



Universidad
Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

Autor

Pablo Salinas Fraile

Directora

Dra. María Abián Vicén

Ponente

Dra. M^a Ujué Alzueta Ania

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
2014

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Doctora M^a Ujué Alzueta por su atención, consejos y soluciones dadas, pero sobre todo por confiar en mi al brindarme la oportunidad de realizar este proyecto fin de carrera.

También quisiera agradecer profundamente a la Doctora María Abián por toda su ayuda, dedicación, paciencia y ganas, sin las cuales este proyecto no hubiese salido adelante. Igualmente gracias a todos los compañeros y personal del laboratorio, por compartir instalaciones y experiencias, en especial a Kati por enseñarme a dar los primeros pasos.

A mis amigos y compañeros de carrera por acompañarme durante todos estos años y llenarme la vida de buenos momentos que recordar.

Por último, pero no por ello menos importante, gracias a María que siempre ha estado ahí cuando la necesitaba fuera la situación que fuera, y a toda mi familia, reservando un apartado especial para mis padres que nunca han dudado de mí, aun cuando la duda era evidente.

RESUMEN

OXIDACIÓN DE DIMETILCARBONATO Y SU INTERACCIÓN CON NO

El dimetilcarbonato ha sido propuesto como uno de los posibles aditivos oxigenados para reducir las emisiones en los motores diésel, en particular de materia particulada del tipo hollín, gracias tanto a sus buenas propiedades para reducir estas emisiones, como a su posible manufacturación por vías ecológicas.

El objetivo principal del presente proyecto es el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con óxido de nitrógeno a presión atmosférica en un reactor de flujo variando las principales variables del proceso. Para tal fin se ha realizado un estudio bibliográfico acerca del uso del dimetilcarbonato como aditivo a los motores diésel y sus modelos de reacción publicados hasta la fecha.

Los experimentos de oxidación se han realizado con una concentración a la entrada del reactor de 300 ppm de dimetilcarbonato y diferentes relaciones de estequiometría al variar la concentración de oxígeno. Se han estudiado condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes. Los experimentos han sido llevados a cabo en un rango de temperaturas de entre 500 y 1200 °C. Las variables a estudiar han sido la temperatura, estequiometría y presencia de NO para determinar su influencia en la reactividad del dimetilcarbonato. Para determinar la influencia del NO se han introducido 500 ppm del mismo en el reactor.

Los resultados experimentales se han comparado con los resultados del modelado del proceso mediante la utilización de un modelo cinético-químico de reacción. Este mecanismo es el resultado de la unión de distintos sub-mecanismos de reacción obtenidos de la bibliografía y modificados posteriormente, y en particular el sub-mecanismo del dimetilcarbonato, y la termodinámica asociada al mismo, han sido implementados en el presente proyecto. Gracias a este estudio de modelado se han analizado los caminos preferenciales por los que transcurre la oxidación de dimetilcarbonato bajo las distintas condiciones de operación del presente proyecto. Además, se ha analizado el rendimiento de formación de hollín del dimetilcarbonato, el cual se ha determinado a partir de los resultados obtenidos de la pirólisis de 50000 ppm de dimetilcarbonato a 1200 °C.

Los principales resultados experimentales indican que el perfil de concentraciones de dimetilcarbonato en función de la temperatura solo se ve modificado bajo condiciones muy oxidantes. En cuyo caso la oxidación del dimetilcarbonato se produce a temperaturas más bajas que para condiciones estequiométricas o de déficit de oxígeno. En cuanto a la presencia de NO, únicamente se ha observado un desplazado del intervalo de temperaturas para la conversión del dimetilcarbonato para condiciones oxidantes, donde éste se produce a temperaturas más bajas. El experimento de pirólisis demuestra que el dimetilcarbonato tiene un bajo rendimiento de formación de hollín, siendo más eficiente que el estudiado para otros compuestos previamente.

El modelado computacional describe en general bien las tendencias experimentales obtenidas tanto para los reactivos como para los principales productos cuantificados. Sin embargo muestra desviaciones en el rango de temperaturas donde se produce la conversión del dimetilcarbonato, por lo que se ha realizado un estudio de sensibilidad de la termodinámica en el proceso.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Descripción de la memoria.....	1
1.3 Objetivos	2
2 ANTECEDENTES.....	3
2.1 La problemática de los motores diésel	3
2.1.1 Formación de hollín.....	4
2.1.2 Óxidos de Nitrógeno	4
2.2 Compuestos oxigenados como aditivos de los motores diésel	5
2.3 El dimetilcarbonato (DMC) como aditivo de los motores diésel	7
2.4 Reactividad del dimetilcarbonato	8
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	11
3.1 Instalaciones experimentales.....	11
3.1.1 Sistema experimental para el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato.....	11
3.1.2 Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato.....	12
3.2 Condiciones experimentales	13
3.2.1 Condiciones experimentales para el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato ..	13
3.2.2 Condiciones experimentales para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato.....	15
4. MODELADO COMPUTACIONAL	17
4.1 Mecanismo cinético-químico de reacción	17
4.2 Termodinámica	18
4.2.1 Funcionamiento del programa THERM	19
4.2.2 Datos termodinámicos	21
5 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	23
5.1 Estudio de modelado cinético-químico de reacción	23
5.1.1 Estudio de sensibilidad de la termodinámica del proceso.....	25
5.2 Influencia de la temperatura.....	27
5.3 Influencia de la estequiometría	28
5.4 Influencia de la presencia de NO.....	31
5.5 Formación de hollín.....	34

6	CONCLUSIONES.....	37
7	BIBLIOGRAFÍA	39
Anexo A	INSTALACIONES EXPERIMENTALES.....	43
A.1	Sistema de alimentación de gases	44
A.1.1	Gases	44
A.1.2	Medidores de flujo másico.....	45
A.1.3	Flujómetro.....	47
A.1.4	Sistema de alimentación de vapor de agua	48
A.1.5	Conducciones	49
A.1.6	Bomba HPLC	50
A.2	Sistema de reacción	50
A.2.1	Reactor de flujo pistón para el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato en fase gas.	50
A.2.2	Reactor flujo pistón para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato.....	52
A.2.2.1	Sistema de recogida de hollín	53
A.2.3	Horno eléctrico.....	53
A.3	Sistema de detección y análisis de gases	54
A.3.1	Analizadores de CO/CO ₂ y NO.	54
A.3.2	Cromatógrafos.....	55
A.3.2.1	Micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC)	55
A.3.2.2	Cromatógrafo de gases	57
A.3.3	Espectrómetro FTIR (<i>Fourier Transform Infra-Red</i>).....	58
Anexo B	PERFIL DE TEMPERATURAS	59
Anexo C	ESPECIES CALCULADAS CON EL PROGRAMA THERM.....	63
Anexo D	SOFTWARE CHEMKIN-II	69
Anexo E	RESULTADOS EXPERIMENTALES	73
Anexo F	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	77
F.1	Pasos previos.....	77
F.2	Realización de un experimento.....	77
F.2.1	Experimento de oxidación de dimetilcarbonato.....	77
F.2.1	Experimento de pirólisis de dimetilcarbonato	78
Anexo G	COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELADO CINÉTICO-QUÍMICO	79

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Las emisiones de los vehículos son una de las principales causas de la contaminación atmosférica. Para minimizar este problema los gobiernos de diversos países están aplicando normativas cada vez más restrictivas con las emisiones contaminantes. Concretamente en Europa, las normativas EURO restringen las emisiones de monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), materia particulada tipo hollín e hidrocarburos inquemados.

Una de las posibles soluciones para llegar a cumplir estas normativas es la reformulación del combustible, y dentro de este campo se está considerando el uso de aditivos oxigenados como una buena alternativa.

Se están estudiando diversos aditivos oxigenados para ver su posible uso como parte de gasolinas y gasóleos reformulados de uso en motores de gasolina y diésel. Recientemente, se ha propuesto el dimetilcarbonato como un posible buen aditivo a gasóleos para su uso en los motores diésel debido tanto a sus propiedades como a nuevas rutas de síntesis cada vez más eficientes y ecológicas.

Las propiedades que hacen del dimetilcarbonato un posible buen aditivo para los motores diésel son su alto contenido en oxígeno, su relativamente alto número de cetano, así como el que se encuentre en estado líquido a temperatura ambiente y sea miscible con el gasóleo. Sin embargo, poco se conoce sobre el comportamiento de este compuesto en condiciones de combustión, por lo que se requieren estudios exhaustivos que permitan evaluar su capacidad como aditivo de gasóleos de automoción.

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” (Proyecto CTQ2012-34423) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

1.2 Descripción de la memoria

En la memoria se trata de exponer de una manera clara y concisa el trabajo desarrollado a lo largo de la realización del presente proyecto fin de carrera y se divide en seis capítulos.

En el presente capítulo (Capítulo 1) se halla una breve introducción donde se expone la motivación del proyecto, una descripción de la memoria y los objetivos propuestos.

En el segundo capítulo se desarrollan los antecedentes a través de un estudio bibliográfico donde se comienza abordando la problemática de los motores diésel, se sigue explorando los principales aditivos oxigenados considerados hasta la fecha y finalmente se analizan los trabajos publicados acerca del dimetilcarbonato como aditivo en los motores diésel hasta el momento así como de su reactividad.

La metodología experimental se muestra en el tercer capítulo, donde se detallan la instalaciones experimentales empleadas para la realización de los experimentos y la planificación de los mismos.

En el cuarto capítulo, modelado computacional, se exponen los pasos seguidos para realizar la simulación de los datos a partir de un modelo cinético-químico de reacción.

En el capítulo de análisis de resultados (Capítulo 5), se comparan los resultados experimentales con los del modelo y se analizan en función de las diferentes variables estudiadas: temperatura, estequiometría y presencia de NO.

Finalmente, en el capítulo sexto se recogen las conclusiones a las que se ha llegado tras la realización de este proyecto además de proponer el posible trabajo futuro a desarrollar.

1.3 Objetivos

El objetivo principal del presente proyecto es estudiar la oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con óxido de nitrógeno a presión atmosférica en un reactor de flujo variando las principales variables del proceso.

Para la consecución de este objetivo se han desarrollado una serie de objetivos específicos:

- 1 Estudiar la oxidación de dimetilcarbonato, tanto en ausencia como presencia de NO, en un reactor de flujo, analizando la influencia de la temperatura, la estequiometría de reacción, así como la presencia de NO
- 2 Identificar los principales productos de la oxidación de dimetilcarbonato, tanto en presencia como en ausencia de NO, a través de la caracterización cualitativa y cuantitativa usando un cromatógrafo de gases, un espectrofotómetro por transformada de Fourier (FTIR) y analizadores de gases IR de CO/CO₂ y de NO.
- 3 Evaluar el rendimiento a hollín producido en la pirólisis del dimetilcarbonato, para unas condiciones dadas.
- 4 Desarrollar un mecanismo cinético-químico detallado, que permita modelar y simular los experimentos realizados.
- 5 Interpretar y analizar los resultados obtenidos en los experimentos, obteniendo conclusiones del trabajo.

2 ANTECEDENTES

2.1 La problemática de los motores diésel

Uno de los principales retos con el que se enfrenta la comunidad internacional es la contaminación ambiental, de la cual el transporte es uno de los principales responsables. Concretamente en la Unión Europea supuso un 20,2 % del total de las emisiones de gases de efecto invernadero en el año 2011. Además, es la única fuente de emisiones que presentó un incremento (19 %) en el periodo que va de 1990 a 2011 [1].

En el año 2007 el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea redactaron un reglamento con el propósito de limitar los niveles de emisión de contaminantes de los vehículos de carretera con motores de encendido tanto por chispa (motores de gasolina) como por compresión (motores diésel) cuya masa fuese inferior a 2610 kg [2]. Entre los distintos contaminantes a los que se hace referencia se encuentran el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), materia particulada tipo hollín e hidrocarburos inquemados. En este reglamento se detallan dos normas (Euro 5 y Euro 6) de aplicación progresiva, en dónde la más restrictiva de las dos (Euro 6) entrará en vigor a partir del 1 de septiembre de 2014 en lo que se refiere a homologación, y el 1 de septiembre de 2015 en cuanto a matriculación y venta de nuevos vehículos.

Son varias las estrategias planteadas para conseguir la disminución de estas emisiones contaminantes en el sector de la automoción, las cuales se pueden clasificar en tres campos: tratamiento de los gases de escape, cambios en el combustible y diseño del motor.

