

---

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

**Escuela de Ingeniería y Arquitectura**

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

---



# **OXIDACIÓN DE DIMETOXIMETANO EN UN REACTOR DE FLUJO**

**TRABAJO FIN DE MASTER**  
**MÁSTER EN INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN EN**  
**INGENIERÍA QUÍMICA Y DEL MEDIO AMBIENTE**

**Fabiola Monge Zarazaga**  
*Directora:* **M<sup>a</sup> Ujué Alzueta Anía**

**Septiembre 2011**



## **AGRADECIMIENTOS**

---

En primer lugar me gustaría agradecer su dedicación e interés en el desarrollo de este trabajo así como la confianza depositada en mí a la Dra. Uxue Alzueta.

Muchas gracias a Verónica Aranda por todo el tiempo dedicado a este trabajo, sus respuestas, la ayuda y por las dosis de chocolate y los litros de agua.

A todo el grupo, María, Cristina, Claudia y Nazly así como al personal de laboratorio y el equipo de informáticos del I3A por cederme horas de laboratorio, acompañarme y hacerme el trabajo mucho más fácil.

Por último a mi familia y a Guillermo que me apoyan en todo momento.



## RESUMEN

### OXIDACIÓN DE DIMETOXIMETANO EN UN REACTOR DE FLUJO

---

El dimetoximetano, gracias a ser un compuesto líquido miscible con el gasóleo, ha sido propuesto como uno de los posibles aditivos oxigenados para reducir las emisiones de los motores diesel tanto de materia particulada como de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, son pocos los estudios encontrados sobre la oxidación de este compuesto.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la oxidación de dimetoximetano en un reactor de flujo. Para ello, se ha realizado un estudio bibliográfico sobre el uso del dimetoximetano como aditivo a los motores diesel y los modelos cinéticos de este compuesto publicados hasta el momento.

En el laboratorio se han realizado experimentos de oxidación de dimetoximetano con una concentración inicial del mismo de 700 ppm y diversas relaciones estequiométricas de oxígeno estudiando condiciones de pirólisis, reductoras, estequiométricas y oxidantes. Los experimentos se han llevado a cabo en un intervalo de temperaturas definido entre 100 y 1200°C a presión atmosférica.

Se ha analizado la influencia de las principales variables de operación, temperatura, concentración inicial de oxígeno y presencia de NO en la reactividad del dimetoximetano.

La influencia del NO se ha estudiado introduciendo 500 ppm de este compuesto.

Los productos de reacción obtenidos han sido: metano, metanol, metilformato, etano, etileno, acetileno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Estos resultados experimentales han sido comparados con los obtenidos mediante la simulación de un modelo cinético tomado de bibliografía. Sobre este modelo se han estudiado a través de un análisis de velocidad de reacción los caminos preferenciales por los que se desarrolla la oxidación de dimetoximetano así como las reacciones que son importantes las cuales se han obtenido mediante un análisis de sensibilidad.

Según los datos obtenidos experimentalmente, el perfil de concentraciones de dimetoximetano en función de la temperatura no se modifica por la relación de oxígeno introducida al reactor, aunque sí varían los productos de combustión obtenidos. El acetileno, principal precursor del hollín, se forma en condiciones de pirólisis y condiciones muy ricas en combustible, no detectándose en el resto de los casos.

La presencia de NO no influye en los perfiles obtenidos salvo en condiciones oxidantes, donde se ha detectado el comienzo del consumo de dimetoximetano a una temperatura inferior que en el resto de los casos.

El modelado realizado se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente salvo en los perfiles de concentración del metilformato y el metanol.



## ÍNDICE

---

1	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	Motivación del trabajo .....	1
1.2	Objetivos y alcance del trabajo.....	1
1.3	Descripción de la memoria.....	1
2	ANTECEDENTES .....	3
2.1	La problemática de los motores diesel.....	3
2.2	Compuestos oxigenados como aditivos de los motores diesel.....	3
2.3	Dimetoximetano .....	4
2.4	El dimetoximetano como aditivo de los motores diesel .....	5
2.5	Reactividad del dimetoximetano .....	5
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	7
3.1	Descripción de la instalación experimental.....	7
3.2	Descripción de un experimento .....	8
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	11
4.1	Influencia de la temperatura.....	11
4.2	Influencia de la relación estequiométrica.....	13
4.3	Influencia del NO .....	16
5	SIMULACIÓN .....	19
5.1	Programa de simulación.....	19
5.2	Comparación entre resultados experimentales y simulación .....	19
5.3	Análisis de velocidad de reacción .....	21
5.4	Análisis de sensibilidad.....	22
6	CONCLUSIONES .....	25
7	BIBLIOGRAFÍA .....	27
Anexo A	ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO.....	31
A.1	La problemática de los motores diesel.....	31
A.2	Compuestos oxigenados como aditivos de los motores diesel.....	31
A.3	Dimetoximetano .....	33
A.3.1	El dimetoximetano como aditivo en motores diesel.....	34
A.3.2	Reactividad del dimetoximetano .....	35
A.3.3	Reactividad de dimetoximetano con NO .....	37
Anexo B	INSTALACIONES EXPERIMENTALES .....	39
B.1	Sistema de alimentación de gases.....	39
B.1.1	Gases .....	39

B.1.2	Medidores de flujo másico .....	41
B.1.3	Flujómetro .....	42
B.1.4	Sistema de alimentación de agua.....	42
B.1.5	Conducciones de gases .....	44
B.2	Sistema de reacción .....	44
B.2.1	Reactor de flujo .....	44
B.2.2	Horno eléctrico .....	46
B.3	Sistema de análisis de datos .....	46
B.3.1	Analizador en continuo de NO.....	46
B.3.2	Microcromatógrafo de gases .....	46
Anexo C	PERFILES DE TEMPERATURA.....	49
Anexo D	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	51
D.1	Pasos previos .....	51
D.2	Realización de un experimento .....	51
Anexo E	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	53
E.1	Resultados de los experimentos de oxidación de dimetoximetano .....	53
E.2	Resultados de los experimentos de oxidación de dimetoximetano en presencia de NO .....	62
E.3	Balance al carbono.....	72
Anexo F	MODELADO COMPUTACIONAL .....	73
Anexo G	MECANISMO DE REACCIÓN .....	77
Anexo H	COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN .....	103
Anexo I	ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN .....	113



## 1 INTRODUCCIÓN

---

### 1.1 Motivación del trabajo

---

La realización de este Trabajo Fin de Máster se encuadra dentro de las investigaciones llevadas a cabo por el Grupo de Procesos Termoquímicos, perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Dentro de este grupo se desarrolla el proyecto "*Oxidación de compuestos orgánicos oxigenados usados como aditivos al gasóleo. Estudio de su efecto sobre la emisión de contaminantes*" financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. En este proyecto se pretende estudiar el distinto comportamiento de los compuestos orgánicos oxigenados dependiendo de los grupos funcionales que los forman así como del número de átomos de carbono que los forman. Para ello se estudia su oxidación tanto en presencia como en ausencia de NO a distintas temperaturas y presiones.

Uno de los compuestos a estudiar dentro del proyecto es el dimetoximetano. Se ha elegido este compuesto por tratarse de un compuesto de tres átomos de carbono, líquido a temperatura ambiente y completamente miscible con el gasóleo.

### 1.2 Objetivos y alcance del trabajo

---

El presente trabajo tiene como principal objetivo el estudio de la oxidación de dimetoximetano en un reactor de flujo.

Para ello se realiza un estudio bibliográfico inicial con el objetivo de conocer el estado del arte sobre esta materia.

Con los experimentos realizados se analiza la influencia que tiene en la oxidación de dimetoximetano la estequiometría, la temperatura y la presencia de NO.

Tras la obtención de los resultados experimentales, éstos se comparan con un modelo cinético-químico de reacción procedente de bibliografía utilizando para ello el programa de simulación CHEMKIN-Pro. Con este programa se analizan los caminos de reacción tanto del dimetoximetano como del óxido nítrico y se realiza un estudio de sensibilidad para el monóxido de carbono.

### 1.3 Descripción de la memoria

---

En la presente memoria se pretende exponer de forma concisa el trabajo desarrollado a lo largo de la realización del presente Trabajo fin de máster.

La memoria está estructurada en seis capítulos. El primero de ellos, en el que se encuentra esta descripción de la memoria, es una breve introducción en la que expone la motivación para la realización de este trabajo y los objetivos que se pretenden alcanzar. En el segundo capítulo, antecedentes, se recoge un estudio bibliográfico sobre los trabajos publicados hasta el presente que tratan el uso de dimetoximetano como aditivo en los motores diesel así como los modelos desarrollados para la reactividad del compuesto a estudiar.

En el tercer capítulo, metodología experimental, se muestran las instalaciones empleadas para la realización de la parte experimental de este trabajo y la planificación de los experimentos realizados.

El cuarto capítulo, análisis de resultados, recoge los resultados obtenidos en la fase experimental, analizando los datos en función de las variables a estudiar, temperatura, estequiometría y presencia de óxido nítrico.

La simulación de los datos a partir de un modelo cinético se encuentra recogida en el capítulo 5, simulación.

Por último, el capítulo sexto, conclusiones, recoge las conclusiones a las que se ha llegado tras la realización de este trabajo así como el posible trabajo futuro a desarrollar.

---

## 2 ANTECEDENTES

---

### 2.1 La problemática de los motores diesel

---

La utilización de motores de encendido por compresión ha aumentado considerablemente en la Unión Europea. Entre los años 1998 y 2008, el consumo de gasóleo como combustible en el transporte aumentó en un 39% [22].

Este tipo de motores tienen unas elevadas emisiones tanto de materia particulada como de óxidos de nitrógeno que no permiten cumplir con la normativa europea Euro VI que entrará en vigor en 2014 [34].

En la actualidad las emisiones de  $\text{NO}_x$  de los motores diesel se reducen siguiendo distintas estrategias, como la recirculación de gases de escape que disminuye la temperatura alcanzada en los cilindros y la concentración de oxígeno en los mimos [33], la adición de antioxidantes como butilhidroxianisol (BHA) o butilhidroxitolueno (BHT).

Otros autores adicionan compuestos con un número de cetano mayor que el gasóleo como diterbutilperóxido (DTBP) y 2 etilhexilnitrato (2-EHN). De esta forma se reduce el tiempo de retardo de la ignición, y la presión y temperatura máxima del cilindro y, con ello, las emisiones de  $\text{NO}_x$ .

Una línea muy importante de investigación para la reducción de emisiones tanto de materia particulada como de óxidos de nitrógeno es la adición de compuestos oxigenados.

### 2.2 Compuestos oxigenados como aditivos de los motores diesel

---

Los compuestos oxigenados, debido a la presencia de oxígeno en su composición, tienen la capacidad de estos de reducir simultáneamente las emisiones de materia particulada y  $\text{NO}_x$ .

