

***EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL DIETIL
CARBONATO Y SU COMPORTAMIENTO COMO ADITIVO
OXIGENANTE EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA***

ANGEL DAVID POLO CÓRDOBA

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE INGENIERIA
DOCTORADO EN INGENIERIA
MEDELLÍN
2016**

***EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL DIETIL
CARBONATO Y SU COMPORTAMIENTO COMO ADITIVO
OXIGENANTE EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA***

ANGEL DAVID POLO CÓRDOBA

TRABAJO DE DOCTORADO DE CONFORMIDAD CON LOS
REQUERIMIENTOS PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA

Dr. FELIPE BUSTAMANTE LONDOÑO, DIRECTOR DE TESIS
Dr. JOHN RAMIRO AGUDELO, CO-DIRECTOR DE TESIS

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE INGENIERIA
DOCTORADO EN INGENIERÍA
MEDELLÍN
2016**

Nota de Aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Medellín, Febrero de 2016

RESUMEN

El carbonato de dimetilo (DMC) es un carbonato lineal que se ha venido estudiando como aditivo de combustibles debido a su elevado contenido de oxígeno (53% en peso), baja toxicidad y rápida biodegradabilidad. Aunque el DMC no se ha utilizado comercialmente, su uso como aditivo de la gasolina brinda mejores beneficios para el medio ambiente comparado con el metil ter-butil éter (MTBE), ya que es más eficaz en la disminución de las emisiones de CO, NO_x e hidrocarburos. Por otro lado, el potencial de producción de ozono fotoquímico es insignificante, cuando se compara con combustibles convencionales. El DMC también se ha usado como aditivo para mejorar la combustión y reducir las emisiones de hollín de los motores diésel, ya que presenta buenas propiedades de mezcla y reduce el hollín con la concentración de DMC. La adición de un 10% de carbonato de dimetilo al diésel conduce a la reducción de hollín entre 35-50%.

Similar al carbonato de dimetilo (DMC), el carbonato de dietilo (DEC) podría ser una opción para satisfacer las especificaciones de compuestos oxigenados en la gasolina y para reducir las emisiones de partículas generadas en los motores de combustión interna (específicamente, diésel). En efecto, el DEC contiene 40,6% de oxígeno y presenta mejor coeficiente distribución gasolina/agua, comparado con el DMC y el etanol (ET).

Existen muchos estudios acerca del uso del DMC como aditivo oxigenante de la gasolina y el diésel, pero hay muy pocos reportes para el DEC. Por tanto, el objetivo fundamental de esta investigación es determinar el efecto del DEC como compuesto oxigenante de gasolina y diésel, y compararlo con el DMC y etanol. Para esto se evaluó el efecto sobre la combustión y las emisiones de un motor CFR, usando mezclas de DMC y DEC como aditivos de combustibles. Adicionalmente, estudios experimentales basados en un reactor de chorro agitado (*jet-stirred reactor*), una máquina de compresión rápida (RCM, *rapid compression machine*), y un reactor "Shock Tube", se acoplaron al modelado de la cinética química mediante el uso de CHEMKIN PRO para establecer el mecanismo de combustión del DEC. Los parámetros termodinámicos del DEC y de las especies involucradas en su descomposición del DEC se determinaron

mediante el uso de la herramienta computacional THERM. El mecanismo de la cinética de combustión del DEC fue desarrollado incluyendo la reacción de descomposición del DEC sugerida por Manion et al, y adicionalmente se utilizó como referencia el mecanismo establecido para el carbonato de dimetilo (DMC) reportado por el grupo de investigación de Combustion Chemistry del Lawrence Livermore National Laboratory, California-USA.

Palabras claves: Aditivo de combustible, combustión, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, hollín, NOx, mecanismo de reacción.

ABSTRACT

Dimethyl carbonate (DMC), is a linear carbonate which has been studied as a potential fuel additive because of its high oxygen content (53% by weight), low toxicity and rapid biodegradability. Although DMC has not been used commercially, its use as a gasoline additive offers better environmental benefits compared to methyl tert-butyl ether (MTBE) since it is more effective for reducing emissions of CO, NOx and hydrocarbons. Furthermore, the potential for photochemical ozone production is insignificant when compared with conventional fuels. DMC has also been used as an additive to improve combustion and it reduces soot emissions from diésel engines, due to its good mixing properties and soot reduction with the concentration of DMC. The addition of a 10% of DMC to diésel engine leads to soot reduction between 35-50%.

Similar to DMC, diethyl carbonate (DEC) is another potentially excellent option to meet the specifications of oxygenates in gasoline and to reduce particle emissions generated in internal combustion engines (diésel). DEC contains 40.6% oxygen and provides better fuel distribution ratio of gasoline / water, compared with DMC and ethanol (ET).

There are many reports about the use of DMC as oxygenated additive of gasoline and diésel engine, but very few for DEC. Therefore, the main purpose of this research is to compare the effect of the DEC and DMC as gasoline and diésel oxygenated fuel.

For the development of this project, studies using mixtures of DMC and DEC as fuel additives and their effect on combustion and emissions generated in an experimental CFR engine were carried out. In addition, experimental studies based on a reactor "jet-stirred up" rapid compression machine "RCM" reactor

"Shock Tube" and modeling of chemical kinetics using CHEMKIN PRO is conducted to establish the mechanism of combustion DEC. DEC and thermodynamic parameters of the species involved in the decomposition of DEC were determined using the computational tool THERM, which considers the symmetry of the molecule, the rotor and the number of groups that make up the molecule. The mechanism of kinetic combustion DEC was developed including the decomposition reaction of DEC suggested by Manion et al, and additionally used as reference established mechanism for dimethyl carbonate (DMC) reported by the research group Combustion Chemistry Lawrence Livermore National Laboratory, California-USA.

Keywords: fuel additive, combustion, dimethyl carbonate and diethyl carbonate.

DEDICATORIA

A mi Padre Celestial Dios, quien ha suplido
siempre todo en mi vida y me ha
llevado a lugares donde nunca hubiese imaginado

A la memoria de mi Madre
Tiatís María Córdoba Vidal (Q.E. P.D.),
quien desde niño me inculcó el amor a la investigación
y me dio las responsabilidades que me convirtieron
en un luchador por mis metas.

AGRADECIMIENTOS

Un gran agradecimiento a mi esposa, Nazly Royero, por su entrega y porque emprendió conmigo el viaje, dejando todo (familia, amigos, trabajo) por creer en mis capacidades y que éste era un sueño de los dos. A mis hijos, Zenen Felipe e Isabella Naisha, por su amor, travesuras y por enseñarme cada día a combinar la difícil labor de ser papá e investigador. Espero ver el fruto de la investigación también en ustedes.

Un agradecimiento especial a mis tutores John Ramiro Agudelo y Felipe Bustamante, por su aporte académico y profesional, y en especial por su apoyo incondicional en momentos difíciles y por animarme a siempre terminar mis estudios.

Al Grupo de Investigación Catálisis Ambiental, que en sus inicios estuvo bajo la dirección de la Prof. Consuelo Montes (Q.E.P.D.), quien fue mi tutora hasta unos meses antes de su fallecimiento. A ella agradezco enormemente por todas sus orientaciones, por acogerme en el proyecto y brindarme su guía: que el Padre Celestial la tenga en su santa gloria.

Al Grupo de Investigación en Motores GIMEL, bajo la dirección del Prof. John Ramiro Agudelo, por haber puesto a mi disposición la infraestructura del Grupo para los ensayos de motores y, ante todo, por su continua disposición para enseñar. Además, por incidir en mi pasantía en el LLNL.

Al *Lawrence Livermore National Laboratory* – LLNL, afiliado al Departamento de Energía de los Estados Unidos, por abrir las puertas para la realización de la Pasantía. Tengo una gratitud sin fin al Dr. William Pitz, por sus aportes científicos a la investigación y por tomarse todos los días el tiempo para caminar de su bloque hacia donde yo estaba (¡casi 3 km!), para explicarme, a través de dibujos, lo que muchas veces no lograba entender por teléfono: aún conservo los escritos. Por todo esto, y muchas cosas más, muchas gracias.

A la Universidad Popular del Cesar, la Gobernación del Cesar y Colciencias, por la Beca Doctoral. Espero continuar contribuyendo con el Departamento del Cesar en un verdadero desarrollo sostenible en las poblaciones más necesitadas.

A mi tío Jorge Córdoba por ser un padre para mí, y por siempre estar en los momentos en que más lo necesité. Al tío adoptivo Jorge Silva, porque con su experiencia e incondicional apoyo siempre ha ganado mi respeto.

Por último, agradezco a todas y cada una de las personas que siempre por diferentes circunstancias han estado al lado mío. Dios les bendiga.

Aprendí mucho en la realización de este trabajo y pude evidenciar la gracia de Dios sobre mí en todo momento.

A Dios siempre gracias. Amén

TABLA DE CONTENIDO

Introducción

1. Generalidades y estado del arte
 - 1.1. Generalidades de la combustión
 - 1.1.1. Motores de encendido provocado
 - 1.1.2. Motores de encendido por compresión
 - 1.1.3. Propiedades de los combustibles
 - 1.1.4. Emisiones generadas en la combustión
 - 1.2. Carbonatos lineales como aditivos oxigenantes
 - 1.3. Cinética de la combustión en presencia de aditivos oxigenantes
 - 1.3.1. Generalidades
 - 1.3.2. Desarrollo de modelos de cinética de reacción
 - 1.3.3. Modelos de cinética de oxidación en Carbonatos lineales.
2. Impacto de los carbonatos lineales en las prestaciones y emisiones de los motores de combustión interna
3. Mecanismo cinético de la oxidación de DEC
4. Aportes del Trabajo

ANEXOS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Mecanismo de descomposición del DMC

Figura 2.1. Tratamiento de la señal de presión

Figura 2.2. Comparación de la primera derivada de la presión en el cilindro para cada PMI máxima alcanzada entre los combustibles bajo una relación de compresión de 10.

Figura 2.3. Curvas de presión en el cilindro para cada PMI máxima alcanzada entre los combustibles bajo una relación de compresión de 10.

Figura 2.4. Comparación de la PMI máxima alcanzadas entre los combustibles a relación de compresión de 10.

Figura 2.5. Comparación del consumo de combustible entre los combustibles a relación de compresión de 10.

Figura 2.6. Comparación de la temperatura máxima alcanzada en la cámara de combustión entre los combustibles a relación de compresión de 10.

Figura 2.7. Emisiones de CO en los gases de escape de las mezclas de combustibles a relación de compresión (RC) de 10.

Figura 2.8. Emisiones de NO_x en los gases de escape de las mezclas de combustibles a relación de compresión (RC) de 10.

Figura 2.9. Emisiones de THC en los gases de escape de las mezclas de combustibles a relación de compresión (RC) de 10.

Figura 2.10. Resultados de *Smoke Point* a partir de mezclas de DMC y DEC con diésel comercial colombiano BD5

Figura 2.11. Resultados de *Smoke Point* a partir de mezclas de etanol y diésel ultra bajo azufre de España

Figura 3.1. Estructura molecular del DEC y los sitios alfa y beta.

Figura 3.2. *Jet-Stirred Reactor* usado en la validación del mecanismo.

Figura 3.3 *Shock Tube* de alta presión usado en la validación del mecanismo.

Figura 3.4 Máquina de Compresión Rápida usado en la validación del mecanismo.

Figura 3.5. Perfiles experimentales (símbolos) y modelados (líneas) de las especies del DEC en el reactor JSR a 10 atm y tiempo de residencia 0.7 s para tres relaciones de equivalencia (0.5, 1.0 y 2.0)

Figura 3.6. Ruta de reacción para la oxidación del DEC a 50% del combustible consumido en un reactor JSR a 10 atm, $\tau = 0,7$ s, $\phi = 1,0$, $T = 780$ K y fracción

molar inicial de combustible de 0.001. Los porcentajes representan el flujo neto de la reacción de las especies indicadas.

Figura 3.7. Analisis de sensibilidad de la concentración del OH con respecto la velocidad de reacción en el reactor JSR a 780K, 10 atm, y $\phi = 0,5, 1,0$ y 2,0.

Figura. 3.8. Tiempos de encendido de retardo para mezclas aire/DEC en 30 atm y tres diferentes relaciones de equivalencia (0,5, 1,0 y 2,0) para un Shock Tube y una RCM.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Diferencias fundamentales entre el motor de encendido provocado y el motor de encendido por compresión

Tabla 1.2 Propiedades resultantes de gasolina mezclada al 10 % vol., con carbonatos orgánicos

Tabla 1.3. Características físicas y químicas de varios compuestos oxigenantes

Tabla 1.4 Velocidades de reacción para las reacciones involucradas en las rutas de oxidación del DMC.

Tabla 2.1. Características del motor ASTM-CFR

Tabla 2.2 Propiedades de los compuestos oxigenados utilizados en las mezclas de combustibles.

Tabla 2.3. Configuración utilizada en el amplificador de carga

Tabla 2.4. Resultados del poder antidetonante de las mezclas de combustibles

Tabla 3.1. Expresiones de las constantes de reacción claves del mecanismo de oxidación del DEC.

INTRODUCCIÓN

La utilización masiva del automóvil ha contribuido a incrementar los problemas de contaminación atmosférica como consecuencia de las emisiones de los vehículos. Entre los principales contaminantes regulados se encuentran el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx), hidrocarburos totales (THC), compuestos orgánicos volátiles (COVs), dióxido de azufre (SO₂) y material particulado (MP). La incidencia de cada contaminante es diferente. Por ejemplo, los COVs, principalmente compuestos de anillos aromáticos y poliaromáticos que se encuentran en el material particulado son peligrosos para la salud humana y adicionalmente, son precursores del ozono troposférico, contribuyendo a deteriorar la capa de ozono y a formar smog fotoquímico [1-8].

La emisión de contaminantes depende en gran medida del tipo de motor. Así por ejemplo, los vehículos que emplean gasolina o combustibles similares como carburante emiten principalmente CO y THC, mientras que en los motores diésel son el MP y los NOx. [1-2, 5-6]. En este sentido, el Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales -IDEAM-, ha alertado que el contaminante que más deteriora la calidad de aire en las ciudades colombianas es el material particulado menor a 10 micras (PM10), proveniente principalmente de la combustión de combustible diésel.