Dentro de las modificaciones en el motor, una de las técnicas utilizadas para reducir los NO_x en los motores diésel es la recirculación de los gases de escape, ya que de esta forma se reduce la temperatura máxima conseguida durante el proceso de combustión porque se disminuye la fracción másica de oxígeno a la entrada al diluir el aire con los gases de combustión recirculados [3]. En cuanto al tratamiento de los gases de escape, los filtros de partículas y catalizadores son las líneas de investigación más seguidas. Y en lo que se refiere a cambios en el combustible, se está estudiando el efecto que tienen algunos aditivos antioxidantes sobre las emisiones de NO_x y de hollín en estos motores [4].

A raíz de un creciente interés en la sustitución o minimización del uso de combustibles fósiles se están estudiando varios combustibles alternativos, entre los que cobran una gran importancia los biocombustibles, al ser la opción más acorde con el medio ambiente. En este contexto algunos compuestos orgánicos oxigenados, que puedan ser obtenidos en procesos de biorefinería, ya sea usados directamente como combustibles o como aditivos del diésel, forman una línea de investigación importante para tratar de disminuir tanto las emisiones de materia particulada (hollín) como las de óxidos de nitrógeno.

2.1.1 Formación de hollín

El hollín o *soot* se define normalmente como la materia particulada carbonosa creada en el proceso de combustión [5]. En general, la formación de hollín se produce en los sistemas de combustión a alta temperatura y en atmósferas ricas en combustible, como consecuencia de la combustión incompleta del mismo. A pesar de ser uno de los campos más importantes dentro de la ciencia y tecnología de combustión de hidrocarburos de los últimos años, los caminos de reacción de formación del hollín son todavía materia de discusión en la comunidad científica.

En 1981 Haynes y Wagner [6] desarrollaron una descripción completa de la formación de hollín a partir de la pirólisis de hidrocarburos. Según los autores, durante la pirólisis de los hidrocarburos se producen otros más pequeños, principalmente acetileno. El proceso se puede dividir en dos etapas; primero se forman especies aromáticas a partir de los hidrocarburos alifáticos para después crecer por la adición de otros aromáticos y especies alquílicas más pequeñas y así formar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) de mayor tamaño. Las partículas de hollín aparecen como resultado del crecimiento continuado de estos PAHs.

En su estudio de 1991 Frenklach y Wang [7] determinaron que el crecimiento de los PAHs, precursores de la formación de las partículas de hollín, sigue la denominada ruta HACA (H-abstraction-C₂H₂-addition). Esta ruta comienza por la eliminación de un átomo de hidrógeno de la molécula, activando así las moléculas aromáticas, y continúa con la adición de acetileno que propaga el crecimiento molecular y la ciclación de los PAHs. Aunque en los últimos años se han ido proponiendo otros mecanismos alternativos a la ruta HACA, este mecanismo continúa siendo el más aceptado por la mayoría de los investigadores para explicar el crecimiento de los PAHs a partir de hidrocarburos gaseosos.

Generalmente se consideran como precursores de hollín a aquellas especies que presenten entre 2 y 3 átomos de carbono. En la mayoría de estudios se destaca al acetileno como el principal precursor [8, 9].

2.1.2 Óxidos de Nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno engloban un conjunto de compuestos entre los que se destacan el NO y el NO₂, pero también otros compuestos menos conocidos como el N₂O, el NO₃ o el N₂O₃. La suma de NO y NO₂ se designa como NO_x, ya que son los principales óxidos de nitrógeno emitidos en un proceso de combustión. Los NO_x se consideran como contaminantes ya que contribuyen en el calentamiento global, la formación de ozono fotoquímico (*smog*) y por su relación directa con la contaminación (lluvia) ácida.

Durante los procesos de combustión, en la cámara de combustión, se forma principalmente NO ya que es la forma termodinámicamente estable a las elevadas temperaturas de combustión, siendo, en estas condiciones, dominante con respecto al NO₂. Sin embargo, posteriormente el NO es fácilmente oxidable una vez liberado a la atmósfera según la siguiente reacción:



Sin embargo, a la temperatura ambiente en la atmósfera esta reacción es lenta, aunque está desplazada hacia la formación de NO₂ en condiciones ambientales.

La comunidad científica reconoce generalmente tres mecanismos de reacción para la formación de NO_x en un proceso de combustión.

- **Mecanismo de formación de NO térmico:** La formación del NO se produce por la interacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire a elevada temperatura. Zeldovich en 1946 [10] postuló este mecanismo. La primera etapa es la disociación de moléculas de O₂ las cuales reaccionan posteriormente con moléculas de nitrógeno desatando una serie de reacciones en cadena:



- **Mecanismo de formación de NO inmediato:** Este mecanismo fue descrito por Fenimore en 1972 [11] y está relacionado con la formación de NO en llamas de hidrocarburos. Se observó que en las zonas donde la producción de radicales O y OH era muy elevada se producía NO antes de que el mecanismo térmico entrara en acción. Este hecho se explica a partir de la reacción de los radicales de hidrocarburos con el nitrógeno molecular para formar aminas y especies como CN o HCN que actúan como compuestos intermedios para terminar formando NO. El esquema de reacción es el siguiente:



- **Mecanismo de formación de NO vía combustible:** En este mecanismo la formación de NO se produce al reaccionar directamente el nitrógeno del combustible con el oxígeno del aire

2.2 Compuestos oxigenados como aditivos de los motores diésel

Los compuestos oxigenados, gracias a la presencia de oxígeno en su composición, se plantean como aditivos o sustitutos de los combustibles fósiles para reducir las emisiones de materia particulada en los motores diésel. Debido a esta cualidad diversos compuestos oxigenados han sido propuestos como objeto de estudio para ser aditivos.

En 2008 Ren y cols. [13], estudiaron el comportamiento de diferentes mezclas de diésel con compuestos oxigenados de diversos tipos (ésteres, éteres y alcoholes). Las mezclas se testaban en un motor diésel de inyección directa. En el estudio utilizaban gasóleo como combustible base al que le añaden, según el experimento, etoximetano,

diglimo, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, adipato de dietilo y etanol. Como conclusión del estudio obtuvieron que:

- La disminución de emisiones de materia particulada se relaciona con la cantidad de oxígeno que se introduce en el motor diésel sin importar la estructura química.
- Para la formación de NO_x son dos los factores que influyen en las mezclas de combustibles diésel con aditivos oxigenados: la temperatura del gas y el tiempo que éste se encuentra a su temperatura máxima. Estos dos factores entran en disputa ya que los compuestos oxigenados hacen que aumente la temperatura media de los gases en el cilindro, pero a su vez disminuye el tiempo que están a altas temperaturas, por lo que la generación de NO_x no se suele ver afectada en presencia de aditivos oxigenados.
- Las emisiones de CO e hidrocarburos disminuyen al aumentar la cantidad de oxígeno de la mezcla al favorecerse la combustión completa.

Por el contrario, hay otros autores que sostienen que la estructura del compuesto sí que influye respecto al descenso de la formación de hollín. Por ejemplo, Westbrook y cols. [14] realizaron un estudio de modelado cinético sobre los efectos que tienen los compuestos oxigenados en la formación de hollín en los motores diésel y concluyeron que los ésteres son menos efectivos que los éteres o los alcoholes para una misma fracción másica de oxígeno.

En contra de lo que dicen estos estudios, Schwartz y cols. [15] observaron que la concentración de precursores de hollín aumentaba al añadir compuestos oxigenados en llamas de difusión de metano. Al contrario que Ren y cols. [13] y Westbrook y cols. [14], los cuales utilizan gasóleo como base en sus experimentos, Schwartz y cols. [15] realizaron su investigación en llamas de metano, y de esta manera no existen hidrocarburos aromáticos, que forman parte del mecanismo HACA de formación de hollín, que puedan ser sustituidos por los compuestos oxigenados, por lo que se produce mayor cantidad hollín.

A partir de los datos disponibles de otros autores, Pepiot-Desjardins y cols. [16] dividieron los aditivos según sus grupos funcionales y observaron su tendencia a formar hidrocarburos aromáticos, destacando dos efectos que disminuyen o aumentan la tendencia de formar precursores de hollín: los radicales oxigenados contenidos en la molécula y el efecto de dilución, que sustituye los compuestos contribuyentes a formar hollín en el combustible base por hidrocarburos más limpios o bien reemplazan especies de combustión limpia por moléculas más complejas con tendencia a formar hollín. Este trabajo fue continuado por McEnally y cols. [17] quienes concluyeron que para que un aditivo reduzca la formación de hollín éste tiene que tener un número reducido de átomos de carbono, disponer de átomos de oxígeno intercalados en la cadena de carbono y no tener ramificaciones.

Wang y cols. [18] concluyeron en su estudio que para formar una buena mezcla gasóleo-aditivo oxigenado el número de cetano tendría que encontrarse en el rango de 50-60 y el contenido en peso de oxígeno en la mezcla entre un 10 y un 20%.

2.3 El dimetilcarbonato (DMC) como aditivo de los motores diésel

El uso del dimetilcarbonato como aditivo en combustibles se ha propuesto en distintas patentes. La primera vez que se registró fue en la patente de Standard Oil Development Co. en 1943 [19], donde se declara que añadiendo un 3% en peso de dimetilcarbonato y butilcarbonato en combustibles diésel se permite la mejora tanto de la inyección como de la vaporización al reducir su tensión superficial.

Más recientemente, en 1990, Union Oil Co. patentó la reducción de emisiones de hollín por combustibles diésel que contienen dimetilcarbonato [21, 22]. Se observó una disminución del 10-30 % en emisiones de partículas de hollín para gasóleos con alrededor del 5 % en peso en contenido de DMC. A pesar de plantearse como un posible aditivo del diésel, el proceso de oxidación del mismo no ha sido objeto de muchos estudios, y el conocimiento de los mecanismos involucrados en el mismo resulta de gran interés.

A continuación se muestra la fórmula del dimetilcarbonato (Figura 2. 1) y sus propiedades físico-químicas (Tabla 2. 1) donde se observa que puede ser un buen aditivo para los motores diésel ya que se trata de un compuesto líquido en condiciones estándar y no sería, a priori, necesario modificar los motores.

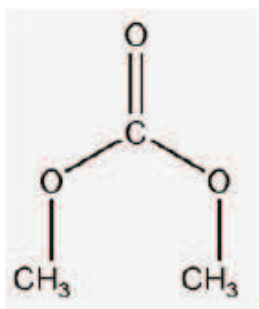


Figura 2. 1 Fórmula del DMC [20].

Tabla 2. 1 Propiedades físico-químicas del DMC [20].

Peso molecular (g/mol)	90
C (%peso)	53,3
H (% peso)	6,67
O (% peso)	40,03
Temperatura de fusión (°C)	4,6
Temperatura de vaporización (°C)	90,3
Densidad (g/cm³) a 25 °C	1,07
Punto de inflamación (°C)	21,7
Azeótropo	Agua, alcoholes
Solubilidad en Agua (g/100g)	13,9

Otro factor determinante en la formulación del combustible diésel es el número de cetano, que representa el tiempo de retardo en la ignición del combustible dentro del motor. El gasóleo tiene un número de cetano de 45, mientras que el del dimetilcarbonato es de 35.

Además de sus buenas propiedades como aditivo en los combustibles diésel, el estudio del DMC se propone porque se puede sintetizar a través de la transesterificación de carbonatos cíclicos con metanol, como proponen Cui y cols. [23], en la cual los dos componentes de partida se pueden obtener en procesos de biorefinería.

2.4 Reactividad del dimetilcarbonato

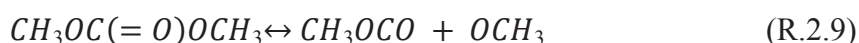
La reactividad del dimetilcarbonato ha sido muy poco estudiada ya que su posible aplicación ha comenzado a cobrar importancia recientemente. En 1997 Bilde y cols. [24] investigaron la química atmosférica del DMC usando técnicas de fotólisis flash y radiólisis en pulso en un rango de temperaturas de 525-643 °C. Los autores concluyeron que la eliminación de hidrógeno y la descomposición unimolecular del DMC eran las reacciones clave para generar una atmósfera radicalaria.

A partir de los caminos de reacción propuestos por Curran y cols. [25] del dimetoximetano y del dimetileter como guía, Sihna y Thomson [26] sugieren varias reacciones importantes del DMC [26]. El estudio se realizó a presión atmosférica en un rango de temperaturas de 200 a 2000 °C en llamas de difusión. A partir del estudio se concluyó que la abstracción de H del DMC lleva a la formación de formaldehído y CH_3OCO :

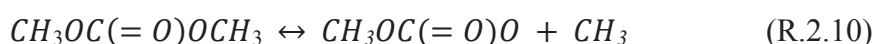


Donde X se refiere a múltiples especies como pueden ser radicales H, OH, HO_2 , etc.

