

Anexo A INSTALACIONES EXPERIMENTALES

Los experimentos se llevan a cabo en el laboratorio de Reacciones en Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), situados en el edificio I+D del campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

En el presente proyecto se han utilizado dos instalaciones diferentes: instalación experimental para el estudio de la oxidación dimetilcarbonato en fase gas (Figura A. 1) e instalación experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato (Figura A. 2). Las dos instalaciones constan prácticamente de los mismos elementos diferenciándose principalmente en el sistema de reacción, y en su caso en el sistema de recogida de hollín. Por ello a continuación se va a detallar de manera conjunta los sistemas de alimentación de gases y de cuantificación de gases, y se diferenciará entre ambas instalaciones en el subapartado de sistema de reacción, donde a sí mismo de incluirá el sistema de cuantificación de hollín.

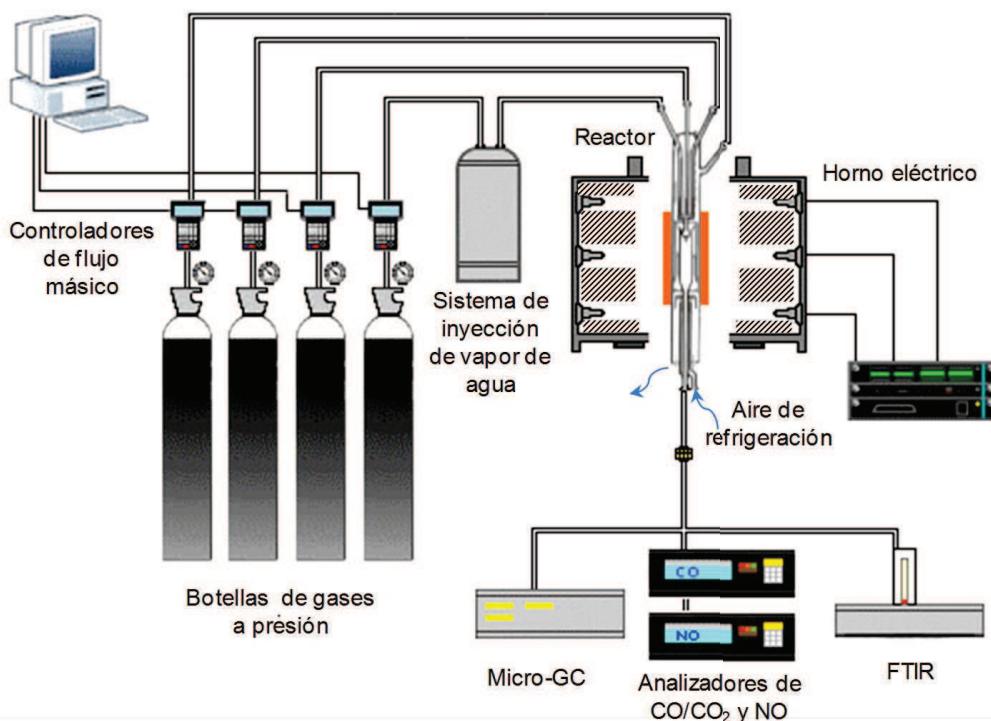


Figura A. 1 Esquema del sistema experimental para el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato en fase gas.

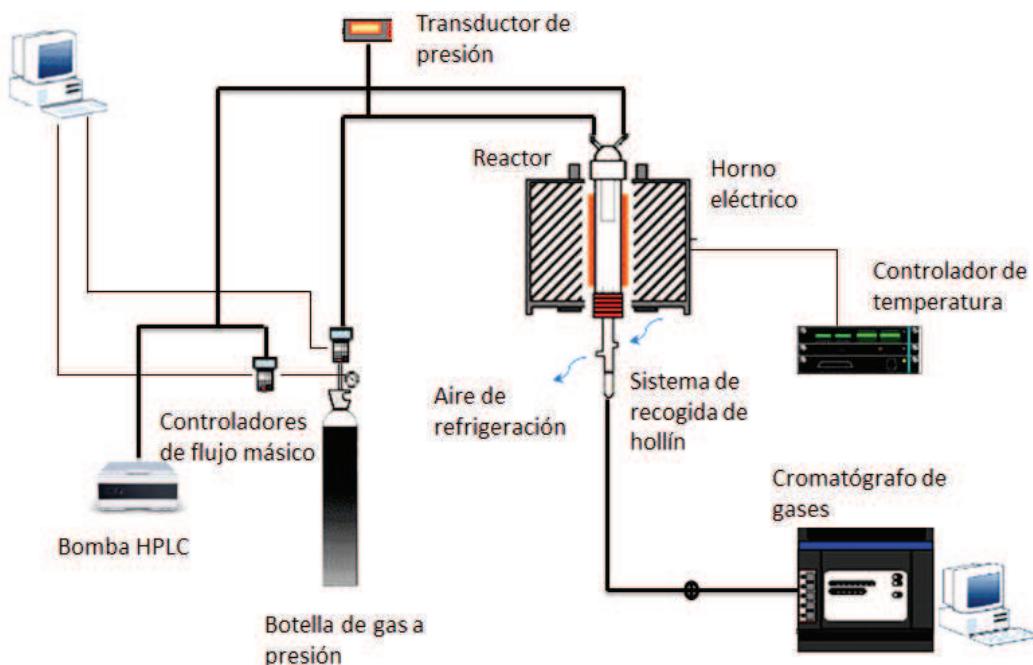


Figura A. 2 Esquema del sistema experimental para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirolisis de dimetilcarbonato.

La instalación consta de tres partes: sistema de alimentación de gases, sistema de reacción y sistema de análisis de gases de salida. El sistema de alimentación de gases y el sistema de cuantificación de los mismos es común para ambas instalaciones.

A.1 Sistema de alimentación de gases

A continuación se describen en detalle los distintos elementos y equipos que componen el sistema de alimentación de gases de ambas instalaciones.

A.1.1 Gases

Todos los gases empleados proceden de botellas a presión. Los gases utilizados durante la experimentación son: nitrógeno, oxígeno, dimetilcarbonato y monóxido de nitrógeno, todos ellos diluidos en nitrógeno. Aparte de los gases de reacción se cuenta con una línea de aire comprimido para la refrigeración del reactor.

Para regular la presión de salida de las botellas se dispone de unos manorreductores (Figura A. 3) que a su vez constan de dos reguladores. El primer regulador es de alta presión y sirve para conocer la presión de gas en el interior de la botella. El segundo de ellos es de baja presión y se utiliza para variar la presión de los gases en la línea que une las botellas con los controladores de flujo, la cual se fija de forma general en 5 bares.



Figura A. 3 Regulador de presión.

El cálculo del caudal de gas necesario en cada experimento se obtiene mediante la ecuación A.1 una vez fijadas las concentraciones de entrada de cada uno de los gases:

$$Q_g = \frac{C_g \cdot Q_t}{C_0} \quad (\text{Ec.A.1})$$

Dónde:

- Q_g : caudal de gas en condiciones normales (mlN/min)
- C_g : concentración inicial del gas en cada experimento (ppm)
- Q_t : caudal total de gases en condiciones normales (mlN/min)
- C_0 : concentración del gas en la botella (mlN/min)

El caudal de nitrógeno, utilizado en cada caso para cerrar el balance, se calcula como la diferencia entre el caudal total de entrada (1000 mlN/min) y la suma de todos los reactivos en condiciones normales.

El motivo por el cual los caudales se expresan en condiciones normales es la utilización de un mismo sistema de referencia para todos los casos. Así pues, se hace uso de la Ecuación B.2 para calcular el caudal real introducido en el reactor.

$$Q_g(\text{mlN/min}) = \frac{Q_g(\text{ml/min}) \cdot P_{lab}(\text{mmHg}) \cdot 273,15}{T_{lab}(K) \cdot 760} \quad (\text{Ec.A.2})$$

Los caudales reales se miden con la ayuda de un burbujímetro para comprobar que los flujos suministrados por los controladores básicos son correctos

A.1.2 Medidores de flujo másico

Los medidores de flujo másico empleados son de la marca BROOKS como el que se muestra en la Figura A. 4 y sirven para suministrar un caudal constante a lo largo del experimento.



Figura A. 4 Medidor de flujo másico.

Los controladores constan de un sensor de caudal y una válvula de control y basan su funcionamiento en la transferencia de calor de un fluido al pasar por un capilar. En la Figura A.5 se muestra la disposición de los controladores en el laboratorio, los cuales proporcionan un caudal de entre 100 y 5000 mlN/min.

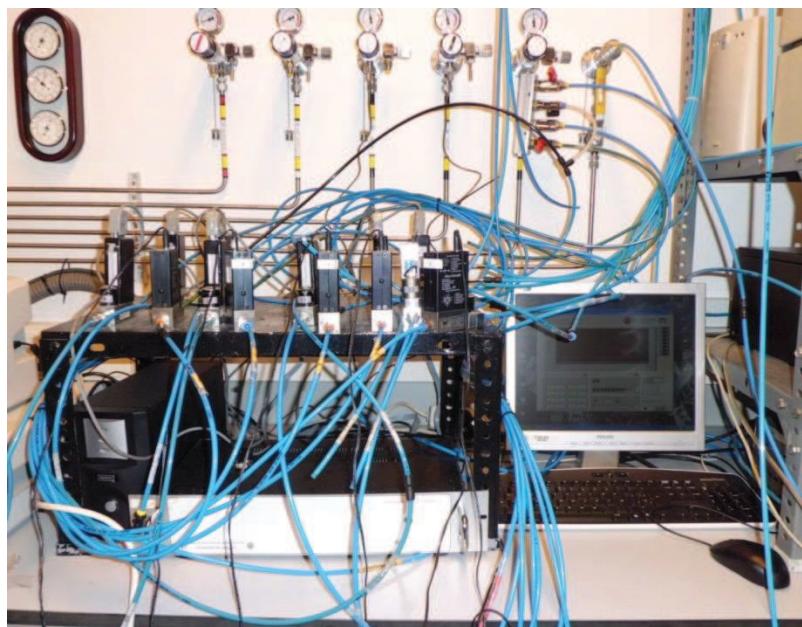


Figura A. 5 Instalación de los controladores de caudal.

Para controlar el porcentaje de apertura de la válvula del medidor se utiliza un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El interfaz del programa de control se muestra en la Figura A. 6.

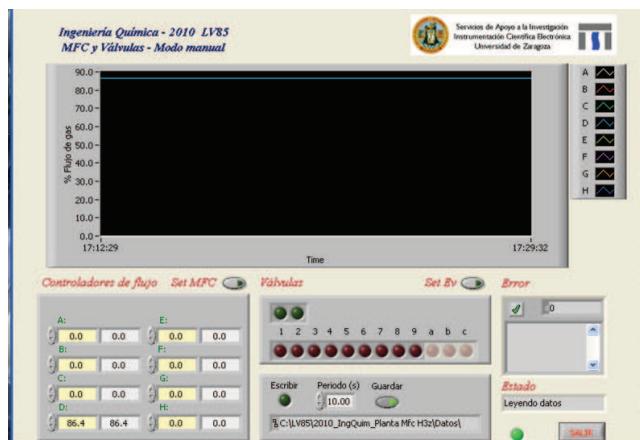


Figura A. 6 Interfaz del programa.

