

ANEXO A: ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

A.1 INTRODUCCIÓN

La quema de combustibles fósiles ha causado un rápido aumento de las emisiones de gases nocivos a la atmósfera, siendo el transporte una de las principales causas de contaminación medioambiental, causando un impacto significativo en el cambio climático. Los principales contaminantes presentes en las emisiones de motores diesel son las partículas de hollín (*soot*) y los óxidos de nitrógeno (Neeft y cols., 1996). Es ampliamente conocido que los óxidos de nitrógeno contribuyen a la lluvia ácida, al smog fotoquímico y al calentamiento global (Alzueta y cols., 2008). Por otro lado, el hollín conlleva problemas de operación del motor y además problemas medioambientales, ya que pueden actuar como núcleos de condensación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) que están asociados a efectos neurotóxicos, cancerígenos y mutagénicos (Richter y Howard, 2000). Es el carácter nocivo de ambos compuestos lo que ha provocado una creciente exigencia en cuanto a legislación ambiental. Las leyes que regulan el contenido máximo de partículas y contaminantes gaseosos en los gases de escape de los vehículos motores son cada vez más estrictas en todo el mundo. En la Unión Europea se están tomando distintas medidas para resolver el problema. La nueva Norma Euro V, de aplicación vigente desde septiembre de 2009, establece unos límites de 60 mg/km para los NO_x y 5mg/km para la materia particulada (Reglamento CE nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de junio de 2007), valores que suponen una reducción de dichas emisiones si se comparan con la Norma Euro IV de aplicación anterior. Esta tendencia junto con la escasez en las reservas de petróleo, pone de manifiesto la necesidad de buscar combustibles alternativos que sean renovables y respetuosos con el medio ambiente, a la vez que se mejoran y desarrollan nuevas tecnologías.

Se han propuesto distintas alternativas para hacer frente a este problema. Una de ellas es el uso de combustibles oxigenados, como por ejemplo el biodiesel (Ribeiro y cols., 2007). Otra posible opción para atajar el problema, es la utilización de una nueva formulación de combustible mediante el empleo de aditivos a los combustibles convencionales. El uso de compuestos oxigenados como, ésteres, éteres y alcoholes está cobrando cada vez más importancia en cuanto a su uso como aditivos. Esto se debe a que se ha demostrado que tienen un potencial significativo para reducir la formación de hollín, a la vez que puede resultar en una emisión menor de NO dependiendo de las condiciones de operación (Abián y cols., 2010).

A.2 ADICIÓN DE COMPUESTOS OXIGENADOS AL GASÓLEO

Como ya se ha comentado anteriormente, la adición de compuestos oxigenados al gasóleo se traduce en una disminución de las partículas sólidas formadas. Esta menor formación se atribuye a diferentes factores (Kitamura y cols., 2001; Wu y cols., 2006), que se pueden resumir en:

- La eliminación de carbono de los caminos de reacción para la formación de hollín.

- La oxidación de importantes precursores de hollín, en función de la disponibilidad de oxígeno.
- La modificación de la composición de los radicales libres presentes durante la combustión, limitando de esta forma el crecimiento de benceno y precursores de hollín.

La disminución de compuestos aromáticos policíclicos y hollín depende de forma significativa de la cantidad de oxígeno presente en el combustible (Curran y cols., 2006), si bien se ha demostrado que, para una misma concentración de oxígeno, puede depender también de la estructura molecular de los compuestos oxigenados (Beatrice y cols., 1998). Además, la adición de compuestos oxigenados se puede traducir, como ya se apuntó anteriormente, en una emisión menor de NO dependiendo de las condiciones de operación (Abián y cols., 2010). Los aditivos oxigenados que se han probado en ensayos de motores incluyen: metanol, etanol, dimetiléter, dimetoximetano, dimetilcarbonato, otros alcoholes y éteres de más átomos de carbono o mezclas de los compuestos mencionados, así como diversos ésteres.

Entre las distintas alternativas de compuestos oxigenados susceptibles de ser utilizados como aditivos al gasóleo destaca, por las propiedades que se detallan en los siguientes apartados, el dimetiléter (DME). A continuación, como punto de partida de este proyecto, se muestran las principales características del DME, así como los principales estudios realizados en motores utilizando este compuesto como combustible y como aditivo al gasóleo. Se muestran también los efectos observados sobre la reducción de contaminantes y ensayos básicos realizados a escala de laboratorio utilizando dicho compuesto.

A.3 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL DME

El DME, cuya estructura molecular se muestra en la Figura A.1, es un éter alifático simétrico, isómero del etanol. Los éteres son compuestos que tienen un átomo de oxígeno unido a dos radicales hidrocarbonados. Se les puede considerar el resultado de sustituir el hidrógeno del grupo OH de los alcoholes por un radical hidrocarbonado (alquílico en el caso del DME). Las moléculas de los éteres, al carecer de grupos OH, no pueden asociarse a través de enlaces de hidrógeno, como ocurre en alcoholes y fenoles, por lo que sus puntos de fusión y de ebullición son bastante bajos, comparables a los de los hidrocarburos de análogo peso molecular.

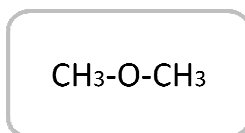


Figura A.1 Estructura molecular del DME.

El DME puede producirse a través de la gasificación de varias sustancias renovables o combustibles fósiles como gas natural, carbón, biomasa u otras sustancias que contienen carbono (Sorenson, 2001; Crookes y cols., 2007; Cocco y cols., 2006) sin que el coste del proceso de obtención sea muy elevado.

Las principales propiedades del DME se muestran en la Tabla A.1. Una de las propiedades más importantes de este compuesto oxigenado es su presión de vapor. El DME tiene un punto de ebullición de $-24,8^{\circ}\text{C}$ y una presión de vapor de 5,1 bares a 20°C . La presión de vapor del DME se encuentra entre la del propano y butano, lo que significa que sus características de vaporización son bastante similares a las de los gases licuados del petróleo (GLP). Por este motivo también se conoce como GLP sintético (Sezer, 2011). Esto significa que el DME es un gas en condiciones estándar de presión y temperatura y por lo tanto requiere de un sistema a presión en el vehículo para mantener el estado líquido del combustible. Por lo tanto, el DME puede ser manejado de manera análoga a los GLP en los tanques de almacenamiento, y las terminales de recepción de GLP pueden ser modificadas fácilmente para llevar a cabo la distribución de DME (Crookes y cols, 2007).

La utilización de DME como aditivo al gasóleo está siendo estudiada en la actualidad con gran interés debido a la multitud de ventajas que presenta, las cuales se detallan en los siguientes apartados. Entre ellas, destaca su elevado número de cetano y su contenido en oxígeno (Arcoumanis y cols., 2008). Otras características que hacen atractiva la utilización de DME como combustible o aditivo del gasóleo son: su rápida evaporación, el bajo nivel de ruido de combustión, la no generación de humo y su baja toxicidad aparente (Crookes y cols, 2007).

Tabla A.1 *Propiedades Físicas del DME suministradas por la empresa Air Liquide.*

PROPIEDADES DEL DME	
Peso Molecular	46,07 g/mol
Fase sólida	Punto de fusión : $-141,5^{\circ}\text{C}$ Calor latente de fusión: 111,34 kJ/kg
Fase líquida	Densidad relativa del líquido (Agua = 1): 0,73 Densidad del líquido: $734,7 \text{ kg/m}^3$ Punto de ebullición : $-24,8^{\circ}\text{C}$ Calor latente de vaporización: 466,9 kJ/kg Presión de vapor (a 20°C o 68°F): 5,1 bar
Punto crítico	Temperatura Crítica: $126,9^{\circ}\text{C}$ Presión Crítica: 53,7 bar Densidad Crítica: $271,4 \text{ kg/m}^3$
Fase gaseosa	Densidad del Gas: $1,97 \text{ kg/m}^3$ Factor de Compresibilidad (Z) (1,013 bar y 15°C): 0,9806 Gravedad específica (aire = 1) (1,013 bar y 21°C): 1,59 Volumen Específico (1,013 bar y 21°C): $0,507 \text{ m}^3/\text{kg}$ Capacidad calorífica a presión constante (1 bar y 25°C): $0,065 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ Capacidad calorífica a volumen constante (1 bar y 25°C) : $0,057 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ Razón de calores específicos (C_p/C_v): 1,142 Conductividad Térmica (1.013 bar y 15°C) : $15,5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$

A.4 ESTUDIOS DE DME REALIZADOS EN MOTORES

A.4.1 UTILIZACIÓN DE DME COMO COMBUSTIBLE

Como ya se ha comentado anteriormente, en los últimos años, multitud de investigadores han centrado sus esfuerzos en el estudio del DME como combustible. El DME empezó a considerarse como un excelente combustible alternativo para su uso en motores de encendido por compresión debido a sus buenas propiedades térmicas y químicas, entre las que destacan, su alto número de cetano (>55), que sugiere que el DME es apropiado para la autoignición, y su estructura química, ya que el DME contiene un 35% de oxígeno en peso y no tiene enlaces carbono-carbono, lo que se traduce en una reducción significativa de precursores para la formación de humo en la combustión (Wang y cols., 2008).

Fleisch y cols. (1995), Kapus y Ofner (1995) y Sorenson y Mikkelsen (1995) estudiaron la combustión del DME en un motor diesel. Los resultados mostraron una mejora significativa en las emisiones sin ser necesario un cambio fundamental en los sistemas de combustión del motor. Además se demostró que el ruido producido en la combustión de un motor que utiliza DME como combustible, puede ser similar a la de los motores de gasolina y menor que la de un motor diesel, si se emplean unas características de inyección apropiadas (Kapus y Ofner, 1995).

La combustión de DME en un motor diesel y su impacto ambiental fue estudiada nuevamente pocos años después por Ofner y cols. (1998) y Verbeek y Van der Weide (1997). En estos estudios se obtiene una menor emisión de gases de efecto invernadero que en vehículos diesel o gasolina, sobre todo en aquellos motores que utilizan DME obtenido a partir de biomasa.

Más tarde, Wang y cols. (2005) investigaron las características de combustión y las emisiones de un vehículo motor con DME, determinando que el motor de DME presenta una alta eficiencia energética igual o mejor que los motores diesel convencionales.

Estudios más recientes realizados por Xinling y Zhen (2009) en un motor diesel, muestran que la potencia a plena carga desarrollada por el motor es mayor cuando se utiliza DME como combustible, en comparación con el mismo motor alimentado con gasóleo, especialmente a bajas revoluciones. Respecto a las emisiones, estos estudios demuestran que las emisiones de hidrocarburos (HC) y NO_x se reducen notablemente, en torno a un 40 y un 48% respectivamente, en relación con un motor diesel. Además, para todas las condiciones de operación del motor, utilizando DME, se produce una combustión libre de humo.

Sin embargo, a pesar de que el DME tiene propiedades muy deseables en términos de combustión y en relación con las emisiones, el DME tiene propiedades físicas que requieren de cambios en el motor si se va a utilizar como combustible alternativo en un motor diesel convencional ya que la experiencia, hasta la fecha, indica que los aspectos más difíciles de operación de un motor con DME están relacionados con sus propiedades físicas y no con su comportamiento en la combustión.

Entre las propiedades físicas que dificultan la utilización del DME como combustible alternativo de motores diesel destaca su baja viscosidad y lubricidad. La viscosidad del DME es del orden de 20 veces menor que la del gasoil. Este hecho puede causar fugas considerables a través de pequeñas holguras, tales como las existentes en pistones e inyectores. Además de la baja viscosidad, el DME también tiene una baja lubricidad, lo que significa que se tiene que tener una consideración especial con respecto a la lubricación de partes móviles del motor que utilice DME como combustible, ya que si no se podría ocasionar un mal funcionamiento del motor debido al desgaste (Sorenson, 2001).

Otra propiedad insatisfactoria del DME es el mayor volumen de combustible requerido en relación con el que sería necesario al utilizar gasoil, con el fin de superar las desventajas derivadas de un menor poder calorífico y densidad del DME. Además el bajo punto de ebullición del DME hace necesaria la existencia de un sistema a presión en el vehículo para mantener el estado líquido del combustible (Wang y cols., 2008). Todos estos inconvenientes, ponen de manifiesto que la tecnología con DME puro como combustible alternativo en motores y vehículos de encendido por compresión tiene todavía un largo camino por recorrer.

A.4.2 UTILIZACIÓN DE DME COMO ADITIVO AL GASÓLEO

En la práctica, la adición de algunos compuestos oxigenados a los combustibles para reducir las emisiones de los motores sin modificaciones significativas en el motor parece ser una propuesta más atractiva que utilizar el compuesto oxigenado como combustible principal. Muchos investigadores han evaluado el rendimiento de los compuestos oxigenados y se ha observado una disminución de la materia particulada (MP) en las emisiones con un incremento en la concentración de oxígeno en el combustible (Hallgren y Heywood, 2001). Chapman y cols. (2001) realizaron estudios sobre un motor de encendido por compresión con mezclas de combustible DME y gasóleo, llegando a la conclusión que la adición de DME puede reducir las emisiones de MP.

Estudios más recientes, realizados por Wang y cols. (2006), en un motor diesel, muestran que al añadir DME al gasóleo sus propiedades físico-químicas ven modificadas. Al aumentar el contenido de DME (de un 10% a un 30% de DME en gasóleo), la densidad, la viscosidad cinemática, el poder calorífico inferior y la fracción de compuestos aromáticos en la mezcla disminuyen. Al mismo tiempo, el número de cetano, la relación C/H y el contenido de oxígeno de las mezclas se mejoran, produciendo efectos favorables en la ignición y en la combustión de la mezcla. Respecto a las emisiones, el estudio muestra que éstas dependen de las condiciones de operación del motor. En condiciones de carga elevada, las mezclas de DME- gasóleo tienen un mayor efecto sobre las emisiones de humo, consiguiendo reducirlas en torno a un 58-68 % en comparación con los motores diesel (Wang y cols., 2008). Sin embargo, para cargas bajas, las emisiones de humo son comparables a las producidas en un motor diesel. Con la adición de DME las emisiones de NO_x disminuyen un poco, mientras que las emisiones de CO e HC aumentan para la mayoría de las condiciones de operación del motor.

De los estudios revisados realizados en motores se puede concluir que la combustión, las emisiones de contaminantes y el rendimiento dependen del tipo de motor, de las condiciones de operación y de multitud de variables, como por ejemplo, el ángulo de la inyección y el avance de la misma (Kim y cols., 2011), sin olvidarse de la edad del motor y de su historia.

A.5 ENSAYOS BÁSICOS CON DME

El interés surgido con respecto al DME al ser considerado como una alternativa al gasóleo dio lugar a un gran número de estudios teóricos y a escala de laboratorio acerca de la oxidación de dicho compuesto, cubriendo un amplio rango de condiciones de reacción. Estos estudios tienen como objetivo clarificar aspectos de la combustión del DME y sus emisiones.

A.5.1 OXIDACIÓN DE DME

El primer estudio cinético encontrado en bibliografía de la oxidación de DME a escala de laboratorio fue desarrollado por Dagaut y cols. (1996) en un reactor de mezcla perfecta. Los experimentos se llevaron a cabo en un amplio rango de condiciones de operación: 1-10 atm, 800-1300 K y relaciones de equivalencia (Φ) de 0,2-2. Los perfiles de concentración de los distintos reactivos, compuestos intermedios y productos de la oxidación del DME fueron medidos mediante una sonda de muestreo y análisis por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se compararon con las predicciones de un modelo numérico consistente en un mecanismo cinético de reacción detallado con 286 reacciones y 43 especies distintas. El modelo utilizado describe muy bien la oxidación de DME. Las principales rutas de la oxidación del DME encontradas, que se pueden observar en la Figura A.2, se analizan a continuación: la mayoría del DME reacciona con H, OH y CH_3 , produciendo CH_3OCH_2 , que se descompone, dando paso a la formación de formaldehído (CH_2O), CH_3 y OH. Además, el DME, por descomposición térmica genera CH_3O , que es el responsable de la producción de H. De este estudio se deduce también la baja tendencia del DME para formar hidrocarburos de cadena más larga. Los principales intermedios de reacción formados son el monóxido de carbono y el formaldehído, que serán posteriormente oxidados como corroboran distintos experimentos llevados a cabo en motores. Por lo tanto, como ya se apuntaba anteriormente, el DME parece ser un combustible alternativo muy atractivo para ser utilizado en las cámaras de combustión de motores diesel.

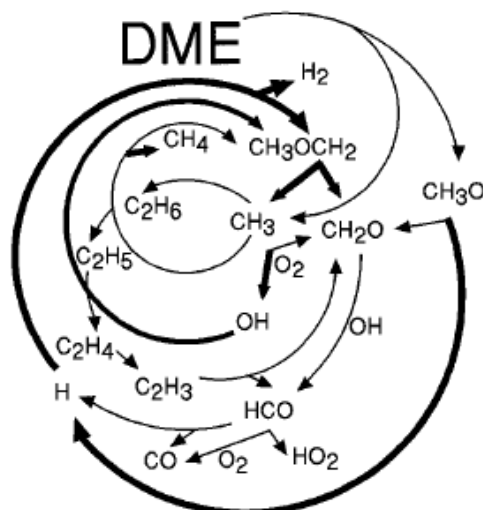
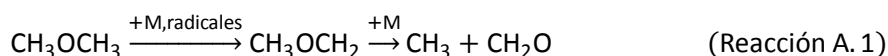


Figura A.2 Principales caminos de reacción de la oxidación de DME en un reactor de mezcla perfecta a 1 atm ($\Phi=1,0$; 0,1% DME; 0,3% O_2) (Dagaut y cols., 1996).

En los años siguientes, Curran y cols. (1998) desarrollaron un modelo cinético-químico detallado para la oxidación de DME. Este modelo fue validado a través de los resultados experimentales obtenidos por Dagaut y cols. (1996) y Pfahl y cols. (1996) en un reactor de mezcla perfecta y onda de choque respectivamente, en el intervalo de temperatura de 800-1300 K y presiones entre 1-10 atm, y un reactor de onda de choque, a 650-1300 K y 13-40 bares, respectivamente.

Alzueta y cols. (1999) estudiaron también la oxidación de DME pero en un reactor isoterma de flujo, trabajando en un intervalo de temperaturas de 600-1500 K a presión atmosférica. Además de la influencia de la estequiometría y la temperatura, se analiza también el efecto de la presencia de óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) en la oxidación del DME. En ausencia de óxidos de nitrógeno la oxidación del DME se inicia a temperaturas en torno a los 1000 K, dando lugar a la siguiente secuencia de reacción:



En estos experimentos se observó además que la presencia de NO, en condiciones estequiométricas y reductoras, no afecta significativamente a la oxidación del DME, pero en torno a 1100 K parte del NO se reduce a HCN y a continuación a N₂, proceso iniciado por la reacción de CH₃ + NO. Sin embargo, la adición de NO o NO₂ bajo condiciones oxidantes mejora significativamente la velocidad de oxidación del DME y desplaza el inicio de la misma a valores más bajos de temperatura.

Todos estos estudios han contribuido al conocimiento de la oxidación de DME y de su interacción con NO, así como al desarrollo de diferentes modelos cinéticos de reacción.

Además de estudiar la oxidación del DME en reactores de mezcla perfecta, onda de choque o flujo, también se han realizado experimentos con este compuesto en llamas. La

velocidad de la llama es una propiedad fundamental de una mezcla aire/combustible (Vries y cols., 2011). Además la medida de las velocidades de las llamas laminares premezcladas sirven como datos objetivos fundamentales para el desarrollo de mecanismos cinético-químicos. Los estudios más recientemente sobre este aspecto han sido realizados por Vries y cols. (2011). En estos estudios se analizan mezclas DME-aire en llamas laminares hasta presiones de 10 atm. El principal objetivo de este estudio es resolver las discrepancias que existen, atribuidas fundamentalmente a los distintos métodos de cálculo, en la determinación de velocidades de llama del DME. Los autores realizan un estudio de incertidumbre y utilizan resultados experimentales y de modelado para establecer una correlación con la cual se puede determinar la velocidad de llama en función de la presión, la temperatura y la relación equivalente.

A.5.2 PIRÓLISIS DE MEZCLAS ACETILENO-DME

Numerosos estudios destacan al acetileno como el principal precursor de hollín (e.g. Frenklach, 2002; Violi y cols., 2005), de ahí la importancia de analizar la influencia de la presencia de DME sobre la oxidación de este compuesto y por tanto, sobre la formación de hollín. A pesar de su importancia, en la actualidad, no se conocen estudios de bibliografía sobre oxidación de mezclas acetileno-DME, aunque si se han realizado estudios de pirólisis de mezclas de acetileno-DME (Esarte y cols., 2010). Estos autores llevaron a cabo un estudio experimental de la pirólisis de mezclas de acetileno-DME, los cuales fueron comparados con la pirólisis de mezclas acetileno-etanol y con la oxidación y pirólisis de acetileno. Estos experimentos se realizaron en un reactor de cuarzo de flujo en el intervalo de temperatura de 975-1475 K, a presión atmosférica, para dos relaciones distintas de C/O (5 y 20). Los principales productos gaseosos de la pirólisis (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 y C_6H_6) son cuantificados así como la cantidad de hollín formado tras 3 horas de reacción. Las principales conclusiones alcanzadas en este estudio se muestran a continuación:

- Como se puede observar en la Figura A.4 y más notablemente en la Figura A.3, para una misma cantidad de C a la entrada del reactor, la presencia de etanol o DME sustituyendo a parte del acetileno, da lugar a una disminución en la producción de hollín en comparación con el producido en el proceso de pirólisis de acetileno puro, para las dos relaciones de C/O estudiadas.
- El descenso en la formación de hollín es más significativo a bajas temperaturas ya que el etanol y el DME no producen hollín a esas temperaturas.
- La reducción de hollín es más importante para una relación C/O igual a 5, cuando la concentración de aditivos y oxígeno en las mezclas reaccionantes es mayor.
- La mayor reducción en la formación de hollín se consigue cuando se utiliza DME como aditivo. Las diferencias encontradas en la reducción de formación de hollín cuando se utiliza etanol como aditivo se atribuyen a la diferente estructura de las moléculas, fundamentalmente debido a la ausencia de enlaces C-C.

- Respecto a los productos de salida, las principales diferencias se encuentran en la concentración de CO. De manera que la formación de este compuesto se ve favorecida cuando el DME está presente en la mezcla combustible, mientras que en presencia de etanol la producción de reacciones de deshidratación reducen la producción de CO.

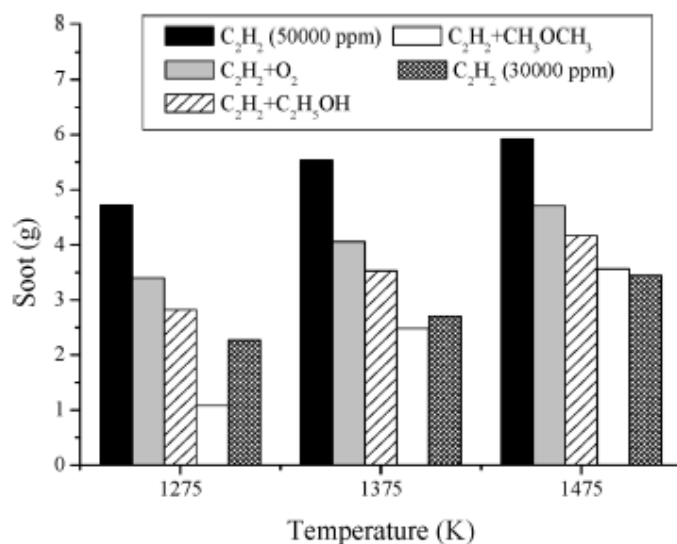


Figura A.3 Comparación de la cantidad de hollín producido en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME con la producida en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275, 1375 y 1475 K, para una relación C/O de 5. (Esarte y cols., 2010).

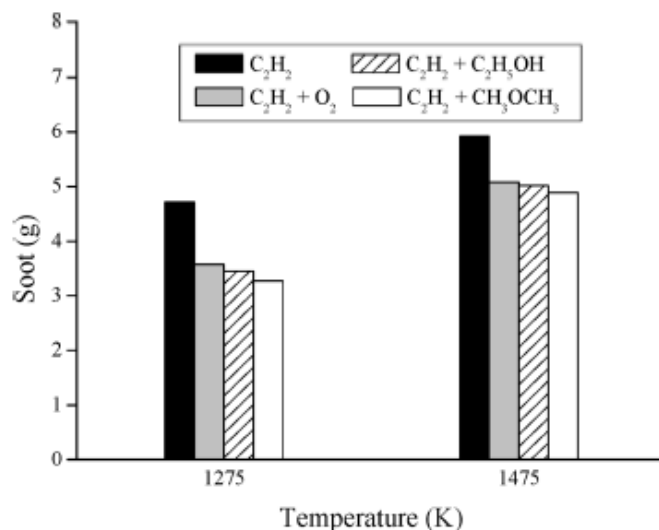


Figura A.4 Comparación de la cantidad de hollín producido en la pirólisis de mezclas acetileno-etanol y acetileno-DME con la producida en la pirólisis y oxidación de acetileno a 1275 y 1475 K, para una relación C/O de 20. (Esarte y cols., 2010).

ANEXO B: DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

La parte experimental del presente proyecto se ha llevado a cabo en el laboratorio de reacciones de combustión (4.1.10) del Grupo de Investigación de Procesos Termoquímicos (GPT) del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, situado en el edificio de I+D+i del Campus Río Ebro (Universidad de Zaragoza).

El sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos consta de tres partes bien distinguidas: sistema de alimentación de gases de entrada, sistema de reacción y sistema de acondicionamiento, detección y análisis de gases. En la Figura B.1 y B.2 se puede observar una imagen real del sistema de alimentación y reacción y del sistema de detección de gases, respectivamente, cuyos principales elementos se describen con detalle en los siguientes apartados.



Figura B.1 Imagen del sistema de alimentación y reacción para la oxidación de mezclas acetileno-DME y su interacción con NO.

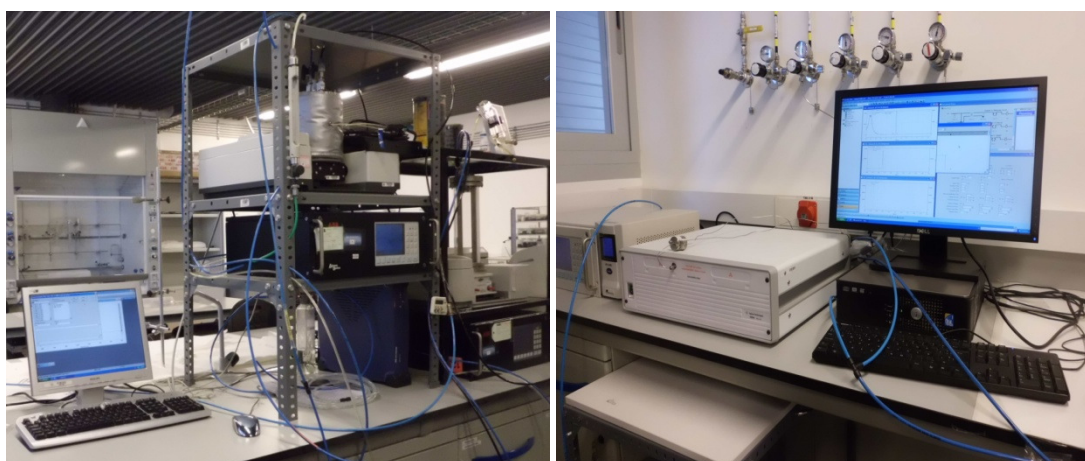


Figura B.2 Imagen del sistema de detección y análisis de gases procedentes de la oxidación de mezclas acetileno-DME. A la izquierda FTIR. A la derecha micro-cromatógrafo de gases y analizador de NO.

Se trata de una planta que permite el estudio de reacciones en fase gas, el análisis de los productos de reacción, así como el control de las variables relevantes de proceso: temperatura de operación y concentración de los reactivos gaseosos.

B.1 SECCIÓN DE ALIMENTACIÓN DE GASES

El sistema de alimentación consta de los equipos, elementos y accesorios necesarios para controlar el flujo de gases en cada experimento.

Los componentes básicos del sistema de alimentación de gases son:

1. Gases.
2. Medidores de flujo másico.
3. Burbujímetro.
4. Sistema de inyección de agua.
5. Conducciones y conexiones.

B.1.1 GASES

Los gases utilizados en este proyecto son C_2H_2 , C_2H_6O , O_2 , aire sintético, NO y N_2 . El N_2 y el aire sintético se encuentran almacenados en botellas a presión (150 bares) ubicadas en las casetas exteriores anexas a las instalaciones experimentales. El C_2H_2 , C_2H_6O , NO y O_2 , diluidos en N_2 , se hallan en botellas dentro del propio laboratorio (Figura B.3). Las concentraciones de todos estos gases utilizados en el estudio de la oxidación de mezclas acetileno-DME y su interacción con NO se recogen en la Tabla B.1.



Figura B.3 Botellas de gases.

Tabla B.1 Concentración de los gases en las botellas a presión.

GASES	CONCENTRACIÓN (ppm)
C ₂ H ₂	4000
C ₂ H ₆ O	2500
O ₂	4570
O ₂	18000
AIRE SINTÉTICO (N ₂ -O ₂)	210000
NO	5150
N ₂	1000000

El gas de salida de cada botella se regula a través de un manorreductor con dos reguladores. El regulador de alta presión informa de la presión en el interior de la botella, y el de baja presión reduce la presión de la botella hasta la presión deseada en la línea hasta el controlador de flujo másico. Para garantizar que el flujo de gas sea estable, la presión del regulador de baja debe estar aproximadamente en 5 bares. La Figura B.4 muestra uno de los reguladores de presión utilizados.



Figura B.4 Regulador de presión.

B.1.2 MEDIDORES DE FLUJO MÁSSICO

Con el fin de trabajar con un caudal constante a lo largo de todo el experimento se regula el caudal de los reactantes mediante medidores de flujo másico suministrados por la casa comercial FISHER-ROSEMOUNT, modelo 5850 TRP (Figura B.5). Dichos medidores disponen de un sensor de caudal y una válvula de control.

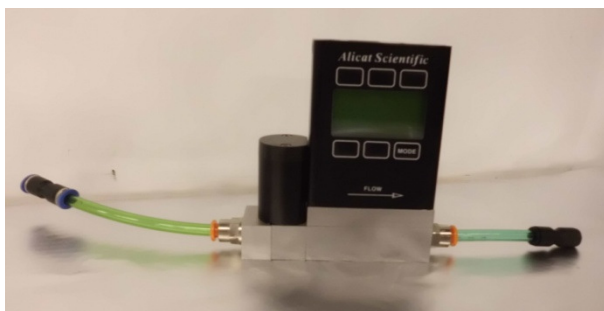


Figura B.5 Medidor de flujo másico: FISHER-ROSEMOUNT (modelo 5850TRP).

Estos medidores regulan el caudal que les llega de las botellas, para posteriormente ser alimentado al reactor. El control de caudal se realiza mediante un módulo de control digital MFC de 8 canales suministrado por el servicio de Instrumentación y Electrónica de la Universidad de Zaragoza (Figura B.6). Este módulo se controla mediante el software H3Z_2002 que permite regular el grado de apertura del medidor, cuyo valor es recomendable que esté comprendido entre el 10-90% del valor máximo permitido por el regulador para garantizar un flujo estable. En la Figura B.7 se puede observar el conjunto de medidores de flujo másico utilizado, así como el ordenador de control de los mismos. En cada experimento, se regula la apertura de la válvula y se comprueba el caudal real mediante el uso de un burbujímetro con el fin de obtener el caudal deseado de cada uno de los reactantes a la entrada del reactor.



Figura B.6 Unidad de control digital: Instrumentación y Electrónica de la Universidad de Zaragoza.



Figura B.7 Medidores de flujo másico y ordenador de control.

B.1.3 BURBUJÍMETRO

Los medidores de flujo másico de la planta, aún siendo indispensables para mantener un flujo constante de gas, no sirven para saber el caudal real que se usa, ya que están calibrados con nitrógeno en condiciones normales de presión y temperatura. Por tanto, es necesario medir el caudal real que se obtiene en las condiciones del experimento, para lo cual se utiliza un burbujímetro como el mostrado en la Figura B.8.

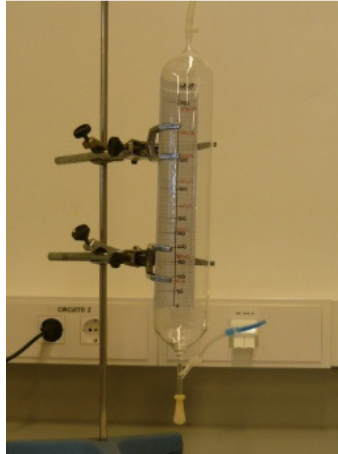


Figura B.8 Burbujímetro para la medida del caudal volumétrico de gases.

El caudal volumétrico de gas se determina mediante la generación de una burbuja de jabón que asciende por el burbujímetro a la misma velocidad que lleva el gas. De esta manera, midiendo con un cronómetro el tiempo que le cuesta a dicha burbuja recorrer una determinada distancia, se puede determinar el caudal volumétrico de gas, conocida la sección transversal del burbujímetro, a partir de la Ecuación B.1.

$$Q_{\text{gas}} = A \cdot v = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot \frac{d}{t} \quad (\text{Ecuación B. 1})$$

Donde:

- D = Diámetro del burbujímetro.
- d = Distancia recorrida por la burbuja en un tiempo t.
- t = Tiempo que le cuesta recorrer a la burbuja una distancia d.
- A = Área transversal del burbujímetro.
- v = Velocidad de la burbuja.

Es importante señalar que no sólo debe medirse el caudal individual de cada gas, sino que además es necesario determinar el caudal de la mezcla reaccionante a la salida del reactor y entrada de los equipos de análisis de gases a fin de comprobar que no existen fugas que afecten a los resultados obtenidos.

B.1.4 SISTEMA DE INYECCIÓN DE AGUA

Una corriente de 200 mL/min de N_2 se hace pasar a través de un borboteador de agua para que dicha corriente se sature de H_2O . De esta manera, se introduce una determinada concentración de vapor de agua (4980-6009 ppm en el presente proyecto) en todos los experimentos. La presencia de vapor de agua es necesaria para que el proceso transcurra de forma adecuada, ya que genera una gran reserva de radicales a elevada temperatura y evita el efecto *quenching* sobre las paredes del reactor. La cantidad de vapor de agua suministrada a lo largo de los experimentos, e incluso dentro del mismo experimento, puede variar debido a los cambios de presión y temperatura que se producen en el laboratorio.

El sistema de inyección utilizado está formado por un borboteador de vidrio (Figura B.9), que opera con agua a temperatura ambiente.



Figura B.9 Borboteador de vidrio.

La cantidad de vapor de agua arrastrada por el caudal de gas introducido al borboteador se calcula aplicando el modelo de Amagat, que supone la saturación de la corriente del gas y que se basa en las Ecuaciones B.2, B.3, B.4 y B.5.

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{Total}} = y_v \quad (\text{Ecuación B. 2})$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{N_2}} = y_v \quad (\text{Ecuación B. 3})$$

$$Q_{H_2O} \cdot (1 - y_v) = Q_{N_2} \cdot y_v \quad (\text{Ecuación B. 4})$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2}}{(1 - y_v)} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_v} - 1} \quad (\text{Ecuación B. 5})$$

Donde:

- Q_{H_2O} = Caudal de agua introducido (mlN/min).
- Q_{N_2} = Caudal de N_2 que entra al borboteador (mlN/min).
- P_{sr} = Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor (mbar) = Se considera presión ambiental.
- P_v = Presión de vapor del agua a la temperatura del borboteador (mbar).
- y_v = Fracción molar del vapor de agua.

Los datos de P_v se pueden calcular a partir de la ecuación de Antoine (Ecuación B.6):

$$\ln P_v(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T_{\text{Borboteador}}(K) + C} \quad (\text{Ecuación B. 6})$$

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

- $A = 18,3036$.
- $B = 3816,44$.
- $C = -46,13$.

B.1.5 CONDUCCIONES Y CONEXIONES

Las conducciones, tubos de poliuretano de 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interno, se encargan de transportar los distintos gases desde las botellas hasta el reactor pasando previamente por los medidores de flujo y por un panel de válvulas (Figura B.10). Este panel también conduce los gases de salida del reactor o bien hasta los equipos de detección y análisis de gases, o bien hacia venteo.

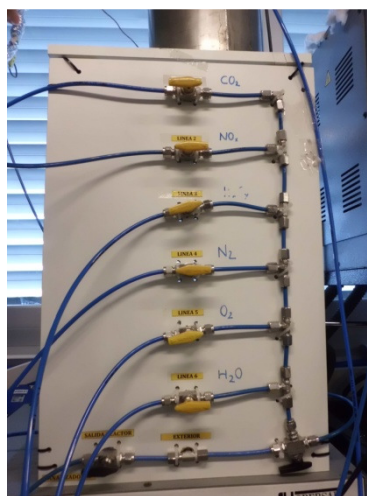


Figura B.10 Panel de válvulas de tres vías.

Las uniones entre las distintas conducciones se realizan con uniones roscadas, conexiones rápidas comerciales y racores de acero inoxidable lineales y de tipo T.

B.2 SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción consta de un reactor de flujo de cuarzo, un horno eléctrico y un sistema de control de temperatura del horno.

B.2.1 REACTOR DE FLUJO

Para el estudio de la oxidación de mezclas acetileno-DME y su interacción con NO se emplea un reactor de cuarzo construido por la empresa APLITEC. Se elige este tipo de material porque, a pesar de su elevado coste, es inerte para las reacciones que se llevan a cabo y de esta forma se minimizan las reacciones catalíticas promovidas por las superficies sólidas del reactor. La Figura B.11 muestra las dos piezas independientes, cabeza y cuerpo, que al unirse posteriormente forman el reactor.



Figura B.11 Imagen de las dos partes de las que consta el reactor.

El diseño del reactor es análogo al propuesto por el grupo CHEC (*Combustion and Harmful Emission Control*) de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) [Kristensen y cols., 1996], basado en los métodos de Levenspiel (1996), con el objetivo de evitar en lo posible la dispersión axial de gas y funcionar de la manera más próxima al régimen de flujo pistón (Figura B.12).

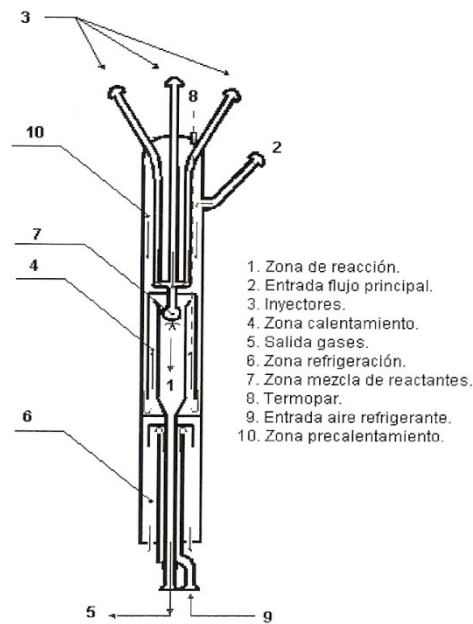


Figura B.12 Esquema del reactor de cuarzo de flujo.

El reactor dispone de cuatro entradas: tres inyectores y la entrada de flujo principal. Por la entrada (2) ubicada en un lateral de la parte superior del reactor se introduce una corriente aproximada de 700 mlN/min de N_2 saturado en vapor de agua. Por el resto de inyectores se introducen los demás gases, intentando que el caudal sea aproximadamente igual a 100 mlN/min para cada uno de los inyectores. Con estos caudales se intenta reproducir las condiciones en las que se han realizado los perfiles de temperatura y de que esa manera no varíen.

Antes de alcanzar la zona de mezcla de reactantes (7), el flujo principal pasa por las zonas de precalentamiento (4) y (10). El resto de gases se introduce por los inyectores (3) y se precalientan en la zona (10). Estos gases se mezclan rápidamente en (7), justo antes de llegar a la zona de reacción (1) donde se produce la mezcla con la corriente principal. La reacción tiene lugar en la zona de reacción (1) (8,7 milímetros de diámetro interno y 200 milímetros de longitud). Es fundamental asegurarse que esta zona se encuentra dentro de la zona isoterma del horno.

Posteriormente, los productos de reacción atraviesan la zona de refrigeración (6) donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire (9) que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases. El tiempo de residencia para cada experimento viene dado por la Ecuación B.7.

$$t_r(s) = \frac{V_{\text{reacción}}}{Q_t(P_{sr}, T_{sr})} = \frac{192,097 \cdot P_{sr}}{Q_{t,N} \cdot T_{sr}} = \frac{194,6}{T_{sr}} \quad (\text{Ecuación B. 7})$$

Donde:

- 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).

Las uniones de las entradas del reactor y salida con sus respectivas conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo que evitan las roturas por tensión debidas a la dilatación. Con el fin de evitar fugas en estos elementos de unión se aplica grasa de grafito.

La Figura B.13 muestra las dimensiones del reactor, la zona de reacción y la zona de refrigeración del mismo.

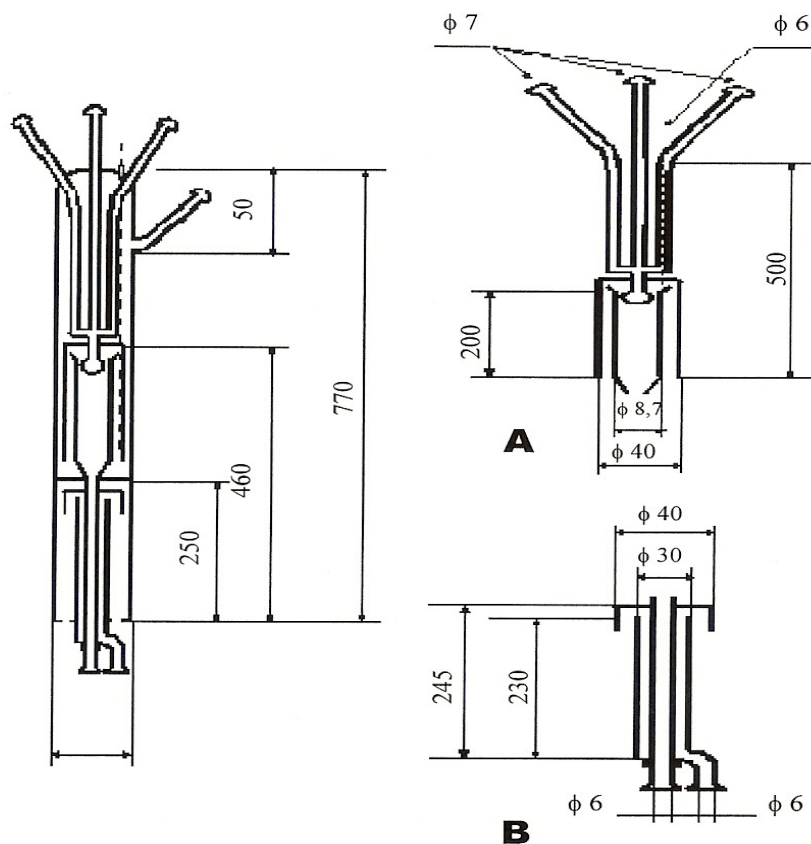


Figura B.13 Dimensiones del reactor (mm). A) Zona de reacción, de mezcla e inyectores. B) Zona de refrigeración.

B.2.2 HORNO ELÉCTRICO

El reactor de cuarzo se encuentra ubicado en un horno eléctrico de tubo vertical cerrado de 6-7 kW de potencia de la casa Forns Hobersal S.L, modelo ST14VO-13Z, con tres zonas

calefactoras independientes que proporcionan la temperatura adecuada para cada experimento mediante una unidad de control que regula la potencia de trabajo. La temperatura máxima que permite alcanzar este equipo es 1400°C. El horno eléctrico se muestra en la Figura B.14.



Figura B.14 Horno eléctrico de tres zonas.

El principal objetivo del horno es mantener un perfil de temperaturas uniforme (± 5 K) en la zona de reacción. Para conseguir este objetivo, este equipo dispone de tres zonas calefactoras que pueden ser reguladas individualmente.

El horno posee una caja metálica con protección de cromo-fosforante y acabado exterior metálico de acero inoxidable A-304 con pintura de silicona resistente hasta 500°C. Posee una doble carcasa exterior creándose una circulación de aire, estando la parte exterior envolvente a temperatura inferior. Los elementos calefactores son refractarios y fibras de muy bajo coeficiente de conductividad térmica y alto punto de fusión. Estos elementos calefactores de carburo de silicio están colocados en los dos lados de la zona calefactora, con el propósito de conseguir una gran homogeneidad alrededor del tubo de cuarzo.

Para evitar pérdidas de calor, la zona de holgura existente entre el reactor y el horno, a la entrada y a la salida del mismo está cubierta de lana de cuarzo.

El sistema de control de temperatura se encuentra montado en una caja independiente (Figura B.15). Este equipo está formado por tres programadores de rampas WEST 6400 con 4 programas de 15 segmentos, con parámetros PID, alarma y microprocesador.



Figura B.15 Sistema de control de temperatura.

Es importante realizar el perfil de temperaturas de la zona de reacción para asegurarse de que se trabaja en condiciones isotermas. El procedimiento seguido, así como los resultados obtenidos, se recogen en el Anexo C.

B.3 SISTEMA DE ACONDICIONAMIENTO, DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE GASES

Los gases de salida del reactor han de ser detectados y analizados para determinar cuantitativamente su concentración. Previamente, tienen que ser acondicionados para evitar el deterioro de los aparatos de medida y poder realizar las mediciones con el menor número de interferencias. Este acondicionamiento consiste en la eliminación de partículas y vapor de agua.

Los gases que salen del reactor se hacen pasar en primer lugar por un filtro para impedir el paso de partículas sólidas a los aparatos de medida. El filtro se coloca en un portafiltros de acero inoxidable de 47 mm de anchura (Figura B.16). Los papeles de filtro que se utilizan son de microfibra de vidrio borosilicato con un tamaño de retención de 0,7 μm y 0,45 mm de espesor. Se dispone además de una junta de PTFE para evitar fugas entre las dos partes roscadas del portafiltros.

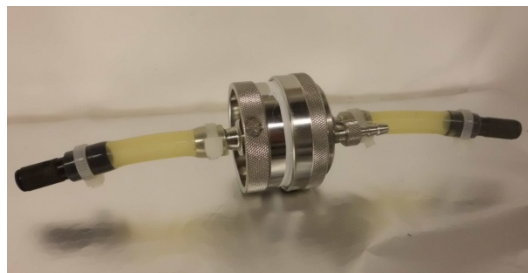


Figura B.16 Portafiltros para filtración de gases.

A continuación los gases se hacen pasar por un condensador para eliminar el vapor de agua y evitar así posibles interferencias en los instrumentos de medida. De esta manera, la concentración de gases que se mida en los analizadores será en base seca. El condensador consiste básicamente en un vaso de vidrio con encamisado en las paredes (Figura B.17). Los gases de combustión circulan por la parte interior del frasco. El vaso se llena de agua con hielo.



Figura B.17 Condensador para eliminar vapor de agua.

De esta manera, el gas de salida del reactor queda listo para poder ser analizado y determinar cuantitativamente la concentración de las distintas especies.

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

- Analizadores de NO.
- Microcromatógrafo de gases.
- Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*).