La descomposición molecular del DMC en el enlace O-CO resulta en un radical metoxi y CH_3OCO :



Por otra parte, si se rompe el enlace O- CH_3 del DMC se libera un radical metilo y $\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$:



El CH_3OCO formado en las reacciones durante el mecanismo puede descomponerse según dos reacciones que compiten entre sí:





Los radicales $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{O}$ formados en la reacción (R.2.10) se descomponen mediante una escisión del tipo β en el enlace $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}$ para producir CO_2 y un radical metoxi. Así, la mayoría del DMC se consume formando radicales metoxi, los cuales reaccionan para producir formaldehído.

En 2005 Glaude y cols. [27] estudiaron la cinética de la reacción de conversión de DMC en un proceso de combustión en llama de difusión a flujo opuesto, utilizando las mismas condiciones de operación que Sinha y cols. [26]. En este estudio los autores propusieron un mecanismo de reacción para la oxidación del DMC y como resultado de la utilización del mismo obtuvieron el siguiente esquema de caminos de reacción (Figura 2.2):

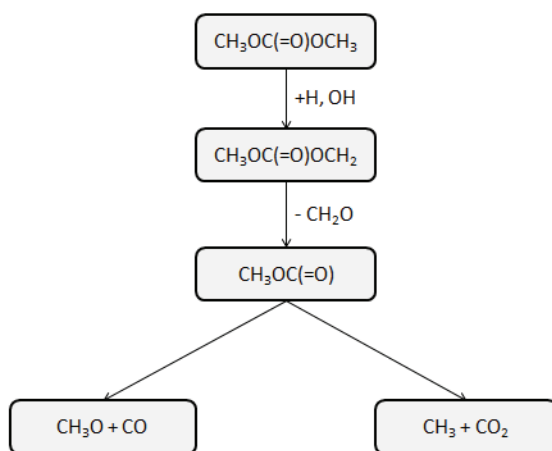


Figura 2. 2 Caminos de reacción del dimetilcarbonato [27].

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La parte experimental del presente trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Reacciones en Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), situado en el Edificio de Institutos de Investigación de la Universidad de Zaragoza. En este apartado se incluye una breve descripción de las instalaciones experimentales utilizadas para llevar a cabo los experimentos de oxidación y pirólisis del dimetilcarbonato, respectivamente, junto con un resumen de las condiciones experimentales utilizadas en los mismos. Para una descripción más detallada de estos sistemas experimentales consúltese el Anexo A.

3.1 Instalaciones experimentales

A continuación se describen brevemente las dos instalaciones utilizadas en el presente proyecto.

3.1.1 Sistema experimental para el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato

La instalación experimental utilizada para el estudio del proceso de oxidación del dimetilcarbonato y su interacción con NO consta de tres secciones principales: sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de análisis de gases. En la Figura 3. 1 se muestra un esquema de esta instalación.

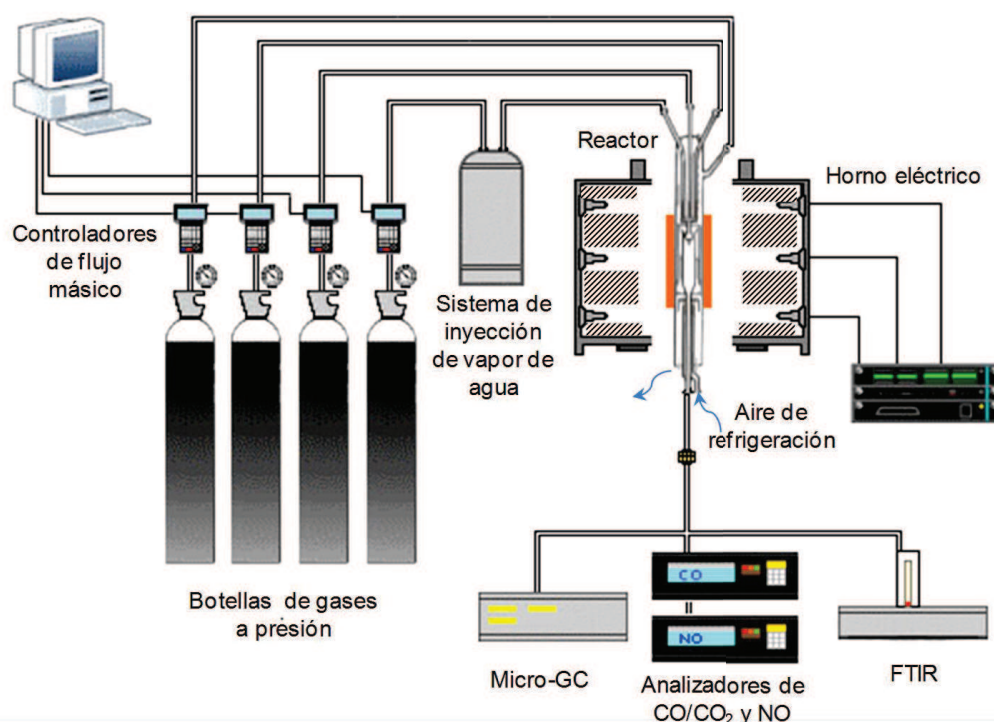


Figura 3. 1 Esquema de la instalación experimental para el estudio de procesos de oxidación en fase gas.

- **Sistema de alimentación:** Consta de las botellas a presión con los gases implicados en cada experimento, los controladores de flujo másico y un burbujímetro para medir los caudales. También cuenta con un borboteador para alimentar vapor de agua al sistema de reacción y evitar una recombinación de radicales libres en la zona de reacción (*quenching*).
- **Sistema de reacción:** La reacción tiene lugar en un reactor, flujo pistón, de cuarzo. Para conseguir una zona de reacción prácticamente isoterma en la zona de reacción se dispone de un horno con tres elementos calefactores eléctricos controlados individualmente. La metodología seguida para conseguir la temperatura deseada en la zona de reacción se detalla en el Anexo B.
- **Sistema de detección y análisis gases:** En esta parte de la instalación se determina cuantitativamente la concentración de los gases de salida del reactor mediante distintos equipos. Los equipos con los que se ha trabajado son: analizadores IR de CO/CO₂ y de NO, espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*), cromatógrafo de gases y microcromatógrafo de gases.

3.1.2 Sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato

El estudio de formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato se llevó a cabo en la instalación experimental esquematizada en la Figura 3. 2. la cual se puede dividir en cuatro sistemas principales.

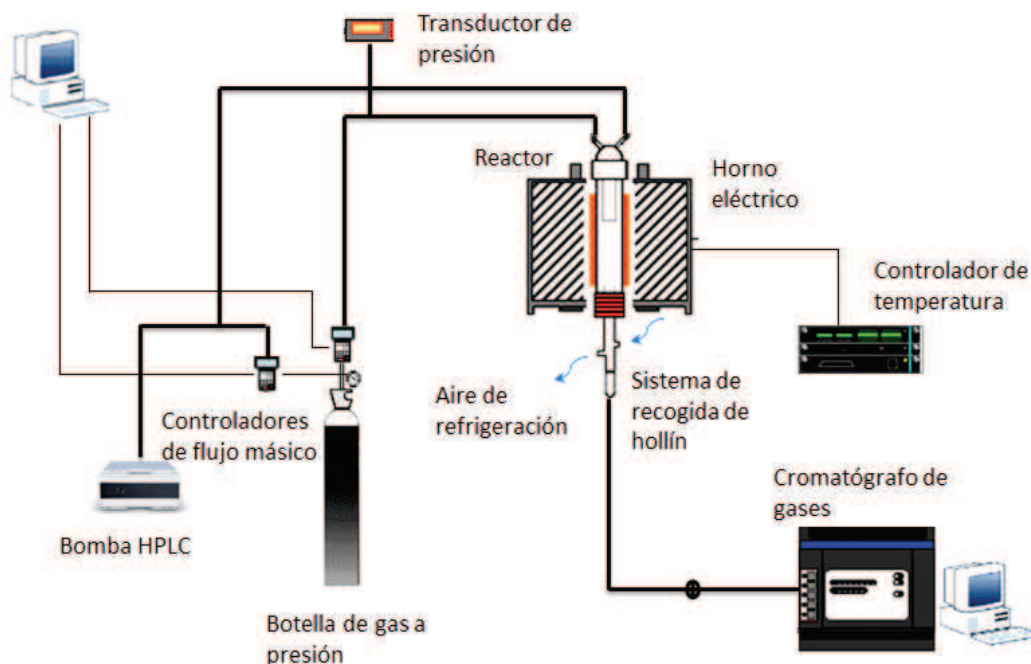


Figura 3. 2 Esquema de la instalación experimental para el estudio de pirólisis.

- **Sistema de alimentación:** Consta de una botella a presión de nitrógeno así como una bomba HPLC isocrática seguida de una línea calorifugada para alimentar el dimetilcarbonato líquido en fase gas al sistema de reacción. También forman parte de este sistema los controladores de flujo másico y un burbujímetro para medir el caudal de nitrógeno introducido.

- **Sistema de reacción:** El sistema de reacción está formado por un reactor tubular de cuarzo y un horno eléctrico con su correspondiente sistema de control de temperatura para conseguir una zona de reacción isoterma.
- **Sistema de recogida de hollín:** El hollín que se forma durante el experimento en el interior del sistema de reacción es arrastrado por los gases y retenido en un filtro de microfibra de vidrio introducido en un portafiltros de cuarzo que se encuentra a la salida del reactor.
- **Sistema de detección y análisis de gases:** En esta parte de la instalación se determina cuantitativamente la concentración de los gases de salida del reactor mediante su análisis en el cromatógrafo de gases.

3.2 Condiciones experimentales

A continuación se describen las condiciones experimentales fijadas en los experimentos de oxidación y pirólisis de dimetilcarbonato, respectivamente, junto con una breve descripción del proceso seguido para la realización de los mismos. Una descripción más extensa del procedimiento experimental seguido para la realización de la parte experimental del presente proyecto se encuentra en el Anexo F.

3.2.1 Condiciones experimentales para el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato

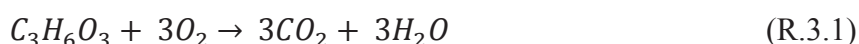
Los experimentos de oxidación de dimetilcarbonato tienen como finalidad conocer el proceso de combustión del mismo mediante la cuantificación de los productos que se forman al hacer reaccionar ese compuesto a diferentes temperaturas y relaciones estequiométricas de oxígeno, así como conocer su interacción con NO.

En el presente proyecto se ha trabajado siempre a presión atmosférica, variando la temperatura de reacción de 500 a 1100 °C y analizando diferentes estequiometrías dependiendo del experimento, desde condiciones de déficit de oxígeno hasta muy oxidantes.

El parámetro empleado para describir la estequiometría en este trabajo ha sido el cociente entre la relación aire/combustible disponible para la reacción y la relación aire/combustible estequiométrica (Ec. 3.1), denominado relación de exceso de aire, λ .

$$\lambda = \frac{A/C}{(A/C)_{esteq}} = \frac{aire_{real}}{aire_{esteq}} \quad (Ec. 3.1)$$

La cantidad estequiométrica de aire es la cantidad mínima necesaria para la combustión completa. En estas condiciones los productos obtenidos del dimetilcarbonato son (teóricamente) dióxido de carbono y agua. El parámetro λ queda definido como se muestra en la Ec. 3.2 habiendo considerado la reacción R.3.1.



$$\lambda = \frac{[O_2]_{disponible}}{3[C_3H_6O_3]_{introducido}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

En este sentido, teniendo en cuenta la relación de estequiometría para la oxidación del dimetilcarbonato, se varía la cantidad de oxígeno introducida al reactor para conseguir las relaciones combustible/oxígeno deseadas: condiciones reductoras ($\lambda=0,3$ y $\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y muy oxidantes ($\lambda=35$).

La concentración de dimetilcarbonato se ha mantenido constante para todos los experimentos, 300 ppm, mientras que la concentración de oxígeno ha variado de 300 ppm a 31500 ppm, dependiendo de la estequiometría considerada. En los experimentos en los que se ha estudiado la interacción de NO con el dimetilcarbonato, se ha introducido una concentración de NO constante de 500 ppm.

En todos los experimentos de oxidación del dimetilcarbonato se introduce una cantidad de agua, en torno a las 7000 ppm, para evitar las posibles reacciones de recombinación de radicales con las paredes del reactor (efecto *quenching*). Esto se debe a que en las condiciones de trabajo el agua es fuente de radicales H y OH (R.3.2). En el Anexo A se detallan las ecuaciones para determinar la corriente de nitrógeno que es necesaria introducir al borboteador de agua para alimentar al reactor la concentración deseada de vapor de agua.



Para completar el balance se introduce nitrógeno hasta obtener un flujo total constante de trabajo de 1000 mlN/min. Con estas condiciones de operación las concentraciones de los gases reactantes están lo suficientemente diluidas como para poder despreciar el calor liberado durante la reacción, resultando así en condiciones prácticamente isoterma. Es importante mantener una temperatura isoterma en la zona de reacción durante la experimentación para poder modelar los experimentos posteriormente de una manera apropiada con el mecanismo cinético-químico utilizado,

Las condiciones de los experimentos propuestos se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Condiciones experimentales para el estudio de la oxidación del DMC.