Son varios los compuestos oxigenados que se han estudiado como aditivos.

Ren y cols. [25], realizan un trabajo sobre las emisiones de mezclas diesel-compuestos oxigenados de distintos tipos (ésteres, éteres y alcoholes). Este estudio revela que la reducción de materia particulada está relacionada con la fracción cantidad de oxígeno introducida al motor a través del compuesto oxigenado, aunque no con la estructura química del mismo.

La generación de  $\text{NO}_x$  en mezclas diesel-aditivo oxigenado viene influenciada por dos factores: la temperatura del gas y el tiempo que el gas se encuentra a su máxima temperatura. Al utilizar aditivos oxigenados, la temperatura media de los gases en el cilindro aumenta, por lo que se producen más  $\text{NO}_x$ . Pero el tiempo en el que están a altas temperaturas disminuye, por lo que se alcanza un compromiso entre las dos tendencias y la generación de  $\text{NO}_x$  no se ve afectada por la presencia de aditivos oxigenados.

En cuanto a las emisiones de CO e hidrocarburos, al aumentar la concentración de oxígeno en la mezcla estas se ven disminuidas.

En cuanto a la reducción de hollín, sí que se encuentran diferencias según la estructura del compuesto. Westbrook y cols. [31] encuentran que, para la misma fracción másica de oxígeno, los ésteres son menos efectivos que los alcoholes o los éteres. Por su estructura, los éteres tienen mayor tendencia a formar  $\text{CO}_2$  mientras que el resto de compuestos puede formar precursores de hollín.

Contradiendo estos resultados, Schwartz y cols. [28] encuentran en su estudio realizado sobre llamas difusivas de metano que la adición de compuestos oxigenados aumenta la concentración de los precursores de hollín. Estos resultados antagónicos pueden explicarse ya que en el estudio de Westbrook y cols. [31]. Se estudiaba el efecto de los oxigenados sobre las emisiones de gasóleo. Al sustituir compuestos aromáticos del gasóleo por los compuestos oxigenados, éstos tienen menor tendencia a formar precursores del hollín, ya que los compuestos aromáticos forman parte del mecanismo *hydrogen-abstraction- $\text{C}_2\text{H}_2$ -addition* (HACA) de formación del hollín [29], mientras que en el caso del estudio con metano, al no tener esta tendencia a formar hollín, la adición de compuestos oxigenados favorece la aparición de precursores de hollín.

Pepiot-Desjardins y cols. [23] han estudiado los datos disponibles de diversos autores dividiendo los aditivos según los grupos presentes en los mismos y estudiando su tendencia a producir hidrocarburos aromáticos. McEnally y cols. [17] han mejorado estos estudios. Para estos autores, un buen aditivo para reducir la formación de hollín tiene que tener un número bajo de carbonos, contar con átomos de oxígeno en medio de la cadena de carbono, como los éteres y los carbonilos y no debería contar con ramificaciones.

En cuanto a las características de la mezcla gasóleo-aditivo oxigenado, Wang y cols. [30] proponen las siguientes: el contenido en oxígeno de la mezcla debería encontrarse entre un 10 y un 20% de la concentración en masa y el número de cetano debería controlarse entre 50 y 60.

### 2.3 Dimetoximetano

El dimetoximetano es un compuesto de la familia de los éteres, con fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ . Las propiedades de este compuesto que lo hacen idóneo como aditivo oxigenado en los motores diesel se muestran en la Tabla 2-2.

Tabla 2-1 Propiedades del dimetoximetano [32][24][15].

Propiedad	Dimetoximetano
Fórmula química	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$
Peso molecular	76,1
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,865
Poder calorífico inferior ( $\text{MJ}/\text{kg}$ )	22,4
Calor de vaporización ( $\text{kJ}/\text{kg}$ )	318,6
Temperatura de autoignición ( $^\circ\text{C}$ )	237
Punto de ebullición ( $^\circ\text{C}$ )	43
Viscosidad ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	0,34
Número de cetano	30

Las principales características que hacen del dimetoximetano un posible buen aditivo para disminuir las emisiones de materia particulada y NO en los motores diesel son la alta fracción de oxígeno en su composición, el relativamente alto número de cetano, la alta volatilidad y la buena solubilidad con el diesel [24][32]. También presenta una baja tensión superficial y viscosidad dinámica [15].

## 2.4 El dimetoximetano como aditivo de los motores diesel

En la última década se ha empezado a estudiar el dimetoximetano como un posible aditivo oxigenado de los motores diesel ya que se trata de un compuesto líquido en condiciones estándar, lo que permite su adición sin necesidad de modificar los motores.

Ren y cols. [24] estudian el efecto de la presencia de DMM en la combustión en el interior de un motor diesel. Para ello realizan mezclas gasóleo-DMM. Estas mezclas tienen mayor contenido en oxígeno que el gasóleo puro, pero el poder calorífico y el número de cetano son inferiores. Observan cómo para las mismas condiciones de operación, la fracción de combustible premezclado con el aire es mayor al aumentar el porcentaje de DMM añadido. Esto se debe a que, debido a su alta volatilidad, el dimetoximetano se evapora rápidamente incrementando la cantidad de combustible premezclado. Con este comportamiento se consigue un aumento del tiempo de retardo y una disminución en la fase de combustión difusiva. El tiempo total de combustión es menor si se añade dimetoximetano. Según este estudio al añadir DMM disminuyen las emisiones de materia particulada sin aumentar por ello las emisiones de  $\text{NO}_x$ . En otro estudio realizado por el mismo grupo, Huang y cols. [13], se llega a las mismas conclusiones consiguiendo una reducción en las emisiones de  $\text{NO}_x$  al trabajar con mezclas ricas en dimetoximetano y con recirculación de los gases de salida sin aumentar por ello las emisiones de materia particulada. Zhu y cols. [33] también consiguen una reducción en las emisiones de óxido nítrico para valores elevados de recirculación de gases en mezclas gasóleo-dimetoximetano.

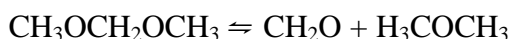
Lu y cols. [15] se plantean los beneficios de adicionar dimetoximetano en la alimentación junto con el combustible aprovechando la rápida mezcla entre el DMM y el combustible. Con esta técnica se consiguen reducciones de la materia particulada mayores al 30% y de los  $\text{NO}_x$  en torno al 30% con un 15-20% de dimetoximetano adicionado. En otro trabajo de los mismos autores Lu y cols. [16], se estudia el comportamiento de mezclas biodiesel-dimetoximetano. En este caso se reduce la formación de materia particulada aunque las emisiones de  $\text{NO}_x$  son mayores que en el caso de que el combustible sea gasóleo.

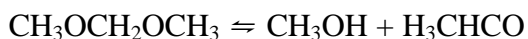
## 2.5 Reactividad del dimetoximetano

La reactividad del dimetoximetano empezó a estudiarse por Molera y cols. en los años 70 [18][19][20][21]. Realizando diversos estudios en reactores estáticos, llamas frías y explosiones establecieron un primer mecanismo de descomposición de dimetoximetano en el que los caminos de reacción empezaban en la formación de dos radicales peróxidos, uno primario  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  y otro secundario  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ .

Posteriormente, Daly y cols. [7] estudian la oxidación del DMM en un reactor de mezcla perfecta a una presión de 5 bar y un rango de temperaturas que varían entre los 800 y los 1200 K con distintas concentraciones iniciales de oxígeno tanto en condiciones reductoras como oxidantes. Los productos mayoritarios en su estudio son formilaldehído, metano, etano y metanol. A partir de estos resultados se propone un mecanismo basado en distintos submecanismos de compuestos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ . El mecanismo final consta de 511 reacciones químicas y 75 especies.

Estos autores predicen el consumo de dimetoximetano a bajas temperaturas por reacciones catalíticas heterogéneas con la pared de cuarzo del reactor. Las principales reacciones que se dan en estas condiciones son las siguientes:





El mecanismo de combustión del dimetoximetano más reciente es el propuesto por Dias y cols. [8] Estos autores estudian la reactividad del DMM en llamas premezcladas tanto en condiciones oxidantes como reductoras. Basándose en el mecanismo de Daly y cols. [7], se ha construido un nuevo submecanismo para la descomposición del dimetoximetano que contiene 60 reacciones elementales y 10 especies químicas adicionales:  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Los caminos de reacción del dimetoximetano propuestos en su mecanismo se muestran en la Figura 2-1.

Las dos principales rutas de degradación del dimetoximetano son:

- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}$

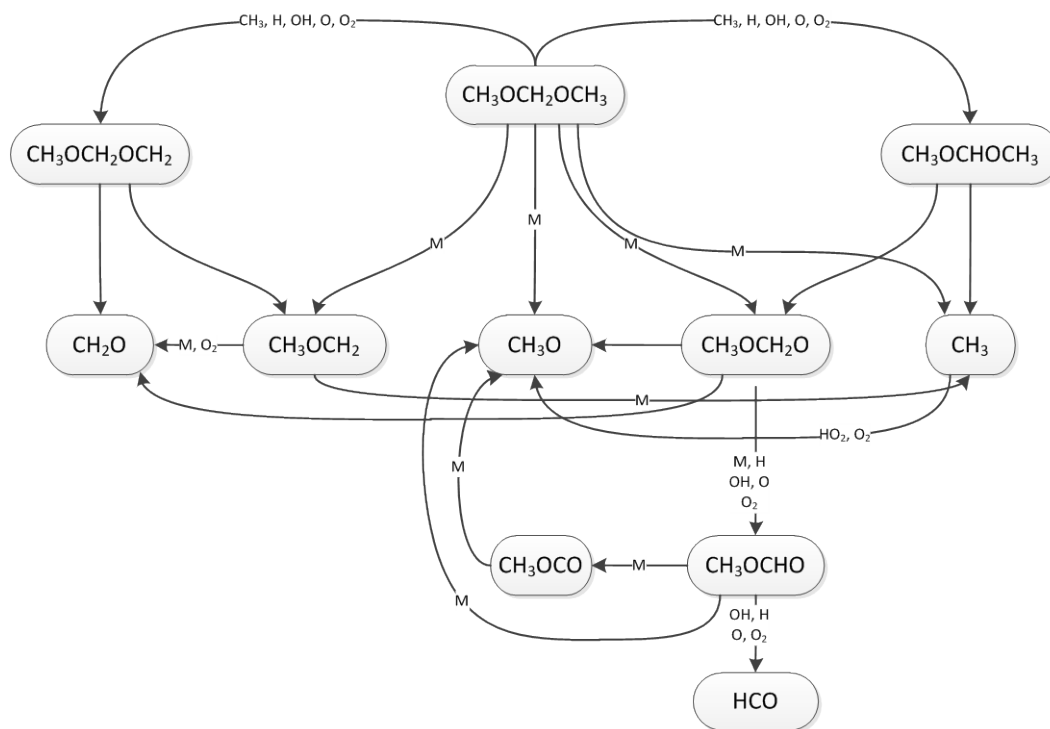


Figura 2-1 Caminos de reacción del dimetoximetano según mecanismo de Dias y cols. [8].