Las exigencias de la legislación ambiental vigente en Colombia (Resolución 1111 del 2 de Septiembre De 2013, que modifica parcialmente la Resolución 910 del 5 de Junio de 2008, para fuentes móviles) refuerza la necesidad de mejorar la calidad de los combustibles usados en el país. Una estrategia, que recientemente se ha implementado en muchos países, es el uso de combustibles reformulados tipo gasolina-etanol y diésel-biodiésel , donde los aditivos (etanol o biodiésel) se producen a partir de fuentes de biomasa disponibles en cada país [1-3, 6-11]. Sin embargo, la producción de etanol por fermentación libera una cantidad importante de CO₂ (1 mol de CO₂ por cada mol de etanol producido). Puesto que el CO₂ obtenido es de muy alta pureza, podría utilizarse para la producción de otros compuestos de mayor valor agregado, reduciendo el impacto ambiental de la fermentación [2]. Shaikh y col. [7], y, más recientemente, Sakakura y col. [8], en una revisión sobre el tema concluyen que desde el punto de vista de la química verde, el método más atractivo para su producción es la reacción de síntesis directa entre el uso de un alcohol y del dióxido de carbono [7-11]. Por ejemplo, Arbeláez y col del Grupo de Catálisis Ambiental de la Universidad de Antioquia han estado estudiado la producción de dietil carbonato (DEC) mediante la síntesis directa

entre el etanol y CO₂ utilizando diversos catalizadores tales como Cu–Ni soportados en carbón activado, procesos que podrían reemplazar las metodologías tradicionales por un proceso limpio y ambientalmente amigable [9].

No obstante, los estudios del uso de carbonato de dietilo (DEC) en procesos de combustión interna son escasos y sólo para motores diésel se han evaluado el efecto en las prestaciones mecánicas y ambientales [2,12-19]. En la actualidad, no se encuentran registros de estudios del impacto en el desempeño de un motor a gasolina y, consecuentemente, de las emisiones de los gases de escape por la adición de DEC.

En general, se encuentran mayoritariamente estudios del carbonato de dimetilo (DMC) que muestran los posibles beneficios mecánicos y ambientales en motores Otto y Diésel. Por ejemplo, en una patente de 1982 Bretherick reportó un estudio para aumentar el octanaje de la gasolina mediante el uso de mezclas al 10% en volumen de DMC y DEC, respectivamente; las pruebas fueron realizadas en un motor monocilíndrico experimental y estándar CFR-ASTM. Se encontró un aumento en el índice de octano del 14.6% para el DMC y 14.4% para el DEC en función de los números de octanos RON y MON [2, 12]. Posteriormente, en una patente japonesa de 1986 Imura y col [13] reportaron que el DMC es más eficaz que el etanol en la reducción de emisiones de CO y NO_x de los gases de escape de automóviles. De igual forma, los resultados mostraron que el DMC es más eficaz en la reducción de emisiones de hidrocarburos totales y CO comparado con el MTBE. Wen y col. [14] estudiaron recientemente los efectos del etanol y DMC en mezclas con gasolina, en ensayos realizados a un motor monocilíndrico no estándar. Los resultados reportados para todas las mezclas de combustibles indican un mayor consumo de combustible y, además, se logran las más bajas emisiones de hidrocarburos totales (THC), una reducción de alrededor del 35 %, y monóxido de carbono (CO), una reducción de alrededor del 65 %, en las mezclas del DMC. Por otro lado, el primer registro de la aplicación de carbonatos lineales en el combustible diésel data desde 1943 a través de la patente de Standard Oil Development Co. [15], donde se reportó la mejora en la inyección y la vaporización del diésel a partir de la adición de un 3% en peso de DMC y butilcarbonato. Posteriormente, en 1990, Union Oil Co. patentó la reducción de emisiones de hollín en alrededor del 10-30 % con tan solo la adición de un 5 % en peso en contenido de DMC en combustibles diésel [16-17]. Estudios recientes promueven el uso del DEC y otros ésteres carbónicos como alternativas de compuestos oxigenados para el combustible diésel [2,15-21]. Por ejemplo, Kozak y col. [18] evaluaron once combustibles oxigenados y

hallaron que el DMC y DEC alcanzaron la mayor reducción en las emisiones de material particulado. Ren y col. [19] reportaron que la adición de DEC al diésel puede reducir las emisiones de hollín hasta en un 35%. A Sinha y col., estudiaron las especies formadas en la combustión del DMC y la mezcla de DMC-propano en un quemador de llama de difusión para entender el mecanismo químico del DMC en la disminución de precursores del hollín. Los resultados del estudio registraron que los principales intermediarios formados son formaldehidos; adicionalmente, la falta de enlaces C-C y la presencia de oxígeno en la molécula del DMC reduce la formación de etileno, acetileno y propileno (precursores de hollín) [20]. Finalmente, Glaude y col. [21] desarrollaron un mecanismo para la combustión de DMC; los resultados fueron validados con mediciones experimentales en un quemador atmosférico de llama de difusión opuesta. El mecanismo aportó nuevas constantes de velocidad determinadas teóricamente por la ruta de descomposición del CH_3OCO , una de las principales especies de intermediarias. En concreto, la relación entre estas velocidades indicó que la ruta que dirige hacia la formación del CO_2 domina sobre la ruta orientada hacia la formación del CO [21]. Westbrook y col. [22] realizaron un estudio de modelado de la cinética química de varios compuestos oxigenados para comprender el fenómeno de la supresión de precursores de hollín en procesos de combustión a diésel, Los resultados resaltan las limitaciones del DMC en disponer moléculas de oxígeno por cuanto presenta la tendencia a la formación rápida de CO_2 . Por último, McEnally y col. [23] estudiaron la tendencia de formación de hollín en llamas para 186 compuestos oxigenados y 89 hidrocarburos regulares en condiciones controladas de laboratorio, empleando un método basado en la medición de las concentraciones de partículas en llamas de difusión de metano/aire añadiendo 1000 ppm de cada compuesto de prueba para el combustible. Los resultados muestran que la deposición de hollín de los ésteres depende fuertemente de la estructura molecular y aumenta en el orden ésteres de metilo y etilo < ácidos carboxílicos, ésteres de propilo y n alcanos < ésteres de butilo y pentilo. Lo anterior sugiere que el uso del DEC podría mejorar la calidad de las gasolinas existentes, debido a que aumentarían el índice de octano y además podrían favorecer la disminución de las emisiones de CO , THC y NO_x en los gases de escape. De igual manera, el uso del DEC en el combustible diésel existente podría reducir las emisiones de precursores de hollín. Finalmente, conocer la ruta química de la oxidación del DEC podría servir para explorar más a fondo y entender el aporte del DEC en la disminución de hollín durante el proceso de combustión del combustible diésel.

El propósito de esta investigación es, entonces, desarrollar la ruta química de la oxidación del DEC para aproximarse mediante un modelado al desempeño como aditivo de combustible en motores de combustión interna, desde el punto de vista ambiental y energético: en primer lugar, como aditivo del combustible diésel para disminuir la formación de hollín, y en segundo lugar como aditivo oxigenado de la gasolina para mejorar su capacidad antidetonante, es decir, para elevar su número de octano y reducir las emisiones de CO, THC y NOx. De resultar viable técnicamente la segunda opción, el DEC podría servir como sustituto de aditivos oxigenantes de la gasolina tales como el MTBE, ETBE, TAME, y etanol, en su mayoría considerados como contaminantes de aguas subterráneas o higroscópicos [2-4]. De esta manera se pretende establecer la viabilidad técnica del DEC en la reformulación de combustibles líquidos (es decir, su impacto en la operación de los motores) y su impacto ambiental (es decir, el efecto en las emisiones).

Por tanto, en esta Tesis Doctoral se abordaron las siguientes preguntas de investigación:

1. ¿Cuál es la ruta química de la oxidación del dietil carbonato (DEC)?
2. ¿Qué efecto genera la presencia de los tres átomos de oxígeno del DEC en la cinética de oxidación bajo condiciones de presión similares a las de un motor diésel?
3. ¿Se producen mejoras en la resistencia a la detonación de las gasolinas mezcladas con DEC?
4. ¿En qué proporción varían las emisiones contaminantes de un motor de encendido provocado utilizando mezclas de gasolina pura con DEC como compuesto oxigenado?

Estas preguntas se materializaron en el objetivo general y los objetivos específicos que se muestran a continuación.

Objetivo General: Evaluar la cinética de oxidación del Dietil Carbonato (DEC) y su comportamiento como aditivo oxigenante en motores de combustión interna.

Objetivos específicos:

- Proponer un mecanismo cinético para la oxidación de DEC a altas temperaturas.
- Validar experimentalmente el mecanismo de oxidación de DEC a condiciones de operación similares a las encontradas en un motor de combustión interna.

- Determinar el poder antidetonante del DEC, como aditivo oxigenante en motores de combustión interna, y compararlo con el de otros aditivos oxigenantes, tales como el Dimetil carbonato (DMC) y etanol.
- Establecer el efecto del uso de DEC, DMC y etanol en gasolina, sobre las prestaciones mecánicas de un motor de combustión interna a condiciones de máxima presión media indicada.
- Comparar las emisiones de un motor de combustión interna, usando DEC, DMC y etanol como aditivos oxigenantes.

La distribución del manuscrito es la siguiente. Inicialmente se presentan un marco conceptual básico sobre motores de combustión interna y la cinética de reacciones de combustión; también se incluye una descripción breve acerca de las propiedades de los carbonatos lineales como combustibles. Luego, se presentan los resultados experimentales del empleo de DEC como antidetonante de gasolina y el efecto en las prestaciones mecánicas en un motor experimental CFR y las emisiones resultantes; también se presenta el efecto en las variables mecánicas de las mezclas de gasolina pura con compuestos oxigenados. Después, se discute la modelación cinética de la combustión del DEC, incluyendo las rutas químicas a partir del desarrollo de mecanismos cinéticos, y la validación del mecanismo a partir del uso de simulaciones por computador como una herramienta de modelado. Por último, se correlaciona el comportamiento encontrado en todos los ensayos experimentales a partir del mecanismo de combustión.

Literatura Citada

1. Andrés Agudelo Santamaría, John Agudelo Santamaría y Pedro Benjumea. "Diagnóstico de la combustión de biocombustibles en motores". Imprenta Universidad de Antioquia, marzo 2007.
2. Michael A. Pacheco and Christopher L. Marshall "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive". *Energy & Fuels*, 1997, Pages 11, 2-29
3. Farid E. Ahmed. "Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline". *Toxicology Letters*, Volume 123, Issues 2-3, 15 September 2001, Pages 89-113
4. Jeffrey S. Brown, Steven M. Bay, Darrin J. Greenstein, William R. Ray. "Concentrations of Methyl-Tert-Butyl Ether (MTBE) in Inputs and Receiving Waters of Southern California". *Marine Pollution Bulletin*, Volume 42, Issue 10, October 2001, Pages 957-966
5. Li Wei, Wang Ying, Zhou Longbao, Su Ling "Study on improvement of fuel economy and reduction in emissions for stoichiometric gasoline engines"

- Applied Thermal Engineering*, Volume 27, Issues 17-18, December 2007, Pages 2919-2923.
6. Gong Yanfeng, Liu Shenghua, Guo Hejun, Hu Tiegang, Zhou Longbao "A new diésel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions" *Applied Thermal Engineering*, Volume 27, Issue 1, January 2007, Pages 202-207.
 7. Shaikh, A.-A.G. and S. Sivaram, Organic Carbonates†. *Chemical Reviews*, 1996. 96(3): p. 951-976.
 8. Sakakura, T., J.-C. Choi, and H. Yasuda, Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*, 2007. 107(6): p. 2365-2387.
 9. Herzog, H.J., Peer Reviewed: What Future for Carbon Capture and Sequestration? *Environmental Science & Technology*, 2001. 35(7): p. 148A-153A.
 10. Arbeláez, O., Orrego, A., Bustamante, F., & Villa, A. L. (2012). Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO₂ and CH₃CH₂OH Over Cu–Ni/AC Catalyst. *Topics in Catalysis*, 55(7-10), 668-672.
 11. Brian C. Dunn,, Catherine Guenneau,, Steven A. Hilton,, Jorg Pahnke, and, Edward M. Eyring, Jacek Dworzanski,, Henk L. C. Meuzelaar,, J. Z. Hu,, Mark S. Solum, and, Ronald J. Pugmire "Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst" *Energy & Fuels* 2002 16 (1), 177-181.
 12. Bretherick Leslie, British Petroleum Co., EP Patent 82, 688 *Fuel composition*, 1982.
 13. Imura Shinichi; Matsushita Shun, Toyo Soda Mfg Co., JPS61207496 (A) *Fuel For Internal-Combustion Engine*, 1986
 14. Lan-bin Wen, Chen-Ying Xin and Shyue-Cheng Yang, The effect of adding dimethyl carbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission. *Applied Energy*, 2010. 87(1): p. 115-121.
 15. Gaylor P.J., Standard Oil Development Co., US Patent 2, 331, 336, 1943.
 16. Kane D.M., Iwamoto R.Y., Union Oil, US Patent 4, 904, 279, 1990.
 17. Dillon D.M., Iwamoto R.Y., Unocal, US Patent 4, 891, 049, 1990.
 18. Miłośław Kozak, J.M., Piotr Bielaczyc and Andrzej Szczotka, *The Influence of Synthetic Oxygenates on Euro IV Diésel Passenger Car Exhaust Emissions - Part 3*. SAE International, 2008. 2008-01-2387.
 19. Yi Ren, Zuohua Huang, Haiyan Miao, Yage Di, Deming Jiang, Ke Zeng, Bing Liu, Xibin Wang, Combustion and emissions of a DI diésel engine fuelled with diésel -oxygenate blends, *Fuel*, Volume 87, Issue 12, September 2008, Pages 2691-2697
 20. Sinha, A. and M.J. Thomson, The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C₃ oxygenated hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures. *Combustion and Flame*, 2004. 136(4): p. 548-556.