A.1.3 Flujómetro

Aunque se dispone de controladores de flujo másico que, como se ha visto, sirven para proporcionar un flujo constante de gas, éstos no pueden garantizar la medida del caudal real que se usa, ya que están calibrados con nitrógeno en condiciones normales de presión y de temperatura. Por ello, para determinar y poder suministrar el caudal de gas deseado en cada experimento se utiliza un flujómetro como el que se muestra en la Figura A.7.



Figura A. 7 Flujómetro digital.

El caudal volumétrico de gas se determina con un sensor que calcula el tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer una determinada distancia. El rango de medida del flujómetro es de 5 a 5000 ml/min.

Cabe destacar que, además de medir el caudal individual de cada gas a la entrada del reactor, es importante determinar el caudal a la salida del reactor y a la entrada de los equipos de análisis con el fin de comprobar que no existen fugas en la instalación experimental.

A.1.4 Sistema de alimentación de vapor de agua

La presencia de vapor de agua en el reactor utilizado en los experimentos de oxidación de dimetilcarbonato es necesaria para que el experimento transcurra de forma correcta, ya que a elevadas temperaturas produce una gran reserva de radicales y evita el efecto *quenching* en las paredes del reactor.

La forma de introducir el vapor de agua en la zona de reacción es a través de un borboteador (Figura A.8) por el que se hace circular un caudal determinado de nitrógeno. Se ha borboteado un caudal constante de 200 mlN/min de nitrógeno en todos los experimentos con lo que se introduce aproximadamente 7000 ppm de agua.



Figura A.8 Borboteador de agua.

El caudal de agua que pasa a la corriente de nitrógeno que atraviesa el borboteador depende de las condiciones ambientales del laboratorio. Para calcularlo, se sigue el modelo de Amagat que se basa en las ecuaciones A.3, A.4, A.5 y A.6.

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{total}} = y_v \quad (\text{Ec.A.3})$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{N_2}} = y_v \quad (\text{Ec A.4})$$

$$Q_{H_2O}(1 - y_v) = Q_{N_2}y_v \quad (\text{Ec A.5})$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{(1-y_v)}{y_v}} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_v} - 1} \quad (\text{Ec A.6})$$

Dónde:

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

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

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

P_v = Presión de vapor de agua a la temperatura del borboteador (mbar).

y_v = Fracción molar de vapor de agua.

La presión de vapor de agua se calcula a partir de la ecuación de Antoine (Ec. A.7):

$$\ln(P_v(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T_{\text{borboteador}}(K) + C}) \quad (\text{Ec.A.7})$$

Dónde:

$$A = 18,3036$$

$$B = 3816,44$$

$$C = -46,13$$

A.1.5 Conducciones

Los gases se conducen mediante tubos flexibles de poliuretano y tubería de acero inoxidable de 6 mm de diámetro externo. El camino que recorren los gases va de las botellas donde se encuentran almacenados los mismos, pasando por los controladores para llegar al reactor y de éste a los equipos de análisis de gases. Además, para distribuir los gases a las distintas zonas de la instalación experimental o dirigirlos a las campanas extractores se dispone de un panel con válvulas de tres vías (Figura A.9). Las primeras válvulas se utilizan para enviar los gases al reactor y la última para dirigir los gases de salida a los distintos analizadores o a la campana.



Figura A. 9 Panel de válvulas. Instalación de oxidación (izquierda) e instalación de formación de hollín (derecha).

Antes de llegar al panel con las válvulas tres vías, los gases de salida del reactor pasan sucesivamente por un filtro y un condensador con objeto de que no llegue vapor de agua e impurezas a los analizadores de gases.

A.1.6 Bomba HPLC

En el experimento de formación de hollín se ha utilizado una bomba HPLC isocrática de Agilent Technologies, serie 1200 (Figura A.10) y una línea calorifugada para introducir el dimetilcarbonato al reactor. Se utiliza este sistema de alimentación por no disponer de una botella de DMC con la concentración deseada para el experimento (50000 ppm).



Figura A. 10. Bomba HPLC isocrática.

La salida de la bomba se conecta a un tubo de teflón, recubierto por fibra de vidrio y papel de aluminio, que incluye una resistencia y un regulador PID de temperatura. De esta manera se consigue una línea calorifugada que evita la condensación del DMC gas. A su vez, la salida de la bomba se conecta a un caudal de gas portador (N_2) para facilitar el arrastre de DMC hacia la entrada del reactor.

A.2 Sistema de reacción

La principal diferencia entre las dos instalaciones experimentales se encuentra en este sistema. A continuación se procederá a explicar los dos reactores diferentes y el resto de componentes del sistema. En este apartado también se detalla el sistema de recogida de hollín utilizado en la instalación de formación de hollín.

A.2.1 Reactor de flujo pistón para el estudio de la oxidación de dimetilcarbonato en fase gas.

El reactor utilizado en esta instalación es un reactor de cuarzo. La elección del material se basó en que se considera inerte para las reacciones que se llevan a cabo, a pesar de su elevado coste, y así se minimizan las reacciones catalíticas promovidas por las superficies sólidas del reactor.

El diseño del reactor es análogo al propuesto por el grupo CHEC (*Combustión and Harmful Emisión Control*) [45], basado en los métodos de Levenspiel (1996), con el objetivo de evitar en lo posible la dispersión axial de gas y funcionar así en régimen de flujo pistón (Figura A.11).

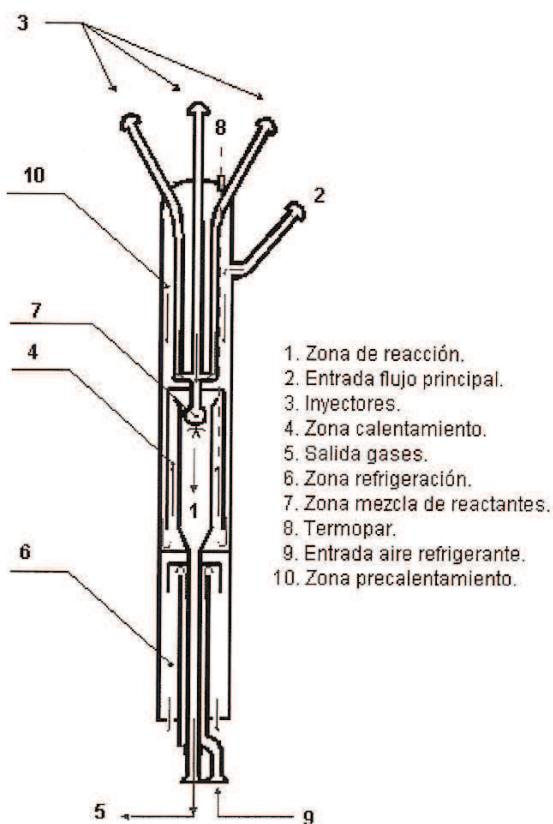


Figura A.11 Esquema del reactor de cuarzo de flujo pistón.

El reactor dispone de cuatro entradas independientes: tres inyectores y la entrada de flujo principal. Las tres entradas situadas en la cabeza del reactor están conectadas con tres tubos estrechos que se juntan en la entrada de la zona de reacción, de esta forma se evita que los reactivos interaccionen entre sí antes de la zona de reacción. Por la entrada (2) ubicada en un lateral de la parte superior del reactor se introduce la corriente de N₂ saturado en vapor de agua. Este gas rodea los tubos del resto de reactivos y se une con el resto en el punto (7) de mezcla, al que sigue la zona de reacción (1). Posteriormente a la zona de reacción se encuentra la zona de refrigeración (6) en la que se introduce una corriente externa de aire comprimido que disminuye la temperatura, frenando la reacción. Se utiliza grasa de grafito para sellar las distintas rotulas de unión del reactor.

El tiempo de residencia de los gases en la zona de reacción para cada temperatura viene dado por la ecuación A.8:

$$t_r(s) = \frac{V_{\text{reacción}}}{Q_t(P_{sr}, T_{sr})} = \frac{192,097 \cdot P_{sr}}{Q_{t,N} \cdot T_{sr}} = \frac{194,6}{T_{sr}} \quad (\text{Ec.A.8})$$

Dónde:

t_r = Tiempo de residencia (s).

P_{sr} = Presión del reactor (mbar).

T_{sr} = Temperatura del reactor (K).

Q_t (P_{sr}, T_{sr}) = Caudal total de gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (ml/min).

$Q_{t,N}$ = Caudal total de gases reactantes en condiciones normales (mlN/min).

A.2.2 Reactor flujo pistón para el estudio de la formación de hollín a partir de la pirólisis de dimetilcarbonato.

El reactor que se utiliza en este sistema experimental es un reactor tubular fabricado en cuarzo, material considerado inerte a las reacciones que tienen lugar en el interior del reactor.

El reactor se compone de tres partes diferenciadas: cabeza, cuerpo y sonda móvil, tal y como se muestra en la Figura A.12.

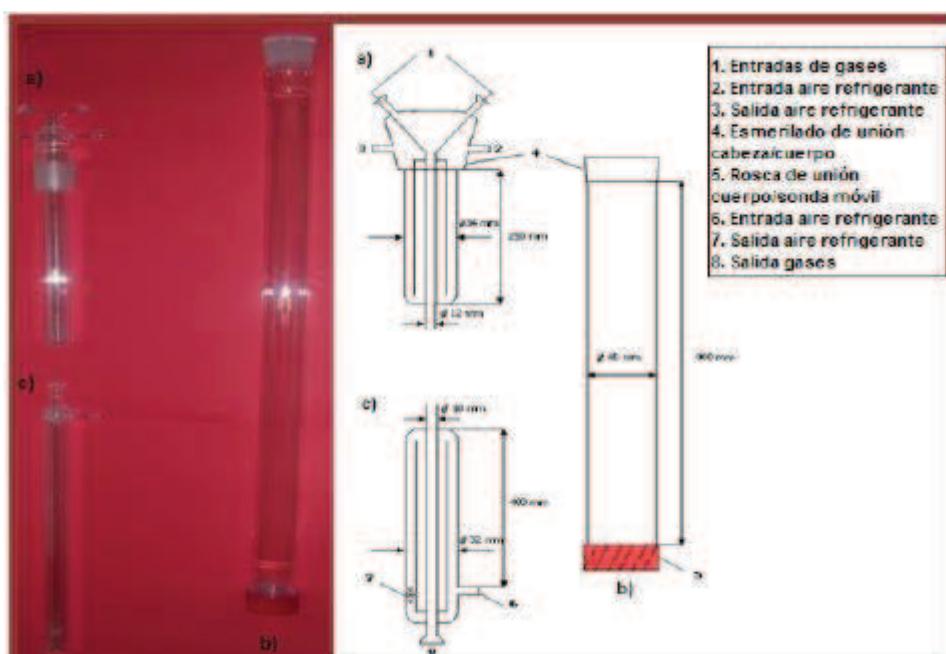


Figura A. 12 Fotografía (izquierda) y esquema (derecha) del reactor de flujo de la instalación de la formación de hollín. (a) Cabeza. (b) Cuerpo. (c) Sonda móvil.

