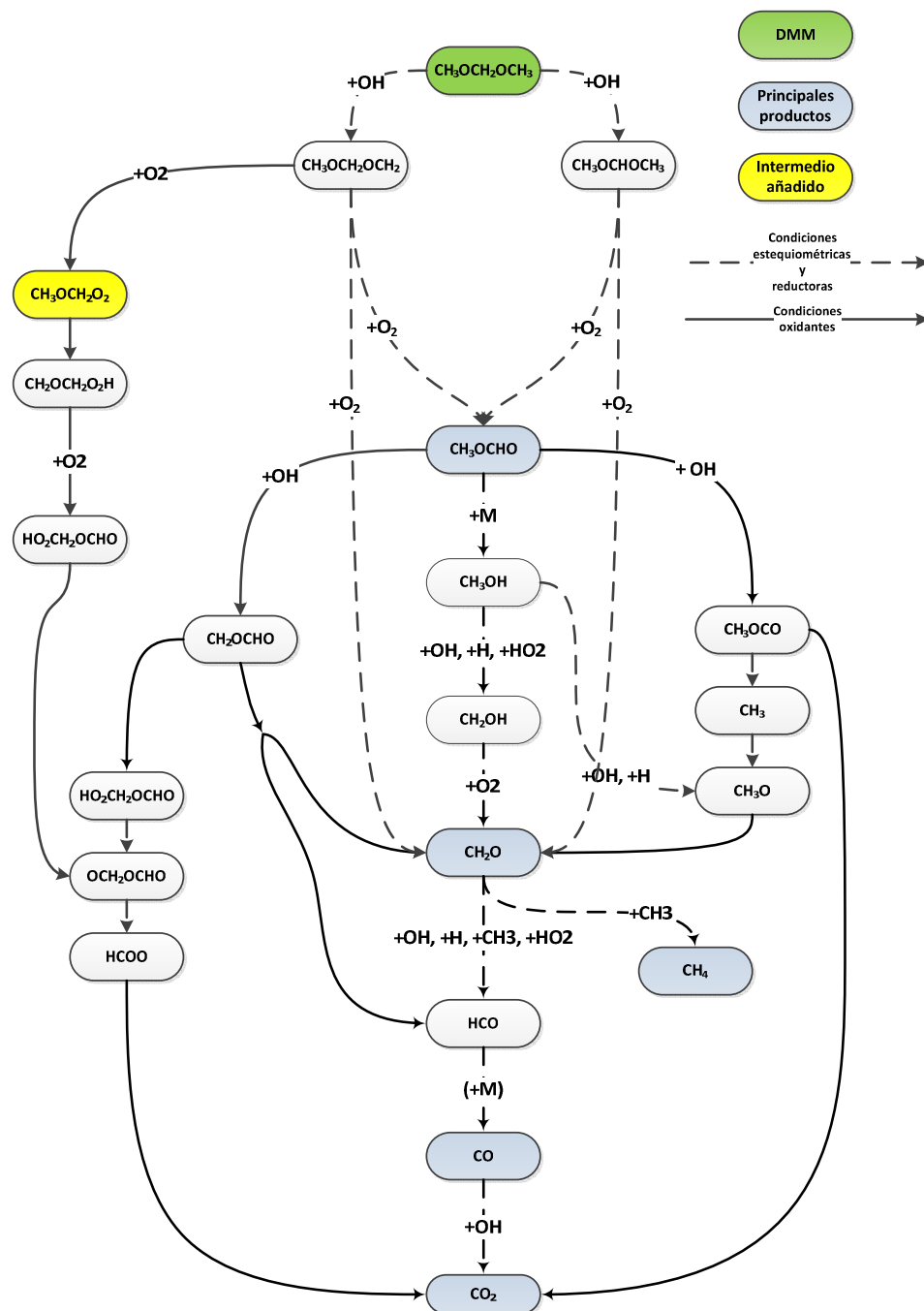
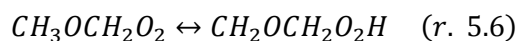


Figura 5.5. Camino de reacción de la oxidación del DMM. Las líneas punteadas corresponden a condiciones estequiométricas y reductoras y las líneas continuas a condiciones oxidantes. En gris se encuentran los principales productos obtenidos en los experimentos.

Este intermedio continúa descomponiéndose mediante la primera reacción de la Tabla 5.1 para el que se han utilizado los parámetros cinéticos actualizados propuestos por Suzaki y cols. [28]:



Estos intermedios continúan su descomposición hasta llegar a $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$, el cual también aparece en uno de los caminos de reacción de la descomposición de metil-formato (MF), como se ha comentado anteriormente.

En definitiva, los resultados obtenidos al comparar los datos experimentales con los simulados utilizando el mecanismo final (apartado 5.1.4), verifican que para condiciones oxidantes, la oxidación del DMM pasa por un complejo camino de reacción que involucra al intermedio $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$. Este hecho puede ser la causa para la zona de composición de DMM constante que se observa para condiciones oxidantes. Por el contrario, para condiciones estequiométricas y reductoras, la descomposición del DMM no se lleva a cabo a través del intermedio $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$, sino que se produce mediante caminos de reacción más sencillos. Estos resultados indican que las modificaciones realizadas en el presente proyecto sobre el mecanismo inicial han mejorado la predicción de los resultados experimentales de la oxidación de DMM.

Para el caso de mezclas C_2H_2 -DMM, la oxidación de C_2H_2 se produce tal y como se muestra en la Figura 5.6.

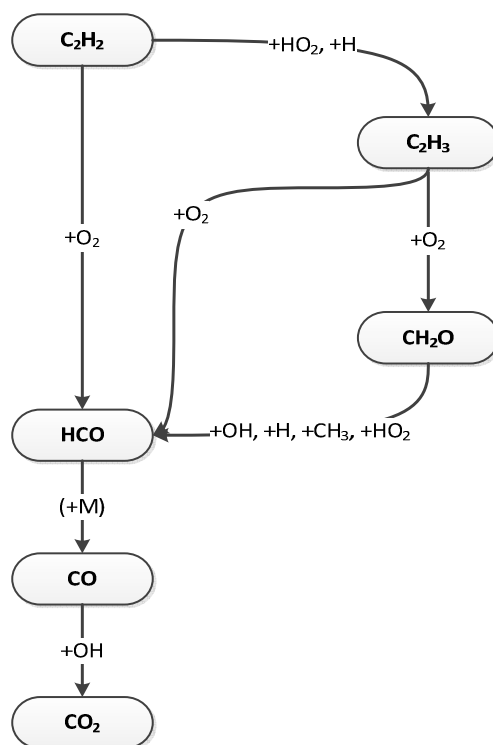


Figura 5.6. Caminos de reacción de la oxidación de C_2H_2 para las mezclas C_2H_2 -DMM, condiciones Tabla 3.2.

El acetileno comienza su oxidación mediante dos vías. En la primera, reacciona con O_2 para dar HCO , tal y como se menciona en la investigación de Alzueta y cols. [20]. La segunda vía corresponde a un par de reacciones en las que el acetileno interacciona con radicales H y HO_2 para dar un radical C_2H_3 , que no se encuentra en el estudio citado anteriormente [20]. Este radical se descompone al reaccionar con O_2 para dar HCO y CH_2O . Finalmente, el CH_2O se oxida a HCO y continúa hasta la formación de CO_2 .

La formación de CH_2O confirma la teoría supuesta en el subapartado 4.2.2, la cual explicaba que una parte de C_2H_2 se había oxidado a CH_2O .

Por otra parte, los caminos de reacción para la oxidación del DMM en el caso de mezclas C_2H_2 -DMM no sufren ninguna variación con respecto a lo expuesto anteriormente en la Figura 5.5.

5.3 Resultados de las simulaciones

El mecanismo final se ha utilizado para realizar simulaciones de todos los experimentos realizados durante el proyecto, tanto de oxidación de DMM como de oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM. Con la finalidad de mostrar la mayor cantidad de resultados, así como analizar posibles puntualizaciones, para el caso de oxidación de DMM se presentan en cada apartado los resultados obtenidos para las tres estequiometrías estudiadas a una presión fija. En el caso de mezclas C_2H_2 -DMM, sólo se analizarán los resultados de los experimentos con 40% (volumen) de DMM ya que son análogos a los resultados obtenidos para 10% (volumen) de DMM.

5.3.1. Simulación de la oxidación de DMM a 1 bar

En apartados anteriores se ha visto como el mecanismo cinético final ajusta, en determinadas condiciones, de una manera aceptable los datos experimentales. Sin embargo, para el caso de los experimentos realizados a presión de 1 bar, el modelo reproduce las tendencias experimentales con un desfase hacia temperaturas superiores. La Figura 5.7 muestra dichos resultados.

Como se expuso en el capítulo 4 de “Resultados experimentales”, las diferencias entre los experimentos para $\lambda=1$ y $\lambda=0,7$ eran apenas apreciables. Este hecho se traslada también a las simulaciones donde, como se observa en la Figura 5.7, los resultados para $\lambda=1$ y $\lambda=0,7$ se superponen tanto para DMM como para productos.

Para el DMM, el modelo señala el comienzo de la reacción a 650 °C para todas las λ estudiadas, siendo dicha temperatura unos 200 °C superior al inicio de la reacción en los experimentos. Este retraso del comienzo de la reacción se traslada al resto de productos ya que el modelo predice su aparición a 650 °C.

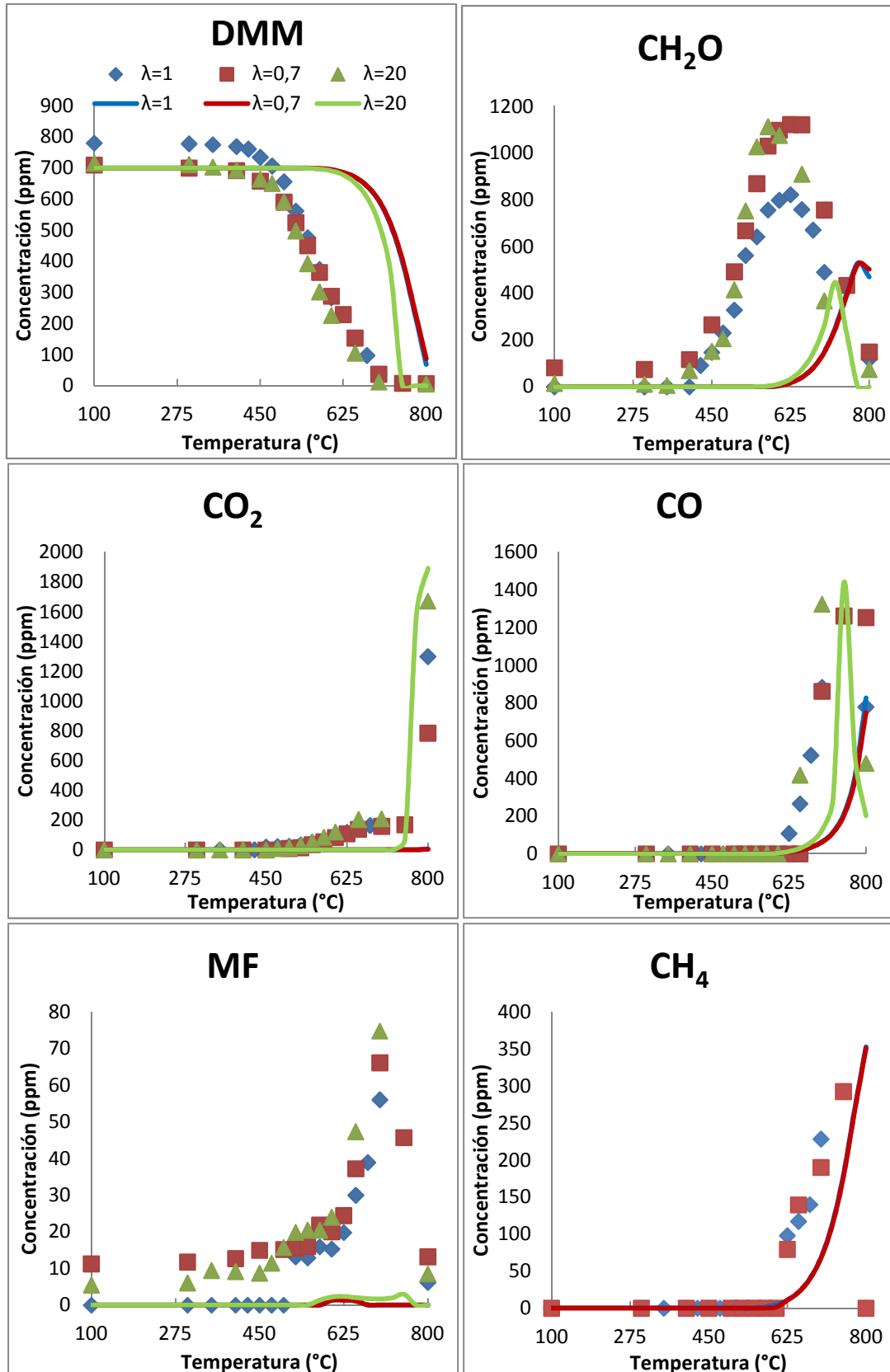


Figura 5.7. Comparación de resultados experimentales (símbolos) frente a simulados (líneas) para 1 bar y diferentes estequiometrías ($\lambda=1$, $\lambda=0.7$ y $\lambda=20$) en los experimentos D1, D2 y D3 de la Tabla 3.1.

La excepción se encuentra en el caso del CO_2 , para $\lambda=1$ y $\lambda=0,7$, ya que es a $800\text{ }^\circ\text{C}$ donde el modelo percibe una cantidad minúscula de CO_2 (inferior a 10 ppm). Para $\lambda=20$, aunque el modelo no predice las concentraciones inferiores a 200 ppm en el intervalo de $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, sí que predice una concentración similar a la experimental para $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para el caso del CO, también para $\lambda=20$, llega a predecir concentraciones similares a las experimentales.

Los peores resultados del modelo son los correspondientes al MF. El modelo predice el comienzo de la aparición de MF a $650\text{ }^\circ\text{C}$ al igual que el resto de productos (exceptuando el CO_2). Sin embargo, las cantidades predichas por el modelo para MF nunca superan las 10 ppm.

Los resultados que se han analizado son similares a los obtenidos en otro estudio realizado por el mismo grupo de investigación [29]. En dicho estudio, se investigaba la oxidación de DMM en un reactor de flujo a presión atmosférica donde se alcanzaban temperaturas de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizando un mecanismo cinético similar al de este proyecto, se podía observar como la tendencia de los datos experimentales de CO_2 se reproducía en el intervalo de $800\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ haciendo que, para el modelo estudiado en el presente proyecto, el intervalo ideal de temperaturas para observar la conversión completa del DMM sea de $100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.2. Simulación de la oxidación de DMM a 20 bar

A partir de 20 bar, el modelo predice resultados más acordes con los experimentos. Comienza a aparecer la zona de concentración constante que se observa en algunos de los productos, así como en el DMM. La generación de CO_2 se muestra de manera más completa, debido a que el modelo predice que un aumento de la presión produce un adelantamiento del comienzo de la reacción, coincidiendo con los resultados experimentales (capítulo 4). La Figura 5.8 muestra los resultados obtenidos para la oxidación de DMM a 20 bar.

El cambio más importante que se produce al aumentar la presión de 1 bar hasta 20 bar es que, en este caso, el modelo predice de manera correcta el comienzo de la reacción a la temperatura de $275\text{ }^\circ\text{C}$ y por lo tanto, el inicio de la formación de los diferentes productos.

Para $\lambda=1$ y $\lambda=0,7$, las concentraciones de los resultados simulados son similares, salvo en el caso del CO_2 y el CO donde, para $\lambda=0,7$, y a temperaturas altas, el aumento de CO_2 se ve frenado, mientras que la concentración de CO no desciende. Estos datos indican que el modelo tiene en cuenta la diferencia entre condiciones estequiométricas y reductoras, ya que es para estas últimas donde se favorece la aparición de CO.

Como se comentó en apartados anteriores, el mecanismo para $\lambda=20$ predice la existencia de un intermedio ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$) que mantiene la concentración de DMM constante en un intervalo de temperaturas de $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Esta tendencia también es predicha por el mecanismo para el caso de los productos, ya que tanto CH_2O , CO y MF presentan esta zona de concentración constante a las mismas temperaturas que el DMM.

El modelo predice mejor la tendencia de los resultados experimentales, en comparación al caso de 1 bar, para el caso del MF, alcanzando los valores experimentales de concentración máxima para los tres valores de λ . No es el caso del CH_2O . El modelo sigue reproduciendo adecuadamente la tendencia de producción y consumo, pero no se alcanzan los valores de concentración máxima obtenidos en los experimentos.

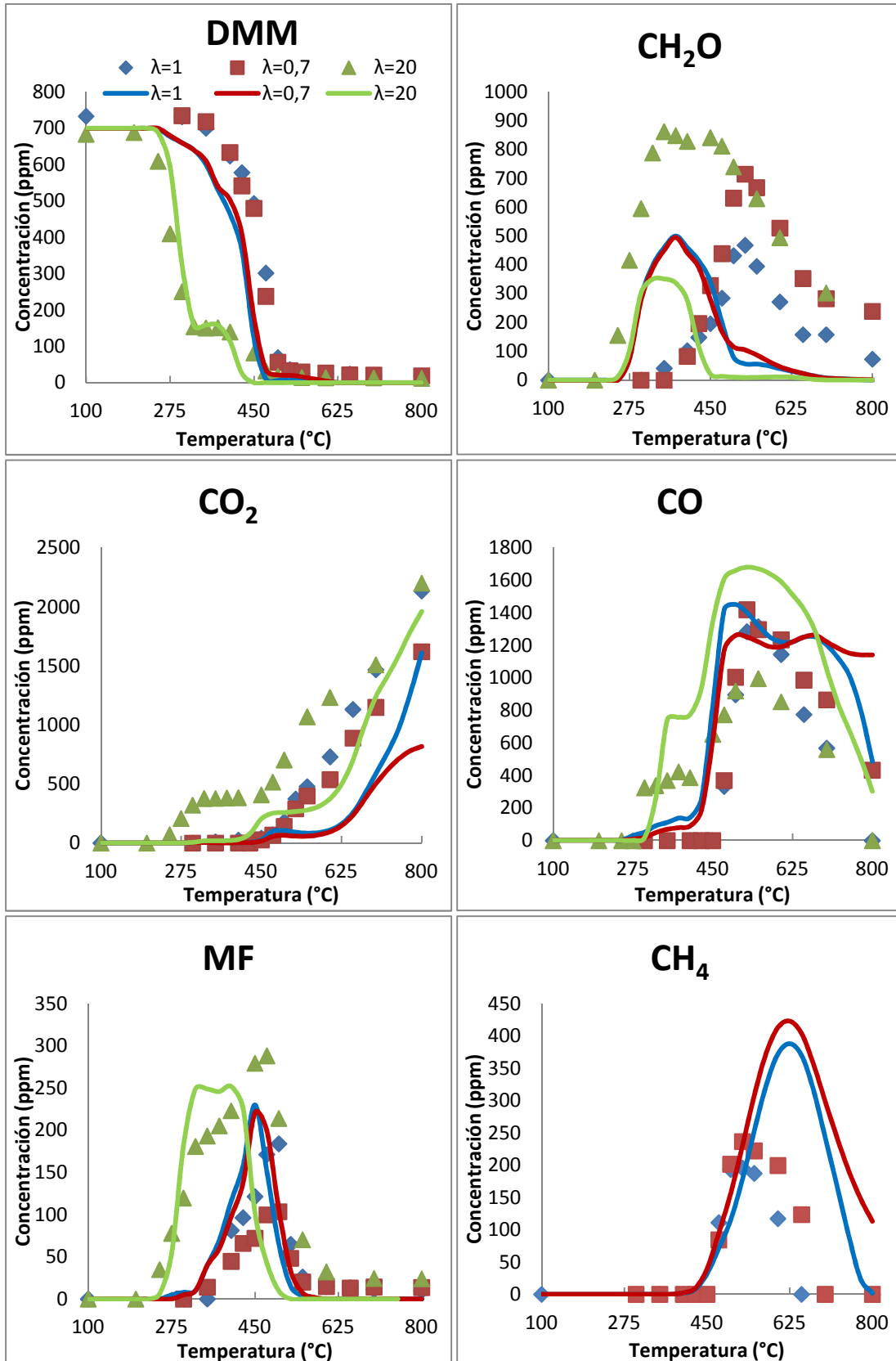


Figura 5.8. Comparación de resultados experimentales (símbolos) frente a simulados (líneas) para 20 bar y diferentes estequiometrías ($\lambda=1$, $\lambda=0.7$ y $\lambda=20$) en los experimentos D4, D5 y D6 de la Tabla 3.1.

Por último, comentar que el modelo predice cantidades elevadas de CH_4 (400 ppm) que no aparecían a 1 bar debido al desfase de temperaturas. Otro punto que se debe mencionar es que el CH_4 , al igual que el CO_2 , no comienza a producirse en el momento en el que el DMM empieza a consumirse. Siendo que, para 1 bar, comenzaba a aparecer cuando el DMM se consumía se puede concluir que la reacción de producción de CH_4 se ve afectada por la presión.

5.3.3. Simulación de la oxidación de DMM a 40 bar

El hecho de aumentar la presión a 40 bar no produce cambios significativos con respecto al caso anterior de 20 bar, Figura 5.9. El modelo presenta las mismas particularidades observadas en el apartado 5.3.2, salvo por pequeñas puntualizaciones que se detallan a continuación.

En el capítulo 4, apartado 4.1.2, se explicaba que el efecto de adelantar el comienzo de la reacción a menores temperaturas a medida que se aumentaba la presión era menos notable para presiones de 20 a 60 bar. Así, a 40 bar, donde experimentalmente la reacción sigue comenzando a una temperatura similar que para 20 bar (275-300 °C), el modelo predice correctamente que el comienzo de la reacción se mantiene en 275 °C.

La zona de concentración constante que se produce a $\lambda=20$ se ha reducido a un intervalo de 300-350 °C, y ya no se comporta como una meseta, sino como una breve interrupción de la caída de concentración de DMM. Este hecho se traduce a los principales productos que mantienen sus concentraciones durante este breve intervalo para continuar aumentando a mayores temperaturas.

El resto de tendencias observables se mantienen como en el apartado anterior.

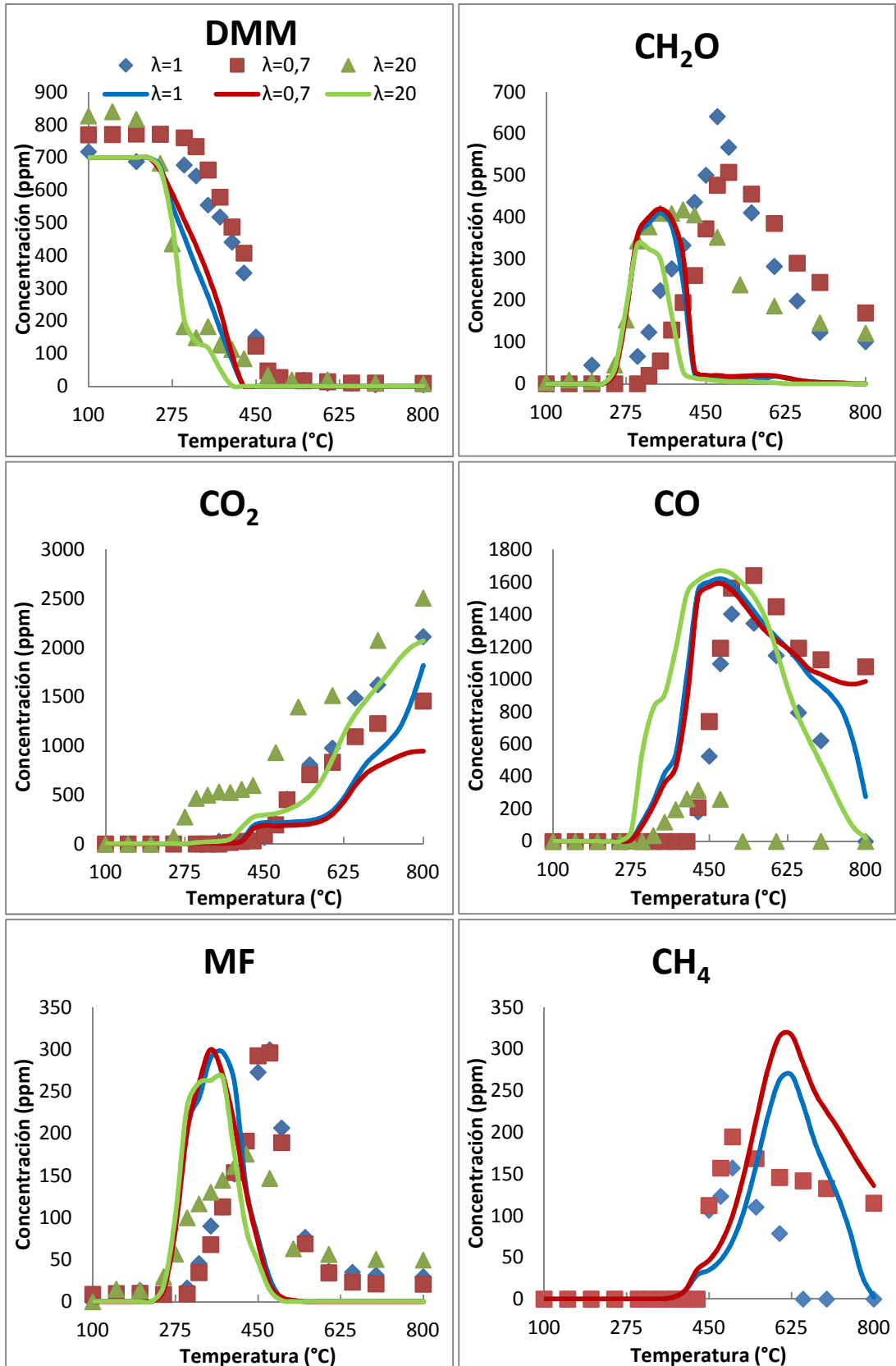


Figura 5.9. Comparación de resultados experimentales (símbolos) frente a simulados (líneas) para 40 bar y diferentes estequiometrías ($\lambda=1$, $\lambda=0.7$ y $\lambda=20$) en los experimentos D7, D8 y D9 de la Tabla 3.1.