Experimento	Condiciones	λ	t_r (s)	[DMC] ppm	[O ₂] ppm	[NO] ppm
A1	Reductoras	0,3	194,6/T(K)	300	300	500
A2	Reductoras	0,3	194,6/T(K)	300	300	0
B1	Reductoras	0,7	194,6/T(K)	300	630	500
B2	Reductoras	0,7	194,6/T(K)	300	630	0
C1	Estequiométricas	1	194,6/T(K)	300	900	500
C2	Estequiométricas	1	194,6/T(K)	300	900	0
D1	Oxidantes	35	194,6/T(K)	300	31500	500
D2	Oxidantes	35	194,6/T(K)	300	31500	0

Una descripción más extensa del procedimiento experimental seguido para la realización de la parte experimental del presente proyecto se encuentra en el Anexo F.

3.2.2 Condiciones experimentales para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato

Este experimento tiene como objetivo conocer la cantidad de hollín que forma el dimetilcarbonato durante un tiempo y condiciones determinadas para después calcular su rendimiento.

Como todos los experimentos realizados durante este proyecto, se ha trabajado a presión atmosférica. El flujo total de trabajo es de 1000 mLN/min donde 50000 ppm son de dimetilcarbonato y el resto nitrógeno. La duración del experimento, siguiendo la metodología de trabajos previos del grupo [28] para poder comparar resultados, es de tres horas. Este tiempo de reacción se considera suficiente para recoger una cantidad considerable de hollín sin llegar a crear una sobrepresión de 50 mbar lo que podría provocar un mal funcionamiento del sistema.

El experimento comienza cuando se alcanza una temperatura de 1200 °C momento en el que se empieza a introducir el dimetilcarbonato utilizando la bomba HPLC isocrática seguida de una línea calorifugada, que permite evaporar el dimetilcarbonato líquido, donde el gas de arrastre es nitrógeno.

Una vez concluido el experimento, se recoge el hollín formado tanto del filtro situado en el sistema de recogida de hollín como de las paredes del reactor, proceso en el que se tiene que poner especial atención para evitar la mezcla de carbón pirolítico adherido en las paredes del mismo, y posteriormente cuantificarlo en una balanza de precisión.

Las condiciones de los experimentos propuestos se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3. 2 Condiciones experimentales para el experimento de formación de hollín.

Experimento	Condiciones	λ	t_r (s)	[DMC] ppm	[O ₂] ppm	[N ₂] ppm
P1	Pirólisis	0	4550/T(K)	50000	0	950000

4. MODELADO COMPUTACIONAL

El estudio de modelado cinético-química en fase gas del proceso de oxidación del dimetilcarbonato se ha realizado utilizando el código Senkin [29], *software* que describe el comportamiento de un reactor flujo pistón ideal y que pertenece al paquete de cinética-química CHEMKIN [30, 31]. CHEMKIN es un programa informático con el que se puede calcular la evolución en el tiempo de una mezcla de gases reactantes homogénea en un sistema cerrado. También permite realizar análisis de velocidad de reacción y de sensibilidad. En el Anexo D se desarrolla con más detalle este programa informático.

4.1 Mecanismo cinético-químico de reacción

El mecanismo cinético-químico en fase gas, utilizado como mecanismo inicial en el presente proyecto, está construido a partir de la unión de los siguientes submecanismos tomados de la literatura:

- Un mecanismo cinético-químico en fase gas para la conversión de hidrocarburos y su interacción con el NO, desarrollado por Glarborg y cols. [32], y posteriormente modificado por Alzueta y cols. [33].
- Un mecanismo cinético-químico en fase gas para la oxidación de etanol [34].

Este mecanismo inicial ha sido progresivamente modificado y actualizado por el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este proyecto [35]. A este mecanismo se ha incluido en el presente proyecto fin de carrera un conjunto de reacciones, propuesto por Glaude y cols. [27], para describir la oxidación del dimetilcarbonato. Las reacciones implementadas al mecanismo inicial junto con los parámetros cinéticos utilizados se recogen en la Tabla 4.1. Hay que mencionar que los parámetros cinéticos usados son los correspondientes a la reacción de Arrhenius modificada, i.e.:

$$k = A T^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Tabla 4. 1 Mecanismo de reacción para la oxidación del dimetilcarbonato (cal-mol-s).

Reacción	A	n	Ea
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	5,00E+11	0,19	6,98E+04
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{HO}_2$	4,20E+13	0,00	5,35E+04
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$	5,00E+13	0,00	0,00E+00
$\text{CH}_3\text{OCO} + \text{CH}_3\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$	3,00E+13	0,00	0,00E+00
$\text{CH}_3\text{OCOO} + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$	3,00E+13	0,00	0,00E+00
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7,02E+07	1,61	-3,50E+01
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{H}_2$	9,75E+05	2,40	4,47E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{CH}_4$	4,06E+04	2,26	7,29E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{OH}$	7,16E+04	2,71	2,11E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	8,40E+12	0,00	1,77E+04
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	8,40E+12	0,00	1,77E+04
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{CH}_3\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	3,16E+11	0,00	7,00E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	1,00E+12	0,00	1,80E+04
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	1,00E+11	0,00	1,34E+04
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCOOH} + \text{CH}_3$	3,79E+16	-1,39	5,40E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOH} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	5,25E+09	0,97	1,59E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOH} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OCOOH} + \text{H}_2$	9,40E+04	2,75	6,28E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOH} + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OCOOH} + \text{CH}_4$	4,52E-01	3,65	7,15E+03
$\text{CH}_3\text{OCOOH} + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OCOOH} + \text{OH}$	9,65E+04	2,68	3,72E+03
$\text{CH}_2\text{OCOOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	6,10E+21	-2,40	3,25E+04
$\text{CH}_3\text{OCO} + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_2$	1,06E+11	0,00	7,35E+03
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOO}$	1,00E+11	0,00	9,20E+03
$\text{CH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCO}$	4,76E+07	1,54	3,47E+04
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCO}$	1,55E+06	2,02	5,73E+03

4.2 Termodinámica

El funcionamiento de CHEMKIN requiere del conocimiento de los datos termodinámicos de todas las especies químicas involucradas en el mecanismo de reacción, para poder llevar a cabo el cálculo de las constantes inversas de las reacciones que se han incluido en el mecanismo. Estos datos termodinámicos son especificados por el usuario en el fichero termodinámico de entrada (Sección 4.2.2). Al tratarse el dimetilcarbonato de un compuesto muy poco estudiado hasta el momento, los datos termodinámicos de las especies involucradas en su conversión son escasos en la bibliografía. Por ello, en el presente proyecto se ha determinado la termodinámica de las principales especies del mecanismo del DMC. Para ello se hizo uso del *software* “THERM” [37] que ha permitido obtener unos datos propios.

Este programa utiliza el método de aditividad de grupos para estimar de una forma precisa las propiedades termodinámicas de las moléculas y sus radicales. Las reglas que sigue el programa para calcular las propiedades termodinámicas correspondientes se basan en las propuestas por Benson y Buss en 1958 [38]. A continuación se describe la metodología seguida para la obtención de estos datos termodinámicos.

4.2.1 Funcionamiento del programa THERM

Una vez iniciado el programa lo primero que se pide es introducir un nombre para identificar la molécula con la que se quiere trabajar. Acto seguido se introduce la fórmula de la molécula con lo que el programa comprueba el número de átomos de cada tipo que la componen.

Para conseguir los resultados en el programa se tienen que definir los grupos de la molécula que se quiere estudiar. Para ello se introduce una identificación que el propio programa tiene almacenada y se determina la cantidad de veces que ese grupo se encuentra en la molécula. También hay que definir el número de rotores, y de manera opcional el número de simetrías. En este proyecto se ha utilizado por defecto el valor 1, fijado por el propio programa, para la simetría de todas las moléculas estudiadas..

Los grupos se suelen identificar según los átomos a los que esté enlazado el átomo principal del grupo que se quiere definir. Primero se identifica el átomo sobre el que estamos trabajando, se continúa con el carácter “/” para indicar que el siguiente átomo es al que está enlazado el átomo principal. Se continúa separando con “/” tantas veces como sea necesario. Por ejemplo: C/H3/O significa que el átomo de carbono (principal) está enlazado a tres átomos de hidrógeno y a uno de oxígeno.

Una vez definidos todos los grupos, el número de rotores y el número de simetría, el programa devuelve los valores de la entalpía de formación de la molécula (H_f), entropía (S), y los calores específicos (C_p) a las temperaturas de 300, 400, 500, 600, 800, 1000 y 1500 K.

El cálculo de radicales se efectúa a través de su molécula “madre” calculada anteriormente con el programa. El radical calculado es el resultante de abstraerle a la molécula “madre” un átomo, por ejemplo de hidrógeno, en la posición deseada. Para ello hay que definir un grupo complementario a los de la molécula “madre” para indicar que grupo es el que contiene al radical. Estos grupos se han ido añadiendo al programa en sus diferentes actualizaciones y la nomenclatura es diferente dependiendo del caso. Pueden venir definidos por un nombre concreto (por ejemplo: ACIDH) o describiendo el grupo radical, donde “J” indica el lugar donde se encuentra el radical y “*” indica un doble enlace. Por ejemplo, “CCJ*O” significa que en el segundo carbono se encuentra el radical, y además hay un doble enlace con el oxígeno.

A continuación se muestra como ejemplo cómo se ha especificado el radical que forma el dimetilcarbonato al abstraerle un átomo de hidrógeno ($\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$), que lo hemos denominado DMCr. El resto de moléculas y radicales están detalladas en el Anexo C.

DMCr

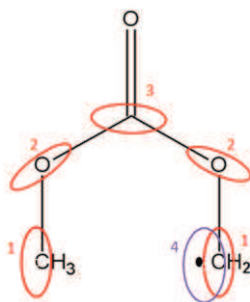


Figura 4. 1 Esquema de los grupos del DMCr.

Thermo estimation for radical

DMCR

CH3OCOOCH2

RADICAL BASED UPON PARENT DMC

PARENT FORMULA

CH3OCOOCH3

PARENT SYMMETRY 1

UNITS:KJ

GROUPS 4

Gr #	GROUP ID	Quantity
1	C/H3/O	- 2
2	O/C/CO	- 2
3	CO/O2	- 1
4	CJOR	- 1

Hf	S	Cp	300	400	500	600	800	1000	1500
-383.38	375.47	111.67	129.37	144.77	158.28	180.20	197.61		.00

CPINF = 249.41

NROTORS: 2

SYMMETRY 1

R ln(2) has been added to S to account
for unpaired electron

BOND 403.76

CREATION DATE: 4/29/14

ENDSPECIES

4.2.2 Datos termodinámicos

En este subapartado se adjunta en la Tabla 4. 2 los datos propios calculados mediante el método de contribución de grupos mediante THERM durante el presente proyecto:

Tabla 4. 2 Datos termodinámicos calculados.

Especies*	H_{f298K}° (kcal/ mol)	S (298K) (cal/mol-K)	Cp(300K) (cal/mol-K)	Cp(400K) (cal/mol-K)	Cp(500K) (cal/mol-K)	Cp(600K) (cal/mol-K)	Cp(800K) (cal/mol-K)	Cp(1000K) (cal/mol-K)
DMC	-135,97	88,36	26,16	30,98	35,38	39,26	45,55	50,48
DMCr	-91,59	85,40	26,68	30,91	34,58	37,81	43,05	47,21
MC	-141,77	74,05	19,86	23,84	27,19	29,94	34,40	37,71
MCr	-89,90	74,84	18,55	21,97	24,87	27,25	31,13	33,97
rMC	-97,39	75,39	20,38	23,76	26,39	28,49	31,90	34,44
MHO	-84,35	73,67	17,12	20,01	22,81	25,30	29,54	32,75
MFR	-47,47	74,79	16,29	18,58	20,85	22,88	26,38	29,03

*Correspondencia de la nomenclatura utilizada y la fórmula de las especies:

DMC ($\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$); DMCr ($\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2$); MC (CH_3OCOOH); MCr (CH_3OCOO); rMC (CH_2OCOOH); MHO (CH_3OCHO); MFr (CH_3OCO).

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los principales resultados obtenidos en los distintos experimentos así como los resultados de un estudio de modelado en términos de un mecanismo detallado de reacción y la comparación de los resultados experimentales con los resultados de las simulaciones. Los resultados se dividen en cinco apartados, donde primero se comienza estudiando los dos tipos de datos termodinámicos utilizados y se sigue analizando la influencia de cada una de las variables de operación más importantes: temperatura, estequiometría y presencia de NO en la corriente de entrada al reactor. Por último se discuten los resultados del experimento de formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato. Los resultados completos de los experimentos se muestran en el Anexo E.