El diseño del reactor se basa en el reactor de flujo utilizado por Liesa (2004) con modificaciones realizadas en estudios posteriores.

La cabeza (a) se compone de un tubo de 250 mm de longitud por 35 mm de diámetro con un encamisado doble para su refrigeración. Los gases reactantes se introducen al reactor por dos entradas independientes (1), para producirse así la mezcla perfecta de reactantes.

La cabeza y el cuerpo del reactor se unen mediante el esmerilado de unión (4). En dicho cuerpo se alcanza la temperatura de trabajo y es donde reaccionan los gases, se trata de un tubo de cuarzo de 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro interno. Al final del cuerpo del reactor se encuentra una rosca de poliamida con una junta tórica (5) que sirve para fijar la sonda móvil a la salida del reactor. La sonda se ha mantenido durante todo el proyecto en la posición más externa, lo que da lugar a una zona de reacción de 16 cm. Teniendo en cuenta esta zona de reacción y un caudal total de trabajo de 1000 mlN/min, se obtiene un tiempo de residencia del gas que es función de la temperatura y viene representado en la ecuación siguiente:

$$t_r = \frac{V_{reacción}}{Q_t(P_{sr}, T_{sr})} = \frac{4550}{T_{sr}} \quad (\text{Ec.A.9})$$

donde,

t_r : Tiempo de residencia (s).

P_{sr} : Presión del sistema de reacción (mbar).

T_{sr} : Temperatura del sistema de reacción (K).

$Q_t(P_{sr}, T_{sr})$: Caudal total de gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (mL/min).

Los gases de salida arrastran el hollín formado durante la reacción y circulan por la sonda móvil a la salida. La sonda se compone de un tubo de 300 mm de longitud, 32 mm de diámetro y 12 mm de diámetro interno. Con el fin de controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor y detener la reacción, la sonda cuenta con una doble camisa de refrigeración (6 y 7). La salida de la sonda consta de una rótula (8) que permite la unión de ésta con el portafiltros de cuarzo en donde se atrapa el hollín.

A.2.2.1 Sistema de recogida de hollín

El hollín que se forma en el interior del reactor se arrastra por la corriente de gases y termina retenido en el filtro de microfibra de vidrio, el cual se encuentra contenido en un portafiltros de cuarzo unido al cuerpo del reactor. Tanto el filtro como el portafiltros se muestran en la Figura A.13. El filtro es de la casa ALBET, y sus dimensiones son de 26 mm de diámetro externo y 60 mm de longitud. El espesor del filtro es de 3,6 mm y la luz de poro es de 1 μm .



Figura A.13 Filtro (izquierda) y portafiltros (derecha).

Para prevenir la llegada de partículas a los equipos de detección, la salida del portafiltros se encuentra conectada a un filtro de partículas.

A.2.3 Horno eléctrico

El reactor de cuarzo se encuentra situado en el interior de un horno eléctrico de tubo vertical, con tres zonas calefactoras independientes que proporcionan un perfil de temperaturas uniforme en la zona de reacción (10 °C de diferencia máxima). Para regular las tres zonas se cuenta con tres controladores PID incluidos en un módulo regulador de temperatura (Figura A.14).



Figura A.14 Sistema de control de temperaturas.

En el Anexo B se adjuntan los valores de los *setpoints* de los controladores para conseguir el perfil de temperaturas isotermas en la zona de reacción.

El horno se ha aislado con dos tipos de material para evitar las pérdidas de calor:

- Aislante de baja densidad que recubre el interior del horno
- Lana de cuarzo que cubre la holgura existente entre el reactor y el horno, a la entrada y salida del mismo

A.3 Sistema de detección y análisis de gases

Los gases de salida del reactor se cuantifican con distintos equipos que integran el sistema de detección y análisis de gases.

Los equipos básicos que integran el sistema de detección y análisis de gases en continuo son:

- Analizadores IR de CO/CO₂ y NO
- Cromatógrafo y microcromatógrafo de gases
- Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*)

A.3.1 Analizadores de CO/CO₂ y NO.

Los equipos utilizados para determinar la concentración de CO/CO₂ y NO, en su caso, a la salida del reactor, son dos analizadores de la casa comercial ABB, modelo URAS14 de detección en el infrarrojo y que se muestran en la Figura A.15.



Figura A.15 Analizador IR de NO (izquierda) y analizador IR de CO/CO₂ (derecha).

Las medidas de CO/CO₂ y NO se toman con estos equipos debido a la rapidez y facilidad del análisis por estos equipos, ya que se muestran directamente en la pantalla

el valor de concentración de estas especies en los gases de salida analizados. Cabe destacar que con el FTIR o los cromatógrafos se podrían haber analizado también estos compuestos, pero los analizadores IR de CO/CO₂ y NO se considera que dan una medida más rápida y precisa.

A.3.2 Cromatógrafos

La cromatografía de gases es una técnica que consiste en volatilizar la muestra e inyectarla en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. En este tipo de cromatografía la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito, siendo su única función la de transportar el analito a través de la columna.

A.3.2.1 Micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC)

El Micro-GC utilizado en este proyecto es el modelo 3000A de Agilent (Figura A.16). Su objetivo es detectar y cuantificar el DMC, hidrógeno (H₂) y otras especies que pudieran estar presentes durante el experimento como etileno (C₂H₄), acetileno (C₂H₆), etc. La toma de datos se realiza automáticamente, indicando en el software de control el número de mediciones que se quiere realizar en cada toma. El software para controlar el Micro-GC se llama Soprane, el cual procesa tanto los parámetros experimentales como la recogida y análisis de datos.



Figura A.16 Micro-GC.

Los componentes principales del aparato son: un inyector calentado, una columna de muestra, una columna de referencia, un micro-detector de conductividad térmica (TCD), un equipo de control electrónico de presión (EPC), solenoides de flujo de gas y una tarjeta de control.

El cromatógrafo cuenta con tres módulos, cada uno de los cuales sirven para determinar unos compuestos determinados y que trabajan a diferentes condiciones. En la Tabla A.1 se detalla el tipo de columna que se encuentra en cada módulo, el gas portador y los gases detectados por cada una.

Tabla A. 1 Características de los módulos del Micro-GC.

Módulo	Columna	Gas portador	Gases detectados
A	Tamiz molecular. precolumna U.	Con He	Gases permanentes: He, Ar, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO.
B	Columna PPU. precolumna Plot Q.	Con He	CO ₂ e hidrocarburos ligeros como etileno, etano y acetileno.
C	Stabilwax DB.	Ar	Compuestos oxigenados.

En los módulos A y B se aplica la técnica *backflush*. Esta técnica consiste en usar una precolumna (columna situada antes de la columna de separación), para separar los compuestos que se deseen medir de aquellos que puedan interferir. De esta manera se expulsan los gases no deseados mediante un giro que realiza la precolumna. El tiempo que tarda la precolumna en girar se denomina como tiempo de *backflush*.

El análisis se divide en tres etapas: inyección, separación y detección. Durante la inyección se introduce la muestra gaseosa en la cámara calentada del Micro-GC. La cámara regula la temperatura de la muestra y la dirige hacia el inyector. Acto seguido, el inyector introduce la muestra en la columna, mientras que una bomba de vacío permite trasladar la muestra por el sistema. La separación ocurre en el interior de la columna. Una vez separados los componentes de la muestra se produce la etapa de detección, donde el gas portador con la muestra fluye a través del detector de conductividad térmica (TCD). El gas portador con muestra y el gas portador puro alimentan por separado este detector, haciéndose pasar a cada uno de ellos por distintos filamentos calientes. La conductividad térmica de las moléculas de la muestra produce una variación en la resistencia eléctrica de los filamentos por donde transcurre la muestra en comparación con los filamentos por donde ha pasado el gas portador, esto produce un cambio de temperatura que resulta en una variación de una señal eléctrica que es amplificada y registrada.

A.3.2.2 Cromatógrafo de gases

El cromatógrafo de gases empleado durante este proyecto es el modelo 6980 N de la marca Agilent Technologies y se muestra en la Figura A.17.



Figura A.17 Cromatógrafo de gases.

Este cromatógrafo utiliza como gas portador el helio y contiene dos detectores: un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID). El funcionamiento de estos detectores se explica a continuación:

➤ Detector TCD

El detector TCD (*Termal Conductivity Detector*), o también conocido como catarómetro, tiene una gran versatilidad y su uso se basa en la diferencia de conductividad térmica del gas portador cuando circula también analito. El sensor del TCD consiste en una resistencia que puede ser un hilo fino de platino, oro o wolframio, o un termistor semiconductor. La resistencia, para una potencia eléctrica constante, tiene una temperatura que depende del gas circundante.

Con este detector se identifica el H₂, N₂ e hidrocarburos, pero a estos últimos no los cuantifica con precisión. Por esta razón se utiliza el detector FID, que cuantifica los hidrocarburos existentes en los gases a la salida del reactor. En este detector se hace uso de dos columnas en serie: una de 45 m x 530 μm x 50 μm y otra HP-PLOT Q (30 m x 40 μm x 0,53 nm).

➤ Detector FID

El detector de ionización de llama (*Flame Ionization detector*) consiste básicamente en un quemador hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el gas portador y analito (efluente de la columna) con hidrógeno. El gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, resultando en una llama de alta temperatura. La mayoría de los compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este fenómeno se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial entre la parte inferior del quemador y el electrodo colector

situado encima de la llama. La corriente generada debe amplificarse por medio de un amplificador de alta impedancia.

Este detector es el más empleado para el análisis de los compuestos orgánicos y es insensible a los gases no combustibles como H_2O , CO_2 y NO . La columna usada por este detector es una HP-PONA metil silexano y un capilar ($50\text{ m} \times 200\text{ }\mu\text{m} \times 0,50\text{ }\mu\text{m}$).

A.3.3 Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*)

El FTIR utilizado en este proyecto es el modelo GENESIS II de la marca ATI Mattson (Figura A.18). Se utiliza en los experimentos de oxidación del dimetilcarbonato para detectar la presencia de posibles hidrocarburos que se pudieran formar durante los experimentos en presencia de NO y especies nitrógenadas tales como cianuro de nitrógeno (HCN), amoniaco (NH_3), óxido nitroso (N_2O) y dióxido de nitrógeno (NO_2). También se ha utilizado para determinar la cantidad de dimetilcarbonato a la salida del reactor por lo que se ha usado tanto en presencia de NO como sin ella.