21. Pierre A. Glaude, William J. Pitz, Murray J. Thomson "Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame". *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 30, Issue 1, January 2005, Pages 1111-1118.
22. Westbrook, C.K., W.J. Pitz, and H.J. Curran, Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006. 110(21): p. 6912-6922.
23. Charles S. McEnally and Lisa D. Pfefferle, Sooting Tendencies of Oxygenated Hydrocarbons in Laboratory-Scale Flames. *Environmental Science & Technology*, 2011 45 (6), p.2498-2503

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES Y ESTADO DEL ARTE

1.1. GENERALIDADES DE LA COMBUSTIÓN

La producción comercial de petróleo desde mediados del siglo XIX ha impulsado mejoras e innovaciones en el desarrollo de motores de combustión interna. Así, a finales de ese siglo había diferentes motores, entre los cuales se contaban el motor de encendido provocado (MEP) por chispa desarrollado por Otto y, posteriormente, el motor de encendido por compresión (MEC), desarrollado por Diésel. Desde entonces los motores de Combustión Interna (*Internal Combustion Engines*, ICEs) se han convertido en una fuente principal de energía estacionaria y móvil debido a su gran versatilidad para diferentes aplicaciones. Los ICEs convierten parcialmente la energía química del combustible en energía mecánica a través de la combustión dentro del motor. La diferencia entre el MEP y el MEC radica en el método de introducción y encendido de la mezcla de combustible-aire se introduce en la cámara de combustión. El dispositivo de ignición determina las características claves del motor, incluyendo los requerimientos del tipo de combustible a utilizar, las temperaturas de funcionamiento y las presiones alcanzadas, los mecanismos de formación de las emisiones, el desempeño y la eficiencia [1]. La Tabla 1.1 resume las diferencias fundamentales de los MEP y MEC.

1.1.1. Motores de encendido provocado

Los MEC se caracterizan por hacer una pre-mezcla aire - combustible antes de entrar en la cámara del cilindro a través de la válvula de admisión. La relación aire-combustible en los motores MEP es típicamente cercana a la estequiométrica. A medida que el pistón se mueve hacia arriba el gas premezclado en el cilindro se comprime hasta 0,8-1,4 MPa (8-14 atm), resultando en una relación de compresión típica de 8 a 12; por tanto, el trabajo obtenido por carrera es menor en comparación con los motores de encendido por compresión [1]. Adicionalmente, pueden requerirse relaciones de compresión más bajas para minimizar la auto-ignición de la mezcla aire - combustible durante la carrera de compresión, lo que da lugar al *knocking* o golpeteo. En la cercanía de la parte superior de la carrera de compresión, una bujía genera una chispa que ocasiona la propagación de una llama turbulenta a través de la cámara del cilindro. El aumento rápido de la presión y de temperatura en la cámara desplaza el pistón hacia la carrera de expansión.

Finalmente, la carrera de escape direcciona los gases quemados hacia fuera del cilindro y el proceso se repite.

1.1.2. Motores de encendido por compresión

En los MEC solamente se alimenta aire en el cilindro durante la carrera de admisión. Posteriormente, el aire dentro del cilindro se comprime hasta aproximadamente 4 MPa (40 atm) y 800 K; la relación de compresión típica en los MEC es de 12 a 24, lo que permite una mayor cantidad de trabajo producido durante cada ciclo [1]. Cerca del final de la carrera de compresión, el combustible se inyecta directamente en la cámara del cilindro. El chorro del combustible se vaporiza en contacto con el aire caliente y se genera una llama de difusión que consume el chorro de combustible líquido restante. La válvula de escape se abre cerca del final de la carrera de expansión y los gases quemados son evacuados cuando el pistón se mueve de nuevo hacia arriba a su posición de partida.

Tabla 1.1: Diferencias entre el motor de encendido provocado y el motor de encendido por compresión.

Características	MEP	MEC
Ciclo de trabajo	Ciclo Otto	Ciclo Diésel
Introducción de combustible	El combustible es mezclado con aire previamente a la alimentación en el motor (premezcla), se utiliza un carburador y un sistema de encendido provocado (chispa por bujía)	El combustible se inyecta a alta presión (no-premezcla), se utilizan una bomba de combustible y un inyector
Modo de encendido	Encendido por chispa	Encendido por compresión
Modo de combustión	Llama de premezcla turbulenta.	No-premezcla, llama de difusión turbulenta.
Combustible convencional	Gasolina (volátiles).	Diésel (no volátil).
Biocombustible	Alcoholes	Ácidos grasos de los ésteres de alquilo
Relación de Compresión	8 a 12	12 a 24

1.1.3. Propiedades de los combustibles

La naturaleza del proceso de encendido en los motores de MEP y MEC determina las necesidades del combustible de cada motor. En los motores MEP, el encendido se inicia por una chispa y es importante prevenir la autoignición de la mezcla aire-combustible; en los motores de MEC, por el contrario, el autoencendido del combustible es deseable. En este sentido, es importante que los aditivos (por ejemplo, etanol o biodiésel) presenten propiedades similares a los combustibles (gasolina o diésel) de modo que no se requieran cambios importantes en el sistema de alimentación de combustible y en el motor.

La capacidad de un combustible para resistir el autoencendido en los motores MEP se conoce como su tendencia anti-*knocking*, y se relaciona con su número de octano. El número de octano indica la tendencia al *knocking* relativa al n-heptano (número de octano 0) e iso-octano (número de octano 100) [1]; mayores números de octano corresponden a una mayor resistencia al *knocking*. La gasolina usada en los motores MEP tiene índices de octano desde 87 hasta 105, y consiste principalmente en hidrocarburos lineales y ramificados de menos de 12 átomos de carbono, con una menor cantidad de especies aromáticas. La adición de compuestos oxigenados, tales como etanol, a la gasolina aumenta el número de octano ya que los compuestos oxigenados tienen mayor resistencia al *knocking*.

La tendencia a la auto-ignición en los combustibles usados en motores de encendido por compresión, por otra parte, se mide por su número de cetano, el cual indica la capacidad del combustible para el autoencendido relativo al n-hexadecano (número de cetano 100) y 1-metilnaftaleno (número de cetano igual a 0); el Diésel tiene números de cetano entre 40 y 55 [1], y consiste en hidrocarburos de cadena lineal entre 10 y 20 átomos de carbono, con menor cantidad de hidrocarburos ramificados y aromáticos. Los alcoholes tienen bajos números de cetano, por lo que no se recomienda su uso en los motores MEC. Los ácidos grasos de ésteres metílicos, tales como el biodiésel, por el contrario, tienen un alto número de cetano.

Adicionalmente al número de octano / cetano, la cantidad de energía por unidad de volumen es otra propiedad importante en los combustibles. En concreto, el poder calorífico inferior *Lower Heating Value* (LHV), expresado en unidades MJ/Kg, se define como la cantidad de energía liberada durante la combustión de una cantidad dada de combustible a 25 °C, de forma que el

agua producida en la combustión se mantenga en forma de vapor (es decir, la energía no se recupera por condensación fuera del gas de combustión). Los biocombustibles tienden a tener poderes caloríficos volumétricos inferiores comparados con los combustibles convencionales; por lo tanto, se espera que la economía del combustible de un vehículo impulsado por biocombustible sea menor que cuando se alimentan con combustibles derivados de petróleo. [1-15].

1.1.4. Emisiones generadas en la combustión

Los motores de combustión interna (ICEs, por sus siglas en inglés) son una importante fuente de contaminantes y de emisiones de gases de efecto invernadero. En efecto, los motores MEP y MEC generan emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado (PM) e hidrocarburos totales no quemados (THC). Sin embargo, existen diferencias según el tipo de motor: la combustión en los motores MEP genera bajos niveles de PM, altos niveles de CO, THC, y NO_x, pero el uso de convertidores catalíticos de tres vías reduce en gran medida las emisiones de estos compuestos; y, la combustión en los motores MEC produce bajos niveles de THC y CO, niveles comparables de NO_x y altos niveles de PM, que pueden controlarse usando convertidores catalíticos de dos vías, trampas de NO_x o filtros de partículas para motores MEC accionados a diésel.

Por lo general, los biocombustibles producen emisiones comparables con las generadas por los combustibles convencionales. Sin embargo, el uso de combustibles oxigenados (por ejemplo, los biocombustibles) ha demostrado ser una forma efectiva para reducir las emisiones de hollín en motores diésel [5, 6]. Particularmente, los combustibles oxigenados reducen la formación de hollín a partir del secuestro de átomos de carbono precursores del hollín mediante la creación de enlaces carbono-oxígeno, logrando reducir el contenido de compuestos aromáticos en comparación con los combustibles derivados del petróleo. La eficiencia de los combustibles oxigenados para la reducción del hollín está relacionada directamente con la naturaleza del grupo funcional del aditivo [7].

De otra parte, existe la preocupación por las emisiones de otros compuestos oxigenados, tales como aldehídos y cetonas, al usar aditivos oxigenados. Un estudio realizado por Jacobson [8] concluyó que el uso generalizado de etanol puede aumentar el riesgo de cáncer y enfermedades relacionadas con el ozono debido a las emisiones de aldehídos de mayor peso molecular y de etanol no quemado, los que se descomponen a acetaldehído en la atmósfera. No está

claro si el biodiésel conduce a mayores emisiones de compuestos oxigenados ya que los estudios reportan datos contradictorios [4]. Por tanto, el estudio de la química de combustión de aditivos oxigenados, tal como el que se desarrolló en este trabajo, puede ayudar a determinar la importancia de las emisiones de oxigenados, así como elucidar el papel del aditivo durante la combustión [1], contribuyendo al diseño de motores con menores emisiones contaminantes.

1.2. CARBONATOS LINEALES COMO ADITIVOS OXIGENANTES

Los compuestos oxigenados como alcoholes (metanol y etanol) y éteres (MTBE, ETBE, DIPE, TAME) de bajo peso molecular, permiten incrementar el octanaje de la gasolina y actúan como fuente de oxígeno para promover la combustión total de los hidrocarburos [2,7,17,18,26,44]. Aunque los éteres asimétricos tienen mayor incremento en el número de octano, son más solubles en hidrocarburos y menos solubles en agua, por lo que las mezclas gasolina-éter pueden presentar problemas de toxicidad por absorción a través de la piel o por inhalación de vapores [44]. Por tanto, el metanol y etanol son los alcoholes que más se han utilizado en la formulación de gasolinas oxigenadas en algunos países de Suramérica y algunos de la Comunidad Económica Europea, a pesar de los problemas de separación de fase que se presentan en mezclas de gasolina-alcohol-agua. El Dimetil Carbonato (DMC), de otra parte, es más eficaz que el etanol en la reducción de las emisiones de CO y NOx en vehículos con gasolina. El DMC y el DEC tienen una importante ventaja como aditivos oxigenantes de gasolina ya que son rápidamente biodegradables [3,4, 8-10,12,15,16,18,20,24,26-29,32,35,38,39,41-43,45] y pueden obtenerse en forma ambientalmente amigable, incluso utilizando CO₂ como reactivo.

El uso de DMC como un aditivo para la gasolina se propuso inicialmente a principios del decenio de 1980 en dos patentes europeas [7-9, 12]. La primera, presentada por British Petroleum, informó las excelentes propiedades de la mezcla de gasolina con varios ésteres carbónicos, hasta un 10% vol. de DMC y DEC. La segunda patente reporta la mejora del índice de octanos mediante el uso del DMC y DEC en la gasolina (ver Tabla 1.2). Se reportó un aumento en el índice de octano del 14.6% para el DMC y 14.4% para el DEC en función de los números de octanos RON y MON.

A partir de la Tabla 1.3, de acuerdo con una patente de ICI, el DMC tendría el más bajo poder calorífico neto de todos los posibles aditivos oxigenados, lo cual es una desventaja en cuanto al aporte energético del combustible

resultante; esto podría compensarse, sin embargo, por su mayor contenido relativo de oxígeno.

Tabla 1.2. Propiedades resultantes de gasolina mezclada al 10 % vol., con carbonatos orgánicos

Combustible	RON	MON	Índice de octano (RON+MON)/2
Gasolina Base	93.7	84	88.8
DMC	109.7	98.5	104.1
DEC	111.4	96.3	104.0

Fuente: EP0082688

Tabla 1.3. Características físicas y químicas de varios compuestos oxigenantes [2].

Nombre	Abrev.	MW	mp (K)	bp (K)	d_{293K} (kg/m ³)	Presión de vapor a 310.5 K (atm)	Poder calorífico (MJ/Kg)	wt % O
Carbonato de dimetilo	DMC	90	274.15	363.15	1070	0.107	14.48	53.3
Carbonato de dietilo	DEC	118	230.15	399.15	980	-0-	21.13	40.7
metil tert-butil eter	MTBE	88	164.15	328.15	740	0.551	35.17	18.2
Metanol	MeOH	32	175.15	338.15	790	0.309	19.96	50
Etanol	EtOH	46	159.15	351.15	790	0.167	26.70	34.8
2-propanol	iPrOH	60	183.15	355.15	790	0.141	30.83	26.7
1-propanol	nPrOH	60	147.15	370.15	800	0.067	31.10	26.7
1-butanol	1BuOH	74	184.15	390.15	810	0.025	33.41	21.6
tert-amil metil eter	TAME	102	-0-	359.15	770	-0-	36.41	15.7
tert-butyl alcohol	TBA	74	299.15	356.15	790	0.143	32.77	21.6

Fuente: Datos tomados de Pacheco and Marshal

La mezcla de ésteres carbónicos, es decir una mezcla de varios tipos de carbonatos, podría mejorar la calidad de las gasolinas existentes comparadas con el uso del DMC puro. Esto se cumple aún si los carbonatos se utilizan en la gasolina reformulada [12]. La mezcla tendría un menor punto de congelación, una disminución de la volatilidad, un mayor poder calorífico, y menor solubilidad en agua, al tiempo que podría seguir manteniendo excelentes índices de octano y un alto contenido de oxígeno.

Hacia el año 1986, una patente japonesa reportó que el DMC es más eficaz que el etanol en la reducción de CO y NOx en las emisiones de gases de escape de automóviles. En este sentido, ensayos posteriores de emisiones de automotores con DMC en The American Oil Company (Amoco), indicaron que el DMC es más eficaz que el MTBE. Los resultados arrojaron que la disminución total de hidrocarburos y de las emisiones de CO con DMC fue mayor comparada con MTBE, bajo el mismo porcentaje en peso de oxígeno en el combustible [12].