### 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevan a cabo en el laboratorio de Reacciones en combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos del I3A, situado en el Edificio de Institutos de Investigación de la Universidad de Zaragoza. Dentro de este laboratorio se encuentra una instalación para realizar experimentos en fase gas donde se ha realizado este trabajo.

#### 3.1 Descripción de la instalación experimental

La instalación de reactividad en fase gas se compone de varios instrumentos y aparatos. Un esquema de la misma puede verse en la Figura 3-1.

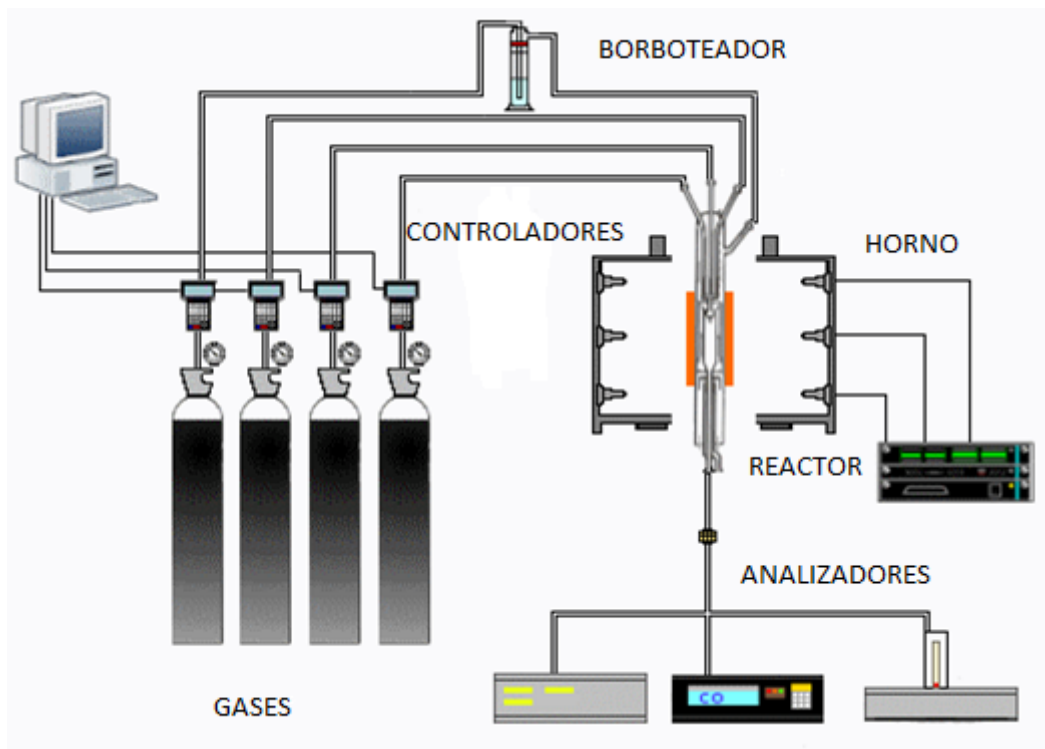


Figura 3-1 Esquema de la instalación experimental.

Dicha instalación consta de: sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de análisis de gases.

- Sistema de alimentación: consta de las distintas botellas de gases para llevar a cabo los experimentos, medidores de flujo másico y controladores de caudal. Los caudales son medidos con ayuda de un burbujímetro. También cuenta con un sistema de alimentación de agua compuesto por un borboteador.
- Sistema de reacción: se compone de un reactor de cuarzo con cuatro entradas y zona de reacción refrigerada por aire. La temperatura deseada dentro del reactor es proporcionada por un horno eléctrico con controlador de temperatura. A la salida del reactor se sitúa un filtro de partículas y un condensador de agua.

- Sistema de análisis de gases: los gases de salida del reactor se analizan mediante un microcromatógrafo de gases y un analizador IR en continuo de NO. También se ha empleado en algunos experimentos un analizador FTIR.

Una descripción detallada de estas instalaciones se encuentra en el Anexo B.

### 3.2 Descripción de un experimento

Los experimentos de oxidación de dimetoximetano tienen como finalidad conocer los productos que se forman al hacer reaccionar este compuesto con diferentes relaciones estequiométricas de oxígeno. También se han realizado experimentos en presencia de NO para conocer la interacción de este contaminante con el DMM.

En el presente trabajo se han estudiado condiciones de pirólisis ( $\lambda = 0$ ), reductoras ( $\lambda = 0,4$  y  $\lambda = 0,7$ ), estequiométricas ( $\lambda = 1$ ) y oxidantes ( $\lambda = 35$ ).

El parámetro empleado para describir la estequiometría es el cociente entre la relación aire/combustible disponible para la reacción y la relación aire/combustible estequiométrica, denominado relación de exceso de aire,  $\lambda$ .

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

En los experimentos se introducen unas concentraciones iniciales de dimetoximetano y de oxígeno en el reactor acompañado de una cantidad de agua en torno a las 7000 ppm para evitar el efecto de las posibles reacciones con las paredes del reactor.

El caudal de trabajo es para todos los experimentos de 1000 mlN/min que se consigue con un caudal de nitrógeno. El tiempo de reacción depende de la temperatura según la siguiente ecuación:

$$tr(s) = \frac{194,6}{T(K)}$$

Una vez calculados los caudales de entrada, se aumenta la temperatura del reactor y se analizan los gases con el microcromatógrafo de gases y con el analizador de NO en los casos en los que este está presente. Este procedimiento se repite para todas las temperaturas a estudiar en un intervalo que comprende entre 100 y 1200°C.



La Tabla 3-1 muestra las condiciones iniciales de los experimentos realizados.

**Tabla 3-1 Condiciones iniciales de los experimentos.**

Set	Condiciones	$\lambda$	[DMM] ppm	[O <sub>2</sub> ] ppm	[H <sub>2</sub> O] ppm	[NO] ppm
A.1	Pirólisis	0	700	0	6918	0
A.2	Pirólisis	0	700	0	7854	500
B.1	Reductoras	0,4	700	1113	6466	0
B.2	Reductoras	0,4	700	1113	6466	500
C.1	Reductoras	0,7	700	1946	6918	0
C.2	Reductoras	0,7	700	1945	7854	500
D.1	Estequiométricas	1	700	2782	6484	0
D.2	Estequiométricas	1	700	2782	6484	500
E.1	Oxidantes	35	700	97327	6918	0
E.2	Oxidantes	35	700	97327	6918	500

Una descripción más extensa del procedimiento experimental se encuentra en el Anexo D.



## 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

A Continuación se muestran los resultados obtenidos en los distintos experimentos llevados a cabo. Todos los datos experimentales registrados se encuentran recogidos en el Anexo E.

### 4.1 Influencia de la temperatura

En este apartado se estudia la influencia de la temperatura en la reactividad del dimetoximetano. Para ello se toma como ejemplo el experimento B.1 realizado para  $\lambda=0,4$  con una concentración inicial de DMM de 668 ppm y 1113 de oxígeno. Los perfiles de concentración para las especies obtenidas pueden verse en la Figura 4-1. Se ha tomado este experimento como ejemplo ya que en el aparecen todas las especies que ha sido posible identificar con los equipos.

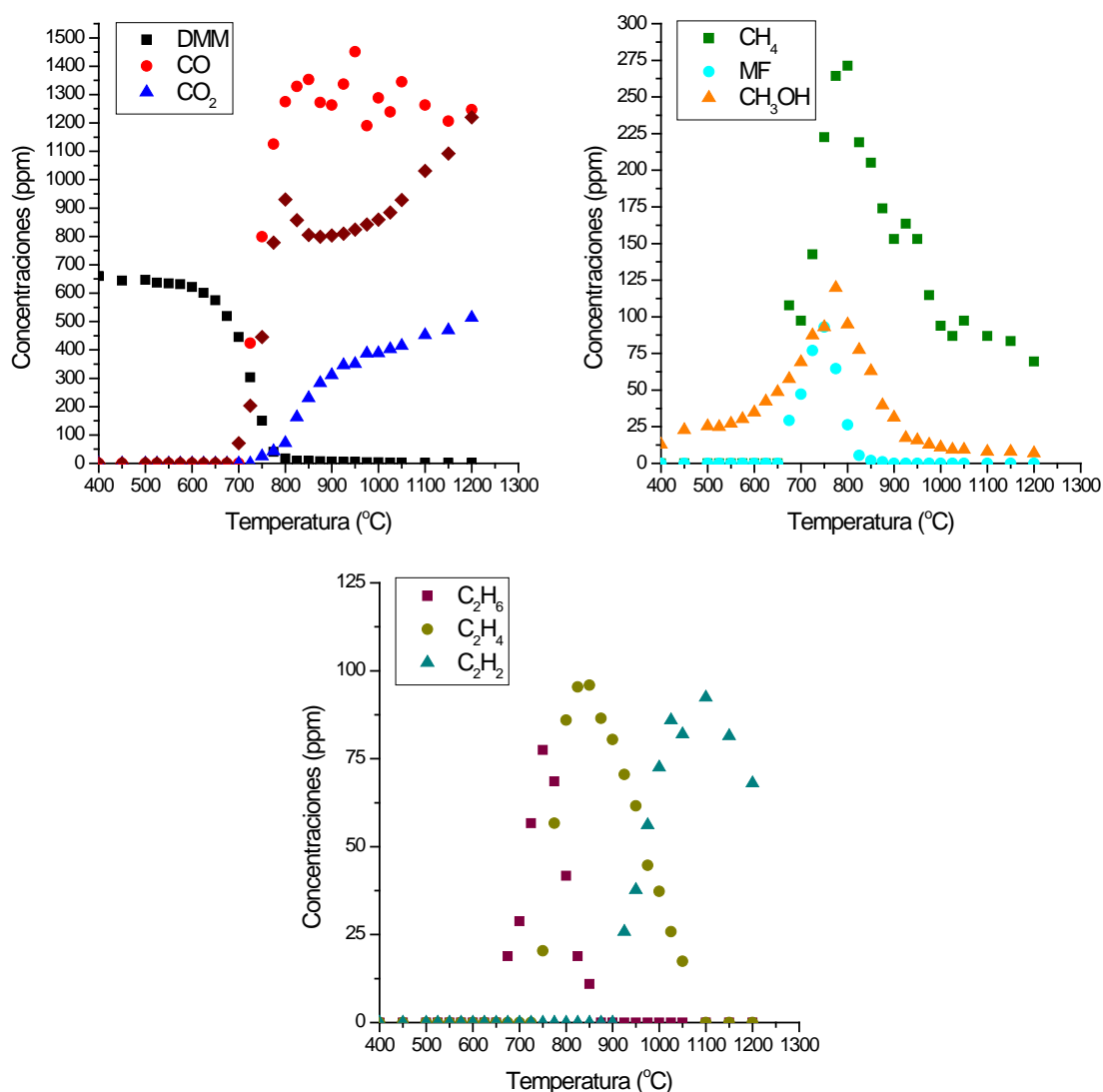


Figura 4-1 Representación de los resultados experimento B.1.  $\lambda=0,4$ .