5.1 Estudio de modelado cinético-químico de reacción

En este proyecto se ha llevado a cabo un estudio de modelado cinético-químico del proceso de oxidación del dimetilcarbonato en diferentes condiciones de operación (temperatura, estequiometría aire-combustible y presencia de NO). En primer lugar se ha analizado la influencia de los datos termodinámicos de las principales especies involucradas en la conversión del DMC. Se han calculado los datos termodinámicos de un conjunto de especies (Capítulo 4) implementándose los resultados en el fichero de termodinámica de CHEMKIN. Además, para analizar la sensibilidad del proceso a la termodinámica del mismo, los resultados de modelado utilizando la termodinámica calculada en el presente proyecto se han comparado con los resultados de modelado utilizando datos termodinámicos procedentes de la bibliografía. Estos últimos han sido los propuestos por Glaude y cols. [27], los cuales se obtuvieron usando métodos CBS-Q.

A continuación se analizan los principales resultados obtenidos en este estudio. A modo de ejemplo se muestran los resultados para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$) en presencia y ausencia de NO, utilizando ambos conjuntos de datos termodinámicos. Para cada caso, presencia y ausencia de NO, en primer lugar se muestra la figura con los resultados que se obtienen al utilizar los datos termodinámicos de la bibliografía (Figuras 5.1 y 5.3) y posteriormente la figura con los resultados al utilizar los datos termodinámicos calculados en este proyecto (Figuras 5.2 y 5.4). Cabe destacar que en el mecanismo cinético-químico con los datos termodinámicos propios, solo se incluyen los datos de DMCr ($\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2$), MC (CH_3OCOOH), MCr (CH_3OCOO), rMC (CH_2OCOOH), el resto de especies tienen los datos sugeridos por la bibliografía.

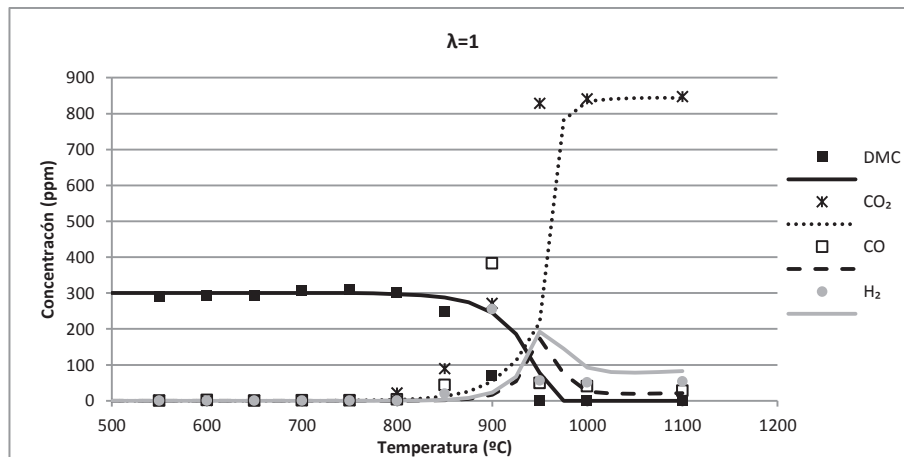


Figura 5. 1 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$) y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C2 en Tabla 3.1.

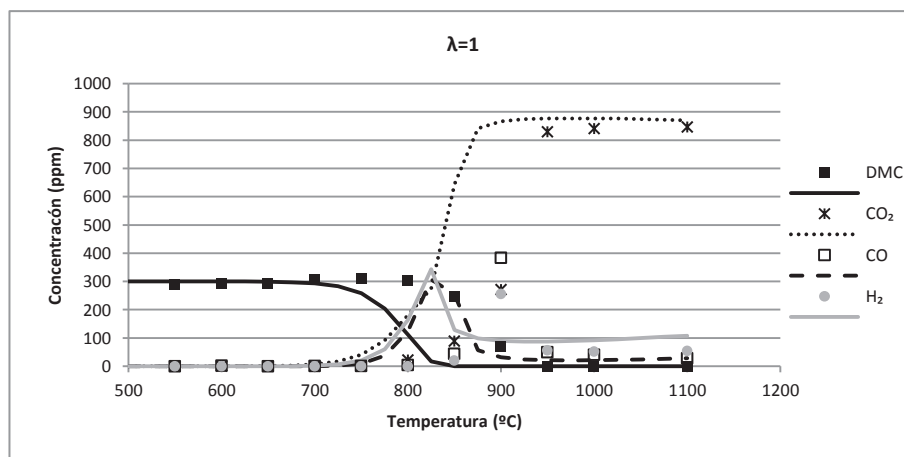


Figura 5. 2 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$) y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C2 en Tabla 3.1.

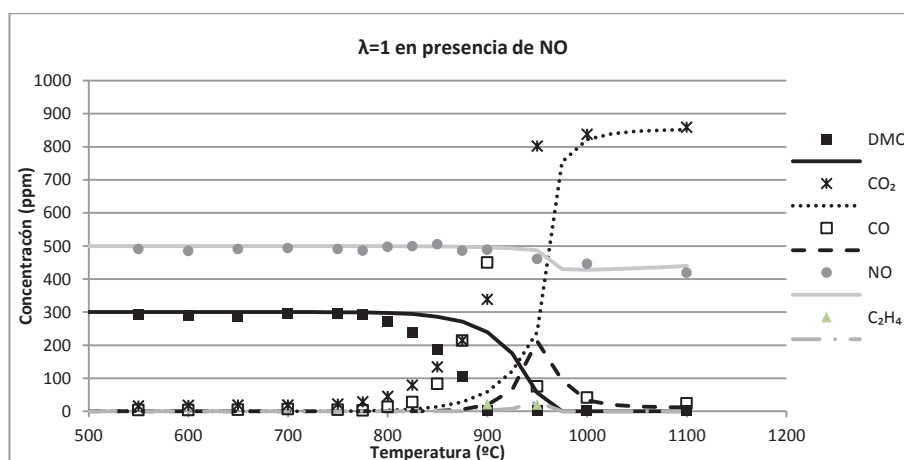


Figura 5. 3 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$), en presencia de NO y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C1 en Tabla 3.1.

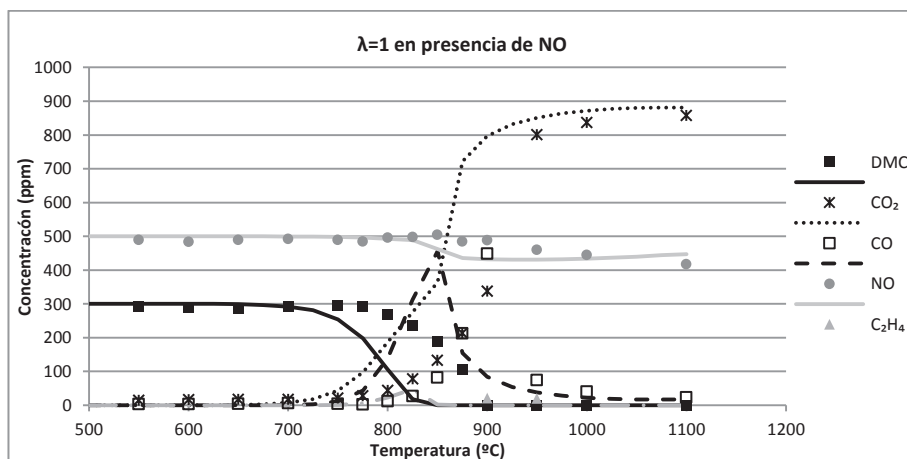


Figura 5. 4 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$), en presencia de NO y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C1 en Tabla 3.1.

Como se puede observar en las figuras, el modelado cinético-químico es muy sensible a la termodinámica involucrada en el proceso, y no se puede concluir con cuál de los dos se obtiene un mejor ajuste global entre datos experimentales y de modelado. En los casos en los que se utiliza los datos termodinámicos de la bibliografía (Figuras 5.1 y 5.3) la reacción del DMC predicha en la simulación se retrasa con respecto a los datos experimentales. En cuanto a los resultados obtenidos con los datos termodinámicos propios se observa que la reacción del DMC en la simulación se adelanta si se compara con los resultados experimentales. A partir de este momento, para el resto de análisis se usa la termodinámica que contiene los datos calculados durante la realización de este proyecto. La comparación entre resultados experimentales y de modelado cinético-químico obtenidos en todos los experimentos llevados a cabo en este proyecto se puede consultar en el Anexo G.

5.1.1 Estudio de sensibilidad de la termodinámica del proceso

A la vista de los resultados obtenidos al comparar los resultados de modelado obtenidos con los dos conjuntos de datos termodinámicos (calculados en el presente estudio y obtenidos de la bibliografía [27]), se ha realizado un estudio de sensibilidad a la termodinámica del proceso para identificar la especie o especies (de las estudiadas (Tabla 4.2), a cuya termodinámica es más sensible el proceso.

Al observar que dependiendo de los datos termodinámicos utilizados en un caso se adelanta la reacción y en el otro ocurre lo contrario (apartado 5.2), se han analizados los datos de entalpía proporcionados en la bibliografía [27] para las especies: DMCr ($\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2$), MC (CH_3OCOOH), MCr (CH_3OCOO), rMC (CH_2OCOOH) y los obtenidos en este trabajo. En la Tabla 5. 1 se adjuntan los datos de las entalpías de formación. Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Tabla 5.1 se ha calculado una entalpía de formación promedio entre los datos bibliográficos y los calculados propiamente para las especies DMCr ($\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2$), MCr (CH_3OCOO) y rMC (CH_2OCOOH). Este estudio no se ha llevado a cabo con la especie MC (CH_3OCOOH),

ya que la diferencia entre el valor de entalpía propuesto en la bibliografía y el obtenido en este proyecto difiere en menos de 1 Kcal/mol.

Tabla 5. 1 Entalpías de formación para las diferentes especies estudiadas.

Especies*	H_{f298K}° bibliografía (kcal/mol)	H_{f298K}° calculada (kcal/mol)	H_{f298K}° promedio (kcal/mol)
DMCr	-88,10	-91,58	-89,84
MCr	-82,29	-89,89	-85,59
rMC	-93,64	-97,39	-95,51
MC	-140,93	-141,77	-

*Correspondencia de la nomenclatura utilizada y la fórmula de las especies:

DMCr ($\text{CH}_3\text{OCOOCCH}_3$); MC (CH_3COOH); MCr (CH_3COO); rMC (CH_2COOH).

Para cada una de estas especies y de manera individual se ha implementado el valor de entalpía promedio para la obtención de la termodinámica de cada especie, y se han simulado los resultados experimentales para su posterior comparación con los resultados experimentales y de simulación utilizando los datos de entalpía originarios.

Una vez realizado el estudio se observa que únicamente la entalpía de formación asociada a la especie MCr (CH_3COO) influye notablemente en el mecanismo de reacción. Para el resto de casos los resultados de simulación coinciden con el caso en el que se ha utilizado la entalpía de formación calculada en este proyecto mediante la utilización del programa THERM (apartado 4.2.2). En la Figura 5. 5 se muestra el consumo de DMC en función de la temperatura para $\lambda=1$, así como una comparativa de resultados de simulación, donde: Simulación DMC corresponde a los resultados de simulación utilizando la termodinámica con el valor de la entalpía intermedia de MCr, Simulación DMC' se refiere a los resultados de simulación utilizando la termodinámica con los datos calculados en el presente proyecto y Simulación DMC'' son los resultados de simulación con los datos termodinámicos obtenidos de bibliografía.

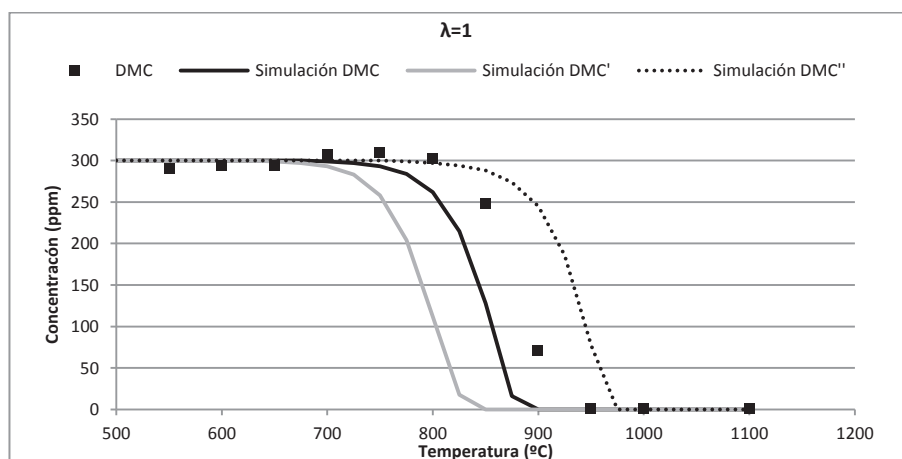


Figura 5. 5 Estudio de la sensibilidad de la termodinámica de la especie MCr para la oxidación de DMC. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C2 en Tabla 3.1.