Recientemente, Yang y col. [18] estudiaron los efectos del etanol y DMC en gasolina sin plomo, en las emisiones de escape de un motor monocilíndrico, en una carga del motor constante (3 Nm), con una relación de compresión de 11.3, sin ajuste al dosado estequiométrico y en cinco diferentes velocidades del motor. Se encontró que, con respecto a la gasolina sin plomo, E10 y DMC5 disminuyeron los TCH alrededor del 24% (E10) y 35% (DMC) respectivamente; de la misma manera, reducen las emisiones de CO hasta un 61% para el E10 y 65% para el DMC. Así mismo, aumentaron las emisiones de CO₂ hasta un 14.8% para el E10 y un 18% para el DMC. Finalmente, los aditivos empleados generaron un mayor consumo de combustible.

La adición del DMC en el combustible diésel se ha propuesto en distintas patentes. La primera vez que se registró fue por Standard Oil Development Co. en 1943 [19], donde se declara que la adición de 3% en peso de dimetilcarbonato y butilcarbonato a combustibles diésel mejora tanto la inyección como la vaporización al reducir la tensión superficial. Posteriormente, en 1990, Union Oil Co. patentó la reducción de emisiones de hollín en combustibles diésel a partir de la adición de DMC [21,22]. Se observó una disminución del 10-30 % en emisiones de partículas de hollín para combustibles con alrededor del 5 % en peso en contenido de DMC.

La reformulación del combustible diésel mediante la adición de oxígeno ha demostrado ser una forma efectiva para reducir las emisiones de hollín y NOx [1,3,6,9,13,14,19,20,22,23]. En este sentido, los ésteres carbónicos (DEC y

DMC) se perfilan como una opción interesante de aditivos oxigenantes en el combustible diésel [11,13,19-23]. Por ejemplo, la adición de DMC y DEC al diésel disminuye el material particulado; además, estos compuestos influyen en la eficiencia de la combustión debido al número de cetano, el cual juega un papel importante en el rendimiento del motor diésel y en las emisiones de los gases de combustión. Otros aditivos químicos que se han considerado para oxigenar el diésel son los alcoholes, éteres, éteres de glicol, ésteres de glicol, y lactonas [6]. De otra parte, en 2006 Xiaolu y col. propusieron un enfoque que combina la recirculación interior de gases de escape con una pequeña inyección de DMC en el combustible diesel [20], debido a los grandes beneficios en la reducción de hollín a la atmósfera.

Las consideraciones para las pruebas de compuestos oxigenados en combustible diésel evidencian los siguientes resultados: se requiere un mayor suministro de combustible para alcanzar la misma potencia del motor; el número de cetano de los combustibles oxigenados es inferior al del gasóleo, por tanto, el período de ignición es más largo en comparación con los del diésel; el calor latente de vaporización de los combustibles oxigenados es más alto que el del combustible diésel original, esto beneficia la reducción de NOx debido a la mayor caída de la temperatura de la mezcla en el cilindro; los combustibles oxigenados tienen menor viscosidad, lo que mejora la pulverización y atomización del combustible. La duración de la combustión tiene una tendencia inversa, en comparación con el encendido estático. Para una carga del motor específica, la duración de la combustión aumenta con el incremento del volumen de etanol y DMC en mezclas con el combustible diésel [8, 20-22].

Por otro lado, la adición de etanol, DMC y otros aditivos disminuyen la proporción del combustible diésel original, es decir que para mantener la misma potencia del motor se requiere suministrar al cilindro mayor cantidad de mezcla de combustible. El rendimiento térmico mejora con un aumento del contenido de oxígeno en el diesel, pasando de 30 a 32,6%. La mejora de la eficiencia térmica del motor se puede atribuir a: a) la combustión es más completa debido al aumento del contenido de oxígeno en la mezcla de combustibles; b) la evaporación de la mezcla de combustibles mejora debido al menor punto de ebullición y viscosidad de los combustibles oxigenados con respecto al combustible diésel; y c), el retraso de encendido se prolonga por la mezcla de combustibles debido al menor número de cetano de los aditivos (combustibles oxigenados). Estas razones llevan a una relación combustible / aire cada vez más homogénea. Como resultado, la eficiencia de la combustión es mayor. Por

tanto, el contenido de oxígeno en mezclas de combustibles diésel desempeña un efecto moderado sobre la eficiencia de la combustión del motor diésel a bajas cargas [20-22].

Para todo tipo de mezcla de combustibles DMC-diésel, la disminución de las emisiones de hollín se logra con un aumento del volumen de combustibles oxigenados, en rangos apropiados de funcionamiento general, pudiéndose reducir la emisión de hollín mucho más para grandes cargas [20-22, 45]. Para la mezcla 30% DMC-diésel, en la que el contenido de oxígeno en masa llega a 16%, el hollín se reduce a alrededor del 75% en comparación con el combustible diésel. Otros estudios reportan que el contenido de etanol en mezclas de combustible diésel tiene un efecto negativo sobre las emisiones de hollín a cargas baja y media del motor, mientras que en las grandes cargas del motor, las emisiones de hollín también mejoran con el etanol [1, 45]. En efecto, Kozak y col. [3], después de pruebas previas de éteres de glicol (SAE 2007-01-0069) y maleatos (SAE 2008-01-1813), decidieron evaluar carbonatos orgánicos para obtener una reducción aún mayor en las emisiones de material particulado (MP), encontrando un efecto significativo de los carbonatos en la reducción de las emisiones de MP. El carbonato de dietilo fue el compuesto oxigenado más eficaz en lo que respecta a la reducción de las emisiones de MP entre los once compuestos oxigenados probados, sin afectar negativamente a las emisiones de NOx. Al comparar los carbonatos en el ciclo Europeo NEDC (New European Driving Cycle) y el ciclo Americano FTP-75 (Federal Test Procedure 75), los autores encontraron un efecto mucho más favorable sobre las emisiones durante las pruebas realizadas en el ciclo europeo. Finalmente, Ren y col. [6] reportaron que mezclas de DEC-diésel reducen las emisiones de humo hasta en un 35% en comparación con el combustible diésel, en un motor diésel de inyección directa.

Todo esto sugiere que el dietil carbonato y el carbonato de dimetilo han mostrado ser una opción para satisfacer las especificaciones de compuestos oxigenados en la gasolina y el diésel, a la par que mejorar su desempeño ambiental.

1.3. CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN EN PRESENCIA DE ADITIVOS

1.3.1. Generalidades

Los fenómenos que ocurren al interior de un motor de combustión son complejos, pues involucran flujo de fluidos, reacción química y transferencia de calor. Hoy en día es posible modelarlos gracias a la disponibilidad de

computadores de alto desempeño y el desarrollo de códigos numéricos eficientes. Esta metodología es muy usada en la industria automotriz pues permite predecir el consumo de combustible en diferentes condiciones de operación y, por ende, las emisiones generadas. Estas simulaciones en el motor tienen un alto costo computacional, por lo que es habitual emplear modelos simplificados. Aunque el uso de dichos modelos limita la comprensión de la química de la combustión, puede proporcionar información muy valiosa para mejorar el comportamiento del sistema. En esta sección se describe un modelo de mecanismo químico idealizado en sistemas de combustión, prestando especial atención a la ruta de oxidación del combustible en presencia de aditivos, que pueda ayudar a comprender la formación de las especies contaminantes.

Muchos de los procesos al interior de un motor de combustión interna, tales como las reacciones en la zona de llama, que determinan la liberación de energía, y las reacciones de formación de contaminantes, ocurren bajo condiciones de cambios rápidos de la temperatura y presión. Esta es una de las razones de la complejidad del proceso ya que la velocidad de las reacciones químicas, y en algunos casos su equilibrio, dependen fuertemente de la temperatura. Por ejemplo, dependiendo de la naturaleza del proceso y de la parte del ciclo termodinámico en que se desarrollan, las reacciones químicas pueden ser:

- Tan lentas que apenas tienen efecto sobre la composición de la mezcla, en cuyo caso se dice que la mezcla está “congelada”.
- Más rápidas que los cambios asociados con las condiciones termodinámicas del sistema (presión y temperatura), de forma que la composición alcanza el equilibrio químico.
- Más lentas que los cambios asociados con las condiciones termodinámicas del sistema, de forma que los cambios en la composición están controlados por la cinética (velocidades de reacción).

Los niveles de emisión de especies químicas contaminantes de un motor en particular dependen de la interacción entre los procesos físicos (p.ej., transferencia de calor) y químicos (p.ej., velocidades de reacción) que tienen lugar en el interior de la cámara de combustión. En algunos casos puede simplificarse el problema asumiendo que las reacciones químicas llegan al equilibrio. Esto permitiría calcular la composición de las especies mayoritarias generadas en los procesos de combustión y las propiedades termodinámicas medias del gas quemado, siendo ambos resultados necesarios para el

desarrollo tanto de modelos predictivos como de diagnóstico de la combustión. Sin embargo, las concentraciones medidas de algunos contaminantes son muy diferentes de los valores calculados bajo la hipótesis de equilibrio, lo que indica la importancia de la cinética química en los procesos de formación y destrucción de estas especies. Además, aunque las reacciones que conducen a la formación de alguna especie contaminante sean lo suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio, quizá no se llegue a esa situación debido a la menor velocidad de las reacciones donde se producen los radicales involucrados en ellas. Este es el caso, por ejemplo, de las reacciones de disociación y recombinación de radicales, las cuales gobiernan las concentraciones de H, O y OH, especies importantes, por ejemplo, en la formación de NO térmico y en la oxidación de CO a CO₂.

Adicionalmente a la velocidad de reacción, otra variable que tiene gran influencia sobre el ajuste que puede existir entre las concentraciones de una especie calculadas usando la hipótesis de equilibrio químico o un mecanismo cinético es la temperatura. Las elevadas temperaturas locales presentes en el interior de la cámara de combustión de un motor diésel tienen como consecuencia un aumento en las velocidades de las diferentes reacciones, pudiéndose llegar más rápidamente al equilibrio. No obstante, en el caso de los motores diésel, independientemente de la validez de la hipótesis de equilibrio a las altas temperaturas de combustión, el posterior enfriamiento de las especies químicas reaccionantes o producidas, como resultado de los procesos de expansión y de dilución con el aire en exceso, disminuye la velocidad de todas las reacciones, siendo necesario desarrollar modelos de mayor complejidad para obtener una buena predicción de la concentración de las diferentes especies.

En general, las reacciones químicas pueden ocurrir en ambos sentidos, directo (*f*) (reactantes formando productos) e inverso (*b*) (productos volviendo a formar reactantes). La forma general para representar una reacción es la siguiente (R 1-1):



Donde ν'_{nk} y ν''_{nk} son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, respectivamente, para la especie *n* en la reacción *k*, X_i es el símbolo químico para la especie *n*, y *N* es el número de especies involucradas.

En una reacción elemental, la velocidad de formación de los productos (a partir

de los reactivos, reacción directa) y la velocidad de formación de los reactivos (a partir de los productos, reacción inversa), es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia que corresponde a su coeficiente estequiométrico. Así, la velocidad neta de producción de cada compuesto en un mecanismo de reacción constituido por L reacciones es (R 1-2):

$$w_i = \frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{j=1}^L (v_{ij}'' \cdot q_j) \quad i = 1, \dots, N \quad \text{R 1-2}$$

Donde:

$$v_{ij} = (v_{ij}'' - v_{ij}') \quad \text{R 1-3}$$

$$q_j = k_{fj} \cdot \prod_{i=1}^N [X_i]^{v_{ij}'} - k_{bj} \cdot \prod_{i=1}^N [X_i]^{v_{ij}''} \quad \text{R 1-4}$$

R 1-4 es la velocidad de la reacción j , y k_{fj} y k_{bj} son, respectivamente, las constantes de velocidad en sentido directo e inverso de dicha reacción. Las constantes de velocidad de una reacción dependiente de la temperatura, de tipo Arrhenius normalmente se expresan a través de la siguiente ecuación (R 1-5):

$$k = AT^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{R 1-5}$$

Donde A se conoce como factor pre-exponencial, m es la constante de ajuste de la temperatura, y E_a es la energía de activación, es decir la energía que tienen que vencer los reactivos para transformarse en productos. El producto ($A \cdot T^m$) representa la frecuencia de colisiones entre las moléculas implicadas en la reacción, mientras que el término exponencial (o factor de Boltzman), define la fracción de todas las colisiones cuya energía es mayor que E_a y que favorecen que la reacción ocurra. La ecuación R 1-5 muestra que las constantes de velocidad son independientes de la concentración y dependen, en la mayoría de los casos, exclusivamente de la temperatura. Dicha dependencia se determina normalmente de forma experimental, y puede no ser constante en un rango amplio de temperatura. Por lo tanto, el uso de constantes de velocidad que hayan sido calculadas a partir de ensayos experimentales realizados en condiciones de baja temperatura puede conducir a errores importantes si se extrapolan a altas temperaturas.

Aunque la mayoría de las reacciones importantes en los procesos de combustión responden a la expresión de Arrhenius, existen dos clases de reacciones que se comportan de forma diferente [9]:

- Reacciones entre radicales libres de baja energía de activación: en estas reacciones, la dependencia con la temperatura del término ($A \cdot T^m$) sobrestima el valor de k_f , siendo necesario recurrir a otro tipo de correlaciones más complicadas.
- Reacciones de recombinación de radicales: cuando dos o más radicales se recombinan para formar un producto, se debe eliminar la energía liberada en el momento de su formación con el fin de estabilizarlo. Para esto se requiere la presencia de otra especie que absorba dicha energía, conocida como tercer cuerpo (M). Aunque algunas de estas reacciones pueden tener una dependencia con la presión bastante pronunciada, en este trabajo se ha despreciado el efecto que la presión tiene sobre las constantes cinéticas de las mismas, debido a que, por una parte, este efecto suele ser despreciable comparado con el de la temperatura (a temperaturas muy elevadas, tales como las encontradas en motores diésel), y por otra, a la escasa información disponible en bibliografía para cuantificar adecuadamente este efecto para todas las reacciones en las que esté involucrado un tercer cuerpo. Además, muchas de las reacciones elementales de interés en los procesos de combustión son bimoleculares, es decir, dos moléculas colisionan y reaccionan para formar dos moléculas diferentes.