En primer lugar se estudia la evolución del dimetoximetano. Se observa cómo la concentración comienza a descender en torno a 650°C y se consume totalmente a 800°C. Esta tendencia se mantiene independientemente del oxígeno introducido.

En el momento en el que empieza a reaccionar el dimetoximetano se empieza a formar CO. El CO asciende hasta un valor de aprox. 1400 ppm y se mantiene alrededor de él para todas las temperaturas estudiadas. En este caso no se observa caída de la concentración de CO, lo que sí que se produce para mayores concentraciones iniciales de oxígeno.

A 750°C comienza a aparecer CO<sub>2</sub>. En general, este compuesto incrementa su valor hasta alcanzar un máximo cuando el resto de productos se han consumido totalmente. Para este ejemplo, al no llegar a consumirse el resto de productos a la máxima temperatura estudiada (1200°C), no se observa el máximo de este compuesto.

A la temperatura de 600°C, empieza a reaccionar el dimetoximetano dando lugar a metano, metilformato y metanol. El metilformato se consume totalmente a 850°C, mientras que el metano formado no se consume totalmente en el rango de temperaturas estudiado para este experimento. El máximo de concentración del metilformato se alcanza a 750°C y el de metano se alcanza a 800°C, temperatura a la que el DMM ha reaccionado totalmente.

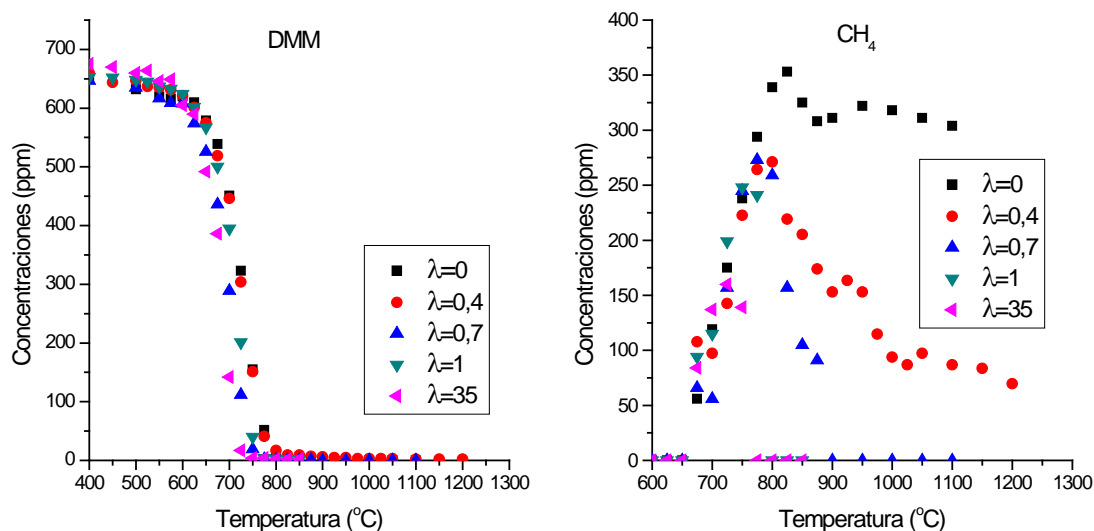
En cuanto a la evolución del metanol, este alcanza la máxima concentración al consumirse el DMM. La concentración a bajas temperaturas de este compuesto no es nula. Este hecho puede deberse a contaminación de la columna o bien a reacciones del DMM con las paredes del reactor, tal como sugieren Daly y cols. [7] y se explica en el apartado A.3.2 del Anexo A. Estas reacciones con las paredes podrían explicar también el aumento en la concentración de metanol desde 550°C, cuando el descenso de la concentración de dimetoximetano no es significativo. El metanol se consume totalmente a 1100°C.

Los hidrocarburos de 2 carbonos se forman en pequeñas concentraciones y su evolución se encuentra relacionada. En primer lugar aparece el etano, a la temperatura de inicio de conversión del DMM, alcanzando un máximo a 750°C y consumiéndose completamente a los 875°C. A 750°C, donde se sitúa el máximo de etano, se empieza a formar etileno que alcanza su máximo cuando el etano se consume totalmente. El etileno se consume a 1100°C. La evolución de la concentración de acetileno es análoga a la del etileno con el etano. Este compuesto empieza a formarse cuando el etileno alcanza su máximo y se observa su mayor concentración cuando el etileno desaparece. En el rango de temperaturas estudiado no se observa la desaparición del acetileno. Este compuesto con triple enlace sólo se forma en condiciones muy reductoras, no detectándose a estequiometrias mayores de 0,4.

La concentración de hidrógeno tiene un perfil con dos máximos. El primero de ellos se alcanza cuando el dimetoximetano se ha consumido totalmente. A continuación se produce una pequeña disminución en la concentración de hidrógeno que presenta un mínimo a 850°C. Posteriormente la concentración de hidrógeno vuelve a aumentar. Para explicar este comportamiento hay que seguir la evolución del resto de compuestos. El hidrógeno comienza a formarse cuando el DMM empieza a reaccionar, coincidiendo su máximo con el consumo total del mismo. Cuando se empiezan a formar compuestos como el etileno, el metanol o el metano alcanzan su máxima concentración se produce el mínimo de hidrógeno que aumenta su concentración a medida que se consumen los productos que contienen hidrógeno.

## 4.2 Influencia de la relación estequiométrica

A continuación se analiza la evolución de los perfiles de concentración para cada compuesto en función de la relación estequiométrica de oxígeno empleada en el experimento.



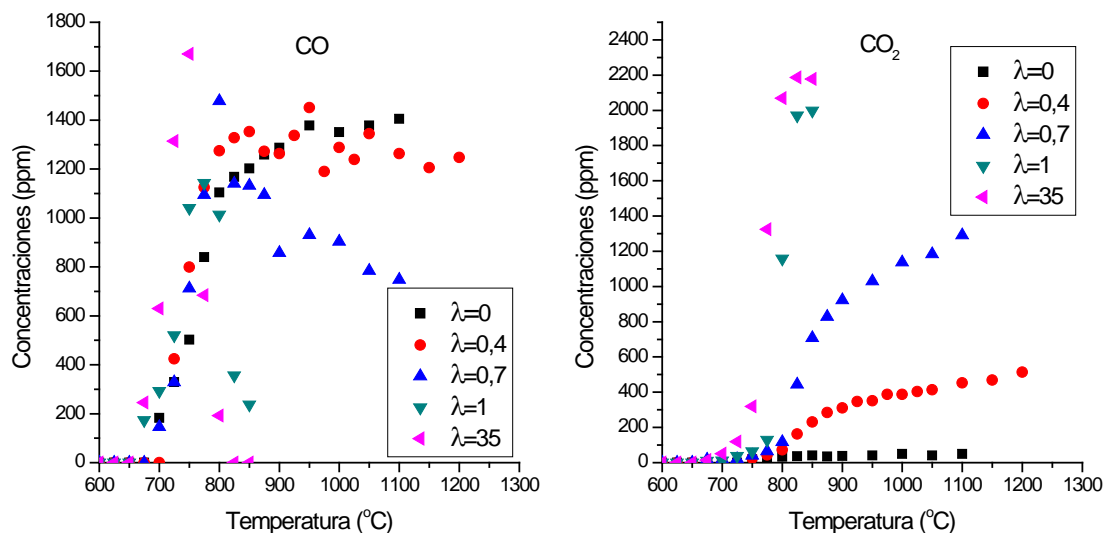
**Figura 4-2** Evolución de los perfiles de concentración de DMM y CH<sub>4</sub> en función de la relación estequiométrica.

Para el dimetoximetano, que es el compuesto a estudiar en este trabajo, se observa cómo la relación de oxígeno introducida en el reactor no es relevante en su reactividad. Para todos los casos estudiados, el DMM reacciona entre 600 y 800°C. Los cambios en la reactividad del dimetoximetano se aprecian en los productos que se forman.

Si se estudia la evolución de la concentración de metano con la temperatura para las distintas concentraciones iniciales de oxígeno, se observa cómo las máximas concentraciones de este producto se alcanzan en condiciones reductoras y a medida que se aumenta la concentración inicial de oxígeno el máximo de concentración de metano se alcanza a menores temperaturas.

En la Figura 4-3 se estudia la evolución del CO y del CO<sub>2</sub>. En cuanto al CO se muestra cómo para condiciones muy reductoras ( $\lambda=0$  y  $\lambda=0,4$ ) éste no se llega a consumir completamente. Tampoco se llega a consumir para  $\lambda=0,7$ , pero en este caso ya se observa el pico de bajada. Para condiciones estequiométricas y oxidantes sí que se consume todo el CO que se forma antes de alcanzar los 900°C. Este cambio de tendencia se debe a que el CO es un producto de la combustión incompleta de todos los combustibles. Por ello, cuando hay ausencia de oxígeno en el medio, se tiene monóxido de carbono como producto de salida.

En cuanto al CO<sub>2</sub> se produce la situación inversa. Es un producto que se obtiene con la buena combustión del combustible. Se observa cómo en condiciones de pirólisis no se forma CO<sub>2</sub> de manera significativa mientras que al aumentar la concentración inicial de oxígeno se empieza a formar CO<sub>2</sub> cuando el resto de productos empiezan a desaparecer. Para condiciones estequiométricas y oxidantes, todo el dimetoximetano pasa a CO<sub>2</sub> en el rango de temperaturas estudiado.



**Figura 4-3 Evolución de los perfiles de concentración de CO y CO<sub>2</sub> en función de la relación estequiométrica.**

Al estudiar la variación en los perfiles de concentración del metilformato, Figura 4-4, se observa cómo este compuesto tiene un comportamiento parecido independientemente de la concentración inicial de oxígeno, alcanzándose mayores concentraciones al aumentar la relación estequiométrica de oxígeno. El comportamiento del metanol es el contrario al del metilformato. Su concentración máxima disminuye al aumentar la concentración de oxígeno en la reacción al mismo tiempo que se adelanta la temperatura al que se alcanza el mismo. El metanol se genera en todas las condiciones estudiadas.