5.3.4. Simulación de la oxidación de DMM a 60 bar

Considerando la presión de 60 bar, máxima presión estudiada, todas las tendencias observadas en el apartado anterior para 40 bar se repiten, Figura 5.10. La zona de concentración constante, en este caso, sólo se presenta durante 25 °C pero con una inclinación más pronunciada que en el caso anterior. Esto indica que a medida que se aumenta la presión, el modelo predice de manera menos notable la existencia del intermedio de reacción $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$, ya que a mayores presiones las reacciones son más rápidas. Esto coincide con el caso experimental ya que tampoco se observa la zona de concentración constante.

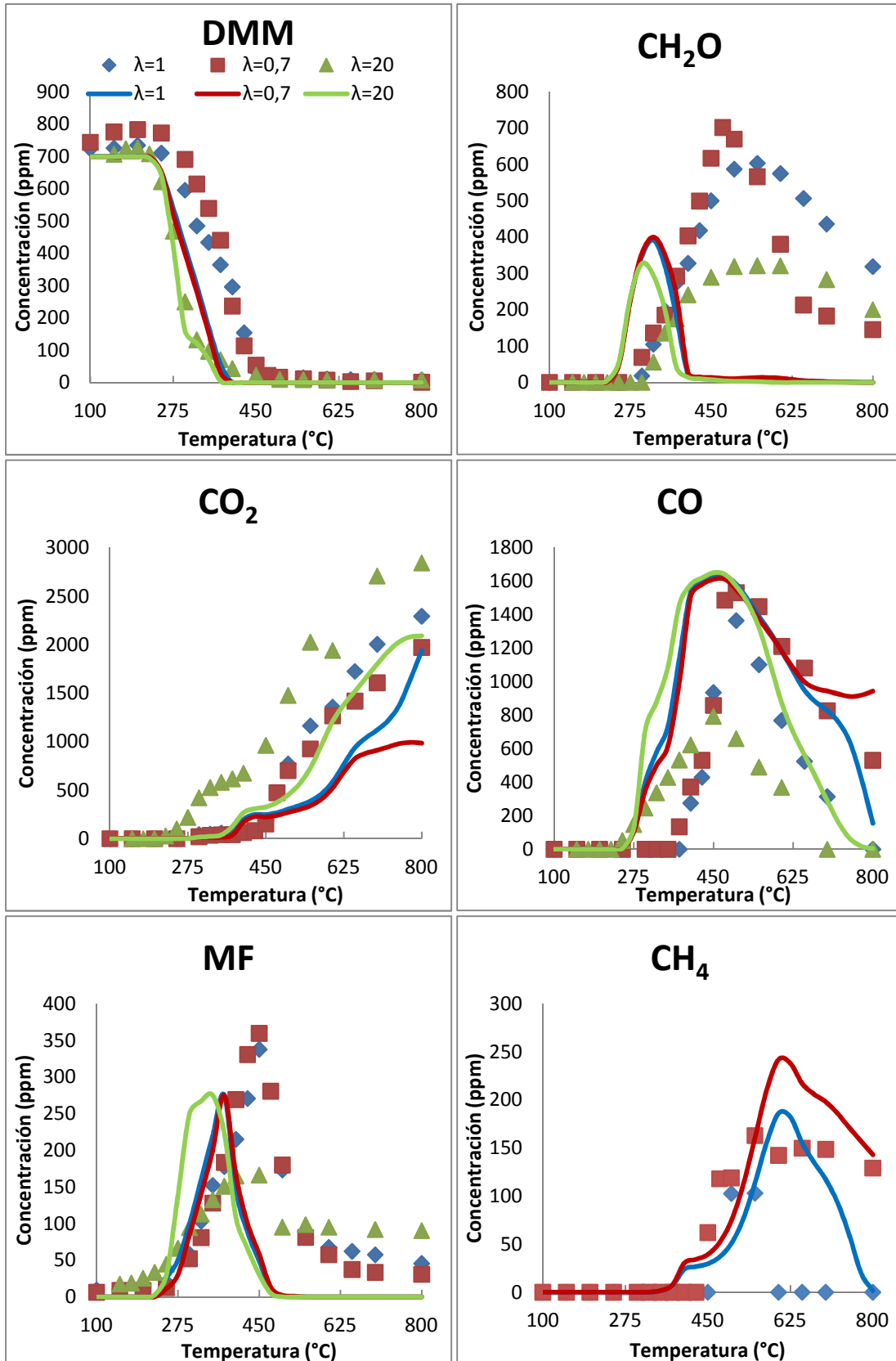


Figura 5.10. Comparación de resultados experimentales (símbolos) frente a simulados (líneas) para 60 bar y diferentes estequiometrías ($\lambda=1$, $\lambda=0.7$ y $\lambda=20$) en los experimentos D10, D11 y D12 de la Tabla 3.1.

5.3.5. Simulación de la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM con 40% (volumen) de DMM

Ya que los experimentos de oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM se han realizado manteniendo constante el valor de $\lambda=20$, se han representado simultáneamente los resultados tanto experimentales como simulados para las cuatro presiones de trabajo, para aquellos experimentos en los que la cantidad de DMM en la mezcla era del 40% (volumen). Los resultados de las simulaciones para mezclas C_2H_2 -DMM del 10% (volumen) de DMM son muy similares, a excepción de predecir unas cantidades menores de productos (no mostrados).

En la Figura 5.11, se presentan los resultados de las mezclas C_2H_2 -DMM donde se puede observar que el modelo se comporta de manera muy distinta a lo visto para los casos de la oxidación de DMM.

A diferencia de los resultados de la oxidación de DMM, es para el caso de 1 bar donde el modelo presenta los mejores resultados, llegando a reproducir casi perfectamente los resultados experimentales.

A medida que aumenta la presión, los resultados del modelo se alejan de los experimentales y comienzan a aparecer una serie de inestabilidades que se comentan a continuación. No obstante, el modelo predice la tendencia de los perfiles de concentración de los diferentes productos.

Para el caso de 20 bar, el modelo predice la zona de concentración constante al igual que en el caso de la oxidación de DMM para condiciones oxidantes. Sin embargo, las concentraciones son distintas ya que el modelo indica que la concentración de DMM se mantiene constante a unas 50 ppm, mientras que experimentalmente se observa que esta concentración constante es de unas 200 ppm. Este hecho se traslada al CH_2O , MF y CO como es usual. Además, se sigue reproduciendo la tendencia de adelantar la reacción a medida que se eleva la presión, siendo el cambio mayor de 1 bar a 20 bar que de 20 bar al resto de presiones.

El cambio más significativo, que se observa sólo en el caso de mezclas C_2H_2 -DMM, tiene que ver con el CO_2 y el CO. Una vez que el resto de compuestos se ha consumido por completo (a 20 bar esto ocurre aproximadamente a 450 °C), el CO, que estaba consumiéndose vuelve a elevar su concentración hasta 650 °C donde vuelve a descender. Simultáneamente, el CO_2 que estaba produciéndose, presenta un descenso de la concentración en contraposición al efecto observado en el CO. Los análisis de velocidad de reacción indican que el CO y el CO_2 no se están produciendo y consumiendo, respectivamente, si no que están consumiéndose (CO) y produciéndose (CO_2) a una velocidad de reacción más baja de lo correspondiente lo que genera este comportamiento. Dicho comportamiento anómalo del CO y el CO_2 se va corrigiendo a medida que se aumenta la presión.

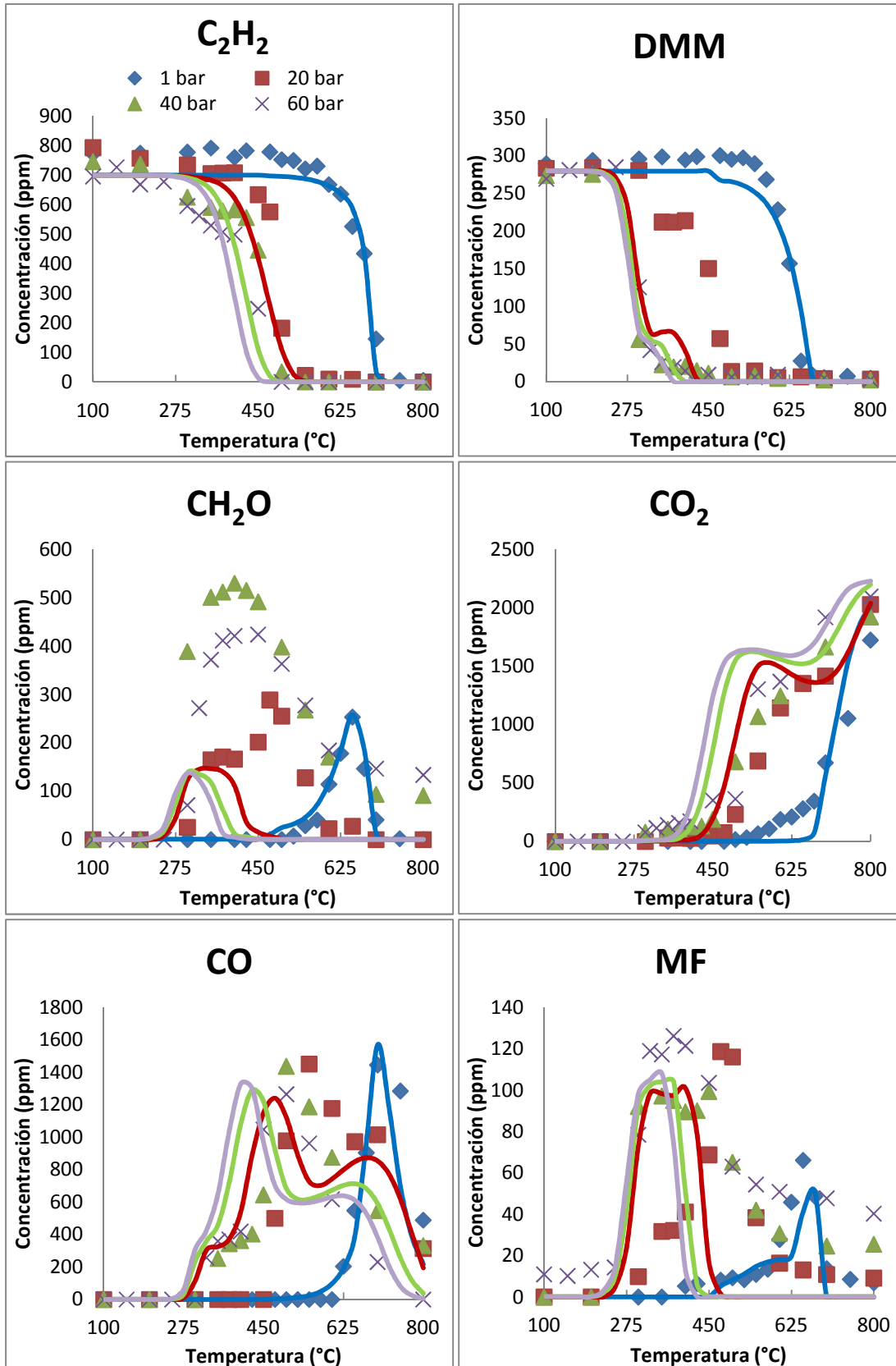


Figura 5.11. Comparación de resultados experimentales (símbolos) frente a simulados (líneas) para 40% (volumen) y diferentes presiones (1, 20, 40 y 60 bar) en los experimentos M5, M6, M7 y M8 de la Tabla 3.2.

Otro de los puntos negativos del mecanismo, para el caso de mezclas C_2H_2 -DMM, es el CH_2O , el cual, si bien llega a alcanzar las concentraciones experimentales en el caso de 1 bar, no supera las 200 ppm para los casos de altas presiones, mientras que, experimentalmente, se llegan a alcanzar las 500 ppm para las presiones más altas.

A medida que aumenta la presión, la zona de concentración constante va suavizándose tanto experimental como teóricamente, similar a lo visto en los casos de oxidación de DMM, llegando a ser casi inexistente a los 60 bar y trasladándose este comportamiento al CH_2O , MF y CO.

6. Conclusiones

En el presente proyecto se ha estudiado la oxidación del dimetoximetano (DMM) y de sus mezclas con acetileno, tanto desde el punto de vista experimental como de modelado cinético. Para el caso de la oxidación de DMM, se ha analizado la influencia que tiene el elevar la presión desde 1 bar hasta 60 bar y el efecto que tiene llevar a cabo la oxidación en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), reductoras ($\lambda=0,7$) y oxidantes ($\lambda=20$). Para el caso de mezclas C_2H_2 -DMM, se han estudiado las mismas presiones y el efecto de añadir cantidades distintas de DMM (10% y 40% en volumen), manteniendo en todos los casos las condiciones oxidantes ($\lambda=20$).

Las conclusiones que se pueden extraer de la parte experimental son las siguientes:

- El efecto que tiene la presión, tanto en la oxidación de DMM como en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM, es el desplazamiento que experimenta el comienzo de la reacción hacia temperaturas inferiores al elevar la presión. Este efecto es más notable al aumentar la presión desde 1 bar hasta 20 bar que desde 20 bar al resto de presiones estudiadas.
- Las condiciones oxidantes tienen diferencias en comparación con las otras dos condiciones. Para condiciones oxidantes, se produce una zona en la que la concentración de DMM se mantiene constante y, como consecuencia, la concentración del resto de productos que dependen directamente de la oxidación del DMM (formaldehído, MF y CO) presenta esa misma particularidad. Además, para condiciones oxidantes, no se ha detectado CH_4 , el cual aparece en el resto de condiciones estudiadas.
- El único efecto que tiene el aumentar la cantidad de DMM en la mezcla es aumentar consecuentemente la cantidad de los productos de la reacción

En lo que se refiere al modelado cinético del proceso, partiendo de un mecanismo inicial, se realizaron una serie de modificaciones para tratar de reproducir los datos obtenidos experimentalmente. Las modificaciones consistieron en actualizar los parámetros cinéticos de ciertas reacciones implicadas en el proceso, añadir reacciones con especies que cobran mucha importancia en condiciones oxidantes y añadir las reacciones de formación del intermedio oxigenado $CH_3OCH_2O_2$. Este mecanismo cinético final fue utilizado para simular los experimentos y analizar los principales caminos de reacción. Las principales conclusiones de la parte de simulación del proyecto son:

- El mecanismo reproduce el efecto de la presión observado experimentalmente. Predice mejor el comportamiento para altas presiones en el caso de oxidación del DMM y ajusta mejor los datos experimentales obtenidos a 1 bar para el caso de mezclas C_2H_2 -DMM.
- La zona de reacción de concentración constante en el perfil del DMM, que aparece en condiciones oxidantes, es debida al intermedio oxigenado de reacción $CH_3OCH_2O_2$.

- Para la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM a presión, el CO y el CO_2 presentan un intervalo de temperaturas en el que aparecen perfiles de concentración irregulares.

6.1. Trabajos futuros

Se quiere destacar que este es el primer trabajo que ha considerado el modelado cinético de la oxidación de DMM, y de sus mezclas con acetileno, a altas presiones. Por ello, existen discrepancias, en algunos casos, entre los métodos experimentales y los simulados.

Para mejorar el mecanismo cinético desarrollado en este proyecto se podría continuar la investigación actualizando los parámetros cinéticos de las reacciones (R. oxidantes), ya que estos han sido estimados y una determinación más precisa de éstos podría mejorar el ajuste del modelo.

Otro trabajo interesante sería estudiar el efecto de añadir una determinada cantidad de NO a la oxidación de DMM tal y como lo han hecho previamente otros investigadores para otros productos como Abián y cols. [16] para el etanol, y Glarborg y cols. [22] para el formaldehído, ya que es posible encontrar NO en la cámara de combustión de un motor diésel y es interesante conocer cómo influye en el régimen de oxidación del DMM a alta presión.

Para estudiar el impacto ambiental de la oxidación del DMM se podría realizar un estudio sobre la cantidad de hollín formado en la oxidación de DMM y sus mezclas con acetileno a presión. El hollín de los gases de escape de los motores diesel suele transportar hidrocarburos policíclicos aromáticos, los cuales han sido catalogados como posibles causantes del cáncer de pulmón [2]. Una investigación similar ha sido realizada por Esarte y cols. [15] para otros compuestos como metanol, etanol, isopropanol y n-butanol.

7. Bibliografía

- [1] Eurostat, European Comision. *European Comision Eurostat*. Agosto 1, 2012. http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Consumption_of_energy.(consultada en Abril 2, 2014).
- [2] International Agency for Research on Cancer. *World Health Organization*. Junio 1, 2012. http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf (consultada en Abril 2, 2014).
- [3] Yanfeng, G.; Shenghua, L.; Hejun, G., Tiegang, H. y Longbao, Z. "A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions." *Applied thermal engineering*, 2006: 202-207.
- [4] Ren, Y.; Jiang, D.; Liu, L.; Huang, Z. y Wang, X. "Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends." *Fuel*, 2008: 2691-2697.
- [5] Westbrook, C.K.; Pitz, W.J. y Curran, H.J. "Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines." *Journal of physical chemistry*, 2006: 6912-6922.
- [6] Ren, Y.; Jiang, D.; Liu, L.; Huang, Z. y Wang, X. "Combustion characteristics of a compression-ignition engine fuelled with diesel-dimethoxy methane blends under various fuel injection advance angles." *Applied thermal engineering*, 2006: 327-337.
- [7] Daly, C.; Simmie, J.; Dagaut, P. y Cathonnet, M. "Oxidation of dimethoxymethane in a jet-stirred reactor." *Combustion and flame*, 2001: 1106-1117.
- [8] Geiger, H. y Becker, K.H. "Degradation mechanisms of dimethoxymethane and dimethoxyethane in the presence of NO_x." *Atmospheric environment*, 1999: 2883-2891.
- [9] Thavornpraser, K.; Capron, M.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Gardoll, O.; Trentesaux, M.; Marnede, A.S.; Fang, G.; Faye, J.; Touati, N.; Vezin, H.; Dubois, J.L.; Couturier, J.L. y Dumeignil, F. "Highly productive iron molybdate mixed oxides and their relevant catalytic properties for direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol." *Catalysis*, 2013: 126-136.
- [10] Vertin, K.D.; Ohi, J.M.; Naegeli, D.W.; Childress, K.H.; Hagen, G.P.; McCarthy, C.I.; Cheng, A.S. y Dibble, R.W., *SAE SP-1458* 29:41, 1999.
- [11] Sorenson, S.C. "Dimethyl ether in diesel engines: progress and perspectives." *Journal of engineering for gas turbines*, 2001: 652-658.
- [12] Zhu, R.; Wang, X.; Miao, H.; Gao, J.; Jiang, D. y Huang, Z. "Performance and emission characteristics of diesel engines fueled with diesel-dimethoximethane (DMM) blends." *Energy and fuels*, 2009: 286-293.

- [13] Lu, X.; Ji, L.; Ma, J. y Huang, Z. "Improved NO_x and smoke emission characteristics of a biodiesel fueled engine with the port fuel injection of various premixed fuels." *Energy and fuels*, 2008: 3798-3805.
- [14] Monin, C. "Caracterización del proceso de formación de hollín en una llama de difusión diésel de baja temperatura." Trabajo Fin de Master, Valencia, Julio 2009.
- [15] Esarte, C.; Abián, M.; Millera, A.; Bilbao, R. y Alzueta, M.U. "Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene mixed with methanol, ethanol, isopropanol or n-butanol." *Energy*, 2011: 37-47.
- [16] Alzueta, M.U.; Borruuey, M.; Callejas, A.; Millera, A. y Bilbao, R. "An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor." *Combustion and flame*, 2007: 377-387.
- [17] Arango, J.E. "Sede Bogota." Marzo 2, 2000.
http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ingenieria/2001766/Temas/General/09_RelacionAC.htm (consultada en Mayo 24, 2014).
- [18] Abián, M.; Esarte, C.; Millera, A.; Bilbao, R. y Alzueta, M.U. "Oxidation of acetylene-ethanol mixtures and their interaction with NO." *Energy and fuels*, 2008: 3814-3823.
- [19] Esarte, C.; Millera, A.; Bilbao, R. y Alzueta, M.U. "Effect of ethanol, dimethylether, and oxygen, when mixed with acetylene, on the formation of soot and gas products." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010: 6772-6779.
- [20] Alzueta, M.U.; Borruuey, M.; Callejas, A.; Millera, A. y Bilbao, R. "An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor." *Combustion and flame*, 2008: 377-386.
- [21] Glarborg, P.; Alzueta, M.U.; Dam-Johansen, K. y Miller J.A. "Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide in a flow reactor." *Combustion and flame*, 1998: 1-27.
- [22] Glarborg, P.; Alzueta, M.U.; Kjærgaard, K. y Dam-Johansen, K. "Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor." *Combustion and flame*, 2003: 629-638.
- [23] Skjoth-Rasmussen, M.S.; Glarborg, P.; Ostberg, M.; Johannenssen, J.T.; Livbjerg, H. y Jensen, A.D. "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor." *Combustion and flame*, 2004: 91-128.
- [24] Alzueta, M.U.; Muro, J.; Bilbao, R. y Glarborg P. "Oxidation of dimethyl ether and its interaction with nitrogen oxides." *Israel journal of chemistry*, 1999: 73-86.
- [25] Alzueta, M.U. y Hernandez, J.M. "Ethanol oxidation and its interaction with nitrogen oxide." *Energy and fuels*, 2002: 166-171.
- [26] Dooley, S.; Burke, M.P.; Chaos, M.; Stein, Y.; Dryer, F.L.; Zhukov, V.P.; Finch, O.; Simmie, J.M. y Curran, H.J. "Methyl formate oxidation: speciation data, laminar burning velocities, ignition delay time, and a validated chemical kinetic model." *International journal of chemical kinetics*, 2010: 527-549.

- [27] Curran, H.J.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.; Dagaut, P.; Boettner, J.C. y Cathonnet, M. "A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation." *International journal of chemical kinetics*, 1998: 229-241.
- [28] Suzaki, K.; Kanno, N.; Tonokura, K.; Koshi, M.; Tsuchiya, K. y Tezaki, A. "Formation of HO₂ and OH in photolytically initiated oxidation of dimethyl ether." *Chemical physics letter*, 2006: 179-184.
- [29] Monge , F. "Oxidación de dimetoximetano en reactor de flujo." Trabajo Fin de Master, Zaragoza, 2011.
- [30] Rolle, K.C. *Termodinámica 6ª edición*. Mexico: Prentice Hall, 2006.
- [31] Reglamento (CE) nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de junio de 2007 sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos.
- [32] Zhu, R.; Wang, X.; Miao, H.; Yang, X. y Huang, Z. "Effect of dimethoxy-methane and exhaust gas recirculation on combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine." *Fuel*, 2011: 1731-1737.
- [33] Wang, J.; Wu, F.; Xiao, J. y Shuai, S. "Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions." *Fuel*, 2009: 2037-2045.
- [34] Lu, X.; Ma, J.; Ji, L. y Huang, Z. "Experimental study on the combustion characteristics and emissions of biodiesel fueled compression ignition engines with premixed dimethoximethane." *Energy and fuels*, 2007: 3144-3150.

Anexo A: Estudio bibliográfico

A.1. Problemática de los motores diésel

Es sabido que gran parte de la contaminación atmosférica mundial se debe a los gases de escape que se producen en los motores de los diversos medios de transporte, que utilizan como combustible compuestos derivados de los recursos fósiles del planeta.

Dependiendo de la tecnología utilizada para la combustión, los motores de los medios de transporte se dividen en dos grandes grupos: motor de encendido por chispa (motor Otto) y motor de ignición por compresión (motor Diésel) [30]. Aunque los motores diésel producen menos hidrocarburos y CO que los de gasolina, emiten mayores cantidades de materia particulada y NO_x [2].

Los límites de emisión de estos contaminantes se encuentran regulados por la normativa Euro V, que sitúa los valores máximos de emisión en 180 mg NO_x/km para los NO_x y en 5 mg/km para la materia particulada. Los valores de emisión de NO_x serán más restrictivos cuando entre en vigor la normativa Euro VI, el 1 de Septiembre de 2014, y dichas emisiones se vean limitadas a 80 mg NO_x/km [31].