1.3.2. Desarrollo de modelos de cinética de reacción

Para el desarrollo de un mecanismo químico de un combustible en un proceso de oxidación es necesario partir del uso de bases de datos de cinética química, donde se proporcionan las rutas químicas para cada especie y los valores de los parámetros cinéticos de cada reacción elemental. Esta base de datos debe involucrar todas las reacciones de los radicales o moléculas que contienen menos de tres átomos de carbono C1-C2 [50-51], acompañada por una serie de reacciones de hidrocarburos no saturados C3-C4 [50-52], incluidas las reacciones que conducen a la formación de benceno y en donde, preferiblemente, se incluya la dependencia de las constantes de velocidad con la presión. Algunas bases de datos de cinética química que involucran hidrocarburos ramificados con cadenas entre C1-C4 son las desarrolladas por el Centro de la Química de la Combustión NUI en Galway, denominadas C0-C4_v54.8 y AramcoMech 1.3 (desarrollada en conjunto con la firma Saudi

Aramco). Esta última proporciona un mecanismo cinético-químico detallado de una gran cantidad de hidrocarburos C1-C4 y de combustibles oxigenados, y fue desarrollada usando una amplia gama de condiciones experimentales. Por tanto, esta base de datos se ha empleado en los estudios con montajes tales como reactor tubular de choque y Máquinas de Compresión Rápida.

De otra parte, se requiere información termoquímica de cada una de las especies químicas involucradas en un mecanismo cinético para calcular las propiedades termodinámicas y las constantes de equilibrio. Estas propiedades se obtienen a partir de las propiedades de las sustancias puras mediante métodos de contribución de grupos, tal como el presentado por Benson [53]. Así mismo, las propiedades de transporte de las especies pueden evaluarse a partir de correlaciones basadas en los parámetros del modelo de interacción intermolecular de Lennard-Jones, corregidos por el factor acéntrico, tal como las desarrolladas por Gotoh y Stewart [54-55]. En el caso de especies radicalarias de las cuales se desconocen los parámetros de Lennard-Jones y/o el factor acéntrico, se acostumbra tomar los valores de las moléculas de las cuales proviene el radical [51].

Curran y col. [50] y posteriormente Simmie [52] presentaron el proceso de desarrollo y validación de un mecanismo de cinética química. Los pasos generales son.

1. Generar una lista de las reacciones elementales. Este paso puede dividirse a su vez en:
 - a) Partir de un mecanismo previamente reportado en la literatura donde sólo se consideren las moléculas de los reactivos. Este mecanismo deberá incluir reacciones elementales tales como:
 - Reacciones de iniciación tipo unimolecular.
 - Descomposición por escisión β de los radicales alquilo.
 - Isomerización de los radicales alquilo.
 - Reacciones de abstracción de hidrógeno a partir de los reactivos iniciales por parte de los radicales pequeños.
 - b) Construir una base de reacciones C1-C2 donde se incluyan todas las reacciones de los radicales o moléculas que contienen menos de tres átomos de carbono [51]. Esta se complementa con reacciones para hidrocarburos saturados C3-C4 [52], y con reacciones que involucren compuestos aromáticos.
 - c) Finalmente, se desarrolla un mecanismo secundario que contenga las reacciones moleculares que consumen el producto del mecanismo principal, y que se hayan contemplado en las reacciones iniciales.

2. Determinar las constantes de velocidad de reacción para cada reacción utilizando fuentes bibliográficas o hacer estimaciones considerando la dependencia con la presión y la temperatura.
3. Realizar experimentos controlados para validar las reacciones y parámetros del modelo.
4. Resolver los mecanismos de reacción en conjunto con las ecuaciones de transporte, para la configuración experimental usada. Aquí puede realizarse un análisis de sensibilidad para determinar el impacto de las constantes de velocidad en el resultado final.

Comparar los datos experimentales con los valores predicho del modelo. Con base en los resultados se optimizan las reacciones del modelo.

1.3.3. Modelos de cinética de oxidación en Carbonatos lineales.

Estudios recientes dirigidos por Sinha y Thomson [33] sobre las especies formadas en la combustión del DMC y la mezcla de DMC-propano en un quemador de llama de difusión, han sugerido que los principales intermediarios formados son formaldehidos; adicionalmente, la falta de enlaces C-C reduce la formación de etileno, acetileno y propileno. Así mismo, los autores afirman que la presencia de oxígeno en el centro de carbono de la molécula del DMC favorece la rotura del vínculo O-CO, formando radicales metoxi, que finalmente disminuyen los niveles de metano, etano, etileno y acetileno en las emisiones de la combustión. Por otro lado, la combustión de DMC con propano resalta la disminución del contenido de CO en las emisiones resultantes, partiendo del conocimiento de que las llamas de no pre-mezcla (difusión) representan el modelo de la situación real de la combustión en motores diésel [28,33]. El montaje experimental empleado en el estudio consistió en dos quemadores de acero inoxidable idénticos orientados en sentido opuesto, dirigiendo el flujo del combustible y el flujo del oxidante a un punto de estancamiento del flujo.

Posteriormente, Glaude y col. [28] desarrollaron un modelo de cinética de oxidación del DMC. Los resultados se compararon con las mediciones experimentales realizadas por Sinha y Thomson [33] en un quemador atmosférico de llama de difusión opuesta. Los perfiles de composición simulados estuvieron en concordancia razonable con los medidos experimentalmente. El mecanismo desarrollado contiene nuevas constantes de velocidad determinadas teóricamente por la ruta de descomposición del CH_3OCO , una de las principales especies de radicales intermedios. La relación de estas velocidades indicó que la ruta que dirige hacia la formación del CO_2 domina sobre la ruta orientada hacia la formación del CO. Por consiguiente, los

autores concluyen que la eficacia del DMC como aditivo de combustible para reducir emisiones de hollín de los motores diésel es menor que el predicho intuitivamente por el modelo. Adicionalmente, los autores sugieren extender esta conclusión a todos los compuestos oxigenados que contienen una fracción de éster y el biodiesel en el combustible diésel [28].

Los resultados del estudio mostraron que la principal ruta de acceso al consumo del DMC es la reacción con H y OH (Reacciones #8 y #7, ver Figura 1.1) [28]. El radical que se produce por la descomposición del DMC se descompone rápidamente a formaldehído y el radical metoxi formil, quien posteriormente puede descomponerse por dos vías, las reacciones 24 y 25 (ver Figura 1.1). Las estimaciones por cálculos teóricos de química computacional indicaron que alrededor del 78% de este radical da lugar a emisiones de CO₂ y el 22% conducen a las emisiones de CO a 1100 K. Los cálculos teóricos para establecer el mecanismo anteriormente mencionado y determinar las propiedades de transporte y termodinámicas se llevaron a cabo con el software GAUSSIAN03 mediante el método CBS-Q.

Las constantes de velocidad de reacción para las reacciones que involucran el DMC están registradas en la Tabla 1.4 y fueron obtenidas por las estimaciones basadas en constantes de velocidad de reacción de otros combustibles oxigenados como el dimetil éter, ácido fórmico y butanoato de metilo. Se realizaron los cálculos de mecánica cuántica para obtener una estimación más precisa de la relación de la ramificación clave en reacciones 24 y 25 (ver Figura 1.1) para el caso donde R fue CH₃.

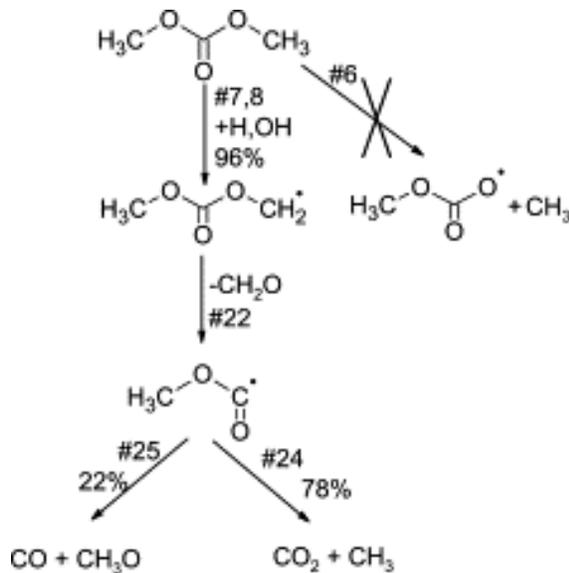


Figura 1.1 Mecanismo de descomposición del DMC [28].

Tabla 1.4. Velocidades de reacción para las reacciones involucradas en las rutas de oxidación del DMC. Fuente: Glaude y col. [28].

Reaction	A	n	Ea
1 $\text{COC}^*\text{OOC} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	2.39E+12	0.19	6.98E+04
2 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{O}_2 = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{HO}_2$	4.20E+13	0.00	5.35E+04
4 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{H} = \text{COC}^*\text{OOC}$	5.00E+13	0.00	0.00E+00
5 $\text{CH}_3\text{OCO} + \text{CH}_3\text{O} = \text{COC}^*\text{OOC}$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
6 $\text{COC}^*\text{OO} + \text{CH}_3 = \text{COC}^*\text{OOC}$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
7 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{OH} = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{H}_2\text{O}$	7.02E+07	1.61	-3.50E+01
8 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{H} = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{H}_2$	9.75E+05	2.40	4.47E+03
9 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{CH}_3 = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{CH}_4$	4.06E+04	2.26	7.29E+03
10 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{O} = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{OH}$	7.16E+04	2.71	2.11E+03
11 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{HO}_2 = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{H}_2\text{O}_2$	8.40E+12	0.00	1.77E+04
12 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	8.40E+12	0.00	1.77E+04
13 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{CH}_3\text{O} = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{CH}_3\text{OH}$	3.16E+11	0.00	7.00E+03
14 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{C}_2\text{H}_4$	1.00E+12	0.00	1.80E+04
15 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{COC}^*\text{OOC} + \text{C}_2\text{H}_6$	1.00E+11	0.00	1.34E+04
16 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{H} \Rightarrow \text{COC}^*\text{OOH} + \text{CH}_3$	3.79E+16	-1.39	5.40E+03
17 $\text{COC}^*\text{OOC} + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3\text{O}$	4.76E+09	1.02	5.18E+03
18 $\text{COC}^*\text{OOH} + \text{OH} = \text{C}.\text{OC}^*\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	5.25E+09	0.97	1.59E+03
19 $\text{COC}^*\text{OOH} + \text{H} = \text{C}.\text{OC}^*\text{OOH} + \text{H}_2$	9.40E+04	2.75	6.28E+03
20 $\text{COC}^*\text{OOH} + \text{CH}_3 = \text{C}.\text{OC}^*\text{OOH} + \text{CH}_4$	4.52E-01	3.65	7.15E+03
21 $\text{COC}^*\text{OOH} + \text{O} = \text{C}.\text{OC}^*\text{OOH} + \text{OH}$	9.65E+04	2.68	3.72E+03
22 $\text{C}.\text{OC}^*\text{OOH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	6.10E+21	-2.40	3.25E+04
23 $\text{CH}_3\text{OC}.\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{COC}^*\text{OOC}$	1.06E+11	0.00	7.35E+03
24 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2 = \text{COC}^*\text{OO}$	1.00E+11	0.00	9.20E+03

Posteriormente, se utilizó el paquete de OPPDIF del software CHEMKIN para validar el modelado de la cinética de oxidación en un quemador de llama de difusión de flujo opuesto, a partir de los datos de transporte, propiedades termodinámicas y el mecanismo de reacción propuesto obtenido con anticipación. Finalmente, se obtuvieron perfiles de concentración de descomposición del DMC y de las especies formadas como la temperatura alcanzada en concordancia con los perfiles obtenidos experimentalmente.

Literatura Citada

1. Heywood JB. (1988). Internal combustion engine fundamentals. McGraw-Hill, Nueva York
2. Pacheco, M.A. and C.L. Marshall, *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive*. Energy Fuels, 1997. **11**(1): p. 2-29. Cataluña, R., et al., *Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines*. Fuel, 2008. **87**(15-16): p. 3362-3368.
3. Delledonne, D., F. Rivetti, and U. Romano, *Developments in the production and application of dimethylcarbonate*. Applied Catalysis A: General, 2001. **221**(1-2): p. 241-251.
4. Dunn, B.C., et al., *Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst*. Energy Fuels, 2002. **16**(1): p. 177-181.
5. Gasc, F., S. Thiebaud-Roux, and Z. Mouloungui, *Methods for synthesizing diethyl carbonate from ethanol and supercritical carbon dioxide by one-pot or two-step reactions in the presence of potassium carbonate*. The Journal of Supercritical Fluids, 2009. **50**(1): p. 46-53.
6. Huang, Z., et al., *Performance and Emissions of a Compression Ignition Engine Fueled with Diésel /Oxygenate Blends for Various Fuel Delivery Advance Angles*. Energy Fuels, 2005. **19**(2): p. 403-410.
7. Jessup, P.J.S.A., (CA), Brass, Stephen G. (Fullerton, CA), Croudace, Michael C. (Huntington Beach, CA), *Gasoline compositions containing carbonates*, in *UNITED STATES PATENT*. 1986, Union Oil Company of California (Los Angeles, CA): United States.
8. Kanne, D.D.Y.L., (CA), Iwamoto, Ross Y. (Huntington Beach, CA), *Hydrocarbon fuel composition containing carbonate additive*, in *UNITED STATES PATENT*. 1990, Union Oil Company of California (Brea, CA): United States.
9. Imura Shinichi; Matsushita Shun, Toyo Soda Mfg Co., JPS61207496 (A) Fuel For Internal-Combustion Engine, 1986
10. Katrib, Y., et al., *Atmospheric Loss Processes of Dimethyl and Diethyl Carbonate*. Journal of Atmospheric Chemistry, 2002. **43**(3): p. 151-174.
11. Lu, X.C., et al., *Improving the Combustion and Emissions of Direct Injection Compression Ignition Engines Using Oxygenated Fuel Additives Combined with a Cetane Number Improver*. Energy Fuels, 2005. **19**(5): p. 1879-1888.
12. Agarwal, A.K., *Biofuels (alcohols and biodiésel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science, 2007. **33**(3): p. 233-271.