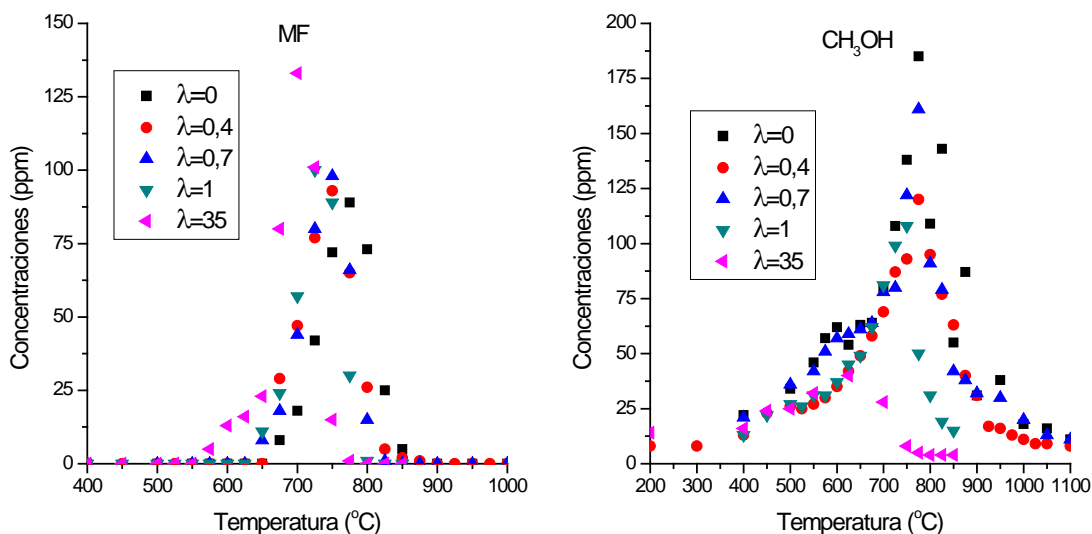


Figura 4-4 Evolución de los perfiles de concentración de MF y  $\text{CH}_3\text{OH}$  en función de la relación estequiométrica.

El etano tiene un comportamiento similar al del metanol, Figura 4-5. Es un compuesto que se forma en todos los casos estudiados, produciéndose en mayor concentración para bajas concentraciones de oxígeno inicial. A medida que aumenta la relación oxígeno-combustible se adelanta la temperatura a la que se produce el máximo de este compuesto. Como se ha explicado en el apartado anterior, cuando el etano tiene su máximo comienza a producirse etileno. El etileno también alcanza mayores concentraciones cuanto menor es la concentración inicial de oxígeno.

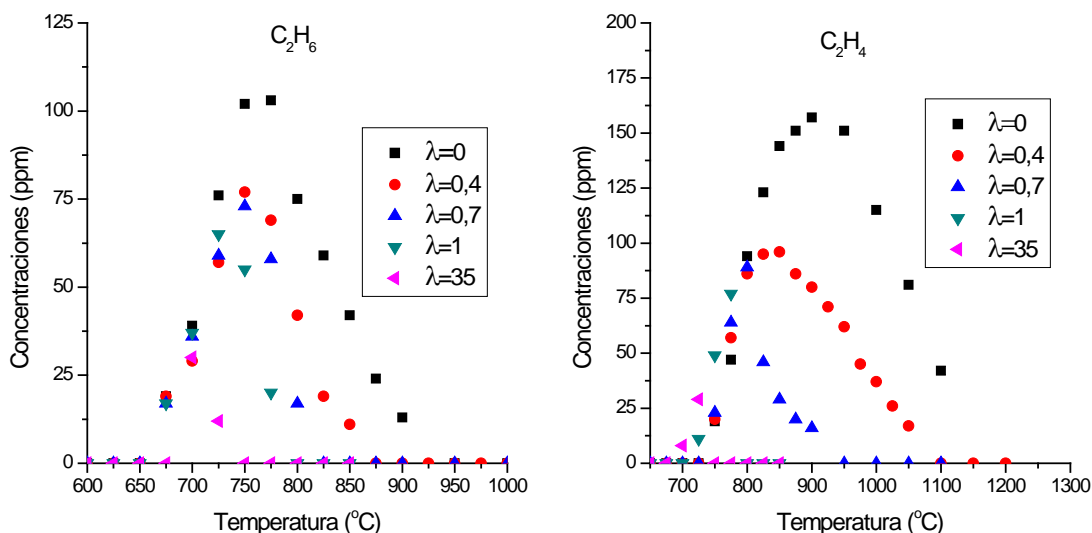


Figura 4-5 Evolución de los perfiles de concentración de  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$  en función de la relación estequiométrica.

El acetileno, Figura 4-6, solamente se forma para condiciones de pirólisis o muy reductoras ( $\lambda=0,4$ ). Este hecho es relevante ya que el acetileno es uno de los precursores de la formación de hollín, que se ve favorecido en estas condiciones. Cuando se eleva la cantidad de oxígeno introducido, este compuesto desaparece.

En cuanto al hidrógeno, alcanza mayores concentraciones cuanto menor es la concentración a la entrada de oxígeno. En condiciones distintas a pirólisis, el perfil de concentraciones de hidrógeno alcanza un máximo y disminuye al formarse productos que consumen este compuesto. A las temperaturas a las que estos productos ya no se forman, vuelve a generarse hidrógeno.

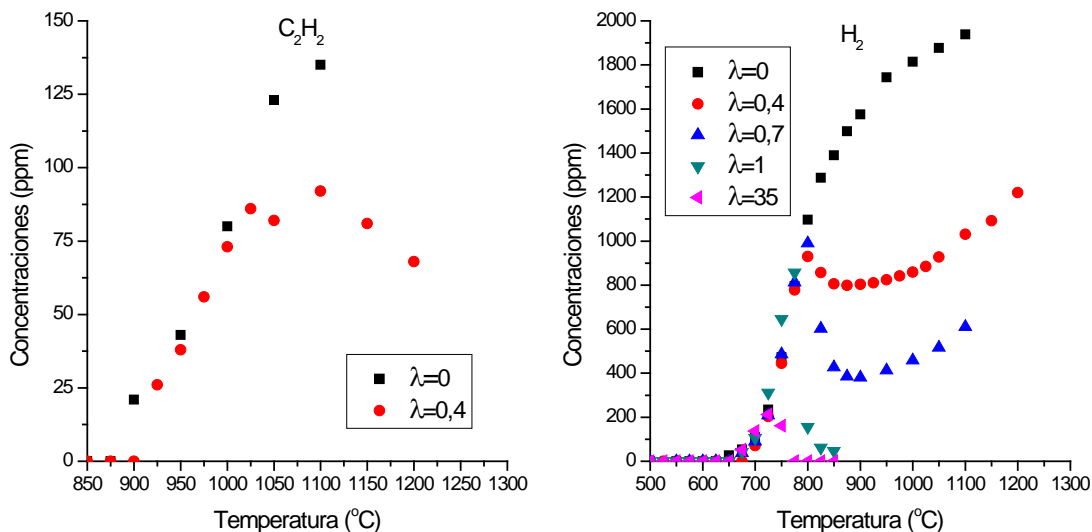


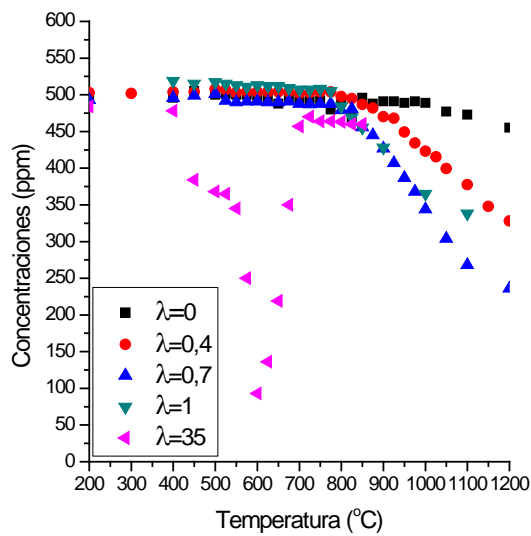
Figura 4-6 Evolución de los perfiles de concentración de  $C_2H_2$  y  $H_2$  en función de la relación estequiométrica.

### 4.3 Influencia del NO

Para estudiar la capacidad de reducción del NO por el dimetoximetano se han repetido los experimentos de oxidación de dimetoximetano introduciendo una concentración de 500 ppm de NO. Los resultados obtenidos en cada experimento se muestran en el apartado E.2 del Anexo E.

A continuación se muestra el perfil de concentraciones de NO para los distintos experimentos realizados, Figura 4-7.





**Figura 4-7** Perfiles de concentración de NO en función de  $\lambda$ .

Se observa cómo la concentración de NO disminuye a partir de 800°C para condiciones de pirólisis, reductoras y estequiométricas. Este descenso es más acusado al aumentar el oxígeno presente en el medio alcanzándose reducciones del 50% en el caso de oxígeno estequiométrico y 1200°C.

En el experimento realizado en condiciones oxidantes ( $\lambda=35$ ), el comportamiento del NO es diferente. En este caso, el perfil de concentraciones presenta un mínimo a 600°C. En ese punto se alcanza una reducción del 80% respecto al monóxido de nitrógeno introducido. Posteriormente, la concentración de NO vuelve a aumentar hasta situarse en los valores iniciales.