La Tabla B.2 muestra los compuestos analizados en este proyecto, así como el método de análisis utilizado.

Tabla B.2 Compuestos analizados y método de análisis utilizado.

GASES	EQUIPO DE ANÁLISIS
Acetileno (C_2H_2)	Microcromatógrafo
DME (C_2H_6O)	Espectrómetro FTIR
Monóxido de nitrógeno (NO)	Analizador de NO
Monóxido de carbono (CO)	Microcromatógrafo
Dióxido de carbono (CO_2)	Microcromatógrafo
Resto de sustancias	Microcromatógrafo

B.3.1 ANALIZADOR DE NO

La instalación cuenta con un aparato de medida que ha sido utilizado en este proyecto para determinar cuantitativamente la concentración de NO del gas de salida del reactor, debido a la facilidad y rapidez de análisis de este compuesto mediante dicho analizador, ya que se recoge directamente en pantalla el valor de concentración de esta especie del gas de salida del reactor.

Este analizador, cuya imagen se muestran en la Figura B.18, pertenece a la casa comercial ABB, cuyo modelo es URAS26 de la serie AO2020 de detección en el infrarrojo.



Figura B.18 Analizador de NO.

Este analizador consta de una celda de análisis construida en aluminio con recubrimiento interior de oro y ventanas de fluoruro cálcico. Los gases introducidos en la celda son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración de la especie. La energía restante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer directamente en la pantalla del equipo la concentración de NO expresada en ppm. Este equipo debe calibrarse al comienzo de cada experimento.

B.3.2 MICRO-CROMATÓGRAFO DE GASES

Para el análisis en línea del gas producto se ha hecho uso de un micro-cromatógrafo de gases modelo Agilent 3000 (Figura B.19).

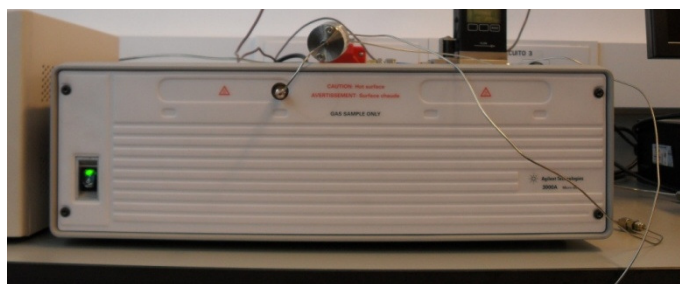


Figura B.19 Micro-cromatógrafo de gases Agilent 3000.

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de análisis en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. Esta fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Los gases de salida del reactor se introducen directamente al micro-cromatógrafo mediante conductos de poliuretano. Para cada análisis se deja pasar el flujo de salida del reactor durante unos cinco minutos por el micro-cromatógrafo, tiempo suficiente para llenar la celda de análisis.

Este equipo consta de tres módulos, cada uno de los cuales se utiliza para medir unos compuestos determinados. Los módulos del cromatógrafo son los siguientes:

- Módulo A: Columna tamiz molecular cuyo gas portador es Helio. En esta columna se detectan los gases permanentes: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO .
- Módulo B: Columna PPU, con precolumna Plot Q y gas portador Helio. Este módulo se utiliza para detectar CO_2 , así como los hidrocarburos ligeros, tales como etileno, etano y acetileno.
- Módulo C: Columna Stabilwax DB cuyo portador es Argón, capaz de detectar compuestos oxigenados. Los compuestos que se han calibrado son: metanol, DME y etanol.

El *backflush* es una técnica mediante la cual evitamos que ciertos compuestos que podrían contaminar una columna entren en la misma. Los módulos dotados de *backflush* (módulo A y B) constan de una precolumna situada antes de la columna de separación. Esta precolumna separa previamente los compuestos a analizar de aquéllos que se considera que no deben entrar en la columna de análisis. Una vez separados los compuestos, y de acuerdo al tiempo de *backflush* seleccionado, la precolumna gira, enviando a la salida del micro-cromatógrafo los compuestos indeseados. Es fundamental optimizar el tiempo de *backflush*, ya que si escogemos un tiempo demasiado corto no veremos la señal de los analitos, y si es demasiado alto, entrarán analitos que pueden contaminar la columna favoreciendo una degradación más rápida de la misma.

El software de control (EZ-Chrom Elite SI) procesa todos los parámetros experimentales, la recogida de datos y el análisis de los mismos.

Para asegurarnos de que los gases producto que estamos introduciendo están libres de contaminantes, se ha instalado un filtro Genie model 170 mostrado en la Figura B.20.



Figura B.20 Separador de gas/líquido Genie model 170.

Las condiciones de operación del método fijado para el micro-cromatógrafo se muestran en la Tabla B.3.

Tabla B.3. Condiciones de operación del método de análisis.

COLUMNA	MÓDULO A Tamiz Molecular	MÓDULO B Columna PPU	MÓDULO C Stabilwax DB
T _{columna} (°C)	110	100	58
t _{blackflush} (s)	8,0	4,0	-
P _{columna} (psi)	30	32	15
t _{análisis} (s)	150	150	150

B.3.3 ESPECTRÓMETRO FTIR

El espectrómetro FTIR se usa para cuantificar la cantidad de DME que queda sin reaccionar tras producirse la reacción.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. La frecuencia de vibración puede ser detectada por un equipo de medida y convertida en un espectro de picos a diferentes longitudes de onda, únicos para cada molécula. La radiación infrarroja absorbida por las moléculas poliatómicas y diatómicas heteronucleares depende del número y tipo de átomos, de sus ángulos y fortaleza de enlace.

El instrumento empleado en esta instalación para detectar y analizar la concentración de DME a la salida del reactor según este método, es un espectrómetro multiplex que utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de datos (FTIR) perteneciente a la casa comercial Ati Mattson, modelo GENESIS II (Figura B.21). Los componentes principales son:

- Láser de He-Ne.
- Interferómetro: Divisor de haz de KBr y espejos (móvil, inmóvil).
- Detector DTGS (IR medio 4000-400 cm⁻¹).
- Software WINFIRST v.3.1.
- Celda complementaria para el análisis de gases.

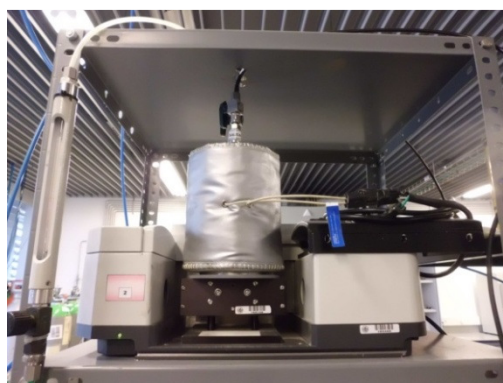


Figura B.21 Espectrómetro FTIR Ati Mattson GENESIS II.

La Figura B.22 muestra el funcionamiento del espectrómetro FTIR. Las ondas de luz emitidas por la fuente de radiación infrarroja (láser de He-Ne) viajan al interferómetro. El divisor de haz envía la luz en dos direcciones perpendiculares: parte va a un espejo inmóvil y parte a un espejo móvil. Cuanto mayor es la trayectoria del espejo móvil, mayor es la resolución del instrumento. Al combinarse nuevamente las ondas de luz, la diferencia de longitudes de onda produce interferencia constructiva y destructiva: interferograma. La muestra gaseosa absorbe todas las longitudes de onda características de su espectro y resta las específicas del interferograma. Esta variación de energía en el dominio del tiempo es registrada por el detector. Posteriormente, la señal eléctrica de salida del detector es transformada en formato digital (convertidor ACD) para poder ser reconocida por el ordenador. Mediante una rutina matemática (transformada de Fourier) se convierte el interferograma (señal en el dominio del tiempo) en un espectro (señal en el dominio de la frecuencia).

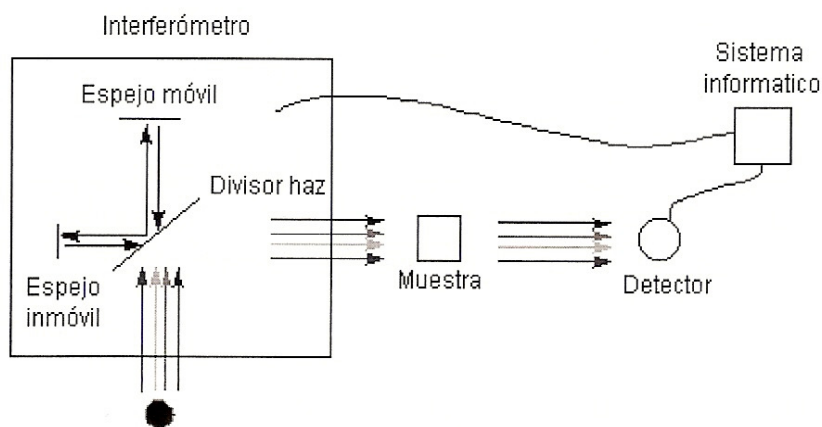


Figura B.22 Esquema de funcionamiento del espectrómetro FTIR.

El FTIR se maneja por medio del ordenador, mediante el software Winfirst v.3.1, que a su vez actúa de sistema de recogida, lectura y almacén de datos. Es importante destacar que antes de comenzar la recogida de datos, es necesario realizar un blanco, más comúnmente llamado *Background*. Para ello, se introducen en la celda de gases 1000 mL/min de nitrógeno.

La concentración de DME no se obtiene de manera directa del espectrómetro FTIR. A continuación se describe brevemente el proceso a seguir para la obtención de estos valores.

Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia que detecta el espectrómetro varía proporcionalmente con la concentración. Sin embargo, empíricamente se comprueba que esta variación no es lineal, especialmente en el caso de las moléculas ligeras (CO, NO, etc.). Esto es debido en gran parte a que las bandas de absorción en el infrarrojo son relativamente estrechas. Por este motivo, es imprescindible disponer de un calibrado de todas las especies que vayan a ser analizadas en los experimentos, para distintas concentraciones, en este caso del DME.

El software utilizado (Winfirst v.3.1) dispone de una librería de datos que contiene espectros de diversos compuestos en un amplio intervalo de concentraciones.

El procedimiento que se sigue para determinar la concentración del DME es el siguiente: se carga el espectro del experimento que se quiere analizar, se compara este espectro con los espectros de DME que se tienen calibrados seleccionando el de concentración más parecida con nuestro pico de DME. Sabiendo que la concentración de dicha especie es proporcional a la altura, y conocida la concentración de DME del espectro de calibración se puede cuantificar la concentración de DME del experimento.

ANEXO C: PERFIL DE TEMPERATURAS

Para conseguir una temperatura homogénea dentro de la zona de reacción y asegurar una buena interpretación de los resultados experimentales y un buen modelado, es importante utilizar perfiles de temperatura bien definidos en el horno. Por ello, antes de comenzar con la experimentación se ha llevado a cabo la obtención de los perfiles de temperatura a lo largo de la zona de reacción.

El horno, cuyo funcionamiento se encuentra explicado con detalle en el apartado B.2.2 del Anexo B, dispone de tres elementos calefactores eléctricos. Estos elementos pueden ajustarse individualmente, gracias a un controlador, para conseguir una zona de reacción isoterma en el reactor. Se considera que la zona de reacción se encuentra a temperatura homogénea cuando la variación de temperaturas a lo largo de dicha zona no excede de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

En primer lugar, para poder obtener el perfil de temperaturas del horno es necesario buscar experimentalmente los valores del punto de consigna del controlador para cada una de las resistencias, ya que existen ciertas desviaciones entre el valor de temperatura fijado en el *set point* y la temperatura que realmente se tiene en el reactor. De esta manera, para conseguir que durante la realización de los experimentos la temperatura sea la deseada en la zona de reacción, se han realizado perfiles de temperaturas a lo largo de la misma para una temperatura de 300°C , cada 50°C desde 400°C hasta 500°C , cada 25°C en el intervalo de 500°C a 1050°C y cada 50°C desde esta última temperatura hasta 1200°C . Se ha tomado este rango de temperaturas porque es el intervalo en el que se suele trabajar en la mayoría de experimentos realizados en esta instalación. Como el perfil de temperaturas se ve afectado por el flujo que circula por el reactor, para su realización se ha introducido un caudal volumétrico constante de N_2 de 1000 mL/min . Una parte de este caudal, más concretamente 700 mL/min , se introduce por el inyector lateral y los otros 300 mL/min restantes por los otros tres inyectores que dispone el reactor (ver apartado B.2.1 del Anexo B), intentando que el caudal sea de aproximadamente 100 mL/min por cada uno de ellos, reproduciendo así las condiciones en las que se llevarán a cabo los experimentos.

Para determinar el perfil de temperaturas, se introduce un termopar tipo K en la zona de reacción y se mide la temperatura real cada dos centímetros a lo largo de los 20 cm de los que consta dicha zona. Si los valores de temperaturas registrados no se ajustan a los valores deseados, se cambia la consigna de las resistencias y se vuelve a medir hasta que se consigue una temperatura homogénea y ajustada al valor deseado. La temperatura de consigna seleccionada para cada controlador puede verse en la Tabla C.1.

Tabla C.1 *Puntos de consigna de los elementos calefactores eléctricos para cada una de las temperaturas.*

Temperatura buscada (°C)	Set point del controlador 1 (°C)	Set point del controlador 2 (°C)	Set point del controlador 3 (°C)
300	267	287	295
400	365	385	390
450	415	435	440
500	455	475	490
525	470	500	515
550	495	525	540
575	520	550	565
600	545	575	590
625	575	605	615
650	600	630	640
675	625	655	665
700	650	680	690
725	680	710	715
750	710	740	740
775	735	765	765
800	760	790	790
825	787	820	815
850	810	840	840
875	835	865	865
900	860	890	890
925	887	917	917
950	912	942	942
975	937	967	967
1000	980	1000	1015
1025	1005	1025	1025
1050	1030	1050	1050
1100	1080	1100	1100
1150	1130	1150	1150
1200	1180	1200	1200

En la Figura C.1 se puede observar el resultado del perfil de temperaturas cada 50°C a partir de 500°C, una vez determinados los valores de consigna para cada temperatura. La longitud de 20 cm corresponde a la entrada de los gases en la zona de reacción y la longitud de 0 cm a la salida.

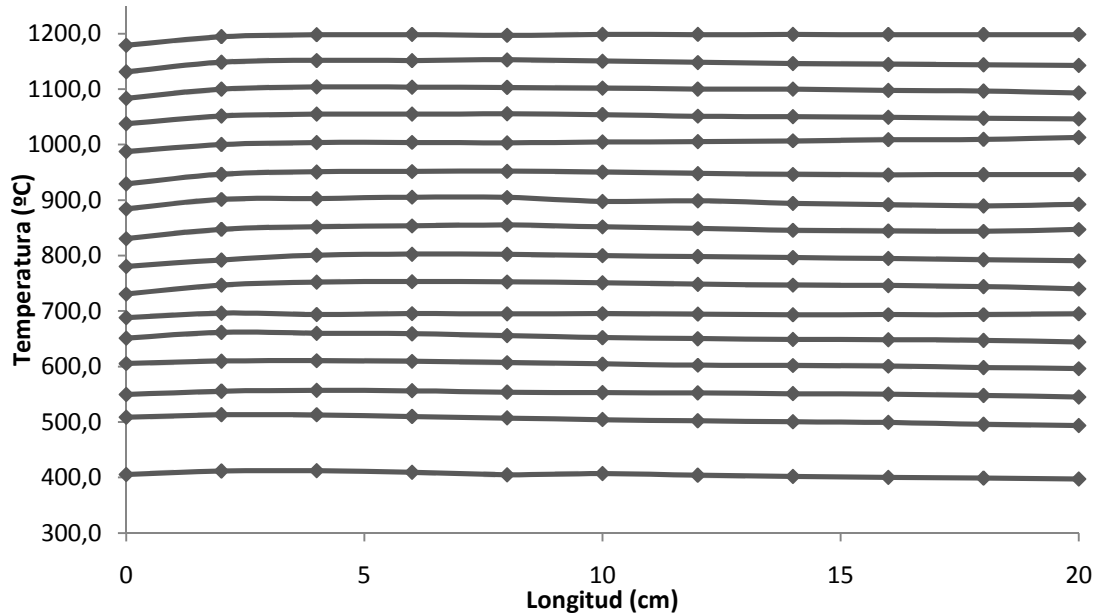


Figura C.1 Perfil de temperaturas a lo largo de la zona de reacción.

Un perfil de temperaturas ideal incluye una sección inicial antes del reactor a temperatura baja y constante seguida de un incremento instantáneo justo a la entrada del reactor hasta una temperatura alta y constante (zona de reacción), finalizando con una reducción de la misma a la salida del reactor similar a la inicial. Sin embargo, este perfil es imposible de crear, ya que siempre existe una zona de calentamiento y enfriamiento antes y después de la zona isoterma de reacción isoterma. No obstante, con valores precisos de los controladores, se puede conseguir una temperatura prácticamente constante a lo largo de los 20 cm que componen la zona de reacción.

ANEXO D: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

D.1 PREPARACIÓN PREVIA DE LOS EXPERIMENTOS

Antes de comenzar a realizar los 13 experimentos de los cuales consta este proyecto, hay que tener en cuenta una serie de detalles en cuanto a la preparación previa de los mismos.

- Se debe llevar a cabo la obtención de los perfiles de temperatura a lo largo de la zona de reacción para que de esta manera se consiga una temperatura homogénea durante la reacción y se asegure una buena interpretación de los resultados experimentales y un buen modelado (Ver Anexo C).
- El flujo de cada componente debe ser conocido. Puesto que se conoce el caudal total (1000 mlN/min) y la concentración inicial de cada reactivo en las botellas a presión (Ver Tabla B.1 del Anexo B), se puede calcular el flujo de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos a partir de la Ecuación D.1. El caudal de nitrógeno (gas inerte) en cada caso se determina como diferencia entre el caudal total de entrada (1000 mlN/min) y la suma de todos los caudales de gases reactivos en condiciones normales. Es importante destacar que los caudales se expresan en condiciones normales (760 mmHg y 273 K) con el objeto de utilizar siempre un mismo sistema de referencia. Por consiguiente, para calcular el caudal real introducido se utiliza la Ecuación D.2. Este caudal se mide mediante el uso de un burbujímetro.

$$Q_{\text{gas}}(\text{mlN/min}) = Q_{\text{Tolal}}(\text{mlN/min}) \frac{[\text{gas}]_{\text{exp}}}{[\text{gas}]_{\text{botella}}} \quad (\text{Ecuación D. 1})$$

$$Q_{\text{gas}}(\text{ml/min}) = \frac{Q_{\text{gas}}(\text{mlN/min}) \cdot T_{\text{laboratorio}}(\text{K}) \cdot 760}{P_{\text{laboratorio}}(\text{mmHg}) \cdot 273} \quad (\text{Ecuación D. 2})$$

- Se debe hacer un plan inicial de los experimentos incluyendo las concentraciones necesarias de las botellas y los flujos necesarios de cada compuesto.
- Hay que comprobar que todas las botellas de gases necesarias para llevar a cabo los experimentos están disponibles en el departamento, así como que se encuentren en cantidades suficientes.
- Se debe seleccionar un controlador de flujo másico adecuado para cada uno de los gases introducidos al reactor dependiendo del caudal a regular. Para ello hay que tener en cuenta que operan de manera óptima entre un 10% y un 90% de su capacidad de flujo máxima.

D.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se explica el procedimiento recomendado para llevar a cabo el experimento, incluyendo la preparación del equipo y realización de los experimentos.

D.2.1 PREPARACIÓN DEL EQUIPO

Antes de comenzar la parte experimental, se han de realizar una serie de actividades previas para asegurar que el equipo se encuentra completamente preparado para la realización de los experimentos.

- Revisar que el reactor de cuarzo está montado correctamente y revisar que todas las conexiones estén bien ajustadas, realizando su sellado con grasa de grafito, para evitar de esta forma posibles fugas.
- Conectar un filtro y un condensador con hielo a la salida del reactor para evitar que lleguen impurezas sólidas y vapor de agua procedentes de la reacción a los analizadores, ya que podrían dañarse y además el vapor de agua podría dar lugar a interferencias en la determinación de los compuestos de interés.
- Comprobar que el analizador de NO funciona correctamente, realizando su calibración.
- Calibrar el micro-cromatógrafo de gases para cada compuesto de interés utilizando patrones de concentraciones similares a las esperadas en los experimentos. Hay que apuntar que la calibración ya se encontraba realizada.

D.2.2 REALIZACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

Antes de realizar cualquier experimento han de conectarse adecuadamente las botellas a las líneas que transportan los correspondientes gases a los controladores y medidores de flujo. Los medidores, como ya se ha comentado anteriormente, se seleccionan dependiendo del flujo de reactante necesario en cada caso. Los gases reactantes se alimentan a la instalación a una presión de trabajo de 5 bares.

Se calibran los caudales, comprobando que se está suministrando el caudal deseado por cada una de las líneas, para lo cual se mide el flujo de cada reactante con un burbujímetro y se van ajustando los controladores de flujo másico hasta obtener el flujo deseado.

Una vez que se han comprobado las conexiones, se han calibrado los distintos aparatos y han sido ajustados los caudales de alimentación, se puede proceder a la realización del experimento. Para ello, la salida del reactor se conecta en serie con los distintos equipos de análisis y detección de los compuestos gaseosos descritos en el apartado B.3 del Anexo B. En primer lugar, la corriente de gases se hace pasar a través del espectrómetro FTIR, seguidamente se conecta el analizador de NO y por último el micro-cromatógrafo de gases. Para comprobar que la concentración de los reactivos es la adecuada, en primer lugar, se lleva a cabo una medición de dicha concentración a temperatura ambiente. Además de la medición a temperatura ambiente, los experimentos llevados a cabo abarcan un intervalo de

temperaturas desde 300°C (E12 y E13), 450°C (E7 y E9), 525°C (E10 y E11), 600°C (E5 y E6), 650°C (E4 y E8) y 700°C (E1, E2 y E3) hasta 1100°C. Para alcanzar la temperatura deseada en la zona de reacción y conseguir un perfil de temperaturas isoterma, se fijan las temperaturas de consigna en el controlador del horno (Ver Anexo C). Con el objetivo de detener la reacción a la salida de la zona de reacción, se hace pasar una corriente de aire de refrigeración a través de una camisa que rodea la salida del reactor.

Para la toma de datos es necesario esperar un tiempo razonable desde que se sube la temperatura del horno hasta que se considera que la concentración de los productos es estable (normalmente entre 15-20 minutos). La toma de datos en el FTIR se lleva a cabo tal y como se detalla en el apartado B.3.3 del Anexo B. En el analizador de NO la lectura es continua e inmediata, y en el micro-cromatógrafo de gases hay que considerar cada una de las medidas de todos los análisis realizados. Con este último equipo se realizan tres mediciones para cada una de las temperaturas de todos los experimentos, para posteriormente realizar una media. Cuando se finaliza la obtención de los datos para una temperatura, se sube la temperatura hasta el siguiente valor deseado, se espera hasta que su valor se estabilice de nuevo y se vuelve a empezar el proceso de toma de datos descrito.

Una vez finalizado el experimento se cierran las botellas de gases, se vacían las líneas, se apaga el horno, se pone el método de purga en el micro-cromatógrafo (apaga detectores y disminuye la temperatura de las columnas) y se apaga el ordenador del FTIR y de los controladores.

ANEXO E: RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este Anexo se recogen los resultados de todos los experimentos llevados a cabo durante la realización de este proyecto. La concentración de cada compuesto ha sido medida 3 veces con el fin de obtener unos resultados más exactos. La concentración de DME ha sido medida con el FTIR mientras que el resto de compuestos (C_2H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e H_2) se han cuantificado con el micro-cromatógrafo de gases. Los valores mostrados en las tablas (Tablas E.1 a E.13) son la media de las tres medidas realizadas. La medida de la concentración de NO en los experimentos en los que se ha introducido dicho compuesto para observar su interacción con los compuestos reaccionantes, se ha realizado con un analizador de NO, el cual proporciona una señal continua. La evolución de las concentraciones de C_2H_2 , DME, CO, CO_2 , H_2 y CH_4 , para los distintos experimentos se muestra también en las correspondientes gráficas (Figuras E.1 a E.37). En los experimentos E12 y E13 no se ha representado la concentración de H_2 , ni la concentración de CH_4 ya que estos dos compuestos no se forman en ninguno de los dos casos. En el experimento E13, tampoco se ha representado la evolución de la concentración de DME ya que este experimento se ha realizado en ausencia de dicho compuesto.

Tabla E.1 E1. Condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$); $Q = 1000$ mL/N/min. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500$ ppm; $[DME] = 50$ ppm; $[O_2] = 280$ ppm; $[H_2O] = 5001$ ppm; $[N_2]$: Balance.

T (°C)	T (K)	C_2H_2 [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO_2 [ppm]	CH_4 [ppm]	H_2 [ppm]
21	294	506	48	0	0	0	0
700	973	418	36	118	20	0	52
725	998	408	30	124	20	0	58
750	1023	400	25	143	25	0	69
775	1048	377	13	181	35	19	82
800	1073	367	0	185	55	21	89
825	1098	373	0	198	71	31	96
850	1123	374	0	170	81	33	90
900	1173	378	0	193	100	33	101
950	1223	378	0	187	113	26	92
1050	1323	326	0	204	142	21	171
1150	1423	178	0	526	179	20	633

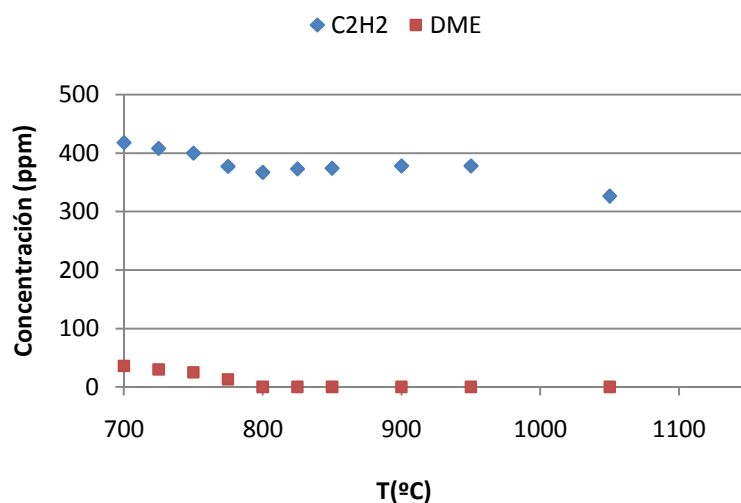


Figura E.1 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E1 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 50$ ppm)

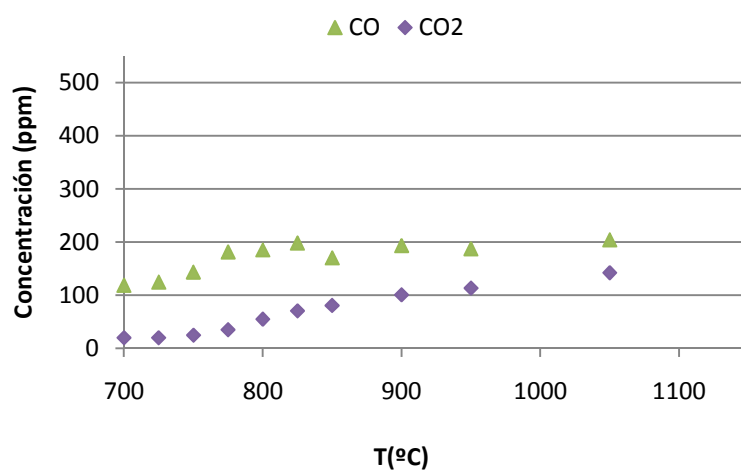


Figura E.2 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura.
E1 ($\lambda = 0,2$; [DME] = 50 ppm).

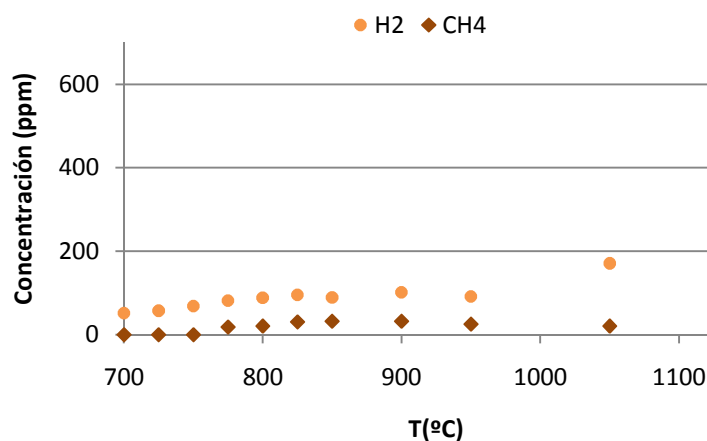


Figura E.3 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura.
E1 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 50$ ppm).

Tabla E.2 E2. Condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$); $Q = 1000 \text{ mlN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[O_2] = 370 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 4980 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
21	294	502	197	0	0	0	0
700	973	490	194	0	19	0	0
750	1023	469	152	0	27	46	37
800	1073	410	45	230	47	79	154
825	1098	396	12	339	68	96	210
850	1123	391	0	408	87	93	214
875	1148	397	0	339	100	100	220
900	1173	394	0	381	103	84	240
950	1223	398	0	453	115	76	245
1050	1323	400	0	396	144	77	261
1150	1423	282	0	413	185	46	546

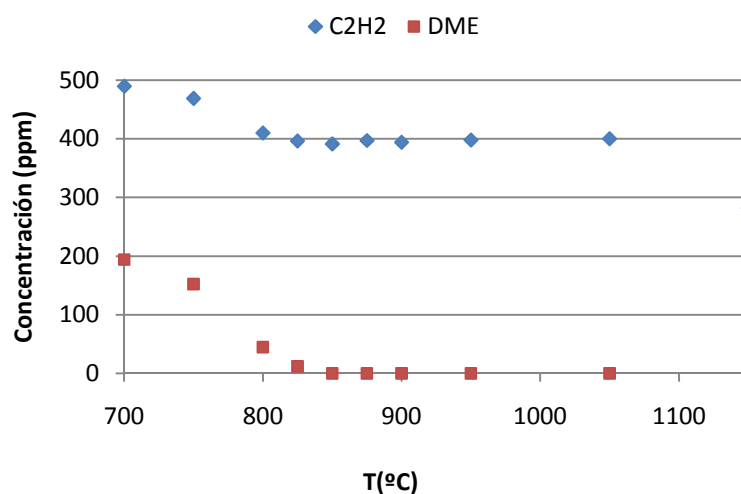


Figura E.4 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E2 ($\lambda=0,2$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

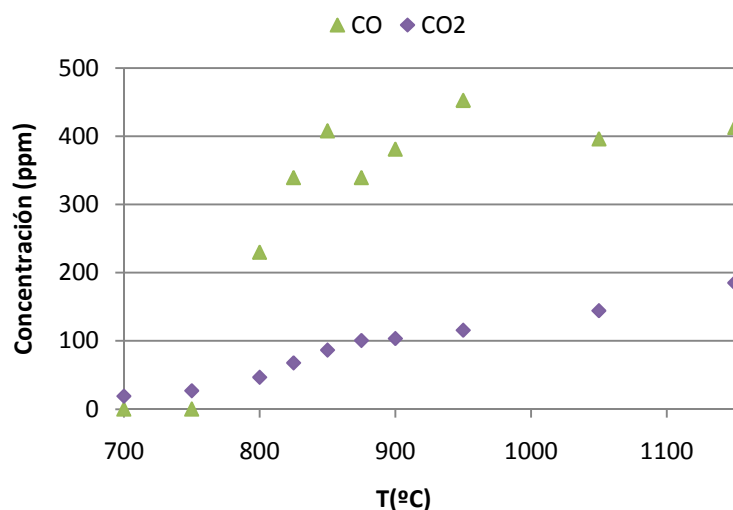


Figura E.5 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura.
E2 ($\lambda = 0,2$; [DME] = 200 ppm).

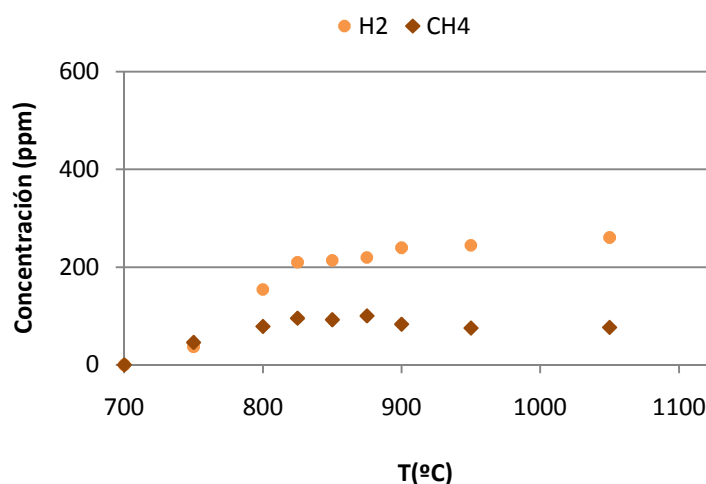


Figura E.6 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura.
E2 ($\lambda = 0,2$; [DME] = 200 ppm).

Tabla E.3 E3. Condiciones muy reductoras ($\lambda = 0,2$); $Q = 1000$ mL/min. Condiciones iniciales:
[C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm; [O₂] = 370 ppm; [H₂O] = 4980 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
21	294	490	210	0	0	535	0	0
700	973	482	187	0	18	523	0	0
750	1023	457	171	0	21	521	35	33
800	1073	397	42	221	41	517	75	140
825	1098	381	12	308	67	514	85	187

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
850	1123	375	0	328	84	515	87	213
875	1148	368	0	339	90	512	108	212
900	1173	366	0	356	103	512	74	214
950	1223	358	0	408	123	509	74	233
1050	1323	306	0	339	149	506	62	258
1150	1423	228	0	509	202	436	51	600

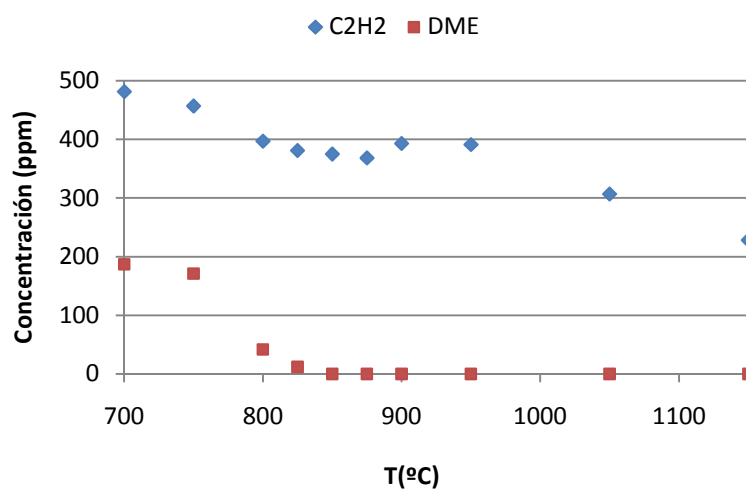


Figura E.7 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E3 ($\lambda=0,2$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

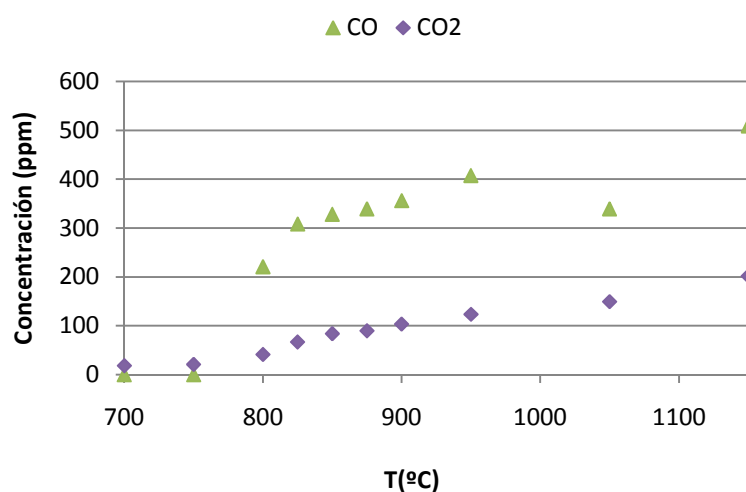


Figura E.8 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. E3 ($\lambda=0,2$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

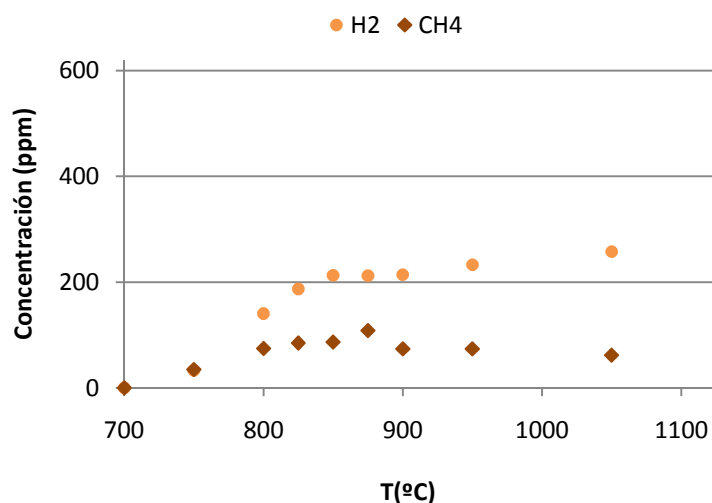


Figura E.9 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura.
E3 ($\lambda = 0,2$; [DME] = 200 ppm).

Tabla E.4 E4. Condiciones reductoras ($\lambda = 0,7$); $Q = 1000$ mlN/min. Condiciones iniciales:
[C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 50 ppm; [O₂] = 980 ppm; [H₂O] = 5343 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
22	295	489	48	0	0	0	0
650	923	418	44	101	24	0	0
700	973	375	34	130	32	0	29
750	1023	249	10	317	78	20	95
800	1073	42	0	570	302	25	110
825	1098	36	0	551	359	0	95
850	1123	65	0	549	348	0	88
900	1173	64	0	486	406	0	85
950	1223	58	0	447	467	0	93
1050	1323	25	0	396	550	0	179
1150	1423	0	0	355	592	0	219

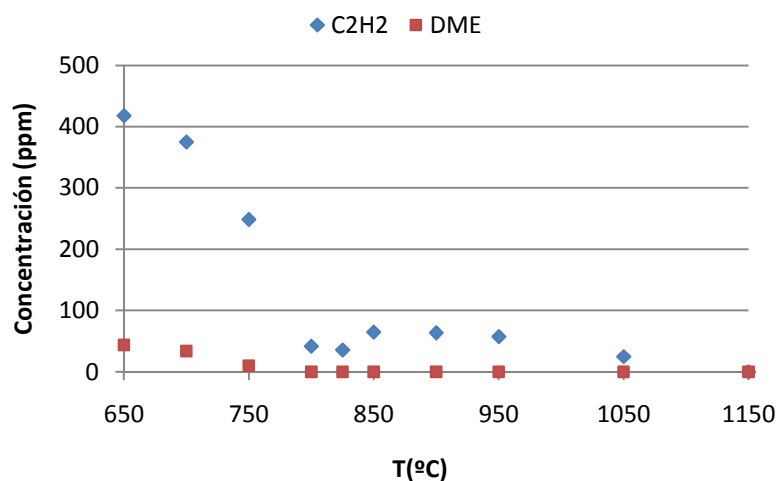


Figura E.10 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E4 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

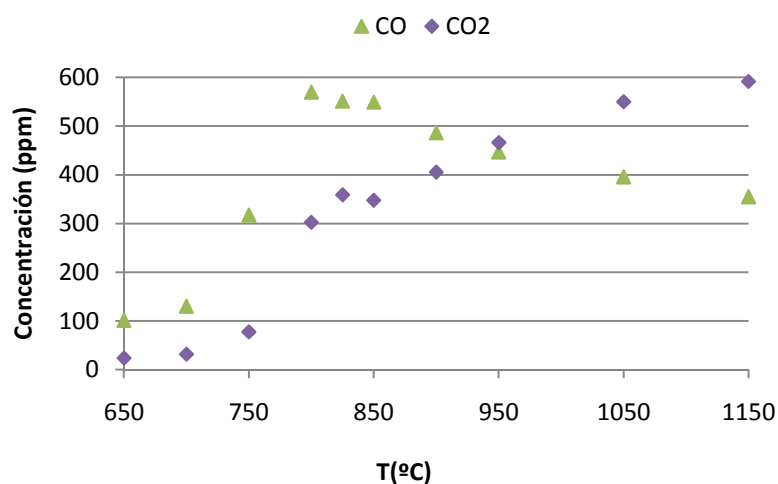


Figura E.11 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. E4 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

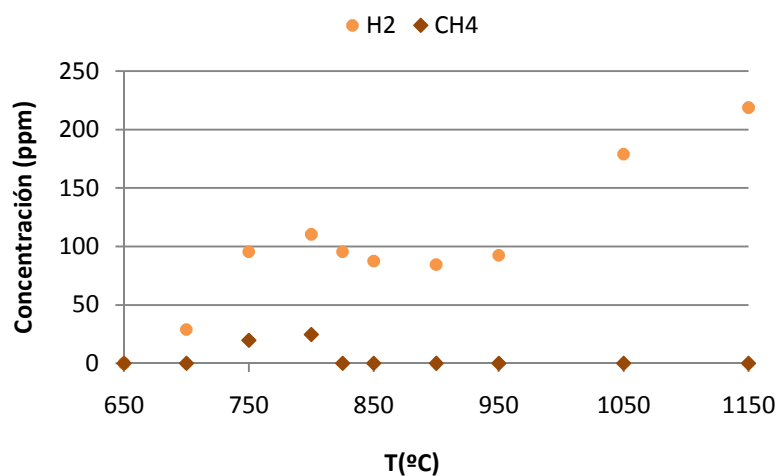


Figura E.12 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura. E4 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

Tabla E.5 E5. Condiciones reductoras ($\lambda = 0,7$); $Q = 1000 \text{ mLN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[O_2] = 1295 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 4987 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
22	295	538	223	0	0	0	0
600	873	514	215	0	21	0	0
700	973	496	205	0	38	0	0
750	1023	477	179	0	48	17	29
800	1073	356	60	453	93	66	183
825	1098	105	0	884	307	56	297
850	1123	67	0	850	422	54	225
875	1148	84	0	781	465	30	203
900	1173	85	0	713	519	37	198
950	1223	76	0	713	600	0	192
1050	1323	43	0	555	801	0	345
1150	1423	14	0	136	801	39	345

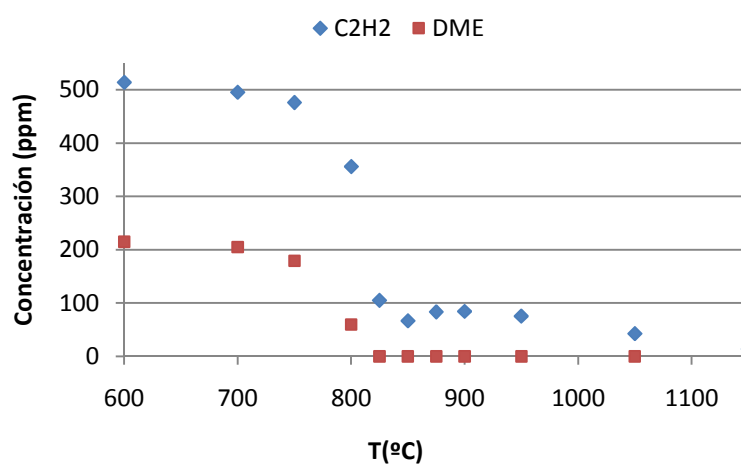


Figura E.13 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E5 ($\lambda = 0,7$; [DME] = 200 ppm).

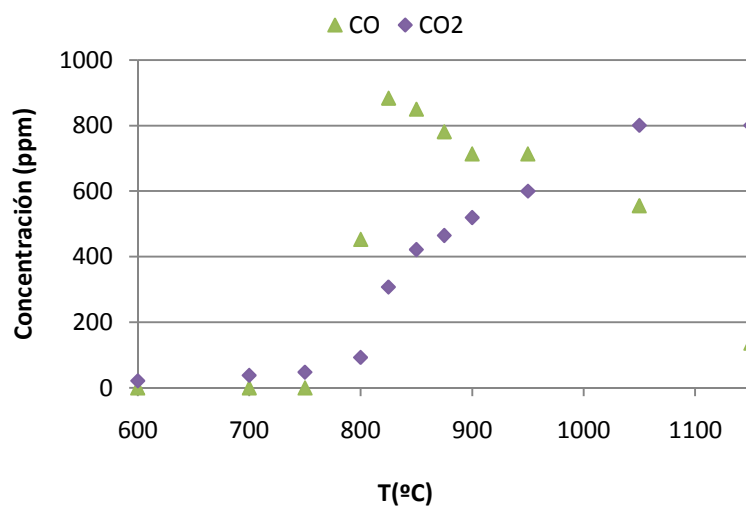


Figura E.14 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura.
E5 ($\lambda = 0,7$; [DME] = 200 ppm)

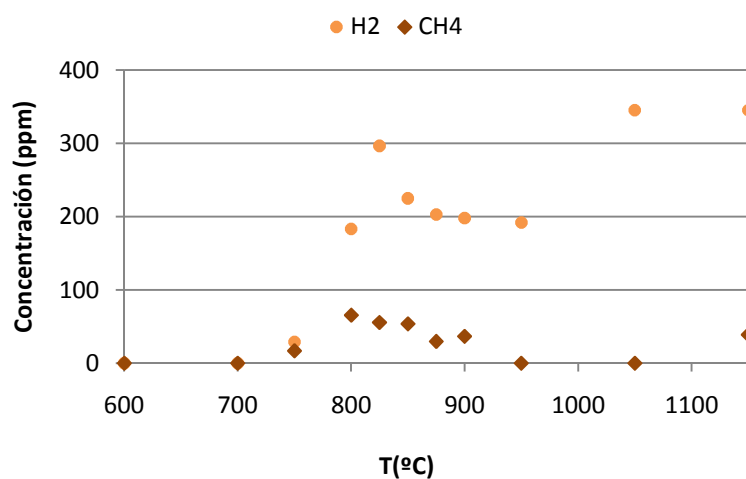


Figura E.15 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura.
E5 ($\lambda = 0,7$; [DME] = 200 ppm).