13. Pan Keyu¹, C.S.C., Liu Ming An², S.C. Lee² (2002) *Performance of DMC blended diésel in reducing pollutant emissions*. Better Air Quality in Asian and Pacific Rim Cities (BAQ 2002), 19.1-19.8.
14. Ribeiro, N.M., et al., *The Role of Additives for Diésel and Diésel Blended (Ethanol or Biodiésel) Fuels: A Review*. Energy Fuels, 2007. **21**(4): p. 2433-2445.
15. Sakakura, T., J.-C. Choi, and H. Yasuda, *Transformation of Carbon Dioxide*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2365-2387.
16. Tundo, P. and M. Selva, *The Chemistry of Dimethyl Carbonate*. Acc. Chem. Res., 2002. **35**(9): p. 706-716.
17. Wei, L., et al., *Study on improvement of fuel economy and reduction in emissions for stoichiometric gasoline engines*. Applied Thermal Engineering, 2007. **27**(17-18): p. 2919-2923.
18. Wen, L.-b., C.-Y. Xin, and S.-C. Yang, *The effect of adding dimethyl carbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission*. Applied Energy, 2010. **87**(1): p. 115-121.
19. Westbrook, C.K., W.J. Pitz, and H.J. Curran, *Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diésel Engines†*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(21): p. 6912-6922.
20. Xiaolu, L., et al., *Study of combustion and emission characteristics of a diésel engine operated with dimethyl carbonate*. Energy Conversion and Management, 2006. **47**(11-12): p. 1438-1448.
21. Yanfeng, G., et al., *A new diésel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions*. Applied Thermal Engineering, 2007. **27**(1): p. 202-207.
22. Zhang, G.D., et al., *Effects of dimethyl carbonate fuel additive on diésel engine performances*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers -- Part D -- Journal of Automobile Engineering, 2005. **219**(7): p. 897-903.
23. Zhao, X., M. Ren, and Z. Liu, *Critical solubility of dimethyl ether (DME)+diésel fuel and dimethyl carbonate (DMC)+diésel fuel*. Fuel, 2005. **84**(18): p. 2380-2383.
24. Bilde, M., et al., *Atmospheric Chemistry of Dimethyl Carbonate: Reaction with OH Radicals, UV Spectra of CH₃OC(O)OCH₂ and CH₃OC(O)OCH₂O₂ Radicals, Reactions of CH₃OC(O)OCH₂O₂ with NO and NO₂, and Fate of CH₃OC(O)OCH₂O Radicals*. J. Phys. Chem. A, 1997. **101**(19): p. 3514-3525.
25. Canosa, J., A. Rodríguez, and J. Tojo, *Densities, refractive indices and speeds of sound of the ternary mixtures (dimethyl carbonate + methanol + ethanol) and (dimethyl carbonate + methanol + 1-propanol) at T=298.15 K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2003. **35**(12): p. 2021-2031.
26. Chen, Y., et al., *Measurements and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria Containing Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate at T = 298.15 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. **55**(6): p. 2133-2139.
27. Chen, Y., et al., *Measurements and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria of (Water + Ethanol + Dimethyl Carbonate + 2,2,4-Trimethylpentane or n-Heptane) and (Water + Dimethyl Carbonate + n-Heptane + Toluene)*. J. Chem. Eng. Data, 2008. **53**(3): p. 830-837.
28. Glaude, P.A., W.J. Pitz, and M.J. Thomson, *Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame*. Proceedings of the Combustion Institute, 2005. **30**(1): p. 1111-1118.

29. Li, D., et al., *Effects of dimethyl or diethyl carbonate as an additive on volatility and flash point of an aviation fuel*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(2-3): p. 1193-1201.
30. Pereira, A.B., et al., *VLE of the binary systems (dimethyl carbonate with 2-propanol or 2-butanol) and (diethyl carbonate with methylcyclohexane) at 101.3 kPa*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2005. **37**(3): p. 249-257.
31. Rodríguez, A., et al., *Isobaric vapour-liquid equilibria of dimethyl carbonate with alkanes and cyclohexane at 101.3 kPa*. Fluid Phase Equilibria, 2002. **198**(1): p. 95-109.
32. Schauffner, B., et al., *Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis*. Chemical Reviews, 2010. **110**(8): p. 4554-4581.
33. Sinha, A. and M.J. Thomson, *The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C3 oxygenated hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures*. Combustion and Flame, 2004. **136**(4): p. 548-556.
34. Verevkin, S.P., V.N. Emel'yanenko, and S.A. Kozlova, *Organic Carbonates: Experiment and ab Initio Calculations for Prediction of Thermochemical Properties*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(42): p. 10667-10673.
35. Wang, F., J. Wu, and Z. Liu, *Surface Tensions of Mixtures of Diesel Oil or Gasoline and Dimethoxymethane, Dimethyl Carbonate, or Ethanol*. Energy Fuels, 2006. **20**(6): p. 2471-2474.
36. Zafarani-Moattar, M.T. and R. Majdan-Cegincara, *Viscosity, Density, Speed of Sound, and Refractive Index of Binary Mixtures of Organic Solvent + Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate at 298.15 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007. **52**(6): p. 2359-2364.
37. Tomishige, K., et al., *Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide*. Journal of Catalysis, 2000. **192**(2): p. 355-362.
38. Bhanage, B.M., et al., *Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity*. Applied Catalysis A: General, 2001. **219**(1-2): p. 259-266.
39. Shaikh, A.-A.G. and S. Sivaram, *Organic Carbonates†*. Chemical Reviews, 1996. **96**(3): p. 951-976.
40. Herzog, H.J., *Peer Reviewed: What Future for Carbon Capture and Sequestration?* Environmental Science & Technology, 2001. **35**(7): p. 148A-153A.
41. Ahmed Aouissi, Z.A.A.-O., and Amro Al-Amro, *Gas-Phase Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide Over Co_{1.5}pw₁₂o₄₀ Keggin-Type Heteropolyanion*. Int J Mol Sci., 2010. **(4)**(11): p. 1343-1351.
42. Bian, J., et al., *Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper-nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2009. **147**(2-3): p. 287-296.
43. Wu, X.L., et al., *Direct synthesis of dimethyl carbonate on H₃PO₄ modified V₂O₅*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **238**(1-2): p. 158-162.

44. Donna Drogos, L.P.E.a.A.F.D., *Properties and environmental behavior of oxygenated in used and in development for use in fuel*. environmental chemistry American Chemical Society, 2000. **40**(1): p. 256-259.
45. Paanu, S.N.T., *As oxygenates in Diésel fuel*. 2005, TEC TransEnergy Consulting Ltd Befri Consult. p. 85 15. ..
46. Gaylor P.J., Standard Oil Development Co., US Patent 2, 331, 336, 1943.
47. Miłostław Kozak, J.M., Piotr Bielaczyc and Andrzej Szczotka, *The Influence of Synthetic Oxygenates on Euro IV Diésel Passenger Car Exhaust Emissions - Part 3*. SAE International, 2008. 2008-01-2387.
48. Cunningham, L.J.M., VA, US), Dumont, Richard J. (Richmond, VA, US), Colucci, William J. (Glen Allen, VA, US), Kulinowski, Alexander M. (Mechanicsville, VA, US), Roos, Joseph W. (Mechanicsville, VA, US), Fricke, Ronald K. (Richmond, VA, US), *Method and compositions for reducing wear in engines combusting ethanol-containing fuels*, in *United States Patent 2008*: United States.
49. Mark Z. Jacobson, Effects of Ethanol (E85) versus Gasoline Vehicles on Cancer and Mortality in the United States, *Environmental Science & Technology* 2007 41 (11), 4150-4157.
50. H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation, Combustion and Flame, Volume 114, Issues 1–2, July 1998, Pages 149-177
51. S. M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga, M. Mehl, P. Oßwald, W. K. Metcalfe, C. K. Westbrook, W. J. Pitz, K. Kohse-Höinghaus, R. X. Fernandes, H. J. Curran, *Combustion and Flame*, Volume 158, Issue 12, December 2011 .
52. C.-W. Zhou, J. M. Simmie, H. J. Curran, *Combust. Flame* (2011) Submitted.
53. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, John Wiley, New York, 1976, p. 272-298.
54. L. S. Tee, S. Gotoh, W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 5 (3) (1966) 356-363.
55. C. L. Yaws Yaws' *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons* (Electronic Edition). http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2906&VerticalID=0
56. CHEMKIN-PRO Release 15105, 13-Sep-2010, Reaction Design, Inc: San Diego.

CAPÍTULO 2

IMPACTO DE LOS CARBONATOS LINEALES EN LAS PRESTACIONES Y EMISIONES DE LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

En este capítulo se presentan inicialmente los resultados del poder antidetonante del DEC como aditivo oxigenante en motores de combustión interna, en comparación con otros aditivos, tales como el etanol. Luego, se establece el efecto de la adición de DEC a gasolina sobre el desempeño del motor de combustión de interna, midiendo variables tales como presión media indicada, tasa de liberación de calor, temperatura máxima, y consumo de combustible, comparado con el de otros aditivos oxigenantes, tales como el etanol. Finalmente, se comparan las emisiones de un motor de combustión interna, usando DEC y Etanol como aditivos oxigenantes.

2.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1.1. Ensayos en un Motor CFR (*Cooperative Fuel Research*)

Las pruebas fueron realizadas en un motor ASTM-CFR de encendido provocado disponible en las instalaciones del Laboratorio de Motores del Grupo GIMEL (Universidad de Antioquia). Las principales características del motor se presentan en la Tabla 2.1.

Para la medición del consumo de combustible se adicionó un sistema de inyección de combustible al motor CFR. El control de inyección se hizo mediante un *driver* que recibe un pulso eléctrico de ancho variable de acuerdo con el combustible a inyectar, desde un micro controlador y habilita el solenoide del inyector. De esta manera se reduce el consumo de combustible y se obtiene una mayor precisión en la alimentación al motor. En concreto, el dosado se mantuvo en el estequiométrico.

El aire de combustión se filtró y midió con un medidor de hilo caliente, y después se alimentó a un remanso con el fin de eliminar el efecto pulsante del flujo inducido por la succión de la admisión del motor CFR. El volumen de este remanso es 200 veces superior a la cilindrada del motor, garantizando la homogeneización del flujo, la cual se confirmó con la estabilidad de la medida de consumo de aire.

Las corrientes de aire y combustible a la salida del remanso y del inyector, respectivamente, se mezclaron en un conector instalado entre la admisión y la cámara de combustión, resultando en un sistema de inyección indirecta. A la salida del puerto de escape se instaló un termopar para verificar la estabilidad de la combustión.

En el tubo de escape, antes del silenciador, se acondicionaron varias tomas para medir las emisiones gaseosas. El avance al encendido se midió con una pistola estroboscópica digital. La presión en la cámara de combustión se midió con un sensor piezoeléctrico AVL instalado en la parte superior de la culata; la señal respectiva se llevó a un amplificador de carga, y de éste a la bornera de la tarjeta de adquisición de datos.

Tabla 2.1. Características del motor ASTM-CFR

Referencia	ASTM-CFR
Tipo	Encendido provocado
Alimentación	Inyección
Numero de cilindros	1
Relación de compresión	4.0–10.0
Régimen de giro (rpm)	900 (Constante)
Diámetro del pistón (m)	0.0826
Carrera (m)	0.1143
Longitud de la biela (m)	0.254
Cilindrada (cm³)	612.9
Retraso al cierre de la admisión	34° ABDC
Avance a la apertura del escape	40° BBDC

El combustible base en el estudio es gasolina extra (GE) libre de etanol y de aditivos, que fue obtenida directamente del ducto que provee Ecopetrol a la empresa Terpel. Es importante resaltar que la consecución del combustible requirió permisos especiales del Ministerio de Minas y Energía, pues en el país está prohibida la distribución de gasolina sin etanol.

Se evaluaron dimetil carbonato (DMC), dietil carbonato (DEC) y etanol (E) como aditivos oxigenados, en mezclas al 5 y 10% en volumen; las mezclas se denotaron por el compuesto oxigenado y su concentración en la mezcla, así: E5, E10, DEC5, DEC10, DMC5 y DMC10. Las propiedades de los compuestos

oxigenados se muestran en la Tabla 2.2. El DMC y DEC usados son de grado reactivo (Aldrich, $\geq 99\%$, anhidro).

Tabla 2.2 Propiedades de los compuestos oxigenados utilizados en las mezclas de combustibles.

Propiedades	Gasolina	Etanol	DMC	DEC
Formula Química	C_8H_{18}	C_2H_5OH	$C_3H_6O_3$	$C_5H_{10}O_3$
Peso Molecular	112	46	90	118
Oxígeno (%)	0	34.8	53.3	40.7
Poder calorífico LHV (KJ/Kg)	47126	26702	14480	21127
Relación estequiométrica (air-fuel)	14.7	9	4.5	7

Nota: La fórmula molecular de la gasolina corresponde a la del iso-octano, compuesto usado comúnmente como "surrogate".

La concentración de los aditivos se seleccionó a partir de resultados preliminares donde se exploraron las condiciones más favorables para determinar el poder antidetonante de los compuestos oxigenados en base a la exploración del avance del encendido, y adicionalmente reducir el consumo de combustible, ver Tabla 2.3 La relación de compresión empleada en los ensayos fue de 10.

Tabla 2.3. Matriz de ensayos experimentales.

Combustibles	% vol de mezcla con gasolina	Nomenclatura	Relación de compresión RC	Avance al encendido °BTDC
Gasolina	0	G		
Etanol	5 y 10	E5 y E10		
DMC	5 y 10	DMC5 y DMC10	10	1, 5, 6, 7, 8, 9 y 10
DEC	5 y 10	DEC5 y DEC10		

Los detalles instrumentales del sistema experimental se presentan como un anexo al final de este capítulo.