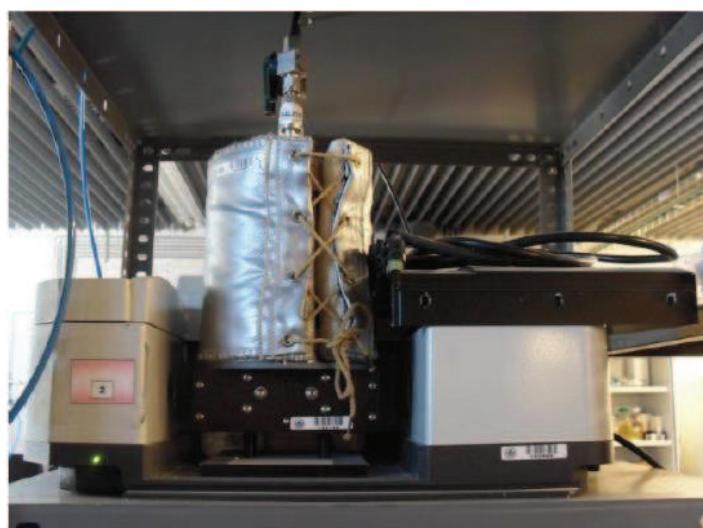


Figura A.18 Espectrómetro FTIR.

El FTIR trabaja en la parte infrarroja del espectro electromagnético y capta la absorción de la misma por las moléculas. Si la energía de un haz de luz infrarroja es lo suficientemente energética como para que la molécula experimente un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación, la molécula absorberá radiación infrarroja. El espectrómetro detecta la frecuencia de vibración y la convierte en un espectro de picos a diferentes longitudes de onda los cuales son únicos para cada molécula.

Anexo B **PERFIL DE TEMPERATURAS**

La temperatura a lo largo del reactor se controla para conseguir condiciones isotermas. Para lograr este objetivo, antes de realizar experimentos en la instalación, es necesario conocer las temperaturas que se alcanzan en el interior del reactor.

El horno consta de tres zonas, por lo que se deben ajustar las consignas de los tres controladores diferentes de forma que se pueda obtener una zona con temperaturas homogéneas. Se considera que la zona de temperaturas es isoterma cuando la variación de temperatura no es mayor de 10 °C en el interior de la zona.

Los perfiles de temperatura se consiguen introduciendo un caudal de 100 mL/min de nitrógeno por cada uno de los inyectores y otro caudal de 700 mL/min de nitrógeno por la entrada lateral. Para reproducir las condiciones experimentales, se conecta a su vez el aire de refrigeración

A los controladores se les envía las consignas necesarias para obtener una zona isoterma cercana a la temperatura deseada.

La temperatura en el interior del reactor se cuantifica con un termopar del tipo K el cual se introduce por una vaina diseñada en el reactor para tal fin. Las temperaturas se miden cada dos centímetros desde el valor cero, la parte inferior de la zona de reacción, hasta una longitud total de 20 cm.

A continuación se muestra la Tabla B. 1 donde se exponen las consignas necesarias para alcanzar las distintas temperaturas.

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

Tabla B. 1 Consignas de los controladores del horno.

Temperatura deseada (°C)	Temperatura media real de la zona de reacción (°C)	Consigna del controlador 3 (°C)	Consigna del controlador 2 (°C)	Consigna del controlador 1 (°C)
100	94	90	85	65
200	208	195	190	170
300	306	295	287	267
400	402	390	385	365
450	451	440	435	415
500	494	490	475	465
525	521	517	500	495
550	547	540	525	523
575	572	565	550	548
600	602	590	575	578
625	628	620	605	608
650	652	643	633	630
675	678	668	658	655
700	703	693	683	680
725	728	718	708	705
750	753	743	733	730
775	776	765	755	752
800	801	790	780	777
825	828	815	805	803
850	852	840	830	828
875	876	865	855	853
900	900	888	880	878
925	926	913	905	903
950	949	938	930	928
975	972	963	955	953
1000	997	988	980	978
1025	1024	1013	1005	1003
1050	1047	1040	1032	1030
1100	1099	1095	1085	1082
1150	1149	1145	1135	1132
1200	1196	1195	1185	1182

En la Figura B.1 se muestran los perfiles de temperatura axiales a lo largo de los 20 centímetros de la zona de reacción. En todos los casos como mínimo se consigue una zona isoterma de 18 cm. Se observa que para algunas temperaturas queda excluida de la zona isoterma el punto situado en la zona inferior.

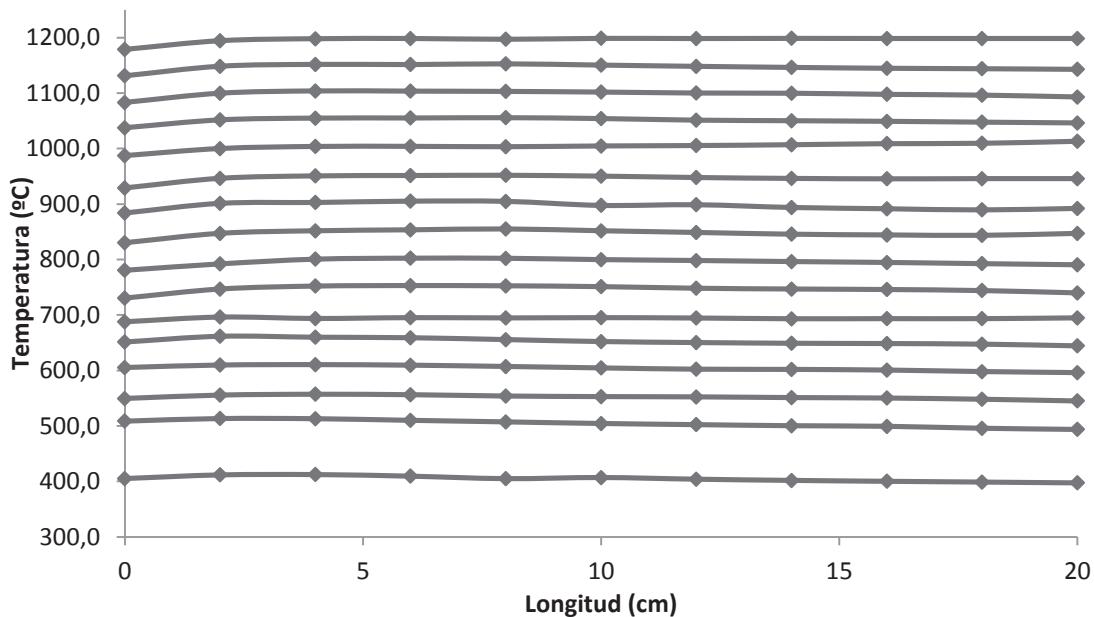
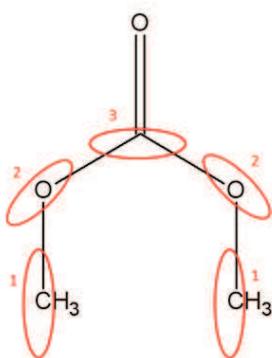


Figura B.1 Perfiles de temperatura en la zona de reacción.

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

Anexo C ESPECIES CALCULADAS CON EL PROGRAMA THERM

En este anexo se representan en las Figuras C1-C6 las estructuras de las moléculas y radicales estudiadas con el programa THERM y sus grupos detallados. Debajo de cada figura se ha adjuntado los resultados que devuelve el programa. Las unidades de H_f vienen dadas en kJ/mol mientras que S y c_p se expresan en J/mol K.

DMC**Figura C. 1 DMC y sus grupos indicados.**

```

Thermo estimation for molecule
DMC
CH3OCOOCH3
UNITS:KJ
GROUPS    3
Gr # - GROUP ID - Quantity
  1 - C/H3/O      - 2
  2 - O/C/CO      - 2
  3 - CO/O2       - 1
Hf      S      Cp  300     400     500     600     800    1000    1500
-569.15  369.87 109.50 129.70 148.11 164.35 190.66 211.29   .00
CPINF =  274.35
NROTORS: 2
SYMMETRY      1
CREATION DATE: 4/29/14
ENDSPECIES

```

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

MC

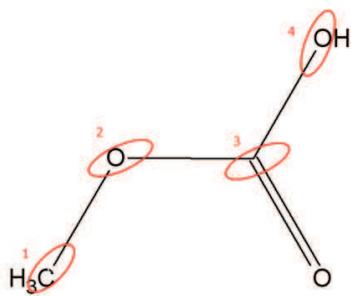


Figura C. 2 MC y sus grupos indicados.

```
Thermo estimation for molecule
MC
CH3OCOOH
UNITS:KJ
GROUPS      4
Gr # - GROUP ID - Quantity
  1 - C/H3/O      - 1
  2 - O/C/CO      - 1
  3 - CO/O2       - 1
  4 - O/CO/H      - 1
Hf      S      Cp 300      400      500      600      800      1000     1500
-593.46  309.99  83.14  99.79  113.80  125.31  144.01  157.86     .00
CPINF =  203.68
NROTORS: 1
SYMMETRY          1
CREATION DATE:   4/29/14
ENDSPECIES
```

MCr

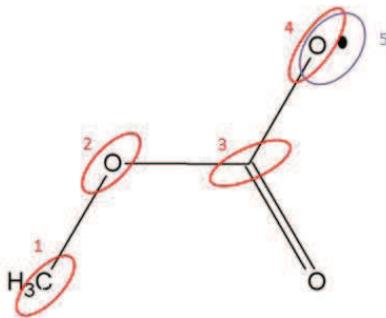


Figura C. 3 MCr y sus grupos indicados.

```

MCR
Thermo estimation for radical
MCR
CH3OCOO
RADICAL BASED UPON PARENT MC
PARENT FORMULA          CH3OCOOH
PARENT SYMMETRY          1
UNITS: KJ
GROUPS      5
Gr # - GROUP ID - Quantity
  1 - C/H3/O      - 1
  2 - O/C/CO     - 1
  3 - CO/O2       - 1
  4 - O/CO/H      - 1
  5 - ACIDH       - 1
Hf      S      Cp 300      400      500      600      800      1000     1500
-376.31  313.30  77.66  91.96  104.10  114.06  130.29  142.21    .00
CPINF =  178.74
NROTORS: 1
SYMMETRY          1
R ln(2) has been added to S to account
for unpaired electron
BOND 435.14
CREATION DATE: 4/29/14
ENDSPECIES