Tabla E.6 E6. Condiciones reductoras ($\lambda = 0,7$); Q = 1000 mlN/min. Condiciones iniciales:
[C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm; [O₂] = 1295 ppm; [H₂O] = 4987 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
22	295	532	218	0	0	505	0	0
600	873	513	214	0	22	501	0	0
700	973	484	201	0	42	501	0	0
750	1023	460	173	0	52	500	0	31
800	1073	347	64	448	100	495	87	161
825	1098	177	14	640	259	491	70	219
850	1123	118	0	728	357	492	40	188

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
875	1148	99	0	747	422	494	58	172
900	1173	94	0	736	498	493	28	171
950	1223	79	0	657	574	494	23	156
1050	1323	46	0	521	725	454	46	214
1150	1423	0	0	578	834	382	0	245

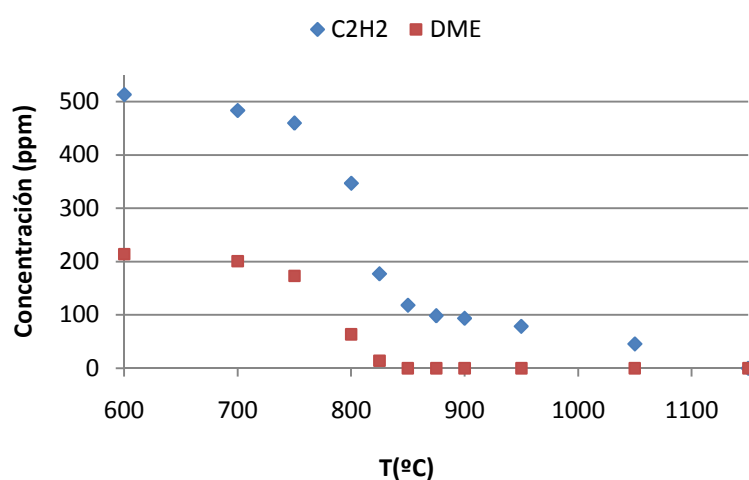


Figura E.16 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E6 ($\lambda = 0,7$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

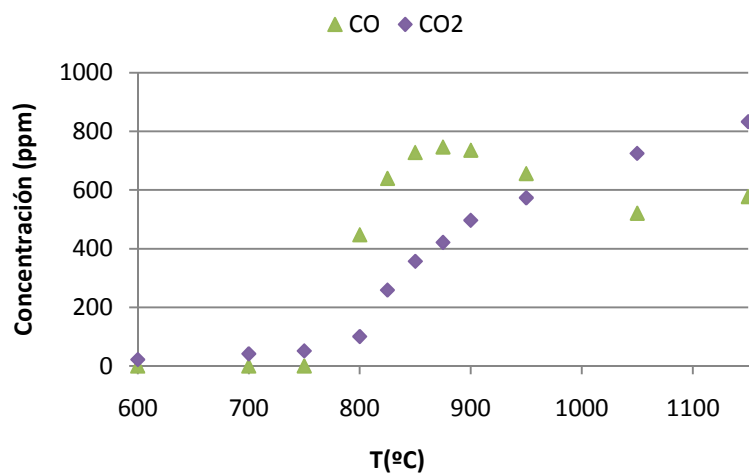


Figura E.17 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. E6 ($\lambda = 0,7$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

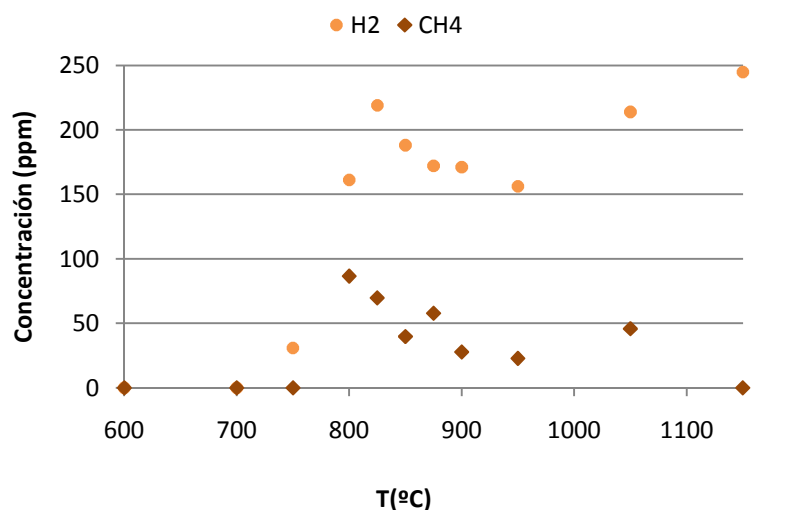


Figura E.18 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura.
E6 ($\lambda = 0,7$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

Tabla E.7 E7. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); Q = 1000 mlN/min. Condiciones iniciales:
[C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 50 ppm; [O₂] = 1400 ppm; [H₂O] = 5365 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
22	295	540	57	0	0	0	0
450	723	540	54	0	0	0	0
500	773	527	52	0	0	0	0
550	823	488	51	0	15	0	0
600	873	459	45	123	31	0	0
650	923	332	36	229	108	0	56
675	948	188	25	484	196	0	93
700	973	105	0	665	200	0	136
725	998	0	0	850	247	0	163
750	1023	0	0	542	603	0	57
775	1048	0	0	352	798	0	53
800	1073	0	0	297	875	0	45
850	1123	0	0	183	949	0	38
950	1223	0	0	151	1030	0	37
1150	1423	0	0	0	1081	0	0

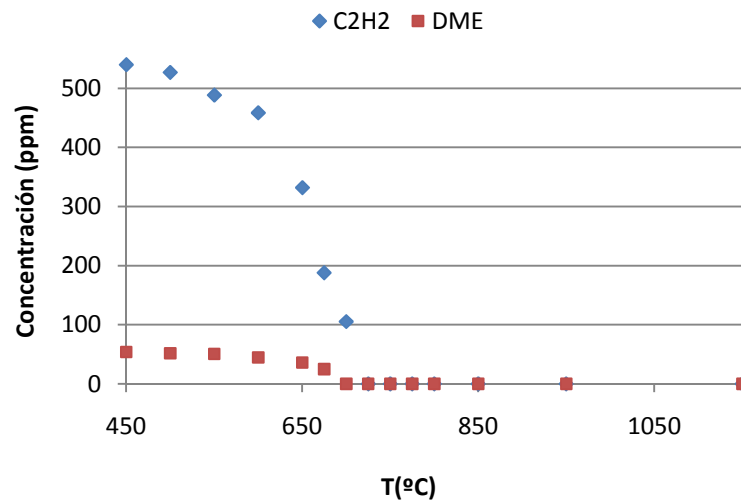


Figura E.19 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E7 ($\lambda = 1$; [DME] = 50 ppm).

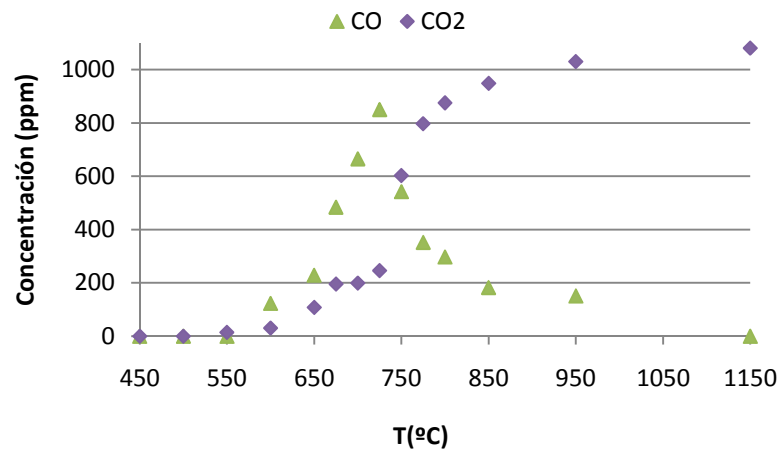


Figura E.20 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. E7 ($\lambda = 1$; [DME] = 50 ppm).

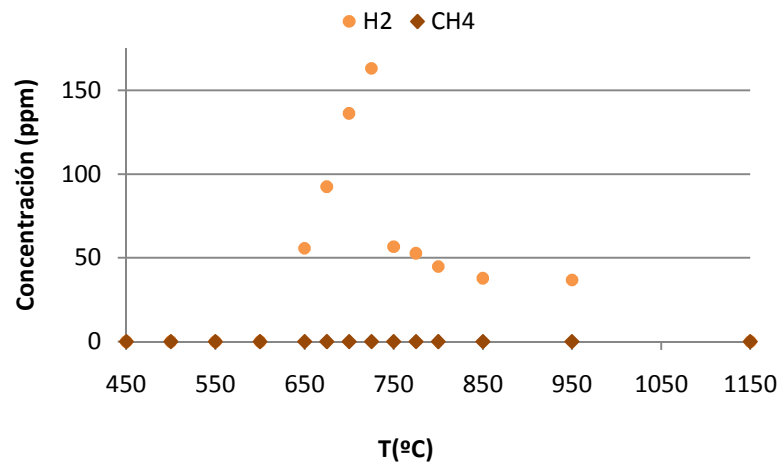


Figura E.21 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura. E7 ($\lambda = 1$; [DME] = 50 ppm).

Tabla E.8 E8. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); $Q = 1000 \text{ mlN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[O_2] = 1850 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 6009 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
25	298	492	213	0	0	0	0
650	923	433	203	0	30	0	33
700	973	392	193	113	50	0	52
725	998	380	180	223	57	0	65
750	1023	339	149	254	82	24	93
775	1048	195	102	464	237	51	141
800	1073	50	28	673	484	51	191
850	1123	0	0	277	1252	0	76
900	1173	0	0	181	1334	0	74
950	1223	0	0	175	1380	0	75
1050	1323	0	0	107	1445	0	68
1150	1423	0	0	0	1467	0	50

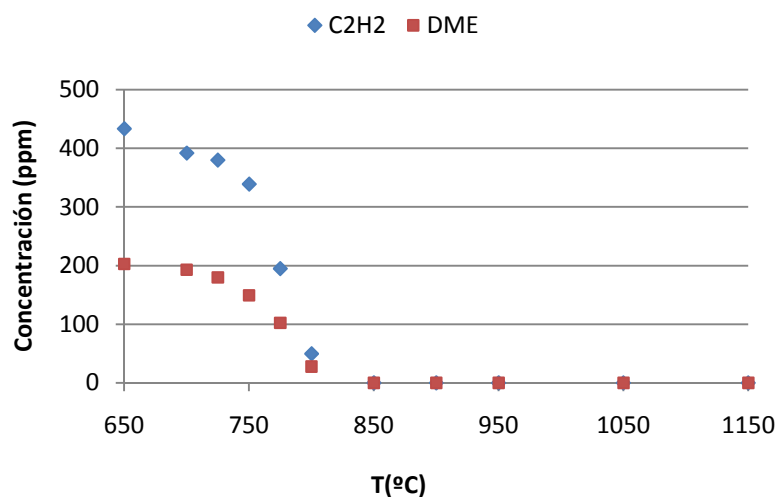


Figura E.22 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E8 ($\lambda = 1$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

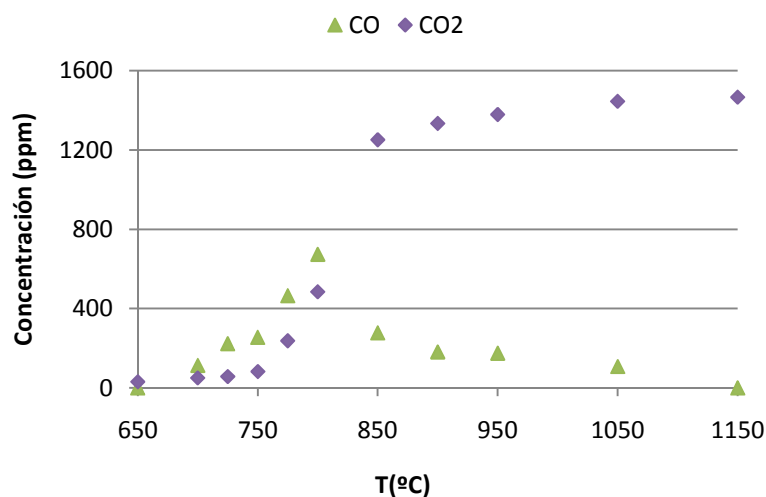


Figura E.23 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura.
E8 ($\lambda = 1$; [DME] = 200 ppm).

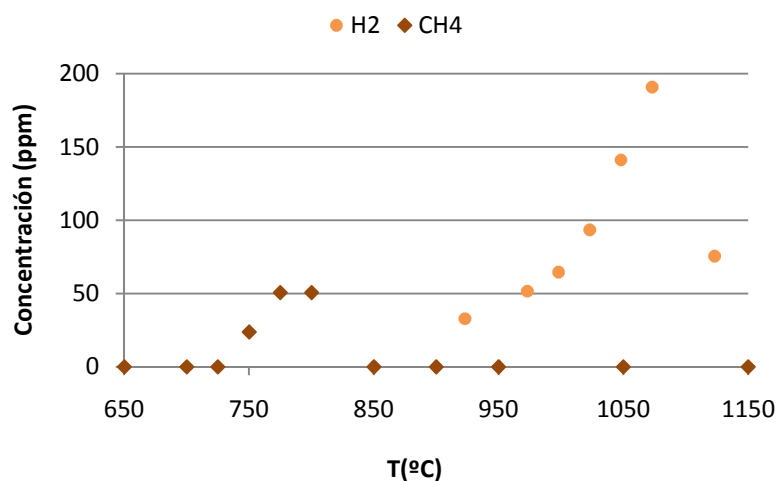


Figura E.24 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura.
E8 ($\lambda = 1$; [DME] = 200 ppm).

Tabla E.9 E9. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); $Q = 1000$ mL/min. Condiciones iniciales:
[C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm; [O₂] = 1850 ppm; [H₂O] = 5365 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
22	295	539	192	0	0	515	0	0
450	723	539	194	0	0	513	0	0
500	773	533	193	0	0	515	0	0
550	823	536	195	0	0	516	0	0
600	873	518	188	0	17	516	0	0
650	923	511	184	0	20	514	0	0

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
675	948	489	184	102	40	515	0	0
700	973	465	178	102	78	516	0	27
725	998	454	167	123	188	516	0	29
750	1023	437	157	177	200	516	0	38
775	1048	390	122	187	227	516	0	68
800	1073	242	71	411	243	510	0	136
850	1123	140	27	690	254	506	0	212
950	1223	0	0	772	711	511	0	117
1150	1423	0	0	389	1156	520	0	68

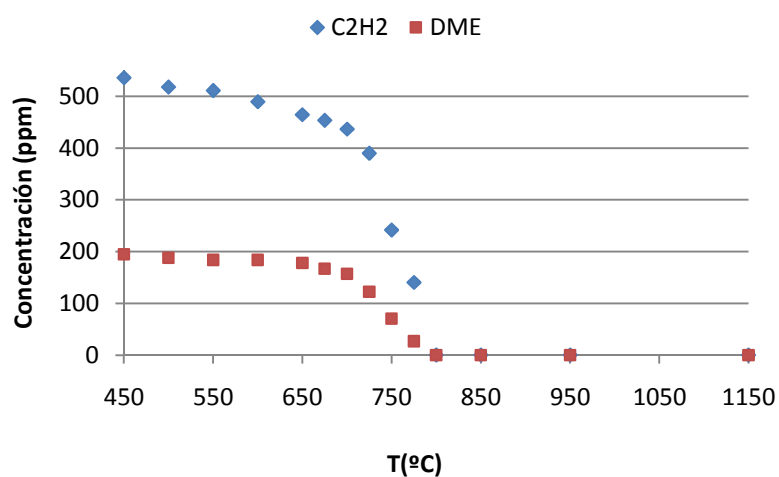


Figura E.25 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E9 ($\lambda = 1$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

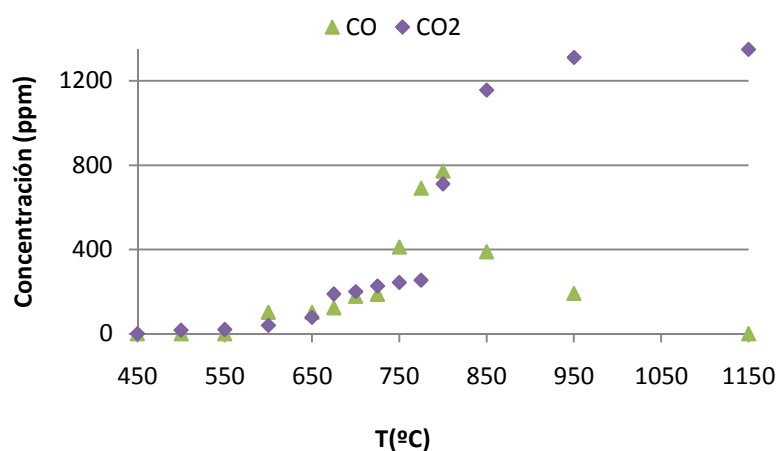


Figura E.26 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. E9 ($\lambda = 1$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

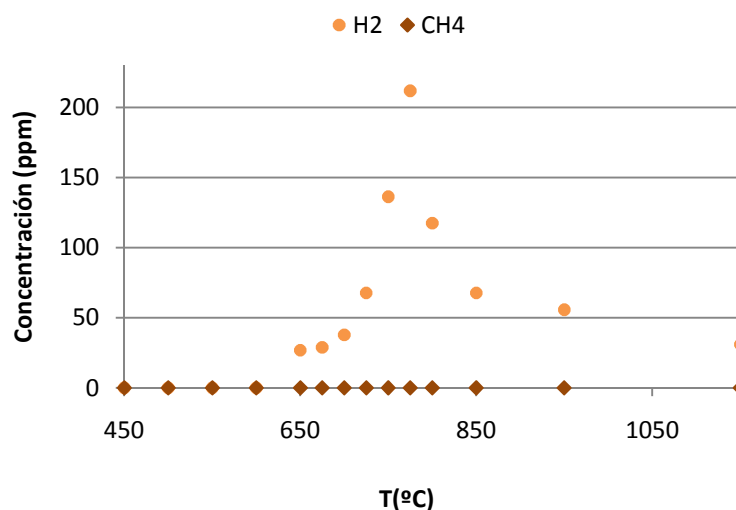


Figura E.27 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura. E9 ($\lambda = 1$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

Tabla E.10 E10. Condiciones oxidantes ($\lambda=20$); $Q = 1000$ mLN/min. Condiciones iniciales: [C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 50 ppm; [O₂] = 28000 ppm; [H₂O] = 5691 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
23	296	498	52	0	0	0	0
525	798	420	52	0	14	0	0
575	848	358	47	0	203	0	0
600	873	304	47	80	262	0	0
650	923	226	46	170	314	0	0
700	973	108	10	503	326	0	34
750	1023	0	0	436	654	0	0
800	1073	0	0	68	1017	0	0
950	1223	0	0	0	1161	0	0
1150	1423	0	0	0	1148	0	0

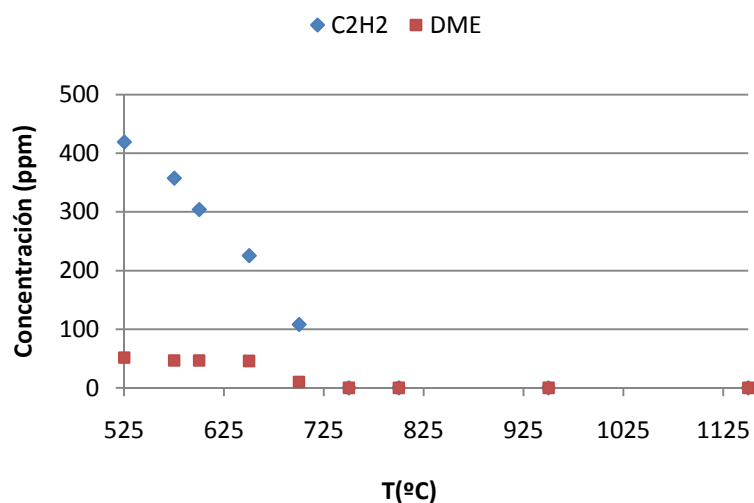


Figura E.28 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E10 ($\lambda = 20$; $[DME] = 50$ ppm).

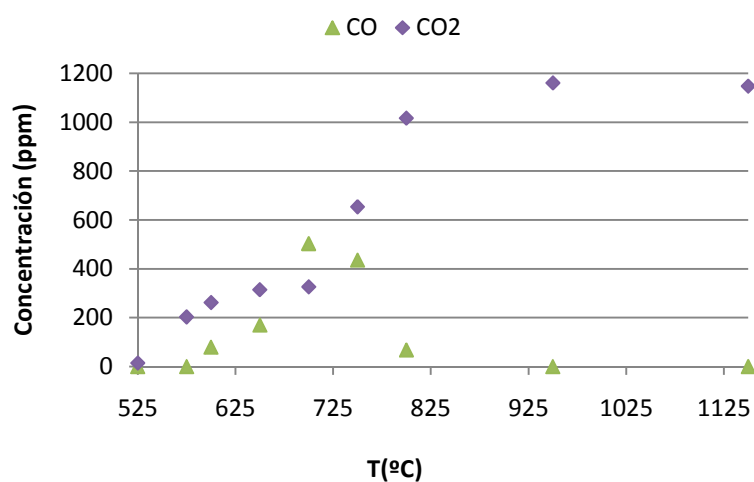


Figura E.29 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. E10 ($\lambda = 20$; $[DME] = 50$ ppm).

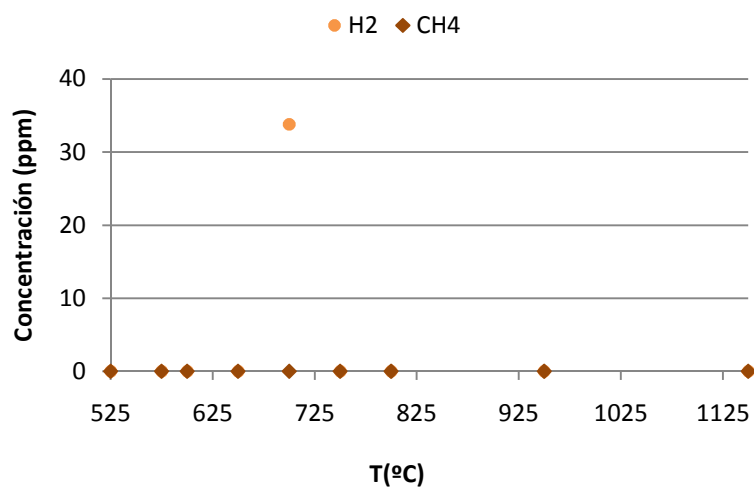


Figura E.30 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura. E10 ($\lambda = 20$; $[DME] = 50$ ppm).

Tabla E.11 E11. Condiciones oxidantes ($\lambda=20$); $Q = 1000 \text{ mLN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[O_2] = 37000 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 5652 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
24	297	496	203	0	0	0	0
525	798	428	202	0	83	0	0
550	823	356	199	53	168	0	0
575	848	291	199	124	267	0	0
600	873	215	193	174	347	0	0
625	898	158	184	184	412	0	0
650	923	144	167	246	423	0	18
675	948	116	132	339	418	0	27
700	973	68	65	520	453	26	45
725	998	23	0	832	423	26	58
775	1048	0	0	582	732	23	33
825	1098	0	0	68	1390	0	0
925	1198	0	0	0	1569	0	0

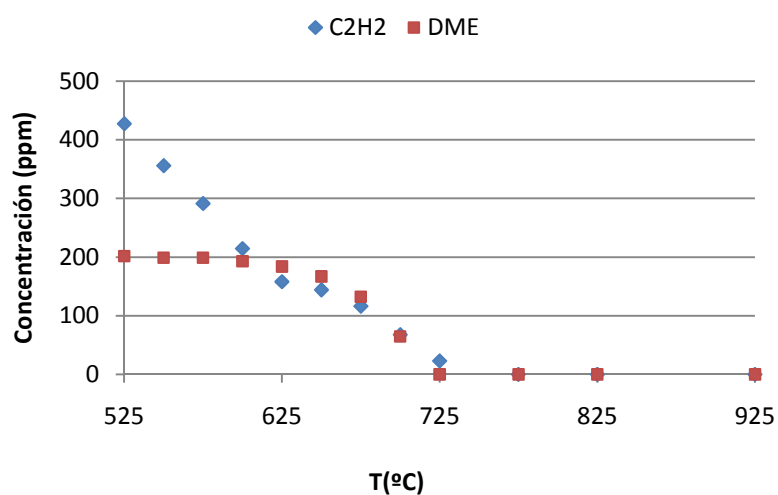


Figura E.31 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E11 ($\lambda = 20$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

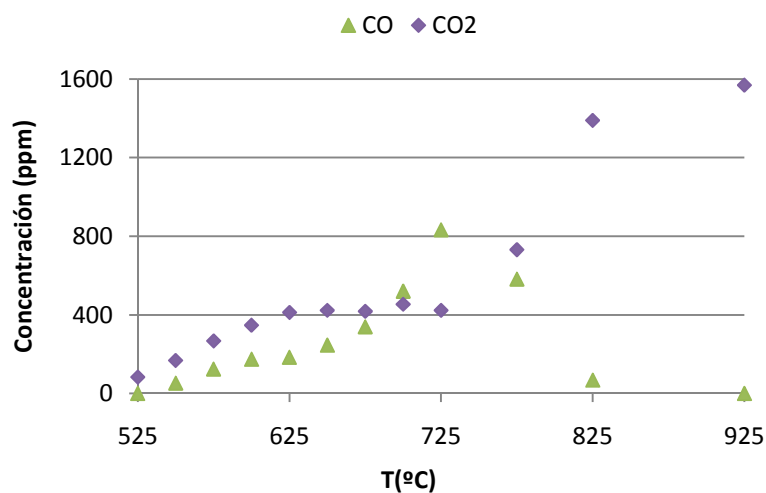


Figura E.32 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. E11 ($\lambda = 20$; [DME] = 200 ppm).

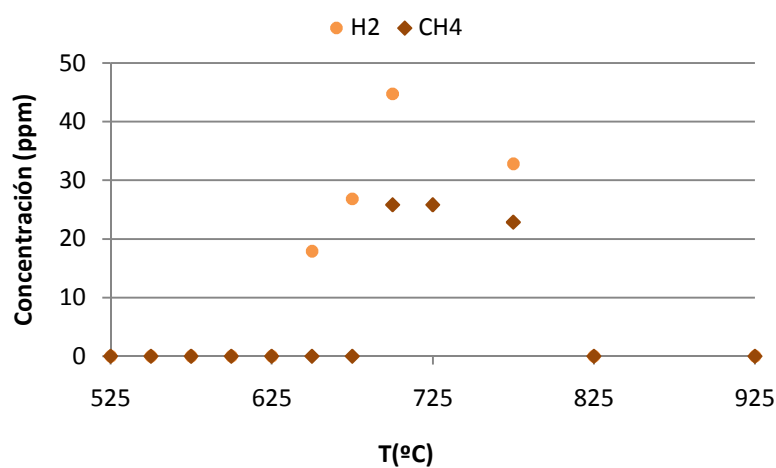


Figura E.33 Evolución de la concentración de H₂ y CH₄ en función de la temperatura. E11 ($\lambda = 20$; [DME] = 200 ppm).

Tabla E.12 E12. Condiciones oxidantes ($\lambda = 20$); Q = 1000 mlN/min. Condiciones iniciales: [C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm; [O₂] = 37000 ppm; [H₂O] = 5714 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
23	296	529	195	0	0	508	0	0
300	573	529	193	0	0	500	0	0
400	673	491	151	132	14	455	0	0
450	723	467	106	123	35	434	0	0
500	773	456	99	169	61	438	0	0
525	798	413	76	185	113	426	0	0
550	823	339	51	356	178	387	0	0

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	DME [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
575	848	227	0	644	272	344	0	0
600	873	121	0	822	373	378	0	0
650	923	0	0	644	778	468	0	0
700	973	0	0	412	1047	472	0	0
750	1023	0	0	224	1246	464	0	0
800	1073	0	0	118	1393	450	0	0
850	1123	0	0	0	1408	450	0	0
950	1223	0	0	0	1451	466	0	0
1150	1423	0	0	0	1446	483	0	0

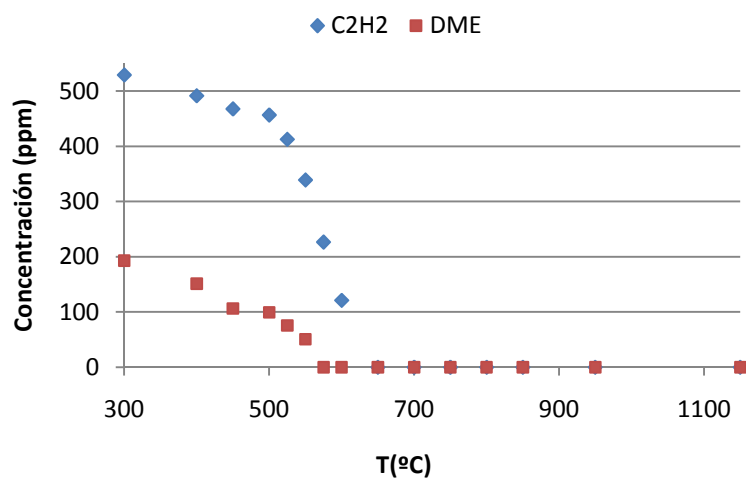


Figura E.34 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E12 ($\lambda = 20$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

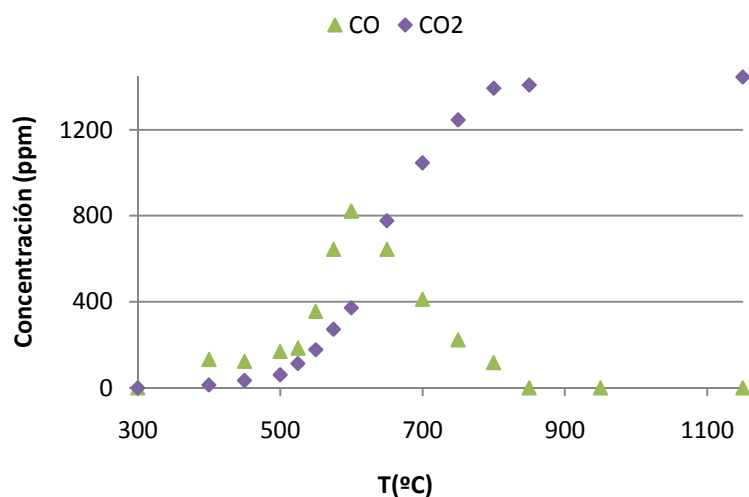


Figura E.35 Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura.
E12 ($\lambda=20$; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm).

Tabla E.13 E13. Condiciones oxidantes ($\lambda=20$); Q = 1000 mlN/min. Condiciones iniciales: [C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 0 ppm; [NO] = 500 ppm [O₂] = 25000 ppm; [H₂O] = 5714 ppm; [N₂]: Balance.

T (°C)	T (K)	C ₂ H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]
23	296	532	0	0	522	0	0
300	573	531	0	0	512	0	0
400	673	508	78	0	498	0	0
450	723	474	95	15	492	0	0
500	773	416	123	55	477	0	0
525	798	335	229	106	463	0	0
550	823	235	361	167	444	0	0
575	848	146	480	247	436	0	0
600	873	86	549	366	448	0	0
650	923	0	425	640	482	0	0
700	973	0	261	788	483	0	0
750	1023	0	171	895	467	0	0
800	1073	0	95	973	461	0	0
850	1123	0	0	1027	465	0	0
950	1223	0	0	1029	478	0	0
1150	1423	0	0	981	494	0	0

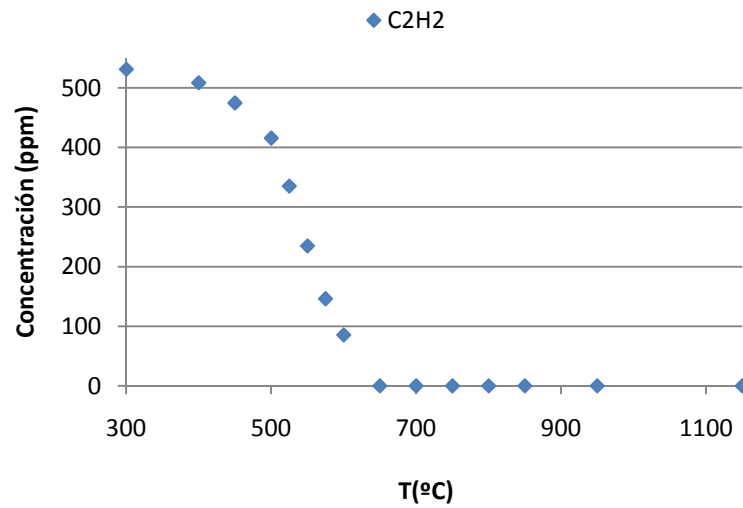


Figura E.36 Evolución de la concentración de la especie reactiva, Acetileno, en función de la temperatura. $E13$ ($\lambda = 20$; $[DME] = 0$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

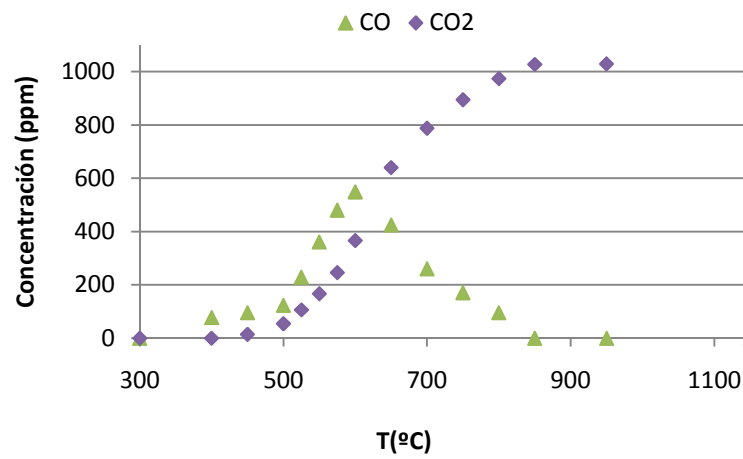


Figura E.37 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. $E13$ ($\lambda = 20$; $[DME] = 0$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

ANEXO F: SOFTWARE CHEMKIN

Para el desarrollo del modelado cinético del proceso de oxidación de mezclas acetileno-DME se ha utilizado el software de cinética química CHEMKIN. Este software es una herramienta informática, programada en código FORTRAN, orientada a resolver problemas que involucren modelos químicos complejos con cinéticas que pueden estar compuestas por muchas reacciones y especies químicas. CHEMKIN facilita la formulación, solución e interpretación de problemas en fase homogénea, e incluso algunos en fase heterogénea. Entre los problemas que se pueden simular mediante esta herramienta, los más relevantes son los relacionados con la combustión, la catálisis y la corrosión.

En este proyecto se utiliza la versión comercial del software, CHEMKIN-Pro (Chemkin-Pro, 2009), especialmente diseñada para aplicaciones de simulación química que requieran mecanismos complejos. CHEMKIN-Pro es una versión suministrada por la compañía *Reaction Design*, sucesora del código de combustión Chemkin-II (Kee y cols., 1989), desarrollado por los laboratorios *Sandia National*. Esta versión anterior del programa también ha sido utilizada para realizar los análisis de velocidad de reacción y análisis de sensibilidad. El principio de funcionamiento de la versión anterior (Chemkin-II) es el mismo que el de la versión comercial (CHEMKIN-Pro), y básicamente se diferencian en la forma de introducir los datos de entrada y en los archivos de salida generados.

F.1 ESTRUCTURA DEL PROGRAMA

La estructura general de CHEMKIN-Pro aparece en la Figura F.1.

El preprocesador o intérprete (*GAS-PHASE KINETICS Pre-processor*) es un programa que lee una descripción simbólica del mecanismo de reacción en fase gas y extrae los datos termodinámicos necesarios de cada especie involucrada en el mecanismo. Para su ejecución se necesitan dos ficheros, el mecanismo cinético en fase gas y los datos termodinámicos.

El mecanismo cinético en fase gas (*Gas Phase Chemistry*) es el fichero en el que se introducen las reacciones que integran el mecanismo de reacción. Este fichero se realiza en una notación química familiar y debe incluir los elementos y especies que intervienen en el mecanismo de reacción, así como la descripción del mismo. En la descripción de las reacciones, se incluyen los tres coeficientes de la ecuación de Arrhenius (Ecuación G.1 del Anexo G) modificada para el cálculo de la constante cinética de la reacción (Ver apartado G.2 del Anexo G).

El mecanismo de reacción puede incluir además algunas reacciones, como por ejemplo, las reacciones de recombinación o de disociación, que con frecuencia, requieren de la presencia de un tercer cuerpo para que puedan transcurrir. El tercer cuerpo es una especie que, aunque no participa en la reacción, es imprescindible para que ésta tenga lugar. Dicho tercer cuerpo actúa cediendo o absorbiendo la energía necesaria para que se produzca la reacción en el sentido en el que ocurre realmente. Las eficiencias de los terceros cuerpos para las especies seleccionadas han de ser especificadas a continuación de las reacciones que incluyen un tercer cuerpo.

El fichero de datos termodinámicos (*Thermodynamic Data*) es la base de datos donde está incluida toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. La base de datos debe contener una serie de datos para cada especie química en un formato específico. Concretamente se requiere: el nombre de la especie, su composición elemental, su carga electrónica y la indicación de su estado (sólido, líquido o gas), junto con 14 coeficientes de ajuste polinómico y el rango de temperaturas para el que el ajuste polinómico de los datos termodinámicos es válido (Ver apartado G.1 del Anexo G).

Cuando tanto el mecanismo cinético como los datos termodinámicos están en el formato adecuado, el *Pre-processor* se ejecuta para producir un fichero de *linkado* o unión (*GAS-PHASE KINETICS Linking File*), que contiene toda la información química requerida respecto a la cinética en fase gas del problema (elementos, especies y reacciones). Este fichero tiene que crearse para cualquier tipo de aplicación o modelo de reactor de Chemkin-Pro que se quiera realizar. Sin embargo, este fichero es un fichero binario que no se puede leer directamente. En su lugar, las llamadas a las subrutinas de inicialización dentro de la librería de subrutinas para la fase gas (*GAS-PHASE KINETICS Library*) facilitan la extracción de los datos almacenados. Estas subrutinas pueden ser llamadas para obtener ecuaciones de variables de estado, propiedades termodinámicas, velocidades de reacción, derivadas de las ecuaciones de las variables de estado, derivadas de las velocidades de reacción y parámetros de sensibilidad.

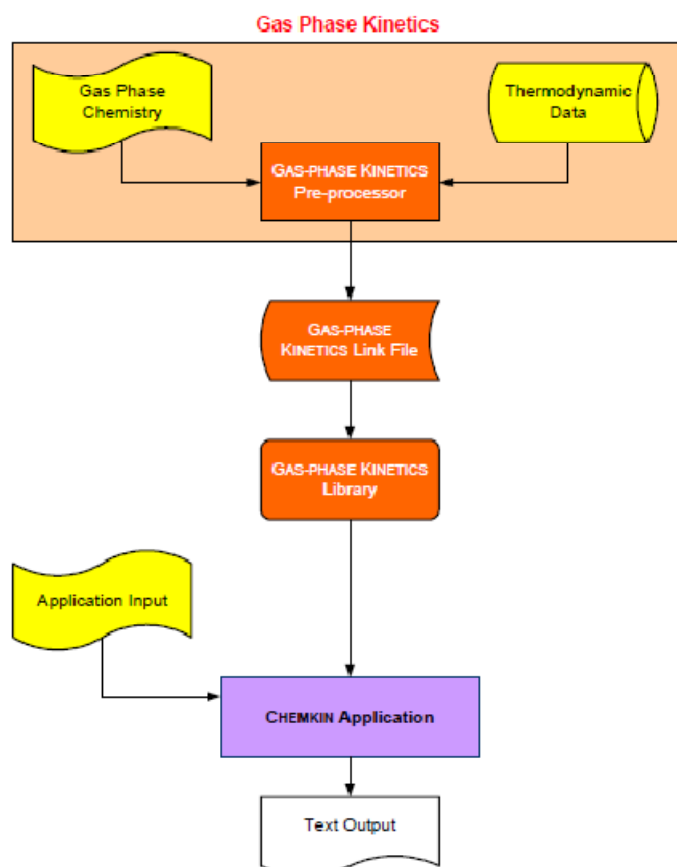


Figura F.1 Esquema de la estructura general de funcionamiento del software CHEMKIN-Pro.

El software CHEMKIN-Pro permite trabajar con muchos modelos de reactor distintos (*CHEMKIN Application*): reactores de flujo-pistón, de mezcla perfecta, de plasma, llamas, ondas

de choque, motores de combustión interna, etc. En este proyecto se trabaja con el modelo de Reactor de Flujo Pistón (PFR).

Una vez elegido el modelo de reactor, se deben especificar unas condiciones del proceso determinadas (*Application Input*). En este estudio se considera un modelo de presión y temperatura constantes, por lo que para cada análisis de simulación se requiere especificar las siguientes condiciones del proceso: temperatura, presión, concentración de cada una de las especies reaccionantes, caudal total de gases reactantes y dimensiones del reactor (longitud y diámetro). Respecto de la temperatura, se ha realizado el análisis a una temperatura constante, considerando que la zona de reacción es isoterma y suponiendo que las zonas anterior y posterior se encuentran a una temperatura muy baja a la que no se produce reacción. Aunque se ha elegido esta opción, es importante destacar que también se puede trabajar con perfil de temperaturas. De esta manera, para cada temperatura de análisis, se puede introducir el perfil de temperaturas completo a lo largo de la longitud del reactor.

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

F.2 OTRAS HERRAMIENTAS DEL PROGRAMA

Este software ofrece otras herramientas de gran utilidad como son el análisis de sensibilidad y análisis de velocidad de reacción.

El análisis de velocidad de reacción (*Reaction Path Analyzer Tool*) permite comparar la importancia de cada reacción con respecto al conjunto de reacciones en que interviene una especie determinada y todo ello con respecto al mecanismo global de reacción planteado en el modelo. De este modo, se pueden identificar los caminos preferenciales por los que transcurre un mecanismo de reacción en unas condiciones determinadas. Además, este análisis también puede utilizarse para la eliminación de reacciones que no contribuyan de forma significativa a la formación y destrucción de especies y poder así reducir los esquemas de reacción.

El análisis de sensibilidad (*Species Sensitivity Analysis*) permite obtener información cuantitativa de cómo los parámetros cinéticos utilizados pueden afectar a las predicciones de un modelo. El análisis de sensibilidad se realiza para una especie concreta, en este caso el CO, y ofrece un valor numérico para cada reacción incluida en el mecanismo, que representa la variación que sufriría la especie analizada si el parámetro pre-exponencial de esa reacción se duplicara.

ANEXO G: MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo cinético-químico seleccionado se muestra a continuación, incluyendo todas las especies y reacciones. Las reacciones del modelo se muestran con los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius modificada (Ecuación G.1) que se utiliza para el cálculo de la constante de velocidad de reacción (k):

$$k = A \cdot T^{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación G. 1})$$

Donde:

- A = Factor pre-exponencial (mol, cm, s, K).
- β = Exponente de la temperatura.
- E_a = Energía de activación (cal/mol).
- T = Temperatura (K).
- R = Constante universal de los gases (1,987 cal/mol·K).

Las especies y reacciones del Mecanismo inicial se muestran en los apartados G.1 y G.2, respectivamente, tal como se extraen del programa.