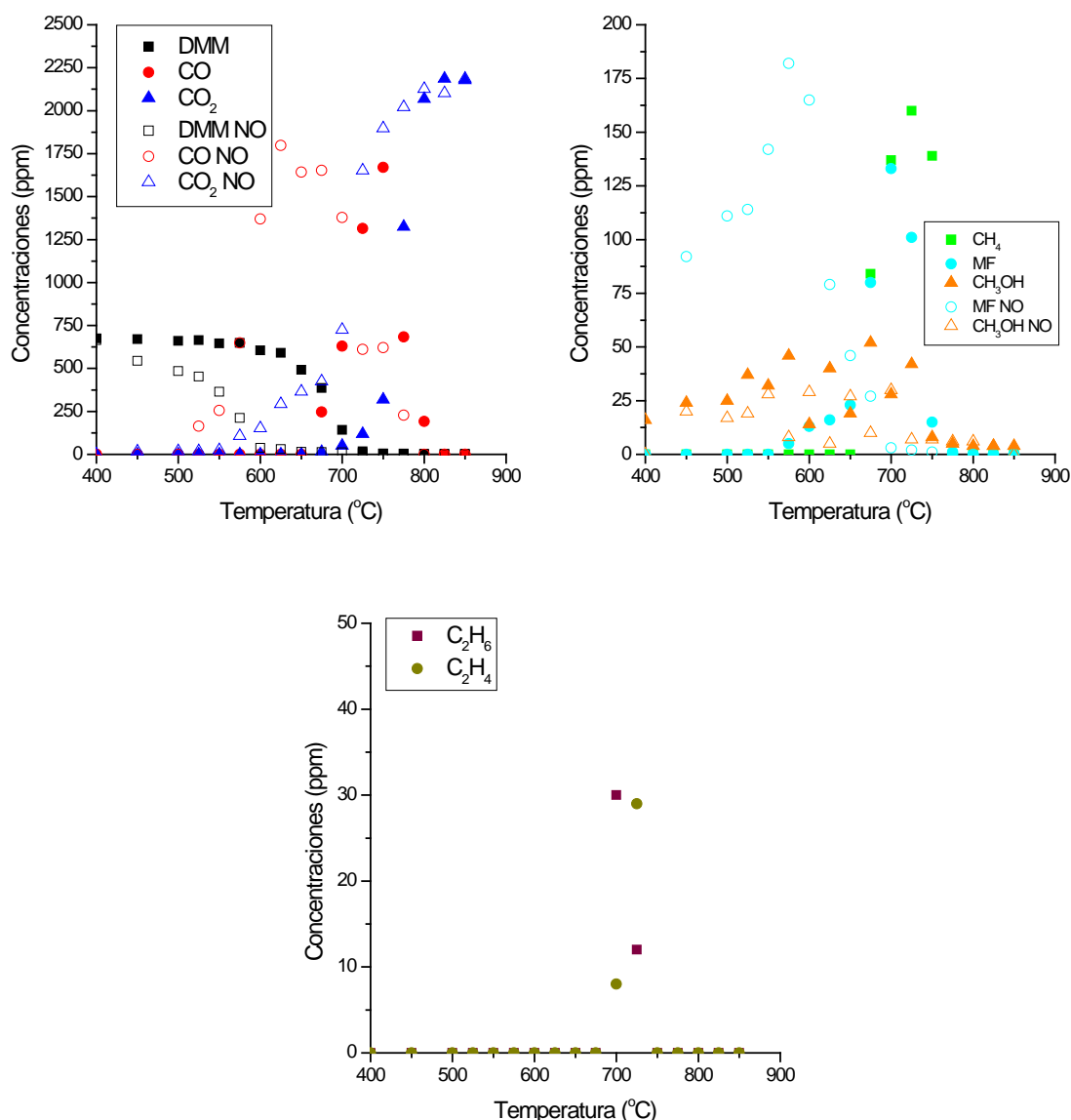


Figura 4-8 Representación de los resultados experimento E.2.  $\lambda=35$ .  $[NO]_0=500$  ppm.

En la Figura 4-8 se muestran los perfiles de concentración de los distintos compuestos para los experimentos realizados a  $\lambda=35$  en ausencia y presencia de NO. En cuanto a las diferencias que se encuentran cabe destacar la no formación de metano, etano, etileno y acetileno cuando hay NO en el medio. Para el dimetoximetano se observa cómo se adelanta la caída de la concentración, iniciándose esta a 400°C en lugar de a 600°C y consumiéndose totalmente a 650°C. Este adelanto en la reactividad del dimetoximetano hace que los perfiles de concentración de los productos también se adelanten, como pasa con el metilformato.

No se han detectado especies con nitrógeno en los experimentos realizados.

---

## 5 SIMULACIÓN

---

### 5.1 Programa de simulación

---

El programa utilizado para la simulación se basa en el código SENKIN integrado en el programa CHEMKIN Pro.

A este código se le introduce un modelo cinético para la reactividad del dimetoximetano formado ha sido formado a partir de distintos modelos. El modelo de base es un modelo sobre la reactividad de hidrocarburos con uno o dos átomos de carbono desarrollado por Glarborg y cols. en 1998 [11], actualizado por el mismo grupo de investigación en 2003 [12] y ampliado en 2004 [27].

Sobre estos modelos iniciales para hidrocarburos, se han añadido modelos desarrollados para distintos compuestos:

- Modelo para el dimetileter. Alzueta y cols. 1999 [1].
- Modelo para el etanol. Alzueta y cols. 2002 [2].
- Modelo para el acetileno. Alzueta y cols. 2008 [3].
- Modelo para el metilformato. Dooley y cols. 2010 [9].
- Modelo para el dimetoximetano. Daly y cols. 2010 [7].

El modelo de metilformato ha sido modificado por Aranda V. [4].

El modelo cinético resultante de la combinación de los anteriores se encuentra en el Anexo K.

### 5.2 Comparación entre resultados experimentales y simulación

---

A continuación se muestra un ejemplo significativo de la comparación de resultados experimentales y la simulación obtenida con el modelo. Se ha elegido el experimento C.1, con condiciones reductoras ( $\lambda = 0,7$ ) cuya simulación se muestra en la Figura 5-1. El resto de simulaciones se encuentran en el Anexo H.

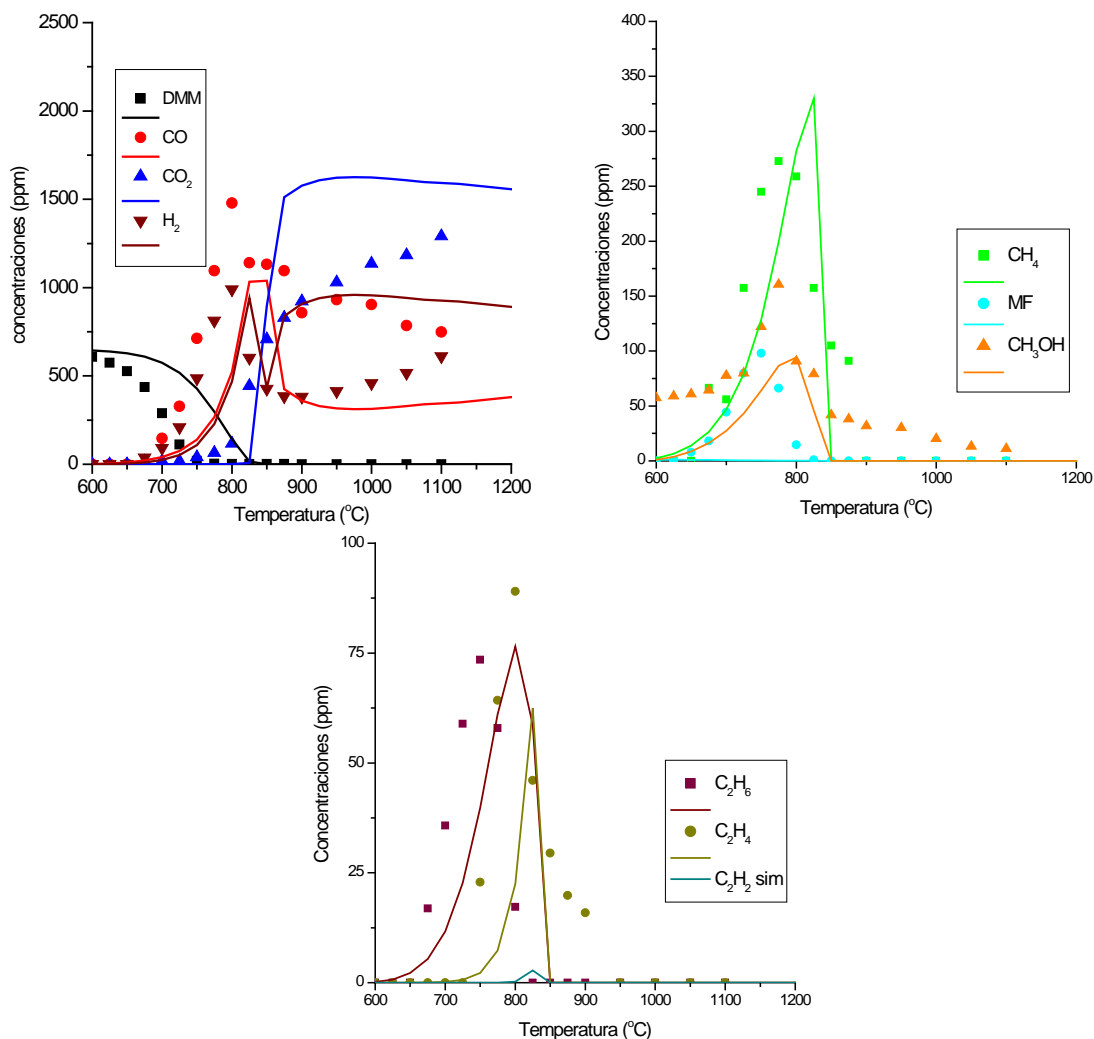


Figura 5-1 Simulación de los resultados del experimento C.1 ( $\lambda = 0,7$ )

El modelo utilizado es capaz de predecir todas las especies que se detectan experimentalmente.

El dimetoximetano sigue la misma curva de reacción que la observada experimentalmente, aunque la caída de concentración se prolonga hasta temperaturas superiores. El modelo se adapta al perfil de concentraciones de CO para todos los casos estudiados, prediciendo máximos en temperaturas próximas a las experimentales para los experimentos realizados en condiciones distintas a las de pirólisis. Esta misma concordancia se observa en el comportamiento del CO<sub>2</sub> y del hidrógeno, el salto de concentraciones coincide en los datos teóricos y experimentales alcanzando la misma concentración máxima.

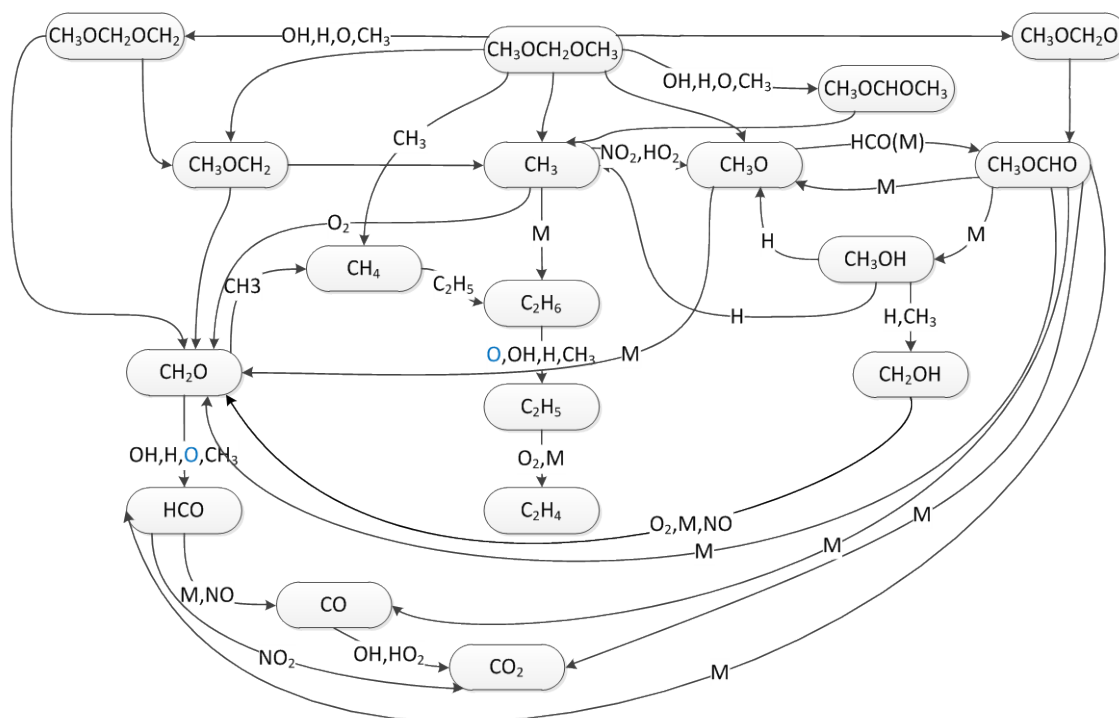
La simulación del perfil de metano también reproduce los resultados experimentales. El metilformato sólo se simula para condiciones estequiométricas y oxidantes y muestra concentraciones muy bajas con respecto a las conseguidas experimentalmente. La simulación del metanol alcanza los máximos para las mismas temperaturas que los datos experimentales, pero a menores concentraciones a lo largo de todo el perfil. Esta discrepancia puede deberse a que el modelo no tiene en cuenta la posible interacción del dimetoximetano con las paredes del reactor que se comenta en el apartado A.3.2 del Anexo A.