Para reducir la emisión de NO_x se utilizan diversas estrategias como la recirculación de los gases de escape [32] o el uso de aditivos en los combustibles [3].

A.2. Compuestos oxigenados y su uso como aditivos en combustibles diésel

Los compuestos oxigenados son aquellos que, como su nombre indica poseen átomos de oxígeno en su estructura química (ésteres, éteres, alcoholes, entre otros). Estos compuestos han demostrado reducir las emisiones de NO_x y materia particulada cuando se usan como aditivos en los combustibles diésel [4].

Ren y cols. [4] han analizado el comportamiento de compuestos como el dimetoximetano (DMM), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC), dietil adipato (DEA) y etanol. Una de las conclusiones obtenidas es que la reducción de materia particulada está estrechamente relacionada con la fracción másica de oxígeno introducida al motor puesto que un 10% de fracción másica de oxígeno en el combustible puede reducir las emisiones de materia particulada hasta en un 30-40% dependiendo del compuesto utilizado como aditivo. Por otro lado, este mismo estudio revela que, al utilizar compuestos oxigenados, la temperatura en la cámara de combustión aumenta y podría llevar a una mayor formación de NO_x. Sin embargo, el tiempo de residencia en el cilindro del motor se reduce y compensa el efecto de la temperatura, alcanzando un equilibrio en el cual la concentración de NO_x se mantiene constante.

En lo que respecta a la reducción de hollín, Westbrook y cols. [5], realizaron un modelo cinético teórico de la oxidación de varios de estos compuestos oxigenados y, mediante el análisis de los caminos de reacción, encontraron que, los compuestos oxigenados reducen la concentración de las especies precursoras de la formación de hollín, siendo los éteres los más efectivos, seguidos de los alcoholes, y por último, los ésteres.

En el caso de mezclas combustible-aditivo, Wang y cols. [33] proponen una serie de valores para diversas propiedades que deberían mantenerse para un correcto funcionamiento del motor. La fracción másica de oxígeno debería situarse entre un 10-20% de la composición de la mezcla. El número de cetano debería situarse entre 50 y 60 puesto que un valor inferior aumentaría la fracción orgánica soluble en las emisiones de partículas y un valor elevado acortaría demasiado el tiempo de retardo. Además, sería deseable mantener en las mezclas tanto la viscosidad como la tensión superficial similares a las del combustible sin mezclar para conseguir una correcta fluidodinámica dentro del motor.

A.3. El dimetoximetano como aditivo en combustibles diésel

El aditivo estudiado en este proyecto es el dimetoximetano (DMM), también conocido como metilal. Es un compuesto de la familia de los éteres de fórmula química $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$. Algunas de las características que hacen interesante al DMM como aditivo a los combustibles son: que es capaz de reducir la cantidad de materia particulada manteniendo constante la emisión de NO_x gracias a su alta fracción másica de oxígeno [4], su alta volatilidad y la buena solubilidad con el diésel [12]. Además, cuenta con unas bajas tensión superficial y viscosidad dinámica [13].

Existen diversos estudios como el de Ren y cols. [6] que analizan el efecto del DMM como aditivo dentro de un motor diésel. Los resultados observados son favorables ya que, la fracción de combustible premezclado con el aire es mayor al aumentar el porcentaje de DMM añadido gracias a la alta volatilidad de éste. Esto da como resultado una reducción del tiempo combustión, lo cual disminuye las emisiones de materia particulada manteniendo constantes las de NO_x .

Lu y cols. [34] estudian los efectos de añadir el DMM al comienzo de la alimentación junto con el combustible. Gracias a la alta volatilidad del DMM se consigue una rápida mezcla y una mejora de la atomización de la mezcla, produciendo un aumento de la temperatura y de la presión dentro del cilindro. Así se consiguen reducciones de la materia particulada y de los NO_x del 30% con tan sólo un 15-20% de DMM en la mezcla. Este mismo grupo, en otra investigación posterior [13], analizó el comportamiento de las mezclas biodiésel-DMM. Se consiguen las mínimas emisiones de NO_x y materia particulada cuando la cantidad de DMM en la mezcla es del 25-30% siendo esta cantidad superior a cuando la mezcla es diésel-DMM.

Aunque existen estudios que plantean modelos cinéticos para la oxidación del DMM como el de Daly y cols. [7] o el de Glarborg y cols. [21] no se han encontrado referencias a estudios de la oxidación del DMM a altas presiones con las que se opera en motores diésel. Por ello, dado el interés del DMM como aditivo a los combustibles diésel, en el presente

trabajo se ha planteado como objetivo el estudio de su oxidación a altas presiones, considerando la influencia de variables como la temperatura, la estequiometría, así como la cantidad de DMM cuando se usa en una mezcla C_2H_2 -DMM.

Anexo B: Descripción de la instalación experimental

La instalación donde se han llevado a cabo los experimentos se encuentra situada en la Nave 1 del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón (I3A) y al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza.

La Figura B.1 muestra una imagen esquemática del conjunto de equipos que conforman la instalación y que van a ser descritos detalladamente a continuación.

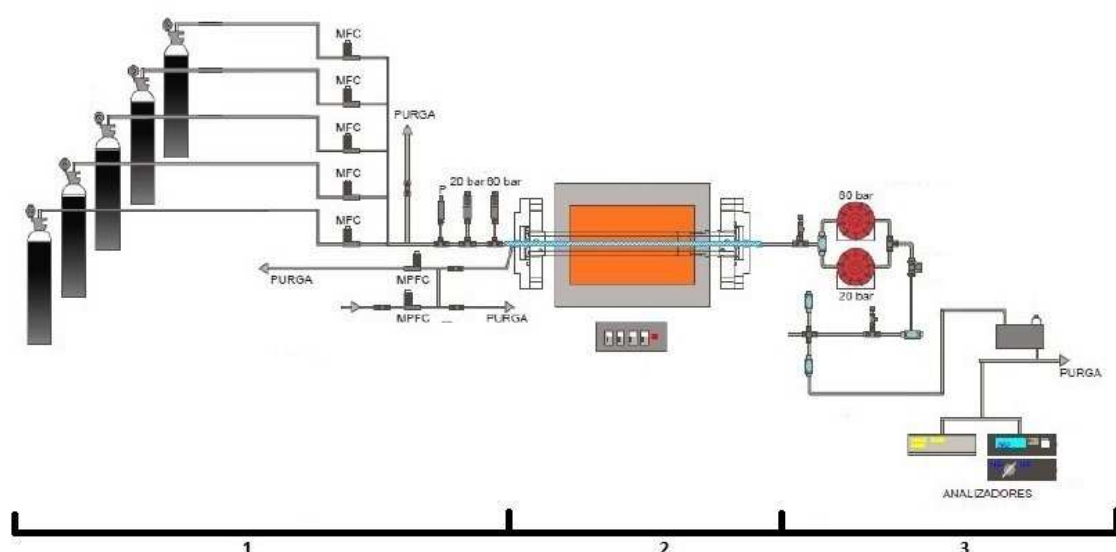


Figura B.1. Esquema de la instalación experimental. 1- Sistema de alimentación de gases, 2- Sistema de reacción, 3- Sistema de acondicionamiento y análisis de gases.

Esta instalación permite el estudio de reacciones en fase gas desde presión atmosférica hasta 80 bar y en un intervalo de temperaturas de 100-800 °C.

B.1. Sistema de alimentación de gases

El sistema de alimentación de gases, Figura B.1., incluye los elementos necesarios para llevar los gases desde las botellas a presión a la zona de reacción. Los componentes de este sistema pasan a describirse a continuación.

B.1.1. Botellas de gases

Los gases utilizados en todos los experimentos se encuentran almacenados dentro de botellas a presión proporcionados por la casa AIR LIQUIDE. Cada botella, una vez conectada a la instalación, posee un elemento de regulación de presión, manorreductor, que permite reducir la presión del interior de la botella, que en algunos casos puede llegar incluso a los 120 bar, hasta una presión algo superior a la requerida en el experimento. Este exceso de presión actúa de fuerza impulsora de los gases a través de la instalación. El manorreductor cuenta con una válvula de seguridad encargada de purgar los gases, en caso de que la presión exceda los 80 bar (presión límite para la instalación).

La Figura B.2 muestra una imagen real tanto de las botellas de gases como de los manorreductores utilizados.



Figura B.2. (a) Botellas de gases conectadas a la instalación. (b) Elemento regulador de presión. El manómetro inferior indica la presión de la botella, el superior marca la presión en la línea.

B.1.2. Controladores de flujo másico

Los gases son conducidos a través de unos tubos de acero inoxidable de 2 mm de grosor y 4 mm de diámetro interior hasta el siguiente elemento del sistema, los controladores de flujo másico. Previas a los controladores existen unas válvulas de corte que permiten el paso de gases a las zonas importantes de la instalación.

El sistema experimental cuenta con 5 controladores de flujo másico de la marca BRONKHORST, cada uno de ellos tiene un límite de caudal máximo y por ellos se hace circular un gas u otro dependiendo de los caudales requeridos en cada experimento.

Los controladores, así como los caudales máximos que aceptan, se pueden observar en la Figura B.3.

El caudal se controla mediante un software proporcionado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Dicho software se muestra en partes posteriores del anexo.

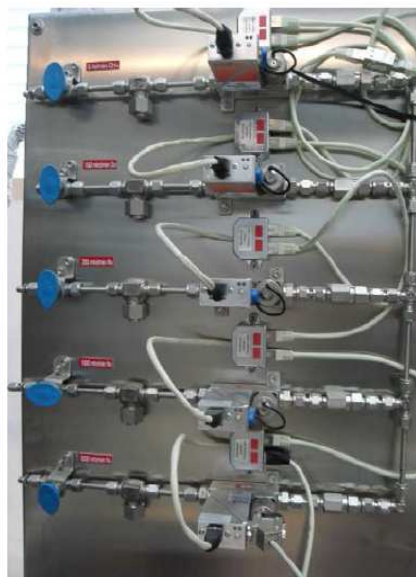


Figura B.3. Controladores de flujo másico. De arriba a abajo los caudales máximos (ml N/min) son los siguientes: 5000, 150, 200, 1000 y 5000.

Tras los controladores, los gases se mezclan y entran en la zona de reacción.

B.2. Sistema de reacción

B.2.1. Reactor de cuarzo

El reactor consiste en un tubo de cuarzo de dimensiones ($D_i = 6$ mm, $D_e = 8$ mm, $L = 1500$ mm), situado en el interior de una carcasa de acero inoxidable AISI 316L ($D_i = 25$ mm, $D_e = 40$ mm, $L = 1360$ mm).

Puesto que por el interior del reactor circulan gases a altas presiones, existen dos controladores de flujo másico (modelo EL-PRESS de BRONKHORST HI-TEC). Dichos controladores liberan N_2 dentro de la carcasa generando una presión similar a la del interior del reactor, evitando gradientes de presión que puedan dañar el reactor de cuarzo.

Este sistema ha sido construido por el Servicio de Mecánica de Precisión de la Universidad de Zaragoza y un esquema de éste se proporciona en la Figura B.4.

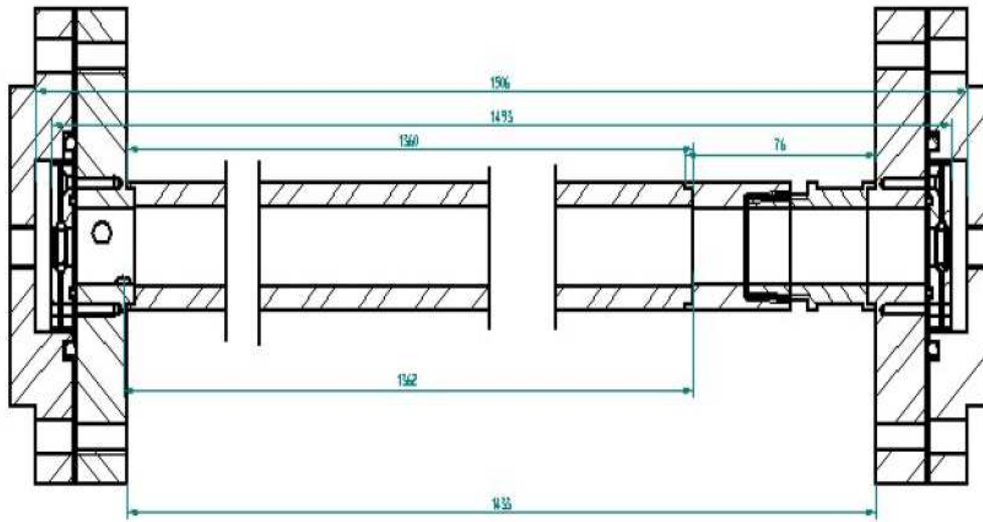


Figura B.4. Dibujo esquemático del sistema carcasa-tubo de cuarzo.

B.2.2. Horno

La carcasa citada en el apartado anterior se encuentra alojada dentro de un horno cilíndrico de la marca KOSMON de acero AISI 310 ($D_i = 42$ mm, $D_e = 48$ mm, $L = 1200$ mm). La temperatura máxima que puede alcanzar es de 800 °C mediante resistencias eléctricas.

El interior del horno está compuesto por tres zonas de 200, 400 y 200 mm de longitud. Cada zona posee un termopar INCONEL tipo K y un controlador PID de la marca EUROTHERM 3216. Cada una de estas secciones debe alcanzar un *setpoint* de temperatura determinado para así mantener una temperatura homogénea y estable a lo largo de todo el reactor.

El control de cada zona se realiza mediante una hoja de calibración que recoge todos los *setpoint* para conseguir temperaturas de 100-800 °C, con un paso de 25 °C y mediante software desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. La imagen real del horno y la caja de control se puede observar en la Figura B.5.



a



b

Figura B.5. (a) Horno. (b) Caja de control.

B.3. Sistema de acondicionamiento y análisis de gases

B.3.1. Sistema de acondicionamiento

Tras el reactor se encuentran dos válvulas Badger en paralelo (modelo RESEARCH 807). Una válvula soporta presiones de hasta 20 bar y la otra, de 80 bar, aunque la presión máxima a la que se ha trabajado es de 60 bar. Dichas válvulas reducen la presión desde la presión de trabajo del experimento hasta presión atmosférica.

Posteriormente, el gas se hace pasar a través de un filtro en T de HOKE con 10-15 micras de elemento filtrante para retener posibles partículas que podrían llegar a estropear los equipos de medida.

Por último, antes de entrar a los equipos de medida, los gases pasan por un condensador (PELTIER ECP 3000), que enfría el gas hasta 5 °C, para eliminar posible materia condensable de la corriente de gases. La salida del condensador se conecta con el micro-cromatógrafo de gases. Esta salida también puede conectarse a un burbujímetro que se utiliza para comprobar que el caudal de salida coincide con el caudal deseado, detectando posibles problemas de fugas. La Figura B.6 muestra el conjunto de estos elementos en la instalación.

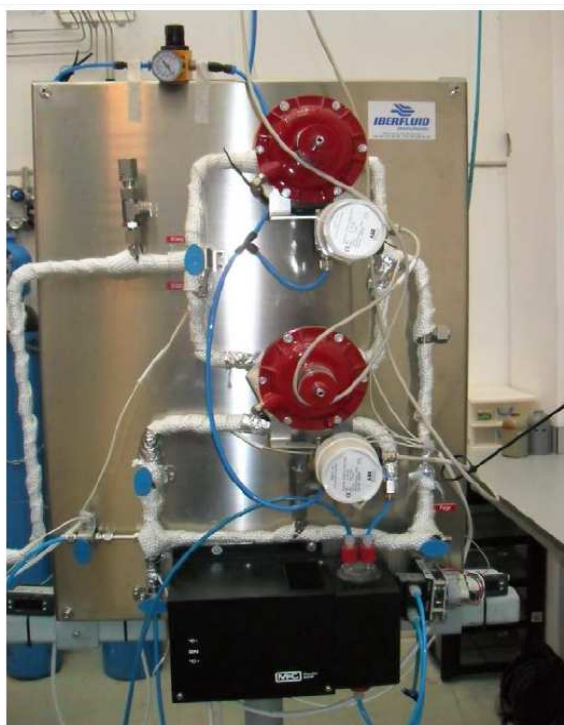


Figura B.6. Sistema de acondicionamiento de gases. Los elementos rojos son las válvulas de presión, la caja negra es el condensador.

B.3.2. Micro-Cromatógrafo de gases

Para detectar y cuantificar los productos gaseosos obtenidos en los experimentos se dispone de un micro-cromatógrafo de gases AGILENT 3000. Consta de tres módulos con sus respectivas columnas en las cuales quedan retenidos los compuestos, y son capaces de separarse antes de alcanzar el detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Cada módulo

presenta unas características especiales lo que le permite detectar determinados grupos de gases.

- **Módulo A:** Es una columna tamiz molecular, con precolumna Plot U y que utiliza como gas portador Helio. En esta columna se detectan los gases permanentes: He, Ar, H₂, N₂, O₂, CH₄, CO.
- **Módulo B:** Se trata de 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:** Presenta una columna Stabilwax DB cuyo portador es Argon, capaz de detectar compuestos oxigenados. Los compuestos que se esperan medir con este módulo, y que por tanto se han calibrado son: benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, metanol, formaldehído, dimetiléter, dimetoximetano y metil-formato.

B.4. Software utilizado

B.4.1. Software de control de caudal y presión

Como ya se ha comentado anteriormente, se dispone de un programa informático, denominado Alta Presión Flow, que permite controlar en todo momento los flujos de los diferentes gases, así como la presión a la que se desea realizar el experimento. La pantalla del programa se muestra en la Figura B.7.

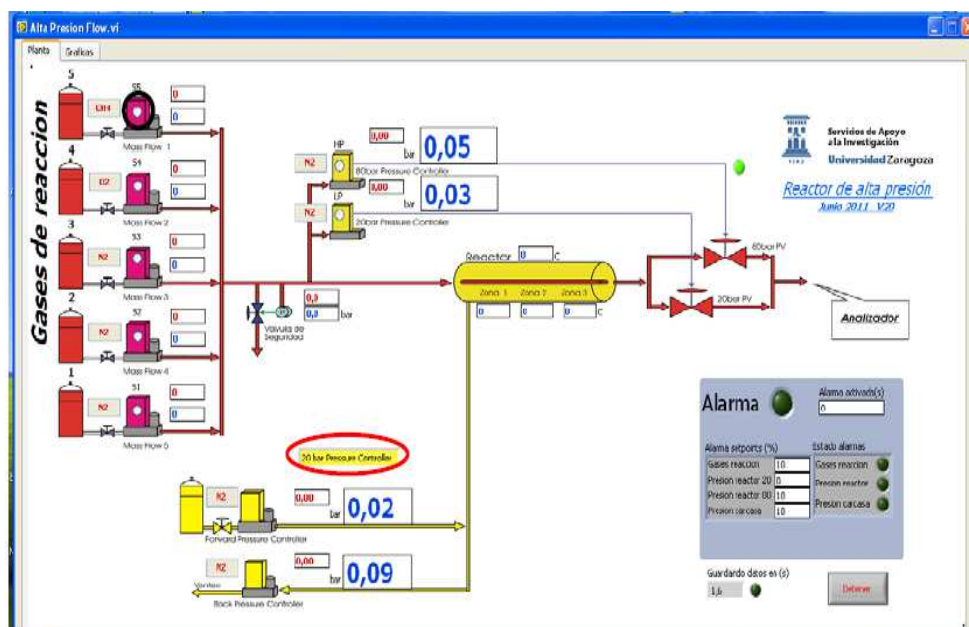


Figura B.7. Software de control de caudal y presión.

La zona de la izquierda corresponde a la parte del programa encargada del control de los caudales de los diferentes gases alimentados al reactor. Cada una de las cajas rosas corresponde a los controladores de flujo másico. Pinchando en ellas se selecciona el *setpoint* de caudal requerido que se muestra en rojo en el cuadro de al lado, en azul se muestra el caudal real.

La zona central es la que controla la presión del sistema. Primero se selecciona el camino que se va a controlar con el botón rodeado en rojo. Los caminos son: *low pressure* (LP) para presiones de hasta 20 bar y *high pressure* (HP) para presiones máximas de 80 bar. Posteriormente, se pincha sobre la caja amarilla del camino correspondiente y se establece el *setpoint* requerido. La parte inferior del botón rodeado en rojo hace referencia a la presión en la carcasa, que debe ser en todo momento similar a la del interior del reactor. Para llegar al *setpoint* de presión deseado se incrementa la presión de 5 en 5 bar para comprobar que la presión del reactor (parte superior) y la presión de la carcasa (parte inferior) suben correctamente y se estabilizan. Así se comprueban problemas en el sistema de control de presión.

B.4.2. Software de control de temperatura

El software de control de temperatura, AP Temp, es más simple que el anterior. La Figura B.8 corresponde a la pantalla de dicho programa.

Previamente se debe seleccionar el tipo de control deseado: manual, automático o programado. Puesto que cada una de las zonas posee diferentes parámetros de control (tiempo de respuesta y estabilidad) el modo más rápido de control es el manual.

En modo manual, el usuario es el encargado de seleccionar el *setpoint* deseado en cada una de las zonas del horno que se han comentado en el apartado B.2. Estos *setpoint* aparecen en los cuadros bajo los textos Tset(C). Los valores de *setpoint* se deciden dependiendo de la presión de trabajo y la temperatura, y se encuentran recopilados en una hoja de calibración. La temperatura de cada zona se muestra en los cuadros bajo los textos ZonaX(C). La pantalla cuadriculada negra marca la evolución de la temperatura del reactor frente al tiempo.

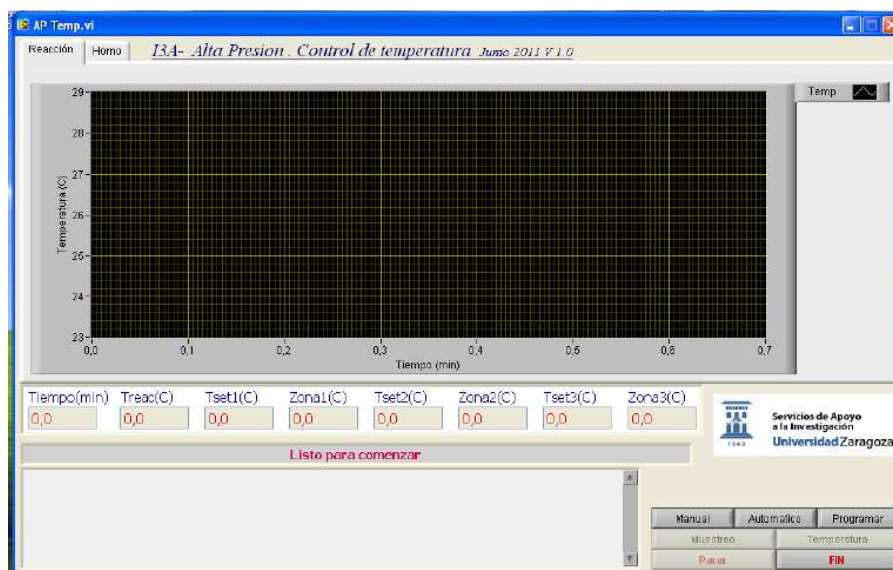


Figura B.8. Software de control de temperatura.

B.4.3. Software del micro-comatógrafo de gases

El software de control del micro-comatógrafo (EZ_Chrom Elite SI) es complejo y tiene diversas funcionalidades. En este apartado sólo se van a tratar aquellas relacionadas con la realización de los experimentos.

La Figura B.9 muestra cada uno de los diferentes elementos que conforman el programa.

En la zona de la derecha se encuentra el estado del instrumento. El micro-cromatógrafo requiere de un método para funcionar. Un método es una determinada programación de temperaturas, presiones y tiempos (inyección, análisis, etc.), en las distintas zonas del instrumento y se carga un método u otro dependiendo de la función que vaya a llevar a cabo el micro-cromatógrafo:

- **Acondicionamiento:** Es el método encargado de preparar el instrumento para la calibración. El método debe ser cargado 24 h antes de la calibración para asegurar la limpieza del micro-cromatógrafo.
- **Purga:** Se usa este método tras la realización de cada experimento, para limpiar el instrumento y como método de reposo cuando el cromatógrafo no está siendo utilizado.
- **Cuantificación:** Es el método usado para llevar a cabo el análisis.

En la zona de la izquierda se muestran los resultados en cada uno de los canales asociados a los diferentes módulos mencionados anteriormente en el apartado B.3.2. Para consultar los resultados numéricos se debe ir a la pestaña *Reports/Show External Estándar* donde se obtienen valores de concentraciones según las áreas de los picos mostrados en la zona izquierda y considerando la calibración llevada a cabo con anterioridad al experimento.