G.1 ESPECIES

ESPECIES CONSIDERADAS	C		PESO MOLECULAR	TEMPERATURA			COMP. ELEMENTAL			
	F	A		BAJA	ALTA	H	O	C	N	AR
	A	R								
1. C2H2	G	0	2.6038E+01	300	5000	2	0	2	0	0
2. CO	G	0	2.8011E+01	300	5000	0	1	1	0	0
3. CO2	G	0	4.4010E+01	300	5000	0	2	1	0	0
4. C2H5OH	G	0	4.6070E+01	200	6000	6	1	2	0	0
5. NO	G	0	3.0006E+01	300	5000	0	1	0	1	0
6. HCN	G	0	2.7026E+01	300	4000	1	0	1	1	0
7. C2H4	G	0	2.8054E+01	300	5000	4	0	2	0	0
8. C2H6	G	0	3.0070E+01	300	4000	6	0	2	0	0
9. CH4	G	0	1.6043E+01	300	5000	4	0	1	0	0
10. O2	G	0	3.1999E+01	300	5000	0	2	0	0	0
11. CH2O	G	0	3.0026E+01	300	5000	2	1	1	0	0
12. NO2	G	0	4.6005E+01	300	5000	0	2	0	1	0
13. H	G	0	1.0080E+00	300	5000	1	0	0	0	0
14. H2	G	0	2.0159E+00	300	5000	2	0	0	0	0
15. C	G	0	1.2011E+01	300	5000	0	0	1	0	0
16. CH	G	0	1.3019E+01	300	5000	1	0	1	0	0
17. CH2	G	0	1.4027E+01	300	4000	2	0	1	0	0
18. CH2(S)	G	0	1.4027E+01	300	4000	2	0	1	0	0
19. CH3	G	0	1.5035E+01	300	5000	3	0	1	0	0
20. O	G	0	1.5999E+01	300	5000	0	1	0	0	0
21. OH	G	0	1.7007E+01	300	5000	1	1	0	0	0

22. H2O	G 0	1.8015E+01	300	5000	2	1	0	0	0
23. C2	G 0	2.4022E+01	300	5000	0	0	2	0	0
24. C2H	G 0	2.5030E+01	300	4000	1	0	2	0	0
25. C2H3	G 0	2.7046E+01	300	4000	3	0	2	0	0
26. HCO	G 0	2.9019E+01	300	5000	1	1	1	0	0
27. N2	G 0	2.8013E+01	300	5000	0	0	0	2	0
28. C2H5	G 0	2.9062E+01	300	4000	5	0	2	0	0
29. CH2OH	G 0	3.1034E+01	250	4000	3	1	1	0	0
30. CH3O	G 0	3.1034E+01	300	3000	3	1	1	0	0
31. CH3OH	G 0	3.2042E+01	300	5000	4	1	1	0	0
32. HO2	G 0	3.3007E+01	300	5000	1	2	0	0	0
33. H2O2	G 0	3.4015E+01	300	5000	2	2	0	0	0
34. C3H2	G 0	3.8049E+01	150	4000	2	0	3	0	0
35. H2CCCH	G 0	3.9057E+01	300	4000	3	0	3	0	0
36. AR	G 0	3.9948E+01	300	5000	0	0	0	0	1
37. C2O	G 0	4.0022E+01	300	5000	0	1	2	0	0
38. C3H4	G 0	4.0065E+01	300	4000	4	0	3	0	0
39. C3H4P	G 0	4.0065E+01	300	4000	4	0	3	0	0
40. HCCO	G 0	4.1030E+01	300	4000	1	1	2	0	0
41. CH2CHCH2	G 0	4.1073E+01	300	4000	5	0	3	0	0
42. CH3CCH2	G 0	4.1073E+01	300	4000	5	0	3	0	0
43. CH3CHCH	G 0	4.1073E+01	300	4000	5	0	3	0	0
44. CH2CO	G 0	4.2038E+01	300	5000	2	1	2	0	0
45. HCCOH	G 0	4.2038E+01	300	4000	2	1	2	0	0
46. C3H6	G 0	4.2081E+01	300	5000	6	0	3	0	0
47. C2H2O	G 0	4.3046E+01	300	3000	3	1	2	0	0
48. CH2HCO	G 0	4.3046E+01	300	5000	3	1	2	0	0
49. CH3CO	G 0	4.3046E+01	300	5000	3	1	2	0	0
50. CH3HCO	G 0	4.4054E+01	300	5000	4	1	2	0	0
51. CH3O2	G 0	4.7034E+01	200	6000	3	2	1	0	0
52. CH3OOH	G 0	4.8042E+01	200	6000	4	2	1	0	0
53. OCHCHO	G 0	5.8037E+01	300	3000	2	2	2	0	0
54. C5H2	G 0	6.2072E+01	300	5000	2	0	5	0	0
55. C5H5	G 0	6.5096E+01	300	4000	5	0	5	0	0
56. H2C4O	G 0	6.6060E+01	300	4000	2	1	4	0	0
57. C6H2	G 0	7.4083E+01	300	5000	2	0	6	0	0
58. C6H4	G 0	7.6099E+01	300	5000	4	0	6	0	0
59. C6H5	G 0	7.7107E+01	300	4000	5	0	6	0	0
60. C6H6	G 0	7.8115E+01	300	5000	6	0	6	0	0
61. C6H5O	G 0	9.3106E+01	300	4000	5	1	6	0	0
62. C6H5C2H	G 0	1.0214E+02	300	4000	6	0	8	0	0
63. C5H4O	G 0	8.0087E+01	300	5000	4	1	5	0	0
64. C5H4OH	G 0	8.1095E+01	300	5000	5	1	5	0	0
65. C5H5O	G 0	8.1095E+01	300	5000	5	1	5	0	0
66. CH2CHCHCH2	G 0	5.4092E+01	300	4000	6	0	4	0	0
67. CH2CHCHCH	G 0	5.3084E+01	300	4000	5	0	4	0	0
68. C4H2	G 0	5.0061E+01	300	5000	2	0	4	0	0
69. HCCHCCH	G 0	5.1069E+01	300	4000	3	0	4	0	0
70. CH2CHCCH	G 0	5.2076E+01	300	4000	4	0	4	0	0
71. CH2CHCCH2	G 0	5.3084E+01	300	4000	5	0	4	0	0
72. H2CCCCCH	G 0	5.1069E+01	300	4000	3	0	4	0	0
73. C4H	G 0	4.9053E+01	300	5000	1	0	4	0	0
74. H2CCCCCH	G 0	6.3080E+01	300	4000	3	0	5	0	0
75. HCCCHCCH	G 0	6.3080E+01	300	4000	3	0	5	0	0
76. NO3	G 0	6.2005E+01	300	5000	0	3	0	1	0
77. HNO	G 0	3.1014E+01	300	5000	1	1	0	1	0
78. HONO	G 0	4.7013E+01	300	5000	1	2	0	1	0

79. H2NO	G 0	3.2022E+01	300	4000	2	1	0	1	0
80. NH3	G 0	1.7031E+01	300	5000	3	0	0	1	0
81. NH2	G 0	1.6023E+01	300	5000	2	0	0	1	0
82. NH	G 0	1.5015E+01	300	5000	1	0	0	1	0
83. N	G 0	1.4007E+01	300	5000	0	0	0	1	0
84. N2H2	G 0	3.0029E+01	300	5000	2	0	0	2	0
85. NNH	G 0	2.9021E+01	250	4000	1	0	0	2	0
86. N2O	G 0	4.4013E+01	300	5000	0	1	0	2	0
87. CN	G 0	2.6018E+01	300	5000	0	0	1	1	0
88. NCO	G 0	4.2017E+01	300	4000	0	1	1	1	0
89. HNCO	G 0	4.3025E+01	300	4000	1	1	1	1	0
90. HOCN	G 0	4.3025E+01	300	4000	1	1	1	1	0
91. HCNO	G 0	4.3025E+01	250	4000	1	1	1	1	0
92. C2N2	G 0	5.2036E+01	300	5000	0	0	2	2	0
93. NCN	G 0	4.0025E+01	300	4000	0	0	1	2	0
94. CH3CN	G 0	4.1053E+01	300	3000	3	0	2	1	0
95. CH2CN	G 0	4.0045E+01	300	3000	2	0	2	1	0
96. H2CN	G 0	2.8034E+01	300	4000	2	0	1	1	0
97. CH3NO	G 0	4.5041E+01	300	4000	3	1	1	1	0
98. C2H4OH	G 0	4.5062E+01	200	4000	5	1	2	0	0
99. CH3CHOH	G 0	4.5062E+01	300	4000	5	1	2	0	0
100. CH3CH2O	G 0	4.5062E+01	300	4000	5	1	2	0	0
101. CH3CHO	G 0	4.4054E+01	200	6000	4	1	2	0	0
102. CH3OCH3	G 0	4.6070E+01	300	4000	6	1	2	0	0
103. CH3OCH2	G 0	4.5062E+01	300	5000	5	1	2	0	0
104. HCOO	G 0	4.5018E+01	300	5000	1	2	1	0	0
105. CH3OCH2O2	G 0	7.7060E+01	300	5000	5	3	2	0	0
106. CH3OCH2O	G 0	6.1061E+01	300	5000	5	2	2	0	0
107. CH3OCH2O2H	G 0	7.8068E+01	300	5000	6	3	2	0	0
108. CH2OCH2O2H	G 0	7.7060E+01	300	5000	5	3	2	0	0
109. O2CH2OCH2O2H	G 0	1.0906E+02	300	5000	5	5	2	0	0
110. HO2CH2OCHO	G 0	9.2052E+01	300	5000	4	4	2	0	0
111. OCH2OCHO	G 0	7.5044E+01	300	5000	3	3	2	0	0
112. CH3NO2	G 0	6.1041E+01	300	4000	3	2	1	1	0
113. H2CNO2	G 0	6.0033E+01	300	4000	2	2	1	1	0
114. C2H5CHO	G 0	5.8081E+01	273	5000	6	1	3	0	0
115. C2H5CO	G 0	5.7073E+01	298	5000	5	1	3	0	0
116. HONO2	G 0	6.3013E+01	300	4000	1	3	0	1	0
117. H2CNO	G 0	4.4033E+01	300	4000	2	1	1	1	0
118. CH3ONO	G 0	6.1041E+01	300	4000	3	2	1	1	0
119. CH3ONO2	G 0	7.7040E+01	300	4000	3	3	1	1	0

G.2 REACCIONES

REACCIONES COSIDERADAS	A	β	Ea
1. OH+H2=H2O+H	2.14E+08	1.5	3449.0
2. O+OH=O2+H	2.02E+14	-0.4	0.0
3. O+H2=OH+H	5.06E+04	2.7	6290.0
4. H+O2+M=HO2+M	2.10E+18	-1.0	0.0
H2O	Enhanced by	1.000E+01	
CO2	Enhanced by	4.200E+00	

H2	Enhanced by	2.860E+00		
CO	Enhanced by	2.110E+00		
N2	Enhanced by	0.000E+00		
5. H+O2+N2=HO2+N2		6.70E+19	-1.4	0.0
6. OH+HO2=H2O+O2		1.90E+16	-1.0	0.0
7. H+HO2=2OH		1.69E+14	0.0	874.0
8. H+HO2=H2+O2		4.28E+13	0.0	1411.0
9. H+HO2=O+H2O		3.01E+13	0.0	1721.0
10. O+HO2=O2+OH		3.25E+13	0.0	0.0
11. 2OH=O+H2O		4.33E+03	2.7	-2485.7
12. H+H+M=H2+M		1.00E+18	-1.0	0.0
H2O	Enhanced by	0.000E+00		
H2	Enhanced by	0.000E+00		
CO2	Enhanced by	0.000E+00		
13. H+H+H2=H2+H2		9.20E+16	-0.6	0.0
14. H+H+H2O=H2+H2O		6.00E+19	-1.2	0.0
15. H+H+CO2=H2+CO2		5.49E+20	-2.0	0.0
16. H+OH+M=H2O+M		1.60E+22	-2.0	0.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
17. H+O+M=OH+M		6.20E+16	-0.6	0.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
18. O+O+M=O2+M		1.89E+13	0.0	-1788.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
CO	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
H2	Enhanced by	2.000E+00		
19. HO2+HO2=H2O2+O2		4.20E+14	0.0	11982.0
Declared duplicate reaction...				
20. HO2+HO2=H2O2+O2		1.30E+11	0.0	-1629.0
Declared duplicate reaction...				
21. H2O2+M=OH+OH+M		1.30E+17	0.0	45500.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
CO	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
H2	Enhanced by	2.000E+00		
22. H2O2+H=HO2+H2		1.69E+12	0.0	3755.0
23. H2O2+H=OH+H2O		1.02E+13	0.0	3576.0
24. H2O2+O=OH+HO2		6.63E+11	0.0	3974.0
25. H2O2+OH=H2O+HO2		7.83E+12	0.0	1331.0
26. CH3+CH3(+M)=C2H6(+M)		2.10E+16	-1.0	620.0
Low pressure limit: 0.12600E+51 -0.96700E+01 0.62200E+04				
TROE centering: 0.53250E+00 0.15100E+03 0.10380E+04 0.49700E+04				
N2	Enhanced by	1.430E+00		
H2O	Enhanced by	8.590E+00		
H2	Enhanced by	2.000E+00		
CO	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
27. CH3+H(+M)=CH4(+M)		1.30E+16	-0.6	383.0
Low pressure limit: 0.17500E+34 -0.47600E+01 0.24400E+04				
TROE centering: 0.78300E+00 0.74000E+02 0.29410E+04 0.69640E+04				
H2	Enhanced by	2.860E+00		
H2O	Enhanced by	8.570E+00		
CH4	Enhanced by	2.860E+00		
CO	Enhanced by	2.140E+00		
CO2	Enhanced by	2.860E+00		
C2H6	Enhanced by	4.290E+00		
N2	Enhanced by	1.430E+00		

28. CH ₄ +O ₂ =CH ₃ +HO ₂	7.90E+13	0.0	56000.0
29. CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	1.30E+04	3.0	8040.0
30. CH ₄ +OH=CH ₃ +H ₂ O	1.60E+06	2.1	2460.0
31. CH ₄ +O=CH ₃ +OH	1.02E+09	1.5	8604.0
32. CH ₄ +HO ₂ =CH ₃ +H ₂ O ₂	1.80E+11	0.0	18700.0
33. CH ₃ +HO ₂ =CH ₃ O+OH	8.00E+12	0.0	0.0
34. CH ₃ +O=CH ₂ O+H	8.00E+13	0.0	0.0
35. CH ₃ +O ₂ =CH ₃ O+O	2.87E+13	0.0	30481.0
36. CH ₃ +O ₂ =CH ₂ O+OH	1.85E+12	0.0	20315.0
37. CH ₃ +O ₂ (+M)=CH ₃ O ₂ (+M)	7.80E+08	1.2	0.0
Low pressure limit: 0.54000E+26 -0.33000E+01 0.00000E+00			
N ₂ Enhanced by	1.100E+00		
H ₂ O Enhanced by	1.000E+01		
38. CH ₃ O ₂ +H=CH ₃ O+OH	1.00E+14	0.0	0.0
39. CH ₃ O ₂ +O=CH ₃ O+O ₂	3.60E+13	0.0	0.0
40. CH ₃ O ₂ +OH=CH ₃ OH+O ₂	6.00E+13	0.0	0.0
41. CH ₃ O ₂ +HO ₂ =CH ₃ OOH+O ₂	2.50E+11	0.0	-1570.0
42. CH ₃ O ₂ +H ₂ O ₂ =CH ₃ OOH+HO ₂	2.40E+12	0.0	9940.0
43. CH ₃ O ₂ +CH ₂ O=CH ₃ OOH+HCO	2.00E+12	0.0	11665.0
44. CH ₃ O ₂ +CH ₄ =CH ₃ OOH+CH ₃	1.80E+11	0.0	18500.0
45. CH ₃ O ₂ +CH ₃ =CH ₃ O+CH ₃ O	2.40E+13	0.0	0.0
46. CH ₃ O ₂ +CH ₃ O=CH ₂ O+CH ₃ OOH	3.00E+11	0.0	0.0
47. CH ₃ O ₂ +CH ₂ OH=CH ₂ O+CH ₃ OOH	1.20E+13	0.0	0.0
48. CH ₃ O ₂ +CH ₃ OH=CH ₃ OOH+CH ₂ OH	1.80E+12	0.0	13700.0
49. CH ₃ O ₂ +CH ₃ O ₂ =CH ₃ O+CH ₃ O+O ₂	1.00E+11	0.0	300.0
50. CH ₃ O ₂ +CH ₃ O ₂ =CH ₃ OH+CH ₂ O+O ₂	4.00E+09	0.0	-2210.0
51. CH ₃ OOH=CH ₃ O+OH	6.30E+14	0.0	42300.0
52. CH ₃ OOH+H=CH ₃ O ₂ +H ₂	8.80E+10	0.0	1860.0
53. CH ₃ OOH+H=CH ₃ O+H ₂ O	8.20E+10	0.0	1860.0
54. CH ₃ OOH+O=CH ₃ O ₂ +OH	1.00E+12	0.0	3000.0
55. CH ₃ OOH+OH=CH ₃ O ₂ +H ₂ O	1.80E+12	0.0	-378.0
56. CH ₂ OH+H=CH ₃ +OH	1.00E+14	0.0	0.0
57. CH ₃ O+H=CH ₃ +OH	1.00E+14	0.0	0.0
58. CH ₃ +OH=CH ₂ +H ₂ O	7.50E+06	2.0	5000.0
59. CH ₃ +HCO=CH ₄ +CO	1.20E+14	0.0	0.0
60. CH ₃ +H=CH ₂ +H ₂	9.00E+13	0.0	15100.0
61. CH ₃ +OH(+M)=CH ₃ OH(+M)	6.30E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.18900E+39 -0.63000E+01 0.31000E+04			
TROE centering: 0.21050E+00 0.83500E+02 0.53980E+04 0.83700E+04			
N ₂ Enhanced by	1.430E+00		
H ₂ O Enhanced by	8.580E+00		
CO ₂ Enhanced by	3.000E+00		
CO Enhanced by	2.000E+00		
H ₂ Enhanced by	2.000E+00		
62. CH ₃ OH+OH=CH ₂ OH+H ₂ O	5.30E+04	2.5	960.0
63. CH ₃ OH+OH=CH ₃ O+H ₂ O	1.32E+04	2.5	960.0
64. CH ₃ OH+O=CH ₂ OH+OH	3.88E+05	2.5	3080.0
65. CH ₃ OH+H=CH ₂ OH+H ₂	1.70E+07	2.1	4868.0
66. CH ₃ OH+H=CH ₃ O+H ₂	4.24E+06	2.1	4868.0
67. CH ₃ OH+HO ₂ =CH ₂ OH+H ₂ O ₂	9.64E+10	0.0	12578.0
68. CH ₂ O+H(+M)=CH ₃ O(+M)	5.40E+11	0.5	2600.0
Low pressure limit: 0.15400E+31 -0.48000E+01 0.55600E+04			
TROE centering: 0.75800E+00 0.94000E+02 0.15550E+04 0.42000E+04			
N ₂ Enhanced by	1.430E+00		
H ₂ O Enhanced by	8.580E+00		

CO	Enhanced by	2.000E+00		
H2	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
69. H+CH2O(+M)=CH2OH(+M)		5.40E+11	0.5	3600.0
Low pressure limit: 0.91000E+32 -0.48200E+01 0.65300E+04				
TROE centering: 0.71870E+00 0.10300E+03 0.12910E+04 0.41600E+04				
N2	Enhanced by	1.430E+00		
H2O	Enhanced by	8.580E+00		
CO	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
H2	Enhanced by	2.000E+00		
70. CH3O+H=CH2O+H2		2.00E+13	0.0	0.0
71. CH2OH+H=CH2O+H2		2.00E+13	0.0	0.0
72. CH3O+OH=CH2O+H2O		1.00E+13	0.0	0.0
73. CH2OH+OH=CH2O+H2O		1.00E+13	0.0	0.0
74. CH3O+O=CH2O+OH		1.00E+13	0.0	0.0
75. CH2OH+O=CH2O+OH		1.00E+13	0.0	0.0
76. CH3O+O2=CH2O+HO2		6.30E+10	0.0	2600.0
77. CH2OH+O2=CH2O+HO2		1.57E+15	-1.0	0.0
Declared duplicate reaction...				
78. CH2OH+O2=CH2O+HO2		7.23E+13	0.0	3577.0
Declared duplicate reaction...				
79. CH2+H=CH+H2		1.00E+18	-1.6	0.0
80. CH2+OH=CH+H2O		1.13E+07	2.0	3000.0
81. CH2+OH=CH2O+H		2.50E+13	0.0	0.0
82. CH+O2=HCO+O		3.30E+13	0.0	0.0
83. CH+O=CO+H		5.70E+13	0.0	0.0
84. CH+OH=HCO+H		3.00E+13	0.0	0.0
85. CH+OH=C+H2O		4.00E+07	2.0	3000.0
86. CH+CO2=HCO+CO		3.40E+12	0.0	690.0
87. CH+H=C+H2		1.50E+14	0.0	0.0
88. CH+H2O=CH2O+H		5.72E+12	0.0	-751.0
89. CH+CH2O=CH2CO+H		9.46E+13	0.0	-515.0
90. CH+C2H2=C3H2+H		1.00E+14	0.0	0.0
91. CH+CH2=C2H2+H		4.00E+13	0.0	0.0
92. CH+CH3=C2H3+H		3.00E+13	0.0	0.0
93. CH+CH4=C2H4+H		6.00E+13	0.0	0.0
94. C+O2=CO+O		2.00E+13	0.0	0.0
95. C+OH=CO+H		5.00E+13	0.0	0.0
96. C+CH3=C2H2+H		5.00E+13	0.0	0.0
97. C+CH2=C2H+H		5.00E+13	0.0	0.0
98. CH2+CO2=CH2O+CO		1.10E+11	0.0	1000.0
99. CH2+O=CO+H+H		5.00E+13	0.0	0.0
100. CH2+O=CO+H2		3.00E+13	0.0	0.0
101. CH2+O2=CO+H2O		2.20E+22	-3.3	2867.0
102. CH2+O2=CO2+H+H		3.29E+21	-3.3	2867.0
103. CH2+O2=CH2O+O		3.29E+21	-3.3	2867.0
104. CH2+O2=CO2+H2		2.63E+21	-3.3	2867.0
105. CH2+O2=CO+OH+H		1.64E+21	-3.3	2867.0
106. CH2+CH2=C2H2+H+H		4.00E+13	0.0	0.0
107. CH2+HCCO=C2H3+CO		3.00E+13	0.0	0.0
108. CH2+C2H2=H2CCCH+H		1.20E+13	0.0	6600.0
109. CH2+CH4=CH3+CH3		4.30E+12	0.0	10030.0
110. CH2O+OH=HCO+H2O		3.43E+09	1.2	-447.0
111. CH2O+H=HCO+H2		1.30E+08	1.6	2166.0
112. CH2O+M=HCO+H+M		3.31E+16	0.0	81000.0
H2	Enhanced by	2.000E+00		

CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
113. CH2O+O=HCO+OH		1.80E+13	0.0	3080.0	
114. CH2O+CH3=HCO+CH4		7.80E-08	6.1	1967.0	
115. CH2O+HO2=HCO+H2O2		3.00E+12	0.0	3000.0	
116. CH2O+O2=HCO+HO2		6.00E+13	0.0	40660.0	
117. HCO+OH=H2O+CO		1.00E+14	0.0	0.0	
118. HCO+M=H+CO+M		3.48E+17	-1.0	17010.0	
CO	Enhanced by	1.870E+00			
H2	Enhanced by	1.870E+00			
CH4	Enhanced by	2.810E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
119. HCO+H=CO+H2		1.19E+13	0.2	0.0	
120. HCO+O=CO+OH		3.00E+13	0.0	0.0	
121. HCO+O=CO2+H		3.00E+13	0.0	0.0	
122. HCO+O2=HO2+CO		7.58E+12	0.0	406.0	
123. CO+O+M=CO2+M		6.17E+14	0.0	3000.0	
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
124. CO+OH=CO2+H		1.51E+07	1.3	-758.0	
125. CO+O2=CO2+O		2.53E+12	0.0	47688.0	
126. HO2+CO=CO2+OH		5.80E+13	0.0	22934.0	
127. C2H6+CH3=C2H5+CH4		5.50E-01	4.0	8300.0	
128. C2H6+H=C2H5+H2		5.40E+02	3.5	5210.0	
129. C2H6+O=C2H5+OH		3.00E+07	2.0	5115.0	
130. C2H6+OH=C2H5+H2O		7.23E+06	2.0	864.0	
131. C2H6+O2=C2H5+HO2		5.00E+13	0.0	55000.0	
132. C2H6+HO2=C2H5+H2O2		1.30E+13	0.0	20460.0	
133. C2H4+H=C2H3+H2		5.42E+14	0.0	14902.0	
134. C2H4+O=CH3+HCO		8.10E+06	1.9	180.0	
135. C2H4+O=CH2HCO+H		4.70E+06	1.9	180.0	
136. C2H4+O=CH2CO+H2		6.80E+05	1.9	180.0	
137. C2H4+OH=C2H3+H2O		2.02E+13	0.0	5955.0	
138. C2H4+O2=CH2HCO+OH		2.00E+08	1.5	39000.0	
139. C2H4+HO2=CH3HCO+OH		2.20E+12	0.0	17200.0	
140. C2H4+CH3=C2H3+CH4		5.00E+11	0.0	15000.0	
141. CH2+CH3=C2H4+H		4.00E+13	0.0	0.0	
142. C2H4+H(+M)=C2H5(+M)		1.08E+12	0.5	1822.0	
Low pressure limit: 0.11120E+35 -0.50000E+01 0.44480E+04					
TROE centering: 0.50000E+00 0.95000E+02 0.95000E+02 0.20000E+03					
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	5.000E+00			
143. C2H5+H=CH3+CH3		4.89E+12	0.3	0.0	
144. H+C2H5(+M)=C2H6(+M)		5.20E+17	-1.0	1580.0	
Low pressure limit: 0.20000E+42 -0.70800E+01 0.66850E+04					
TROE centering: 0.84220E+00 0.12500E+03 0.22190E+04 0.68820E+04					
H2	Enhanced by	2.000E+00			
CO	Enhanced by	2.000E+00			
CO2	Enhanced by	3.000E+00			

H2O	Enhanced by	5.000E+00		
145. C2H5+O2=C2H4+HO2		1.00E+10	0.0	-2190.0
146. C2H5+O=CH3+CH2O		4.20E+13	0.0	0.0
147. C2H5+O=CH3HCO+H		5.30E+13	0.0	0.0
148. C2H5+O=C2H4+OH		3.00E+13	0.0	0.0
149. C2H5+OH=C2H4+H2O		2.40E+13	0.0	0.0
150. C2H5+HCO=C2H6+CO		1.20E+14	0.0	0.0
151. C2H5+CH2O=C2H6+HCO		5.50E+03	2.8	5860.0
152. C2H5+CH3=C2H4+CH4		1.10E+12	0.0	0.0
153. C2H5+C2H5=C2H6+C2H4		1.50E+12	0.0	0.0
154. C2H2+O=CH2+CO		6.10E+06	2.0	1900.0
155. C2H2+O=HCCO+H		1.43E+07	2.0	1900.0
156. H2+C2H=C2H2+H		4.09E+05	2.4	864.3
157. H+C2H2(+M)=C2H3(+M)		3.64E+10	1.1	2640.0
Low pressure limit: 0.22540E+41 -0.72690E+01 0.65770E+04				
TROE centering: 0.50000E+00 0.67500E+03 0.67500E+03				
H2	Enhanced by	2.000E+00		
CO	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
158. C2H3+H=C2H2+H2		4.00E+13	0.0	0.0
159. C2H3+O=CH2CO+H		3.00E+13	0.0	0.0
160. C2H3+O2=CH2O+HCO		4.58E+16	-1.4	1015.0
161. C2H3+O2=CH2HCO+O		3.03E+11	-0.3	10.7
162. C2H3+O2=C2H2+HO2		1.34E+06	1.6	-383.5
163. C2H3+OH=C2H2+H2O		2.00E+13	0.0	0.0
164. C2H3+CH2=C3H4+H		3.00E+13	0.0	0.0
165. C2H3+C2H=C2H2+C2H2		3.00E+13	0.0	0.0
166. C2H3+C2H=H2CCCCH+H		3.00E+13	0.0	0.0
167. C2H3+CH3=C2H2+CH4		2.10E+13	0.0	0.0
168. C2H3+CH2O=C2H4+HCO		5.40E+03	2.8	5860.0
169. C2H3+HCO=C2H4+CO		9.00E+13	0.0	0.0
170. C2H3+C2H3=CH2CHCCH2+H		9.00E+12	0.0	0.0
171. C2H3+C2H3=H2CCCH+CH3		1.80E+13	0.0	0.0
172. C2H3+C2H3=C2H4+C2H2		6.30E+13	0.0	0.0
173. C2H3+CH=CH2+C2H2		5.00E+13	0.0	0.0
174. OH+C2H2=C2H+H2O		3.37E+07	2.0	14000.0
175. OH+C2H2=HCCOH+H		5.04E+05	2.3	13500.0
176. OH+C2H2=CH2CO+H		2.18E-04	4.5	-1000.0
177. OH+C2H2=CH3+CO		4.83E-04	4.0	-2000.0
178. OH+C2H2(+M)=C2H2OH(+M)		1.52E+08	1.7	1000.0
Low pressure limit: 0.18100E+24 -0.20000E+01 0.00000E+00				
H2	Enhanced by	2.000E+00		
CO	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
179. HCCOH+H=HCCO+H2		3.00E+07	2.0	1000.0
180. HCCOH+OH=HCCO+H2O		1.00E+07	2.0	1000.0
181. HCCOH+O=HCCO+OH		2.00E+07	3.0	1900.0
182. C2H2+O=C2H+OH		3.16E+15	-0.6	15000.0
183. C2H2OH+H=CH2HCO+H		5.00E+13	0.0	0.0
184. C2H2OH+O=OCHCHO+H		5.00E+13	0.0	0.0
185. C2H2OH+O2=OCHCHO+OH		1.00E+12	0.0	5000.0
186. CH2HCO+H=CH3+HCO		1.00E+14	0.0	0.0
187. CH2HCO+H=CH3CO+H		3.00E+13	0.0	0.0
188. CH2HCO+O=CH2O+HCO		5.00E+13	0.0	0.0
189. CH2HCO+OH=CH2CO+H2O		2.00E+13	0.0	0.0

190. CH ₂ HCO+OH=CH ₂ OH+HCO	1.00E+13	0.0	0.0
191. CH ₂ HCO+CH ₃ =C ₂ H ₅ +HCO	5.00E+13	0.0	0.0
192. CH ₂ HCO+CH ₂ =C ₂ H ₄ +HCO	5.00E+13	0.0	0.0
193. CH ₂ HCO+CH=C ₂ H ₃ +HCO	1.00E+14	0.0	0.0
194. CH ₂ HCO+O ₂ =OH+OCHCHO	2.22E+11	0.0	1500.0
195. OCHCHO+M=HCO+HCO+M	1.00E+17	0.0	25000.0
196. OCHCHO+H=CH ₂ O+HCO	3.00E+13	0.0	0.0
197. CH ₂ HCO+M=CH ₃ +CO+M	2.00E+16	0.0	42000.0
H2 Enhanced by	2.000E+00		
CO Enhanced by	2.000E+00		
CO ₂ Enhanced by	3.000E+00		
H ₂ O Enhanced by	5.000E+00		
198. CH ₃ HCO+OH=CH ₃ CO+H ₂ O	2.30E+10	0.7	-1110.0
199. CH ₃ HCO+H=CH ₃ CO+H ₂	4.10E+09	1.2	2400.0
200. CH ₃ HCO+CH ₃ =CH ₃ CO+CH ₄	2.00E-06	5.6	2464.0
201. CH ₃ CO(+M)=CH ₃ +CO(+M)	2.80E+13	0.0	17100.0
Low pressure limit: 0.21000E+16 0.00000E+00 0.14000E+05			
TROE centering: 0.50000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31			
H2 Enhanced by	2.000E+00		
CO Enhanced by	2.000E+00		
CO ₂ Enhanced by	3.000E+00		
H ₂ O Enhanced by	5.000E+00		
202. CH ₃ CO+H=CH ₃ +HCO	2.10E+13	0.0	0.0
203. CH ₃ CO+H=CH ₂ CO+H ₂	1.20E+13	0.0	0.0
204. CH ₃ CO+O=CH ₃ +CO ₂	1.50E+14	0.0	0.0
205. CH ₃ CO+O=CH ₂ CO+OH	4.00E+13	0.0	0.0
206. CH ₃ CO+OH=CH ₂ CO+H ₂ O	1.20E+13	0.0	0.0
207. CH ₃ HCO=CH ₃ +HCO	7.10E+15	0.0	81280.0
208. CH ₃ HCO+O=CH ₃ CO+OH	5.80E+12	0.0	1800.0
209. CH ₃ HCO+O ₂ =CH ₃ CO+HO ₂	3.00E+13	0.0	39000.0
210. CH ₃ HCO+HO ₂ =CH ₃ CO+H ₂ O ₂	3.00E+12	0.0	12000.0
211. CH ₂ CO+O=CO ₂ +CH ₂	1.75E+12	0.0	1350.0
212. CH ₂ CO+H=CH ₃ +CO	5.93E+06	2.0	1300.0
213. CH ₂ CO+H=HCCO+H ₂	3.00E+07	2.0	10000.0
214. CH ₂ CO+O=HCCO+OH	2.00E+07	2.0	10000.0
215. CH ₂ CO+OH=HCCO+H ₂ O	1.00E+07	2.0	3000.0
216. CH ₂ CO+OH=CH ₂ OH+CO	7.20E+12	0.0	0.0
217. CH ₂ CO+OH=CH ₃ +CO ₂	3.00E+12	0.0	0.0
218. CH ₂ +CO(+M)=CH ₂ CO(+M)	8.10E+11	0.5	4510.0
Low pressure limit: 0.18800E+34 -0.51100E+01 0.70950E+04			
TROE centering: 0.59070E+00 0.27500E+03 0.12260E+04 0.51850E+04			
H2 Enhanced by	2.000E+00		
CO Enhanced by	2.000E+00		
CO ₂ Enhanced by	3.000E+00		
H ₂ O Enhanced by	8.580E+00		
N ₂ Enhanced by	1.430E+00		
219. C ₂ H+O ₂ =CO+CO+H	2.52E+13	0.0	0.0
220. C ₂ H+C ₂ H ₂ =C ₄ H ₂ +H	2.47E+12	0.5	-391.0
221. C ₂ H+CH ₄ =CH ₃ +C ₂ H ₂	7.23E+12	0.0	976.0
222. CH+CO(+M)=HCCO(+M)	5.00E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.18800E+29 -0.37400E+01 0.19360E+04			
TROE centering: 0.57570E+00 0.23700E+03 0.16520E+04 0.50690E+04			
N ₂ Enhanced by	1.430E+00		
H ₂ O Enhanced by	8.580E+00		
CO Enhanced by	2.000E+00		

CO2	Enhanced by	3.000E+00			
H2	Enhanced by	2.000E+00			
223. HCCO+C2H2=H2CCCH+CO		1.00E+11	0.0	3000.0	
224. H+HCCO=CH2(S)+CO		1.00E+14	0.0	0.0	
225. O+HCCO=H+CO+CO		1.00E+14	0.0	0.0	
226. HCCO+O2=CO2+CO+H		1.40E+07	1.7	1000.0	
227. HCCO+O2=CO+CO+OH		2.88E+07	1.7	1000.0	
228. CH+HCCO=C2H2+CO		5.00E+13	0.0	0.0	
229. HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO		1.00E+13	0.0	0.0	
230. HCCO+OH=C2O+H2O		6.00E+13	0.0	0.0	
231. C2O+H=CH+CO		1.00E+13	0.0	0.0	
232. C2O+O=CO+CO		5.00E+13	0.0	0.0	
233. C2O+OH=CO+CO+H		2.00E+13	0.0	0.0	
234. C2O+O2=CO+CO+O		2.00E+13	0.0	0.0	
235. CH2(S)+M=CH2+M		1.00E+13	0.0	0.0	
H	Enhanced by	0.000E+00			
H2O	Enhanced by	0.000E+00			
C2H2	Enhanced by	0.000E+00			
C6H6	Enhanced by	0.000E+00			
N2	Enhanced by	0.000E+00			
AR	Enhanced by	0.000E+00			
236. CH2(S)+CH4=CH3+CH3		4.00E+13	0.0	0.0	
237. CH2(S)+C2H6=CH3+C2H5		1.20E+14	0.0	0.0	
238. CH2(S)+O2=CO+OH+H		7.00E+13	0.0	0.0	
239. CH2(S)+H2=CH3+H		7.00E+13	0.0	0.0	
240. CH2(S)+H2O=CH3+OH		3.01E+15	-0.6	0.0	
241. CH2(S)+H2O=CH2+H2O		3.00E+13	0.0	0.0	
242. CH2(S)+C2H2=H2CCCH+H		1.80E+14	0.0	0.0	
243. CH2(S)+C2H2=CH2+C2H2		4.00E+13	0.0	0.0	
244. CH2(S)+H=CH2+H		2.00E+14	0.0	0.0	
245. CH2(S)+O=CO+H+H		3.00E+13	0.0	0.0	
246. CH2(S)+OH=CH2O+H		3.00E+13	0.0	0.0	
247. CH2(S)+H=CH+H2		3.00E+13	0.0	0.0	
248. CH2(S)+CO2=CH2O+CO		3.00E+12	0.0	0.0	
249. CH2(S)+CH3=C2H4+H		2.00E+13	0.0	0.0	
250. CH2(S)+CH2CO=C2H4+CO		1.60E+14	0.0	0.0	
251. CH2(S)+C6H6=C6H5+CH3		1.70E+14	0.0	0.0	
252. CH2(S)+C6H6=CH2+C6H6		7.00E+13	0.0	0.0	
253. CH2(S)+N2=CH2+N2		1.26E+13	0.0	430.0	
254. CH2(S)+AR=CH2+AR		1.45E+13	0.0	884.0	
255. C2H+O=CH+CO		5.00E+13	0.0	0.0	
256. C2H+OH=HCCO+H		2.00E+13	0.0	0.0	
257. C2H+OH=C2+H2O		4.00E+07	2.0	8000.0	
258. C2+H2=C2H+H		4.00E+05	2.4	1000.0	
259. C2+O2=CO+CO		5.00E+13	0.0	0.0	
260. C2+OH=C2O+H		5.00E+13	0.0	0.0	
261. C4H2+OH=H2C4O+H		6.66E+12	0.0	-410.0	
262. C3H2+O2=HCCO+CO+H		2.00E+12	0.0	1000.0	
263. C3H2+O=C2H2+CO		1.00E+14	0.0	0.0	
264. C3H2+OH=C2H2+HCO		5.00E+13	0.0	0.0	
265. C3H2+CH2=H2CCCCH+H		3.00E+13	0.0	0.0	
266. C3H2+CH3=CH2CHCCH+H		2.00E+13	0.0	0.0	
267. C3H2+C2H2=HCCCHCCH+H		5.00E+12	0.0	5000.0	
268. C3H2+H2CCCH=C6H4+H		1.00E+13	0.0	0.0	
269. C3H2+HCCO=HCCCHCCH+CO		3.00E+13	0.0	0.0	
270. C3H2+CH2(S)=H2CCCCH+H		5.00E+13	0.0	0.0	
271. H2C4O+OH=C2H2+CO+HCO		1.00E+13	0.0	0.0	

272.	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	3.00E+10	0.0	2868.0
273.	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	1.40E+14	0.0	0.0
274.	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	5.00E+13	0.0	1000.0
275.	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{OH} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+13	0.0	0.0
276.	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}$	4.00E+13	0.0	0.0
277.	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH} = \text{HCCHCCH} + \text{H}$	7.00E+13	0.0	0.0
278.	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}$	7.00E+13	0.0	0.0
279.	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{OH} = \text{HCCHCCH} + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+06	2.0	5000.0
280.	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H} = \text{HCCHCCH} + \text{H}_2$	2.00E+07	2.0	15000.0
281.	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2.0	2000.0
282.	$\text{H} + \text{HCCHCCH} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}$	1.00E+14	0.0	0.0
283.	$\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCCO}$	1.00E+12	0.0	0.0
284.	$\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{OH} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	0.0	0.0
285.	$\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}$	2.00E+13	0.0	0.0
286.	$\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{O} = \text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{H}$	2.00E+13	0.0	0.0
287.	$\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	5.00E+13	0.0	0.0
288.	$\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{CH}_2 = \text{C}_3\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}$	2.00E+13	0.0	0.0
289.	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H} = \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}_2$	3.00E+07	2.0	5000.0
290.	$\text{CH}_2\text{CHCHCH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+07	2.0	1000.0
291.	$\text{CH}_2\text{CHCHCH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}_2$	3.00E+07	2.0	1000.0
292.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$	3.00E+07	2.0	8000.0
293.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+06	2.0	5000.0
294.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}$	2.40E+13	0.0	4700.0
295.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}$	2.00E+12	0.0	5000.0
296.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CHCHCH} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	8.21E+08	0.8	6348.0
297.	$\text{HCCHCCH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$	1.67E+10	0.4	7719.3
298.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_4\text{P} + \text{H}$	1.00E+13	0.0	5000.0
299.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2$	3.00E+07	2.0	5000.0
300.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+07	2.0	1000.0
301.	$\text{C}_3\text{H}_4\text{P} + \text{H} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2$	3.00E+07	2.0	5000.0
302.	$\text{C}_3\text{H}_4\text{P} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	1.00E+14	0.0	4000.0
303.	$\text{C}_3\text{H}_4\text{P} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+07	2.0	1000.0
304.	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}$	5.00E+13	0.0	0.0
305.	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2.0	1000.0
306.	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O}$	2.60E+13	0.0	6120.0
Declared duplicate reaction...				
307.	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O}$	3.00E+13	0.0	8981.0
Declared duplicate reaction...				
308.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{CO}$	7.40E+11	0.0	43853.0
309.	$\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_2 = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$	1.30E+13	0.0	4326.0
310.	$\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_2 + \text{H}$	1.00E+14	0.0	0.0
311.	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{C}_4\text{H}_2 = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$	3.00E+13	0.0	0.0
312.	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{O} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{CO}$	1.20E+12	0.0	0.0
313.	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{OH} = \text{C}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2.0	1000.0
314.	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{H} = \text{C}_4\text{H} + \text{H}_2$	2.00E+07	2.0	2000.0
315.	$\text{C}_4\text{H} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}$	1.20E+12	0.0	0.0
316.	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_2 + \text{H}$	4.00E+13	0.0	0.0
317.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HCO}$	2.00E+08	1.5	30100.0
318.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	9.08E+30	-3.7	127138.0
H2 Enhanced by 2.000E+00				
CO Enhanced by 2.000E+00				
CO2 Enhanced by 3.000E+00				
H2O Enhanced by 5.000E+00				
319.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	3.50E+16	0.0	71500.0
N2 Enhanced by 1.500E+00				

H2O	Enhanced by 1.000E+01			
320. C2H3+H(+M)=C2H4(+M)		6.10E+12	0.3	280.0
Low pressure limit: 0.98000E+30 -0.38600E+01 0.33200E+04				
TROE centering: 0.78200E+00 0.20750E+03 0.26630E+04 0.60950E+04				
H2	Enhanced by 2.850E+00			
CO	Enhanced by 2.100E+00			
CO2	Enhanced by 2.850E+00			
H2O	Enhanced by 7.140E+00			
CH4	Enhanced by 2.850E+00			
C2H6	Enhanced by 4.290E+00			
N2	Enhanced by 1.430E+00			
321. C2H3+C2H4=CH2CHCHCH2+H		5.00E+11	0.0	7304.0
322. CH2CHCHCH2+H=CH2CHCHCH+H2		3.00E+07	2.0	13000.0
323. CH2CHCHCH2+H=CH2CHCCH2+H2		3.00E+07	2.0	6000.0
324. CH2CHCHCH2+OH=CH2CHCHCH+H2O		2.00E+07	2.0	5000.0
325. CH2CHCHCH2+OH=CH2CHCCH2+H2O		2.00E+07	2.0	2000.0
326. CH2CHCHCH+H=CH2CHCCH2+H		1.00E+14	0.0	0.0
327. CH2CHCCH2+H=CH3+H2CCCH		1.00E+14	0.0	0.0
328. CH2CHCCH2+OH=CH2CHCCH+H2O		3.00E+13	0.0	0.0
329. H2CCCCH(+M)=C4H2+H(+M)		1.00E+14	0.0	55000.0
Low pressure limit: 0.20000E+16 0.00000E+00 0.48000E+05				
H2	Enhanced by 2.000E+00			
CO	Enhanced by 2.000E+00			
CO2	Enhanced by 3.000E+00			
H2O	Enhanced by 5.000E+00			
330. HCCHCCH(+M)=C4H2+H(+M)		1.00E+14	0.0	36000.0
Low pressure limit: 0.10000E+15 0.00000E+00 0.30000E+05				
H2	Enhanced by 2.000E+00			
CO	Enhanced by 2.000E+00			
CO2	Enhanced by 3.000E+00			
H2O	Enhanced by 5.000E+00			
331. CH2CHCCH2(+M)=CH2CHCCH+H(+M)		1.00E+14	0.0	50000.0
Low pressure limit: 0.20000E+16 0.00000E+00 0.42000E+05				
H2	Enhanced by 2.000E+00			
CO	Enhanced by 2.000E+00			
CO2	Enhanced by 3.000E+00			
H2O	Enhanced by 5.000E+00			
332. CH2CHCHCH(+M)=CH2CHCCH+H(+M)		1.00E+14	0.0	37000.0
Low pressure limit: 0.10000E+15 0.00000E+00 0.30000E+05				
H2	Enhanced by 2.000E+00			
CO	Enhanced by 2.000E+00			
CO2	Enhanced by 3.000E+00			
H2O	Enhanced by 5.000E+00			
333. H+C6H5=C6H6		5.00E+13	0.0	0.0
334. H+C6H5=C6H4+H2		2.00E+07	2.0	1000.0
335. H2CCCH+H(+M)=C3H4(+M)		1.00E+17	-0.8	315.0
Low pressure limit: 0.35000E+34 -0.48800E+01 0.22250E+04				
TROE centering: 0.70860E+00 0.13400E+03 0.17840E+04 0.57400E+04				
H2	Enhanced by 2.860E+00			
H2O	Enhanced by 8.570E+00			
CH4	Enhanced by 2.860E+00			
CO	Enhanced by 2.140E+00			
CO2	Enhanced by 2.860E+00			
C2H6	Enhanced by 4.290E+00			
336. H2CCCH+H(+M)=C3H4P(+M)		1.00E+17	-0.8	315.0
Low pressure limit: 0.35000E+34 -0.48800E+01 0.22250E+04				
TROE centering: 0.70860E+00 0.13400E+03 0.17840E+04 0.57400E+04				

H2	Enhanced by	2.860E+00		
H2O	Enhanced by	8.570E+00		
CH4	Enhanced by	2.860E+00		
CO	Enhanced by	2.140E+00		
CO2	Enhanced by	2.860E+00		
C2H6	Enhanced by	4.290E+00		
337. H+NO+M=HNO+M		4.00E+20	-1.8	0.0
H2O	Enhanced by	1.000E+01		
O2	Enhanced by	1.500E+00		
H2	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	3.000E+00		
N2	Enhanced by	1.000E+00		
338. H+NO+N2=HNO+N2		7.00E+19	-1.5	0.0
339. NO+O+M=NO2+M		7.50E+19	-1.4	0.0
N2	Enhanced by	1.700E+00		
O2	Enhanced by	1.500E+00		
H2O	Enhanced by	1.000E+01		
340. OH+NO+M=HONO+M		5.10E+23	-2.5	-68.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
341. HO2+NO=NO2+OH		2.10E+12	0.0	-479.0
342. NO2+H=NO+OH		8.40E+13	0.0	0.0
343. NO2+O=NO+O2		3.90E+12	0.0	-238.0
344. NO2+O(+M)=NO3(+M)		1.30E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.10000E+29 -0.40800E+01 0.24700E+04				
N2	Enhanced by	1.500E+00		
O2	Enhanced by	1.500E+00		
H2O	Enhanced by	1.860E+01		
345. NO2+NO2=NO+NO+O2		1.60E+12	0.0	26123.0
346. NO2+NO2=NO3+NO		9.60E+09	0.7	20900.0
347. NO3+H=NO2+OH		6.00E+13	0.0	0.0
348. NO3+O=NO2+O2		1.00E+13	0.0	0.0
349. NO3+OH=NO2+HO2		1.40E+13	0.0	0.0
350. NO3+HO2=NO2+O2+OH		1.50E+12	0.0	0.0
351. NO3+NO2=NO+NO2+O2		5.00E+10	0.0	2940.0
352. HNO+H=H2+NO		4.50E+11	0.7	655.0
353. HNO+O=NO+OH		1.00E+13	0.0	0.0
354. HNO+OH=NO+H2O		3.60E+13	0.0	0.0
355. HNO+O2=HO2+NO		1.00E+13	0.0	25000.0
356. HNO+NO2=HONO+NO		6.00E+11	0.0	2000.0
357. HNO+HNO=N2O+H2O		9.00E+08	0.0	3100.0
358. HNO+NH2=NH3+NO		3.63E+06	1.6	-1252.0
359. H2NO+M=HNO+H+M		2.50E+15	0.0	50000.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00		
N2	Enhanced by	2.000E+00		
360. H2NO+H=HNO+H2		3.00E+07	2.0	2000.0
361. H2NO+H=NH2+OH		5.00E+13	0.0	0.0
362. H2NO+O=HNO+OH		3.00E+07	2.0	2000.0
363. H2NO+O=NH2+O2		2.00E+14	0.0	0.0
364. H2NO+OH=HNO+H2O		2.00E+07	2.0	1000.0
365. H2NO+NO=HNO+HNO		2.00E+04	2.0	3000.0
366. H2NO+NO2=HNO+HONO		6.00E+11	0.0	2000.0
367. HONO+H=H2+NO2		1.20E+13	0.0	7352.0
368. HONO+O=OH+NO2		1.20E+13	0.0	5961.0
369. HONO+OH=H2O+NO2		4.00E+12	0.0	0.0
370. NH3+M=NH2+H+M		2.20E+16	0.0	93470.0