En cuanto a los hidrocarburos de dos carbonos, el modelo predice bien las concentraciones de etano, pero subestima ligeramente las de etileno y muestra concentraciones de acetileno para  $\lambda = 0,7$  y  $\lambda = 1$  cuando no se observan experimentalmente.

El modelo también predice una cierta formación de formaldehído, compuesto que no ha sido detectado experimentalmente.

### 5.3 Análisis de velocidad de reacción

Se ha realizado un análisis de velocidad de reacción con el fin de conocer los caminos preferenciales de reacción del dimetoximetano. Estos caminos, que se muestran en la Figura 5-2 se encuentran explicados en detalle en el Anexo I.



**Figura 5-2 Caminos de reacción del dimetoximetano.**

Los principales caminos de reacción del dimetoximetano se detallan a continuación. Por un lado, la descomposición del mismo en dos radicales con tres carbonos, uno primario y otro secundario. Estos radicales se descomponen a su vez para formar, entre otros, el radical metilo. Este radical se recombina en presencia de un tercer cuerpo para formar etano que se transforma en etileno. En presencia de oxígeno, el radical metilo puede formar formaldehído que se descompone hasta  $\text{CO}_2$ .

Por otro lado, el dimetoximetano también se puede descomponer para formar metano, que desaparece por la ruta del etano, formaldehído o metilformato.

El metilformato puede evolucionar para formar metanol o formaldehído o descomponerse en CO y CO<sub>2</sub>.

A su vez se han estudiado los caminos de reacción del NO que se muestran en la Figura 5-3. Las líneas punteadas de esta figura indican los caminos que sigue el NO en

todas las condiciones, siguiendo una línea continua aquellos caminos que no se dan para condiciones oxidantes.

En condiciones no oxidantes se forma tanto formamida como ácido cianuro de hidrógeno.

En todas las condiciones, el óxido nítrico reacciona con agua para formar  $\text{NO}_2$  y con distintos radicales para terminar formando nitrógeno molecular o amoníaco.

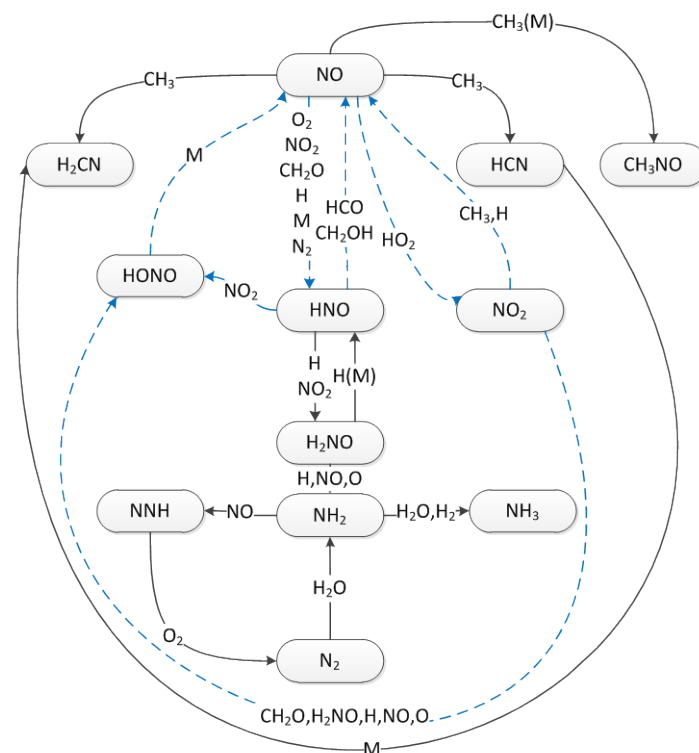


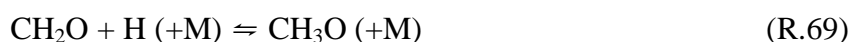
Figura 5-3 Caminos de reacción del NO.

#### 5.4 Análisis de sensibilidad

Se ha realizado un análisis de sensibilidad al CO con el fin de conocer qué reacciones influyen más en la aparición o descomposición de este compuesto, y por lo tanto afectan de forma global a la oxidación de dimetoximetano.

En este trabajo, la sensibilidad se define como la capacidad que tiene una reacción de, doblando el valor de su constante de equilibrio, modificar la concentración de CO alcanzada. Se han tomado las diez reacciones que más influyen para cada una de las simulaciones realizadas. Este análisis ha sido realizado utilizando el programa CHEMKIN Pro.

En total se han encontrado catorce reacciones que influyen en este compuesto que se detallan a continuación, ordenadas por orden de aparición en el mecanismo:



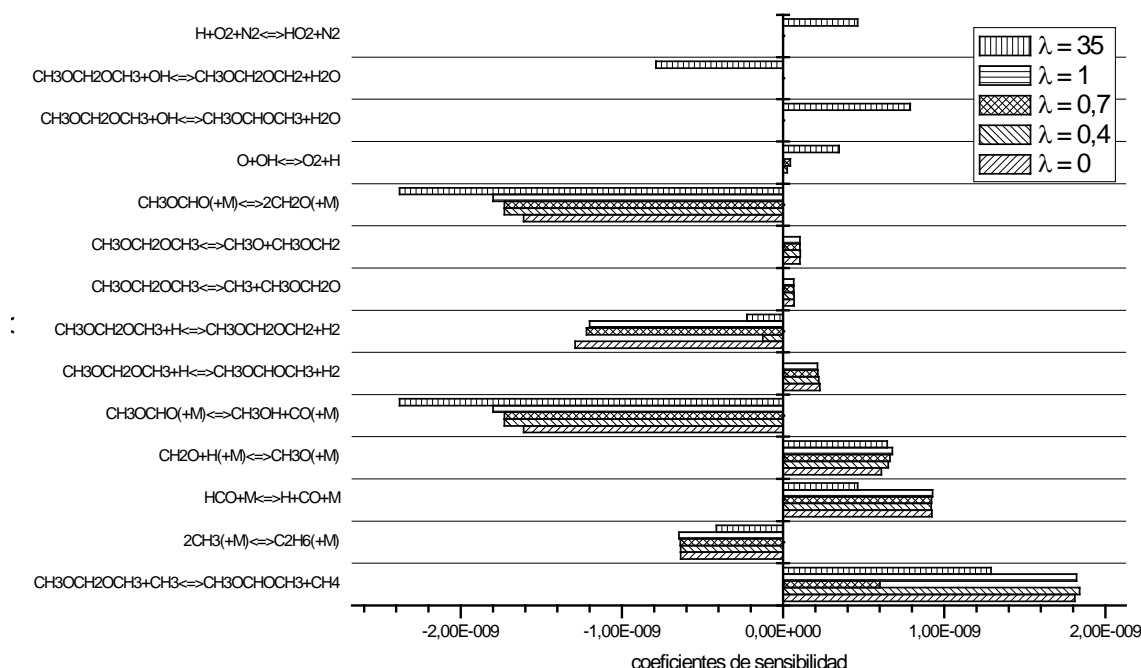
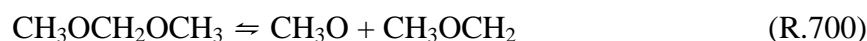


Figura 5-4 Coeficientes de sensibilidad de las reacciones en función de la estequiometría.

La Figura 5-4 muestra la importancia relativa de cada una de las reacciones enumeradas anteriormente para las simulaciones realizadas en ausencia de NO. Se observa cómo para todas las condiciones, las reacciones que disminuyen en mayor proporción la concentración de CO son aquellas en las que se consume metilformato. Por el contrario, la reacción de descomposición de DMM con el radical metilo para formar el radical secundario favorece la aparición de CO. En este caso, las reacciones de descomposición de DMM con el radical OH sólo son importantes en condiciones oxidantes.

Para la simulación con presencia de NO, que se muestra en la las reacciones que más afectan a la sensibilidad a CO son la de formación de oxígeno a partir de los radicales O y OH en cuanto a la desaparición de CO y la de formación de CO a partir de HCO para la formación del mismo. En este caso, la reacción de DMM con OH para formar el radical primario es importante en todas las condiciones, siendo únicamente destacables en el caso de condiciones de oxidación las reacciones de dimetoximetano con H.

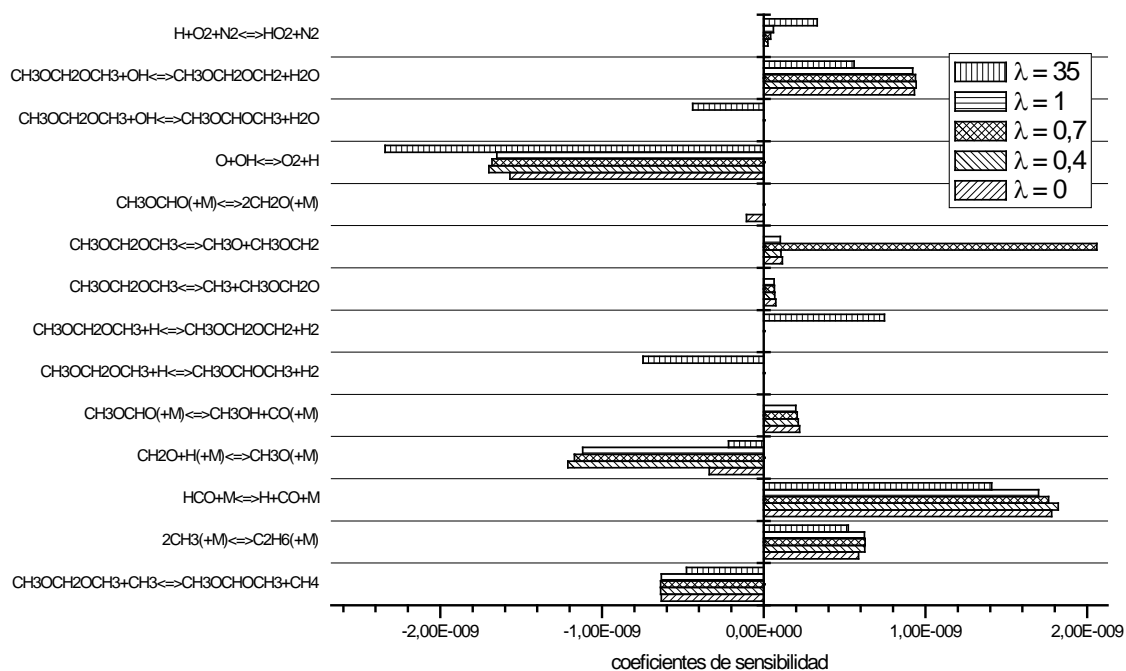


Figura 5-5 Coeficientes de sensibilidad de las reacciones en función de la estequiometría. Experimentos con NO.