```

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

rMC

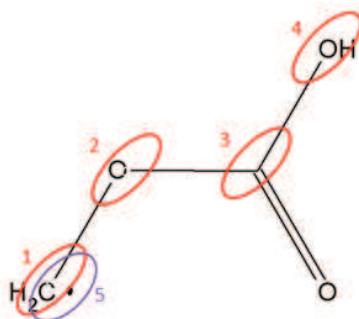


Figura C. 4 rMC y sus grupos indicados.

```

Thermo estimation for radical
RMC
CH2OCOOH
RADICAL BASED UPON PARENT MC
PARENT FORMULA
PARENT SYMMETRY          1
UNITS : KJ
GROUPS      5
Gr # - GROUP ID - Quantity
  1 - C/H3/O      - 1
  2 - O/C/CO     - 1
  3 - CO/O2       - 1
  4 - O/CO/H      - 1
  5 - CJOR        - 1
Hf      S      Cp 300      400      500      600      800      1000     1500
-407.69  315.60  85.31  99.45 110.46 119.24 133.55 144.18   .00
CPINF = 178.74
NROTORS: 1
SYMMETRY          1
R ln(2) has been added to S to account
for unpaired electron
BOND 403.76
CREATION DATE: 4/29/14

```

MHO

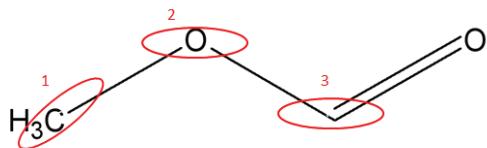


Figura C. 5 MHO y sus grupos indicados.

```

Thermo estimation for molecule
MHO
CH3OCHO
UNITS:KJ
GROUPS      3
Gr # - GROUP ID   - Quantity
  1 - C/H3/O       -  1
  2 - O/C/CO        -  1
  3 - CO/H/O        -  1
Hf      S      Cp  300      400      500      600      800      1000     1500
-353.09  308.40  71.67  83.76  95.48  105.90  123.64  137.11    .00
CPINF =  178.74
NROTORS: 1
SYMMETRY          1
CREATION DATE: 4/29/14
ENDSPECIES

```

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

MFr

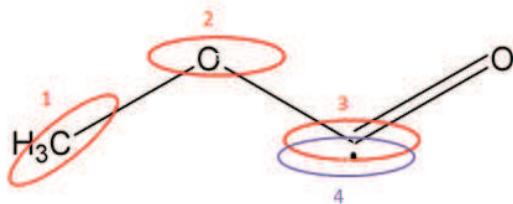


Figura C. 6 MFr y sus grupos indicados.

```

Thermo estimation for radical
MFR
CH3OCO
RADICAL BASED UPON PARENT   MHO
PARENT FORMULA
PARENT SYMMETRY           1
UNITS:KJ
GROUPS      4
Gr # - GROUP ID - Quantity
 1 - C/H3/O      - 1
 2 - O/C/CO      - 1
 3 - CO/H/O      - 1
 4 - CCJ*O       - 1
Hf      S      Cp 300      400      500      600      800      1000     1500
-198.70  313.09  68.20  77.78  87.28  95.77  110.42  121.50    .00
CPINF = 153.80
NROTORS: 1
SYMMETRY           1
R ln(2) has been added to S to account
for unpaired electron
BOND  372.38
CREATION DATE: 4/29/14
ENDSPECIES

```

El grupo radical de esta molécula tendría que ser OCJ*O pero debido a que ese grupo no estaba definido, se optó por escoger el grupo más parecido estructuralmente: CCJ*O.

Anexo D SOFTWARE CHEMKIN-II

CHEMKIN-II es un programa informático en lenguaje FORTRAN que se utiliza para el modelado del proceso de reacción.

Este software tiene diversas aplicaciones. Además de permitir calcular la evolución con el tiempo de una mezcla homogénea de gases reactantes de un sistema cerrado, también ofrece la opción de analizar la velocidad de reacción y de calcular los coeficientes de sensibilidad de primer orden con respecto a los parámetros cinéticos de cada reacción elemental comprendida en el modelo cinético. Para encontrar más información sobre este software se puede consultar su manual de operación [29].

En función de las condiciones termodinámicas que se impongan, CHEMKIN-II permite resolver cinco tipos de problemas cinético-químicos:

1. Sistema adiabático y presión constante.
2. Sistema adiabático y volumen constante.
3. Sistema adiabático y volumen especificado en función del tiempo.
4. Sistema a presión y temperatura constantes.
5. Sistema a presión constante y temperatura especificada en función del tiempo.

En el presente proyecto se han resuelto problemas del tipo (4), para el modelo de reactor de flujo pistón.

Para poder solucionar cualquiera de estos problemas, Chemkin II utiliza dos tipos de librerías: DASAC y CKINTERP.

DASAC (*Differential Algebraic Sensitivity Analysis Code*) es un paquete informático que permite resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales que describen la temperatura y fracción mísica de cada especie, así como el conjunto de ecuaciones diferenciales lineales que describen los coeficientes de sensibilidad de primer orden de temperatura y composición de mezcla de gases con respecto a las velocidades de reacción individuales.

CKINTERP es el software que gobierna el mecanismo de reacción. Esta aplicación informática fue diseñada por Sandia Nacional Laboratorios, Livermore, con el objetivo de facilitar la formación, interpretación y simulación en sistemas de flujo continuo de mecanismos cinéticos constituidos por reacciones químicas elementales en fase gas [31].

A continuación, en la Figura D. 1 se muestra un esquema global de la estructura del programa.

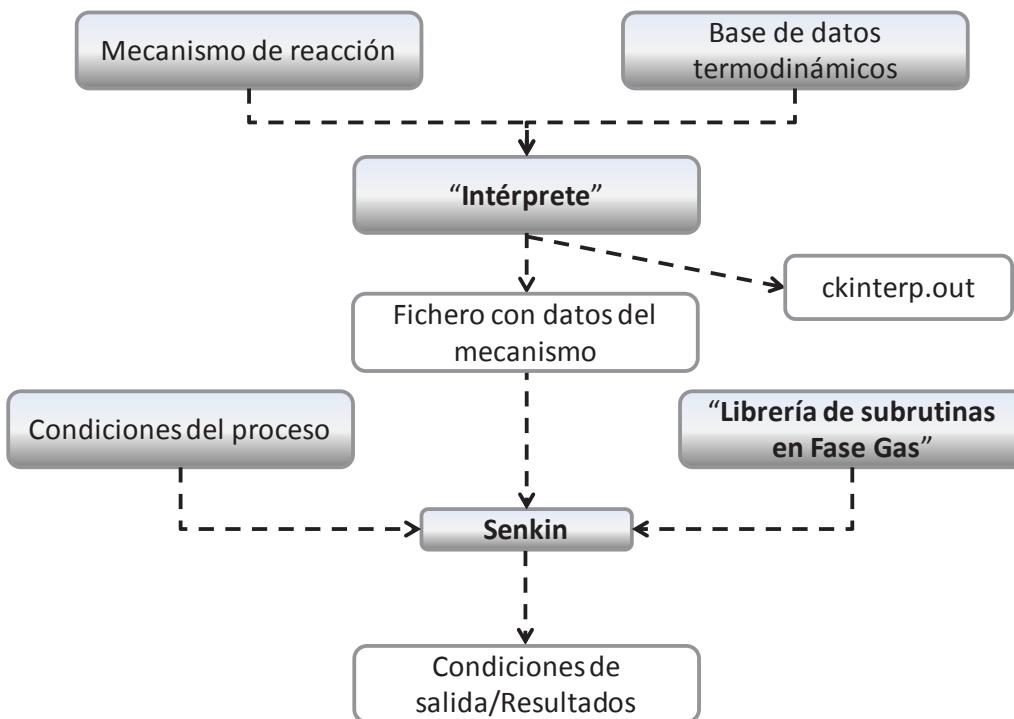


Figura D. 1 Estructura del software CHEMKIN.

El Intérprete (CKINTERP) es el programa que lee la descripción simbólica del mecanismo de reacción especificado por el usuario (m.mec) y verifica la existencia para cada especie de los datos termodinámicos necesarios para poder calcular las constantes de velocidad de las reacciones inversas para cada temperatura de trabajo.

Los datos termodinámicos de cada especie son extraídos de la base de datos disponible en CHEMKIN-II (THERMDAT) [31], cuyo formato es similar al código utilizado por la NASA para el cálculo de equilibrios químicos complejos creado por Gordon y McBride (1971). Otra opción posible para el cálculo de propiedades termodinámicas es especificar los parámetros necesarios en el fichero de entrada. En el caso de especies no contempladas en la base de datos, éste es el método a seguir habitualmente, y que de hecho se ha tenido que llevar a cabo en el presente proyecto.

El fichero de salida del Intérprete (ckinterp.out) contiene una lista de los elementos, especies y reacciones implicadas en el mecanismo. Asimismo, si existen errores en el fichero de entrada, se muestra un mensaje para cada uno de ellos indicando el tipo de error y donde se encuentra. Si no hay errores durante el proceso de compilación, el Intérprete genera un fichero binario de salida (CKLINK) que contiene toda la información requerida por la subrutina de cálculo relativa a los elementos, especies y reacciones del mecanismo especificado por el usuario. Este fichero sirve de nexo de unión con la librería de subrutinas en fase gaseosa que incluye más de cien subprogramas que permiten calcular ecuaciones de estado, propiedades termodinámicas y velocidades de producción de especies químicas, así como proporcionar información de los elementos, especies y reacciones.

La rutina de cálculo, Senkin, utiliza la información devuelta por la librería de subrutinas en fase gaseosa, el fichero sk.inp donde el usuario especifica las condiciones

del proceso (presión o densidad, temperatura y composición inicial de la mezcla de gases), así como el tipo de cálculos que deben ser realizados, y el software DASAC.

Senkin genera tres ficheros de salida: sk.out, senkin.out y rest.dat. El fichero de texto sk.out contiene toda la información relativa a condiciones iniciales de proceso y concentración final de cada especie para el tiempo de residencia y temperatura especificados por el usuario. Este fichero también incluye los resultados del análisis de velocidad de reacción y sensibilidad en los casos así indicados. El fichero senkin.out muestra información del proceso de cálculo cuando se realiza el análisis de sensibilidad. Por último, el fichero rest.dat recoge los posibles fallos o errores ocurridos durante el proceso de cálculo.

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

Anexo E RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este anexo se muestran los resultados experimentales de todos los experimentos realizados durante el proyecto.