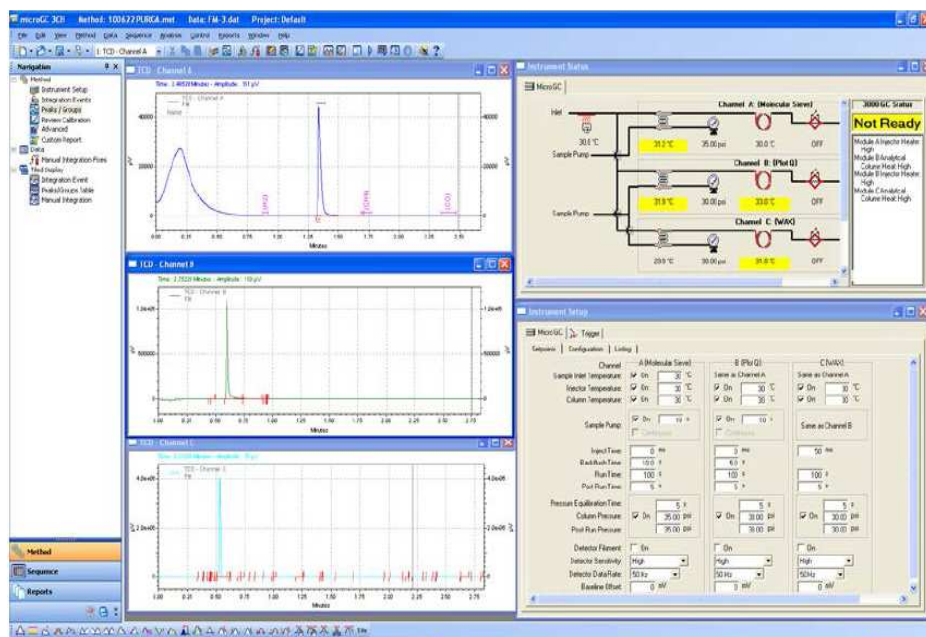


Figura B.9. Pantalla principal del programa del micro-cromatógrafo.

Anexo C: Resultados experimentales

En la memoria sólo se han incluido los resultados más representativos del proyecto, en este anexo se encuentra el resto de resultados obtenidos. Estos resultados se exponen como comparación de varios experimentos para así analizar la influencia de los parámetros mostrados en la parte 4 de Resultados. Los parámetros analizados son: presión y estequiometría para la oxidación de DMM, y presión y cantidad de DMM para las mezclas C_2H_2 -DMM.

C.1. Influencia de la presión en la oxidación de DMM

En la memoria del proyecto se muestra y analiza el caso de la influencia de la presión para condiciones estequiométricas ($\lambda=1$). Durante la realización del proyecto, se analizó la influencia de la presión para las otras dos condiciones de estequiometría estudiadas ($\lambda=0,7$ y $\lambda=20$). En ambos casos, los resultados presentan la misma influencia que en condiciones estequiométricas.

Al aumentar la presión se sigue observando que se produce un adelantamiento de la temperatura a la que comienza la reacción hacia temperaturas inferiores. Dicha tendencia es más notoria cuando se aumenta la presión de 1 a 20 bar, que comparando el experimento de 20 bar con los de 40 y 60 bar y se cumple para las estequiometrías de $\lambda=0,7$, Figura C.1, y $\lambda=20$, Figura C.2.

Para el caso de 1 bar y $\lambda=0,7$, el CH_2O presenta un máximo de concentración de 1100 ppm. Sin embargo, para el resto de presiones, este máximo se mantiene alrededor de 700 ppm. Este aumento de concentración en el CH_2O se produce al mismo tiempo que el MF presenta un bajo nivel de concentración para el caso de 1 bar (no llega a 100 ppm), Figura C.1. Puesto que el camino de reacción, Figura 5.5, indica que el CH_2O es producto del MF, el efecto de aumentar la presión produce que las reacciones que transforman el MF en CH_2O se vean desfavorecidas. A medida que aumenta la presión la concentración de CH_2O disminuye conforme aumenta la de MF. Esto también ocurre para $\lambda=20$ donde el CH_2O vuelve a ver reducida su concentración máxima con el aumento de presión llegando desde los 1100 ppm para 1 bar hasta unos 400 ppm para 40 y 60 bar, Figura C.2.

Para condiciones oxidantes ($\lambda=20$), no se detecta la presencia de CH_4 .

C.1.1. Influencia de la presión para $\lambda=0,7$

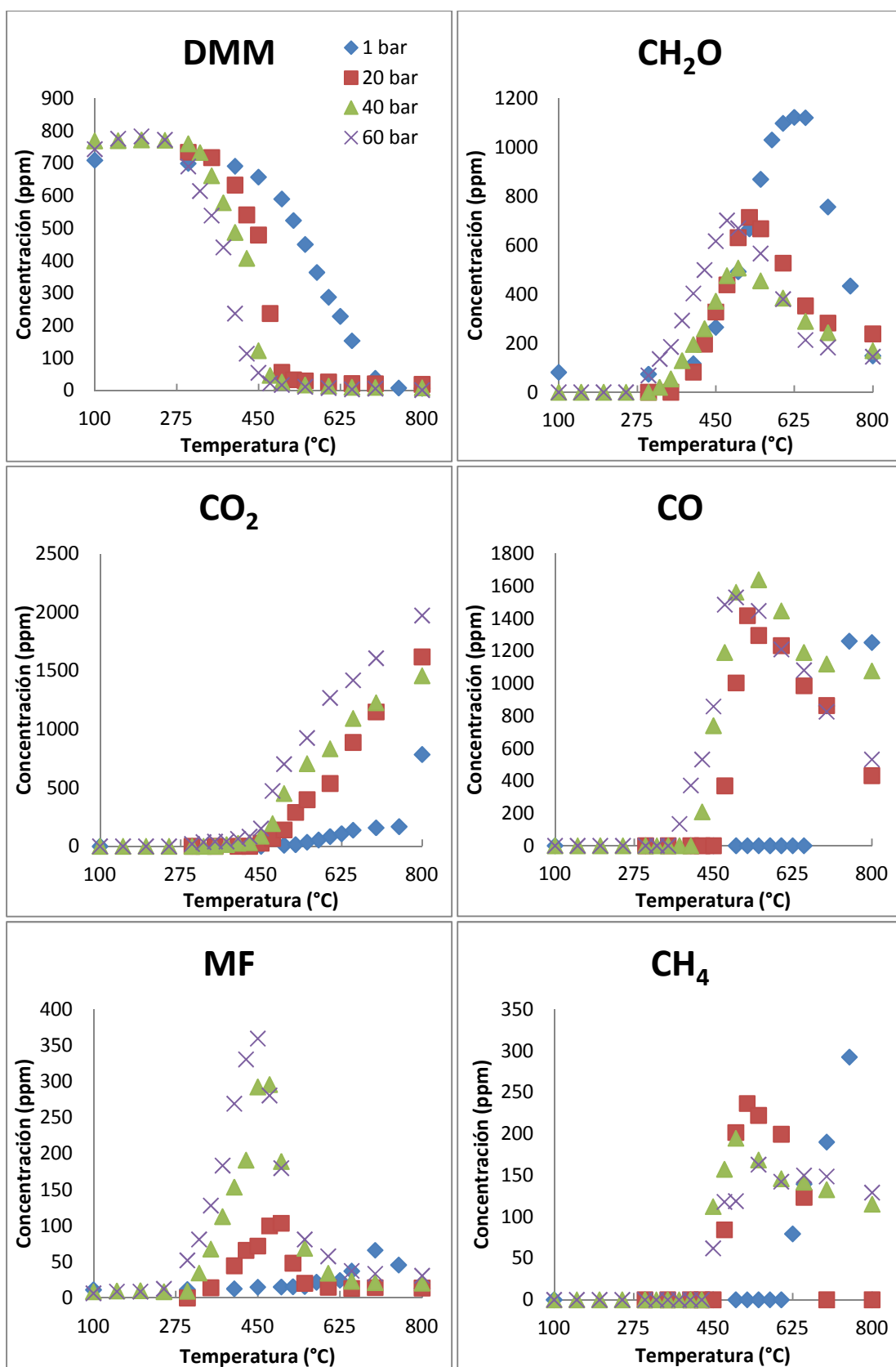


Figura C.1. Influencia de la presión en la oxidación de DMM para $\lambda=0,7$ y presiones de 1, 20, 40, 60 bar para los experimentos D1, D4, D7 y D10, Tabla 3.1.

C.1.2. Influencia de la presión para $\lambda=20$

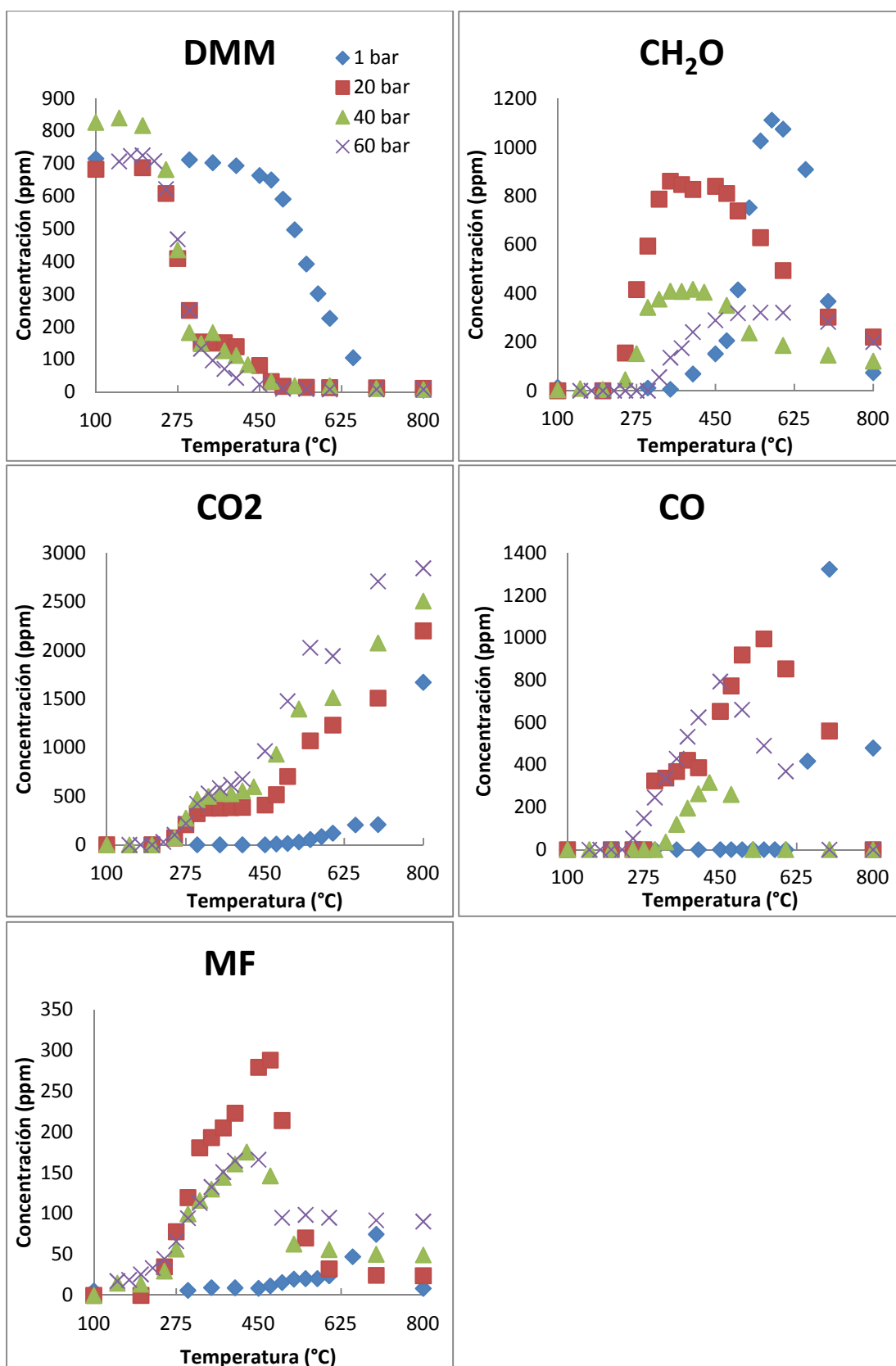


Figura C.2. Influencia de la presión en la oxidación de DMM para $\lambda=20$ y presiones de 1, 20, 40, 60 bar para los experimentos D3, D6, D9 y D12, Tabla 3.1.

C.2. Influencia de la estequiometría en la oxidación de DMM

Para analizar la influencia de la estequiometría en la oxidación de DMM, en la memoria se expusieron como representativos los resultados de los experimentos a 20 bar. La comparación de resultados a 1, 40 y 60 bar se expone a continuación en las Figuras C.3, C.4 y C.5, respectivamente.

En la memoria, apartado 4.1.3, se dedujo que un aumento del valor de λ producía un adelanto de la reacción de oxidación del DMM a menores temperaturas. Este adelanto se hacía más evidente para el caso analizado en la memoria, 20 bar, Figura 4.3. Esta tendencia es difícilmente apreciable a 1 bar, ya que la cinética es más lenta y la influencia de la estequiometría es menor, Figura C.3.

Para el caso del CH_2O y el CO para 1 bar, la temperatura a la que se alcanza el máximo de concentración se encuentra unos 50 °C antes para $\lambda=20$ que para las otras dos λ , Figura C.3. A 40 bar, también se produce un desfase de 50 °C entre los máximos de concentración de CH_2O de las condiciones oxidantes con respecto a las condiciones estequiométricas y reductoras, Figura C.4. Para el caso de 60 bar las diferencias entre las tres condiciones de estequiometría son apenas apreciables, Figura C.5. Se puede concluir que un aumento del oxígeno en la reacción produce un adelantamiento de ésta, sin embargo, el efecto es menor que en el caso de aumentar la presión.

Para todas las presiones, se sigue observando que para condiciones oxidantes ($\lambda=20$) el CH_4 sigue sin producirse.

C.2.1. Influencia de la estequiometría a 1 bar

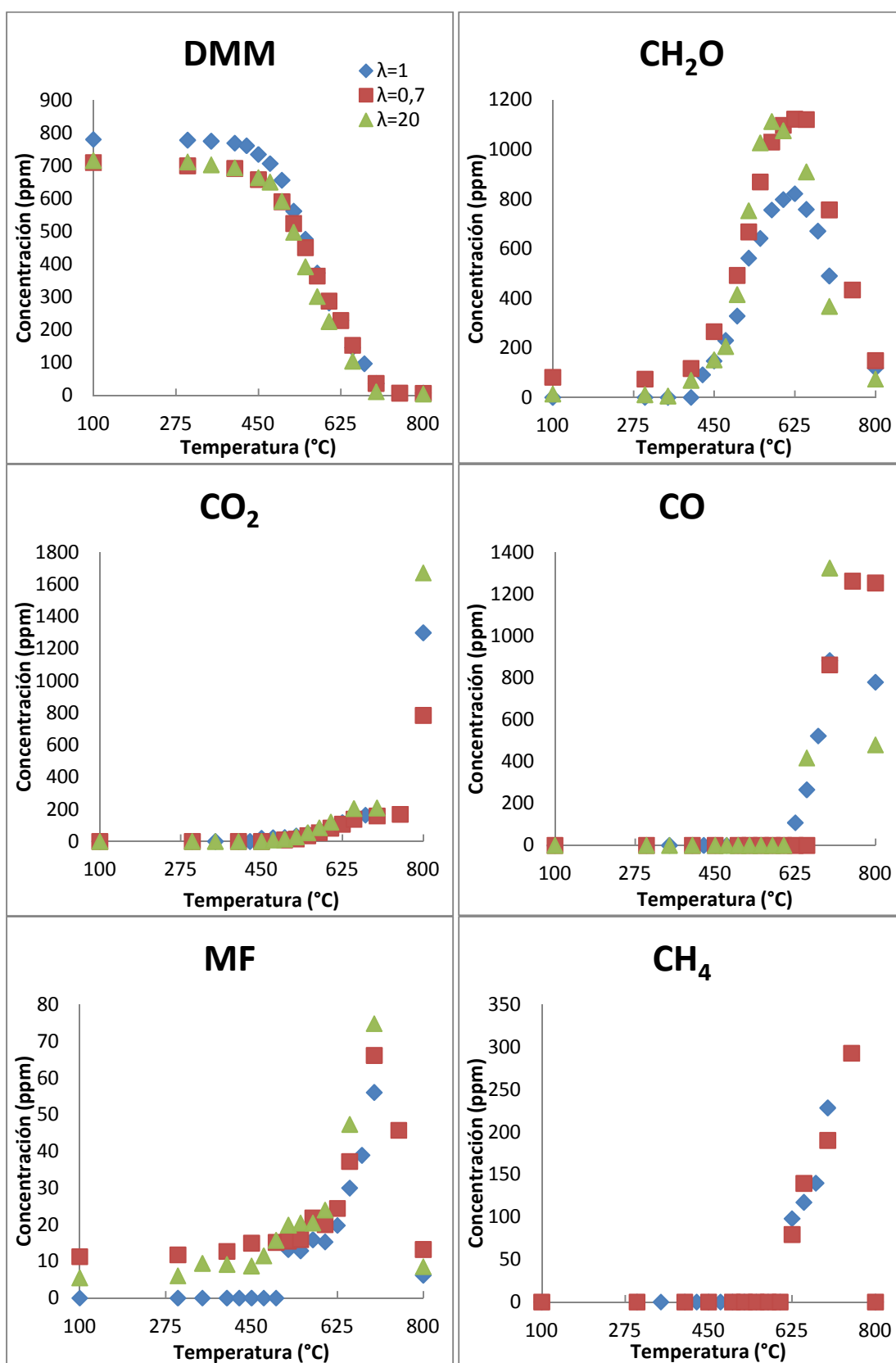


Figura C.3. Influencia de la cantidad de oxígeno en la oxidación de DMM a presión constante (1 bar) para condiciones estequiométricas, reductoras y oxidantes en los experimentos D1, D2 y D3, Tabla 3.1.

C.2.2. Influencia de la estequiometría a 40 bar

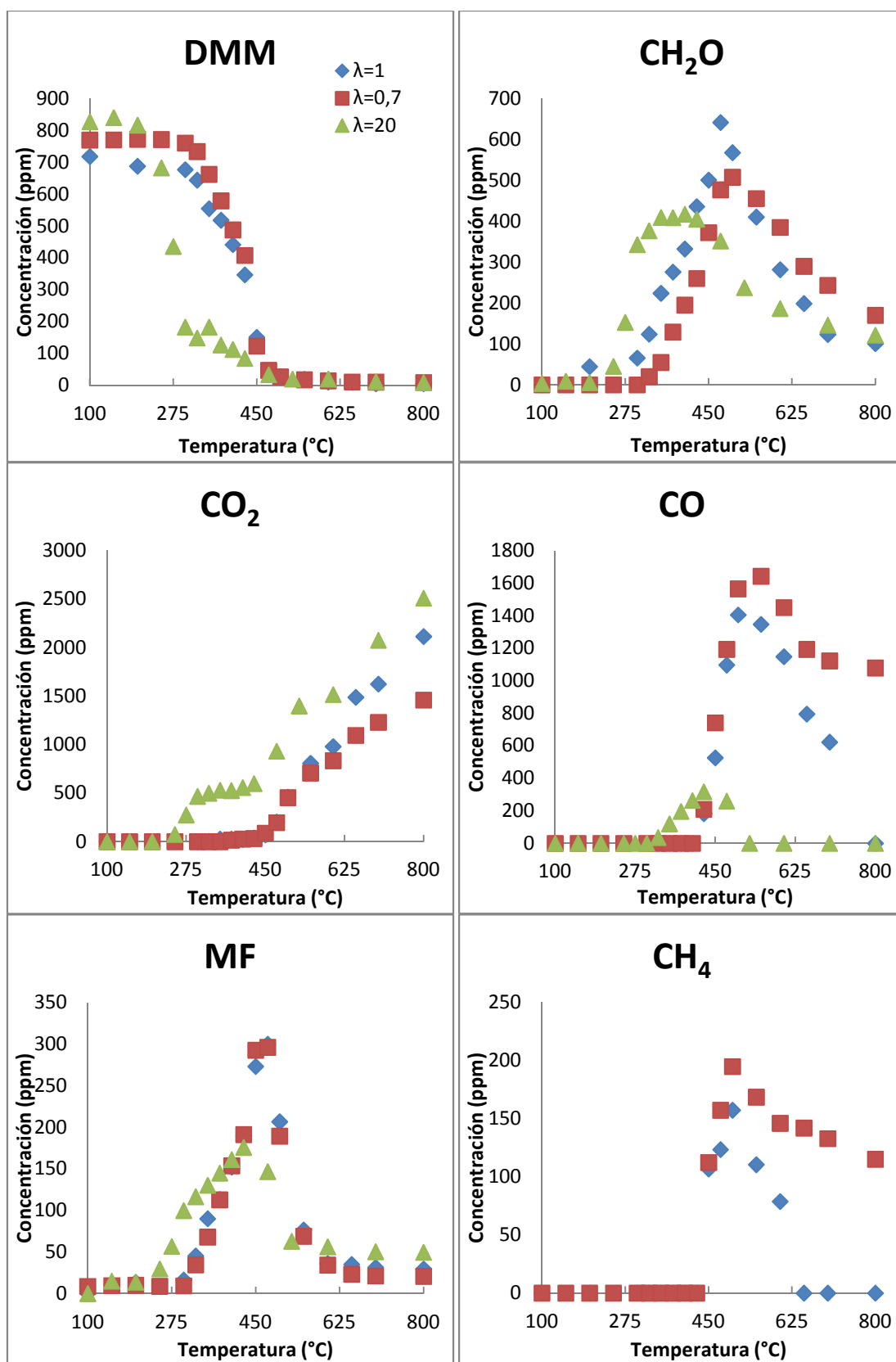


Figura C.4. Influencia de la cantidad de oxígeno en la oxidación de DMM a presión constante (40 bar) para condiciones estequiométricas, reductoras y oxidantes en los experimentos D7, D8 y D9, Tabla 3.1.

C.2.3. Influencia de la estequiometría a 60 bar

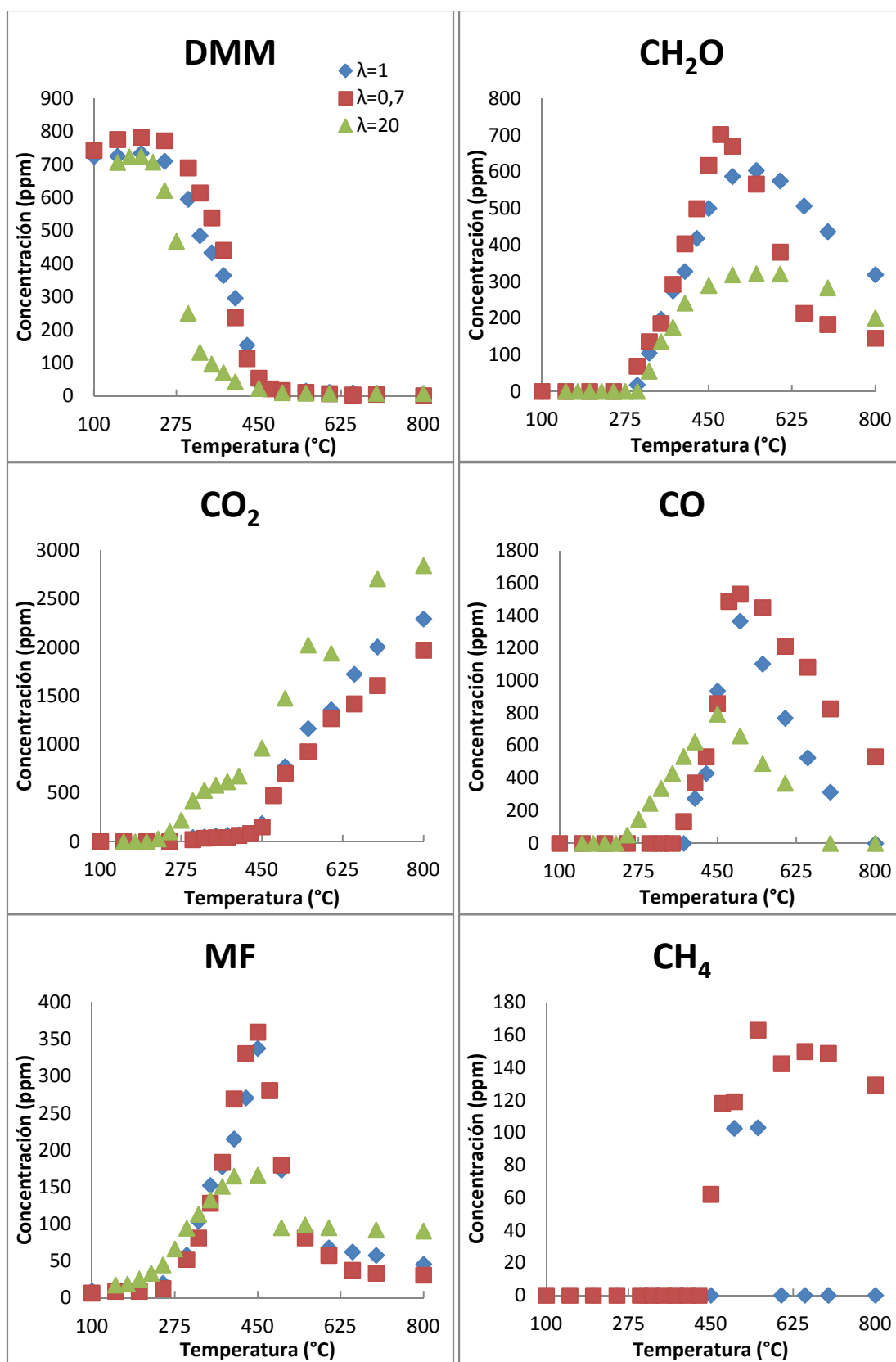


Figura C.5. Influencia de la cantidad de oxígeno en la oxidación de DMM a presión constante (60 bar) para condiciones estequiométricas, reductoras y oxidantes en los experimentos D10, D11 y D12, Tabla 3.1.