371. $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	6.40E+05	2.4	10171.0
372. $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	9.40E+06	1.9	6460.0
373. $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+06	2.0	566.0
374. $\text{NH}_3 + \text{HO}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	3.00E+11	0.0	22000.0
375. $\text{NH}_2 + \text{H} = \text{NH} + \text{H}_2$	4.00E+13	0.0	3650.0
376. $\text{NH}_2 + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}$	6.60E+14	-0.5	0.0
377. $\text{NH}_2 + \text{O} = \text{NH} + \text{OH}$	6.80E+12	0.0	0.0
378. $\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	4.00E+06	2.0	1000.0
379. $\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{OH}$	5.00E+13	0.0	0.0
380. $\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	1.00E+13	0.0	0.0
381. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$	8.90E+12	-0.3	0.0
382. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.30E+16	-1.2	0.0
Declared duplicate reaction...			
383. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-8.90E+12	-0.3	0.0
Declared duplicate reaction...			
384. $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.20E+18	-2.2	0.0
385. $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	3.50E+12	0.0	0.0
386. $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{NO} = \text{NH}_3 + \text{HNO}$	3.00E+12	0.0	1000.0
387. $\text{HONO} + \text{NH}_2 = \text{NO}_2 + \text{NH}_3$	7.11E+01	3.0	-4941.0
388. $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	8.50E+11	0.0	0.0
389. $\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	5.00E+13	0.0	0.0
390. $\text{NH}_2 + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	7.20E+13	0.0	0.0
391. $\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	3.00E+13	0.0	0.0
392. $\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	9.20E+13	0.0	0.0
393. $\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	2.00E+13	0.0	0.0
394. $\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	5.00E+11	0.5	2000.0
395. $\text{NH} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{O}$	4.60E+05	2.0	6500.0
396. $\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	1.30E+06	1.5	100.0
397. $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	2.90E+14	-0.4	0.0
Declared duplicate reaction...			
398. $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	-2.20E+13	-0.2	0.0
Declared duplicate reaction...			
399. $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$	2.20E+13	-0.2	0.0
400. $\text{NH} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0.0	0.0
401. $\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	2.50E+13	0.0	0.0
402. $\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	3.00E+13	0.0	0.0
403. $\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	3.80E+13	0.0	0.0
404. $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	6.40E+09	1.0	6280.0
405. $\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	3.30E+12	0.3	0.0
406. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{NNH} + \text{H} + \text{M}$	5.00E+16	0.0	50000.0
H ₂ O	Enhanced by	1.500E+01	
O ₂	Enhanced by	2.000E+00	
N ₂	Enhanced by	2.000E+00	
H ₂	Enhanced by	2.000E+00	
407. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$	5.00E+13	0.0	1000.0
408. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	1.00E+13	0.0	0.0
409. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NNH} + \text{OH}$	2.00E+13	0.0	1000.0
410. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0.0	1000.0
411. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	3.00E+12	0.0	0.0
412. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NNH}$	1.00E+13	0.0	1000.0
413. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{NNH} + \text{NH}_2$	1.00E+13	0.0	1000.0
414. $\text{NNH} = \text{N}_2 + \text{H}$	1.00E+07	0.0	0.0
415. $\text{NNH} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	1.00E+14	0.0	0.0
416. $\text{NNH} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{OH}$	8.00E+13	0.0	0.0
417. $\text{NNH} + \text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	1.00E+14	0.0	0.0
418. $\text{NNH} + \text{O} = \text{NH} + \text{NO}$	5.00E+13	0.0	0.0
419. $\text{NNH} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.00E+13	0.0	0.0

420. NNH+O2=N2+HO2	2.00E+14	0.0	0.0
421. NNH+O2=N2+O2+H	5.00E+13	0.0	0.0
422. NNH+NO=N2+HNO	5.00E+13	0.0	0.0
423. NNH+NH2=N2+NH3	5.00E+13	0.0	0.0
424. NNH+NH=N2+NH2	5.00E+13	0.0	0.0
425. N2O+M=N2+O+M	4.00E+14	0.0	56100.0
N2 Enhanced by 1.700E+00			
O2 Enhanced by 1.400E+00			
H2O Enhanced by 1.200E+01			
CO Enhanced by 1.500E+00			
CO2 Enhanced by 3.000E+00			
426. N2O+H=N2+OH	3.30E+10	0.0	4729.0
Declared duplicate reaction...			
427. N2O+H=N2+OH	4.40E+14	0.0	19254.0
Declared duplicate reaction...			
428. N2O+O=NO+NO	6.60E+13	0.0	26630.0
429. N2O+O=N2+O2	1.00E+14	0.0	28000.0
430. N2O+OH=N2+HO2	1.30E-02	4.7	36561.0
431. N2O+OH=HNO+NO	1.20E-04	4.3	25081.0
432. N2O+NO=NO2+N2	5.30E+05	2.2	46281.0
433. CN+H2=HCN+H	3.00E+05	2.5	2237.0
434. HCN+O=NCO+H	1.40E+04	2.6	4980.0
435. HCN+O=NH+CO	3.50E+03	2.6	4980.0
436. HCN+O=CN+OH	2.70E+09	1.6	29200.0
437. HCN+OH=CN+H2O	3.90E+06	1.8	10300.0
438. HCN+OH=HOCN+H	5.90E+04	2.4	12500.0
439. HCN+OH=HNCO+H	2.00E-03	4.0	1000.0
440. HCN+OH=NH2+CO	7.80E-04	4.0	4000.0
441. HCN+CN=C2N2+H	1.50E+07	1.7	1530.0
442. CN+O=CO+N	7.70E+13	0.0	0.0
443. CN+OH=NCO+H	4.00E+13	0.0	0.0
444. CN+O2=NCO+O	7.50E+12	0.0	-389.0
445. CN+CO2=NCO+CO	3.70E+06	2.2	26884.0
446. CN+NO2=NCO+NO	5.30E+15	-0.8	344.0
447. CN+NO2=CO+N2O	4.90E+14	-0.8	344.0
448. CN+NO2=N2+CO2	3.70E+14	-0.8	344.0
449. CN+HNO=HCN+NO	1.80E+13	0.0	0.0
450. CN+HONO=HCN+NO2	1.20E+13	0.0	0.0
451. CN+N2O=NCN+NO	3.90E+03	2.6	3696.0
452. CN+HNCO=HCN+NCO	1.50E+13	0.0	0.0
453. CN+NCO=NCN+CO	1.80E+13	0.0	0.0
454. HNCO+M=NH+CO+M	1.10E+16	0.0	86000.0
455. HNCO+H=NH2+CO	2.20E+07	1.7	3800.0
456. HNCO+O=HNO+CO	1.50E+08	1.6	44012.0
457. HNCO+O=NH+CO2	9.80E+07	1.4	8524.0
458. HNCO+O=NCO+OH	2.20E+06	2.1	11425.0
459. HNCO+OH=NCO+H2O	6.40E+05	2.0	2563.0
460. HNCO+HO2=NCO+H2O2	3.00E+11	0.0	22000.0
461. HNCO+O2=HNO+CO2	1.00E+12	0.0	35000.0
462. HNCO+NH2=NH3+NCO	5.00E+12	0.0	6200.0
463. HNCO+NH=NH2+NCO	3.00E+13	0.0	23700.0
464. HOCN+H=NCO+H2	2.00E+07	2.0	2000.0
465. HOCN+O=NCO+OH	1.50E+04	2.6	4000.0
466. HOCN+OH=NCO+H2O	6.40E+05	2.0	2563.0
467. HCNO+H=HCN+OH	1.00E+14	0.0	12000.0

468. HCNO+O=HCO+NO	2.00E+14	0.0	0.0
469. HCNO+OH=CH2O+NO	4.00E+13	0.0	0.0
470. NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-0.5	48000.0
471. NCO+H=NH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
472. NCO+O=NO+CO	4.70E+13	0.0	0.0
473. NCO+OH=NO+HCO	5.00E+12	0.0	15000.0
474. NCO+O2=NO+CO2	2.00E+12	0.0	20000.0
475. NCO+H2=HNCO+H	7.60E+02	3.0	4000.0
476. NCO+HCO=HNCO+CO	3.60E+13	0.0	0.0
477. NCO+NO=N2O+CO	6.20E+17	-1.7	763.0
478. NCO+NO=N2+CO2	7.80E+17	-1.7	763.0
479. NCO+NO2=CO+NO+NO	2.50E+11	0.0	-707.0
480. NCO+NO2=CO2+N2O	3.00E+12	0.0	-707.0
481. NCO+HNO=HNCO+NO	1.80E+13	0.0	0.0
482. NCO+HONO=HNCO+NO2	3.60E+12	0.0	0.0
483. NCO+N=N2+CO	2.00E+13	0.0	0.0
484. NCO+NCO=N2+CO+CO	1.80E+13	0.0	0.0
485. C2N2+O=NCO+CN	4.60E+12	0.0	8880.0
486. C2N2+OH=HOCN+CN	1.90E+11	0.0	2900.0
487. NCN+O=CN+NO	1.00E+14	0.0	0.0
488. NCN+OH=HCN+NO	5.00E+13	0.0	0.0
489. NCN+H=HCN+N	1.00E+14	0.0	0.0
490. NCN+O2=NO+NCO	1.00E+13	0.0	0.0
491. H+CH3CN=HCN+CH3	4.00E+07	2.0	2000.0
492. H+CH3CN=CH2CN+H2	3.00E+07	2.0	1000.0
493. O+CH3CN=NCO+CH3	1.50E+04	2.6	4980.0
494. OH+CH3CN=CH2CN+H2O	2.00E+07	2.0	2000.0
495. CH2CN+O=CH2O+CN	1.00E+14	0.0	0.0
496. CN+CH2OH=CH2CN+OH	5.00E+13	0.0	0.0
497. H2CN+M=HCN+H+M	3.00E+14	0.0	22000.0
498. CO+NO2=CO2+NO	9.00E+13	0.0	33779.0
499. CO+N2O=N2+CO2	3.20E+11	0.0	20237.0
500. N+CO2=NO+CO	1.00E+14	0.0	30000.0
501. CH3OH+NO2=CH2OH+HONO	3.70E+11	0.0	21400.0
502. CH2OH+NO=CH2O+HNO	1.30E+12	0.0	0.0
503. CH2OH+NO2=CH2O+HONO	5.00E+12	0.0	0.0
504. CH2OH+HNO=CH3OH+NO	3.00E+12	0.0	0.0
505. CH2O+NCO=HNCO+HCO	6.00E+12	0.0	0.0
506. CH2O+NO2=HCO+HONO	8.00E+02	2.8	13730.0
507. CH3O+NO=CH2O+HNO	1.30E+14	-0.7	0.0
508. CH3O+NO2=CH2O+HONO	6.00E+12	0.0	2285.0
509. CH3O+HNO=CH3OH+NO	3.20E+13	0.0	0.0
510. HCO+NO=HNO+CO	7.20E+12	0.0	0.0
511. HCO+NO2=CO+HONO	1.20E+23	-3.3	2355.0
512. HCO+NO2=H+CO2+NO	8.40E+15	-0.8	1930.0
513. HCO+HNO=CH2O+NO	6.00E+11	0.0	2000.0
514. CH4+CN=CH3+HCN	6.20E+04	2.6	-437.0
515. NCO+CH4=CH3+HNCO	9.80E+12	0.0	8120.0
516. CH3+NO(+M)=CH3NO(+M)	9.00E+12	0.0	119.0
Low pressure limit: 0.32000E+24 -0.18700E+01 0.00000E+00			
H2O	Enhanced by	1.000E+01	
N2	Enhanced by	1.500E+00	
517. CH3+NO=HCN+H2O	1.50E-01	3.5	3950.0
518. CH3+NO=H2CN+OH	1.50E-01	3.5	3950.0
519. CH3+NO2=CH3O+NO	4.00E+13	-0.2	0.0
520. CH3+N=H2CN+H	7.10E+13	0.0	0.0
521. CH3+CN=CH2CN+H	1.00E+14	0.0	0.0

522. CH ₃ +HOCN=CH ₃ CN+OH	5.00E+12	0.0	2000.0
523. CH ₃ +HONO=CH ₄ +NO ₂	1.00E+12	0.0	0.0
524. CH ₂ +NO=HCN+OH	2.20E+12	0.0	-378.0
525. CH ₂ +NO=HCNO+H	1.30E+12	0.0	-378.0
526. CH ₂ +NO ₂ =CH ₂ O+NO	5.90E+13	0.0	0.0
527. CH ₂ +N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
528. CH ₂ +N ₂ =HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
529. H ₂ CN+N=N ₂ +CH ₂	2.00E+13	0.0	0.0
530. CH+NO ₂ =HCO+NO	1.00E+14	0.0	0.0
531. CH+NO=HCN+O	4.80E+13	0.0	0.0
532. CH+NO=HCO+N	3.40E+13	0.0	0.0
533. CH+NO=NCO+H	1.90E+13	0.0	0.0
534. CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
535. CH+N ₂ =HCN+N	3.70E+07	1.4	20723.0
536. CH+N ₂ O=HCN+NO	1.90E+13	0.0	-511.0
537. CH ₃ NO=HCN+H ₂ O	3.00E+13	0.0	50000.0
538. C ₂ H ₆ +CN=C ₂ H ₅ +HCN	1.20E+05	2.8	-1788.0
539. C ₂ H ₆ +NCO=C ₂ H ₅ +HNCO	1.50E-09	6.9	-2910.0
540. C ₂ H ₄ +CN=C ₂ H ₃ +HCN	5.90E+14	-0.2	0.0
541. C ₂ H ₃ +NO=C ₂ H ₂ +HNO	1.00E+12	0.0	1000.0
542. C ₂ H ₃ +N=HCN+CH ₂	2.00E+13	0.0	0.0
543. C ₂ H ₂ +NCO=HCCO+HCN	1.40E+12	0.0	1815.0
544. C ₂ H+NO=CN+HCO	2.10E+13	0.0	0.0
545. CH ₂ CO+CN=HCCO+HCN	2.00E+13	0.0	0.0
546. HCCO+NO=HCNO+CO	7.20E+12	0.0	0.0
547. HCCO+NO=HCN+CO ₂	1.60E+13	0.0	0.0
548. HCCO+NO ₂ =HCNO+CO ₂	1.60E+13	0.0	0.0
549. HCCO+N=HCN+CO	5.00E+13	0.0	0.0
550. C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₂ OH+CH ₃ (+M)	5.90E+23	-1.7	91163.0
Low pressure limit: 0.29000E+86 -0.18900E+02 0.10991E+06			
TROE centering: 0.50000E+00 0.20000E+03 0.89000E+03 0.46000E+04			
H ₂ O	Enhanced by	5.000E+00	
H ₂	Enhanced by	2.000E+00	
CO	Enhanced by	2.000E+00	
CO ₂	Enhanced by	3.000E+00	
551. C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₅ +OH(+M)	1.20E+23	-1.5	96005.0
Low pressure limit: 0.32000E+86 -0.18800E+02 0.11493E+06			
TROE centering: 0.50000E+00 0.30000E+03 0.90000E+03 0.50000E+04			
H ₂ O	Enhanced by	5.000E+00	
H ₂	Enhanced by	2.000E+00	
CO	Enhanced by	2.000E+00	
CO ₂	Enhanced by	3.000E+00	
552. C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₄ +H ₂ O(+M)	2.80E+13	0.1	66136.0
Low pressure limit: 0.26000E+84 -0.18800E+02 0.86452E+05			
TROE centering: 0.70000E+00 0.35000E+03 0.80000E+03 0.38000E+04			
H ₂ O	Enhanced by	5.000E+00	
553. C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ HCO+H ₂ (+M)	7.20E+11	0.1	91007.0
Low pressure limit: 0.45000E+88 -0.19400E+02 0.11559E+06			
TROE centering: 0.90000E+00 0.90000E+03 0.11000E+04 0.35000E+04			
H ₂ O	Enhanced by	5.000E+00	
554. C ₂ H ₅ OH+OH=C ₂ H ₄ OH+H ₂ O	1.70E+11	0.3	600.0
555. C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CHOH+H ₂ O	4.60E+11	0.1	0.0
556. C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O	7.50E+11	0.3	1634.0
557. C ₂ H ₅ OH+H=C ₂ H ₄ OH+H ₂	1.20E+07	1.8	5098.0
558. C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CHOH+H ₂	2.60E+07	1.6	2827.0

559. C2H5OH+H=CH3CH2O+H2	1.50E+07	1.6	3038.0
560. C2H5OH+O=C2H4OH+OH	9.40E+07	1.7	5459.0
561. C2H5OH+O=CH3CHOH+OH	1.90E+07	1.9	1824.0
562. C2H5OH+O=CH3CH2O+OH	1.60E+07	2.0	4448.0
563. C2H5OH+CH3=C2H4OH+CH4	2.20E+02	3.2	9622.0
564. C2H5OH+CH3=CH3CHOH+CH4	7.30E+02	3.0	7948.0
565. C2H5OH+CH3=CH3CH2O+CH4	1.40E+02	3.0	7649.0
566. C2H5OH+HO2=C2H4OH+H2O2	1.20E+04	2.5	15750.0
567. C2H5OH+HO2=CH3CHOH+H2O2	8.20E+03	2.5	10750.0
568. C2H5OH+HO2=CH3CH2O+H2O2	2.50E+12	0.0	24000.0
569. CH3CH2O+M=CH3HCO+H+M	1.20E+35	-5.9	25274.0
570. CH3CH2O+M=CH3+CH2O+M	1.30E+38	-7.0	23800.0
571. CH3CH2O+CO=C2H5+CO2	4.70E+02	3.2	5380.0
572. CH3CH2O+O2=CH3HCO+HO2	4.00E+10	0.0	1100.0
573. CH3CH2O+H=CH3+CH2OH	3.00E+13	0.0	0.0
574. CH3CH2O+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
575. CH3CH2O+OH=CH3HCO+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
576. CH3CHOH+O2=CH3HCO+HO2	4.80E+14	0.0	5017.0
Declared duplicate reaction...			
577. CH3CHOH+O2=CH3HCO+HO2	8.40E+15	-1.2	0.0
Declared duplicate reaction...			
578. CH3CHOH+O=CH3HCO+OH	1.00E+14	0.0	0.0
579. CH3CHOH+H=CH3+CH2OH	3.00E+13	0.0	0.0
580. CH3CHOH+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
581. CH3CHOH+HO2=CH3HCO+OH+OH	4.00E+13	0.0	0.0
582. CH3CHOH+OH=CH3HCO+H2O	5.00E+12	0.0	0.0
583. CH3CHOH+M=CH3HCO+H+M	1.00E+14	0.0	25000.0
584. CH3OH(+M)=CH2OH+H(+M)	2.70E+16	-0.1	98940.0
Low pressure limit: 0.23400E+41 -0.63300E+01 0.10310E+06			
TROE centering: 0.77300E+00 0.69300E+03 0.53330E+04			
585. CH3OH+O2=CH2OH+HO2	2.10E+13	0.0	44900.0
586. CH3OH+CH3=CH2OH+CH4	3.20E+01	3.2	7170.0
587. CH3OH+CH3=CH3O+CH4	1.50E+01	3.1	6940.0
588. CH3O+HO2=CH2O+H2O2	3.00E+11	0.0	0.0
589. CH3O+CO=CH3+CO2	1.60E+13	0.0	11800.0
590. CH3O+CH3=CH2O+CH4	2.40E+13	0.0	0.0
591. CH3O+CH2O=CH3OH+HCO	1.00E+11	0.0	3000.0
592. CH3O+HCO=CH3OH+CO	9.00E+13	0.0	0.0
593. CH3O+CH3OH=CH3OH+CH2OH	3.00E+11	0.0	4100.0
594. CH3O+CH3O=CH3OH+CH2O	6.00E+13	0.0	0.0
595. CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.60E+15	-1.0	0.0
Declared duplicate reaction...			
596. CH2OH+O2=CH2O+HO2	7.20E+13	0.0	3577.0
Declared duplicate reaction...			
597. CH2OH+HO2=CH2O+H2O2	3.60E+13	0.0	0.0
598. CH2OH+HCO=CH3OH+CO	1.20E+14	0.0	0.0
599. CH2OH+HCO=CH2O+CH2O	1.80E+14	0.0	0.0
600. CH2OH+CH2O=CH3OH+HCO	5.50E+03	2.8	5860.0
601. CH2OH+CH2OH=CH3OH+CH2O	5.00E+12	0.0	0.0
602. CH2OH+CH3O=CH3OH+CH2O	2.40E+12	0.0	0.0
603. CH3OCH3=CH3O+CH3	2.60E+16	0.0	82200.0
604. CH3OCH3+H=CH3OCH2+H2	1.20E+01	4.0	2050.0
605. CH3OCH3+O=CH3OCH2+OH	5.00E+13	0.0	4600.0
606. CH3OCH3+OH=CH3OCH2+H2O	6.30E+06	2.0	-650.0
607. CH3OCH3+HO2=CH3OCH2+H2O2	1.00E+13	0.0	17685.0
608. CH3OCH3+O2=CH3OCH2+HO2	4.10E+13	0.0	44910.0
609. CH3OCH3+CH3=CH3OCH2+CH4	3.60E+12	0.0	11800.0

610. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	6.00E+11	0.0	4075.0
611. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	1.00E+13	0.0	17685.0
612. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.60E+13	0.0	25500.0
613. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2(+\text{M})$	6.40E+12	0.0	91.0
Low pressure limit: 0.13000E+27 -0.30000E+01 0.00000E+00			
614. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	2.50E+11	0.0	-1700.0
615. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH}$	9.60E+12	0.0	0.0
616. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	2.40E+13	0.0	0.0
617. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HCO}$	5.50E+03	2.8	5860.0
618. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	1.30E+12	0.0	8500.0
619. $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.20E+13	0.0	18160.0
620. $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	9.00E+11	0.0	0.0
621. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$	7.40E+11	0.0	18560.0
622. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OCH}_2$	1.00E+13 0.0	17685.0	
623. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$	2.00E+12	0.0	11665.0
624. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$	2.80E+12	0.0	13600.0
625. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.80E+20	-1.5	44150.0
626. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	6.50E+12	-0.1	14870.0
627. $\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{OH}$	3.70E+11	0.0	16300.0
628. $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO} = \text{OCH}_2\text{OCHO} + \text{OH}$	1.00E+20	-1.5	44090.0
629. $\text{OCH}_2\text{OCHO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCOO}$	5.00E+16	-1.6	15400.0
630. $\text{HCOO} + \text{M} = \text{CO} + \text{OH} + \text{M}$	2.20E+23	-1.9	1572.0

ANEXO H: COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y SIMULACIÓN

En este Anexo se muestra la comparación entre los resultados experimentales y los resultados obtenidos con el modelo cinético-químico propuesto para la oxidación de mezclas C_2H_2 -DME. Se debe tener en cuenta que los experimentos han sido simulados en las mismas condiciones en las que fueron llevados a cabo. En las gráficas que se muestran a continuación (Figura H.1-H.37), se puede observar la evolución de la concentración de las especies de interés (C_2H_2 , DME, CO, CO_2 , H_2 y CH_4) durante la realización de los experimentos (representada mediante símbolos) comparadas con la evolución predicha por la simulación (representada mediante líneas continuas).

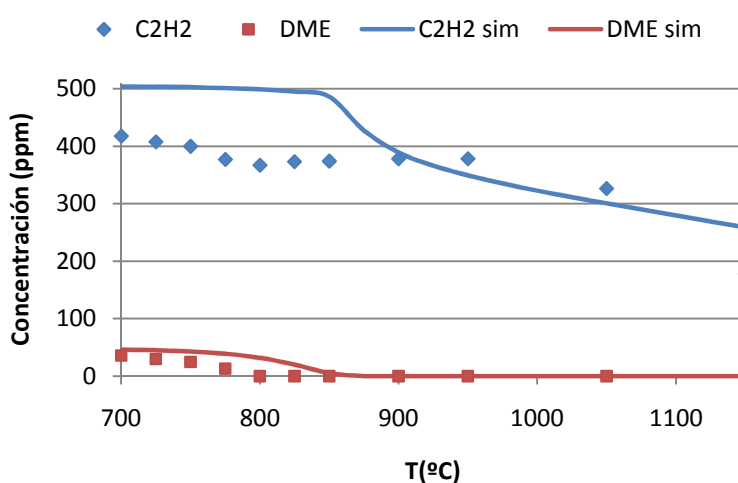


Figura H.1 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E1 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 50$ ppm).

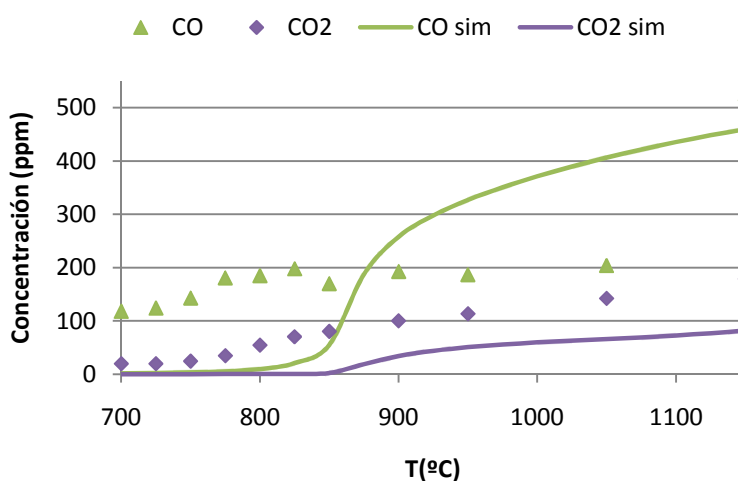


Figura H.2 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E1 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 50$ ppm).

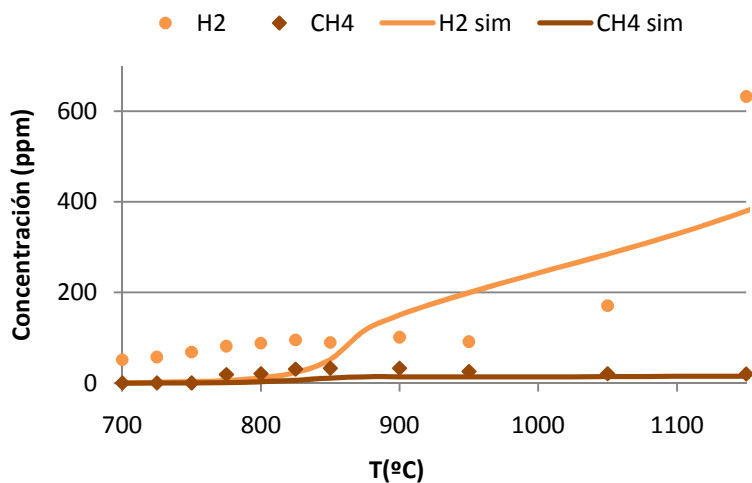


Figura H.3 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. E1 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

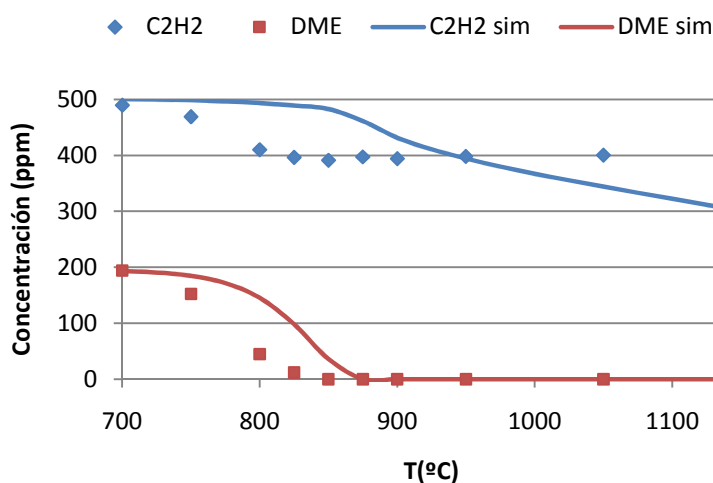


Figura H.4 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E2 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

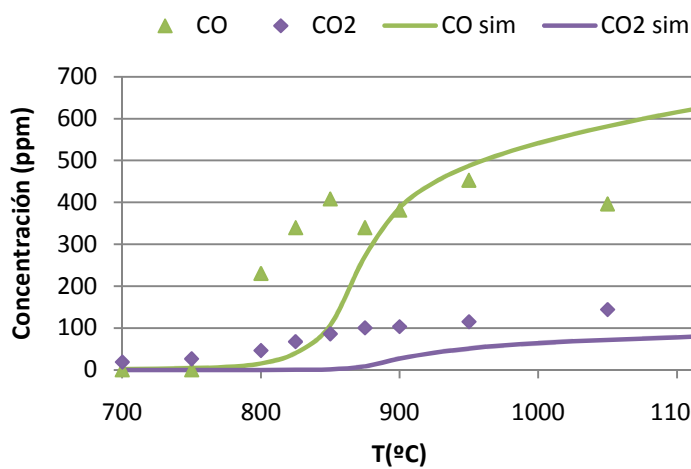


Figura H.5 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E2 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

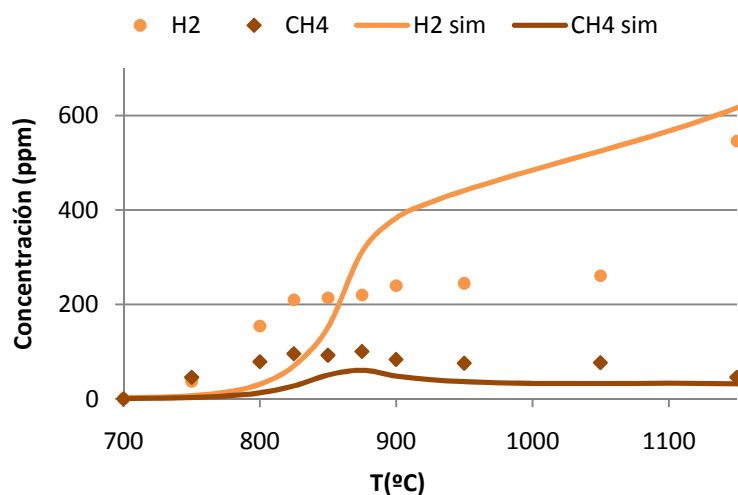


Figura H.6 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. E2 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

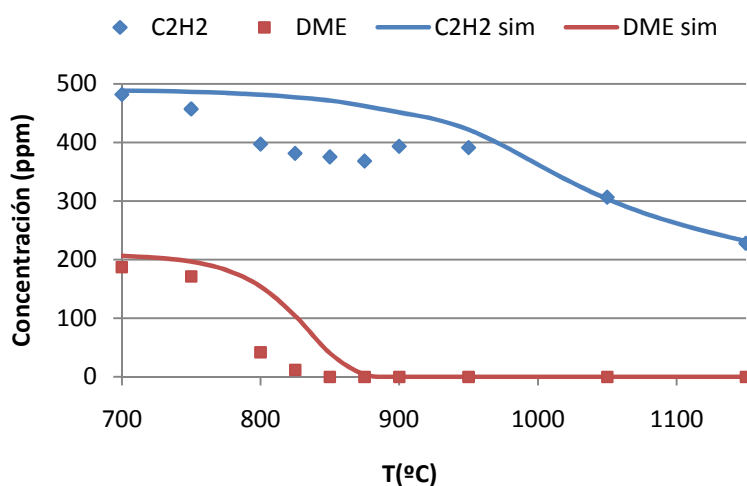


Figura H.7 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E3 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

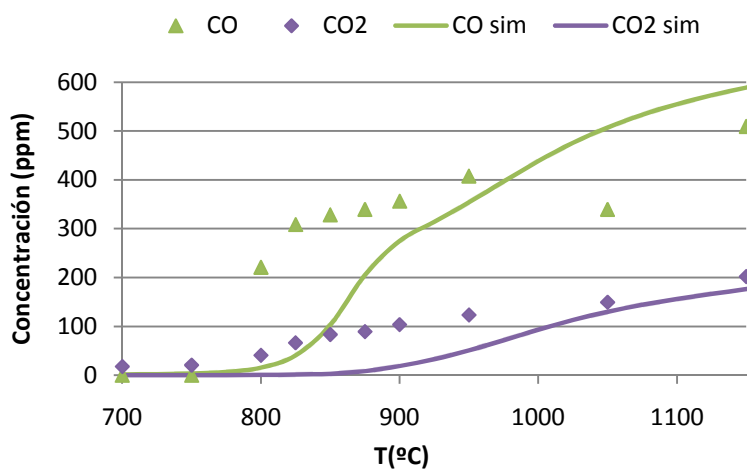


Figura H.8 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E3 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

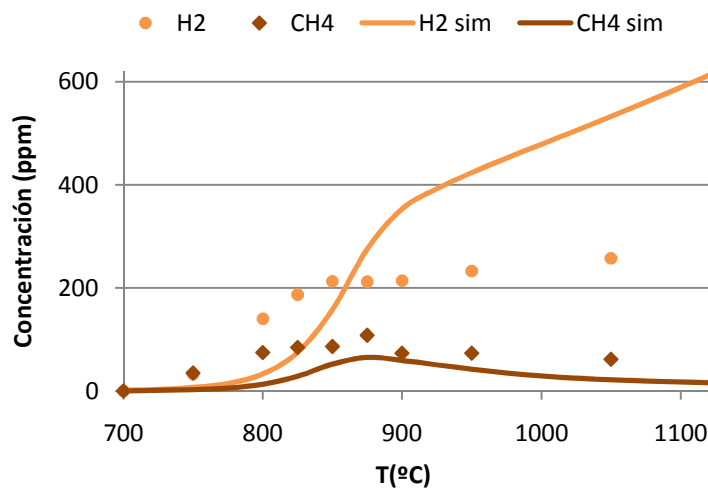


Figura H.9 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. E3 ($\lambda = 0,2$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

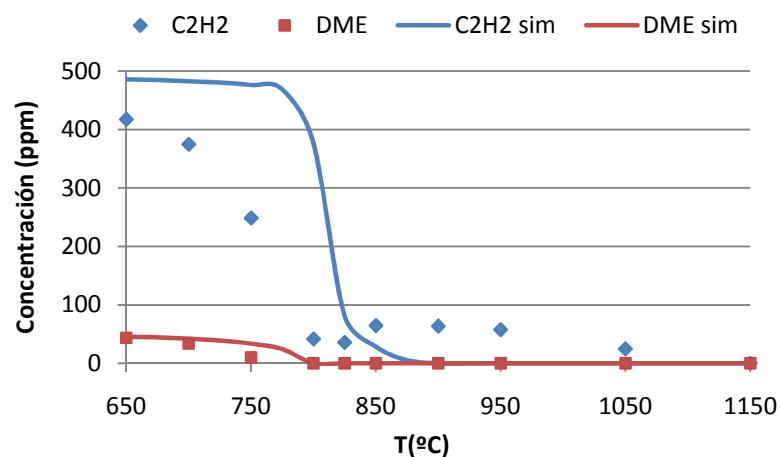


Figura H.10 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E4 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

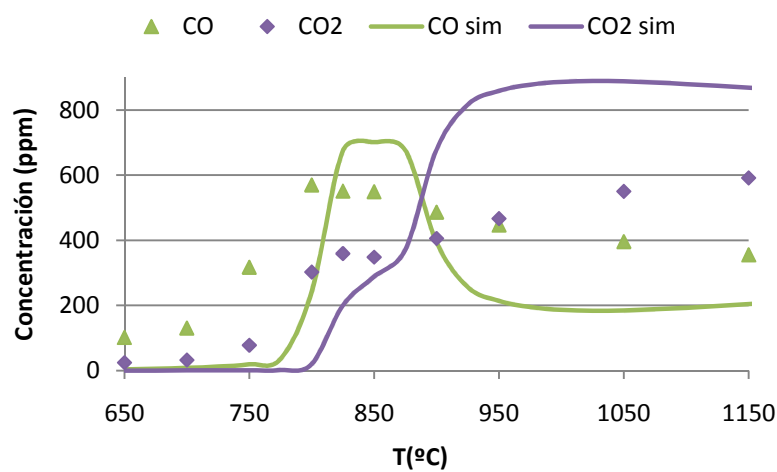


Figura H.11 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E4 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

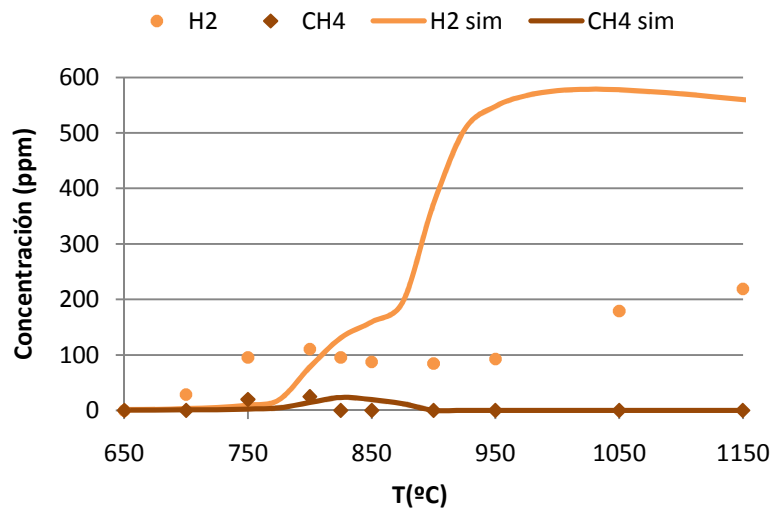


Figura H.12 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. $E4$ ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 50$ ppm).

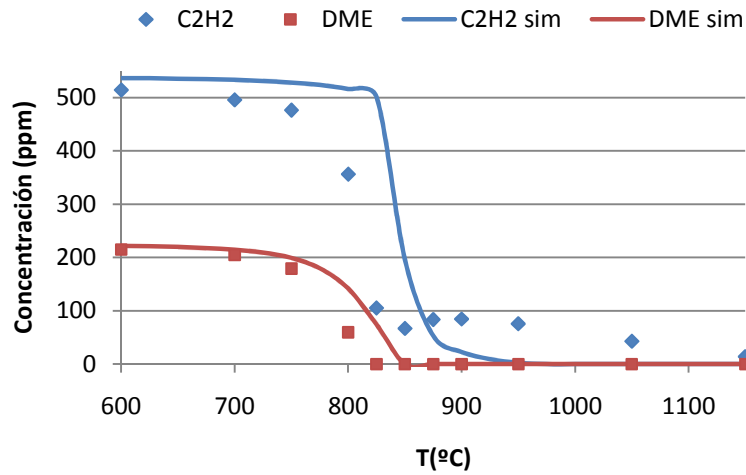


Figura H.13 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. $E5$ ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 200$ ppm).

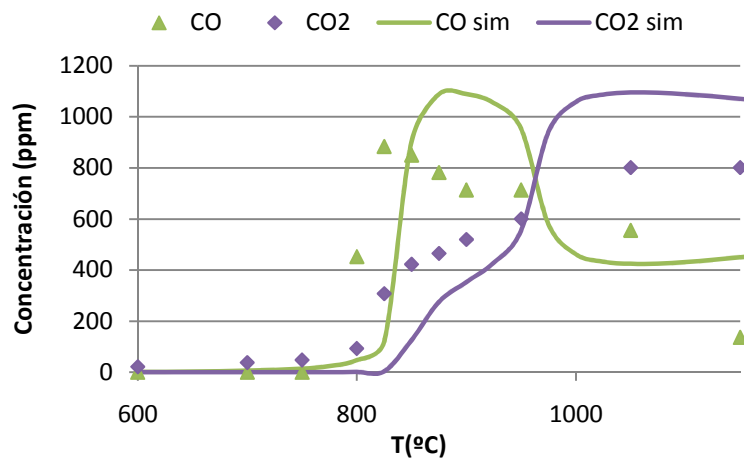


Figura H.14 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. $E5$ ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 200$ ppm).

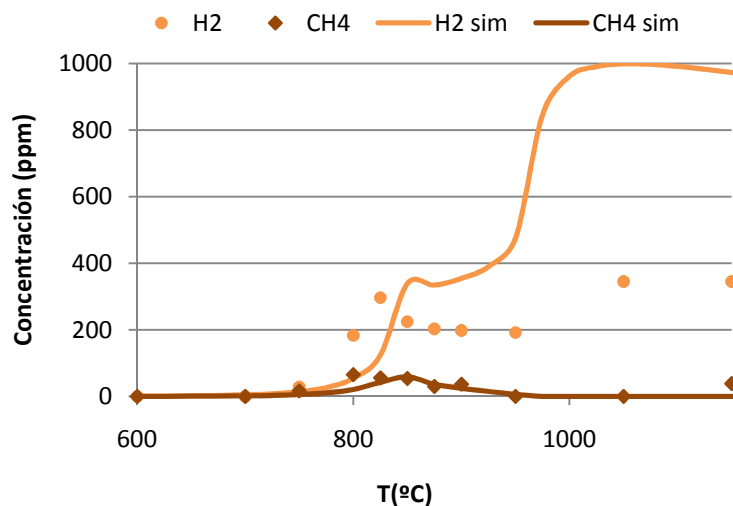


Figura H.15 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. E5 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

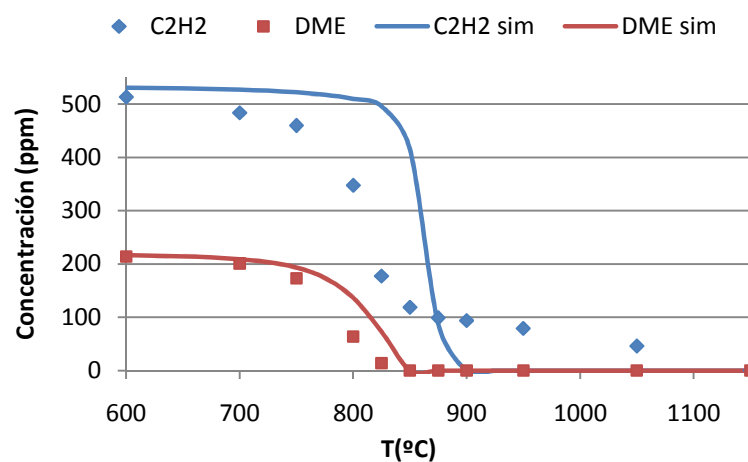


Figura H.16 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E6 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

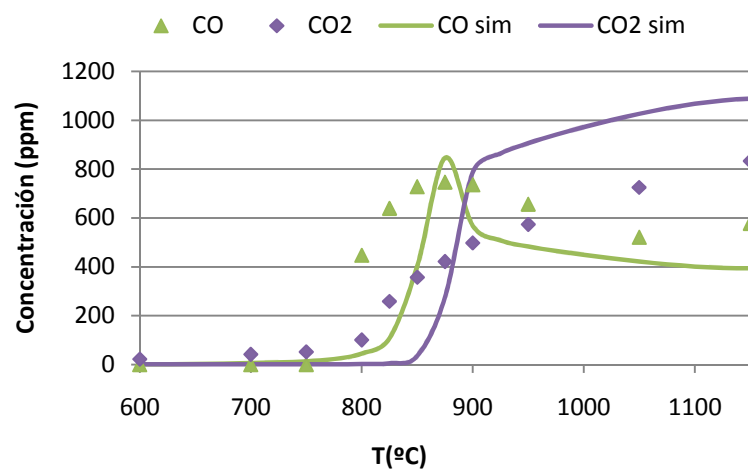


Figura H.17 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E6 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

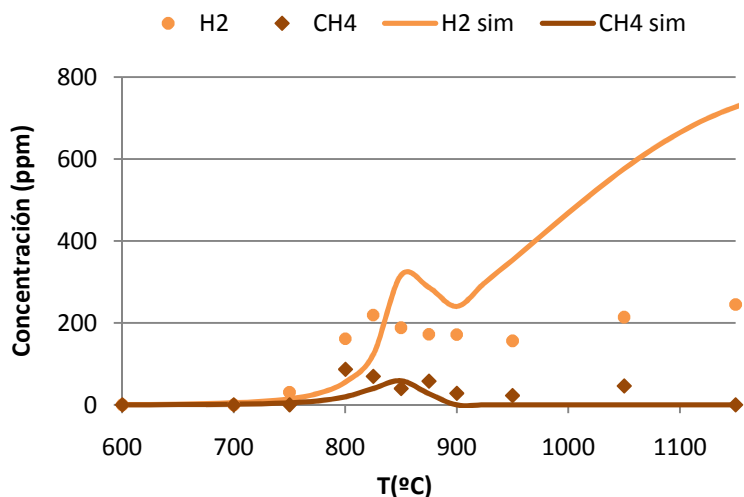


Figura H.18 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. E6 ($\lambda = 0,7$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

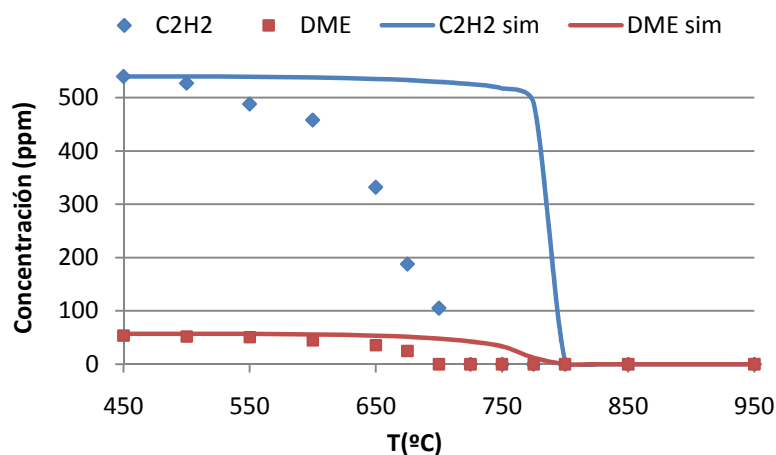


Figura H.19 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E7 ($\lambda = 1$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

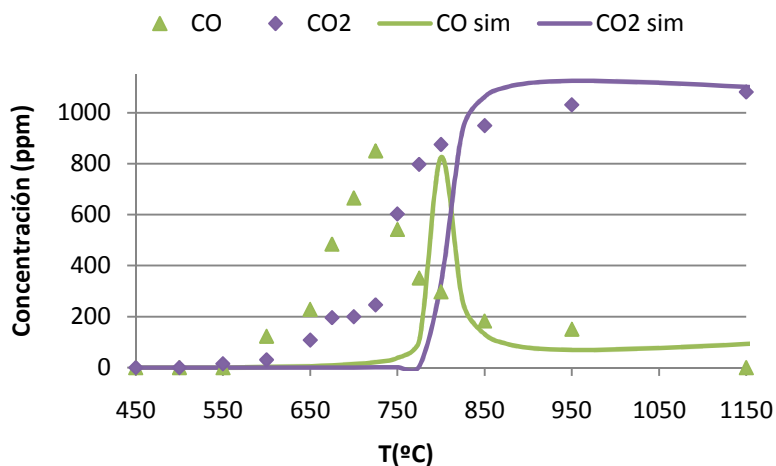


Figura H.20 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E7 ($\lambda = 1$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

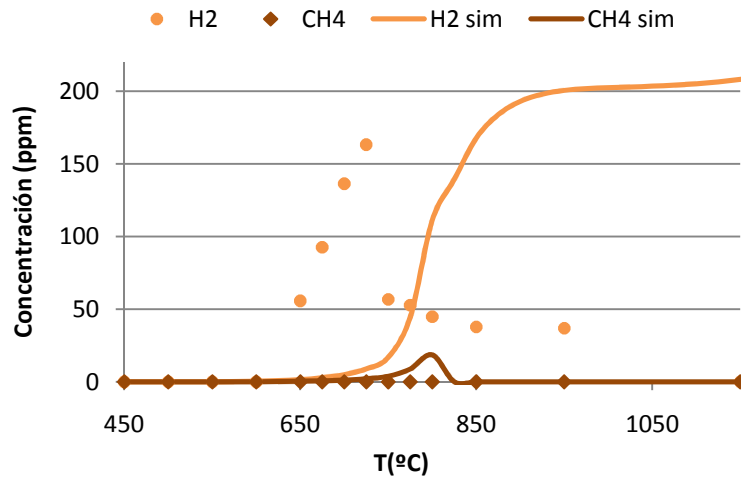


Figura H.21 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. $E7$ ($\lambda = 1$; $[DME] = 50$ ppm).