2.1.2. Calibración del sistema electrónico de captura de datos de presión en cámara

Se obtuvieron curvas de calibración de la instrumentación empleada en el sistema, tales como el sensor piezoeléctrico AVL 12QP505cl y el amplificador de carga Kistler Ref 5011B, utilizando un calibrador de peso muerto (ver tabla 2.3). Se encontró que, de acuerdo con los requerimientos de los ensayos, la sensibilidad del sensor piezoeléctrico es de 35 pC/bar [1] y la presión máxima reportada en el motor CFR es del orden de 50 bar. Por lo tanto, se escogió como valor máximo 70 bar, considerando que el voltaje máximo acorde a la adquisición de datos es de 10 voltios. Así, se determinó que la escala requerida era de 7 bar/voltios (70 bar/10voltios) previendo algún comportamiento favorable con la utilización de los carbonatos lineales (DEC y DMC).

Los datos de presión en la cámara de combustión del motor CFR se hizo con la aplicación TUKANO, desarrollada en el Grupo GIMEL para la visualización de los datos de presión en cámara en línea, mediante la utilización del software Labview y tarjetas de adquisición de datos. Se empleó gasolina corriente y gasolina extra con etanol en ensayos preliminares para determinar la validez del algoritmo usado. Posteriormente, se realizaron ensayos con la gasolina extra libre de etanol y de aditivos (combustible base para comparación del efecto de los aditivos propuestos). Los datos de presión obtenidos fueron procesados mediante el uso de un algoritmo para el análisis de presión del motor CFR desarrollado por el grupo GIMEL utilizando Matlab, que finalmente arrojaron los parámetros indicados del diagnóstico de la combustión, tales como la presión media indicada, presión máxima, rendimiento indicado, entre otros.

Tabla 2.3. Configuración utilizada en el amplificador de carga

Propiedad	Valor
Sensibilidad	35 pC/bar
Escala	7 bar/V
Constante de tiempo	Long
Filtro	Off

Los detalles de la calibración se presentan como un anexo al final de este capítulo.

2.1.3. Tratamiento de la señal de presión ^[2].

La señal instantánea de presión en el cilindro es la información fundamental

para estudiar el desempeño de un motor durante la combustión. Para medirla se usan transductores piezoeléctricos que sólo registran gradientes de presión (no presión absoluta) y cuya salida es una señal de carga eléctrica (pico Culombios). Esta señal debe ser transformada y acondicionada para ser recibida por un sistema de adquisición de datos, ya que no se mide presión directamente, sino voltaje (ver figura 2.1.). Además, la señal de carga del transductor es muy pequeña y puede verse afectada por campos eléctricos circundantes (ruido eléctrico).

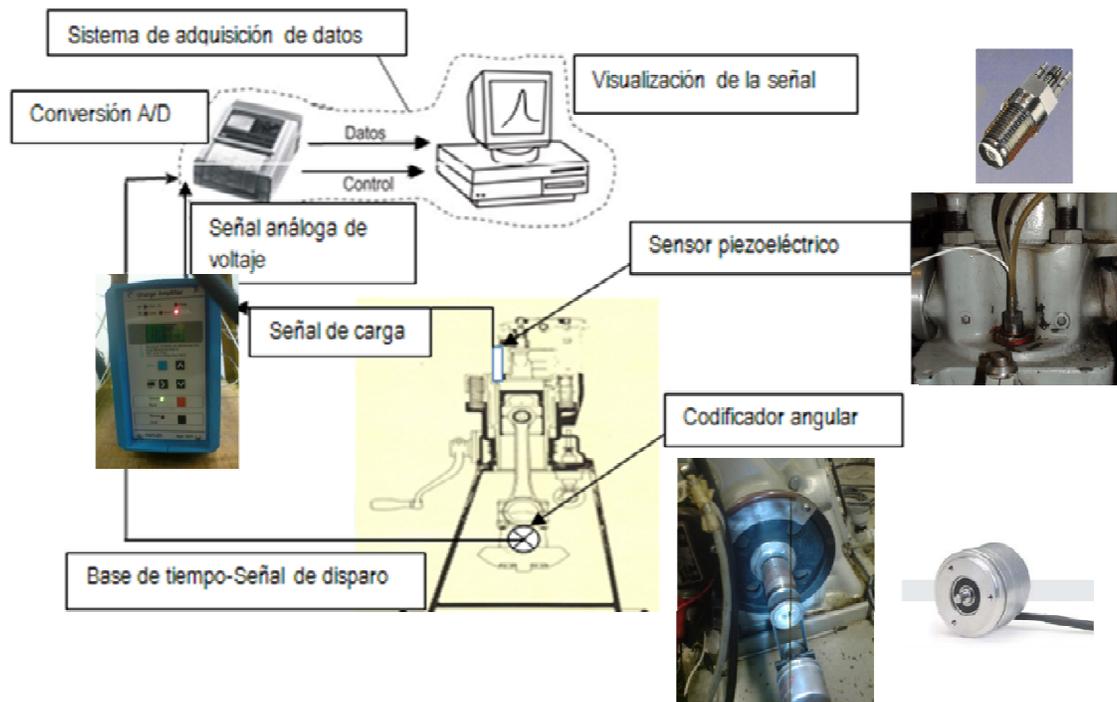


Figura 2.1. Tratamiento de la señal de presión

El amplificador de carga, responsable de transformar y acondicionar la señal del transductor, puede verse afectado por el ruido eléctrico y la calidad de la red eléctrica de la cual se alimenta, introduciendo inestabilidades adicionales a la medida. Este ruido en la señal no coincide con el comportamiento físico, el cual no debe presentar oscilaciones bruscas en la presión. Por lo tanto, se hace necesario filtrar las curvas medidas, ya que éste afecta marcadamente el gradiente de presión, necesario para los cálculos del modelo de diagnóstico. Las medias móviles, aunque son ampliamente usadas, no ofrecen un filtrado tan satisfactorio como los métodos de ajuste por mínimos cuadrados. Éstos consisten en tomar una cantidad de datos (ventana), ajustar a éstos un polinomio de determinado orden y asignar al punto central el valor de dicho

polinomio [26]. Los únicos parámetros de este método son el tamaño de la ventana de datos (m) y el orden del polinomio a ajustar (n). Este último siempre debe ser menor que el tamaño de la ventana menos uno para que haya filtrado. Prácticamente cualquier método de filtrado usado consistentemente será adecuado, pero es importante realizar cálculos de prueba para cada sistema de adquisición de datos con el fin de comprobarlo [27].

En este trabajo se usó el método de Savitzky-Golay [26] por ser fácil de implementar, emplear tiempos de cálculo bajos y arrojar resultados satisfactorios. Se realizó un estudio paramétrico con el fin de determinar el valor adecuado de los parámetros de filtrado, en el cual se varió el tamaño de la ventana de datos entre 3 y 55 y el orden del polinomio entre 2 y 6. Se emplearon la primera y segunda derivadas de la curva de presión para juzgar mejor los resultados del filtrado, ya que en éstas se amplifican los efectos del ruido.

Los transductores piezoeléctricos miden sólo gradientes de presión y no presión absoluta, por lo que la señal se debe referenciar, siendo este paso crucial para obtener resultados satisfactorios del diagnóstico termodinámico [28]. Los métodos más usados son el del exponente politrópico y el de la medida de presión en admisión [28]. Ambos métodos tienen desempeño similar y su precisión puede ser menor a 0.1 bar. En general es más conveniente el método del exponente politrópico para el análisis de combustión debido a que permite un nivel de precisión igual para toda la curva de presión, aunque es más sensible al ruido de la señal [28].

En este trabajo se empleó dicho método, el cual es válido después del cierre de la válvula de admisión y antes del inicio de combustión en el motor CFR-ASTM. En este motor el aire atmosférico pasa por una serie de componentes (filtro de aire, medidor de hilo caliente, remanso, conductos y carburador) antes de llegar al colector de admisión, lo cual causa una caída de presión respecto de la atmosférica. Al momento de la apertura de la válvula de escape, la presión en el cilindro es ligeramente mayor que la atmosférica para que los gases comiencen a salir (soplado). Las válvulas de admisión y escape están abiertas simultáneamente durante 5° de cigüeñal en la renovación de la carga, y debido a que en la admisión la presión está por debajo de la atmosférica y en el escape por encima, en algún instante de este traslape de válvulas, la presión en el cilindro debe ser igual a la atmosférica [2]. Se tomó la mitad del intervalo (-347.5°) para referenciar de este modo la presión inicial. La presión del resto de la curva se determinó usando la constante de calibración de la cadena de medida de presión (transductor piezoeléctrico – cable de alta impedancia – Amplificador de carga).

La ubicación incorrecta del PMS introduce incertidumbre en el cálculo del

trabajo indicado y en los resultados del diagnóstico de combustión, modificando el máximo calor liberado y alterando la forma de la tasa de liberación de calor y por tanto el comportamiento de la combustión. También tiene un efecto importante en el valor de los términos del balance de energía, especialmente en la transferencia de calor. En este trabajo se empleó el método propuesto por Hsu [27], que se basa en las curvas de presión y volumen alrededor del PMS. Para aplicar este método se requiere posicionar correctamente la curva de presión, de modo que su máximo quede ubicado en el PMS. La presión máxima registrada no coincide necesariamente con la máxima alcanzada debido a que la medición es discreta. Para hallar el máximo real, se ajustó un polinomio a la curva en la vecindad del PMS (entre -10° y 10°). Se usó un polinomio de orden 2, ya que no se encontraron diferencias significativas con órdenes mayores.

Aunque un motor esté funcionando en estado estacionario desde un punto de vista global, el proceso al interior del cilindro es transitorio y varía de ciclo a ciclo debido principalmente al movimiento de la mezcla dentro del cilindro, a la variación instantánea en la masa de aire y combustible y al mezclado con los gases residuales del ciclo anterior [2]. Este fenómeno, denominado dispersión cíclica se refleja en la variación de la presión en el cilindro. La dispersión cíclica hace necesario promediar varios ciclos consecutivos para obtener uno representativo de las condiciones de funcionamiento, que pueda ser empleado para el diagnóstico de la combustión. El número de ciclos debe ser lo suficientemente grande para que tenga validez estadística. Para determinarlo se analizó la variación de la pmi usando una cantidad de ciclos grande como referencia. Brunt y Emtage [20] usando un motor de encendido provocado (MEP), encontraron que el error en la pmi y en su desviación estándar estaba por debajo de 0.5% y 7% respectivamente, si se usaban 150 ciclos con una resolución angular de 1° . En el presente trabajo se empleó un codificador angular que permitió tomar 1024 medidas por revolución, lo que da una resolución angular de 0.3517° , con lo que se esperaba menor error para el mismo número de ciclos. Adicionalmente, se analizaron los ciclos 30, 60, 90, etc., hasta el 300, y la ganancia en precisión se pudo ver sensiblemente mejorada al usar 300 ciclos [20], por lo que en este trabajo se decidió usar 300 ciclos.

2.1.4. Modelo termodinámico de diagnóstico ^[2].

La combustión en los ICE es un proceso bastante complejo. Para estudiarla se emplean tanto técnicas experimentales de diferente complejidad como estudios teóricos que pretenden describir los fenómenos físicos de interés. Existen técnicas teórico-experimentales que fusionan las anteriores, combinando

modelos con datos experimentales. De éstas la más empleada es la que se basa en la medida de la presión en el cilindro, denominada diagnóstico de la combustión. Con esta técnica se puede hacer una aproximación a la forma como se libera la energía del combustible, permitiendo la realización de estudios paramétricos para determinar la influencia de las propiedades del combustible y de las variables de funcionamiento sobre la combustión y las prestaciones del motor propuesto por Armas [19].

Los modelos termodinámicos de diagnóstico varían en complejidad dependiendo de las hipótesis en que se basen. Se encuentran modelos que toman la cámara de combustión completa como volumen de control, usando temperatura, presión y composición medias para calcular las propiedades de la mezcla de gases. Estos modelos se conocen como de una zona o cero dimensionales, ya que no tienen resolución espacial (Foster, 1985). Otros modelos llamados multizona, dividen la cámara y pueden incluir el movimiento del aire y la variación espacial de las propiedades [19,20]. Estos modelos pueden ser más precisos y son adecuados para la predicción de emisiones contaminantes. En este trabajo se usó un modelo de una zona por arrojar resultados similares, y por ser menos complejo y presentar mayor eficiencia en la solución numérica [20].

A continuación se presentan las hipótesis fundamentales:

- Presión uniforme en la cámara de combustión.
- El gas que evoluciona en el cilindro es una mezcla de gases ideales.
- El contenido del cilindro tiene composición homogénea que consiste en tres especies: aire, combustible y productos de combustión.
- Se usa la temperatura media de los gases para el cálculo de las propiedades termodinámicas.
- La transferencia de calor a las paredes se calcula mediante una correlación semiempírica.

Existen varios métodos intermedios, entre los que se destaca el que emplea el diagnóstico de combustión para ubicar la presencia y el inicio de *knock* en la curva de energía liberada acumulada (Swarts et al., 2004). Otros métodos intermedios son los basados en la tasa de cambio de la presión, la cual se ve directamente afectada por la ocurrencia de *knock*, debido a las fluctuaciones bruscas de alta frecuencia que se presentan al inicio del fenómeno [22,23]. De éstos, los más usados son los desarrollados por Checkel y Dale en 1986 [22] que usan la primera y la tercera derivada de la curva de presión como criterio para la existencia de *knock*. En el primer caso se dice que hay *knock* si el valor de la primera derivada supera los 300 KPa/grado. La derivada se calcula sobre las curvas sin filtrar por medio de diferencias finitas de cuarto orden que usan 9

datos de presión [24]. El criterio de la tercera derivada es menos preciso, pero es bastante útil cualitativamente ya que las oscilaciones bruscas de presión se traducen en un valor negativo marcado de esta derivada. Para calcularla, Checkel y Dale proponen una fórmula de diferencias finitas que usa 33 datos de presión sin filtrar basado en los estudios de [25]. En resumen, aunque la curva de presión es un primer indicativo de la presencia de *knock*, son más contundentes los valores de la primera y la tercera derivadas, de las cuales se usaron como límites los valores de 300 KPa/grado y 60 KPa/grado³, respectivamente.