C.3. Oxidación de mezclas C₂H₂-DMM

En este apartado se recogen todos los resultados que no han sido presentados a lo largo de la memoria. Además, se analiza el efecto de la presión y la cantidad de DMM añadida en las mezclas C₂H₂-DMM. La influencia de la presión para mezclas C₂H₂-DMM del 10% (volumen) de DMM se expone en la Figura C.6, mientras que la influencia de la cantidad de DMM añadida se muestra en las Figuras C.7, C.8 y C.9 para las presiones de 1, 40 y 60 bar, respectivamente.

La dependencia de la presión para este caso es igual que en el caso de mezclas C₂H₂-DMM del 40% (volumen) de DMM y que lo visto en la dependencia de la presión en los casos de la oxidación del DMM. Se produce un adelantamiento del comienzo de la reacción más evidente cuando se comparan los casos de 1 y 20 bares que comparando los casos con altas presiones.

En la memoria se comentó que el CH₂O se producía en mayor cantidad para presiones más elevadas. En este caso ese tipo de comportamiento no se ve reflejado ya que la cantidad de DMM es pequeña lo que genera cantidades pequeñas de productos como el CH₂O y el MF. Gracias a esto las concentraciones de productos no presentan fuertes variaciones reduciendo posibles comportamientos atípicos, Figura C.6.

Para el caso de la cantidad de DMM añadida en la mezcla C₂H₂-DMM, en las Figuras C.7, C.8 y C.9 se observa un resultado similar al expuesto en la memoria. Dicho resultado consistía en que un aumento de la cantidad de DMM en la mezcla producía un aumento en la concentración de CH₂O y MF. Este resultado se hace más evidente para 40 bar, Figura C.8. Las diferencias entre las concentraciones de CH₂O y MF llegan a ser de 5 a 3 veces mayores respectivamente, que en la Figura C.7. Para el caso de 60 bar, Figura C.9, esta diferencia también es destacable.

C.3.1 Influencia de la presión en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM

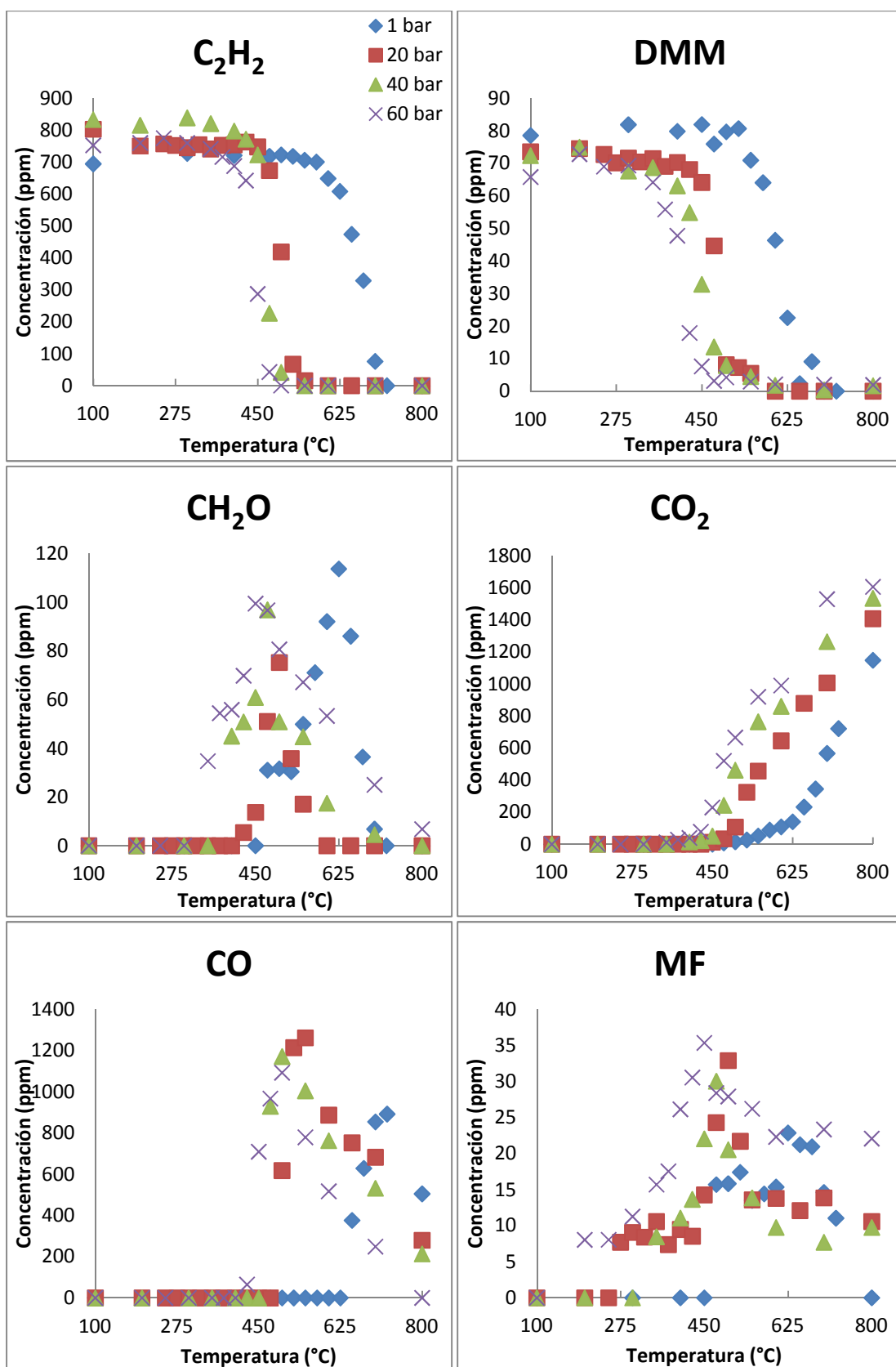


Figura C.6. Influencia de la presión en mezclas C_2H_2 -DMM ($\lambda=20$, 10% DMM (volumen)), experimentos M1, M2, M3 y M4 de la Tabla 3.2.

C.3.2 Influencia de la cantidad de DMM en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM a 1 bar

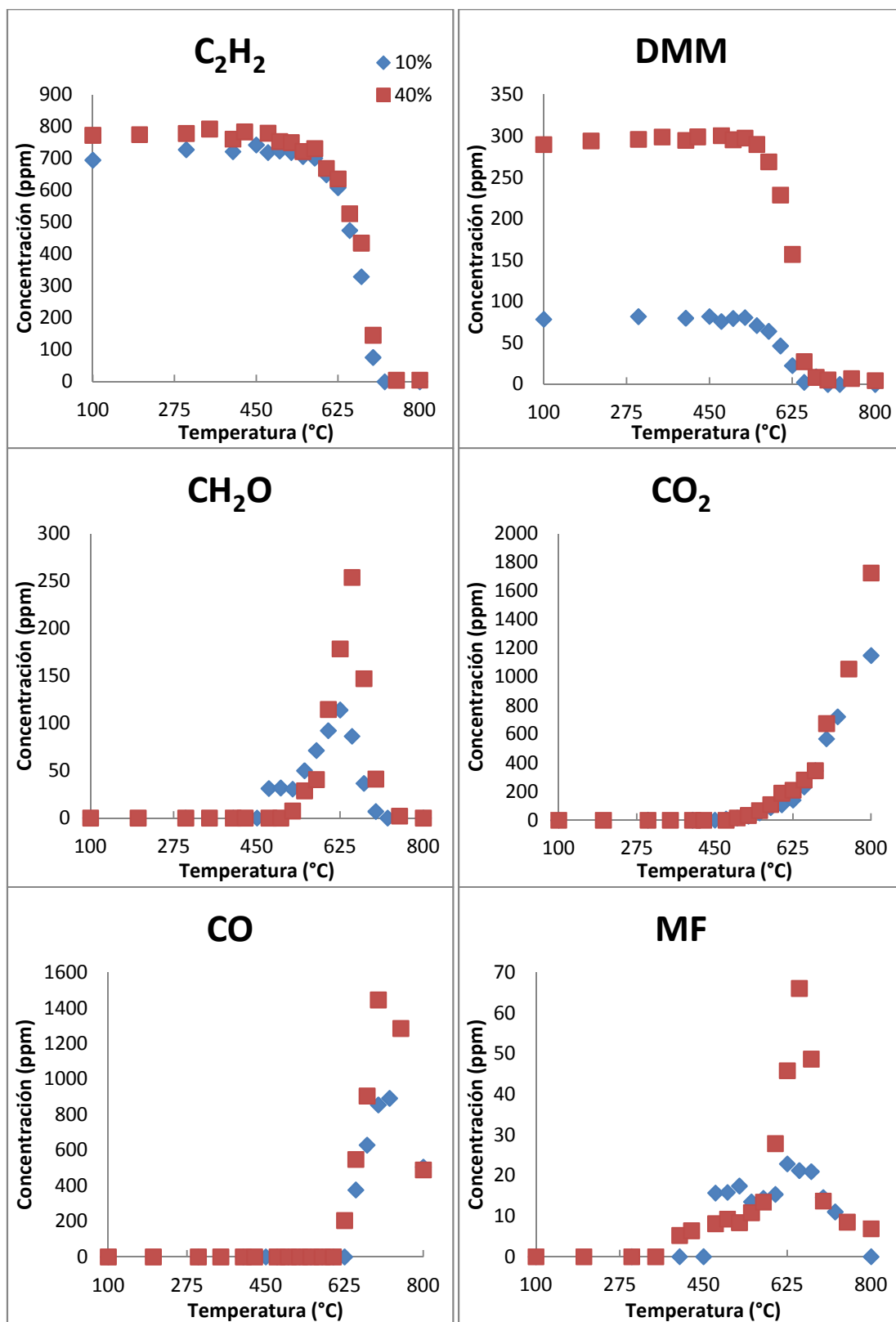


Figura C.7. Influencia de la cantidad de DMM añadida a la mezcla C_2H_2 -DMM para concentraciones de 100 ppm (10% en volumen) y 280 ppm (40% en volumen) a la presión de 1 bar y $\lambda=20$ para los experimentos M1 y M5 de la Tabla 3.2.

C.3.3. Influencia de la cantidad de DMM en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM a 40 bar

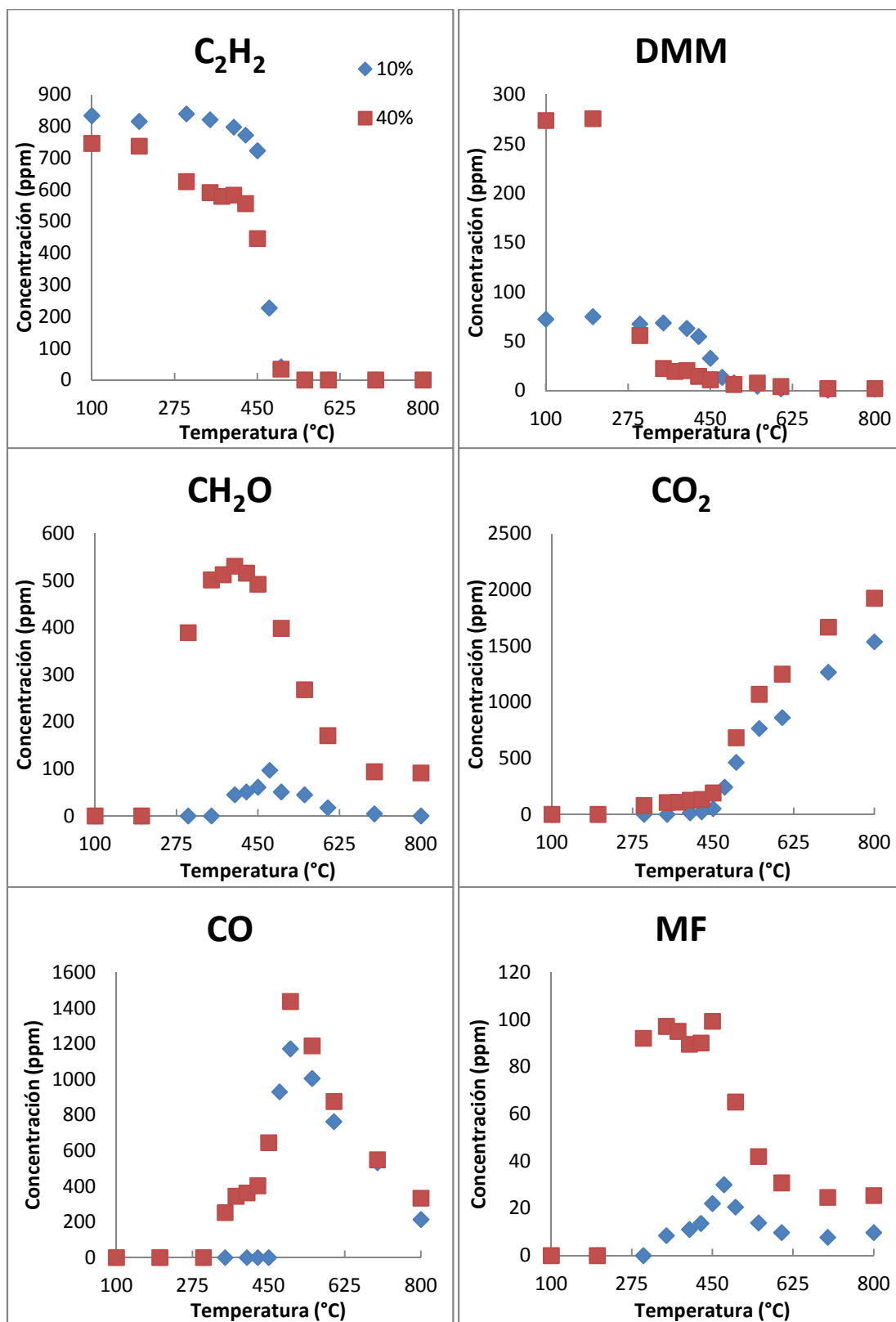


Figura C.8. Influencia de la cantidad de DMM añadida a la mezcla C_2H_2 -DMM para concentraciones de 100 ppm (10% en volumen) y 280 ppm (40% en volumen) a la presión de 20 bar y $\lambda=20$ para los experimentos M3 y M7 de la Tabla 3.2.

C.3.4. Influencia de la cantidad de DMM en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DMM a 60 bar

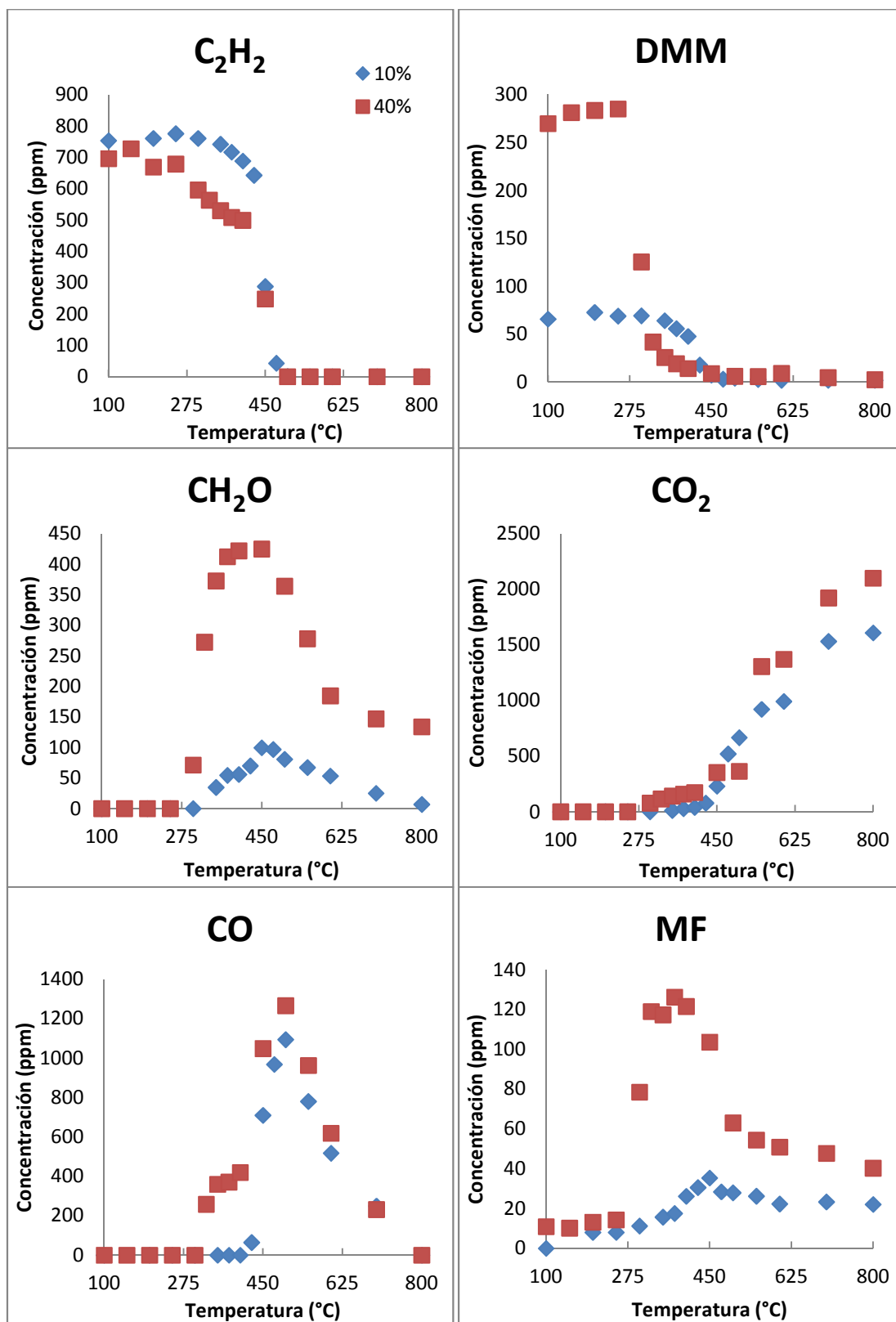


Figura C.9. Influencia de la cantidad de DMM añadida a la mezcla C_2H_2 -DMM para concentraciones de 100 ppm (10% en volumen) y 280 ppm (40% en volumen) a la presión de 60 bar y $\lambda=20$ para los experimentos M4 y M8 de la Tabla 3.2.

Anexo D: Herramienta computacional

El programa utilizado para la simulación de los experimentos es el CHEMKIN II, un paquete de modulado computacional programado en código FORTRAN capaz de simular sistemas complejos, con gran número de reacciones y especies químicas tanto en fase homogénea como fase heterogénea.

La estructura básica del funcionamiento del programa se muestra en la Figura E.1

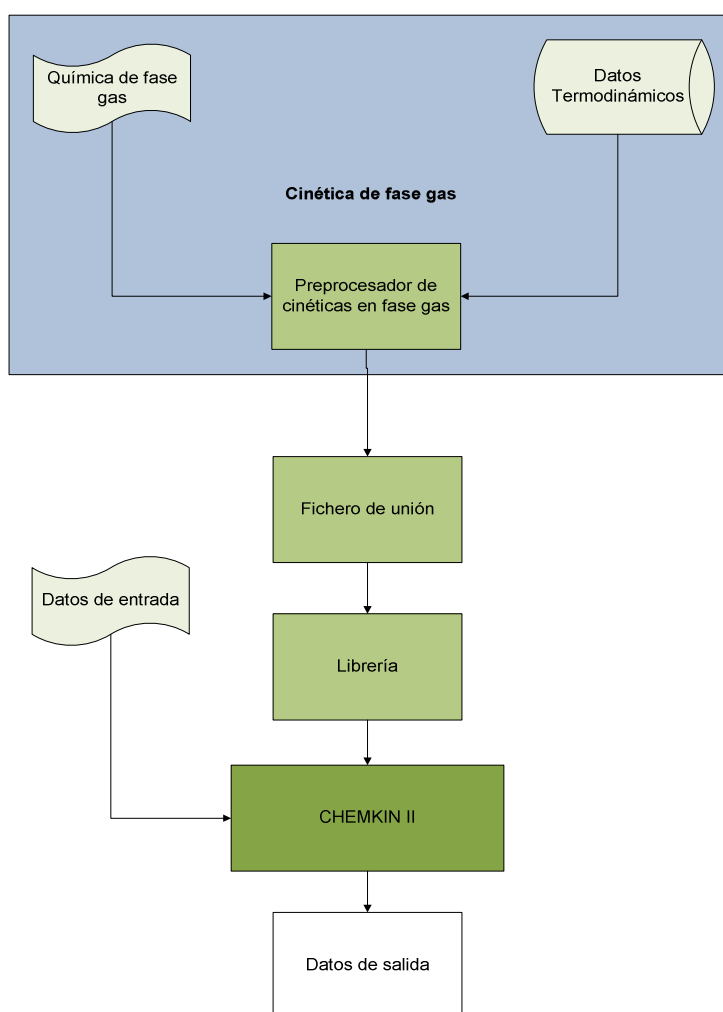


Figura E.1. Esquema del funcionamiento de CHEMKIN II.

El preprocesador se encarga de generar un fichero que incluye tanto el mecanismo cinético como los datos termodinámicos. Para su ejecución, se necesitan dos ficheros, el mecanismo cinético en fase gas y los datos termodinámicos

En el mecanismo cinético están incluidas todas las especies químicas así como las reacciones químicas. Cada reacción química tiene asignados los valores correspondientes a los coeficientes de la ecuación de Arrhenius (Ecuación ec.E.1) A, β , E_a .

$$k = A * T^\beta * \exp\left(-\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (ec. E. 1)$$

Donde:

- A = Factor pre exponencial (mol, cm, s, K)
- β = Exponente de temperatura
- E_a = Energía de activación (cal/mol)

El fichero de datos termodinámicos contiene toda la información termodinámica de cada una de las especies del mecanismo. Este fichero debe incluir los datos de: nombre del compuesto, composición elemental, carga electrónica, estado (sólido, líquido, gas), 14 coeficientes de ajuste polinómico e intervalo de temperaturas para dicho ajuste.

En caso de que no haya concordancia entre el fichero del mecanismo y el fichero termodinámico, el preprocesador muestra un mensaje de error y no genera el fichero de unión hasta que se solucione el problema.

El fichero de unión está en lenguaje binario, con lo que no se puede leer directamente. Las subrutinas de inicialización dentro de la librería traducen estos datos en forma de ecuaciones de variables de estado, propiedades termodinámicas o velocidades de reacción.

Previo a la ejecución del programa se deben introducir una serie de variables correspondientes a las condiciones iniciales del experimento como son: presión, temperatura, tiempo de residencia y concentraciones iniciales de cada reactivo (datos de entrada). En este estudio se considera un modelo de presión y temperatura constantes.

Con esta información, se ejecuta el programa y se genera un fichero de salida con los datos de concentraciones iniciales y finales, así como las reacciones que se llevan a cabo en esas condiciones y sus respectivas velocidades de reacción. Estas reacciones y sus velocidades se usan para llevar a cabo el análisis de los caminos de reacción.

Para el análisis de caminos de reacción, se toma el compuesto de interés y, gracias a los datos del fichero de salida, se determina cuáles son las reacciones por las que se consume (tomando como prioritarias aquellas con mayor velocidad de reacción). Los productos de estas reacciones se analizan de la misma manera que el reactivo inicial hasta llegar a los productos finales como CO₂ y H₂O.

Anexo E: Mecanismo de reacción

En este apartado se incluye el fichero de mecanismo cinético. Se incluyen todas las especies y reacciones químicas, cada una con los 3 parámetros de Arrhenius. Las reacciones modificadas y añadidas al mecanismo inicial se encuentran resaltadas en **negrita**.