## 6 CONCLUSIONES

---

Se ha llevado a cabo el estudio experimental de la oxidación de dimetoximetano en fase gas. Para ello se han realizado experimentos de oxidación con distintas relaciones estequiométricas, en condiciones de pirólisis ( $\lambda = 0$ ), reductoras ( $\lambda = 0,4$  y  $\lambda = 0,7$ ), estequiométricas ( $\lambda = 1$ ) y oxidantes ( $\lambda = 35$ ).

Así mismo, se ha estudiado la influencia del óxido nítrico en la oxidación de dimetoximetano realizándose la misma serie de experimentos en presencia de 500 ppm de NO.

Por último, se han modelado los experimentos realizados haciendo uso de modelos cinéticos disponibles en bibliografía.

Las principales conclusiones a las que se ha llegado tras la realización de este trabajo son las siguientes:

- El perfil de concentraciones del dimetoximetano en función de la temperatura permanece constante independientemente de la concentración de oxígeno inicial. Este perfil sólo se desplaza hacia temperaturas inferiores para condiciones oxidantes en presencia de NO.
- Los principales compuestos que se forman durante la oxidación de dimetoximetano son: metano, metanol, metilformato, etano, etileno, acetileno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.
- El acetileno sólo se forma en condiciones de pirólisis o muy reductora ( $\lambda = 0,4$ ).
- Para condiciones oxidantes, la presencia de NO inhibe la formación de etileno y acetileno.
- El perfil de concentraciones de NO en función de la temperatura sufre una caída para altas temperaturas en todas las condiciones salvo condiciones oxidantes, en las que alcanza un mínimo a 600°C.
- En la simulación realizada, los perfiles predichos se ajustan a los obtenidos experimentalmente salvo en los casos del metanol y del metilformato, en los que la simulación no alcanza las concentraciones detectadas experimentalmente.
- Se han determinado los caminos preferenciales de reacción tanto para el dimetoximetano como para el óxido de nitrógeno y se ha realizado un análisis de sensibilidad.

Con los datos obtenidos en la realización del presente trabajo se sugieren las siguientes líneas de trabajo futuro:

- Estudio de la formación de hollín a partir de dimetoximetano. La presencia de acetileno en determinadas condiciones, hace prever una posible formación de hollín a partir de este producto, por lo que sería necesario comprobar este hecho.
- Mejora del modelo de reactividad obtenido en bibliografía. Aunque el modelo reproduce bien el perfil de temperaturas para la mayoría de los compuestos que se forman, sería necesario su ajuste para mejorar la simulación tanto del metilformato como del metanol.

- Estudio de la posible interacción del dimetoximetano con las paredes de cuarzo del reactor. En bibliografía se predice la reactividad del DMM con el cuarzo, por lo que se recomienda un estudio de reactividad en otro tipo de material.
- Estudio de la oxidación de dimetoximetano en presencia de acetileno. Con este estudio se analizaría la influencia del dimetoximetano en la formación de acetileno, principal precursor del hollín.
- Estudio de la oxidación de dimetoximetano a alta presión. Cuando el dimetoximetano es utilizado como aditivo en los motores diesel, las condiciones de presión no son atmosféricas, por lo que un estudio a altas presiones reproduciría con mayor precisión las reacciones que sufre el dimetoximetano como aditivo.

---

**7 BIBLIOGRAFÍA**

---

- [1] Alzueta M.U., Muro J., Bilbao R., Glarborg P., Oxidation of dimethyl ether and its interaction with nitrogen oxides, *Israel journal of chemistry*, 39, 73-86, 1999.
- [2] Alzueta M.U., Hernandez J.M., Ethanol oxidation and its interaction with nitrogen oxide, *Energy and fuels*, 16, 166-171, 2002.
- [3] Alzueta M.U., Borruy M., Callejas A., Millera A., Bilbao R., an experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor, *Combustion and flame*, 152, 377-386, 2008.
- [4] Aranda V., Oxidación de metilformato en un reactor de flujo. Trabajo fin de master. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza. 2011.
- [5] Bruno T.J., Lovestead T.M., Riggs J.R., Jorgenson E.L., Huber M.L., Comparison of diesel fuel oxygenate additives to the composition-explicit distillation curve method. Part 1: linear compounds with one to three oxygens, *Energy and fuels*, 25, 2493-2507, 2011.
- [6] Burger J., Siegert M., Ströfer E., Hasse H., Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: properties, synthesis and purification concepts. *Fuel*, 89, 3315-3319, 2010.
- [7] Daly C., Simmie J.M., Dagaut P., Cathonnet M., Oxidation of dimethoxymethane in a jet-stirred reactor, *Combustion and flame*, 125, 1106-1117, 2001.
- [8] Dias V., Lories X., Vandooren J., Lean and rich premixed dimethoximethane/oxygen/argon flames: experimental and modeling, *Combustion science and technology*, 182. 350-364, 2010.
- [9] Dooley S., Burke M.P., Chaos M., Stein Y., Dryer F.L., Zhukov V.P., Finch O., Simmie J.M., Curran H.J., Methyl formate oxidation: speciation data, laminar burning velocities, ignition delay time, and a validated chemical kinetic model, *International journal of chemical kinetics*, 42, 527-549, 2010.
- [10] Geiger H., Becker K.H., Degradation mechanisms of dimethoxymethane and dimethoxyethane in the presence of NO<sub>x</sub>, *Atmospheric environment*, 33, 2883-2891, 1999.
- [11] Glarborg P., Alzueta M.U., Dam-Johansen K., Miller J.A., Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide in a flow reactor, *Combustion and flame*, 115, 1-27, 1998.
- [12] Glarborg P., Alzueta M.U., Kjærgaard K., Dam-Johansen K., Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor, *Combustion and flame* 132, 629-638, 2003.
- [13] Huang Z.H., Ren Y., Jiang D., Combustion and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with diesel-dimethoxy methane blends. *Energy conversion and management*, 47, 1402-1415, 2006.
- [14] Kristensen, P.G., Glarborg, P., Dam-Johansen, K., Nitrogen chemistry burnout in fuel-staged combustion. *Combustion and Flame*, 107, 211-222, 1996.

- [15] Lu X., Ma J., Ji L., Huang Z., Experimental study on the combustion characteristics and emissions of biodiesel fueled compression ignition engines with premixed dimethoxymethane, *Energy and fuels*, 21, 3144-3150, 2007.
- [16] Lu X., Ji L. Ma J., Huang Z., Improved NO<sub>x</sub> and smoke emission characteristics of a biodiesel fueled engine with the port fuel injection of various premixed fuels, *Energy and fuels*, 22, 3798-3805, 2008.
- [17] McEnally C.S., Pfefferle L.D., Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames, *Environmental science and technology*, 45, 2498-2503, 2011.
- [18] Molera M.J., García Domínguez J.A., Santiuste J.M., Cool flames and explosions in methylal oxidation. *Anales de química*, 70, 764-767, 1974.
- [19] Molera M.J., García Domínguez J.A., Santiuste J.M., Reaction of fuel-rich methylal-oxygen mixtures, *Anales de química*, 70, 845-847, 1974.
- [20] Molera M.J., García Domínguez J.A., Santiuste J.M., Gas-phase oxidation of dimethoxy methane-<sup>14</sup>C, *Anales de química*, 73, 467-471, 1977.
- [21] Molera M.J., Fernandez-Sanchez E., García Domínguez J.A., Perez Alonso M.A., Photolysis of acetone-methylal mixtures, *Anales de química* 82, 250-255, 1986.
- [22] Papagianni S., Siakkis P., Energy, transport and environment indicators, 2010 edition, European Commission, 2011.
- [23] Pepiot-Desjardins P., Pitsch H., Malhotra R., Kirby S.R., Boehman A.L., Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels, *Combustion and flame* 154, 191-205, 2008.
- [24] Ren Y., Huang Z., Jiang D., Liu L., Zeng K., Liu B., Wang X., Combustion characteristics of a compression-ignition engine fuelled with diesel-dimethoxy methane blends under various fuel injection advance angles. *Applied thermal engineering*, 26, 327-337, 2006.
- [25] Ren Y., Huang Z., Miao H., Di Y., Jiang D., Zeng K., Liu B., Wang X., Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends, *Fuel*, 87, 2691-2697, 2008.
- [26] Sathiyagnanam A.P., Saravanan C.G., Effects of diesel particulate trap and addition of di-methoxy-methane, di-methoxy-propane to diesel on emission characteristics of a diesel engine. *Fuel*, 87, 2281-2285, 2008.
- [27] Skjoth-Rasmussen M.S., Glarborg P., Ostberg M., Johannessen J.T., Livbjerg H., Jensen A.D., Christensen T.S., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor, *Combustion and flame* 136, 91-128, 2004.
- [28] Schwartz W.R., McEnally C.S., Pfefferle L.D., Decomposition and hydrocarbon growth processes for esters in non-premixed flames, *The journal of physical chemistry A*, 110, 6643-6648, 2006.
- [29] Wang H., Frenklach M., A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combustion and flame*, 110, 173-221, 1997.
- [30] Wang J., Wu F., Xiao J., Shuai S., Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions, *Fuel*, 88, 2037-2045, 2009.

[31] Westbrook C. K., Pitz W. J., Curran H. J., Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines, *The journal of physical chemistry A*, 110, 6912-6922, 2006.

[32] Zhu R., Wang X., Miao H., Huang Z., Gao J., Jiang D., Performance and emission characteristics of diesel engines fueled with diesel-dimethoximethane (DMM) blends, *Energy and fuels*, 23, 286-293, 2009.

[33] Zhu R., Wang X., Miao H., Yang X., Huang Z., Effect of dimethoxy-methane and exhaust gas recirculation on combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine. *Fuel*, 90, 1731-1737, 2011.

[34] Reglamento (CE) nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de junio de 2007 sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos.

[35] Getting started with Chemkin Pro. CHEMKIN-PRO, Reaction Design: San Diego, 2008.