Tabla E. 1Experimento A1. Condiciones estequiométricas ($\lambda=0,3$); Q = 1000 mL/min. Condiciones iniciales: [DMC] = 300 ppm; [O₂] = 300 ppm; [NO] = 0 ppm.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)	NO (ppm)
550	297,53	5	0	501
600	305,47	7	0	503
650	305,43	9	0	501
700	299,04	8	0	504
750	303,58	11	0	504
775	302,06	16	0	505
800	299,42	30	0	509
825	264,27	59	6	487
850	212,1	110	44	493
875	155,01	180	123	501
900	60,13	252	239	479
950	42,52	315	368	481
1000	0	349	384	472
1100	0	394	359	456

Tabla E. 2Experimento A2. Condiciones estequiométricas ($\lambda=0,3$); Q = 1000 mL/min. Condiciones iniciales: [DMC] = 300 ppm; [O₂] = 300 ppm; [NO] = 500 ppm.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)
550	314,54	5	0
600	302,68	5	0
650	303,2	6	1
700	288,83	6	1
750	295,03	8	1
800	269,55	28	5
825	251,41	56	7
850	201,89	110	48
875	131,2	182	138
900	59,38	258	265
950	0	337	390
1000	0	378	384
1100	0	403	359

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

Tabla E. 3 Experimento B1. Condiciones estequiométricas ($\lambda=0,7$); $Q = 1000 \text{ mLN/min}$. Condiciones iniciales: $[\text{DMC}] = 300 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 630 \text{ ppm}$; $[\text{NO}] = 500 \text{ ppm}$.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)	NO (ppm)
550	290,72	5	0	501
600	298,28	6	0	500
650	292,87	7	0	500
700	295,34	8	3	501
750	298,28	11	0	501
775	299,47	16	0	500
800	272,58	31	4	504
825	250,28	57	17	508
850	215,12	108	51	516
875	129,69	178	142	506
900	52,33	256	282	507
950	24,03	558	317	470
1000	19,59	675	216	458
1100	0	734	137	431

Tabla E. 4 Experimento B2. Condiciones estequiométricas ($\lambda=0,7$); $Q = 1000 \text{ mLN/min}$. Condiciones iniciales: $[\text{DMC}] = 300 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 630 \text{ ppm}$; $[\text{NO}] = 0 \text{ ppm}$.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)
550	304,30	17	2
600	305,12	16	2
650	306,63	17	1
700	304,33	14	2
750	294,50	16	2
800	297,96	82	20
825	250,13	113	41
850	167,43	140	100
875	85,24	162	117
875	195,18	173	132
900	18,06	252	290
950	0	662	301
1000	0	708	250
1100	0	725	224

Tabla E. 5 Experimento C1. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); Q = 1000 mL/min. Condiciones iniciales: [DMC] = 300 ppm; [O₂] = 900 ppm; [NO] = 500 ppm.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)	NO (ppm)
550	292,2	15	3	489
600	289,5	17	3	484
650	286,19	18	4	489
700	293,37	18	6	492
750	294,13	21	4	489
775	291,1	28	2	485
800	268,42	44	12	496
825	235,87	78	27	498
850	186,77	133	82	504
875	105,12	214	213	501
900	0	338	449	501
950	0	801	74	503
1000	0	837	40	498
1100	0	858	23	499

Tabla E. 6 Experimento C2. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); Q = 1000 mL/min. Condiciones iniciales: [DMC] = 300 ppm; [O₂] = 900 ppm; [NO] = 0 ppm.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)
550	289,46	1	0
600	292,97	1	2
650	293,11	1	0
700	307,23	1	1
750	309,36	1	1
800	301,41	22	4
850	247,45	89	44
900	71,04	271	383
950	0	829	49
1000	0	841	40
1100	0	847	28

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

Tabla E. 7 Experimento D1. Condiciones estequiométricas ($\lambda=35$); $Q = 1000 \text{ mLN/min}$. Condiciones iniciales: $[\text{DMC}] = 300 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 31500 \text{ ppm}$; $[\text{NO}] = 500 \text{ ppm}$.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)	NO (ppm)
550	286,75	7	5	494
600	265,34	26	15	470
650	122,13	171	285	418
675	18,57	256	435	408
700	0	321	503	425
725	0	371	510	443
750	0	441	467	475
775	0	584	336	481
800	0	687	218	481
825	0	745	146	482
850	0	789	102	479
875	0	817	70	481
900	0	834	51	474
950	0	853	27	478
1000	0	867	18	477
1100	0	873	9	483

Tabla E. 8 Experimento D2. Condiciones estequiométricas ($\lambda=35$); $Q = 1000 \text{ mLN/min}$. Condiciones iniciales: $[\text{DMC}] = 300 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 31500 \text{ ppm}$; $[\text{NO}] = 0 \text{ ppm}$.

T ^a (°C)	DMC (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)
550	291,93	16	0
700	286,29	18	0
750	284,99	43	0
775	254,03	99	8
800	206,31	182	176
825	148,55	274	353
850	95,81	378	461
875	54,22	777	189
900	14,87	874	69
950	0	920	24
1000	0	930	14
1100	0	930	3

Anexo F PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este anexo se muestra el procedimiento experimental llevado a cabo durante los experimentos de la reactividad de dimetilcarbonato con diferentes concentraciones de oxígeno tanto en ausencia como presencia de monóxido de nitrógeno.

Antes de realizar un experimento es necesario seguir una serie de pasos que se detallan a continuación.

F.1 Pasos previos

Para llevar a cabo un experimento es necesario comprobar y preparar lo siguiente:

- **Disponibilidad de botellas de gases:** Es preciso conocer las concentraciones de los gases de las botellas a utilizar para calcular los caudales necesarios para cada experimento.
- **Calibrado de los analizadores:** Tanto los cromatógrafos de gases como el FTIR tienen que estar calibrados para los gases que se pretende cuantificar con ellos. Para tal efecto se dispone de botellas patrón con diferentes concentraciones de los probables productos de reacción.
- **Perfiles de temperatura del horno:** En el caso de que se haya sustituido una resistencia del horno antes de realizar el experimento, será necesario volver a hacer los perfiles de temperatura.
- **Elección de controladores de flujo másico:** Los distintos controladores tienen rangos de uso diferentes, por lo que es necesario elegir el controlador adecuado en función de los caudales a utilizar en cada experimento.
- **Comprobación de fugas y limpieza del reactor:** El sistema de reacción tiene tendencia a poseer pequeñas fugas, razón por la cual se debe comprobar que los caudales de entrada y salida al mismo coinciden. En cualquier otro caso, la fuga deberá ser localizada y reparada. Por otra parte, el reactor debe de estar limpio antes de proceder a realizar un experimento. Para asegurar que no hay restos de productos de otras reacciones, se pasa un caudal total de 1000 mLN/min de aire por todas las entradas del reactor a una temperatura de 1000 °C en el periodo de una hora.

F.2 Realización de un experimento

A continuación se describe el procedimiento experimental seguido para la realización de los experimentos de oxidación y de pirólisis de dimetilcarbonato.

F.2.1 Experimento de oxidación de dimetilcarbonato

Una vez se han completado los pasos previos anteriormente mencionados, se calculan los caudales normales necesarios y sus correspondientes controladores a utilizar, se comienza a realizar el experimento.

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

Primero se hace pasar una corriente de 1000 mLN/min de N₂ por los distintos analizadores. De esta manera se calibran tanto el analizador CO/CO₂ como el analizador NO, se limpia el cromatógrafo de cualquier impureza producida en experiencias anteriores y se fija la línea base en el FTIR.

Acto seguido se mide la temperatura y presión a la que se encuentra el laboratorio para poder calcular los caudales reales de los gases que se introducen al reactor. Antes de introducirlos hay que comprobar con el burbujeímetro el caudal del gas para aplicarle la consigna adecuada al controlador de flujo másico. A la salida del reactor se mide el caudal de gases para comprobar que no existen fugas en el mismo.

Una vez estabilizados los caudales se incorpora hielo al condensador y así evitar la llegada de agua a los equipos de medida. A continuación se activa el aire de refrigeración y la campana extractora.

Los gases de salida se conectan en serie con el cromatógrafo, el FTIR, el analizador de NO y el analizador de CO/CO₂.

Una vez realizados los análisis correspondientes para la temperatura seleccionada, se aumenta la temperatura. Una vez estabilizada la temperatura se vuelve a repetir el proceso de análisis.

Tras hacer los análisis para la última temperatura estudiada, se cierran las botellas de gases, se vacían las líneas, se baja la temperatura del horno y se apagan los equipos.

F.2.2 Experimento de pirólisis de dimetilcarbonato

Para el experimento de pirólisis de dimetilcarbonato se procede de la misma manera que en el caso anterior excepto en dos puntos:

- El experimento comienza cuando se estabiliza la temperatura, momento en el que se introduce el dimetilcarbonato. Al no variar la temperatura durante todo el experimento, la rutina de análisis cambia y se van dando pinchazos cada media hora aproximadamente que es el tiempo que le cuesta al cromatógrafo realizar un análisis. Además el resto de equipos de medida no se utilizan.
- El experimento dura tres horas y una vez transcurrido este tiempo, se deja enfriar el reactor, y posteriormente se pesa el hollín producido con mucho cuidado en una báscula de precisión.

Anexo G COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELADO CINÉTICO-QUÍMICO

En este anexo se muestran una comparativa entre los resultados obtenidos por los dos modelados estudiados en este proyecto y los resultados experimentales.

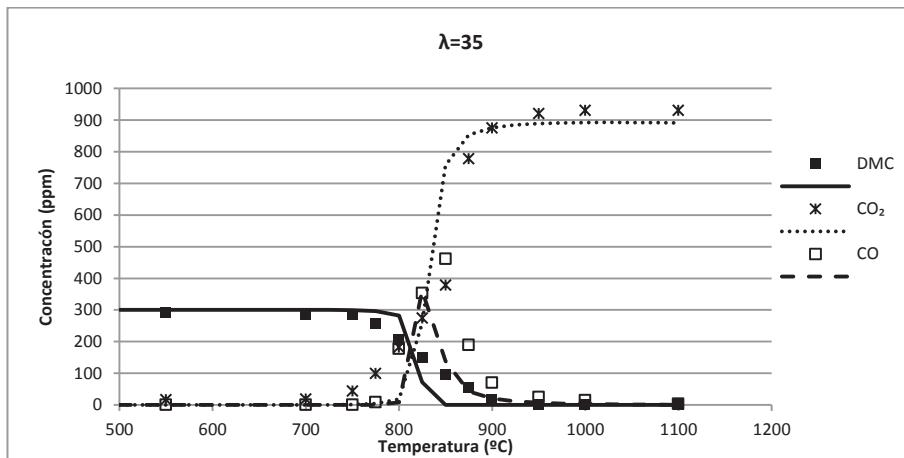


Figura A 1 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones oxidantes ($\lambda = 35$) y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento D2 en Tabla 3.1.

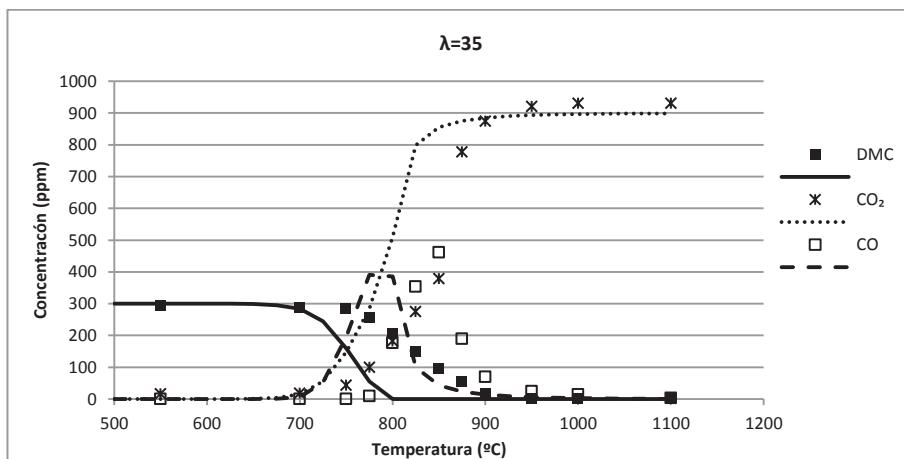


Figura A 2 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones oxidantes ($\lambda = 35$) y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento D2 en Tabla 3.1.