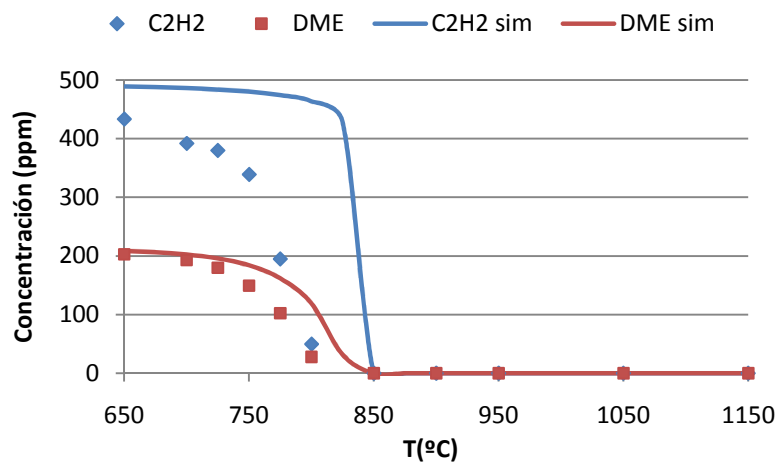


Figura H.22 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. $E8$ ($\lambda = 1$; $[DME] = 200$ ppm).

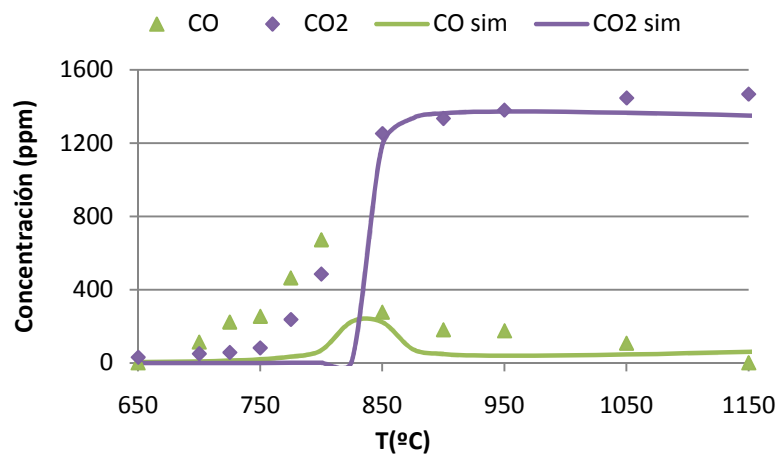


Figura H.23 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. $E8$ ($\lambda = 1$; $[DME] = 200$ ppm).

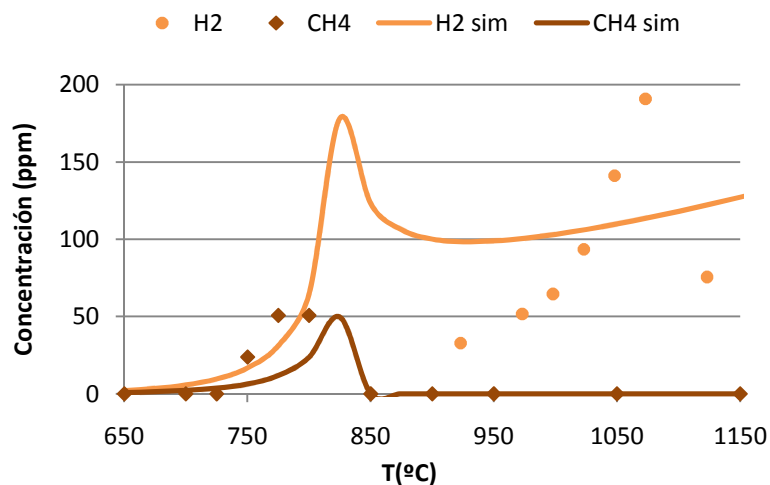


Figura H.24 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. $E8$ ($\lambda = 1$; $[DME] = 200$ ppm).

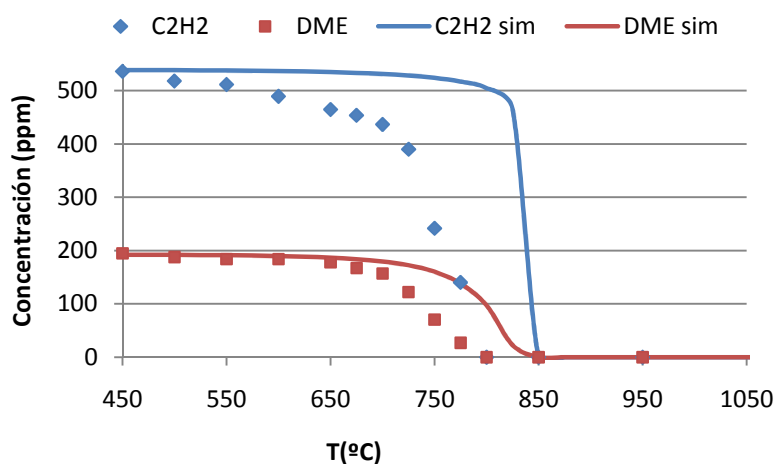


Figura H.25 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. $E9$ ($\lambda = 1$; $[DME] = 200$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

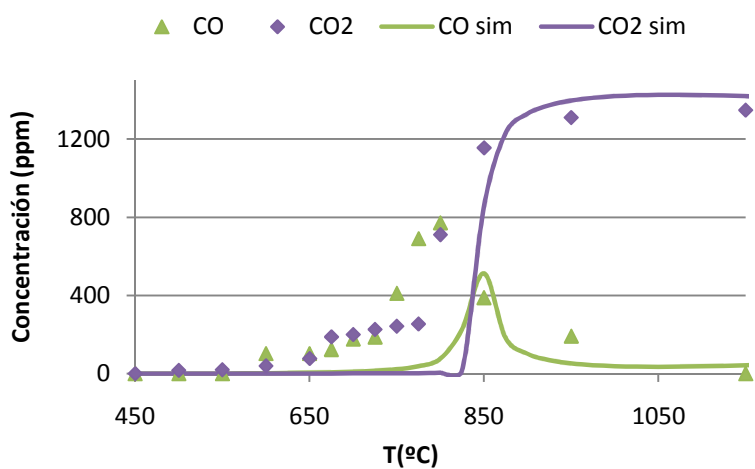


Figura H.26 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. $E9$ ($\lambda = 1$; $[DME] = 200$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

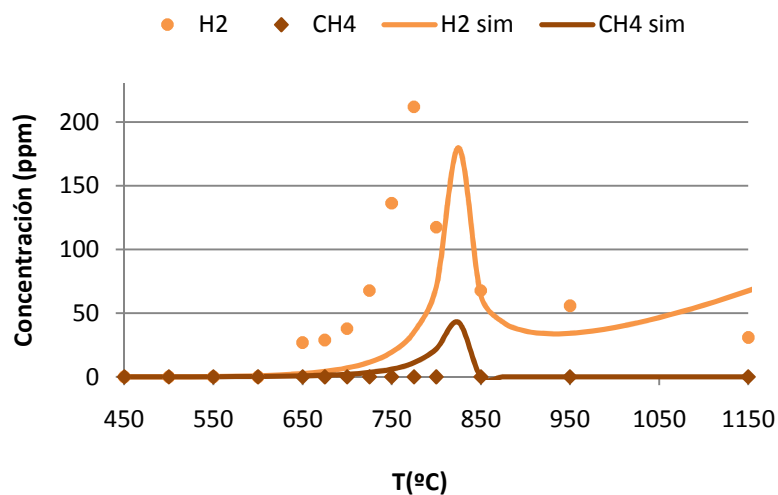


Figura H.27 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. $E9$ ($\lambda = 1$; $[DME] = 200$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

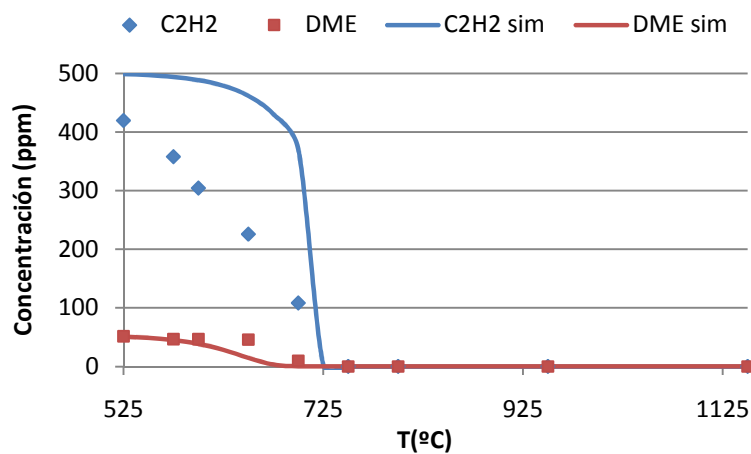


Figura H.28 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. $E10$ ($\lambda = 20$; $[DME] = 50$ ppm).

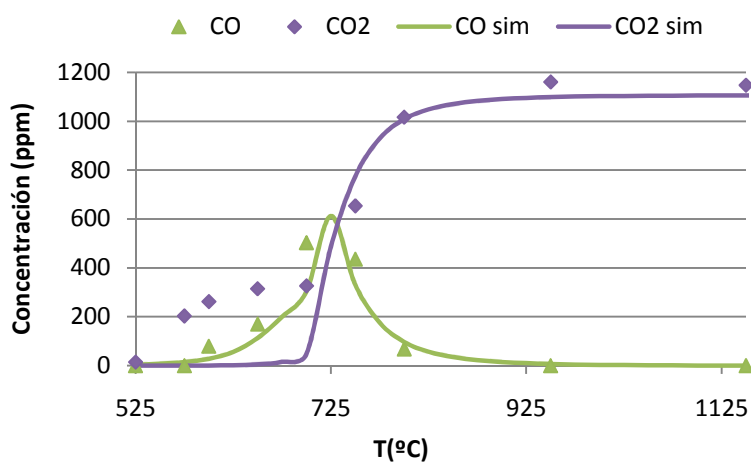


Figura H.29 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. $E10$ ($\lambda = 20$; $[DME] = 50$ ppm).

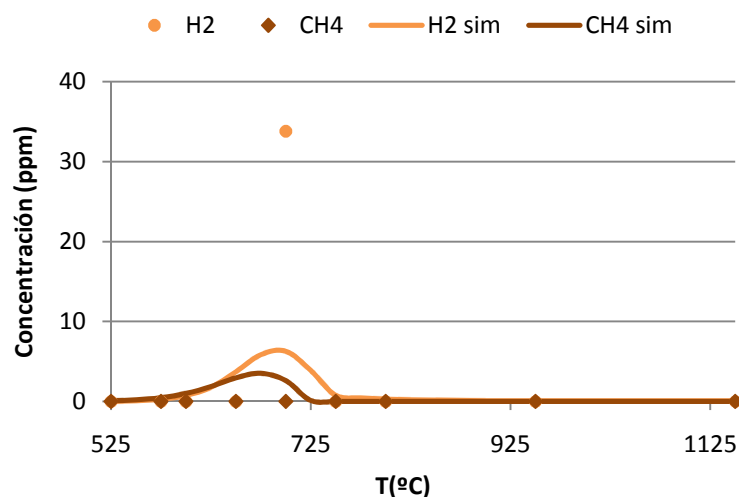


Figura H.30 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. E10 ($\lambda = 20$; $[DME] = 50 \text{ ppm}$).

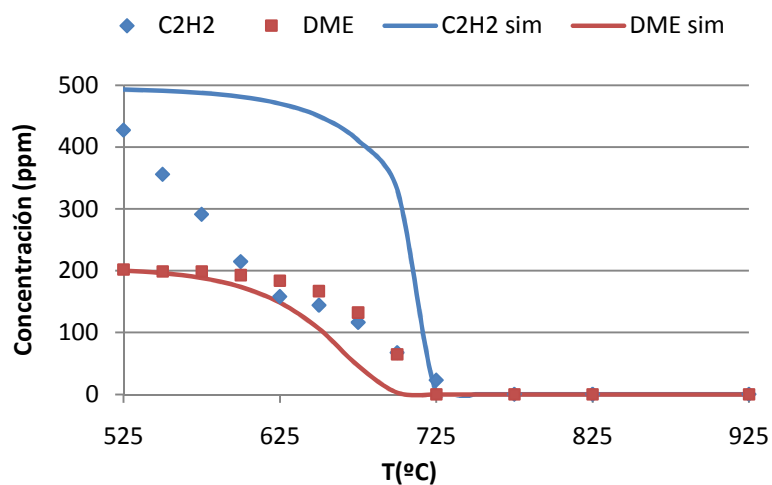


Figura H.31 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E11 ($\lambda = 20$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

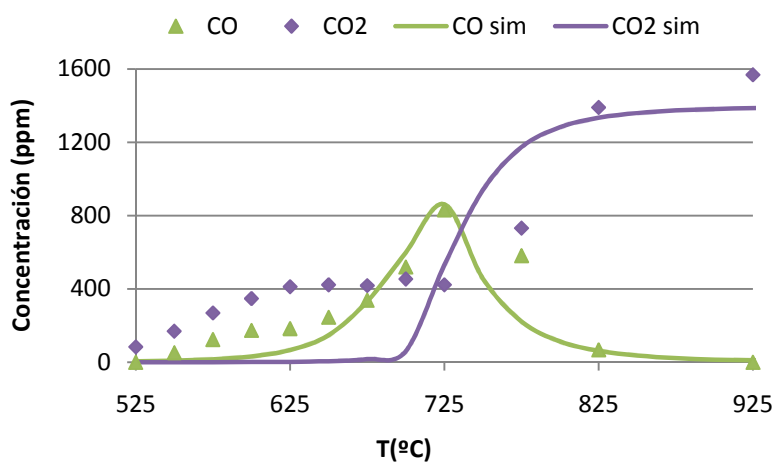


Figura H.32 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E11 ($\lambda = 20$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

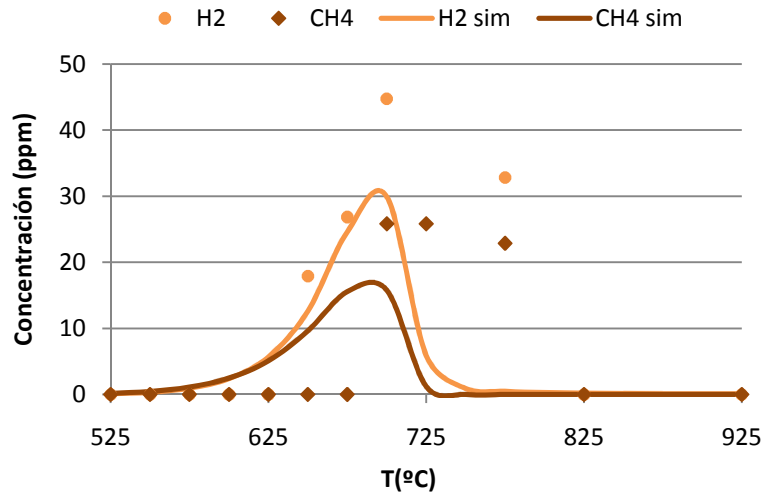


Figura H.33 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. E11 ($\lambda = 20$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$).

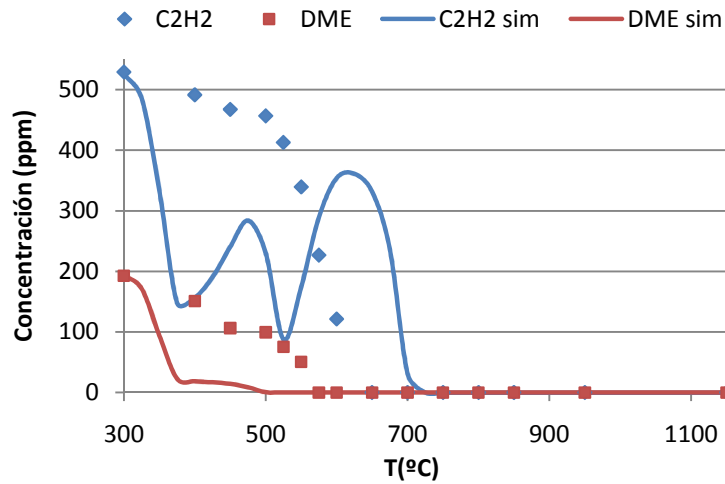


Figura H.34 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. E12 ($\lambda = 20$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

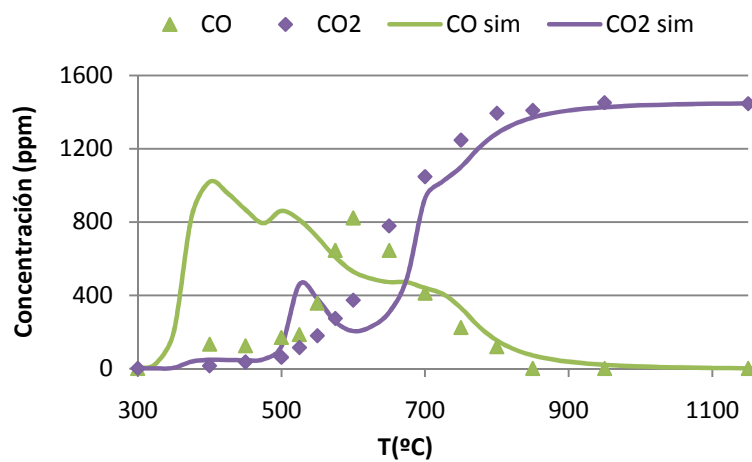


Figura H.35 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. E12 ($\lambda = 20$; $[DME] = 200 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$).

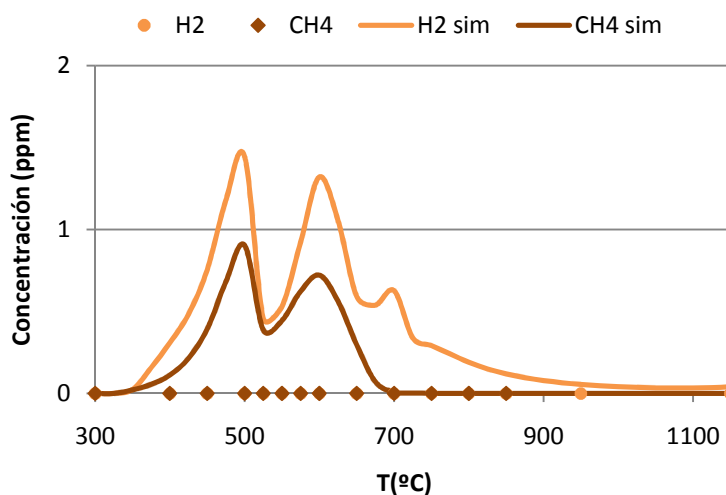


Figura H.36 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura. $E12$ ($\lambda = 20$; $[DME] = 200$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

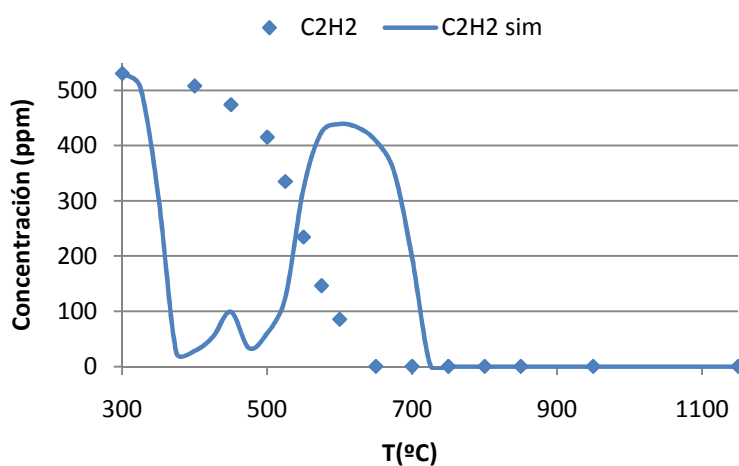


Figura H.37 Evolución de la concentración de las especies reactivas DME-Acetileno en función de la temperatura. $E13$ ($\lambda = 20$; $[DME] = 0$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

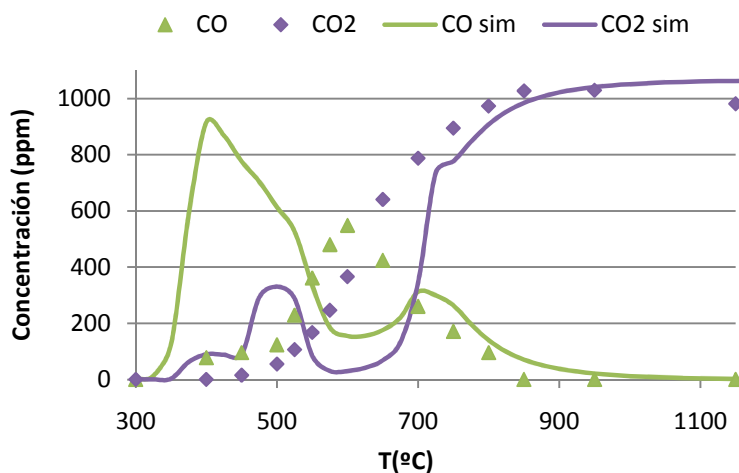


Figura H.38 Evolución de la concentración de CO y CO_2 en función de la temperatura. $E13$ ($\lambda = 20$; $[DME] = 0$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

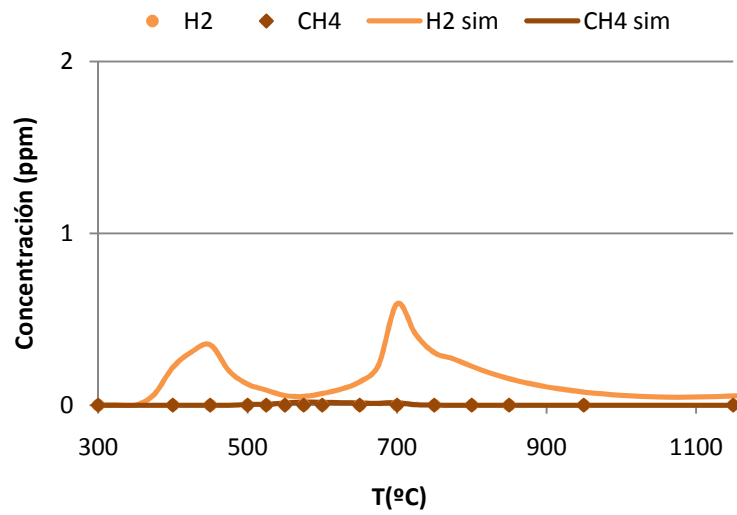


Figura H.39 Evolución de la concentración de H_2 y CH_4 en función de la temperatura.
E13 ($\lambda = 20$; $[DME] = 0$ ppm; $[NO] = 500$ ppm).

ANEXO I: EXPERIMENTOS REALIZADOS POR GINER (2006)

Con la finalidad de evaluar la influencia de la adición de DME sobre la oxidación de acetileno tanto en presencia como en ausencia de NO, y sobre la reducción de NO, se han seleccionado los resultados de una serie de experimentos realizado por Giner (2006) como parte de su PFC en este mismo grupo de investigación. Estos experimentos se llevaron a cabo en una instalación experimental similar a los del presente proyecto, bajo condiciones de operación muy similares y utilizando los mismos compuestos de reacción, a excepción del DME, el cual no se añadía.

Los resultados de los experimentos realizados por Giner (2006) que han sido utilizados en el presente proyecto, así como la comparación de los perfiles de concentración de C_2H_2 obtenidos por Giner en ausencia de DME y los obtenidos en el presente proyecto utilizando dicho compuesto como aditivo, tanto en ausencia como en presencia de NO, se detallan a continuación.

I.1 RESULTADOS OBTENIDOS POR GINER (2006)

Tabla I.1 E14. Condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$); $Q = 1000 \text{ mlN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[NO] = 0 \text{ ppm}$; $[O_2] = 250 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 7000 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance. $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

T (°C)	C_2H_2 [ppm]	CO [ppm]	CO_2 [ppm]	C_2H_4 [ppm]
500	482	23	8	0
550	405	85	12	2
625	310	210	39	3
650	325	190	45	6
700	340	140	80	5
775	351	77	123	2
875	346	60	154	2
1000	326	78	178	1
1100	277	122	200	1

Tabla I.2 E15. Condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$); $Q = 1000 \text{ mlN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$; $[O_2] = 250 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 7000 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance. $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

T (°C)	C ₂ H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	C ₂ H ₄ [ppm]	HCN [ppm]
500	482	17	9	501	0	0
575	470	30	19	500	0	8
650	435	37	48	498	0	12
725	415	38	81	495	0	15
800	392	41	108	491	1	17
875	368	51	139	478	1	17
950	348	61	165	474	2	19
1025	313	92	195	445	2	22
1100	250	160	225	424	1	25
1150	0	212	257	406	0	0

Tabla I.3 E16. Condiciones reductoras ($\lambda=0,7$); $Q = 1000 \text{ mlN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[NO] = 0 \text{ ppm}$; $[O_2] = 1250 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 7000 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance. $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

T (°C)	C ₂ H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	C ₂ H ₄ [ppm]
500	492	0	2	0
600	354	165	21	2
650	247	353	49	5
700	165	494	80	11
750	92	595	140	15
775	59	625	182	14
800	30	620	244	10
850	0	545	401	2
925	0	322	655	0
1000	0	236	742	0
1100	0	182	804	0

Tabla I.4 E17. Condiciones reductoras ($\lambda=0,7$); $Q = 1000 \text{ mL/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$; $[O_2] = 875 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 7000 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance. $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

T (°C)	C ₂ H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	C ₂ H ₄ [ppm]	HCN [ppm]
500	-	0	0	501	-	-
550	484	20	10	500	10	10
650	424	80	35	497	11	16
700	378	108	82	495	7	18
750	330	130	144	480	7	26
800	270	170	212	462	7	28
850	190	238	298	445	8	36
900	150	255	472	390	6	36
950	90	286	650	336	0	27
1050	0	210	825	298	0	20
1100	0	196	910	298	0	0

Tabla I.5 E18. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); $Q = 1000 \text{ mL/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[NO] = 0 \text{ ppm}$; $[O_2] = 875 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 7000 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance. $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

T (°C)	C ₂ H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	C ₂ H ₄ [ppm]
500	483	0	6	0
600	403	91	16	1
650	295	300	48	3
700	160	497	92	9
725	86	621	144	11
750	23	690	208	9
775	0	615	392	2
825	0	270	752	0
900	0	95	915	0
950	0	55	955	0

Tabla I.6 E19. Condiciones estequiométricas ($\lambda=1$); $Q = 1000 \text{ mlN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[NO] = 500 \text{ ppm}$; $[O_2] = 1250 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 7000 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance. $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

T (°C)	C ₂ H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]	NO [ppm]	C ₂ H ₄ [ppm]	HCN [ppm]
450	-	30	8	502	-	-
500	475	42	9	501	4	0
600	440	88	23	495	3	16
675	392	120	69	492	2	22
725	349	138	130	485	3	23
775	293	185	195	466	4	27
825	192	260	300	430	4	31
850	126	250	450	386	3	39
925	0	140	800	362	2	36
1000	0	70	910	312	1	24
1100	0	35	975	312	0	0

Tabla I.7 E20. Condiciones oxidantes ($\lambda=20$); $Q = 1000 \text{ mlN/min}$. Condiciones iniciales: $[C_2H_2] = 500 \text{ ppm}$; $[NO] = 0 \text{ ppm}$; $[O_2] = 25000 \text{ ppm}$; $[H_2O] = 7000 \text{ ppm}$; $[N_2]$: Balance. $t_r(s) = 194,6/T(K)$.

T (°C)	C ₂ H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]
400	493	0	22
500	490	0	26
600	442	33	56
700	193	398	167
725	56	574	370
750	0	447	581
800	0	69	944
900	0	5	1005
1000	0	0	1008

I.2 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE DME EN LA OXIDACIÓN DE C_2H_2

En este apartado se muestran las gráficas en las que se puede comparar los perfiles de concentración de C_2H_2 obtenidos por Giner en ausencia de DME y los obtenidos en el presente proyecto utilizando dicho compuesto como aditivo, tanto en ausencia como en presencia de NO.

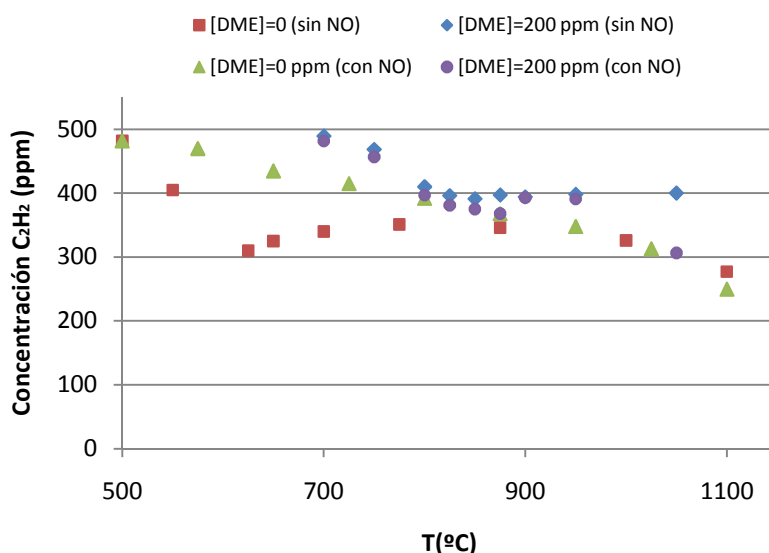


Figura I.1 Influencia de la presencia de DME en la evolución de la concentración de C_2H_2 E2 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 0 ppm), E3 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 500 ppm), E14 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 0 ppm) y E15 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 500 ppm), $[C_2H_2]_{inicial} = 500$ ppm, condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$)

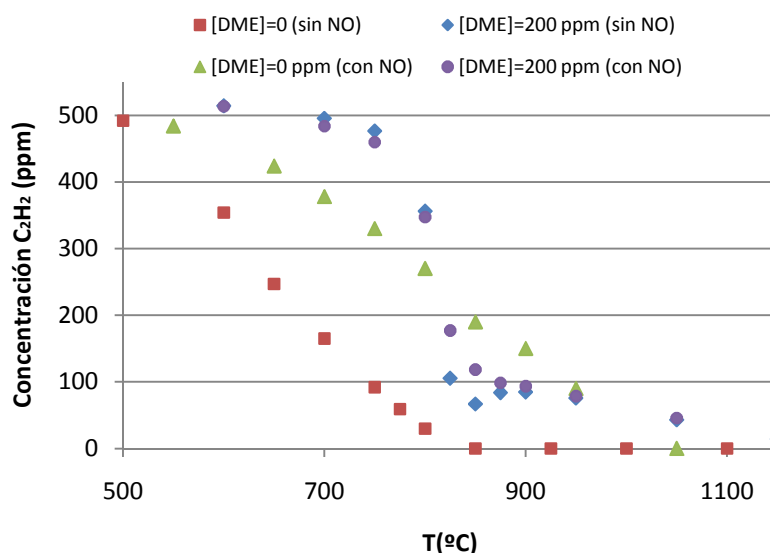


Figura I.2 Influencia de la presencia de DME en la evolución de la concentración de C_2H_2 E5 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 0 ppm), E6 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 500 ppm), E16 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 0 ppm) y E17 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 500 ppm), $[C_2H_2]_{inicial} = 500$ ppm, condiciones reductoras ($\lambda=0,7$).

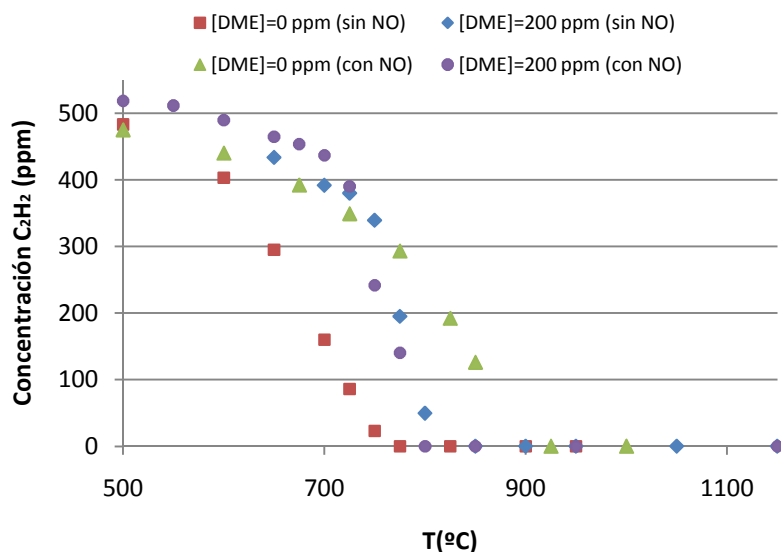


Figura I.3 Influencia de la presencia de DME en la evolución de la concentración de C_2H_2 E8 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 0 ppm), E9 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 500 ppm), E18 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 0 ppm) y E19 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 500 ppm), $[C_2H_2]_{inicial} = 500$ ppm, condiciones estequiométricas ($\lambda=1$).

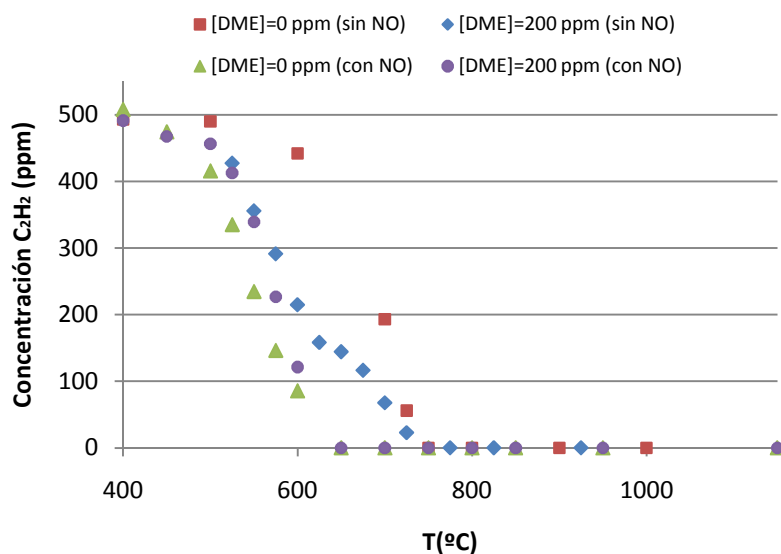


Figura I.4 Influencia de la presencia de DME en la evolución de la concentración de C_2H_2 E11 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 0 ppm), E12 ([DME] = 200 ppm y [NO] = 500 ppm), E20 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 0 ppm) y E13 ([DME] = 0 ppm y [NO] = 500 ppm), $[C_2H_2]_{inicial} = 500$ ppm, condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$).

ANEXO J: MEJORA DEL MECANISMO CINÉTICO-QUÍMICO

Con el fin de solucionar las grandes discrepancias encontradas entre simulación y experimentación para los experimentos E12 y E13, que corresponden a condiciones oxidantes ($\lambda=20$), en presencia de NO y en presencia y ausencia de DME, respectivamente, se ha llevado a cabo un análisis de velocidad de reacción utilizando el mecanismo inicial.

Para ello, se han analizado las reacciones en las que están involucradas especies como C_2H_2 , CO y NO ya que se ha observado que la simulación para estas especies presenta ciertas anomalías. Además, por su importancia en los procesos de oxidación, se han analizado también las reacciones en las que están involucrados los radicales HO_2 y OH. Al realizar dichos análisis se han encontrado tres reacciones que tienen una constante de velocidad elevada, como mínimo un orden de magnitud superior al que presentan esas mismas reacciones para el resto de los experimentos estudiados. En la Tabla 5.1 se pueden observar cuáles son estas tres reacciones y la comparación de los valores de la velocidad de reacción para los experimentos cuya simulación presenta anomalías (E12 y E13) y para los otros tres experimentos llevados a cabo en presencia de NO (E3, E6 y E9).

Tabla J.1 Comparación de la velocidad de reacción ($mol/cm^3 \cdot s$) de los experimentos E3, E6, E9, E12 y E13 para las reacciones 178, 185 y 195.

REACCIÓN	E3	E6	E9	E12	E13
178. $OH + C_2H_2(+M) \rightleftharpoons C_2H_2OH(+M)$	$3,13 \cdot 10^{-14}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$	$1,89 \cdot 10^{-11}$	$5,57 \cdot 10^{-09}$	$2,17 \cdot 10^{-09}$
185. $C_2H_2OH + O_2 \rightleftharpoons OCHCHO + OH$	$-5,82 \cdot 10^{-15}$	$-1,07 \cdot 10^{-12}$	$-7,29 \cdot 10^{-12}$	$-5,57 \cdot 10^{-09}$	$-2,17 \cdot 10^{-09}$
195. $OCHCHO + M \rightleftharpoons HCO + HCO + M$	$5,82 \cdot 10^{-15}$	$-7,21 \cdot 10^{-11}$	$-3,49 \cdot 10^{-10}$	$-5,57 \cdot 10^{-09}$	$-2,17 \cdot 10^{-09}$

De esta manera, se van a centrar los esfuerzos en actuar sobre estas tres reacciones para observar si se logra mejorar la simulación de estos dos experimentos sin empeorar la del resto. En primer lugar, se ha tomado la decisión de eliminar cada una de estas tres reacciones por separado. Los resultados obtenidos en la simulación, al realizar estas variaciones en el mecanismo cinético, se muestran en la Figura J.1 y J.2 para los experimentos E12 y E13, respectivamente.

Como se puede observar en la Figura J.1, para el experimento E12, al eliminar del mecanismo cualquiera de las tres reacciones mencionadas, se logra mejorar la simulación. De esta manera, se consigue que desaparezca el comportamiento anómalo que se observaba al realizar la simulación con el mecanismo inicial. Como se puede observar, para los tres casos, la simulación es prácticamente idéntica, independientemente de la reacción eliminada del mecanismo. Las mayores diferencias se observan en el caso del C_2H_2 cuando se elimina la reacción 195, aunque estas diferencias siguen siendo insignificantes.

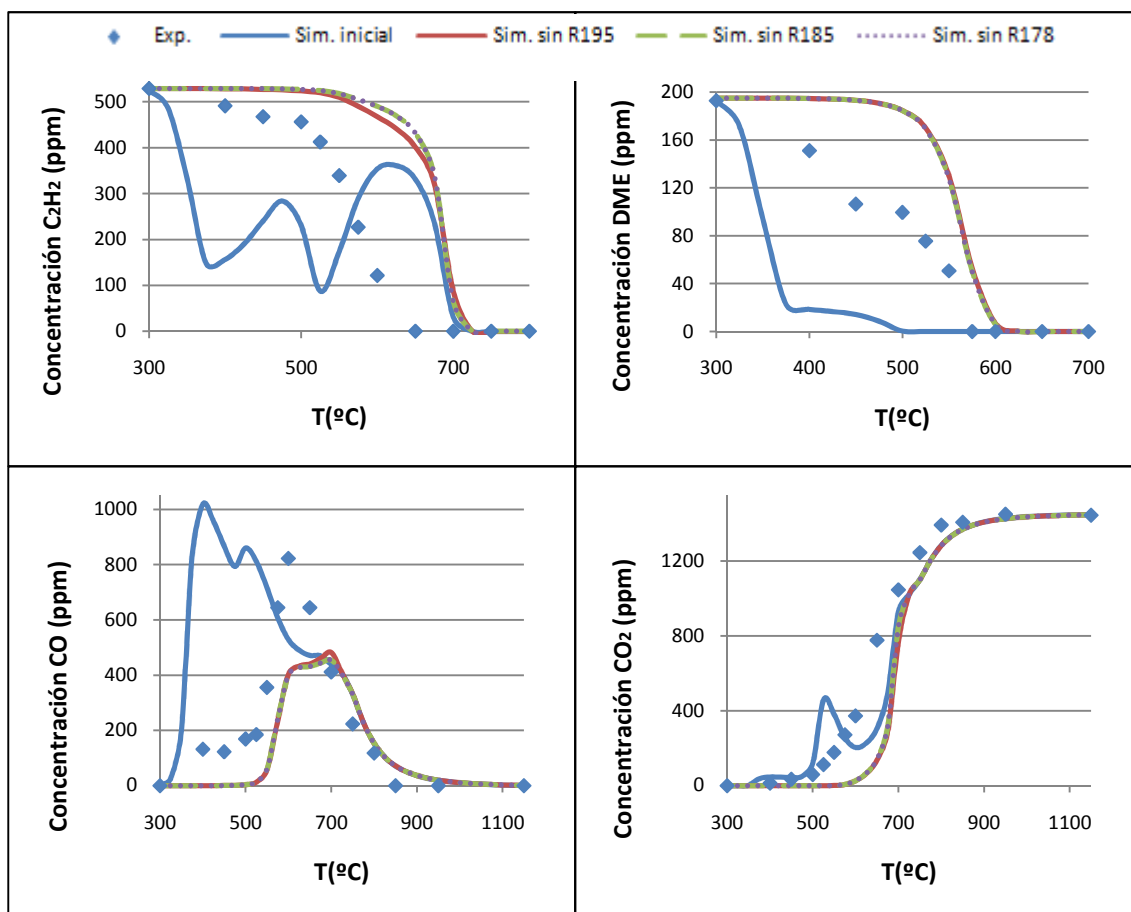


Figura J.1 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C_2H_2 , DME, CO y CO_2) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y tres variantes del mismo suprimiendo en cada caso la reacción 195, 185 y 178. E12 ($[C_2H_2] = 500$ ppm; $[DME] = 200$ ppm; $[NO] = 500$ ppm; $\lambda = 20$).

Además de conseguirse una mejora de la simulación en el experimento E12, al eliminar cualquiera de las tres reacciones mencionadas anteriormente, se consigue mejorar también la simulación del experimento E13, como se puede observar en la Figura J.2. Al igual que lo que sucedía en el experimento E12, las tres variantes introducidas, dan lugar a simulaciones prácticamente idénticas, obteniéndose de nuevo ligeras diferencias en el caso del C_2H_2 .

Además, cabe destacar, que al introducir estas modificaciones en el mecanismo cinético, la evolución de la concentración de las especies de interés para el resto de experimentos llevados a cabo en este proyecto no experimenta prácticamente ninguna variación respecto a la simulación obtenida con el mecanismo inicial.

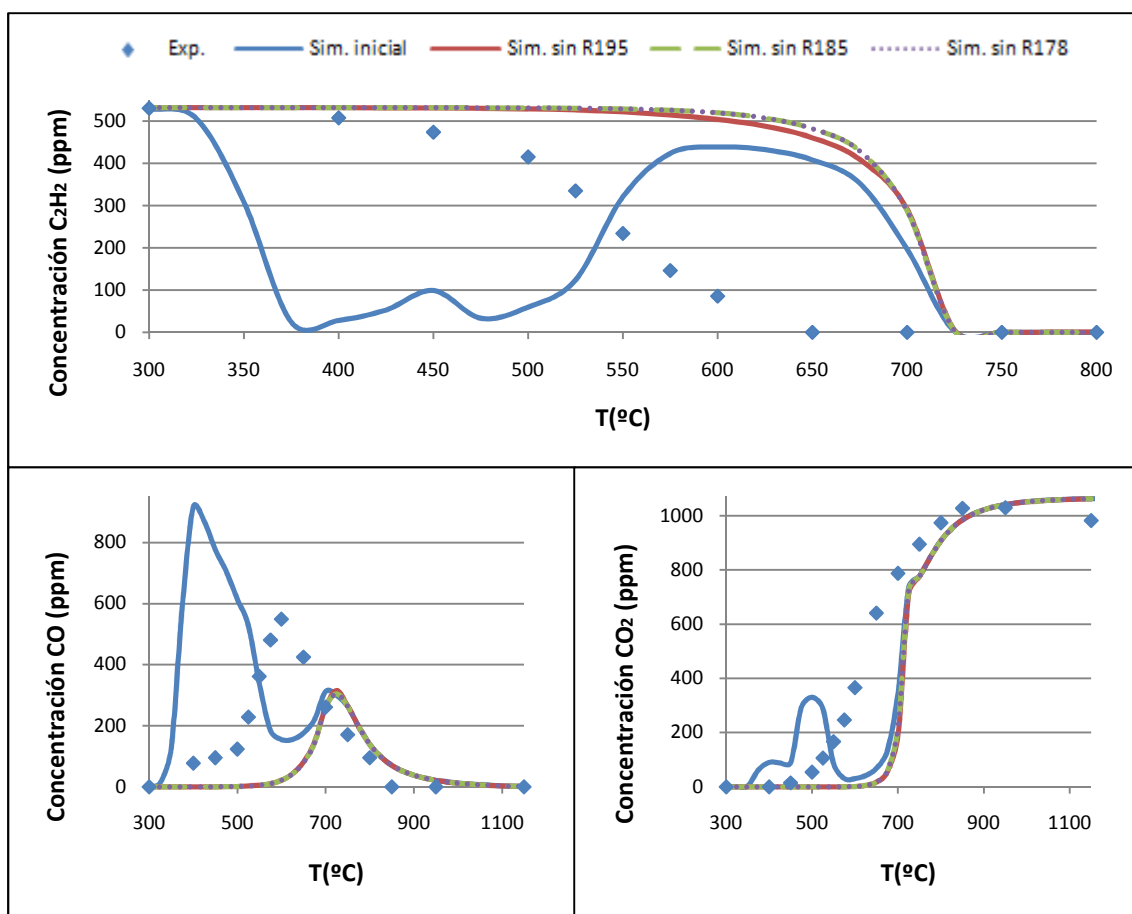


Figura J.2 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C_2H_2 , CO y CO_2) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y tres variantes del mismo suprimiendo en cada caso la reacción 195, 185 y 178. E13 ($[C_2H_2] = 500$ ppm; $[NO] = 500$ ppm; $\lambda = 20$).

Puesto que se observa que una modificación de las tres reacciones produce una mejora considerable en la predicción de los resultados experimentales, se ha considerado conveniente realizar un estudio más profundo sobre estas tres reacciones. Para ello, se ha buscado en la base de datos del NIST (*National Institute of Standards and Technology*) (NIST, 2011) valores de las constantes cinéticas distintos a los disponibles en el mecanismo cinético inicial.

En primer lugar, se ha estudiado la reacción 178, que es la siguiente: $OH + C_2H_2 (+M) \rightleftharpoons C_2H_2OH (+M)$. La constante cinética disponible en el mecanismo inicial para esta reacción es una constante teórica obtenida por Miller y Melius (1989). Tras realizar la búsqueda de esta reacción en la base de datos del NIST, se han seleccionado dos de todas las referencias disponibles. Los valores seleccionados han sido las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente por Lai y cols. (1992) y por Fulle y cols. (1997), las cuales fueron obtenidas en un rango de temperatura próximo al utilizado en este proyecto. En la Tabla J.2 se pueden observar los valores de las constantes de la ecuación de Arrhenius para la reacción 178 que proponen estos autores, así como el rango de temperaturas en el cual han sido obtenidas.

Tabla J.2 Valores de la ecuación de Arrhenius para la reacción 178: $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{OH}(+\text{M})$.

Autor	Temperatura (K)	A ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	Ea (cal)
Lai y cols. (1992)	627-713	$6,62 \cdot 10^{10}$	0	-2901
Fulle y cols. (1997)	300-800	$2,29 \cdot 10^{13}$	0	1808

Los resultados obtenidos en la simulación, al realizar estas variaciones en el mecanismo cinético, se muestran en la Figura J.3 y J.4 para los experimentos E12 y E13, respectivamente.