E.1. Especies

1. CH ₃ OCH ₂ O ₂	28. C ₂ H	55. CH ₃ OOH
2. CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	29. C ₂ H ₃	56. OCHCHO
3. NO	30. HCO	57. C ₅ H ₂
4. CO	31. N ₂	58. C ₅ H ₅
5. CO ₂	32. C ₂ H ₅	59. H ₂ C ₄ O
6. CH ₄	33. CH ₂ OH	60. C ₆ H ₂
7. CH ₃ OCHO	34. CH ₃ O	61. C ₆ H ₄
8. CH ₃ OH	35. HO ₂	62. C ₆ H ₅
9. C ₂ H ₆	36. H ₂ O ₂	63. C ₆ H ₆
10. C ₂ H ₄	37. C ₃ H ₂	64. C ₆ H ₅ O
11. C ₂ H ₂	38. H ₂ CCCH	65. C ₆ H ₅ C ₂ H
12. H ₂	39. AR	66. C ₅ H ₄ O
13. C ₂ H ₅ OH	40. C ₂ O	67. C ₅ H ₄ OH
14. HCN	41. C ₃ H ₄	68. C ₅ H ₅ O
15. O ₂	42. C ₃ H ₄ P	69. CH ₂ CHCHCH ₂
16. CH ₂ O	43. HCCO	70. CH ₂ CHCHCH
17. NO ₂	44. CH ₂ CHCH ₂	71. C ₄ H ₂
18. H	45. CH ₃ CCCH ₂	72. HCCHCCH
19. C	46. CH ₃ CHCH	73. CH ₂ CHCCH
20. CH	47. CH ₂ CO	74. CH ₂ CHCCH ₂
21. CH ₂	48. HCCOH	75. H ₂ CCCCCH
22. CH ₂ (S)	49. C ₃ H ₆	76. C ₄ H
23. CH ₃	50. C ₂ H ₂ OH	77. H ₂ CCCCCH
24. O	51. CH ₂ HCO	78. HCCCHCCH
25. OH	52. CH ₃ CO	79. NO ₃
26. H ₂ O	53. CH ₃ HCO	80. HNO
27. C ₂	54. CH ₃ O ₂	81. HONO

82. H2NO	104. CH3CHO	126. CH3OCOO
83. NH3	105. CH3OCH3	127. CH3OCOOO
84. NH2	106. CH3OCH2	128. OUCH2OCHO
85. NH	107. HCOO	129. HOOCH2OCO
86. N	108. CH3OCH2O	130. CH2OCOOOH
87. N2H2	109. CH3OCH2O2H	131. OCH2O2H
88. NNH	110. CH2OCH2O2H	132. OCH2OCO
89. N2O	111. O2CH2OCH2O2H	133. OUCH2OCOOOH
90. CN	112. HO2CH2OCHO	134. HOOCH2OCOOO
91. NCO	113. OCH2OCHO	135. OCHOCOOOH
92. HNCO	114. CH3NO2	136. CHOOCO
93. HOCN	115. H2CNO2	137. CH2OCHO
94. HCNO	116. C2H5CHO	138. CH3OCO
95. C2N2	117. C2H5CO	139. CH2OOH
96. NCN	118. HONO2	140. CH3OCHOCH3
97. CH3CN	119. H2CNO	141. CH3OCH2OCH2
98. CH2CN	120. CH3ONO	142. HCOH
99. H2CN	121. CH3ONO2	
100. CH3NO	122. HCOOH	
101. C2H4OH	123. CH3CH2OCHO	
102. CH3CHOH	124. CH3CO2CH3	
103. CH3CH2O	125. CH3OCOO2H	

E.2. Reacciones químicas

	A	β	E_a
1. OH+H2=H2O+H	2.14E+08	1.5	3449.0
2. O+OH=O2+H	2.02E+14	-0.4	0.0
3. O+H2=OH+H	5.06E+04	2.7	6290.0
4. H+O2+M=HO2+M	2.10E+18	-1.0	0.0
H2O Enhanced by	1.000E+01		
CO2 Enhanced by	4.200E+00		
H2 Enhanced by	2.860E+00		
CO Enhanced by	2.110E+00		
N2 Enhanced by	0.000E+00		
5. H+O2+N2=HO2+N2	6.70E+19	-1.4	0.0
6. OH+HO2=H2O+O2	1.90E+16	-1.0	0.0
7. H+HO2=2OH	1.69E+14	0.0	874.0
8. H+HO2=H2+O2	4.28E+13	0.0	1411.0
9. H+HO2=O+H2O	3.01E+13	0.0	1721.0
10. O+HO2=O2+OH	3.25E+13	0.0	0.0
11. 2OH=O+H2O	4.33E+03	2.7	-2485.7
12. H+H+M=H2+M	1.00E+18	-1.0	0.0

H2O	Enhanced by	0.000E+00			
H2	Enhanced by	0.000E+00			
CO2	Enhanced by	0.000E+00			
13. H+H+H2=H2+H2			9.20E+16	-0.6	0.0
14. H+H+H2O=H2+H2O			6.00E+19	-1.2	0.0
15. H+H+CO2=H2+CO2			5.49E+20	-2.0	0.0
16. H+OH+M=H2O+M			1.60E+22	-2.0	0.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
17. H+O+M=OH+M			6.20E+16	-0.6	0.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
18. O+O+M=O2+M			1.89E+13	0.0	-1788.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
19. HO2+HO2=H2O2+O2			4.20E+14	0.0	11982.0
Declared duplicate reaction...					
20. HO2+HO2=H2O2+O2			1.30E+11	0.0	-1629.0
Declared duplicate reaction...					
21. H2O2+M=OH+OH+M			1.30E+17	0.0	45500.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
22. H2O2+H=HO2+H2			1.69E+12	0.0	3755.0
23. H2O2+H=OH+H2O			1.02E+13	0.0	3576.0
24. H2O2+O=OH+HO2			6.63E+11	0.0	3974.0
25. H2O2+OH=H2O+HO2			7.83E+12	0.0	1331.0
26. CH3+CH3(+M)=C2H6(+M)			2.10E+16	-1.0	620.0
Low pressure limit: 0.12600E+51 -0.96700E+01 0.62200E+04					
TROE centering: 0.53250E+00 0.15100E+03 0.10380E+04 0.49700E+04					
N2	Enhanced by	1.430E+00			
H2O	Enhanced by	8.590E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
27. CH3+H(+M)=CH4(+M)			1.30E+16	-0.6	383.0
Low pressure limit: 0.17500E+34 -0.47600E+01 0.24400E+04					
TROE centering: 0.78300E+00 0.74000E+02 0.29410E+04 0.69640E+04					
H2	Enhanced by	2.860E+00			
H2O	Enhanced by	8.570E+00			
CH4	Enhanced by	2.860E+00			
CO	Enhanced by	2.140E+00			
CO2	Enhanced by	2.860E+00			
C2H6	Enhanced by	4.290E+00			
N2	Enhanced by	1.430E+00			
28. CH4+O2=CH3+HO2			7.90E+13	0.0	56000.0
29. CH4+H=CH3+H2			1.30E+04	3.0	8040.0
30. CH4+OH=CH3+H2O			1.60E+06	2.1	2460.0
31. CH4+O=CH3+OH			1.02E+09	1.5	8604.0
32. CH4+HO2=CH3+H2O2			1.80E+11	0.0	18700.0
33. CH3+HO2=CH3O+OH			8.00E+12	0.0	0.0
34. CH3+O=CH2O+H			8.00E+13	0.0	0.0
35. CH3+O2=CH3O+O			2.87E+13	0.0	30481.0
36. CH3+O2=CH2O+OH			1.85E+12	0.0	20315.0
37. CH3+O2(+M)=CH3O2(+M)			7.80E+08	1.2	0.0
Low pressure limit: 0.54000E+26 -0.33000E+01 0.00000E+00					

N2	Enhanced by	1.100E+00			
H2O	Enhanced by	1.000E+01			
38. CH3O2+H=CH3O+OH			1.00E+14	0.0	0.0
39. CH3O2+O=CH3O+O2			3.60E+13	0.0	0.0
40. CH3O2+OH=CH3OH+O2			6.00E+13	0.0	0.0
41. CH3O2+HO2=CH3OOH+O2			2.50E+11	0.0	-1570.0
42. CH3O2+H2O2=CH3OOH+HO2			2.40E+12	0.0	9940.0
43. CH3O2+CH2O=CH3OOH+HCO			2.00E+12	0.0	11665.0
44. CH3O2+CH4=CH3OOH+CH3			1.80E+11	0.0	18500.0
45. CH3O2+CH3=CH3O+CH3O			2.40E+13	0.0	0.0
46. CH3O2+CH3O=CH2O+CH3OOH			3.00E+11	0.0	0.0
47. CH3O2+CH2OH=CH2O+CH3OOH			1.20E+13	0.0	0.0
48. CH3O2+CH3OH=CH3OOH+CH2OH			1.80E+12	0.0	13700.0
49. CH3O2+CH3O2=CH3O+CH3O+O2			1.00E+11	0.0	300.0
50. CH3O2+CH3O2=CH3OH+CH2O+O2			4.00E+09	0.0	-2210.0
51. CH3OOH=CH3O+OH			6.30E+14	0.0	42300.0
52. CH3OOH+H=CH3O2+H2			8.80E+10	0.0	1860.0
53. CH3OOH+H=CH3O+H2O			8.20E+10	0.0	1860.0
54. CH3OOH+O=CH3O2+OH			1.00E+12	0.0	3000.0
55. CH3OOH+OH=CH3O2+H2O			1.80E+12	0.0	-378.0
56. CH2OH+H=CH3+OH			1.00E+14	0.0	0.0
57. CH3O+H=CH3+OH			1.00E+14	0.0	0.0
58. CH3+OH=CH2+H2O			7.50E+06	2.0	5000.0
59. CH3+HCO=CH4+CO			1.20E+14	0.0	0.0
60. CH3+H=CH2+H2			9.00E+13	0.0	15100.0
61. CH3+OH(+M)=CH3OH(+M)			6.30E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.18900E+39 -0.63000E+01 0.31000E+04					
TROE centering: 0.21050E+00 0.83500E+02 0.53980E+04 0.83700E+04					
N2	Enhanced by	1.430E+00			
H2O	Enhanced by	8.580E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
62. CH3OH+OH=CH2OH+H2O			5.30E+04	2.5	960.0
63. CH3OH+OH=CH3O+H2O			1.32E+04	2.5	960.0
64. CH3OH+O=CH2OH+OH			3.88E+05	2.5	3080.0
65. CH3OH+H=CH2OH+H2			1.70E+07	2.1	4868.0
66. CH3OH+H=CH3O+H2			4.24E+06	2.1	4868.0
67. CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2			9.64E+10	0.0	12578.0
68. CH2O+H(+M)=CH3O(+M)			5.40E+11	0.5	2600.0
Low pressure limit: 0.15400E+31 -0.48000E+01 0.55600E+04					
TROE centering: 0.75800E+00 0.94000E+02 0.15550E+04 0.42000E+04					
N2	Enhanced by	1.430E+00			
H2O	Enhanced by	8.580E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
69. H+CH2O(+M)=CH2OH(+M)			5.40E+11	0.5	3600.0
Low pressure limit: 0.91000E+32 -0.48200E+01 0.65300E+04					
TROE centering: 0.71870E+00 0.10300E+03 0.12910E+04 0.41600E+04					
N2	Enhanced by	1.430E+00			
H2O	Enhanced by	8.580E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
70. CH3O+H=CH2O+H2			2.00E+13	0.0	0.0
71. CH2OH+H=CH2O+H2			2.00E+13	0.0	0.0

72. CH3O+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
73. CH2OH+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
74. CH3O+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
75. CH2OH+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
76. CH3O+O2=CH2O+HO2	6.30E+10	0.0	2600.0
77. CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.57E+15	-1.0	0.0
Declared duplicate reaction...			
78. CH2OH+O2=CH2O+HO2	7.23E+13	0.0	3577.0
Declared duplicate reaction...			
79. CH2+H=CH+H2	1.00E+18	-1.6	0.0
80. CH2+OH=CH+H2O	1.13E+07	2.0	3000.0
81. CH2+OH=CH2O+H	2.50E+13	0.0	0.0
82. CH+O2=HCO+O	3.30E+13	0.0	0.0
83. CH+O=CO+H	5.70E+13	0.0	0.0
84. CH+OH=HCO+H	3.00E+13	0.0	0.0
85. CH+OH=C+H2O	4.00E+07	2.0	3000.0
86. CH+CO2=HCO+CO	3.40E+12	0.0	690.0
87. CH+H=C+H2	1.50E+14	0.0	0.0
88. CH+H2O=CH2O+H	5.72E+12	0.0	-751.0
89. CH+CH2O=CH2CO+H	9.46E+13	0.0	-515.0
90. CH+C2H2=C3H2+H	1.00E+14	0.0	0.0
91. CH+CH2=C2H2+H	4.00E+13	0.0	0.0
92. CH+CH3=C2H3+H	3.00E+13	0.0	0.0
93. CH+CH4=C2H4+H	6.00E+13	0.0	0.0
94. C+O2=CO+O	2.00E+13	0.0	0.0
95. C+OH=CO+H	5.00E+13	0.0	0.0
96. C+CH3=C2H2+H	5.00E+13	0.0	0.0
97. C+CH2=C2H+H	5.00E+13	0.0	0.0
98. CH2+CO2=CH2O+CO	1.10E+11	0.0	1000.0
99. CH2+O=CO+H+H	5.00E+13	0.0	0.0
100. CH2+O=CO+H2	3.00E+13	0.0	0.0
101. CH2+O2=CO+H2O	2.20E+22	-3.3	2867.0
102. CH2+O2=CO2+H+H	3.29E+21	-3.3	2867.0
103. CH2+O2=CH2O+O	3.29E+21	-3.3	2867.0
104. CH2+O2=CO2+H2	2.63E+21	-3.3	2867.0
105. CH2+O2=CO+OH+H	1.64E+21	-3.3	2867.0
106. CH2+CH2=C2H2+H+H	4.00E+13	0.0	0.0
107. CH2+HCCO=C2H3+CO	3.00E+13	0.0	0.0
108. CH2+C2H2=H2CCCH+H	1.20E+13	0.0	6600.0
109. CH2+CH4=CH3+CH3	4.30E+12	0.0	10030.0
110. CH2O+OH=HCO+H2O	3.43E+09	1.2	-447.0
111. CH2O+H=HCO+H2	1.30E+08	1.6	2166.0
112. CH2O+M=HCO+H+M	3.31E+16	0.0	81000.0
H2 Enhanced by 2.000E+00			
CO Enhanced by 2.000E+00			
CO2 Enhanced by 3.000E+00			
H2O Enhanced by 5.000E+00			
113. CH2O+O=HCO+OH	1.80E+13	0.0	3080.0
114. CH2O+CH3=HCO+CH4	7.80E-08	6.1	1967.0
115. CH2O+HO2=HCO+H2O2	3.00E+12	0.0	13000.0
116. CH2O+O2=HCO+HO2	6.00E+13	0.0	40660.0
117. HCO+OH=H2O+CO	1.00E+14	0.0	0.0
118. HCO+M=H+CO+M	3.48E+17	-1.0	17010.0
CO Enhanced by 1.870E+00			
H2 Enhanced by 1.870E+00			
CH4 Enhanced by 2.810E+00			
CO2 Enhanced by 3.000E+00			

H2O	Enhanced by	5.000E+00			
119. HCO+H=CO+H2			1.19E+13	0.2	0.0
120. HCO+O=CO+OH			3.00E+13	0.0	0.0
121. HCO+O=CO2+H			3.00E+13	0.0	0.0
122. CO+O+M=CO2+M			6.17E+14	0.0	3000.0
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
123. CO+OH=CO2+H			1.51E+07	1.3	-758.0
124. CO+O2=CO2+O			2.53E+12	0.0	47688.0
125. HO2+CO=CO2+OH			5.80E+13	0.0	22934.0
126. C2H6+CH3=C2H5+CH4			5.50E-01	4.0	8300.0
127. C2H6+H=C2H5+H2			5.40E+02	3.5	5210.0
128. C2H6+O=C2H5+OH			3.00E+07	2.0	5115.0
129. C2H6+OH=C2H5+H2O			7.23E+06	2.0	864.0
130. C2H6+O2=C2H5+HO2			5.00E+13	0.0	55000.0
131. C2H6+HO2=C2H5+H2O2			1.30E+13	0.0	20460.0
132. C2H4+H=C2H3+H2			5.42E+14	0.0	14902.0
133. C2H4+O=CH3+HCO			8.10E+06	1.9	180.0
134. C2H4+O=CH2HCO+H			4.70E+06	1.9	180.0
135. C2H4+O=CH2CO+H2			6.80E+05	1.9	180.0
136. C2H4+OH=C2H3+H2O			2.02E+13	0.0	5955.0
137. C2H4+O2=CH2HCO+OH			2.00E+08	1.5	39000.0
138. C2H4+HO2=CH3HCO+OH			2.20E+12	0.0	17200.0
139. C2H4+CH3=C2H3+CH4			5.00E+11	0.0	15000.0
140. CH2+CH3=C2H4+H			4.00E+13	0.0	0.0
141. C2H4+H(+M)=C2H5(+M)			1.08E+12	0.5	1822.0
Low pressure limit: 0.11120E+35 -0.50000E+01 0.44480E+04					
TROE centering: 0.50000E+00 0.95000E+02 0.95000E+02 0.20000E+03					
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
142. C2H5+H=CH3+CH3			4.89E+12	0.3	0.0
143. H+C2H5(+M)=C2H6(+M)			5.20E+17	-1.0	1580.0
Low pressure limit: 0.20000E+42 -0.70800E+01 0.66850E+04					
TROE centering: 0.84220E+00 0.12500E+03 0.22190E+04 0.68820E+04					
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
144. C2H5+O2=C2H4+HO2			1.00E+10	0.0	-2190.0
145. C2H5+O=CH3+CH2O			4.20E+13	0.0	0.0
146. C2H5+O=CH3HCO+H			5.30E+13	0.0	0.0
147. C2H5+O=C2H4+OH			3.00E+13	0.0	0.0
148. C2H5+OH=C2H4+H2O			2.40E+13	0.0	0.0
149. C2H5+HCO=C2H6+CO			1.20E+14	0.0	0.0
150. C2H5+CH2O=C2H6+HCO			5.50E+03	2.8	5860.0
151. C2H5+CH3=C2H4+CH4			1.10E+12	0.0	0.0
152. C2H5+C2H5=C2H6+C2H4			1.50E+12	0.0	0.0
153. C2H2+O=CH2+CO			6.10E+06	2.0	1900.0
154. C2H2+O=HCCO+H			1.43E+07	2.0	1900.0
155. H2+C2H=C2H2+H			4.09E+05	2.4	864.3
156. H+C2H2(+M)=C2H3(+M)			3.64E+10	1.1	2640.0
Low pressure limit: 0.22540E+41 -0.72690E+01 0.65770E+04					
TROE centering: 0.50000E+00 0.67500E+03 0.67500E+03					

H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
157. C2H3+H=C2H2+H2			4.00E+13	0.0	0.0
158. C2H3+O=CH2CO+H			3.00E+13	0.0	0.0
159. C2H3+O2=CH2O+HCO			4.58E+16	-1.4	1015.0
160. C2H3+O2=CH2HCO+O			3.03E+11	-0.3	10.7
161. C2H3+O2=C2H2+HO2			1.34E+06	1.6	-383.5
162. C2H3+OH=C2H2+H2O			2.00E+13	0.0	0.0
163. C2H3+CH2=C3H4+H			3.00E+13	0.0	0.0
164. C2H3+C2H=C2H2+C2H2			3.00E+13	0.0	0.0
165. C2H3+C2H=H2CCCCH+H			3.00E+13	0.0	0.0
166. C2H3+CH3=C2H2+CH4			2.10E+13	0.0	0.0
167. C2H3+CH2O=C2H4+HCO			5.40E+03	2.8	5860.0
168. C2H3+HCO=C2H4+CO			9.00E+13	0.0	0.0
169. C2H3+C2H3=CH2CHCCH2+H			9.00E+12	0.0	0.0
170. C2H3+C2H3=H2CCCH+CH3			1.80E+13	0.0	0.0
171. C2H3+C2H3=C2H4+C2H2			6.30E+13	0.0	0.0
172. C2H3+CH=CH2+C2H2			5.00E+13	0.0	0.0
173. OH+C2H2=C2H+H2O			3.37E+07	2.0	14000.0
174. OH+C2H2=HCCOH+H			5.04E+05	2.3	13500.0
175. OH+C2H2=CH2CO+H			2.18E-04	4.5	-1000.0
176. OH+C2H2=CH3+CO			4.83E-04	4.0	-2000.0
177. HCCOH+H=HCCO+H2			3.00E+07	2.0	1000.0
178. HCCOH+OH=HCCO+H2O			1.00E+07	2.0	1000.0
179. HCCOH+O=HCCO+OH			2.00E+07	3.0	1900.0
180. C2H2+O=C2H+OH			3.16E+15	-0.6	15000.0
181. C2H2OH+H=CH2HCO+H			5.00E+13	0.0	0.0
182. C2H2OH+O=OCHCHO+H			5.00E+13	0.0	0.0
183. C2H2OH+O2=OCHCHO+OH			1.00E+12	0.0	5000.0
184. CH2HCO+H=CH3+HCO			1.00E+14	0.0	0.0
185. CH2HCO+H=CH3CO+H			3.00E+13	0.0	0.0
186. CH2HCO+O=CH2O+HCO			5.00E+13	0.0	0.0
187. CH2HCO+OH=CH2CO+H2O			2.00E+13	0.0	0.0
188. CH2HCO+OH=CH2OH+HCO			1.00E+13	0.0	0.0
189. CH2HCO+CH3=C2H5+HCO			5.00E+13	0.0	0.0
190. CH2HCO+CH2=C2H4+HCO			5.00E+13	0.0	0.0
191. CH2HCO+CH=C2H3+HCO			1.00E+14	0.0	0.0
192. CH2HCO+O2=OH+OCHCHO			2.22E+11	0.0	1500.0
193. OCHCHO+M=HCO+HCO+M			2.85E+53	-11.5	84100.0
194. OCHCHO+M=CH2O+CO+M			7.36E+51	-11.3	76000.0
195. OCHCHO+M=CO+CO+H2+M			3.34E+51	-11.3	76000.0
196. OCHCHO+M=HCOH+CO+M			8.05E+50	-11.3	76000.0
197. OCHCHO+H=CH2O+HCO			3.00E+13	0.0	0.0
198. CH2HCO+M=CH3+CO+M			2.00E+16	0.0	42000.0
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
199. CH3HCO+OH=CH3CO+H2O			2.30E+10	0.7	-1110.0
200. CH3HCO+H=CH3CO+H2			4.10E+09	1.2	2400.0
201. CH3HCO+CH3=CH3CO+CH4			2.00E-06	5.6	2464.0
202. CH3CO(+M)=CH3+CO(+M)			2.80E+13	0.0	17100.0
Low pressure limit: 0.21000E+16 0.00000E+00 0.14000E+05					
TROE centering: 0.50000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31					
H2	Enhanced by	2.000E+00			

CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
203. CH3CO+H=CH3+HCO			2.10E+13	0.0	0.0
204. CH3CO+H=CH2CO+H2			1.20E+13	0.0	0.0
205. CH3CO+O=CH3+CO2			1.50E+14	0.0	0.0
206. CH3CO+O=CH2CO+OH			4.00E+13	0.0	0.0
207. CH3CO+OH=CH2CO+H2O			1.20E+13	0.0	0.0
208. CH3HCO=CH3+HCO			7.10E+15	0.0	81280.0
209. CH3HCO+O=CH3CO+OH			5.80E+12	0.0	1800.0
210. CH3HCO+O2=CH3CO+HO2			3.00E+13	0.0	39000.0
211. CH3HCO+HO2=CH3CO+H2O2			3.00E+12	0.0	12000.0
212. CH2CO+O=CO2+CH2			1.75E+12	0.0	1350.0
213. CH2CO+H=CH3+CO			5.93E+06	2.0	1300.0
214. CH2CO+H=HCCO+H2			3.00E+07	2.0	10000.0
215. CH2CO+O=HCCO+OH			2.00E+07	2.0	10000.0
216. CH2CO+OH=HCCO+H2O			1.00E+07	2.0	3000.0
217. CH2CO+OH=CH2OH+CO			7.20E+12	0.0	0.0
218. CH2CO+OH=CH3+CO2			3.00E+12	0.0	0.0
219. CH2+CO(+M)=CH2CO(+M)			8.10E+11	0.5	4510.0
Low pressure limit: 0.18800E+34 -0.51100E+01 0.70950E+04					
TROE centering: 0.59070E+00 0.27500E+03 0.12260E+04 0.51850E+04					
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	8.580E+00			
N2	Enhanced by	1.430E+00			
220. C2H+O2=CO+CO+H			2.52E+13	0.0	0.0
221. C2H+C2H2=C4H2+H			2.47E+12	0.5	-391.0
222. C2H+CH4=CH3+C2H2			7.23E+12	0.0	976.0
223. CH+CO(+M)=HCCO(+M)			5.00E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.18800E+29 -0.37400E+01 0.19360E+04					
TROE centering: 0.57570E+00 0.23700E+03 0.16520E+04 0.50690E+04					
N2	Enhanced by	1.430E+00			
H2O	Enhanced by	8.580E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
224. HCCO+C2H2=H2CCCH+CO			1.00E+11	0.0	3000.0
225. H+HCCO=CH2(S)+CO			1.00E+14	0.0	0.0
226. O+HCCO=H+CO+CO			1.00E+14	0.0	0.0
227. HCCO+O2=CO2+CO+H			1.40E+07	1.7	1000.0
228. HCCO+O2=CO+CO+OH			2.88E+07	1.7	1000.0
229. CH+HCCO=C2H2+CO			5.00E+13	0.0	0.0
230. HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO			1.00E+13	0.0	0.0
231. HCCO+OH=C2O+H2O			6.00E+13	0.0	0.0
232. C2O+H=CH+CO			1.00E+13	0.0	0.0
233. C2O+O=CO+CO			5.00E+13	0.0	0.0
234. C2O+OH=CO+CO+H			2.00E+13	0.0	0.0
235. C2O+O2=CO+CO+O			2.00E+13	0.0	0.0
236. CH2(S)+M=CH2+M			1.00E+13	0.0	0.0
H	Enhanced by	0.000E+00			
H2O	Enhanced by	0.000E+00			
C2H2	Enhanced by	0.000E+00			
C6H6	Enhanced by	0.000E+00			
N2	Enhanced by	0.000E+00			
AR	Enhanced by	0.000E+00			