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

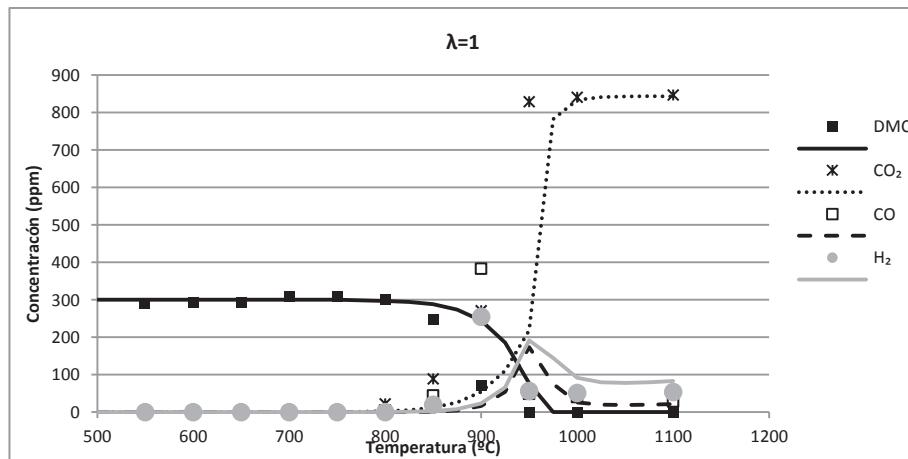


Figura A 3 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$) y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C2 en Tabla 3.1.

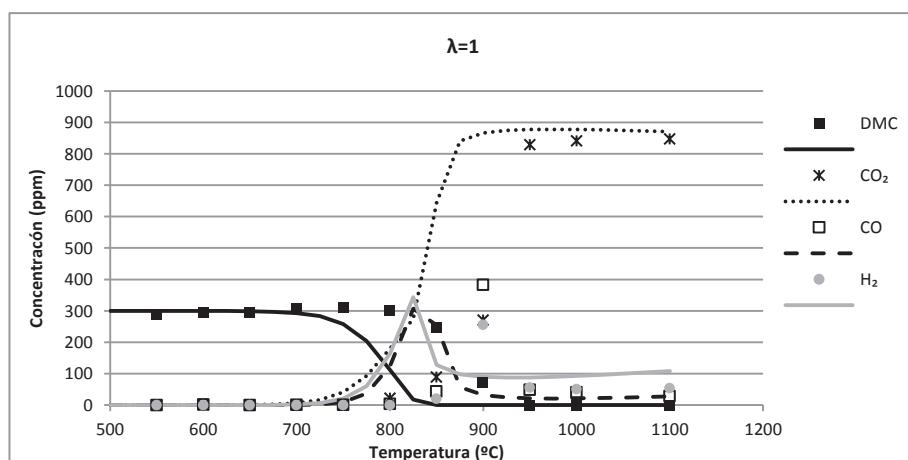


Figura A 4 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$) y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C2 en Tabla 3.1.

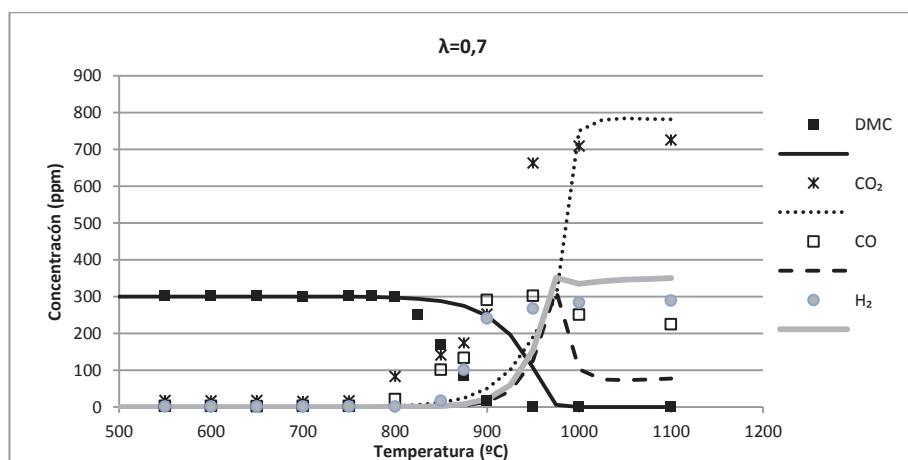


Figura A 5 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda = 0,7$) y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento D2 en Tabla 3.1.

Anexo G. Comparación entre Resultados Experimentales y Modelado Cinético-Químico

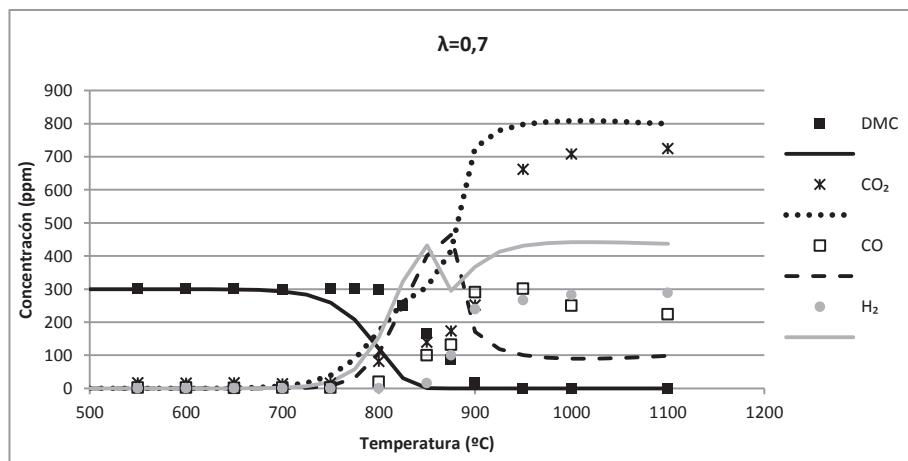


Figura A 6 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento B2 en Tabla 3.1.

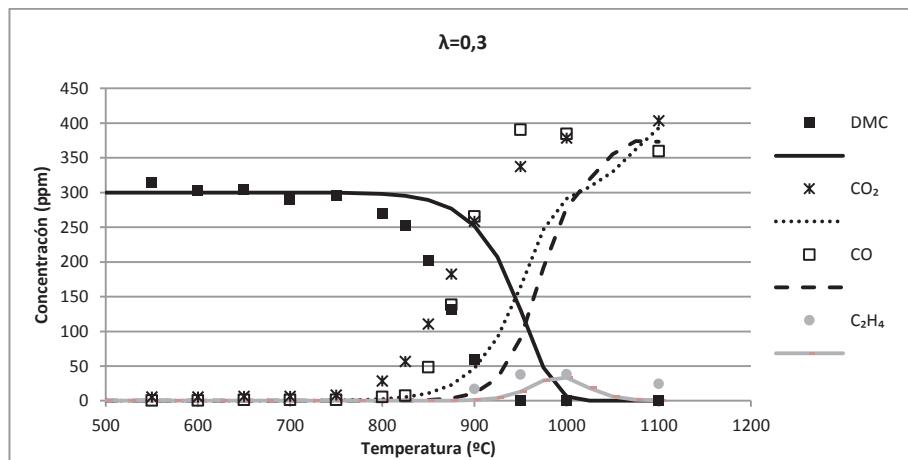


Figura A 7 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda=0,3$) y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento A2 en Tabla 3.1.

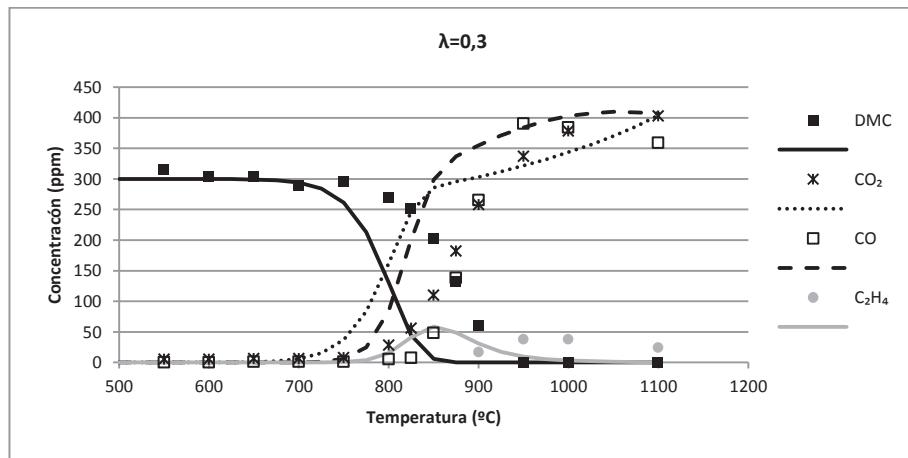


Figura A 8 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda=0,3$) y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento A2 en Tabla 3.1.

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

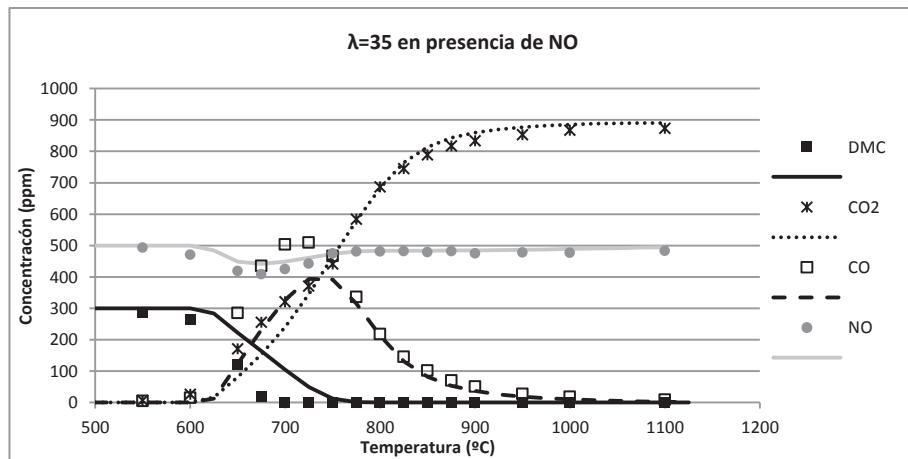


Figura A 9 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones oxidantes ($\lambda=35$), en presencia de NO y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento D1 en Tabla 3.1.