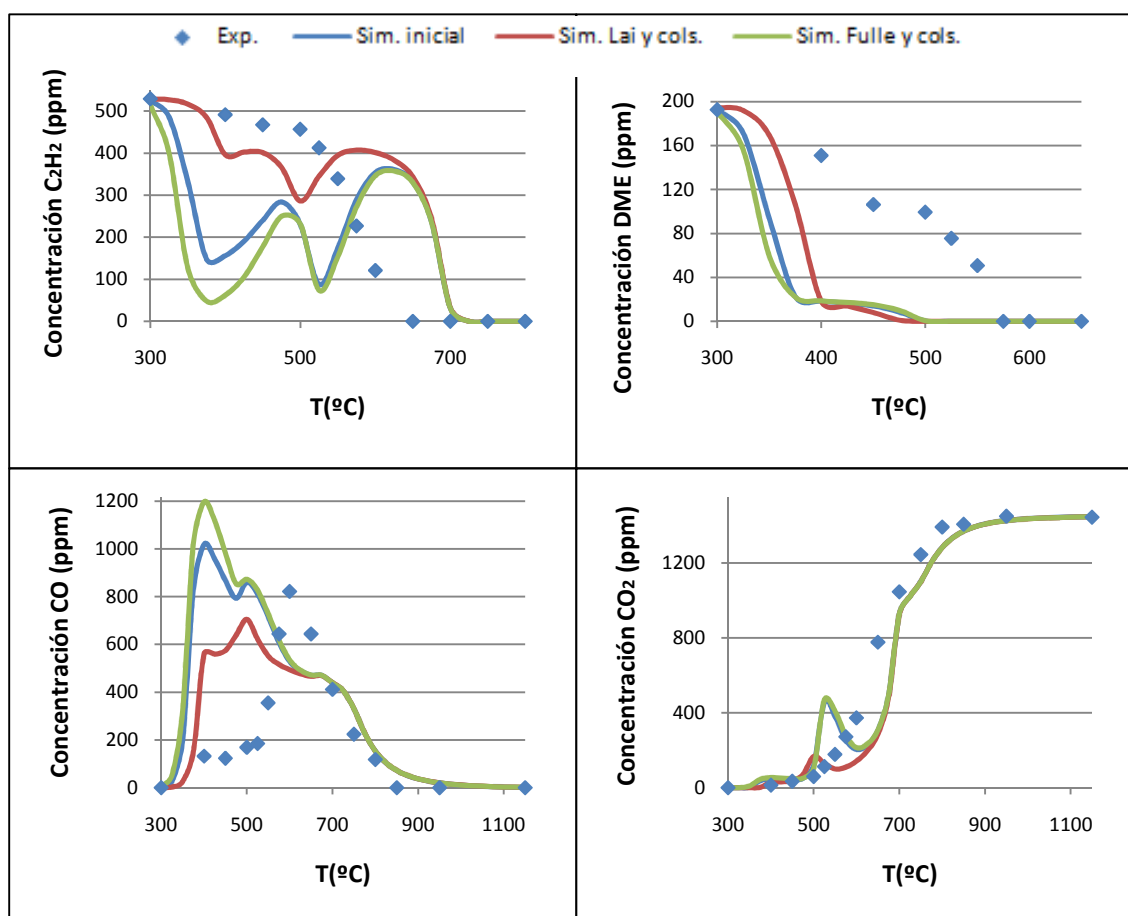


Figura J.3 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C_2H_2 , DME, CO y CO_2) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y las constantes cinéticas propuestas por Lai y cols. (1992) y Fulle y cols. (1997) para la reacción 178. E12 ($[\text{C}_2\text{H}_2] = 500 \text{ ppm}$; $[\text{DME}] = 200 \text{ ppm}$; $[\text{NO}] = 500 \text{ ppm}$; $\lambda = 20$).

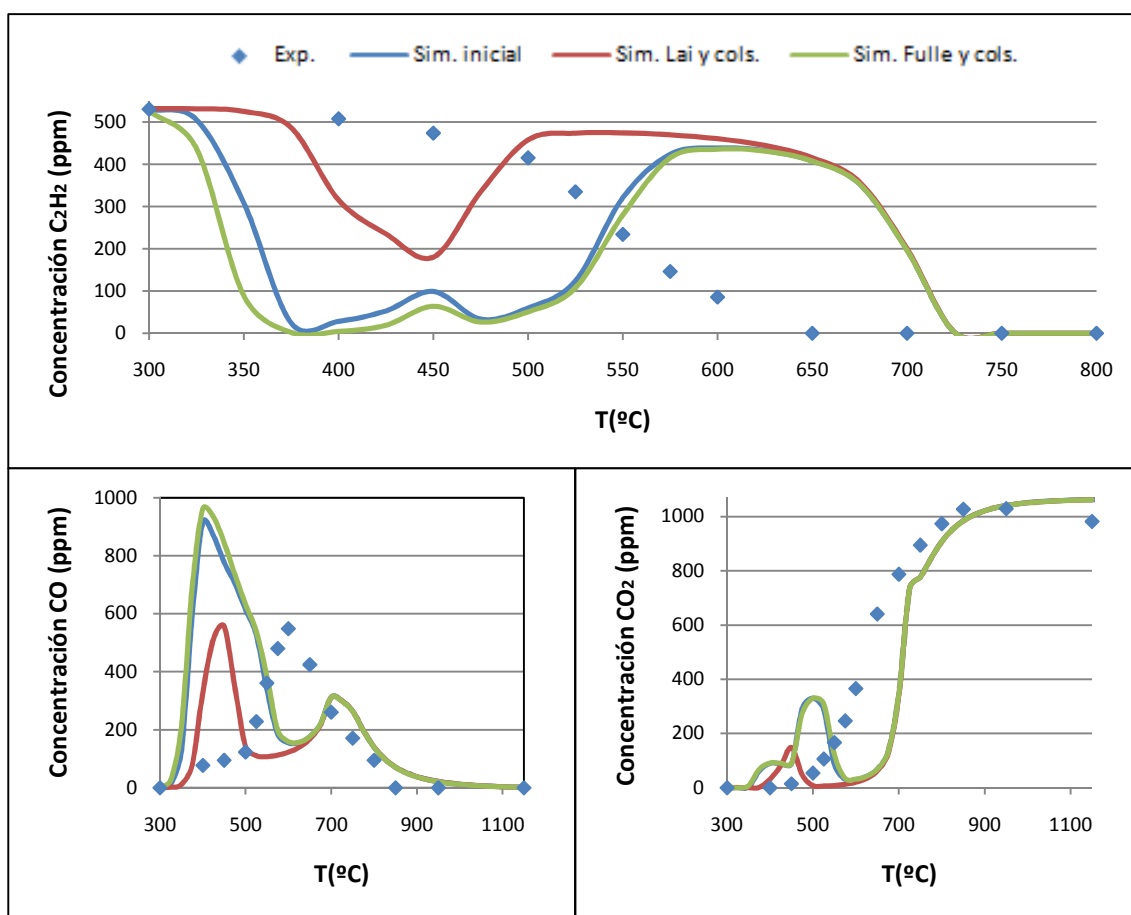


Figura J.4 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C_2H_2 , CO y CO_2) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y las constantes cinéticas propuestas por Lai y cols. (1992) y Fulle y cols. (1997) para la reacción 178. E13 ($[C_2H_2] = 500$ ppm; $[NO] = 500$ ppm; $\lambda = 20$).

Como se puede observar en las Figuras J.3 y J.4, con las constantes cinéticas propuestas por estos autores para la reacción 178, no se consigue mejorar significativamente la simulación para los experimentos E12 y E13. Por ello, con el fin de lograr dicho objetivo, se pasan a analizar las reacciones 185 y 195.

A continuación, se ha intentado buscar datos experimentales relativos a la reacción 185 ($C_2H_2OH + O_2 \rightleftharpoons OCHCHO + OH$) en la base de datos del NIST. Cabe destacar que no se ha encontrado ningún dato cinético para esta reacción y por ello se ha pasado a analizar la reacción 195, que es la siguiente: $OCHCHO + M \rightleftharpoons HCO + HCO + M$. La constante cinética disponible en el mecanismo inicial (Glarborg y cols., 1998) para esta reacción es una estimación. Tras realizar la búsqueda de esta reacción en la base de datos del NIST, aparecen dos valores de la constante cinética para esta reacción. Ambos valores, son constantes cinéticas obtenidas experimentalmente por Friedrichs y cols. (2008). En la Tabla J.3 se pueden observar los valores de las constantes de la ecuación de Arrhenius para la reacción 195 que proponen estos autores, así como el rango de temperaturas en el cual han sido obtenidas.

Tabla 5.3 Valores de la ecuación de Arrhenius para la reacción 195: $\text{OCHCHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HCO} + \text{M}$.

Autor	Temperatura (K)	A (s^{-1})	n	Ea (cal)
Friedrichs y cols. (2008) (1)	1106-2320	$2,85 \cdot 10^{53}$	-11,5	$8,41 \cdot 10^4$
Friedrichs y cols. (2008) (2)	1106-2320	$2,39 \cdot 10^{50}$	-10,9	$8,20 \cdot 10^4$

Los resultados obtenidos en la simulación al realizar estas variaciones en el mecanismo cinético, se muestran en la Figura J.5 y J.6 para los experimentos E12 y E13, respectivamente.

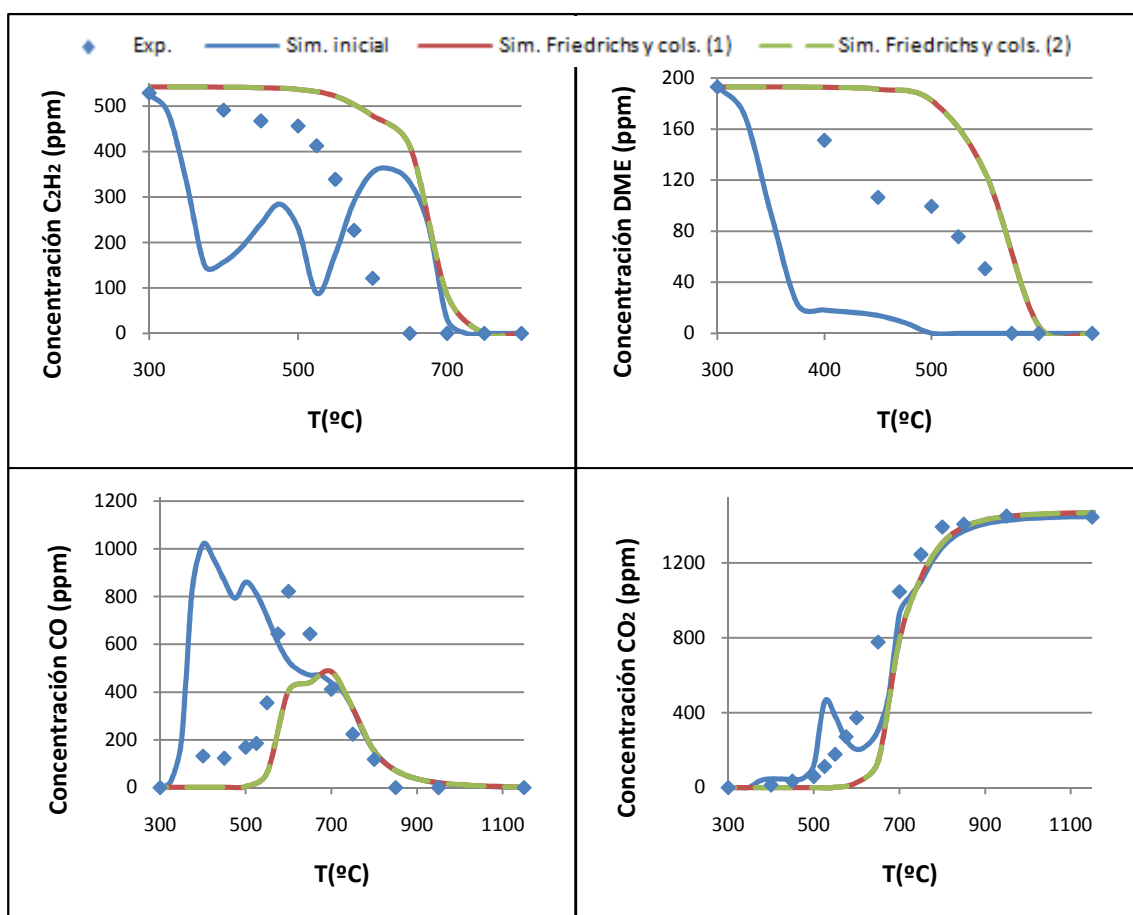


Figura J.5 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C_2H_2 , DME, CO y CO_2) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y las constantes cinéticas propuestas por Friedrichs y cols. (2008) para la reacción 195. E12 ($[\text{C}_2\text{H}_2] = 500 \text{ ppm}$; $[\text{DME}] = 200 \text{ ppm}$; $[\text{NO}] = 500 \text{ ppm}$; $\lambda = 20$).

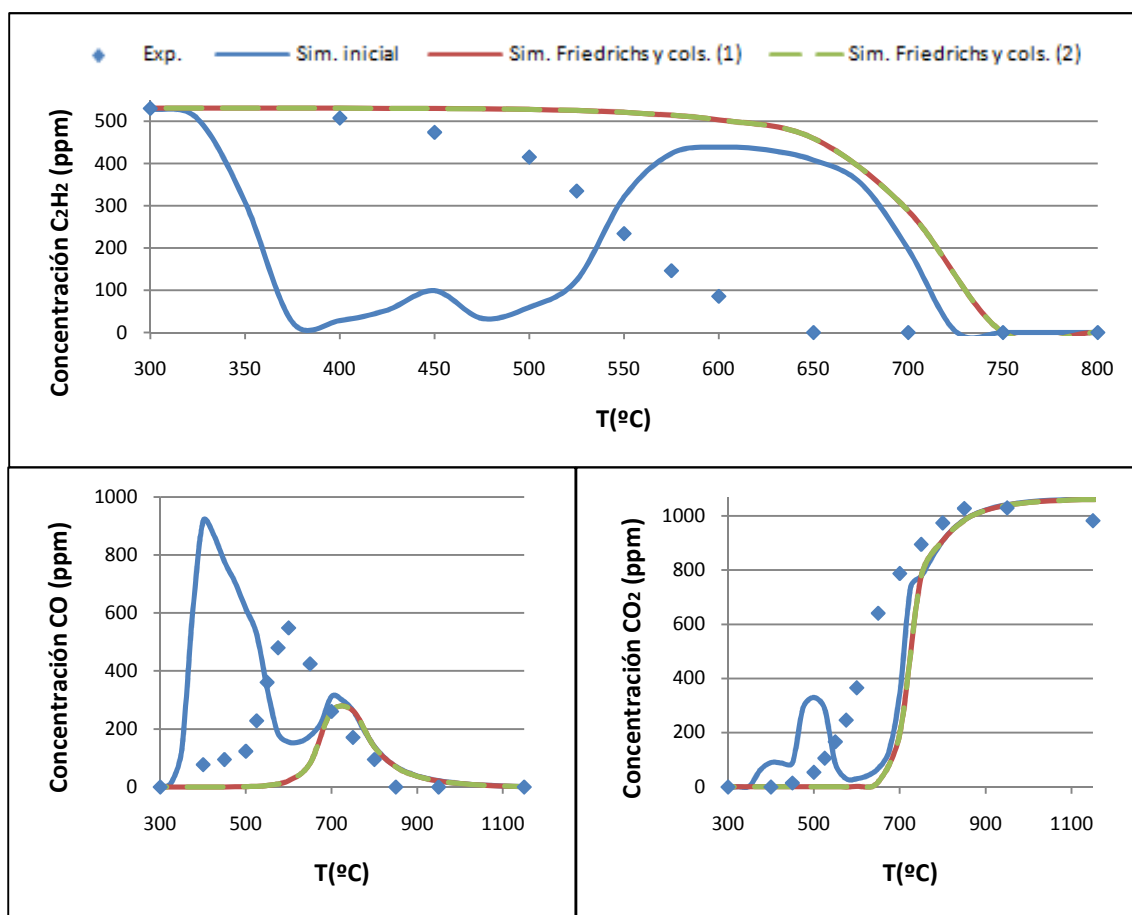
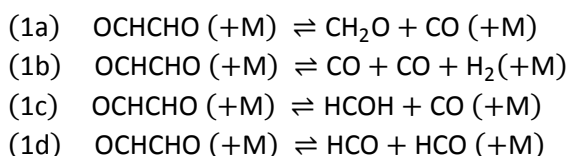


Figura J.6 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C_2H_2 , CO y CO_2) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y las constantes cinéticas propuestas por Friedrichs y cols. (2008) para la reacción 195. E13 ($[C_2H_2] = 500$ ppm; $[NO] = 500$ ppm; $\lambda = 20$).

Como se puede observar en las Figuras J.5 y J.6, considerando los dos valores de las constantes cinéticas propuestas por este autor para la reacción 195, se consigue mejorar significativamente la simulación para los experimentos E12 y E13. Todo ello, sin tener que eliminar del mecanismo inicial ninguna de las otras dos reacciones analizadas en este estudio. Cabe mencionar que, como se puede observar en ambas figuras, con los dos valores propuestos por este autor, la simulación es prácticamente idéntica. Por ello, se ha tomado la decisión de analizar más detalladamente los valores de la constante cinética de Friedrichs y cols. (2008) (1), para esta reacción, obtenidos por estos autores en su estudio (*HCO formation in the thermal unimolecular decomposition of glyoxal: rotational and weak collision effects*) con el objetivo de tener cierto criterio para elegir un valor u otro para la constante cinética.

Si se centra la atención en el estudio realizado por Friedrichs y cols. (2008) se puede observar que, a altas temperaturas la vía más importante de descomposición del glicoxal ($OCHCHO$) es la reacción 1d mostrada a continuación, la cual corresponde con la reacción 195 del mecanismo cinético inicial utilizado en este proyecto. Sin embargo, los autores contemplan otros tres caminos de reacción para el glicoxal (1a, 1b y 1c), los cuales no se encuentran inicialmente recogidos en el modelo.



Estos autores destacan que, mientras que a altas temperaturas se ve favorecida la reacción de formación de HCO (1d), a bajas temperaturas, la vía de descomposición más favorecida es la de formación de CH_2O (1a), y a temperaturas intermedias la reacción 1b. También señala que la reacción 1c es la menos significativa. En la Tabla J.4 se pueden observar los valores de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la constante de velocidad para estas reacciones.

Tabla J.4 *Parámetros de la ecuación de Arrhenius para las reacciones de descomposición del glioxal Friedrich y cols. (2008).*

CONSTANTES CINÉTICAS	A (s^{-1})	n	Ea (cal/mol)
k(1a+1b+1c)	$1,15 \cdot 10^{52}$	-11,3	$7,60 \cdot 10^4$
K(1d)	$2,85 \cdot 10^{53}$	-11,5	$8,41 \cdot 10^4$

Como se puede observar en la Tabla J.4, la relación de ramificación (*branching ratio*) entre los canales (1a) + (1b) + (1c) es desconocida. Por ello, y teniendo en cuenta que la reacción 1c es la de menor importancia, los autores proponen dos posibles escenarios. En el primero de ellos se asume que la descomposición del glioxal sólo tiene lugar a través de los canales (1a) y (1d), y en el segundo de ellos, a través de los canales (1b) y (1d), dando lugar a los Escenarios I y II, respectivamente. Para cada uno de estos dos escenarios, se asume que la constante cinética para la reacción 1a y 1b es k (1a+1b+1c). Aunque estos autores han considerado estos dos escenarios experimentales, también hace referencia al estudio teórico realizado por Hepburn y cols. (1983), en el que se establece una relación de ramificación de (1c) : (1b) : (1a) = 1 : 4 : 9, que da lugar a un nuevo escenario denominado Escenario III. Para obtener los parámetros cinéticos correspondientes a 1a, 1b y 1c, se multiplica el factor pre-exponencial (A) de la ecuación de Arrhenius propuesto por Friedrichs y cols. (2008), por el porcentaje correspondiente a la relación de ramificación propuesta por Hepburn y cols. (1983), que es de un 7%, 29% y 64%, respectivamente. En la Tabla J.5 se recogen detalladamente los distintos escenarios analizados, así como los parámetros de la ecuación de Arrhenius para cada uno de ellos.

Tabla J.5 Parámetros de la ecuación de Arrhenius para los distintos escenarios estudiados en la descomposición del glioxal.

ESCENARIO	CONSTANTE CINÉTICA	A (s ⁻¹)	n	Ea (cal/mol)
I	k(1a)	$1,15 \cdot 10^{52}$	-11,3	$7,60 \cdot 10^4$
	K(1d)	$2,85 \cdot 10^{53}$	-11,5	$8,41 \cdot 10^4$
II	k(1b)	$1,15 \cdot 10^{52}$	-11,3	$7,60 \cdot 10^4$
	K(1d)	$2,85 \cdot 10^{53}$	-11,5	$8,41 \cdot 10^4$
III	k(1a)	$7,36 \cdot 10^{51}$	-11,3	$7,60 \cdot 10^4$
	k(1b)	$3,34 \cdot 10^{51}$	-11,3	$7,60 \cdot 10^4$
	K(1c)	$8,05 \cdot 10^{50}$	-11,3	$7,60 \cdot 10^4$
	K(1d)	$2,85 \cdot 10^{53}$	-11,5	$8,41 \cdot 10^4$

Los resultados obtenidos en la simulación, al realizar estas variaciones en el mecanismo cinético, se muestran en la Figura J.7 y J.8 para los experimentos E12 y E13, respectivamente.

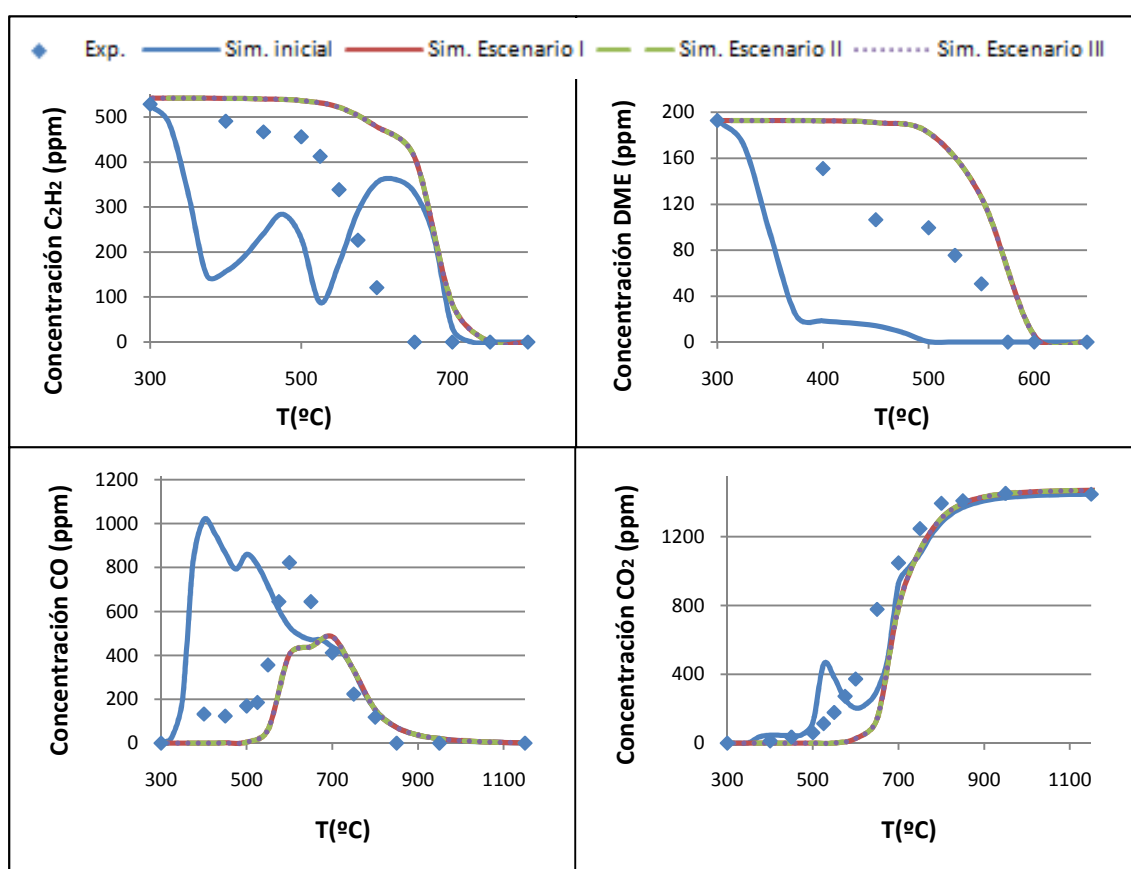


Figura J.7 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C₂H₂, DME, CO y CO₂) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y los Escenarios I, II y III. E12 ([C₂H₂] = 500 ppm; [DME] = 200 ppm; [NO] = 500 ppm; λ = 20).

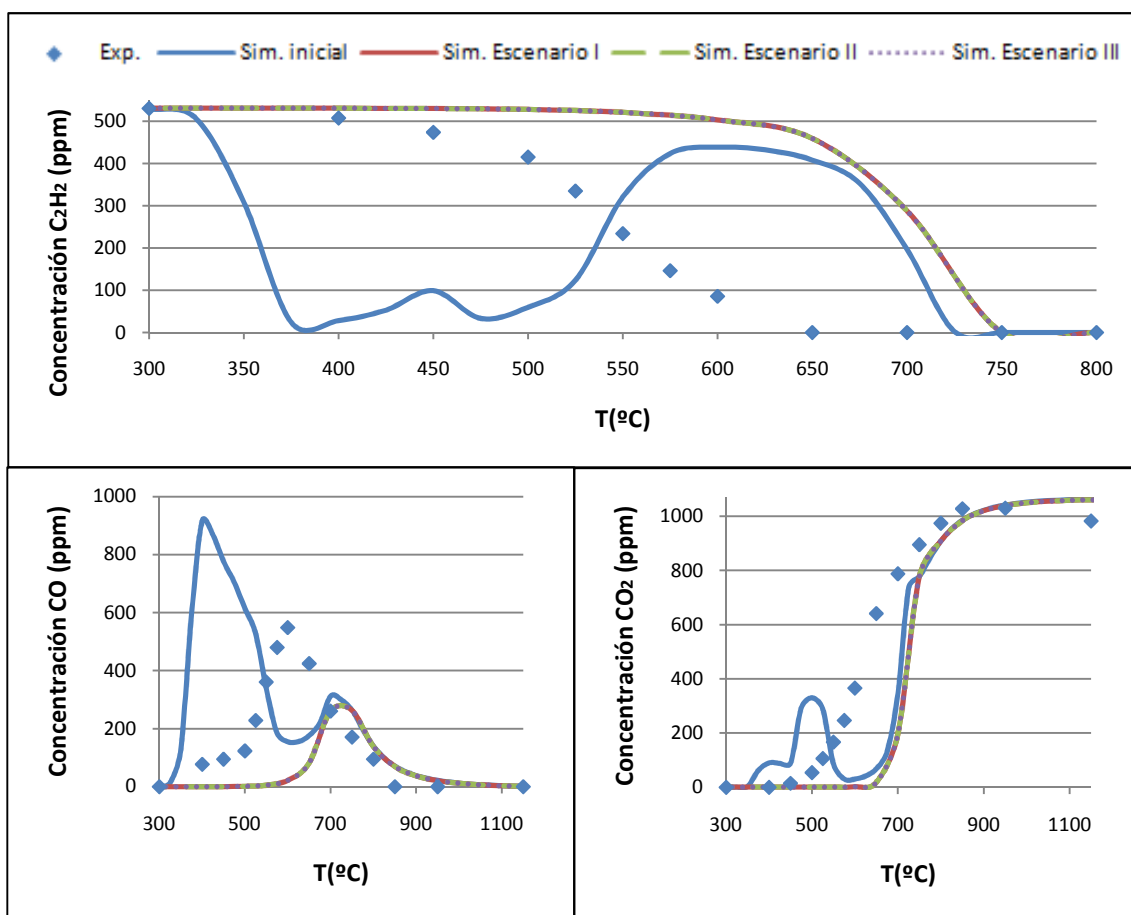
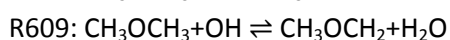
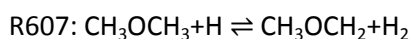
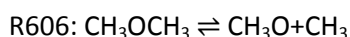


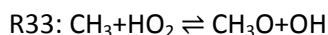
Figura J.8 Comparación de la evolución experimental de las concentraciones de las especies de interés (C_2H_2 , CO y CO_2) con la simulación utilizando el mecanismo cinético inicial y los Escenarios I, II y III. E13 ($[C_2H_2] = 500$ ppm; $[NO] = 500$ ppm; $\lambda = 20$).

Como se puede observar en las Figuras J.7 y J.8, cualquiera de los tres escenarios analizados consigue una mejora significativa en la predicción de los resultados experimentales obtenidos en los experimentos E12 y E13, siendo idénticos los resultados de simulación obtenidos para todos ellos, e igual a los obtenidos si sólo se tiene en cuenta la reacción 1d, como se puede observar en las Figuras J.5 y J.6. Además, es importante señalar que la simulación del resto de experimentos no varía sustancialmente en relación con la simulación obtenida con el mecanismo inicial. A la vista de estos resultados, y debido a lo reciente y completo del estudio realizado por Friedrichs y cols. (2008) se ha decidido actualizar la constante de la reacción 195 del mecanismo de Glarborg y cols. (1998) con la constante de Friedrichs y cols (2008). Además, se ha decidido incorporar al mecanismo inicial, todas las reacciones adicionales de descomposición del glicol que se contemplan en dicho estudio y que no se recogían inicialmente en el mecanismo utilizado en este proyecto, teniendo en cuenta los valores de las constantes cinéticas propuestas en el Escenario III. De esta forma el nuevo mecanismo cinético constará de 120 especies, una más que el mecanismo inicial ya que se incorpora la especie HCOH, y 633 reacciones, tres más que el mecanismo inicial ya que, como ya se ha comentado, se incorporan las tres reacciones adicionales de descomposición del glicol contempladas en el estudio de Friedrichs y cols. (2008).

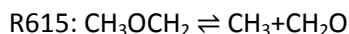
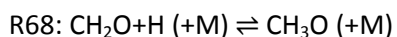
El principal consumo de DME se produce por reacción de dicho compuesto con el radical H para dar lugar a la formación de CH_3OCH_2 (R607). Sin embargo, esta reacción no es significativa en los experimentos E11 y E12 llevados a cabo en condiciones oxidantes ($\lambda=20$) en ausencia y presencia de NO, respectivamente. También se produce la abstracción de hidrógeno por reacción con el radical OH (R609) para dar lugar de nuevo a la formación de CH_3OCH_2 , excepto para los experimentos E2 y E3 realizados en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) en ausencia y presencia de NO, respectivamente. El DME se consume además por descomposición directa dando lugar a radicales metilo y metoxi (R606), excepto en los experimentos llevados a cabo en condiciones oxidantes ($\lambda=20$) tanto en ausencia como en presencia de NO (E11 y E12, respectivamente) y en el E9 (condiciones estequiométricas, $\lambda=1$; en presencia de NO), en los que esta descomposición no es tan importante.



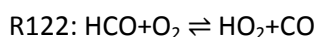
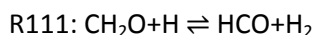
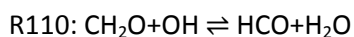
El radical metoxi (CH_3O) formado por descomposición directa del DME, también se forma en ausencia de NO por reacción del radical metilo con HO_2 (R33), y en los experimentos llevados a cabo en presencia de NO por reacción del mismo radical con NO_2 (R522). Sin embargo, en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) ninguna de estas dos reacciones de formación de CH_3O son significativas.



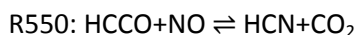
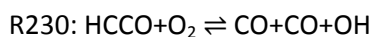
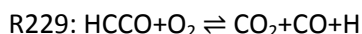
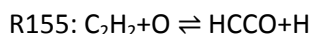
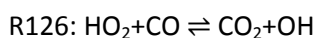
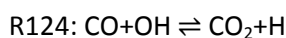
El radical metoxi reacciona en presencia de una especie de tercer cuerpo (M) (esta especie puede ser N_2 , H_2O , CO, H_2 o CO_2) para dar lugar a formaldehído (CH_2O) a través de la reacción inversa a la R68. A su vez, el CH_3OCH_2 formado a partir del DME se descompone para formar también formaldehído, además del radical metilo (R615).



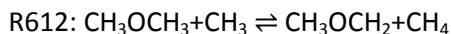
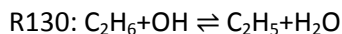
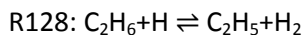
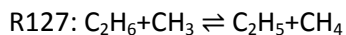
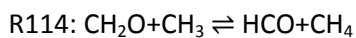
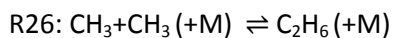
El formaldehído reacciona con los radicales OH, H y CH_3 para dar lugar a HCO, (R110, R111 y R114, respectivamente) excepto en condiciones oxidantes (E11 y E12) en las que dicho compuesto sólo reacciona con el radical hidroxilo para dar lugar a la formación de este oxácido. A su vez, el HCO reacciona de forma significativa en presencia de una especie de tercer cuerpo (CO, H_2 , CH_4 , CO_2 o H_2O) para formar CO (R118), en todas las condiciones estudiadas excepto para el E11 y E12 (condiciones oxidantes en ausencia y presencia de NO, respectivamente), en los que la reacción más significativa del HCO es su oxidación para dar lugar a la formación de CO (R122).



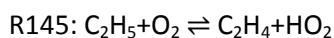
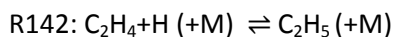
Seguidamente, el CO formado a partir de las reacciones anteriores da lugar a CO₂ a partir de su reacción con el radical hidroxilo (R124) para todas las condiciones estudiadas. Además, para los experimentos llevados a cabo en ausencia de NO, también es significativa la reacción de CO con el radical hidropoxi (HO₂), para dar lugar de nuevo a la formación de CO₂ (R126). Para todos los experimentos llevados a cabo, a excepción del E3 (condiciones muy reductoras, λ=0,2; en presencia de NO), la formación de CO₂ y CO también es significativa a partir de la oxidación de la especie HCCO (R229 y R230) que se obtiene mayoritariamente a partir de la reacción de acetileno con oxígeno atómico (R155). Esta especie (HCCO), en los experimentos llevados a cabo en presencia de NO, también reacciona con dicho compuesto nitrogenado para formar CO₂ y ácido cianhídrico (R550), y CO y HCNO (R549), no siendo significativa esta última reacción para condiciones oxidantes (E12). Además, la formación de CO₂ también es importante a partir de la reacción de HCO con dióxido de nitrógeno (R515), sobre todo en condiciones oxidantes en presencia de NO (E12).



El otro radical formado a partir de la descomposición directa del DME (CH₃) reacciona en presencia de una especie de tercer cuerpo (N₂, H₂O, H₂, CO o CO₂) para formar etano (R26), aunque es importante destacar que esta formación no es significativa en condiciones oxidantes en presencia de NO (E12), donde no se genera ninguno de los hidrocarburos que se van a detallar a continuación (C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄). A su vez, este hidrocarburo reacciona con los radicales +H, +OH y +CH₃ para formar el radical etilo (R128, R130 y R127, respectivamente). Sin embargo, la reacción R128 y R127 no es significativa en el E12 (condiciones oxidantes, en ausencia de NO), ni tampoco esta última reacción (R127) en el E9 (condiciones estequiométricas, en presencia de NO). Como se puede observar, en la R127 se forma metano. La formación de metano también se produce a partir de la reacción R114 por reacción de formaldehído y radical metilo y a partir de la reacción R612 por reacción de DME y de nuevo radical metilo. Sin embargo, para condiciones oxidantes (E11 y E12) no se forma metano a partir de ninguna especie.

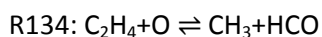
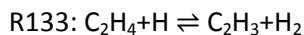


El radical etilo formado reacciona en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂ o H₂O) para formar etileno a partir de la reacción inversa a la R142. Para condiciones oxidantes en ausencia de NO (E11) también es significativa la producción de etileno a partir de la oxidación del radical etilo (R145).

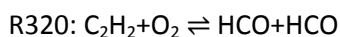
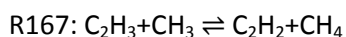
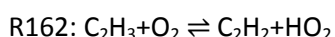
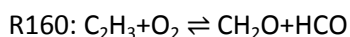
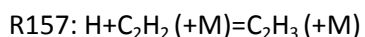


Para todas las condiciones estudiadas excepto para condiciones oxidantes en ausencia de NO (E11), parte del etileno formado reacciona con H para formar radical vinilo (C₂H₃) a partir de la reacción R133. También se produce la abstracción de H con OH para formar este mismo

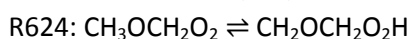
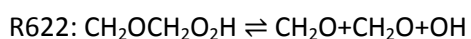
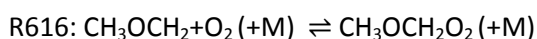
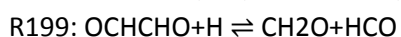
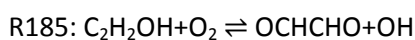
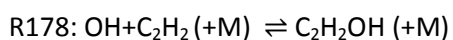
radical (R137), excepto para condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) tanto en ausencia como en presencia de NO (E2 y E3, respectivamente). El etileno también reacciona con oxígeno atómico para formar HCO y de nuevo CH₃ (R134) excepto para condiciones muy reductoras (E2 y E3) y para condiciones oxidantes en presencia de NO (E12) donde ya se ha comentado que no se produce C₂H₆ a partir de CH₃ y por lo tanto tampoco C₂H₅ ni C₂H₄.



El radical vinilo aunque se genera en parte por las dos reacciones mencionadas anteriormente (R133 y R137), se obtiene mayoritariamente por reacción de acetileno con H (R157), en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂ o H₂O). En los experimentos llevados a cabo en presencia de NO también es significativa su formación a partir de la reacción de acetileno con hidruro de nitrosilo, reacción inversa a la R544, excepto en condiciones oxidantes (E12), en las que está favorecida precisamente la reacción R544, es decir, la formación de acetileno a partir de la reacción de este radical con NO. A su vez, el radical vinilo reacciona mayoritariamente a partir de la reacción R160 para dar lugar a formaldehído y HCO que acaban dando lugar a la formación de CO₂ como ya se ha explicado anteriormente. Parte de este radical también reacciona con oxígeno y radical metilo para formar acetileno a partir de las reacciones R162 y R167, respectivamente. Sin embargo, para condiciones oxidantes en ausencia de NO (E11), la formación de acetileno a partir de la reacción R162 no es significativa. Tampoco lo es la R167 para condiciones oxidantes pero en presencia de NO (E12). El acetileno también se oxida (R320) para dar lugar a la formación de HCO, que posteriormente acaba dando CO₂. Esta última reacción no es significativa para condiciones oxidantes en presencia de NO (E12).



Por último, cabe destacar, como se puede observar en la Figura K.1, que las mayores diferencias en los caminos de reacción se obtienen en condiciones oxidantes en presencia de NO (E12). En este experimento se obtienen algunas especies que no se generan en el resto de condiciones estudiadas. Una de estas especies es el CH₃OCH₂O₂ que se obtiene por oxidación de CH₃OCH₂ a través de la reacción R166. A su vez esta especie da lugar a la formación de CH₂OCH₂O₂H mediante la reacción R624, que acaba dando formaldehído a través de la reacción R622. A diferencia de lo que sucede en el resto de condiciones estudiadas, en el experimento E12, el acetileno también reacciona con el radical hidroxilo en presencia de +M (H₂, CO, CO₂ o H₂O) para dar lugar a la formación de C₂H₂OH (R178). A su vez esta especie se oxida para formar glioxal (R185) y este último compuesto reacciona con H para producir formaldehído y HCO (R199) que posteriormente pasan a dar CO₂.

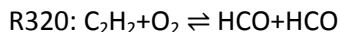
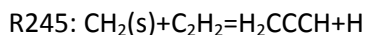
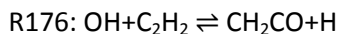
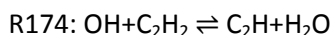
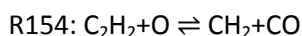
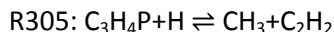
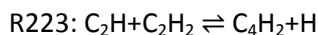
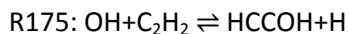
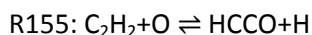
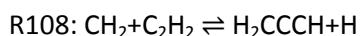


K.2 CAMINOS DE REACCIÓN PARA EL ACETILENO

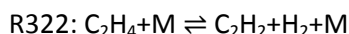
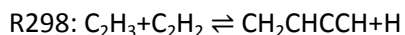
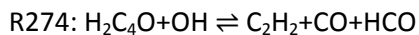
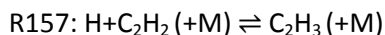
En este apartado se muestran los caminos de reacción más importantes para el acetileno al llevar a cabo la oxidación de mezclas acetileno-DME. Es importante destacar que, para este compuesto, los caminos de reacción son más complejos que los obtenidos para el caso del DME. Por ello, para facilitar su comprensión y debido a la similitud que presentan los experimentos llevados a cabo para una misma estequiometría tanto en presencia como en ausencia de NO, se ha decidido realizar cuatro diagramas, uno para cada estequiometría, incluyendo el experimento realizado en presencia y en ausencia de NO. Las flechas negras indican de nuevo caminos de reacción comunes para los dos experimentos representados. En las Figuras K.2, K.3, K.4 y K.5 se pueden observar los caminos de reacción para el acetileno en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=20$), respectivamente.

K.2.1 CAMINOS DE REACCIÓN EN CONDICIONES MUY REDUCTORAS ($\lambda=0,2$)

Para condiciones muy reductoras, el principal consumo de C_2H_2 , tanto en presencia como en ausencia de NO, se produce por reacción con el radical etinil (C_2H) mediante la reacción R223, dando lugar a butadieno (C_4H_2). Además, también es significativa, para ambos casos, la reacción del C_2H_2 con oxígeno atómico para formar HCCO (R155) y CH_2 (R154), la reacción del C_2H_2 con el radical hidroxilo para formar radical etinil (R174), CH_2CO (R176) y HCCOH (R175) y su reacción con oxígeno para formar radical formilo (R320). Además, reacciona con el radical metilo a través de la reacción inversa a la R305 para formar C_3H_4P y con CH_2 y CH_2 (s) para formar H_2CCCH a través de las reacciones R108 y R245, respectivamente.



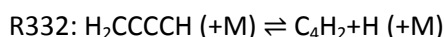
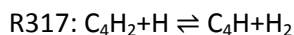
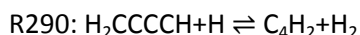
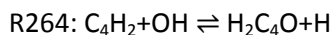
En cuanto a la formación de C_2H_2 , destacan la reacción inversa a la R157 y la reacción R274 en las que dicho compuesto se obtiene a partir del radical vinilo y por reacción de H_2C_4O con el radical hidroxilo, respectivamente. También es significativa dicha producción a partir de C_3H_2 por reacción con radical hidroxilo (R267), generando también HCO, a través de la reacción inversa a la R298 por reacción de CH_2CHCCH con hidrógeno atómico, generando también el radical vinilo, y mediante la R322 y a partir de etileno.



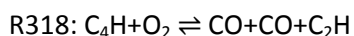
A continuación, se va a pasar a analizar los caminos de reacción de cada una de las especies obtenidas a partir del acetileno.

153

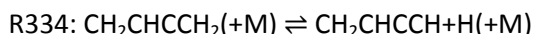
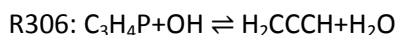
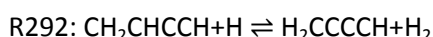
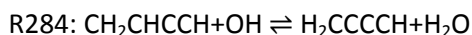
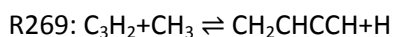
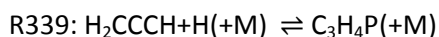
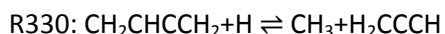
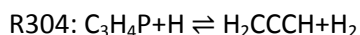
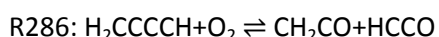
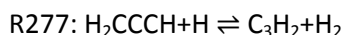
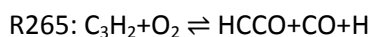
inversa a la R332). A su vez, el butadieno se consume al reaccionar con hidrógeno atómico a través de la reacción R317 generando C_4H y mediante la R264 por reacción con el radical hidroxilo dando lugar a la formación de H_2C_4O . Esta última especie, además de generar acetileno (R274) como ya se ha comentado anteriormente, genera HCO y CO a través de la misma reacción.



El radical etinil (C_2H), obtenido a partir del acetileno por abstracción del mismo con hidrógeno atómico, se genera además a través de la oxidación de C_4H (R318). En la oxidación del C_4H se genera también CO. Además, en presencia de NO, el radical etinil se consume con óxido de nitrógeno para formar HCO (R547).

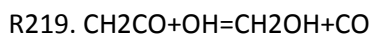
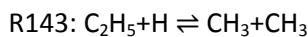
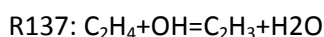
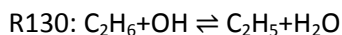
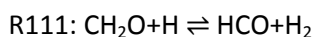
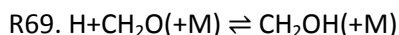
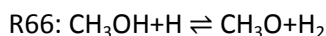
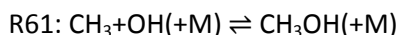
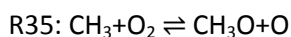
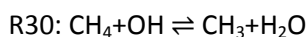
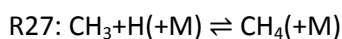
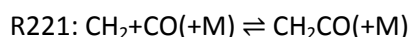
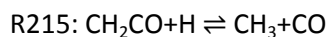
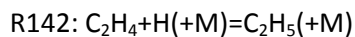
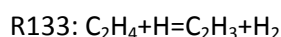
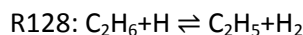
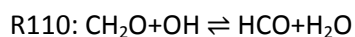
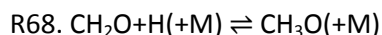
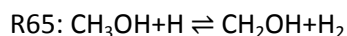
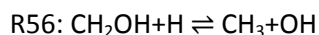
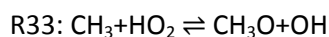
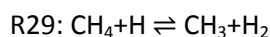
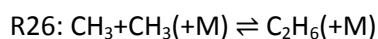


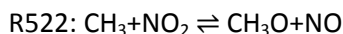
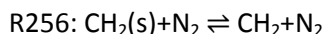
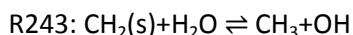
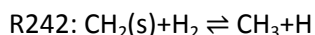
El H_2CCCH obtenido a partir del acetileno a través de las reacciones R108 y R245, se obtiene además a partir del C_3H_4P (especie obtenida también por reacción del acetileno con el radical metilo a partir de la reacción R305), al reaccionar dicha especie con hidrógeno atómico y el radical hidroxilo a través de las reacciones R304 y R306, respectivamente. A su vez, el H_2CCCH reacciona para volver a formar C_3H_4P al reaccionar con hidrógeno atómico en presencia de una especie de tercer cuerpo (R339) y para formar CH_2CHCCH_2 y C_3H_2 al reaccionar con el radical metilo y con hidrógeno atómico mediante la reacción inversa a la R330 y mediante la reacción R277, respectivamente. El C_3H_2 formado, se oxida posteriormente para formar HCCO y CO (R265) cuyos caminos de reacción se explicaran en los párrafos siguientes. Además de por la vía mencionada anteriormente, este compuesto reacciona con el radical metilo (R269) para generar CH_2CHCCH , especie que también se obtiene a partir de CH_2CHCCH_2 en presencia de una especie de tercer cuerpo (H_2 , CO, CO_2 o H_2O) a través de la reacción R334. A su vez, el CH_2CHCCH reacciona con hidrógeno atómico y con el radical hidroxilo para formar H_2CCCCH a través de las reacciones R292 y R284, respectivamente. Al mismo tiempo, el H_2CCCCH generado se oxida para formar CH_2CO y HCCO a través de la reacción R286.