237. CH ₂ (S)+CH ₄ =CH ₃ +CH ₃	4.00E+13	0.0	0.0
238. CH ₂ (S)+C ₂ H ₆ =CH ₃ +C ₂ H ₅	1.20E+14	0.0	0.0
239. CH ₂ (S)+O ₂ =CO+OH+H	7.00E+13	0.0	0.0
240. CH ₂ (S)+H ₂ =CH ₃ +H	7.00E+13	0.0	0.0
241. CH ₂ (S)+H ₂ O=CH ₃ +OH	3.01E+15	-0.6	0.0
242. CH ₂ (S)+H ₂ O=CH ₂ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
243. CH ₂ (S)+C ₂ H ₂ =H ₂ CCCH+H	1.80E+14	0.0	0.0
244. CH ₂ (S)+C ₂ H ₂ =CH ₂ +C ₂ H ₂	4.00E+13	0.0	0.0
245. CH ₂ (S)+H=CH ₂ +H	2.00E+14	0.0	0.0
246. CH ₂ (S)+O=CO+H+H	3.00E+13	0.0	0.0
247. CH ₂ (S)+OH=CH ₂ O+H	3.00E+13	0.0	0.0
248. CH ₂ (S)+H=CH+H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
249. CH ₂ (S)+CO ₂ =CH ₂ O+CO	3.00E+12	0.0	0.0
250. CH ₂ (S)+CH ₃ =C ₂ H ₄ +H	2.00E+13	0.0	0.0
251. CH ₂ (S)+CH ₂ CO=C ₂ H ₄ +CO	1.60E+14	0.0	0.0
252. CH ₂ (S)+C ₆ H ₆ =C ₆ H ₅ +CH ₃	1.70E+14	0.0	0.0
253. CH ₂ (S)+C ₆ H ₆ =CH ₂ +C ₆ H ₆	7.00E+13	0.0	0.0
254. CH ₂ (S)+N ₂ =CH ₂ +N ₂	1.26E+13	0.0	430.0
255. CH ₂ (S)+AR=CH ₂ +AR	1.45E+13	0.0	884.0
256. C ₂ H+O=CH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
257. C ₂ H+OH=HCCO+H	2.00E+13	0.0	0.0
258. C ₂ H+OH=C ₂ +H ₂ O	4.00E+07	2.0	8000.0
259. C ₂ +H ₂ =C ₂ H+H	4.00E+05	2.4	1000.0
260. C ₂ +O ₂ =CO+CO	5.00E+13	0.0	0.0
261. C ₂ +OH=C ₂ O+H	5.00E+13	0.0	0.0
262. C ₄ H ₂ +OH=H ₂ C ₄ O+H	6.66E+12	0.0	-410.0
263. C ₃ H ₂ +O ₂ =HCCO+CO+H	2.00E+12	0.0	1000.0
264. C ₃ H ₂ +O=C ₂ H ₂ +CO	1.00E+14	0.0	0.0
265. C ₃ H ₂ +OH=C ₂ H ₂ +HCO	5.00E+13	0.0	0.0
266. C ₃ H ₂ +CH ₂ =H ₂ CCCCH+H	3.00E+13	0.0	0.0
267. C ₃ H ₂ +CH ₃ =CH ₂ CHCCH+H	2.00E+13	0.0	0.0
268. C ₃ H ₂ +C ₂ H ₂ =HCCCHCCH+H	5.00E+12	0.0	5000.0
269. C ₃ H ₂ +H ₂ CCCH=C ₆ H ₄ +H	1.00E+13	0.0	0.0
270. C ₃ H ₂ +HCCO=HCCHCCH+CO	3.00E+13	0.0	0.0
271. C ₃ H ₂ +CH ₂ (S)=H ₂ CCCCH+H	5.00E+13	0.0	0.0
272. H ₂ C ₄ O+OH=C ₂ H ₂ +CO+HCO	1.00E+13	0.0	0.0
273. H ₂ CCCH+O ₂ =CH ₂ CO+HCO	3.00E+10	0.0	2868.0
274. H ₂ CCCH+O=CH ₂ O+C ₂ H	1.40E+14	0.0	0.0
275. H ₂ CCCH+H=C ₃ H ₂ +H ₂	5.00E+13	0.0	1000.0
276. H ₂ CCCH+OH=C ₃ H ₂ +H ₂ O	2.00E+13	0.0	0.0
277. H ₂ CCCH+CH ₂ =CH ₂ CHCCH+H	4.00E+13	0.0	0.0
278. H ₂ CCCH+CH=HCCHCCH+H	7.00E+13	0.0	0.0
279. H ₂ CCCH+CH=H ₂ CCCCH+H	7.00E+13	0.0	0.0
280. CH ₂ CHCCH+OH=HCCHCCH+H ₂ O	7.50E+06	2.0	5000.0
281. CH ₂ CHCCH+H=HCCHCCH+H ₂	2.00E+07	2.0	15000.0
282. CH ₂ CHCCH+OH=H ₂ CCCCH+H ₂ O	1.00E+07	2.0	2000.0
283. H+HCCHCCH=H ₂ CCCCH+H	1.00E+14	0.0	0.0
284. H ₂ CCCCH+O ₂ =CH ₂ CO+HCCO	1.00E+12	0.0	0.0
285. H ₂ CCCCH+OH=C ₄ H ₂ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
286. H ₂ CCCCH+O=CH ₂ CO+C ₂ H	2.00E+13	0.0	0.0
287. H ₂ CCCCH+O=H ₂ C ₄ O+H	2.00E+13	0.0	0.0
288. H ₂ CCCCH+H=C ₄ H ₂ +H ₂	5.00E+13	0.0	0.0
289. H ₂ CCCCH+CH ₂ =C ₃ H ₄ +C ₂ H	2.00E+13	0.0	0.0
290. CH ₂ CHCCH+H=H ₂ CCCCH+H ₂	3.00E+07	2.0	5000.0
291. CH ₂ CHCHCH+OH=CH ₂ CHCCH+H ₂ O	2.00E+07	2.0	1000.0
292. CH ₂ CHCHCH+H=CH ₂ CHCCH+H ₂	3.00E+07	2.0	1000.0
293. C ₆ H ₆ +H=C ₆ H ₅ +H ₂	3.00E+07	2.0	8000.0

294. C6H6+OH=C6H5+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
295. C6H6+O=C6H5+OH	2.40E+13	0.0	4700.0
296. C2H3+C2H2=CH2CHCCH+H	2.00E+12	0.0	5000.0
297. C2H2+CH2CHCHCH=C6H6+H	8.21E+08	0.8	6348.0
298. HCCHCCH+C2H2=C6H5	1.67E+10	0.4	7719.3
299. C3H4+H=C3H4P+H	1.00E+13	0.0	5000.0
300. C3H4+H=H2CCCH+H2	3.00E+07	2.0	5000.0
301. C3H4+OH=H2CCCH+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
302. C3H4P+H=H2CCCH+H2	3.00E+07	2.0	5000.0
303. C3H4P+H=CH3+C2H2	1.00E+14	0.0	4000.0
304. C3H4P+OH=H2CCCH+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
305. C6H5+OH=C6H5O+H	5.00E+13	0.0	0.0
306. C6H5+OH=C6H4+H2O	1.00E+07	2.0	1000.0
307. C6H5+O2=C6H5O+O	2.60E+13	0.0	6120.0
Declared duplicate reaction...			
308. C6H5+O2=C6H5O+O	3.00E+13	0.0	8981.0
Declared duplicate reaction...			
309. C6H5O=C5H5+CO	7.40E+11	0.0	43853.0
310. CH2+C4H2=H2CCCCCH+H	1.30E+13	0.0	4326.0
311. CH+C4H2=C5H2+H	1.00E+14	0.0	0.0
312. CH2(S)+C4H2=H2CCCCCH+H	3.00E+13	0.0	0.0
313. C4H2+O=C3H2+CO	1.20E+12	0.0	0.0
314. C4H2+OH=C4H+H2O	1.00E+07	2.0	1000.0
315. C4H2+H=C4H+H2	2.00E+07	2.0	2000.0
316. C4H+O2=CO+CO+C2H	1.20E+12	0.0	0.0
317. C4H2+C2H=C6H2+H	4.00E+13	0.0	0.0
318. C2H2+O2=HCO+HCO	2.00E+08	1.5	30100.0
319. C2H2+M=C2H+H+M	9.08E+30	-3.7	127138.0
H2	Enhanced by	2.000E+00	
CO	Enhanced by	2.000E+00	
CO2	Enhanced by	3.000E+00	
H2O	Enhanced by	5.000E+00	
320. C2H4+M=C2H2+H2+M	3.50E+16	0.0	71500.0
N2	Enhanced by	1.500E+00	
H2O	Enhanced by	1.000E+01	
321. C2H3+H(+M)=C2H4(+M)	6.10E+12	0.3	280.0
Low pressure limit: 0.98000E+30 -0.38600E+01 0.33200E+04			
TROE centering: 0.78200E+00 0.20750E+03 0.26630E+04 0.60950E+04			
H2	Enhanced by	2.850E+00	
CO	Enhanced by	2.100E+00	
CO2	Enhanced by	2.850E+00	
H2O	Enhanced by	7.140E+00	
CH4	Enhanced by	2.850E+00	
C2H6	Enhanced by	4.290E+00	
N2	Enhanced by	1.430E+00	
322. C2H3+C2H4=CH2CHCHCH2+H	5.00E+11	0.0	7304.0
323. CH2CHCHCH2+H=CH2CHCHCH+H2	3.00E+07	2.0	13000.0
324. CH2CHCHCH2+H=CH2CHCCH2+H2	3.00E+07	2.0	6000.0
325. CH2CHCHCH2+OH=CH2CHCHCH+H2O	2.00E+07	2.0	5000.0
326. CH2CHCHCH2+OH=CH2CHCCH2+H2O	2.00E+07	2.0	2000.0
327. CH2CHCHCH+H=CH2CHCCH2+H	1.00E+14	0.0	0.0
328. CH2CHCCH2+H=CH3+H2CCCH	1.00E+14	0.0	0.0
329. CH2CHCCH2+OH=CH2CHCCH+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
330. H2CCCCCH(+M)=C4H2+H(+M)	1.00E+14	0.0	55000.0
Low pressure limit: 0.20000E+16 0.00000E+00 0.48000E+05			
H2	Enhanced by	2.000E+00	
CO	Enhanced by	2.000E+00	

CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
331. HCCHCCH(+M)=C4H2+H(+M)			1.00E+14	0.0	36000.0
Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05		
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
332. CH2CHCCH2(+M)=CH2CHCCH+H(+M)			1.00E+14	0.0	50000.0
Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.42000E+05		
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
333. CH2CHCHCH(+M)=CH2CHCCH+H(+M)			1.00E+14	0.0	37000.0
Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05		
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
334. H+C6H5=C6H6			5.00E+13	0.0	0.0
335. H+C6H5=C6H4+H2			2.00E+07	2.0	1000.0
336. H2CCCH+H(+M)=C3H4(+M)			1.00E+17	-0.8	315.0
Low pressure limit:	0.35000E+34	-0.48800E+01	0.22250E+04		
TROE centering:	0.70860E+00	0.13400E+03	0.17840E+04	0.57400E+04	
H2	Enhanced by	2.860E+00			
H2O	Enhanced by	8.570E+00			
CH4	Enhanced by	2.860E+00			
CO	Enhanced by	2.140E+00			
CO2	Enhanced by	2.860E+00			
C2H6	Enhanced by	4.290E+00			
337. H2CCCH+H(+M)=C3H4P(+M)			1.00E+17	-0.8	
315.0					
Low pressure limit:	0.35000E+34	-0.48800E+01	0.22250E+04		
TROE centering:	0.70860E+00	0.13400E+03	0.17840E+04	0.57400E+04	
H2	Enhanced by	2.860E+00			
H2O	Enhanced by	8.570E+00			
CH4	Enhanced by	2.860E+00			
CO	Enhanced by	2.140E+00			
CO2	Enhanced by	2.860E+00			
C2H6	Enhanced by	4.290E+00			
338. H+NO+M=HNO+M			4.00E+20	-1.8	0.0
H2O	Enhanced by	1.000E+01			
O2	Enhanced by	1.500E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
N2	Enhanced by	1.000E+00			
339. H+NO+N2=HNO+N2			7.00E+19	-1.5	0.0
340. NO+O+M=NO2+M			7.50E+19	-1.4	0.0
N2	Enhanced by	1.700E+00			
O2	Enhanced by	1.500E+00			
H2O	Enhanced by	1.000E+01			
341. OH+NO+M=HONO+M			5.10E+23	-2.5	-68.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
342. HO2+NO=NO2+OH			2.10E+12	0.0	-479.0
343. NO2+H=NO+OH			8.40E+13	0.0	0.0
344. NO2+O=NO+O2			3.90E+12	0.0	-238.0

345. NO ₂ +O(+M)=NO ₃ (+M)	1.30E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.10000E+29 -0.40800E+01 0.24700E+04			
N ₂ Enhanced by 1.500E+00			
O ₂ Enhanced by 1.500E+00			
H ₂ O Enhanced by 1.860E+01			
346. NO ₂ +NO ₂ =NO+NO+O ₂	1.60E+12	0.0	26123.0
347. NO ₂ +NO ₂ =NO ₃ +NO	9.60E+09	0.7	20900.0
348. NO ₃ +H=NO ₂ +OH	6.00E+13	0.0	0.0
349. NO ₃ +O=NO ₂ +O ₂	1.00E+13	0.0	0.0
350. NO ₃ +OH=NO ₂ +HO ₂	1.40E+13	0.0	0.0
351. NO ₃ +HO ₂ =NO ₂ +O ₂ +OH	1.50E+12	0.0	0.0
352. NO ₃ +NO ₂ =NO+NO ₂ +O ₂	5.00E+10	0.0	2940.0
353. HNO+H=H ₂ +NO	4.50E+11	0.7	655.0
354. HNO+O=NO+OH	1.00E+13	0.0	0.0
355. HNO+OH=NO+H ₂ O	3.60E+13	0.0	0.0
356. HNO+O ₂ =HO ₂ +NO	1.00E+13	0.0	25000.0
357. HNO+NO ₂ =HONO+NO	6.00E+11	0.0	2000.0
358. HNO+HNO=N ₂ O+H ₂ O	9.00E+08	0.0	3100.0
359. HNO+NH ₂ =NH ₃ +NO	3.63E+06	1.6	-1252.0
360. H ₂ NO+M=HNO+H+M	2.50E+15	0.0	50000.0
H ₂ O Enhanced by 5.000E+00			
N ₂ Enhanced by 2.000E+00			
361. H ₂ NO+H=HNO+H ₂	3.00E+07	2.0	2000.0
362. H ₂ NO+H=NH ₂ +OH	5.00E+13	0.0	0.0
363. H ₂ NO+O=HNO+OH	3.00E+07	2.0	2000.0
364. H ₂ NO+O=NH ₂ +O ₂	2.00E+14	0.0	0.0
365. H ₂ NO+OH=HNO+H ₂ O	2.00E+07	2.0	1000.0
366. H ₂ NO+NO=HNO+HNO	2.00E+04	2.0	13000.0
367. H ₂ NO+NO ₂ =HNO+HONO	6.00E+11	0.0	2000.0
368. HONO+H=H ₂ +NO ₂	1.20E+13	0.0	7352.0
369. HONO+O=OH+NO ₂	1.20E+13	0.0	5961.0
370. HONO+OH=H ₂ O+NO ₂	4.00E+12	0.0	0.0
371. NH ₃ +M=NH ₂ +H+M	2.20E+16	0.0	93470.0
372. NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂	6.40E+05	2.4	10171.0
373. NH ₃ +O=NH ₂ +OH	9.40E+06	1.9	6460.0
374. NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	2.00E+06	2.0	566.0
375. NH ₃ +HO ₂ =NH ₂ +H ₂ O ₂	3.00E+11	0.0	22000.0
376. NH ₂ +H=NH+H ₂	4.00E+13	0.0	3650.0
377. NH ₂ +O=HNO+H	6.60E+14	-0.5	0.0
378. NH ₂ +O=NH+OH	6.80E+12	0.0	0.0
379. NH ₂ +OH=NH+H ₂ O	4.00E+06	2.0	1000.0
380. NH ₂ +HO ₂ =H ₂ NO+OH	5.00E+13	0.0	0.0
381. NH ₂ +HO ₂ =NH ₃ +O ₂	1.00E+13	0.0	0.0
382. NH ₂ +NO=NNH+OH	8.90E+12	-0.3	0.0
383. NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O	1.30E+16	-1.2	0.0
Declared duplicate reaction...			
384. NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O	*****	-0.3	0.0
Declared duplicate reaction...			
385. NH ₂ +NO ₂ =N ₂ O+H ₂ O	3.20E+18	-2.2	0.0
386. NH ₂ +NO ₂ =H ₂ NO+NO	3.50E+12	0.0	0.0
387. NH ₂ +H ₂ NO=NH ₃ +HNO	3.00E+12	0.0	1000.0
388. HONO+NH ₂ =NO ₂ +NH ₃	7.11E+01	3.0	-4941.0
389. NH ₂ +NH ₂ =N ₂ H ₂ +H ₂	8.50E+11	0.0	0.0
390. NH ₂ +NH=N ₂ H ₂ +H	5.00E+13	0.0	0.0
391. NH ₂ +N=N ₂ +H+H	7.20E+13	0.0	0.0
392. NH+H=N+H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
393. NH+O=NO+H	9.20E+13	0.0	0.0

394. NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.0	0.0
395. NH+OH=N+H2O	5.00E+11	0.5	2000.0
396. NH+O2=HNO+O	4.60E+05	2.0	6500.0
397. NH+O2=NO+OH	1.30E+06	1.5	100.0
398. NH+NO=N2O+H	2.90E+14	-0.4	0.0
Declared duplicate reaction...			
399. NH+NO=N2O+H	*****	-0.2	0.0
Declared duplicate reaction...			
400. NH+NO=N2+OH	2.20E+13	-0.2	0.0
401. NH+NO2=N2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
402. NH+NH=N2+H+H	2.50E+13	0.0	0.0
403. NH+N=N2+H	3.00E+13	0.0	0.0
404. N+OH=NO+H	3.80E+13	0.0	0.0
405. N+O2=NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0
406. N+NO=N2+O	3.30E+12	0.3	0.0
407. N2H2+M=NNH+H+M	5.00E+16	0.0	50000.0
H2O Enhanced by 1.500E+01			
O2 Enhanced by 2.000E+00			
N2 Enhanced by 2.000E+00			
H2 Enhanced by 2.000E+00			
408. N2H2+H=NNH+H2	5.00E+13	0.0	1000.0
409. N2H2+O=NH2+NO	1.00E+13	0.0	0.0
410. N2H2+O=NNH+OH	2.00E+13	0.0	1000.0
411. N2H2+OH=NNH+H2O	1.00E+13	0.0	1000.0
412. N2H2+NO=N2O+NH2	3.00E+12	0.0	0.0
413. N2H2+NH2=NH3+NNH	1.00E+13	0.0	1000.0
414. N2H2+NH=NNH+NH2	1.00E+13	0.0	1000.0
415. NNH=N2+H	1.00E+07	0.0	0.0
416. NNH+H=N2+H2	1.00E+14	0.0	0.0
417. NNH+O=N2+OH	8.00E+13	0.0	0.0
418. NNH+O=N2O+H	1.00E+14	0.0	0.0
419. NNH+O=NH+NO	5.00E+13	0.0	0.0
420. NNH+OH=N2+H2O	5.00E+13	0.0	0.0
421. NNH+O2=N2+HO2	2.00E+14	0.0	0.0
422. NNH+O2=N2+O2+H	5.00E+13	0.0	0.0
423. NNH+NO=N2+HNO	5.00E+13	0.0	0.0
424. NNH+NH2=N2+NH3	5.00E+13	0.0	0.0
425. NNH+NH=N2+NH2	5.00E+13	0.0	0.0
426. N2O+M=N2+O+M	4.00E+14	0.0	56100.0
N2 Enhanced by 1.700E+00			
O2 Enhanced by 1.400E+00			
H2O Enhanced by 1.200E+01			
CO Enhanced by 1.500E+00			
CO2 Enhanced by 3.000E+00			
427. N2O+H=N2+OH	3.30E+10	0.0	4729.0
Declared duplicate reaction...			
428. N2O+H=N2+OH	4.40E+14	0.0	19254.0
Declared duplicate reaction...			
429. N2O+O=NO+NO	6.60E+13	0.0	26630.0
430. N2O+O=N2+O2	1.00E+14	0.0	28000.0
431. N2O+OH=N2+HO2	1.30E-02	4.7	36561.0
432. N2O+OH=HNO+NO	1.20E-04	4.3	25081.0
433. N2O+NO=NO2+N2	5.30E+05	2.2	46281.0
434. CN+H2=HCN+H	3.00E+05	2.5	2237.0
435. HCN+O=NCO+H	1.40E+04	2.6	4980.0
436. HCN+O=NH+CO	3.50E+03	2.6	4980.0
437. HCN+O=CN+OH	2.70E+09	1.6	29200.0

438. HCN+OH=CN+H ₂ O	3.90E+06	1.8	10300.0
439. HCN+OH=HOCN+H	5.90E+04	2.4	12500.0
440. HCN+OH=HNCO+H	2.00E-03	4.0	1000.0
441. HCN+OH=NH ₂ +CO	7.80E-04	4.0	4000.0
442. HCN+CN=C ₂ N ₂ +H	1.50E+07	1.7	1530.0
443. CN+O=CO+N	7.70E+13	0.0	0.0
444. CN+OH=NCO+H	4.00E+13	0.0	0.0
445. CN+O ₂ =NCO+O	7.50E+12	0.0	-389.0
446. CN+CO ₂ =NCO+CO	3.70E+06	2.2	26884.0
447. CN+NO ₂ =NCO+NO	5.30E+15	-0.8	344.0
448. CN+NO ₂ =CO+N ₂ O	4.90E+14	-0.8	344.0
449. CN+NO ₂ =N ₂ +CO ₂	3.70E+14	-0.8	344.0
450. CN+HNO=HCN+NO	1.80E+13	0.0	0.0
451. CN+HONO=HCN+NO ₂	1.20E+13	0.0	0.0
452. CN+N ₂ O=NCN+NO	3.90E+03	2.6	3696.0
453. CN+HNCO=HCN+NCO	1.50E+13	0.0	0.0
454. CN+NCO=NCN+CO	1.80E+13	0.0	0.0
455. HNCO+M=NH+CO+M	1.10E+16	0.0	86000.0
456. HNCO+H=NH ₂ +CO	2.20E+07	1.7	3800.0
457. HNCO+O=HNO+CO	1.50E+08	1.6	44012.0
458. HNCO+O=NH+CO ₂	9.80E+07	1.4	8524.0
459. HNCO+O=NCO+OH	2.20E+06	2.1	11425.0
460. HNCO+OH=NCO+H ₂ O	6.40E+05	2.0	2563.0
461. HNCO+HO ₂ =NCO+H ₂ O ₂	3.00E+11	0.0	22000.0
462. HNCO+O ₂ =HNO+CO ₂	1.00E+12	0.0	35000.0
463. HNCO+NH ₂ =NH ₃ +NCO	5.00E+12	0.0	6200.0
464. HNCO+NH=NH ₂ +NCO	3.00E+13	0.0	23700.0
465. HOCN+H=NCO+H ₂	2.00E+07	2.0	2000.0
466. HOCN+O=NCO+OH	1.50E+04	2.6	4000.0
467. HOCN+OH=NCO+H ₂ O	6.40E+05	2.0	2563.0
468. HCNO+H=HCN+OH	1.00E+14	0.0	12000.0
469. HCNO+O=HCO+NO	2.00E+14	0.0	0.0
470. HCNO+OH=CH ₂ O+NO	4.00E+13	0.0	0.0
471. NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-0.5	48000.0
472. NCO+H=NH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
473. NCO+O=NO+CO	4.70E+13	0.0	0.0
474. NCO+OH=NO+HCO	5.00E+12	0.0	15000.0
475. NCO+O ₂ =NO+CO ₂	2.00E+12	0.0	20000.0
476. NCO+H ₂ =HNCO+H	7.60E+02	3.0	4000.0
477. NCO+HCO=HNCO+CO	3.60E+13	0.0	0.0
478. NCO+NO=N ₂ O+CO	6.20E+17	-1.7	763.0
479. NCO+NO=N ₂ +CO ₂	7.80E+17	-1.7	763.0
480. NCO+NO ₂ =CO+NO+NO	2.50E+11	0.0	-707.0
481. NCO+NO ₂ =CO ₂ +N ₂ O	3.00E+12	0.0	-707.0
482. NCO+HNO=HNCO+NO	1.80E+13	0.0	0.0
483. NCO+HONO=HNCO+NO ₂	3.60E+12	0.0	0.0
484. NCO+N=N ₂ +CO	2.00E+13	0.0	0.0
485. NCO+NCO=N ₂ +CO+CO	1.80E+13	0.0	0.0
486. C ₂ N ₂ +O=NCO+CN	4.60E+12	0.0	8880.0
487. C ₂ N ₂ +OH=HOCN+CN	1.90E+11	0.0	2900.0
488. NCN+O=CN+NO	1.00E+14	0.0	0.0
489. NCN+OH=HCN+NO	5.00E+13	0.0	0.0
490. NCN+H=HCN+N	1.00E+14	0.0	0.0
491. NCN+O ₂ =NO+NCO	1.00E+13	0.0	0.0
492. H+CH ₃ CN=HCN+CH ₃	4.00E+07	2.0	2000.0
493. H+CH ₃ CN=CH ₂ CN+H ₂	3.00E+07	2.0	1000.0
494. O+CH ₃ CN=NCO+CH ₃	1.50E+04	2.6	4980.0