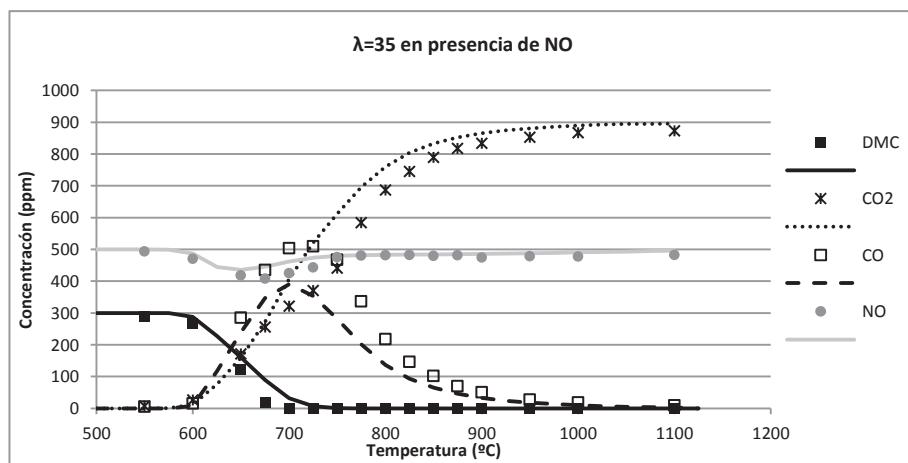


Figura A 10 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones oxidantes ($\lambda=35$), en presencia de NO y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento D1 en Tabla 3.1.

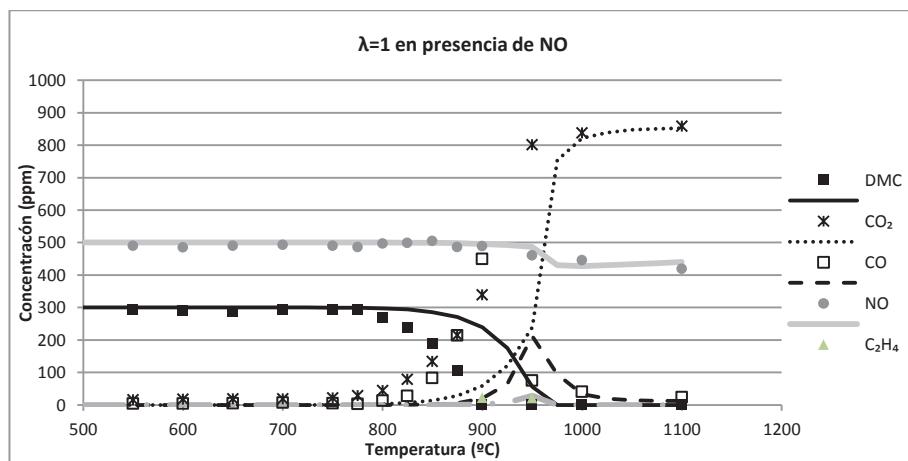


Figura A 11 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$), en presencia de NO y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C1 en Tabla 3.1.

Anexo G. Comparación entre Resultados Experimentales y Modelado Cinético-Químico

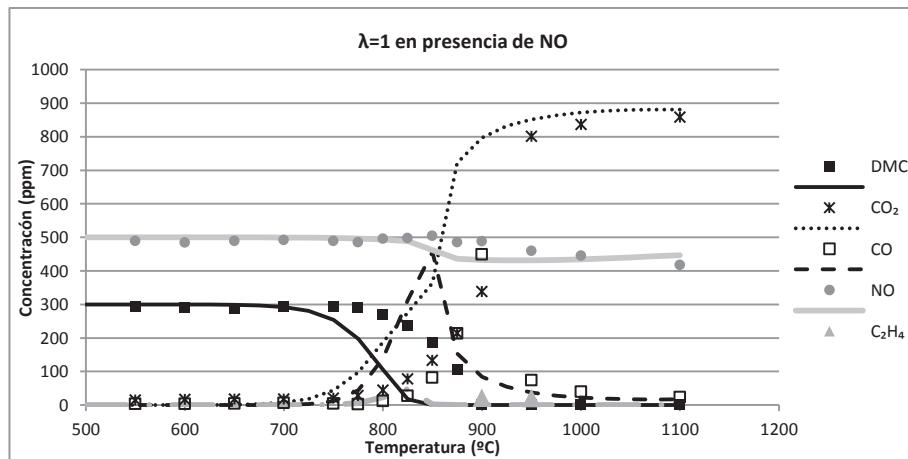


Figura A 12 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$), en presencia de NO y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento C1 en Tabla 3.1.

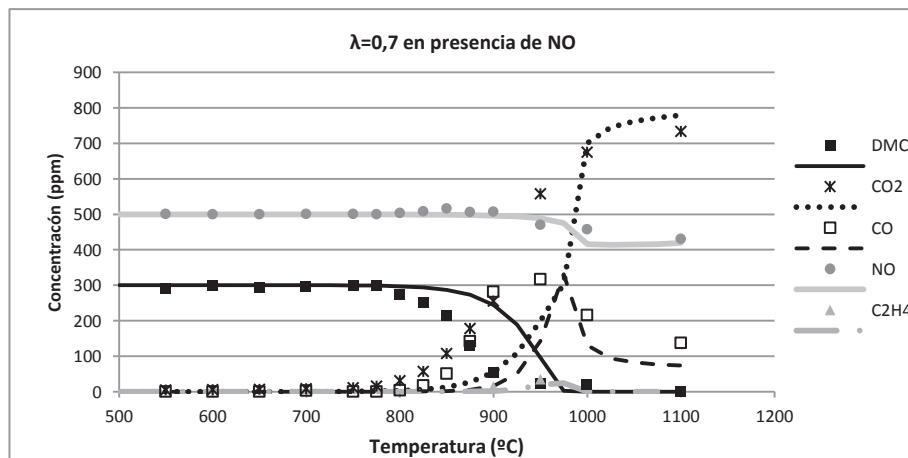


Figura A 13 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), en presencia de NO y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento B1 en Tabla 3.1.

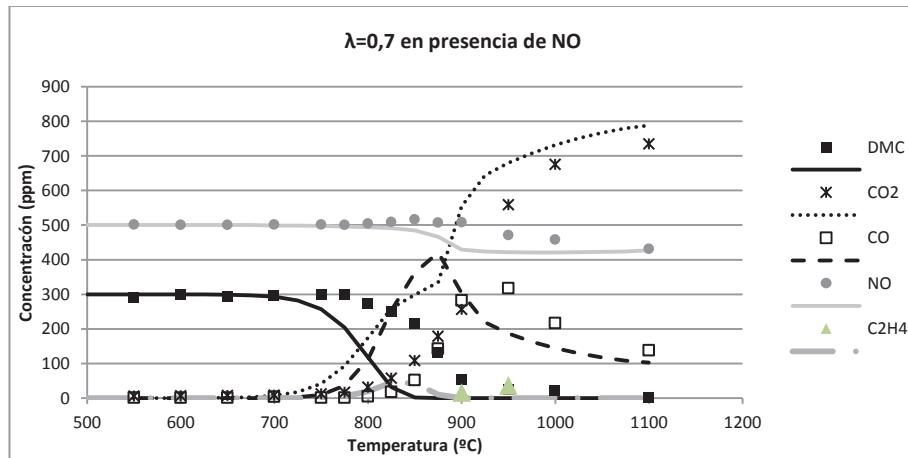


Figura A 14 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), en presencia de NO y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento B1 en Tabla 3.1.

Oxidación de dimetilcarbonato y su interacción con NO

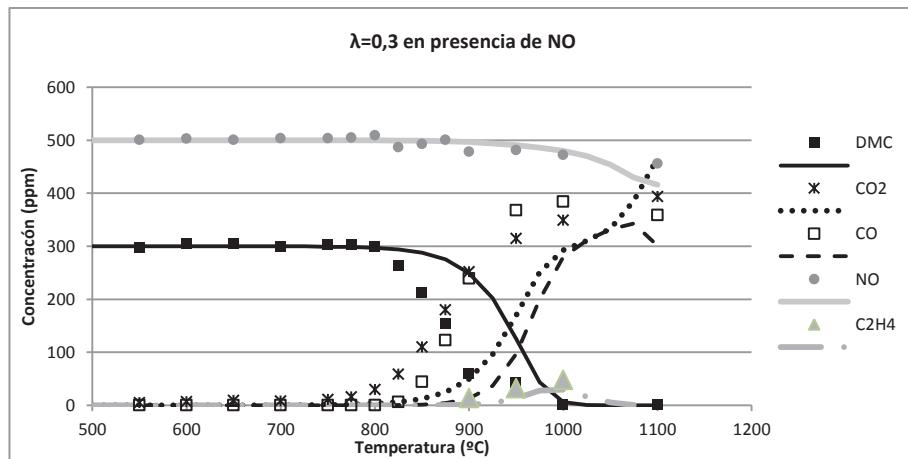


Figura A 15 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda=0,3$), en presencia de NO y datos termodinámicos de la bibliografía. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento A1 en Tabla 3.1.

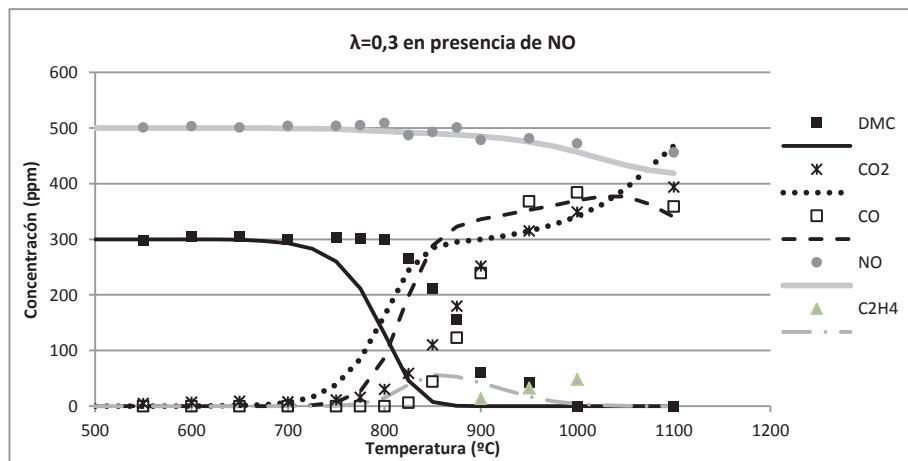


Figura A 16 Estudio del modelado de reacción durante la oxidación de DMC para condiciones reductoras ($\lambda=0,3$), en presencia de NO y datos termodinámicos calculados. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y predicciones del modelo (líneas). Experimento A1 en Tabla 3.1.