Como se puede ver en la Figura 5.5 al introducir una entalpía de formación intermedia para la obtención de los datos termodinámicos del MCr (CH_3COO), se

obtiene un mejor ajuste entre datos de la simulación a los datos experimentales, resultando en unos valores intermedios si se comparan con las dos simulaciones anteriores. Este estudio pone de manifiesto la importancia de la termodinámica en el proceso de oxidación del dimetilcarbonato, así como la sensibilidad del propio proceso a los mismos.

5.2 Influencia de la temperatura

En este apartado se analiza la influencia de la temperatura sobre la formación de productos y el consumo de los reactivos. Se muestran a modo de ejemplo en la Figura 5.6 los resultados de la oxidación del dimetilcarbonato para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$).

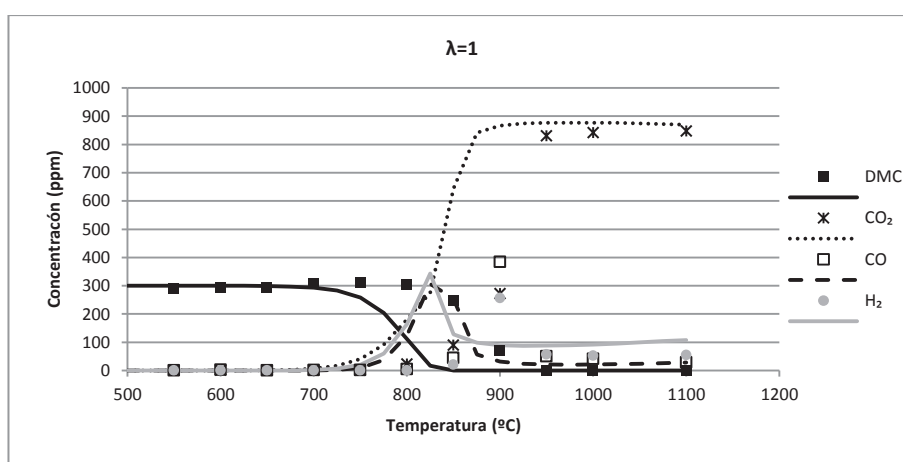


Figura 5.6 Influencia de la temperatura en la concentración de las principales especies durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$). Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C2 en Tabla 3.1.

Al analizar los resultados de la Figura 5.6 se observa que la reacción comienza aproximadamente a 800 °C, produciéndose un descenso de la concentración de DMC, ya que éste se consume. A su vez, la concentración de CO y CO_2 (productos) comienza a aumentar. Con esto se concluye que temperaturas elevadas favorecen la oxidación del DMC. Además, se observa que en el intervalo de temperaturas estudiado, el DMC se consume totalmente. Esto ocurre de igual forma para el resto de estequiometías estudiadas.

El CO y CO_2 comienzan a formarse prácticamente en paralelo cuando comienza el consumo de DMC, pero al llegar aproximadamente a los 900 °C el CO alcanza su punto máximo de concentración y comienza su decrecimiento. Por el contrario, el CO_2 continúa su crecimiento hasta que a las temperaturas más altas estudiadas se mantiene prácticamente constante. Este comportamiento se explica porque el CO formado se oxida a CO_2 al alcanzarse los 900 °C.

Mediante análisis de velocidad de reacción, llevados a cabo con CHEMKIN y utilizando la termodinámica y el mecanismo de reacción propuesto en este proyecto, se

han identificado los principales caminos de reacción a través de los cuales transcurre la conversión del dimetilcarbonato para condiciones estequiométricas. En la Figura 5.7 se muestra un esquema de las principales vías de conversión del dimetilcarbonato y especies intermedias hasta la formación de los productos finales, CO y CO₂.

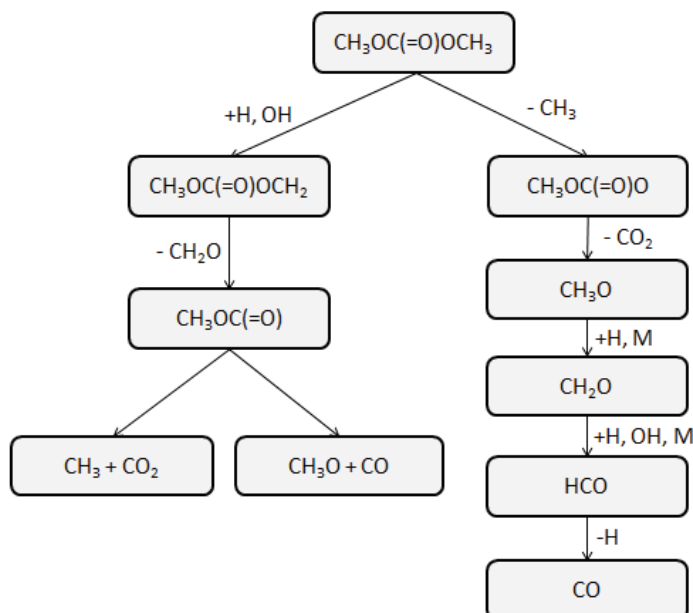


Figura 5.7 Caminos preferenciales de reacción del DMC durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$). Experimento C2 en Tabla 3.1.

Como se observa en la Figura 5.7 hay dos caminos principales de reacción involucrados en la conversión del DMC, su descomposición térmica y la interacción con radicales libres. De los dos caminos, el de formación de $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2$ a partir de su interacción con radicales H y OH es dominante sobre el de la ruptura térmica para dar lugar a la formación de los radicales $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{O}$ y CH_3 . Conforme aumenta la temperatura este dominio se incrementa, por lo que se puede concluir que a temperaturas altas se favorece este camino de reacción. Siguiendo esta vía de reacción, la formación de CH_3 o CH_3O a partir de $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})$ también está influenciada por la temperatura, favoreciéndose a temperaturas altas la formación de CH_3O y CO sobre la de radicales CH_3 y CO_2 . A altas temperaturas el CO formado reacciona principalmente con radicales OH para dar lugar a la formación de CO_2 .

5.3 Influencia de la estequiometría

Para el estudio de la influencia de la estequiometría en la oxidación del dimetilcarbonato, se han analizado diferentes valores de relación de exceso de aire (λ), que incluyen condiciones reductoras ($\lambda = 0,3$ y $0,7$), condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$), y condiciones oxidantes ($\lambda = 35$). A continuación se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos de las concentraciones del dimetilcarbonato y los principales productos cuantificados a la salida del reactor frente a la temperatura, para diferentes relaciones de exceso de aire (Figuras 5.8 y 5.9).

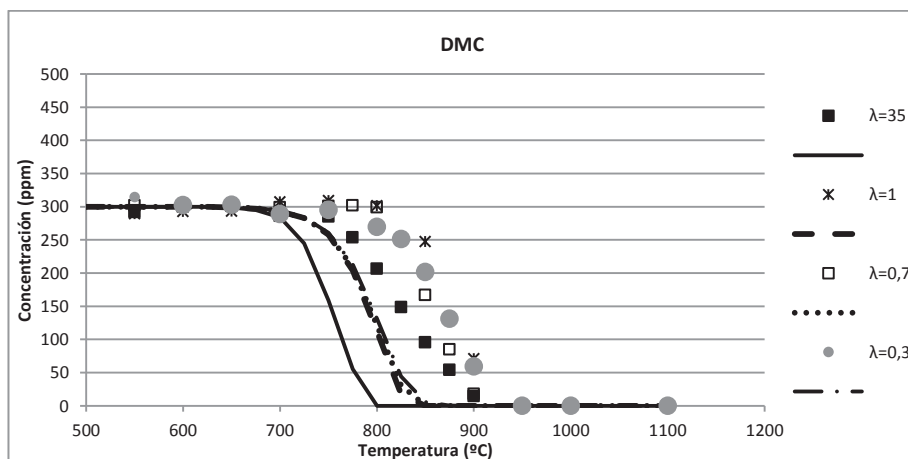


Figura 5. 8 Influencia de la estequiometría en la concentración de DMC durante su oxidación para todas las estequiometrías estudiadas. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimentos: A2, B2, C2, D2 en Tabla 3.1.

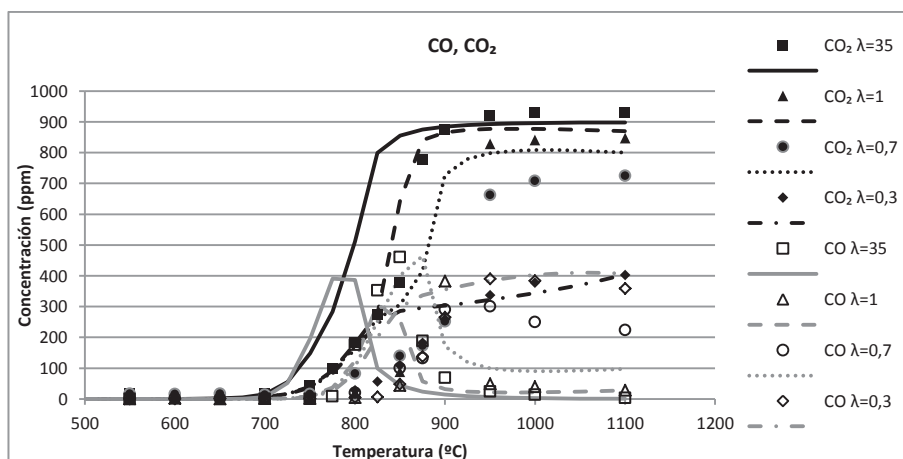


Figura 5. 9 Influencia de la estequiometría en la concentración de CO y CO₂ durante la oxidación de DMC para todas las estequiometrías estudiadas. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimentos: A2, B2, C2, D2 en Tabla 3.1.

Como se observa en la Figura 5.8, cuando las condiciones experimentales son reductoras ($\lambda = 0,3$ y $0,7$) y estequiométricas ($\lambda=1$), no existe influencia significativa de la estequiometría sobre el perfil de conversión del dimetilcarbonato, es decir, la concentración de oxígeno a la entrada del reactor no influye en la temperatura de inicio de consumo de DMC, y en general tampoco en la ventana de temperaturas para el consumo del mismo. Para estas condiciones el DMC comienza a reaccionar cuando la temperatura alcanza aproximadamente 800 °C. Sin embargo, para condiciones muy oxidantes ($\lambda=35$), sí que se aprecia una influencia de la estequiometría ya que el consumo del DMC comienza a temperaturas más bajas. A diferencia de los otros casos, la concentración del DMC comienza a disminuir a 750 °C aproximadamente.

Por otro lado, se puede ver en la Figura 5.9 como el máximo en la concentración de CO se da a temperaturas más bajas conforme se aumenta la estequiometría. Además, para condiciones oxidantes ($\lambda=35$) y condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), el CO se consume en su totalidad para el rango de temperaturas estudiado (500-1100 °C),

mientras que para condiciones reductoras ($\lambda = 0,3$ y $0,7$) el consumo de CO a partir del máximo es menos brusco cuando se aumenta la temperatura que en el resto de casos y no se llega a consumir.

Contrariamente al CO, el CO₂ se produce en mayor cantidad conforme aumenta la estequiometría y la cantidad de oxígeno a la entrada del reactor es mayor. Estos resultados se pueden explicar como en el apartado anterior: la formación de CO y CO₂ comienza por la reacción entre carbono y oxígeno hasta que se llega a un máximo en la concentración de CO, momento en el cual el CO pasa a oxidarse a CO₂ permitiendo que la concentración de CO₂ continúe aumentando mientras se aumente la temperatura en detrimento de la concentración de CO.

Para analizar la influencia de la estequiometría sobre el proceso de oxidación del dimetilcarbonato, se ha efectuado un análisis de velocidad de reacción para conocer los diferentes caminos de reacción a través de los cuales transcurre la conversión del DMC. Este estudio se ha llevado a cabo para condiciones reductoras y estequiométricas a 800 °C ya que según el modelo es el punto donde se alcanza una conversión del 50 % (Figura 5. 11). Este punto se da a la temperatura de 750 °C para el caso en las que las condiciones son muy oxidantes, por lo que se ha realizado el análisis a esa temperatura. El esquema de los principales de reacción obtenidos para condiciones muy oxidantes se muestra en la Figura 5. 10, mientras que los resultados obtenidos para condiciones estequiométricas y reductoras se resumen en la Figura 5. 11.