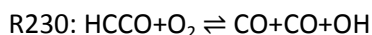
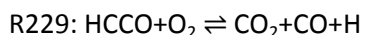
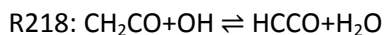
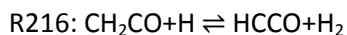
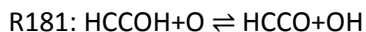
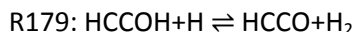
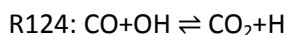
Otra de las especies obtenidas a partir del acetileno (R154) es el radical metileno (CH_2) que además se obtiene a partir de CH_2CO (especie también obtenida a partir del acetileno a través de la reacción R176) en presencia de una especie de tercer cuerpo (H_2 , CO, CO_2 , H_2O o N_2) a través de la reacción inversa a la R221, generando también monóxido de carbono. A su vez, el radical metileno reacciona con nitrógeno para dar lugar al radical metileno en estado

sólido (R256). Este radical en estado sólido, en el E2 (ausencia de NO), se obtiene también a partir de HCCO al reaccionar esta especie con hidrógeno atómico mediante la reacción R227, generándose también monóxido de carbono; y reacciona, tanto en ausencia como en presencia de NO, con H₂ y con H₂O para dar lugar al radical metilo, a través de las reacciones R242 y R243, respectivamente. La especie CH₂CO también da lugar a la formación del radical metilo, además de monóxido de carbono, al reaccionar con hidrógeno atómico (R215). A su vez, el radical metilo reacciona con OH para formar metanol (R61) y CH₂OH a través de la reacción inversa a la R56. También reacciona en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂, H₂O o N₂) para dar lugar a etano (R26) y combinándose consigo mismo para formar el radical etilo (reacción inversa a la R143), que a su vez se obtiene a partir de etano, al producirse la abstracción de H con el radical hidroxilo y con hidrógeno atómico (reacciones R130 y R128, respectivamente). El radical etilo, en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂ o H₂O), da lugar a la formación de etileno (reacción inversa a la R142), que a su vez pasa a formar radical vinilo por abstracción de H con radical hidroxilo e hidrógeno atómico a través de las reacciones R137 y R133, respectivamente. Volviendo al radical metilo, a partir del mismo, también se obtiene metano al reaccionar con H en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂, H₂O, N₂, CH₄ o C₂H₆), a través de la reacción R27 y mediante la reacción inversa a la R30 al reaccionar con agua. A su vez, el metano vuelve a generar radical metilo al reaccionar con H mediante la reacción R29. Por último, en ausencia de NO, este radical (CH₃) se oxida para dar lugar al radical metoxi mediante la reacción R35. En estas condiciones, el radical metoxi también se obtiene por reacción con el radical hidroperoxi mediante la reacción R33. Sin embargo, en el E3 (en presencia de NO) el radical hidroperoxi también se obtiene a partir del radical metilo pero por reacción con dióxido de nitrógeno (R522). Además de a partir del radical metilo, el radical metoxi se obtiene por abstracción de H con hidrógeno atómico (R66). A su vez, el radical metoxi en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂, H₂O o N₂) da lugar a la generación de formaldehído (reacción inversa a la R68). El formaldehído se obtiene también, en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂, H₂O o N₂) a partir de la reacción inversa a la R69, a partir de CH₂OH, que a su vez se obtiene a partir de CH₂CO al reaccionar con el radical hidroxilo (R219) y a partir de metanol al reaccionar con hidrógeno atómico (R65). A su vez, el formaldehído reacciona con H y con OH para formar radical formilo mediante las reacciones R111 y R110, respectivamente.



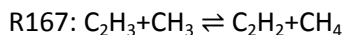
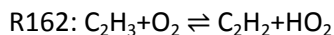
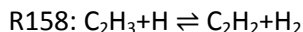
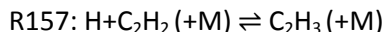
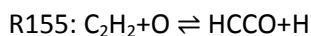
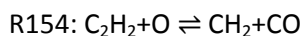


Otra de las especies obtenidas a partir del acetileno es el HCCOH, que reacciona posteriormente con oxígeno e hidrógeno atómicos para dar HCCO (especie también obtenida por reacción directa del acetileno con oxígeno atómico) a través de las reacciones R181 y R179, respectivamente. A su vez, en ausencia de NO (E2), el HCCO reacciona con hidrógeno y con agua para dar CH₂CO a través de las reacciones inversas a la R216 y R218, respectivamente, para posteriormente formar dicha especie CO como ya se ha comentado anteriormente. También en ausencia de NO, se oxida para formar monóxido de carbono a partir de las reacciones R230 y R229 además de generarse dióxido de carbono a partir de esta última reacción. Sin embargo, en el E3 (en presencia de NO), estos dos compuestos se obtienen también a partir de HCCO pero a través de su reacción con óxido de nitrógeno (R549 y R550). Por último, el CO, que también se obtiene a partir de HCO en presencia de una especie de tercer cuerpo (H₂, CO, CO₂, H₂O o CH₄) a través de la reacción R118, reacciona con el radical hidroxilo para acabar formando CO₂ (R124).

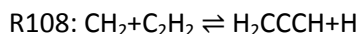
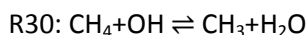
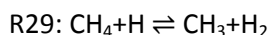
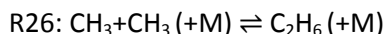


K.2.2 CAMINOS DE REACCIÓN EN CONDICIONES REDUCTORAS ($\lambda=0,7$)

Para condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) el principal consumo de C₂H₂ se produce por reacción con oxígeno atómico para formar HCCO (R155). Además, este reactivo también se consume a través de las reacciones R154 y R157 al reaccionar con oxígeno e hidrógeno atómicos, respectivamente para dar lugar al radical metileno y monóxido de carbono, y al radical vinilo, respectivamente. A partir de este último radical (C₂H₃), también se genera acetileno a través de las reacciones R158 y R164 al reaccionar con hidrógeno atómico y con oxígeno, respectivamente. Además, en presencia de NO también se forma acetileno a partir de la reacción R544 y en ausencia de dicho compuesto al reaccionar con el radical metilo (R167).



Como se puede observar en la Figura K.3, los caminos de reacción en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) son más sencillos que los obtenidos en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), e incluyen algunas de las reacciones que también se dan en condiciones muy reductoras, y que ya se ha descrito con detalle en el apartado anterior. Estas reacciones comunes son las siguientes:



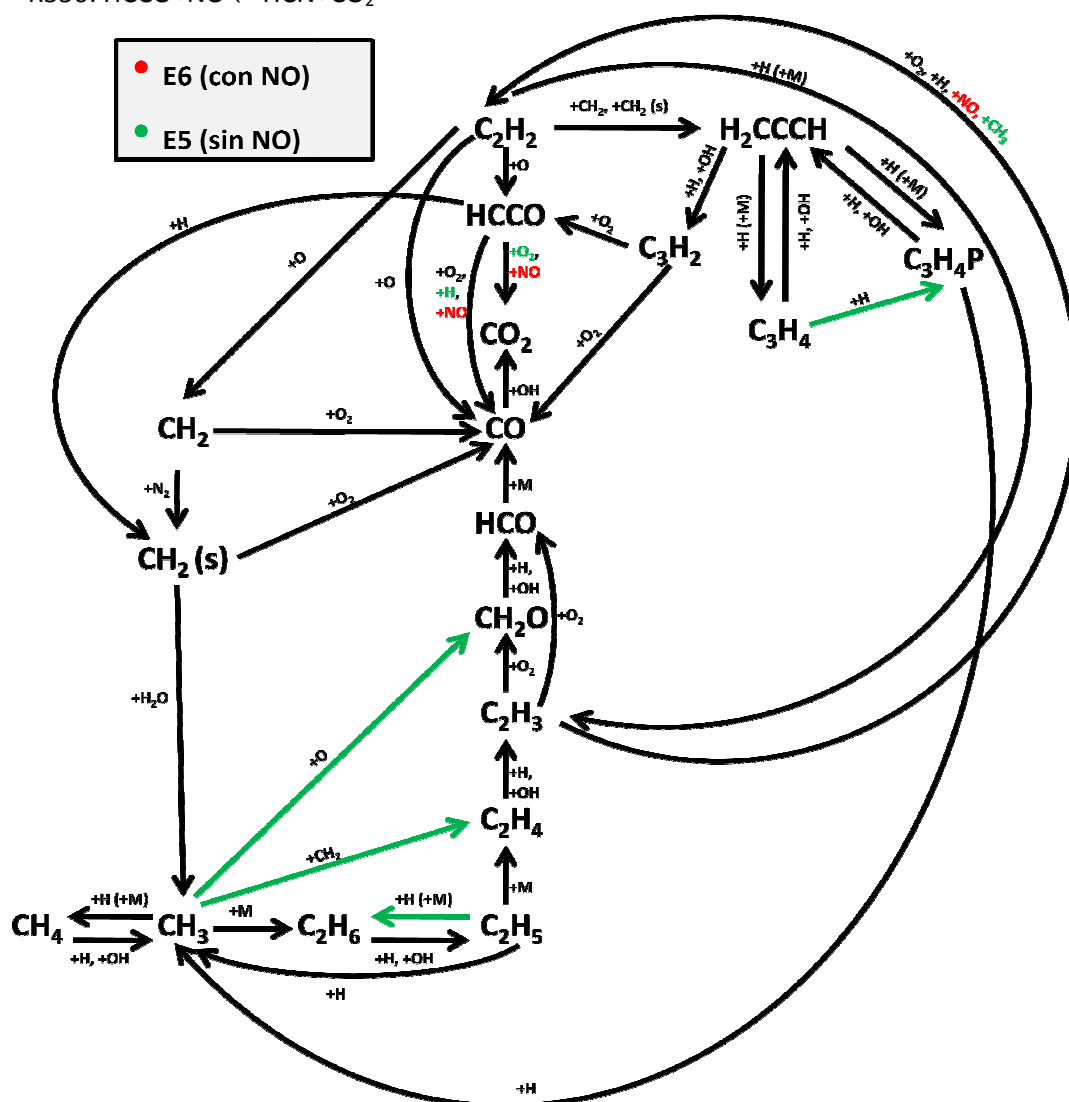
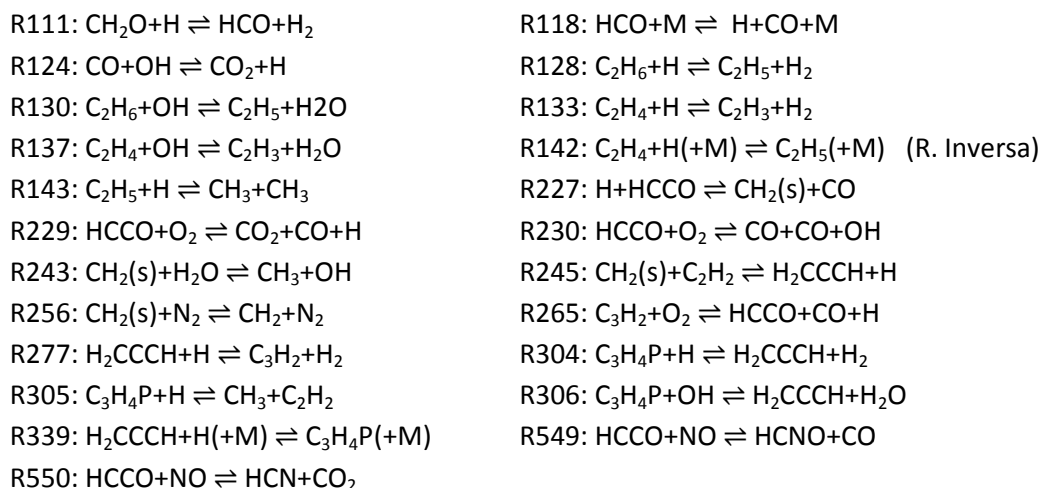
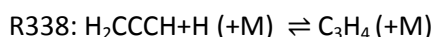
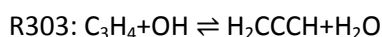
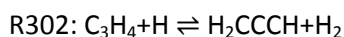
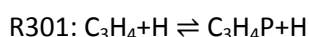


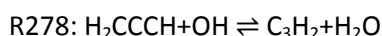
Figura K.3 Caminos de reacción predominantes para el C_2H_2 en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DME para condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) en presencia y ausencia de NO. E5 ($[\text{C}_2\text{H}_2]=500$ ppm, $[\text{DME}]=200$ ppm y $[\text{NO}]=0$ ppm) y E6 ($[\text{C}_2\text{H}_2]=500$ ppm, $[\text{DME}]=200$ ppm y $[\text{NO}]=500$ ppm).

A continuación, se describen las principales diferencias encontradas respecto a los experimentos realizados en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$).

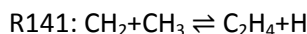
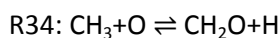
En primer lugar, destacar que en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), está favorecida la formación de C_3H_4 , reacción que no era significativa en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$). Esta especie se obtiene a través de la reacción R338, al reaccionar la especie H_2CCCH con hidrógeno atómico. A su vez, el C_3H_4 reacciona con el radical hidroxilo y con hidrógeno atómico para volver a generar la especie a partir de la cual ha sido obtenido (reacciones R303 y R02, respectivamente). En el experimento llevado a cabo en ausencia de NO, esta especie también reacciona con H para formar C_3H_4P (R301).



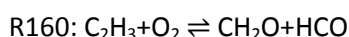
El H_2CCCH , además de reaccionar con H para formar C_3H_2 , en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), también reacciona con el radical hidroxilo para formar la misma especie (R278).



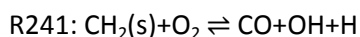
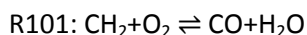
En ausencia de NO, el radical metilo reacciona con el radical metileno para formar etileno (R141) y con oxígeno atómico para dar lugar a formaldehído (R34).



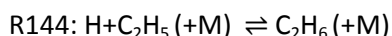
El radical vinilo, en condiciones reductoras, se oxida para formar HCO y formaldehído a través de la reacción R160.



En condiciones reductoras, la formación de CO también se produce por oxidación del radical metileno tanto en estado gas como en estado sólido, a través de las reacciones R101 y R241, respectivamente.



Para el experimento llevado a cabo en ausencia de NO, la formación de etano está favorecida, además de a partir del radical metilo, a partir del radical etilo al reaccionar con hidrógeno atómico (R144).



K.2.3 CAMINOS DE REACCIÓN EN CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS ($\lambda=1$)

En la Figura K.4, se muestran los caminos de reacción en condiciones estequiométricas.

Para condiciones estequiométricas, el acetileno reacciona y se consume por las mismas reacciones que las comentadas en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), a excepción de la reacción R167, que en este caso no es significativa.

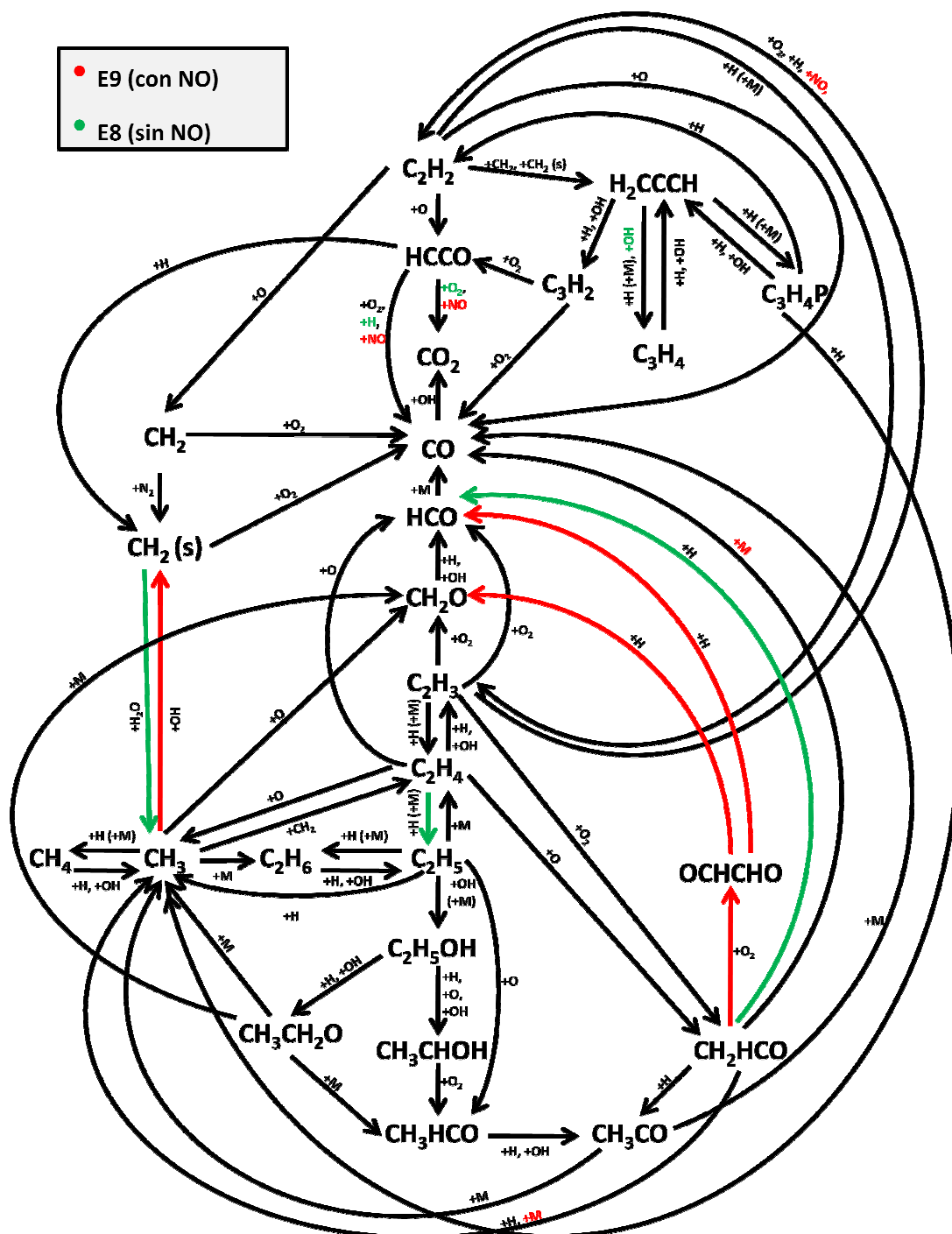
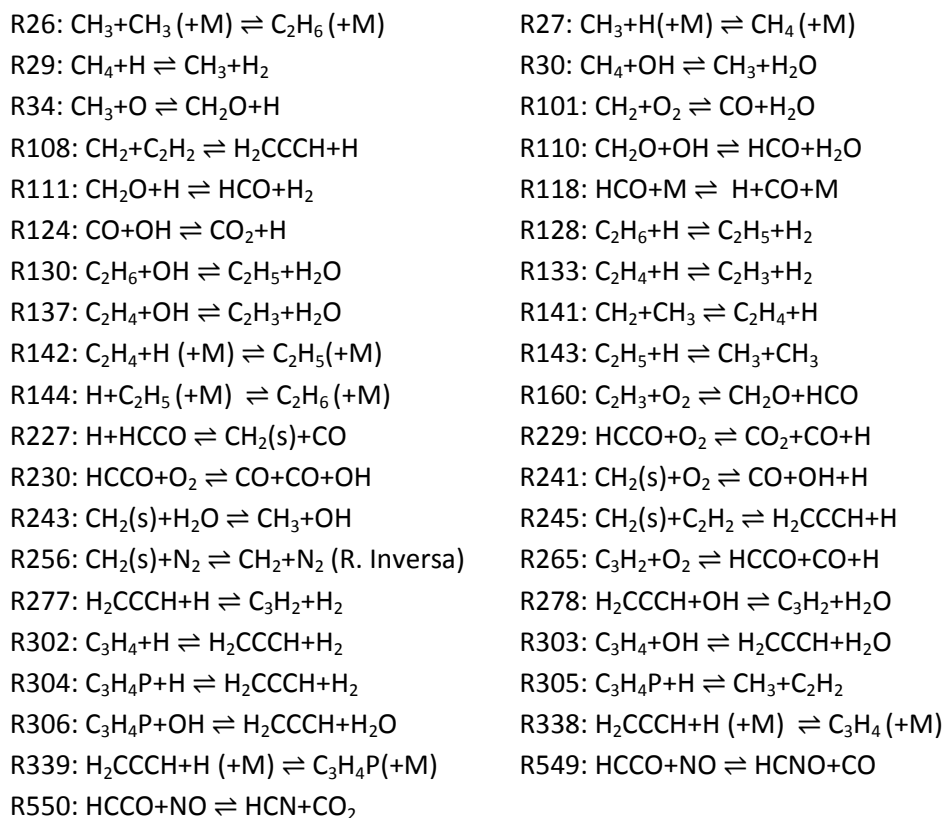


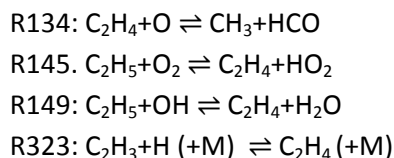
Figura K.4 Caminos de reacción predominantes para el C_2H_2 en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DME para condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) en presencia y ausencia de NO. E8 ($[C_2H_2]=500$ ppm, $[DME]=200$ ppm y $[NO]=0$ ppm) y E9 ($[C_2H_2]=500$ ppm, $[DME]=200$ ppm y $[NO]=500$ ppm).

En estas condiciones, existen caminos de reacción comunes con los obtenidos en condiciones reductoras ($\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$). Estos caminos de reacción, que se dan en condiciones estequiométricas y que ya han sido explicados en alguno de los dos apartados anteriores son las siguientes:



A continuación, se describen las principales diferencias encontradas respecto a los experimentos realizados en condiciones reductoras ($\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$).

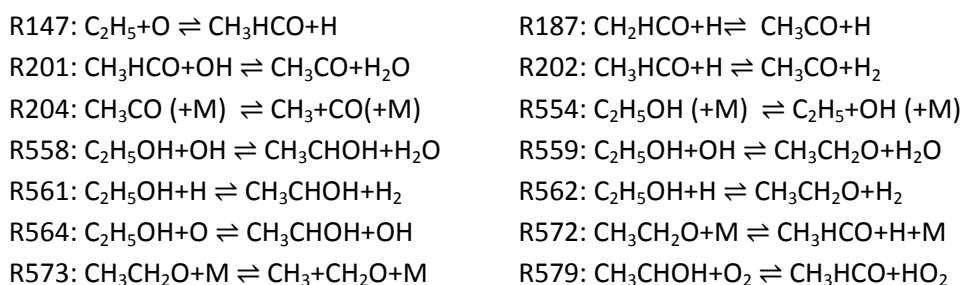
El etileno reacciona con oxígeno atómico para formar el radical metilo y HCO (R134). A su vez, el etileno es obtenido a partir del radical vinilo que reacciona con H (R323) y a partir del radical etilo que reacciona con oxígeno y radical hidroxilo a través de las reacciones R145 y R149, respectivamente.



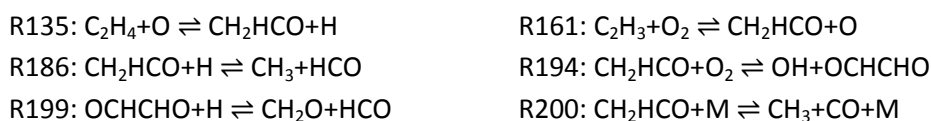
Uno de los aspectos más importantes a señalar, es que, en condiciones estequiométricas, se forman una serie de especies que no se forman de forma significativa en el resto de condiciones estudiadas hasta ahora. Las reacciones a partir de las cuales se obtienen estas especies, se describen en los siguientes párrafos.

A partir del radical etilo por reacción del mismo con el radical hidroxilo se obtiene etanol (reacción inversa a la R554). El etanol producido, reacciona a su vez con hidrógeno atómico y con el radical hidroxilo, para generar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ a través de las reacciones R562 y R559,

respectivamente. El $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, reacciona posteriormente a través de la reacción R573 para generar formaldehído y el radical metilo. El etanol vuelve a reaccionar con H y OH para producir CH_3CHOH mediante las reacciones R561 y R558, respectivamente. Esta última especie, también se obtiene por reacción de etanol con oxígeno atómico (R564). A su vez, el CH_3CHOH se oxida para dar lugar a CH_3HCO (R579), especie que se obtiene también a partir de la reacción del radical etilo con oxígeno atómico (R147) y a partir de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ a través de la reacción R572. Posteriormente, el CH_3HCO formado reacciona con H y con OH para producir CH_3CO (reacciones R202 y R201, respectivamente). Esta última especie, también se obtiene a partir de CH_2HCO (los caminos de reacción principales de esta especie se explican en el siguiente párrafo) al reaccionar con H (R187) y reacciona a través de la reacción R204 dando lugar al radical metilo y monóxido de carbono.



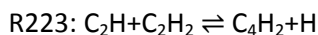
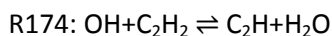
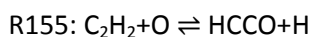
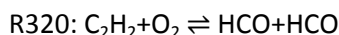
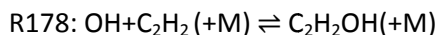
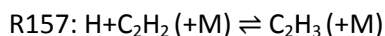
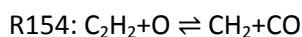
El CH_2HCO se obtiene a partir de etileno y a partir del radical vinilo al reaccionar cada uno de ellos con oxígeno atómico (R135) y molecular (R161), respectivamente. En ausencia de NO, este compuesto reacciona con hidrógeno atómico para dar HCO y el radical metilo (R186). Aunque es importante destacar que la formación del radical metilo a partir de CH_2HCO también es significativa en presencia de NO. Por otro lado, en presencia de NO, este compuesto también reacciona a través de la reacción R200 para dar lugar al radical metilo y monóxido de carbono. Además, también en presencia de NO, el CH_2HCO reacciona con oxígeno para generar glioxal (R194), especie que a su vez, reacciona con hidrógeno atómico para dar lugar a formaldehído y HCO (R199).



K.2.4 CAMINOS DE REACCIÓN EN CONDICIONES OXIDANTES ($\lambda=20$)

En la Figura K.5, se muestran los caminos de reacción en condiciones oxidantes. Para estas condiciones, el acetileno reacciona, al igual que en el resto de condiciones estudiadas, para dar radical metileno y monóxido de carbono al reaccionar con oxígeno atómico (R154) y para dar HCCO al reaccionar también con O (R155), siendo esta última reacción la predominante. Además, como sucede en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), el C_2H_2 reacciona con el radical hidroxilo para dar lugar a C_2H (R174), especie cuya formación no está favorecida en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) ni estequiométricas ($\lambda=1$); también con el radical hidroxilo para formar HCO (R320) y con C_2H para formar C_4H_2 (R223). Como sucede en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y estequiométricas ($\lambda=1$), el C_2H_2 también reacciona con H para formar el

radical vinilo (R157). Resulta conveniente destacar que, en condiciones oxidantes, el C_2H_2 reacciona además con OH para formar C_2H_2OH (R178), especie cuya formación no está favorecida en el resto de condiciones estudiadas.



En condiciones oxidantes, el C_2H_2 se forma, al igual que en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y estequiométricas ($\lambda=1$), a través de la reacción R162 al oxidándose el radical vinilo. También se obtiene, como en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) mediante la reacción R274 al reaccionar el H_2C_4O con el radical hidroxilo. En esta última reacción, además de obtenerse acetileno, se obtiene HCO y monóxido de carbono.

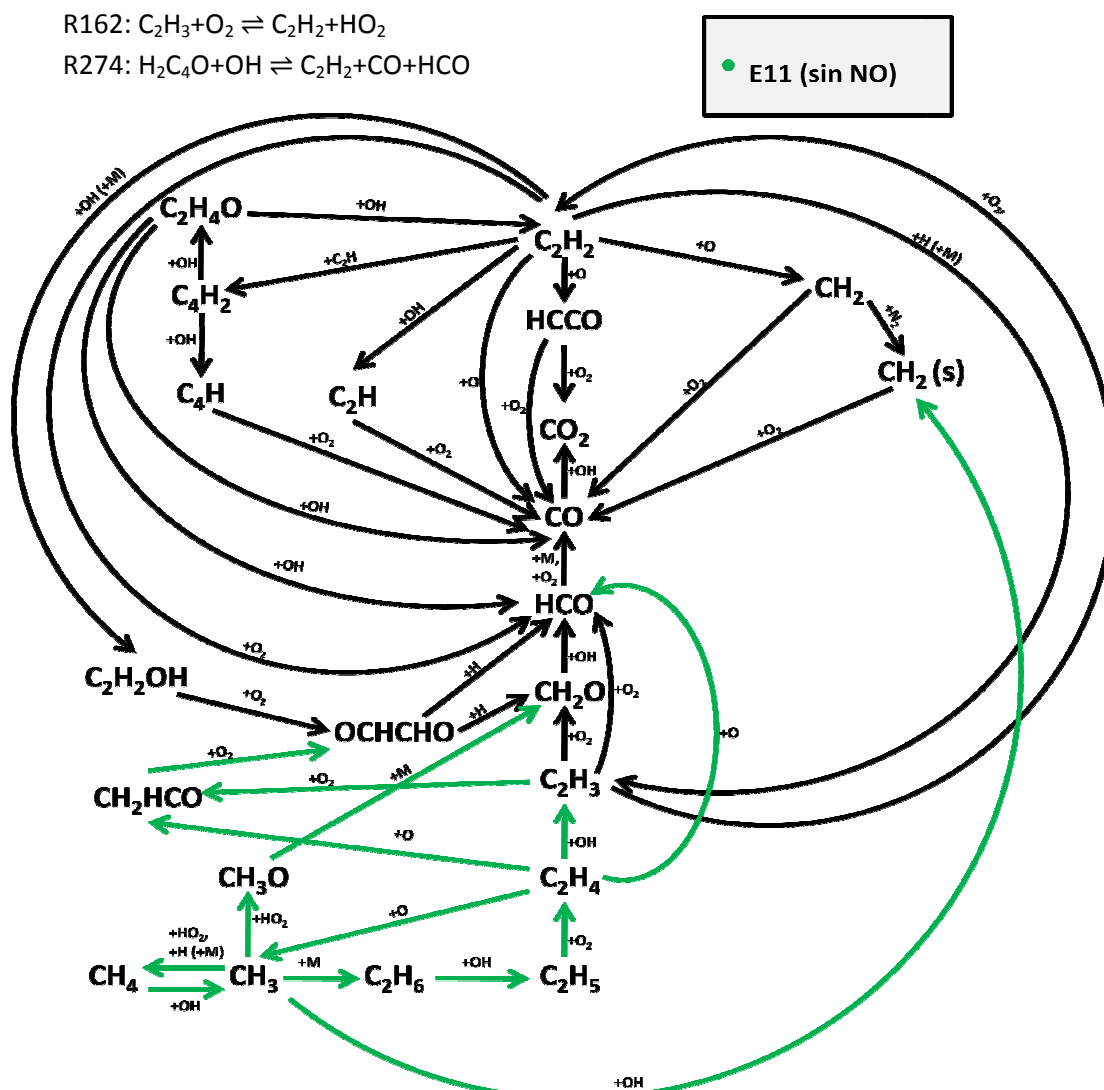
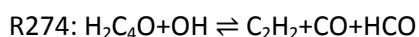
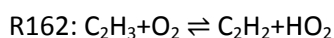
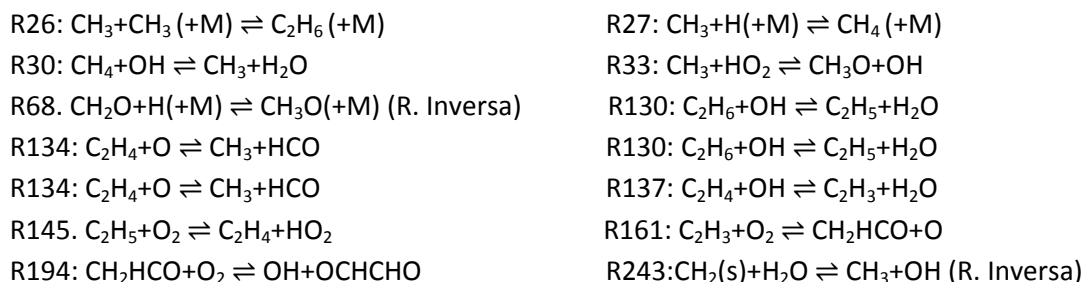


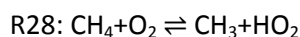
Figura K.5 Caminos de reacción predominantes para el C_2H_2 en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DME para condiciones oxidantes ($\lambda=20$) en presencia y ausencia de NO. E11 ($[C_2H_2]=500$ ppm, $[DME]=200$ ppm y $[NO]=0$ ppm) y E12 ($[C_2H_2]=500$ ppm, $[DME]=200$ ppm y $[NO]=500$ ppm).

En la Figura K.5 se puede observar que, en condiciones oxidantes, todos los caminos de reacción para el C_2H_2 en presencia de NO, se producen también en ausencia de dicho

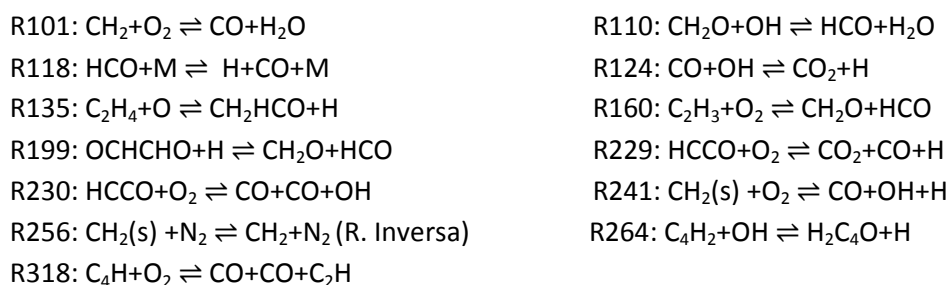
compuesto. Además, en ausencia de NO se producen las reacciones adicionales que se muestran a continuación, y que ya han sido descritas en alguno de los apartados anteriores:



Además, una reacción que no se ha comentado anteriormente porque no es significativa en el resto de condiciones estudiadas, pero que sí lo es en condiciones oxidantes en ausencia de NO, es la reacción inversa a la R28, en la que se genera metano a partir de la reacción del radical metilo con el radical hidropoxi.

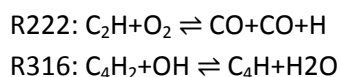


A continuación se muestran las reacciones que son significativas para los dos experimentos representados en la Figura K.5 y que ya han sido explicadas en alguno de los apartados anteriores.

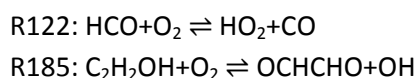


A continuación, se describen las principales diferencias encontradas respecto al resto de condiciones estudiadas.

En primer lugar, destacar que el C_2H , especie obtenida por reacción del acetileno con el radical hidroxilo, se oxida para formar CO (R222), que posteriormente pasa a formar CO_2 como ya se ha explicado en apartados anteriores. A su vez, como ya se ha comentado, reacciona con acetileno, para formar C_4H_2 , especie que, en condiciones oxidantes, reacciona con el radical hidroxilo para formar C_4H (R316).



Otras dos reacciones que tienen lugar en condiciones oxidantes y que no son significativas en el resto de experimentos son las siguientes:



El HCCO se oxida para dar monóxido de carbono (R122), y el C_2H_2OH también se oxida para formar glioxal (R185).

K.3 CAMINOS DE REACCION PARA EL NO

Este apartado muestra los caminos de reacción más importantes para el NO en los experimentos realizados en presencia de NO para las distintas estequiometrías estudiadas (E3, E6, E9 y E12), los cuales se pueden observar en la Figura K.6.

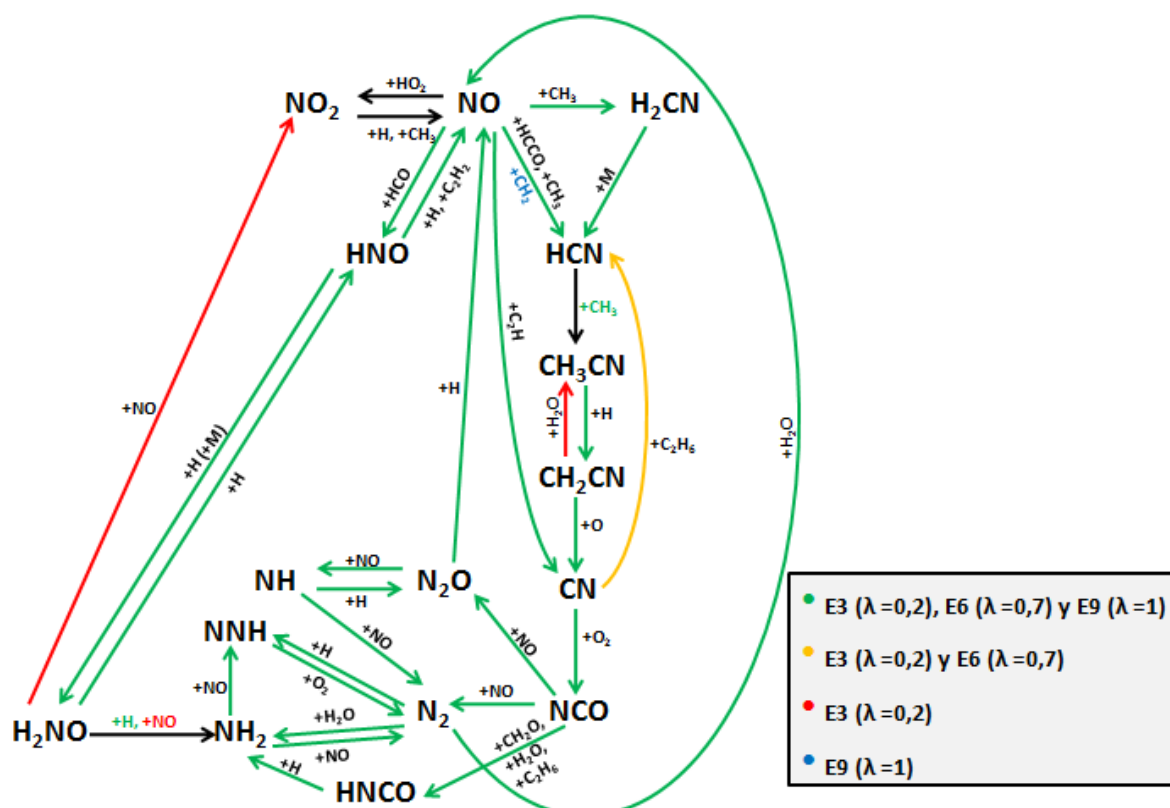
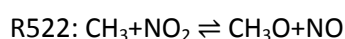
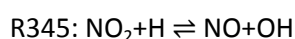


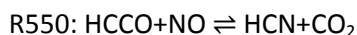
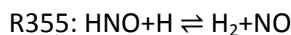
Figura K.6 Caminos de reacción predominantes para el NO en la oxidación de mezclas C_2H_2 -DME para $[C_2H_2]=500$ ppm, $[DME]=200$ ppm y $[NO]=500$ ppm, para los E3 ($\lambda=0,2$), E6 ($\lambda=0,7$), E9 ($\lambda=1$) y E12 ($\lambda=20$).

Como se puede observar en la Figura K.6, para todas las condiciones estudiadas, se produce equilibrio $NO-NO_2$, correspondiente a la reacción R344, de reacción de NO con el radical hidropoxi, y a las reacciones R345 y R522 de formación de NO por reacción de NO_2 con hidrógeno atómico y radical metilo, respectivamente.

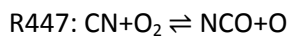
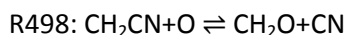


En condiciones oxidantes ($\lambda=20$) sólo se produce este equilibrio. Sin embargo, como se puede observar en la misma figura, en condiciones reductoras ($\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$) y estequiométricas ($\lambda=1$), se producen también de forma significativa otros caminos de reacción entre los que destaca el equilibrio $NO-HNO$. Las reacciones a través de las cuales se produce dicho equilibrio son la R513 de reacción de NO con HCO, y las reacciones R355 y R544 (inversa)

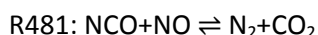
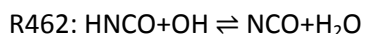
de formación de NO a partir de HNO al reaccionar éste con hidrógeno atómico y acetileno, respectivamente. Además, el NO también reacciona con el radical etinil para producir radical ciano (R547), con radical metilo para producir H_2CN (R521) y ácido cianhídrico (R520) y con HCCO para formar de nuevo éste ácido (R550). A su vez, el H_2CN generado reacciona en presencia de una especie de tercer cuerpo (M) para dar HCN (R500). Es importante destacar, que en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), el NO también reacciona con el radical metileno para formar este ácido a través de la reacción R527.



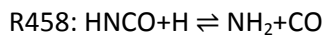
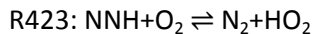
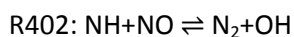
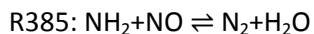
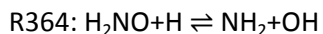
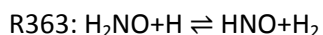
El ácido cianhídrico generado a través de las reacciones descritas anteriormente, reacciona con radical metilo para formar acetonitrilo a través de la reacción inversa a la R494. A su vez, el acetonitrilo reacciona con hidrógeno atómico para formar radical cianometil (R495) y, en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) vuelve a formarse a partir de esta última especie al reaccionar con agua a través de la reacción inversa a la R497. El cianometil reacciona posteriormente con oxígeno atómico para formar radical ciano y formaldehído (R498). El radical ciano, también obtenido a partir del NO (R547), en condiciones reductoras ($\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$), reacciona con etano para volver a formar ácido cianhídrico (R541). Además, el CN se oxida a través de la reacción R447 para dar lugar a radical isocianato.



El radical isocianato generado a través de la reacción R447, reacciona con NO para formar óxido nitroso y nitrógeno a través de las reacciones R480 y R481, respectivamente. También reacciona con etano, formaldehído y agua para dar lugar a HNCO, a través de las reacciones R542, R508 y la reacción inversa a la R462, respectivamente.



El óxido nitroso generado a través de la reacción descrita anteriormente (R480), reacciona con hidrógeno atómico para formar NH y NO a través de la reacción inversa a la R400 y vuelve a generarse a través de esta misma reacción (equilibrio). A su vez, el NH generado reacciona con NO para formar nitrógeno a través de la reacción R402. Respecto al N_2 , hay que destacar que se produce equilibrio N_2 -NNH a través de las reacciones R417 y R423, y equilibrio N_2 -NH₂ a través de la reacción directa e inversa a la R385. El NH₂ reacciona además con NO para dar lugar a NNH (R384) y se obtiene a partir de HNCO al reaccionar éste con hidrógeno atómico (R458). Además, el NH₂ se genera a partir de H₂NO al reaccionar con hidrógeno atómico a través de la reacción R364 y, en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), a partir de la misma especie pero reaccionando además con NO a través de la reacción inversa a la R388. Por último, mencionar que el H₂NO reacciona con hidrógeno atómico para formar HNO (R363), que a su vez reacciona también con H en presencia de un tercer cuerpo (H₂O o N₂) para volver a formar H₂NO (reacción inversa a la R362) y, en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), el H₂NO reacciona también con NO para formar NO₂ (reacción inversa a la R388).



ANEXO L: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

En este Anexo, se recogen los coeficientes de sensibilidad obtenidos al realizar el análisis de sensibilidad al CO para todos los experimentos realizados en el presente proyecto de oxidación de mezclas acetileno-DME. Dicho análisis ha sido realizado con el software de cinética química CHEMKIN, y más concretamente con la versión del código de combustión Chemkin-II (Kee y cols., 1989).

En la Tabla L.1 y L.2, se recogen los coeficientes de sensibilidad para los experimentos realizados en condiciones reductoras ($\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$) y estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=20$), respectivamente.

Tabla L.1 Coeficientes de sensibilidad para los experimentos realizados en condiciones reductoras ($\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$).

REACCIÓN	E1	E2	E3	E4	E5	E6
2. $O+OH \rightleftharpoons O_2+H$	0.537895			0.929602	0.250262	
26. $CH_3+CH_3(+M) \rightleftharpoons C_2H_6(+M)$		-0.232975	-0.243265	-0.200791		
30. $CH_4+OH \rightleftharpoons CH_3+H_2O$	0.119584					
111. $CH_2O+H \rightleftharpoons HCO+H_2$		0.214874	0.234094			
114. $CH_2O+CH_3 \rightleftharpoons HCO+CH_4$	0.225065	0.447031	0.451368		0.246296	0.247354
320. $C_2H_2+O_2 \rightleftharpoons HCO+HCO$	0.452801	0.259053	0.240594	1.173470	0.743344	
606. $CH_3OCH_3 \rightleftharpoons CH_3O+CH_3$	0.871073	0.996850	0.983701	0.243288	0.454957	0.445700
607. $CH_3OCH_3+H \rightleftharpoons CH_3OCH_2+H_2$	-0.584919	-0.412040	-0.346976	-0.895215	-0.455603	-0.420614
609. $CH_3OCH_3+OH \rightleftharpoons CH_3OCH_2+H_2O$				-0.312337		

Tabla L.2 Coeficientes de sensibilidad para los experimentos realizados en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=20$).

REACCIÓN	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
2. $O+OH \rightleftharpoons O_2+H$	0.906079	0.282365	0.337727	0.338022	0.304652	0.583086	
5. $H+O_2+N_2 \rightleftharpoons HO_2+N_2$				-0.308361	-0.257415	-0.285506	
21. $H_2O_2+M \rightleftharpoons OH+OH+M$				0.209391			
26. $CH_3+CH_3(+M) \rightleftharpoons C_2H_6(+M)$	-0.214556					-0.390101	
33. $CH_3+HO_2 \rightleftharpoons CH_3O+OH$	0.279217			0.341447	0.466786		
110. $CH_2O+OH \rightleftharpoons HCO+H_2O$	0.267551					0.822653	
174. $OH+C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H+H_2O$							0.262669
320. $C_2H_2+O_2 \rightleftharpoons HCO+HCO$	1.272793	0.885718	0.989952	0.992737		1.792086	0.724125
343. $OH+NO+M \rightleftharpoons HONO+M$						-0.275926	

REACCIÓN	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
372. $\text{HONO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$							-0.210903
522. $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$						0.921146	
606. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3$		0.292817	0.273399				
607. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2$	-0.870794	-0.458182	-0.579361				
609. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.329198						
615. $\text{CH}_3\text{OCH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$						-0.345780	