495. OH+CH ₃ CN=CH ₂ CN+H ₂ O	2.00E+07	2.0	2000.0
496. CH ₂ CN+O=CH ₂ O+CN	1.00E+14	0.0	0.0
497. CN+CH ₂ OH=CH ₂ CN+OH	5.00E+13	0.0	0.0
498. H ₂ CN+M=HCN+H+M	3.00E+14	0.0	22000.0
499. CO+NO ₂ =CO ₂ +NO	9.00E+13	0.0	33779.0
500. CO+N ₂ O=N ₂ +CO ₂	3.20E+11	0.0	20237.0
501. N+CO ₂ =NO+CO	1.00E+14	0.0	30000.0
502. CH ₃ OH+NO ₂ =CH ₂ OH+HONO	3.70E+11	0.0	21400.0
503. CH ₂ OH+NO=CH ₂ O+HNO	1.30E+12	0.0	0.0
504. CH ₂ OH+NO ₂ =CH ₂ O+HONO	5.00E+12	0.0	0.0
505. CH ₂ OH+HNO=CH ₃ OH+NO	3.00E+12	0.0	0.0
506. CH ₂ O+NCO=HNCO+HCO	6.00E+12	0.0	0.0
507. CH ₂ O+NO ₂ =HCO+HONO	8.00E+02	2.8	13730.0
508. CH ₃ O+NO=CH ₂ O+HNO	1.30E+14	-0.7	0.0
509. CH ₃ O+NO ₂ =CH ₂ O+HONO	6.00E+12	0.0	2285.0
510. CH ₃ O+HNO=CH ₃ OH+NO	3.20E+13	0.0	0.0
511. HCO+NO=HNO+CO	7.20E+12	0.0	0.0
512. HCO+NO ₂ =CO+HONO	1.20E+23	-3.3	2355.0
513. HCO+NO ₂ =H+CO ₂ +NO	8.40E+15	-0.8	1930.0
514. HCO+HNO=CH ₂ O+NO	6.00E+11	0.0	2000.0
515. CH ₄ +CN=CH ₃ +HCN	6.20E+04	2.6	-437.0
516. NCO+CH ₄ =CH ₃ +HNCO	9.80E+12	0.0	8120.0
517. CH ₃ +NO(+M)=CH ₃ NO(+M)	9.00E+12	0.0	119.0
Low pressure limit: 0.32000E+24 -0.18700E+01 0.00000E+00			
H ₂ O	Enhanced by	1.000E+01	
N ₂	Enhanced by	1.500E+00	
518. CH ₃ +NO=HCN+H ₂ O	1.50E-01	3.5	3950.0
519. CH ₃ +NO=H ₂ CN+OH	1.50E-01	3.5	3950.0
520. CH ₃ +NO ₂ =CH ₃ O+NO	4.00E+13	-0.2	0.0
521. CH ₃ +N=H ₂ CN+H	7.10E+13	0.0	0.0
522. CH ₃ +CN=CH ₂ CN+H	1.00E+14	0.0	0.0
523. CH ₃ +HOCN=CH ₃ CN+OH	5.00E+12	0.0	2000.0
524. CH ₃ +HONO=CH ₄ +NO ₂	1.00E+12	0.0	0.0
525. CH ₂ +NO=HCN+OH	2.20E+12	0.0	-378.0
526. CH ₂ +NO=HCNO+H	1.30E+12	0.0	-378.0
527. CH ₂ +NO ₂ =CH ₂ O+NO	5.90E+13	0.0	0.0
528. CH ₂ +N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
529. CH ₂ +N ₂ =HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
530. H ₂ CN+N=N ₂ +CH ₂	2.00E+13	0.0	0.0
531. CH+NO ₂ =HCO+NO	1.00E+14	0.0	0.0
532. CH+NO=HCN+O	4.80E+13	0.0	0.0
533. CH+NO=HCO+N	3.40E+13	0.0	0.0
534. CH+NO=NCO+H	1.90E+13	0.0	0.0
535. CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
536. CH+N ₂ =HCN+N	3.70E+07	1.4	20723.0
537. CH+N ₂ O=HCN+NO	1.90E+13	0.0	-511.0
538. CH ₃ NO=HCN+H ₂ O	3.00E+13	0.0	50000.0
539. C ₂ H ₆ +CN=C ₂ H ₅ +HCN	1.20E+05	2.8	-1788.0
540. C ₂ H ₆ +NCO=C ₂ H ₅ +HNCO	1.50E-09	6.9	-2910.0
541. C ₂ H ₄ +CN=C ₂ H ₃ +HCN	5.90E+14	-0.2	0.0
542. C ₂ H ₃ +NO=C ₂ H ₂ +HNO	1.00E+12	0.0	1000.0
543. C ₂ H ₃ +N=HCN+CH ₂	2.00E+13	0.0	0.0
544. C ₂ H ₂ +NCO=HCCO+HCN	1.40E+12	0.0	1815.0
545. C ₂ H+NO=CN+HCO	2.10E+13	0.0	0.0
546. CH ₂ CO+CN=HCCO+HCN	2.00E+13	0.0	0.0
547. HCCO+NO=HCNO+CO	7.20E+12	0.0	0.0
548. HCCO+NO=HCN+CO ₂	1.60E+13	0.0	0.0

549. HCCO+NO ₂ =HCNO+CO ₂	1.60E+13	0.0	0.0
550. HCCO+N=HCN+CO	5.00E+13	0.0	0.0
551. C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₂ OH+CH ₃ (+M)	5.90E+23	-1.7	91163.0
Low pressure limit: 0.29000E+86 -0.18900E+02 0.10991E+06			
TROE centering: 0.50000E+00 0.20000E+03 0.89000E+03 0.46000E+04			
H ₂ O Enhanced by 5.000E+00			
H ₂ Enhanced by 2.000E+00			
CO Enhanced by 2.000E+00			
CO ₂ Enhanced by 3.000E+00			
552. C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₅ +OH(+M)	1.20E+23	-1.5	96005.0
Low pressure limit: 0.32000E+86 -0.18800E+02 0.11493E+06			
TROE centering: 0.50000E+00 0.30000E+03 0.90000E+03 0.50000E+04			
H ₂ O Enhanced by 5.000E+00			
H ₂ Enhanced by 2.000E+00			
CO Enhanced by 2.000E+00			
CO ₂ Enhanced by 3.000E+00			
553. C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₄ +H ₂ O(+M)	2.80E+13	0.1	66136.0
Low pressure limit: 0.26000E+84 -0.18800E+02 0.86452E+05			
TROE centering: 0.70000E+00 0.35000E+03 0.80000E+03 0.38000E+04			
H ₂ O Enhanced by 5.000E+00			
554. C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ HCO+H ₂ (+M)	7.20E+11	0.1	91007.0
Low pressure limit: 0.45000E+88 -0.19400E+02 0.11559E+06			
TROE centering: 0.90000E+00 0.90000E+03 0.11000E+04 0.35000E+04			
H ₂ O Enhanced by 5.000E+00			
555. C ₂ H ₅ OH+OH=C ₂ H ₄ OH+H ₂ O	1.70E+11	0.3	600.0
556. C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CHOH+H ₂ O	4.60E+11	0.1	0.0
557. C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O	7.50E+11	0.3	1634.0
558. C ₂ H ₅ OH+H=C ₂ H ₄ OH+H ₂	1.20E+07	1.8	5098.0
559. C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CHOH+H ₂	2.60E+07	1.6	2827.0
560. C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CH ₂ O+H ₂	1.50E+07	1.6	3038.0
561. C ₂ H ₅ OH+O=C ₂ H ₄ OH+OH	9.40E+07	1.7	5459.0
562. C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CHOH+OH	1.90E+07	1.9	1824.0
563. C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CH ₂ O+OH	1.60E+07	2.0	4448.0
564. C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =C ₂ H ₄ OH+CH ₄	2.20E+02	3.2	9622.0
565. C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CHOH+CH ₄	7.30E+02	3.0	7948.0
566. C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CH ₂ O+CH ₄	1.40E+02	3.0	7649.0
567. C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =C ₂ H ₄ OH+H ₂ O ₂	1.20E+04	2.5	15750.0
568. C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =CH ₃ CHOH+H ₂ O ₂	8.20E+03	2.5	10750.0
569. C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O ₂	2.50E+12	0.0	24000.0
570. CH ₃ CH ₂ O+M=CH ₃ HCO+H+M	1.20E+35	-5.9	25274.0
571. CH ₃ CH ₂ O+M=CH ₃ +CH ₂ O+M	1.30E+38	-7.0	23800.0
572. CH ₃ CH ₂ O+CO=C ₂ H ₅ +CO ₂	4.70E+02	3.2	5380.0
573. CH ₃ CH ₂ O+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂	4.00E+10	0.0	1100.0
574. CH ₃ CH ₂ O+H=CH ₃ +CH ₂ OH	3.00E+13	0.0	0.0
575. CH ₃ CH ₂ O+H=C ₂ H ₄ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
576. CH ₃ CH ₂ O+OH=CH ₃ HCO+H ₂ O	1.00E+13	0.0	0.0
577. CH ₃ CHOH+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂	4.80E+14	0.0	5017.0
Declared duplicate reaction...			
578. CH ₃ CHOH+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂	8.40E+15	-1.2	0.0
Declared duplicate reaction...			
579. CH ₃ CHOH+O=CH ₃ HCO+OH	1.00E+14	0.0	0.0
580. CH ₃ CHOH+H=CH ₃ +CH ₂ OH	3.00E+13	0.0	0.0
581. CH ₃ CHOH+H=C ₂ H ₄ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
582. CH ₃ CHOH+HO ₂ =CH ₃ HCO+OH+OH	4.00E+13	0.0	0.0
583. CH ₃ CHOH+OH=CH ₃ HCO+H ₂ O	5.00E+12	0.0	0.0
584. CH ₃ CHOH+M=CH ₃ HCO+H+M	1.00E+14	0.0	25000.0
585. CH ₃ OH(+M)=CH ₂ OH+H(+M)	2.70E+16	-0.1	98940.0

Low pressure limit: 0.23400E+41 -0.63300E+01 0.10310E+06			
TROE centering: 0.77300E+00 0.69300E+03 0.53330E+04			
586. CH3OH+O2=CH2OH+HO2	2.10E+13	0.0	44900.0
587. CH3OH+CH3=CH2OH+CH4	3.20E+01	3.2	7170.0
588. CH3OH+CH3=CH3O+CH4	1.50E+01	3.1	6940.0
589. CH3O+HO2=CH2O+H2O2	3.00E+11	0.0	0.0
590. CH3O+CO=CH3+CO2	1.60E+13	0.0	11800.0
591. CH3O+CH3=CH2O+CH4	2.40E+13	0.0	0.0
592. CH3O+CH2O=CH3OH+HCO	1.00E+11	0.0	3000.0
593. CH3O+HCO=CH3OH+CO	9.00E+13	0.0	0.0
594. CH3O+CH3OH=CH3OH+CH2OH	3.00E+11	0.0	4100.0
595. CH3O+CH3O=CH3OH+CH2O	6.00E+13	0.0	0.0
596. CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.60E+15	-1.0	0.0
Declared duplicate reaction...			
597. CH2OH+O2=CH2O+HO2	7.20E+13	0.0	3577.0
Declared duplicate reaction...			
598. CH2OH+HO2=CH2O+H2O2	3.60E+13	0.0	0.0
599. CH2OH+HCO=CH3OH+CO	1.20E+14	0.0	0.0
600. CH2OH+HCO=CH2O+CH2O	1.80E+14	0.0	0.0
601. CH2OH+CH2O=CH3OH+HCO	5.50E+03	2.8	5860.0
602. CH2OH+CH2OH=CH3OH+CH2O	5.00E+12	0.0	0.0
603. CH2OH+CH3O=CH3OH+CH2O	2.40E+12	0.0	0.0
604. CH3OCH3=CH3O+CH3	2.60E+16	0.0	82200.0
605. CH3OCH3+H=CH3OCH2+H2	1.20E+01	4.0	2050.0
606. CH3OCH3+O=CH3OCH2+OH	5.00E+13	0.0	4600.0
607. CH3OCH3+OH=CH3OCH2+H2O	6.30E+06	2.0	-650.0
608. CH3OCH3+HO2=CH3OCH2+H2O2	1.00E+13	0.0	17685.0
609. CH3OCH3+O2=CH3OCH2+HO2	4.10E+13	0.0	44910.0
610. CH3OCH3+CH3=CH3OCH2+CH4	3.60E+12	0.0	11800.0
611. CH3OCH3+CH3O=CH3OCH2+CH3OH	6.00E+11	0.0	4075.0
612. CH3OCH3+CH3O2=CH3OCH2+CH3OOH	1.00E+13	0.0	17685.0
613. CH3OCH2=CH3+CH2O	1.60E+13	0.0	25500.0
614. CH3OCH2+O2(+M)=CH3OCH2O2(+M)	6.40E+12	0.0	91.0
Low pressure limit: 0.13000E+27 -0.30000E+01 0.00000E+00			
615. CH3OCH2+O2=CH2O+CH2O+OH	2.50E+11	0.0	-1700.0
616. CH3OCH2+HO2=CH3OCH2O+OH	9.60E+12	0.0	0.0
617. CH3OCH2+CH3O=CH3OCH3+CH2O	2.40E+13	0.0	0.0
618. CH3OCH2+CH2O=CH3OCH3+HCO	5.50E+03	2.8	5860.0
619. CH3OCH2+CH3CHO=CH3OCH3+CH3CO	1.30E+12	0.0	8500.0
620. CH2OCH2O2H=CH2O+CH2O+OH	1.25E+13	0.0	20100.0
621. CH2OCH2O2H+O2=O2CH2OCH2O2H	9.00E+11	0.0	0.0
622. CH3OCH2O2=CH2OCH2O2H	2.18E+09	0.0	15845.0
623. CH3OCH2O2+CH3OCH3=CH3OCH2O2H+CH3OCH2	1.00E+13	0.0	17685.0
624. CH3OCH2O2+CH2O=CH3OCH2O2H+HCO	2.00E+12	0.0	11665.0
625. CH3OCH2O2+CH3CHO=CH3OCH2O2H+CH3CO	2.80E+12	0.0	13600.0
626. CH3OCH2O2H=CH3OCH2O+OH	1.80E+20	-1.5	44150.0
627. CH3OCH2O=CH3O+CH2O	6.50E+12	-0.1	14870.0
628. O2CH2OCH2O2H=HO2CH2OCHO+OH	3.70E+11	0.0	16300.0
629. HO2CH2OCHO=OCH2OCHO+OH	1.00E+20	-1.5	44090.0
630. OCH2OCHO=CH2O+HCOO	5.00E+16	-1.6	15400.0
631. HCOO+M=CO+OH+M	2.20E+23	-1.9	1572.0
632. CH3OCHO(+M)=CH3OH+CO(+M)	2.00E+13	0.0	48700.0
Low pressure limit: 0.24000E+60 -0.11800E+02 0.71400E+05			
TROE centering: 0.55510E+03 0.83400E+10 0.82100E+10			
633. 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			

634. CH ₃ OCHO(+M)=CH ₂ O+CH ₂ O(+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			
635. CH ₃ OCHO(+M)=CH ₃ +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			
636. CH ₃ OCHO(+M)=CH ₃ O+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			
637. H+CH ₂ OCHO=CH ₃ OCHO	1.00E+14	0.0	0.0
638. H+CH ₃ OCO=CH ₃ OCHO	1.00E+14	0.0	0.0
639. CH ₃ OCHO+H=CH ₂ OCHO+H ₂	6.65E+05	2.5	6496.0
640. CH ₃ OCHO+OH=CH ₂ OCHO+H ₂ O	8.86E+12	0.1	3340.0
641. CH ₃ OCHO+CH ₃ =CH ₂ OCHO+CH ₄	2.91E-01	3.7	6823.0
642. CH ₃ OCHO+HO ₂ =CH ₂ OCHO+H ₂ O ₂	5.66E+04	2.4	16594.0
643. CH ₃ OCHO+CH ₃ O ₂ =CH ₂ OCHO+CH ₃ OOH	5.66E+04	2.4	16594.0
644. CH ₃ OCHO+CH ₃ O=CH ₂ OCHO+CH ₃ OH	4.59E+09	0.5	4823.0
645. CH ₃ OCHO+O=CH ₂ OCHO+OH	8.84E+05	2.4	4593.0
646. CH ₃ OCHO+O ₂ =CH ₂ OCHO+HO ₂	1.53E+13	0.1	51749.0
647. CH ₃ OCHO+HCO=CH ₂ OCHO+CH ₂ O	1.02E+05	2.5	18430.0
648. CH ₃ OCHO+HCOO=CH ₂ OCHO+HCOOH	5.66E+04	2.4	16594.0
649. CH ₃ OCHO+C ₂ H ₅ =CH ₂ OCHO+C ₂ H ₆	1.00E+11	0.0	10400.0
650. CH ₃ OCHO+C ₂ H ₃ =CH ₂ OCHO+C ₂ H ₄	1.00E+11	0.0	10400.0
651. CH ₃ OCHO+H=CH ₃ OCO+H ₂	2.58E+05	2.5	5736.0
652. CH ₃ OCHO+OH=CH ₃ OCO+H ₂ O	1.22E+16	-1.0	4946.0
653. CH ₃ OCHO+CH ₃ =CH ₃ OCO+CH ₄	9.21E-02	3.7	6052.0
654. CH ₃ OCHO+HO ₂ =CH ₃ OCO+H ₂ O ₂	1.57E+05	2.2	16544.0
655. CH ₃ OCHO+CH ₃ O ₂ =CH ₃ OCO+CH ₃ OOH	1.57E+05	2.2	16544.0
656. CH ₃ OCHO+CH ₃ O=CH ₃ OCO+CH ₃ OH	5.27E+09	0.8	2912.0
657. CH ₃ OCHO+O=CH ₃ OCO+OH	2.45E+05	2.5	4047.0
658. CH ₃ OCHO+O ₂ =CH ₃ OCO+HO ₂	3.85E+12	0.1	50759.0
659. CH ₃ OCHO+C ₂ H ₅ =CH ₃ OCO+C ₂ H ₆	1.00E+11	0.0	10400.0
660. CH ₃ OCHO+C ₂ H ₃ =CH ₃ OCO+C ₂ H ₄	1.00E+11	0.0	10400.0
661. CH ₃ +CO ₂ =CH ₃ OCO	4.76E+07	1.5	34700.0
662. CH ₃ O+CO=CH ₃ OCO	1.55E+06	2.0	5730.0
663. CH ₂ OCHO=CH ₃ OCO	2.62E+11	0.0	38178.0
664. CH ₂ O+HCO=CH ₂ OCHO	3.89E+11	0.0	22000.0
665. CH ₃ OCO+CH ₃ OCHO=CH ₃ OCHO+CH ₂ OCHO	3.00E+11	0.0	10400.0
666. CH ₃ +CH ₂ OCHO=CH ₃ CH ₂ OCHO	3.00E+13	0.0	0.0
667. CH ₃ +CH ₃ OCO=CH ₃ CO ₂ CH ₃	3.00E+13	0.0	0.0
668. CH ₂ OCHO+HO ₂ =HO ₂ CH ₂ OCHO	7.00E+12	0.0	-1000.0
669. CH ₃ OCO+HO ₂ =CH ₃ OCOO ₂ H	7.00E+12	0.0	-1000.0
670. CH ₃ OCOO+OH=CH ₃ OCOO ₂ H	1.55E+06	2.4	-4132.0
671. CO ₂ +CH ₃ O=CH ₃ OCOO	1.00E+11	0.0	9200.0
672. CH ₃ OCO+O ₂ =CH ₃ OCOOO	4.52E+12	0.0	0.0
673. CH ₂ OCHO+O ₂ =OOCH ₂ OCHO	4.52E+12	0.0	0.0
674. OOCH ₂ OCHO=HOCH ₂ OCO	2.47E+11	0.0	28900.0
675. CH ₃ OCOOO=CH ₂ OCOOOH	7.41E+11	0.0	28900.0
676. CH ₂ OOH+CO ₂ =HOCH ₂ OCO	2.92E+06	1.6	36591.0
677. OCH ₂ O ₂ H+CO=HOCH ₂ OCO	1.08E+07	1.6	5588.0
678. OH+CH ₂ O=CH ₂ OOH	2.30E+10	0.0	12900.0
679. OCH ₂ O ₂ H=CH ₂ O+HO ₂	1.27E+18	-1.8	10460.0
680. CH ₂ OCOOOH=CH ₂ O+CO ₂ +OH	3.80E+18	-1.5	37360.0
681. CH ₂ OCOOOH=CH ₂ O+CO+HO ₂	3.80E+18	-1.5	37360.0
682. CH ₂ OCOOOH=>OCH ₂ OCO+OH	7.50E+10	0.0	15250.0
683. HOOCH ₂ OCO=>OCH ₂ OCO+OH	7.50E+10	0.0	15250.0
684. CH ₂ OCOOOH+O ₂ =OOCH ₂ OCOOOH	4.52E+12	0.0	0.0

685. $\text{HOOCH}_2\text{OCO} + \text{O}_2 = \text{HOOCH}_2\text{OCOOO}$	4.52E+12	0.0	0.0
686. $\text{OOCH}_2\text{OCOOOH} = \text{OCHOCOOOH} + \text{OH}$	2.89E+10	0.0	21863.0
687. $\text{HOOCH}_2\text{OCOOO} = \text{OCHOCOOOH} + \text{OH}$	2.48E+11	0.0	20900.0
688. $\text{OCHOCOOOH} = \text{CO}_2 + \text{HCOO} + \text{OH}$	1.05E+16	0.0	41600.0
689. $\text{OCH}_2\text{OCO} + \text{H} = \text{CHOOCO} + \text{H}_2$	4.80E+08	1.5	2005.0
690. $\text{OCH}_2\text{OCO} + \text{OH} = \text{CHOOCO} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2.0	-1192.0
691. $\text{OCH}_2\text{OCO} + \text{HO}_2 = \text{CHOOCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	4.00E+12	0.0	12976.0
692. $\text{HCOO} + \text{CO} = \text{CHOOCO}$	1.08E+07	1.6	5588.0
693. $\text{HCO} + \text{CO}_2 = \text{CHOOCO}$	2.92E+06	1.6	36591.0
694. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2$	9.70E+13	0.0	6210.0
695. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H} = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{H}_2$	3.70E+12	0.0	3240.0
696. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	9.10E+12	0.0	986.0
697. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	9.10E+12	0.0	986.0
698. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{OH}$	5.00E+13	0.0	4570.0
699. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{O} = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{OH}$	6.00E+13	0.0	3970.0
700. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$	2.62E+16	0.0	82200.0
701. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_2$	2.51E+15	0.0	76800.0
702. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{HO}_2$	4.10E+13	0.0	44900.0
703. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{HO}_2$	3.33E+12	0.0	43500.0
704. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{CH}_4$	2.26E-05	5.3	5810.0
705. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{CH}_4$	5.00E+12	0.0	9750.0
706. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}$	4.35E+16	0.0	100000.0
707. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{H}$	6.31E+15	0.0	94700.0
708. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_2$	1.00E+13	0.0	32500.0
709. $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3$	1.00E+13	0.0	32500.0
710. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H}$	7.00E+15	0.0	22800.0
711. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{HO}_2$	6.03E+10	0.0	1650.0
712. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0.0	0.0
713. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{O} = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{OH}$	1.00E+13	0.0	0.0
714. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{H} = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H}_2$	2.00E+13	0.0	0.0
715. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5.01E+12	0.0	5300.0
716. $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	2.41E+12	0.0	0.0
717. $\text{CH}_3\text{O} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	6.03E+12	0.0	0.0
718. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.00E+13	0.0	17686.0
719. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	2.00E+12	0.0	15296.0
720. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{OH}$	1.70E+10	0.0	-670.0
721. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+12	0.0	0.0
722. $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{OH}$	1.70E+10	0.0	-670.0
723. $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.00E+12	0.0	0.0
724. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	1.00E+12	0.0	0.0
725. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$	1.00E+12	0.0	0.0