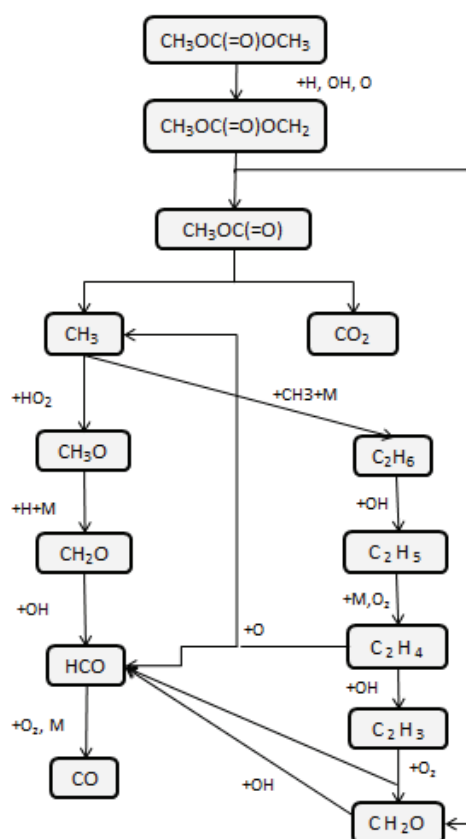


Figura 5. 10 Caminos de reacción del dimetilcarbonato para condiciones muy oxidantes ($\lambda=35$).

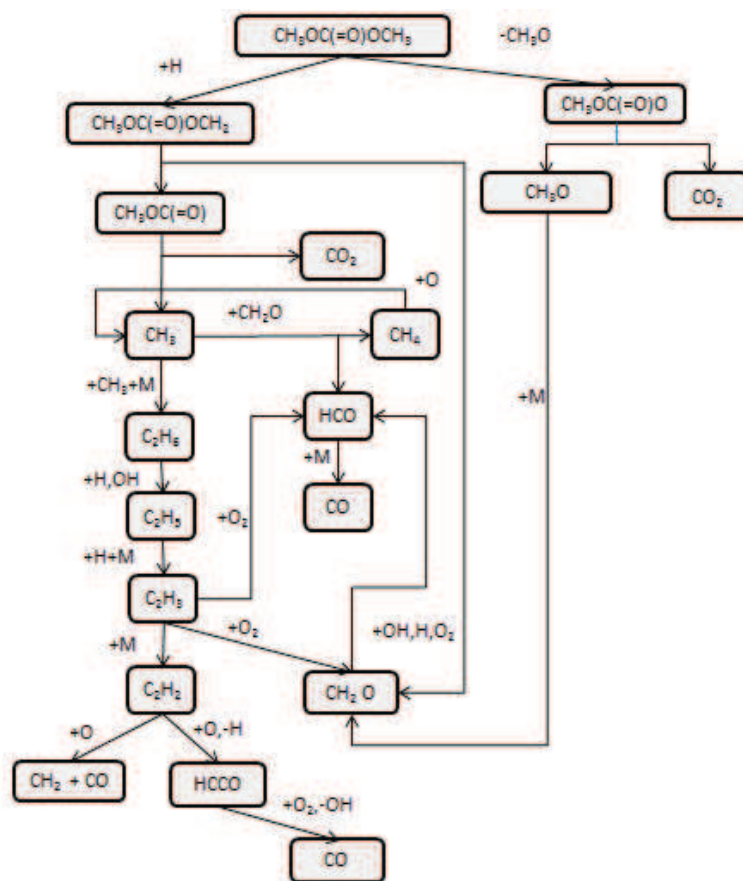


Figura 5. 11 Caminos de reacción del dimetilcarbonato para condiciones muy reductoras ($\lambda=0,3$ y $0,7$) y estequiométricas ($\lambda=1$).

Para condiciones reductoras ($\lambda = 0,3$ y $0,7$) y estequiométricas ($\lambda=1$) existen dos caminos preferenciales de reacción, la descomposición térmica de $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ para formar los radicales $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{O}$ y CH_3 , y por otra parte la reacción con radicales H para formar el radical $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2$. Los dos caminos en etapas posteriores terminan produciendo tanto CO como CO_2 .

Cuando se dan condiciones muy oxidantes ($\lambda=35$), se propicia la formación de radicales O y OH, que además de los radicales H, producen la reacción del dimetilcarbonato para dar el radical $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2$, la cual comienza a menores temperaturas que para el caso anterior. Además este camino se favorece tanto por estos radicales, que predomina sobre el de la descomposición térmica, resultando en un único camino de reacción.

5.4 Influencia de la presencia de NO

En este apartado se estudia la influencia de la presencia de NO en la oxidación de dimetilcarbonato, así como la posible reducción del propio NO durante el proceso de conversión del DMC. Para ello, se ha realizado una serie de experimentos en los que se reproducen las condiciones de operación de los experimentos de oxidación de

dimetilcarbonato, con la excepción de que se introduce una concentración de 500 ppm de NO a la entrada del reactor. (Experimentos A1, B1, C1 y D1 en Tabla 3. 1).

En la Figura 5.12 se muestran los resultados de oxidación del DMC en función de la temperatura y la estequiometría para los experimentos llevados a cabo en presencia y ausencia de NO.

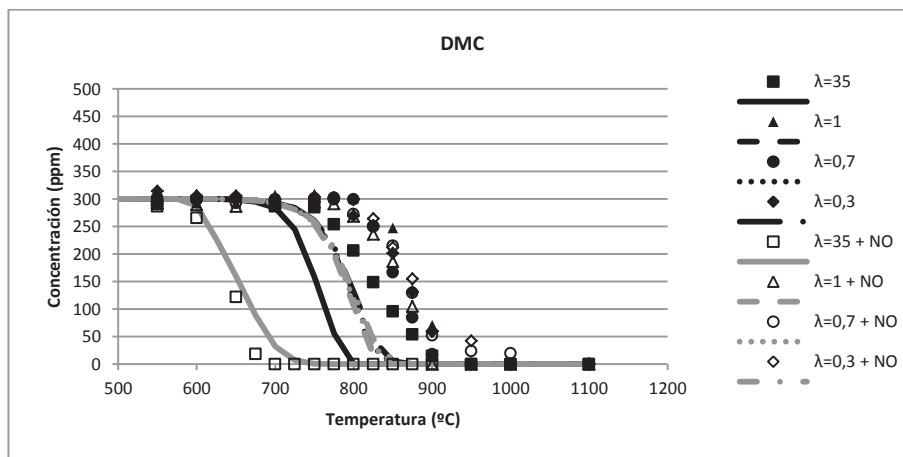


Figura 5.12 Influencia de la presencia de NO en la concentración de DMC durante su oxidación para todas las estequiometrías estudiadas. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimentos: A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, D2 en Tabla 3.1.

En el Anexo G, se puede encontrar la comparación entre resultados experimentales y de modelado cinético-químico para este conjunto de experimentos.

Como se observa en la Figura 5.12, para condiciones reductoras y estequiométricas, la presencia de NO no modifica significativamente el perfil de oxidación del dimetilcarbonato. Sin embargo, para condiciones muy oxidantes ($\lambda = 35$), se puede observar una significativa promoción del inicio del proceso de oxidación del DMC. La temperatura de reacción, en comparación con la oxidación de DMC en ausencia de NO para $\lambda = 35$, se ve desplazada unos 200 °C a menores temperaturas.

Analizando el perfil de conversión del NO en función de la temperatura y estequiometría (Figura 5.13), se puede observar que en este caso, el consumo del DMC coincide con el intervalo de temperaturas (600 - 700 °C) donde se produce una conversión de NO.

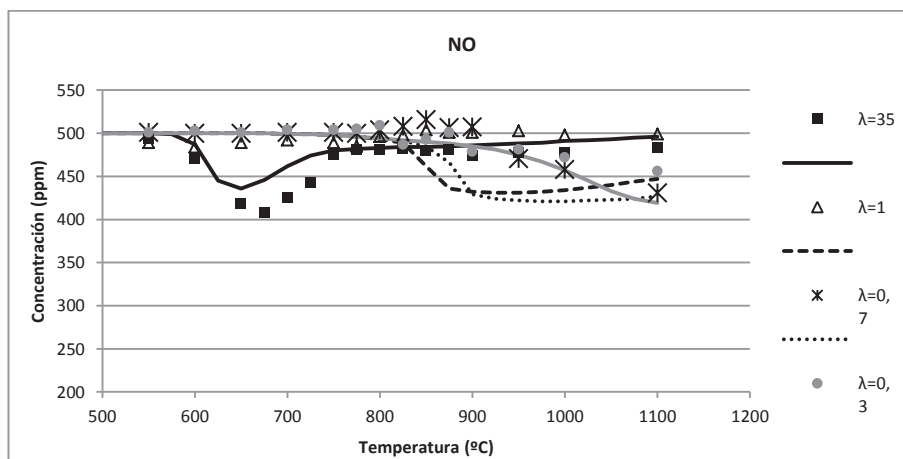
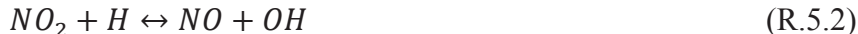


Figura 5. 13 Conversión del NO en función de la temperatura para todas las estequiometrías durante la oxidación de DMC. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimentos: A1, B1, C1, D1 en Tabla 3.1.

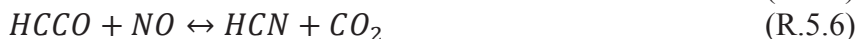
Este hecho se puede explicar a través de los resultados de análisis de velocidad de reacción. Los resultados de este análisis muestran que a bajas temperaturas la interconversión NO/NO_2 (R.5.1, R.5.2), activa la oxidación del dimetilcarbonato, ya que este fenómeno se asocia con la transformación de radicales HO_2 en radicales OH (R.5.3) que son más reactivos.



El dimetilcarbonato reacciona con los radicales OH y pasa a formar un radical tras la abstracción de un átomo de hidrógeno según la reacción R.5.4:



Por otra parte, en la Figura 5. 13 también se observa como para condiciones reductoras ($\lambda = 0,3$ y $\lambda = 0,7$) el NO se consume para altas temperaturas, en concreto, a partir de los 900 °C. Los resultados del análisis de velocidad indican que aparte de la interconversión de NO/NO_2 ocurren dos reacciones de *reburning* (R.5.5, R.5.6), la reducción de NO por acción de radicales de hidrocarburos originados por la oxidación y/o la descomposición del hidrocarburo.



5.5 Formación de hollín

Para el estudio de formación de hollín se ha realizado un experimento de pirólisis para una concentración de dimetilcarbonato de 50000 ppm (Exp. P1 en Tabla 3.1). La temperatura de trabajo ha sido de 1200 °C (temperatura máxima que soporta el reactor de cuarzo). La finalidad de este experimento es calcular el rendimiento a hollín, $\eta_{\text{hollín}}$, que se define como el porcentaje de la cantidad de carbono presente en el hollín con respecto a la de carbono presente en los gases de entrada (Ec. 5.1), comparándolo con otros compuestos estudiados previamente por el grupo de investigación.

$$\eta_{\text{hollín}} = \frac{C_{\text{hollín}}}{C_{\text{gases entrada}}} * 100 \quad (\text{Ec.5.1})$$

Al final del experimento se pesaron 1,49 g. de hollín, lo que resulta en un rendimiento a hollín de 10,2 %. En cuanto a los gases que se cuantificaron, en la Tabla 5. 2 se muestran las concentraciones de los principales gases analizados a la salida del reactor.

Tabla 5. 2 Concentraciones de los gases a la salida del reactor en la pirólisis de DMC. Experimento P1 en Tabla 3. 2

DMC (ppm)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₂ H ₂ (ppm)	C ₆ H ₆ (ppm)	CH ₄ (ppm)
1169	71338	69173	10631	564	2464	150	6862

El rendimiento a hollín obtenido se compara con el comportamiento de unas mezclas acetileno/etanol estudiadas por el grupo de investigación previamente [28], a las mismas condiciones de reacción que el experimento de pirólisis realizado en el presente proyecto. La elección de estas mezclas se debe a que el acetileno es considerado el principal precursor de hollín, por lo que los resultados de la pirólisis de acetileno se pueden tomar como valor límite sobre el que analizar la eficacia de un compuesto, en este caso dimetilcarbonato, para minimizar la formación de hollín. Por otra parte, el etanol es uno de los combustibles oxigenados más utilizados globalmente y que puede producirse a partir de diversos materiales biomásicos.

En la Tabla 5. 3 se recogen los resultados obtenidos de rendimiento a hollín de las diferentes mezclas estudiadas en similares condiciones de operación.

Tabla 5. 3 Rendimiento a hollín de las diferentes mezclas estudiadas.

Mezcla	DMC	Acetileno	Acetileno+10% Etanol	Acetileno + 20% Etanol	Acetileno + 40% Etanol
$\eta_{\text{hollín}}$ (%)	10,2	58	45	39	37
C/O	1	-	20	5	2,5
t _r (s)	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09

Al analizar los resultados se obtiene que el rendimiento a hollín del dimetilcarbonato es bastante menor en comparación con el resto de mezclas estudiadas. Esto se relaciona con el alto contenido en oxígeno de la molécula de DMC, que al reaccionar con el carbono produce CO. Al formarse CO, se consigue evitar que todo ese

carbono pase a formar parte de las rutas de formación de hollín y como consecuencia el rendimiento a hollín es menor.

También se compara en Tabla 5. 4 el rendimiento a hollín del dimetilcarbonato con el rendimiento a hollín de otros compuestos en diferentes condiciones.

Tabla 5. 4 Rendimiento a hollín de los diferentes compuestos estudiados a diversas condiciones.

Compuesto	Concentración (ppm)	t_r (s)	Rendimiento a hollín (%)	Referencia
2-5-DMF	6000	2,83	40,8	[39]
C ₂ H ₂	15000	2,70	43,3	[40]
C ₂ H ₄	15000	3,09	38,7	[40]
C ₂ H ₂	50000	1,16	62,2	[41]
C ₂ H ₄	50000	1,16	41,1	[42]
C ₂ H ₅ OH	50000	1,16	28,7	[43]
C ₃ H ₆ O ₃	50000	3,09	10,2	Presente trabajo
C ₂ H ₄ O ₂ (metilformato)	2515	2,00	0	[44]

Como se puede observar de los resultados mostrados en la Tabla 5. 4 el rendimiento a hollín para el dimetilcarbonato es el más bajo, seguido después por el del metilformato, aunque hay que tener en cuenta que no se ha trabajado en las mismas condiciones para recopilar estos datos. Sin embargo, los datos mostrados en las tablas 5.3 y 5.4 sí pueden servir como referencia de las diferentes tendencias a la formación de hollín de los diferentes compuestos y mezclas consideradas.

6 CONCLUSIONES

Se ha estudiado experimentalmente el proceso de oxidación de dimetilcarbonato, en fase gas y a presión atmosférica, en un reactor de flujo de cuarzo. Para ello se han realizado experimentos de oxidación con distintas relaciones de estequiometría, trabajando desde condiciones reductoras ($\lambda=0,3$ y $\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) hasta oxidantes ($\lambda=35$).

También se ha analizado la influencia de la presencia de NO durante el proceso oxidación del dimetilcarbonato repitiendo la misma serie de experimentos en presencia de 500 ppm de NO.

Además se ha llevado a cabo un estudio de rendimiento a hollín del dimetilcarbonato por medio de un experimento de pirólisis ($\lambda=0$) y su posterior comparación con el rendimiento de otros compuestos estudiados previamente por el grupo de investigación.

Los resultados obtenidos durante la oxidación del dimetilcarbonato han sido analizados mediante la utilización de un modelo cinético-químico de reacción, procedente de bibliografía y modificado durante el presente proyecto, que ha permitido tanto simular condiciones del reactor y obtener las concentraciones a la salida del reactor de los principales compuestos estudiados durante los experimentos, como determinar los caminos preferenciales de reacción por los que transcurren el proceso de oxidación del dimetilcarbonato en función de las diferentes condiciones de operación.

Se han determinado las propiedades termodinámicas de algunas especies que forman parte del mecanismo cinético-químico de reacción del dimetilcarbonato. Por otra parte se ha realizado una comparativa entre el modelo cinético-químico con los datos extraídos de la bibliografía y el modelo cinético-químico compuesto con datos termodinámicos calculados.

Las principales conclusiones a las que se han llegado tras la realización del presente proyecto son:

- El perfil de concentraciones del dimetilcarbonato en relación a la temperatura de operación permanece constante para todas las estequiometrías estudiadas excepto para condiciones muy oxidantes ($\lambda=35$), donde el rango de temperaturas a las que se produce la reacción está desplazado hacia temperaturas más bajas.
- La presencia de NO solo influye en el perfil de concentraciones del dimetilcarbonato para condiciones muy oxidantes ($\lambda=35$) para el cual este perfil se desplaza hacia temperaturas inferiores.
- El perfil de concentraciones de NO en función de la temperatura sufre una caída a altas temperaturas para condiciones reductoras ($\lambda=0,3$ y $0,7$) y para condiciones oxidantes ($\lambda=35$) se alcanza un mínimo a 675 °C.
- Los principales compuestos cuantificados durante la oxidación de dimetilcarbonato han sido: monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno, acetileno e hidrógeno.
- El rendimiento a hollín del dimetilcarbonato para las condiciones estudiadas es bajo en comparación con los otros compuestos estudiados previamente.

- El mecanismo cinético-químico reproduce de manera satisfactoria el perfil de concentraciones de dimetilcarbonato, NO y los principales productos cuantificados. Sin embargo en cuanto al rango de temperaturas se refiere, no se ajusta de manera satisfactoria al intervalo de temperaturas para la conversión del DMC observado experimentalmente y se ha demostrado una gran dependencia de la termodinámica de la reacción.

Con los resultados obtenidos en la realización del presente proyecto se se pueden proponer las siguientes líneas de trabajo futuro:

- Estudio de la formación de hollín a partir de dimetilcarbonato a diferentes condiciones. En el presente proyecto solo se ha realizado un experimento para la formación de hollín que deja abiertas nuevas posibilidades de estudio.
- Estudio de la oxidación de dimetilcarbonato a alta presión. Las condiciones que sufren los aditivos en los motores diésel no son atmosféricas, por esta razón un estudio a altas presiones representará con mayor exactitud las reacciones que sufre el dimetilcarbonato como aditivo en un motor diésel. Sin embargo era necesario realizar este primer estudio a presión atmosférica como primer paso para conocer en detalle el proceso, y poder comparar resultados.
- Mejora del modelo de reactividad de dimetilcarbonato obtenido en bibliografía. El modelo reproduce bien el perfil de concentraciones para las temperaturas estudiadas para la mayoría de compuestos. Sin embargo, como se ha indicado, en el caso del dimetilcarbonato, el rango de temperaturas en el que se produce su consumo no se ajusta con el modelo.
- Estudio de los datos termodinámicos de la especie CH_3OCOO la cual se ha visto que influye notablemente en el mecanismo de reacción.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Biddle D., Moll S., Energy, transport and environment indicators, 2013 edition, European Commission, 2013.
- [2] 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.
- [3] Millo F., Giacominetto P.F., Bernardi M.G., Analysis of different exhaust gas recirculation architectures for passenger car diesel engines, *Applied Energy*, 90, 79-91, 2012.
- [4] Ileri E., Koçar G., Experimental investigation on the effect of antioxidant additives on NO_x emissions of a diesel engine using biodiesel, *Fuel*, 125, 44-19, 2014.
- [5] Bozzano, G., Dente, M., Faravelli, T., Ranzi, E., Fouling phenomena in pyrolysis and combustion processes, *Applied Thermal Engineering*, 22, 919-927, 2002.
- [6] Haynes, B.S., Wagner, H.G., Soot formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 7, 229-273, 1981.
- [7] Frenklach, M., Wang, H., Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Proceedings of the Combustion Institute*, 23, 1559-1566, 1991.
- [8] Krestinin, A.V., Detailed modelling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis, *Combustion and Flame*, 121, 513-524, 2000.
- [9] Richter, H., Howard, J.B., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 565-608, 2000.
- [10] Zeldovich, J., The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochimica*, 21, 577-628, 1946.
- [11] Fenimore, C. P., Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, 13, 373-379, 1972.
- [12] Lapuerta M., Martínez E., Díaz de Mera Y., Contaminación atmosférica, *Colección ciencia y técnica*, 45, 208-211, 2004.
- [13] Ren Y., Huang Z., Miao H., Di Y., Jiang D., Zeng K., Liu B., Wang X., Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends, *Fuel*, 87, 2691-2697, 2008.
- [14] Westbrook C. K., Pitz W. J., Curran H. J., Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 6912-6922, 2006.
- [15] Schwartz W.R., McEnally C.S., Pfefferle L.D., Decomposition and hydrocarbon growth processes for esters in non-premixed flames, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 6643-6648, 2006.
- [16] Pepiot-Desjardins P., Pitsch H., Malhotra R., Kirby S.R., Boehman A.L., Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels, *Combustion and Flame*, 154, 191-205, 2008.

- [17] McEnally C.S., Pfefferle L.D., Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames, *Environmental Science and Technology*, 45, 2498-2503, 2011.
- [18] Wang J., Wu F., Xiao J., Shuai S., Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions, *Fuel*, 88, 2037-2045, 2009.
- [19] Gaylor P.J., Standard Oil Development Co., US Patent 2, 331, 336, 1943.
- [20] Tundo P., Selva M., The chemistry of dimethyl carbonate, *Accounts of Chemical Research*, 35, 706, 2002.
- [21] Kane D.M., Iwamoto R.Y., Union Oil, US Patent 4, 904, 279, 1990.
- [22] Dillon D.M., Iwamoto R.Y., Unocal, US Patent 4, 891, 049, 1990.
- [23] Cui H., Wang T., Wang F., Gu C., Wang P., Dai Y., Transesterification of ethylene carbonate with methanol in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 30, 63-69, 2004.
- [24] Bilde M., Mogelberg T.E., Sehested J., Nielsen O.J., Wallington T.J., Hurley M.D., Japar S.M., Dill M., Orkin V.L., Buckley T.J., Huie R.E., Kurylo M.J., Atmospheric chemistry of Dimethyl Carbonate, *Journal of Physical Chemistry A*, 101 3514-3525, 1997.
- [25] Curran H.J., Pitz W.J., Westbrook C.K., Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M., A Wide Range Modeling Study of Dimethyl Ether Oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics*, 30, 229-241, 1998.
- [26] Shina A., Thomson M.J., The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C3 oxygenated hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures, *Combustion and Flame*, 136, 548-556, 2004.
- [27] Glaude P.A., Pitz W.J., Thomson M.J., Chemical Kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame, *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 1111-1118, 2005.
- [28] Esarte C, Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2011.
- [29] Lutz A., Kee R.J., Miller J.A. Senkin: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Sandia National Laboratories. Report SAND87-8248, Livermore, 1987.
- [30] Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia National Laboratories. Sandia Report SAND89-8009, Livermore, 1989.
- [31] Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. The Chemkin thermodynamic database. Sandia National Laboratories. Sandia Report SAND87-8215 (1991 update), Livermore, 1991.
- [32] Glarborg P., Alzueta M.U., Dam-Johansen K., Miller J.A., Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor, *Combustion and Flame*, 115, 1-27, 1998.

- [33] Alzueta M.U., Borruey M., Callejas A., Millera A., Bilbao R., An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor, *Combustion and Flame*, 152, 377-386, 2008.
- [34] Alzueta M.U., Hernández J.M., Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide, *Energy & Fuels*, 16, 166-171, 2002.
- [35] Abián, M., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M.U., An experimental and modeling study of the influence of flue gases recirculated on ethylene conversion. *Combustion and Flame*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.011>, 2014
- [36] Abián M., Giménez-López J., Bilbao R., Alzueta M.U., Effect of different concentration levels of CO₂ and H₂O on the oxidation of CO. Experimental and modeling, *Proceedings of the Combustion Institute*, 33, 317-323, 2011.
- [37] Ritter R., Bozzelli J.W., THERM: Thermodynamic property estimation for radicals and molecules, *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, 767-778, 1991.
- [38] Benson S. W., Buss J. H., Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties, *Journal of Chemical Physics*, 29, 279-324, 1958.
- [39] Alexandrino K., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U., Novel aspects in the pyrolysis and oxidation of 2,5-dimethylfuran, *Proceedings of the Combustion Institute*. In press, 2014.
- [40] Ruiz M.P., Callejas A., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R., Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 244-251, 2007.
- [41] Ruiz M.P., Guzmán de Villoria R., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R., Influence of different operation conditions on soot formation from C₂H₂ pyrolysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 7550-7560, 2007.
- [42] Ruiz M.P., Formación y caracterización del soot producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos, Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2008.
- [43] Esarte C., Peg M., Ruiz M.P., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R., Pyrolysis of ethanol: gas and soot products formed, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 50, 4412-4419, 2011.
- [44] Alzueta M.U., Aranda V., Monge F., Millera A., Bilbao R., Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide, *Combustion and Flame*, 160, 853-860, 2011.
- [45] Kristensen P.G., Glarborg P., Dam-Johansen K., Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion, *Combustion and Flame*, 107, 211-222, 1996.