2.1.5. Determinación del *Smoke Point*

La medición del *Smoke Point Lamp* se realizó en esta Tesis como indicador de la calidad de la combustión de los carbonatos lineales en un contexto de llamas de difusión propios de un motor diésel, puesto que esta técnica proporciona información sobre la tendencia de formación de emisiones de hollín. En concreto, se hicieron pruebas en una lámpara de humo (*smoke point lamp*; “Standard test method for smoke point of kerosene and aviation turbine fuel”. *ASTM D 1322-08*) para los carbonatos lineales DEC y DMC. Para ello se quemaron las muestras de combustibles preparadas previamente mediante mezclas volumétricas al 1, 2, 5 y 10% de DEC y DMC en Diésel colombiano (BD5), para determinar la tendencia de formación de hollín de los carbonatos DEC y DMC en llamas de difusión. Posteriormente, se midió la altura máxima alcanzable de la llama sin fumar a cada mezcla de combustible preparada bajo condiciones controladas. Por lo general, el combustible con alto contenido de aromáticos presenta una llama con mayor opacidad debido a que un alto valor del *smoke point* indica una baja a la tendencia de emisión de hollín de un combustible. Los ensayos se realizaron en las instalaciones del “Energy Institute”, adscrito a la Pennsylvania State University (Estados Unidos), bajo la guía de los Profesores André L. Boheman y Octavio Armas.

2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.2.1. Pruebas en motor CFR

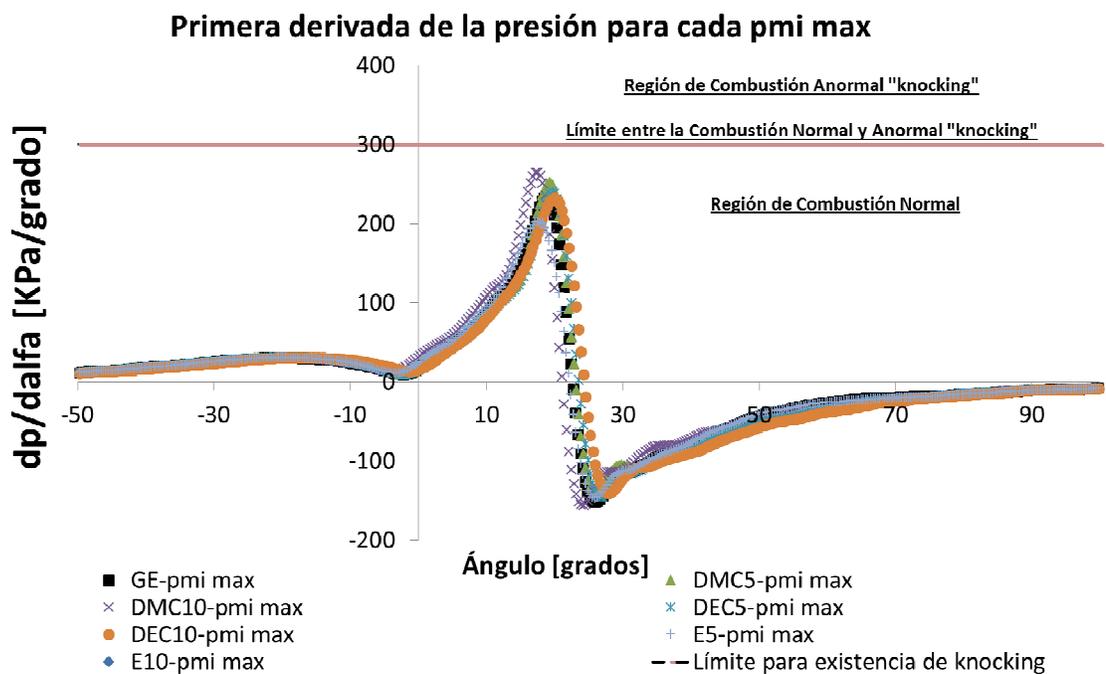
El efecto en el poder antidetonante (*anti-knock*) se reporta en la Tabla 2.4. La existencia de *knock* se evidencia a partir de valores de la primera derivada por encima de 300kPa/grado (método propuesto por Checkel y Dale); la derivada se calcula sobre las curvas sin filtrar por el método de diferencias finitas de cuarto orden que usan 9 datos de presión [24]. Se observa que la existencia del *knock* depende del grado de avance al encendido ($^{\circ}$ BTDC) para cada tipo de

combustible empleado, es decir, el aumento del avance al encendido promueve la existencia del *knock*. La adición de los compuestos oxigenados a la gasolina en los dos porcentajes en volumen estudiados (5 y 10) desplaza la existencia del *knock* desde un avance al encendido de 5° hasta 6°BTDC, favoreciendo la una resistencia al autoencendido del combustible. La Figura 2.2 confirma la ausencia de combustión anormal o ausencia de *knocking* a partir de la evaluación de la primera derivada.

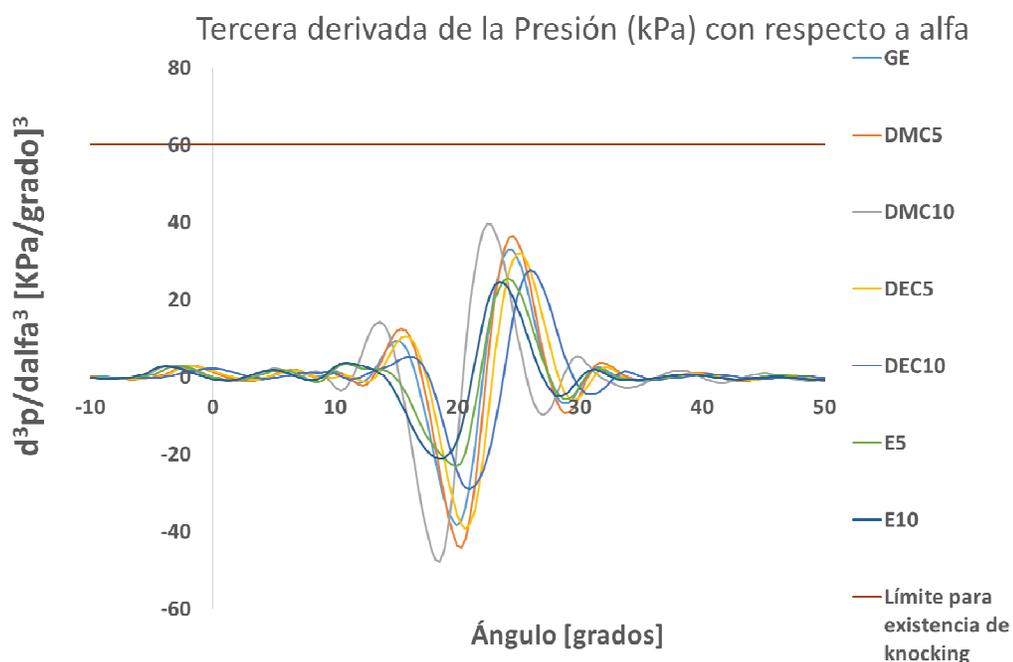
Tabla 2.4. Resultados del poder antidetonante de las mezclas de combustibles

Avance °BTDC	Combustible - dp/dalfa [kPa/grado]						
	GE	E5	DMC5	DEC5	E10	DMC10	DEC10
1°	-	222.54	211.13	172.88	-	188.38	206.65
5°	252.91	245.96	251.75	240.49	245.79	224.02	239.01
6°	302.48 <i>(knock)</i>	258.77	282.58	285.61	244.87	265.31	232.84
7°	knock	307.10 <i>(knock)</i>	306.49 <i>(knock)</i>	304.63 <i>(knock)</i>	337.13 <i>(knock)</i>	311.41 <i>(knock)</i>	332.41 <i>(knock)</i>
8°	knock	knock	knock	knock	knock	knock	knock

Los resultados del avance al encendido en el inicio del *knock* para cada tipo de combustible son consistentes con el comportamiento esperado del poder antidetonante de los compuestos oxigenados estudiados. Específicamente, los carbonatos lineales favorecen la resistencia al *knock* en mezclas con gasolina conforme a lo reportado en la literatura.



a) Primera derivada de los datos de presión.



b) Tercera derivada de los datos de presión.

Figura 2.2. Validación de las pruebas sin existencia de *knocking* a partir de la primera y la tercera derivada de la presión en el cilindro para cada PMI máxima alcanzada entre los combustibles

Las curvas de presión obtenida para los ensayos a presión media indicada máxima alcanzada para cada combustible se muestran en la Figura 2.3. Se observa que el área bajo la curva de presión no tiene grandes variaciones, lo que indica que desde el punto de vista mecánico los ensayos de las mezclas a pmi máximo no alteran el desempeño mecánico en el motor comparado con la gasolina base de estudio.

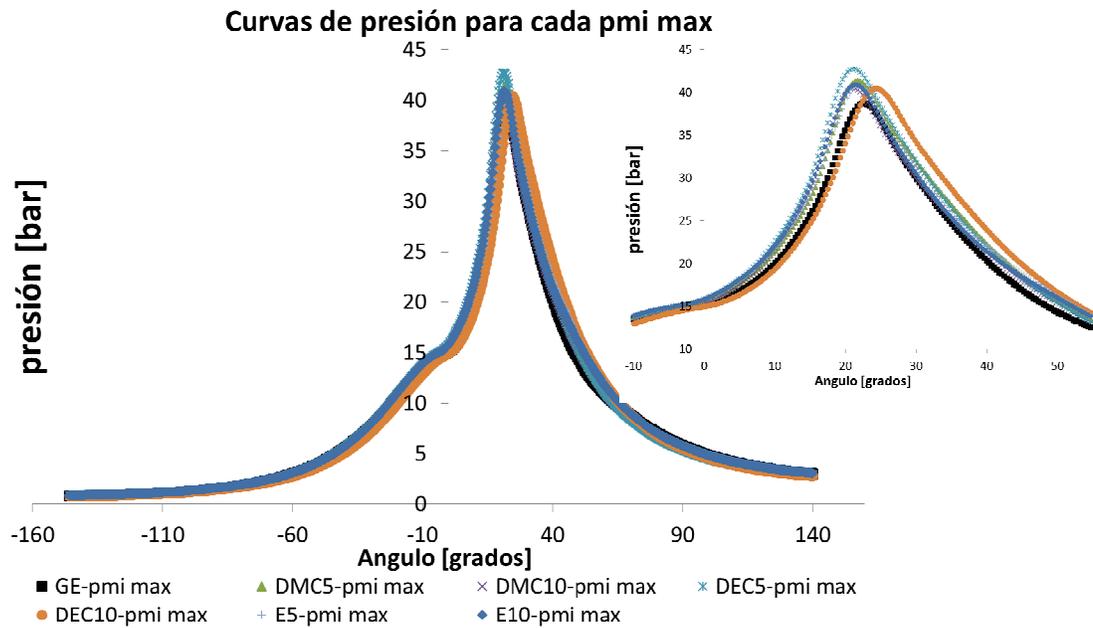


Figura 2.3. Curvas de presión en el cilindro para cada PMI máxima alcanzada entre los combustibles bajo una relación de compresión de 10.

La Figura 2.4 muestra la presión media indicada (PMI) máxima de las mezclas estudiadas a una relación de compresión de 10, bajo las condiciones ambientales de la ciudad de Medellín. En general, se puede observar que la adición de DEC, DMC y etanol afectan ligeramente la PMI con respecto a la obtenida con la gasolina base: la adición del 5% vol. del DMC disminuye ligeramente la PMI, mientras que la adición del 10% vol. del DEC aumenta ligeramente la PMI.

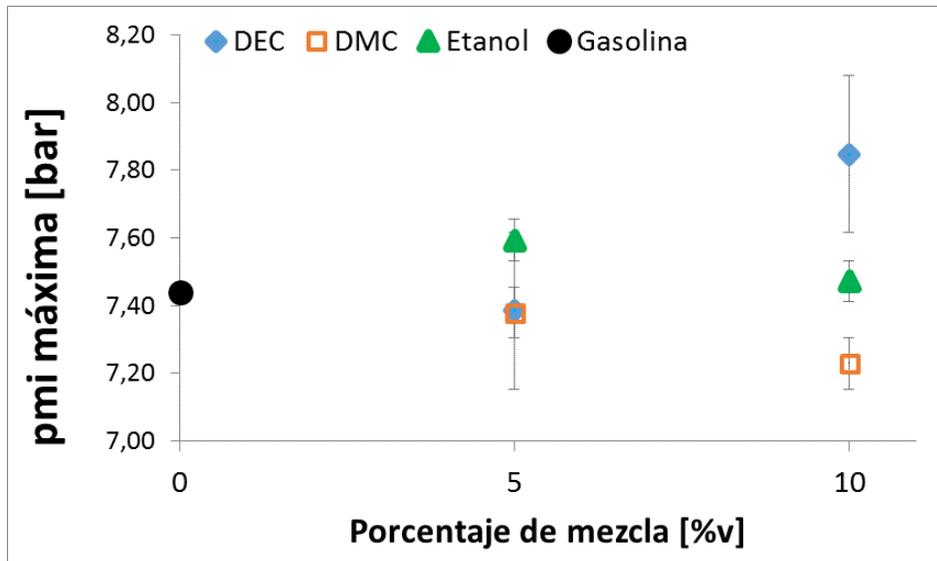


Figura 2.4. Comparación de la PMI máxima alcanzadas entre los combustibles a relación de compresión de 10.

El consumo de combustible indicado (gif) se ilustra en la Figura 2.5. Este parámetro se altera ligeramente con la adición de DEC, DMC y etanol, bajo las condiciones de operación a una relación de compresión de 10 y con el mayor PMI (avance óptimo), bajo las condiciones ambientales de la ciudad de Medellín. El DEC y el etanol permiten mantener el consumo de combustible similar a la gasolina base, mientras que cuando se adiciona 10% de DMC se aumenta levemente el consumo de combustible. Esto sería resultado del menor aporte energético que produce la combustión del DMC debido a su menor poder calorífico en comparación con el DEC y el etanol. Igualmente, el bajo contenido de carbono en la molécula del DMC condiciona el aporte energético disponible y, por consiguiente, las mezclas de gasolina base con DMC requieren compensar el flujo másico para no afectar el desempeño mecánico del motor.

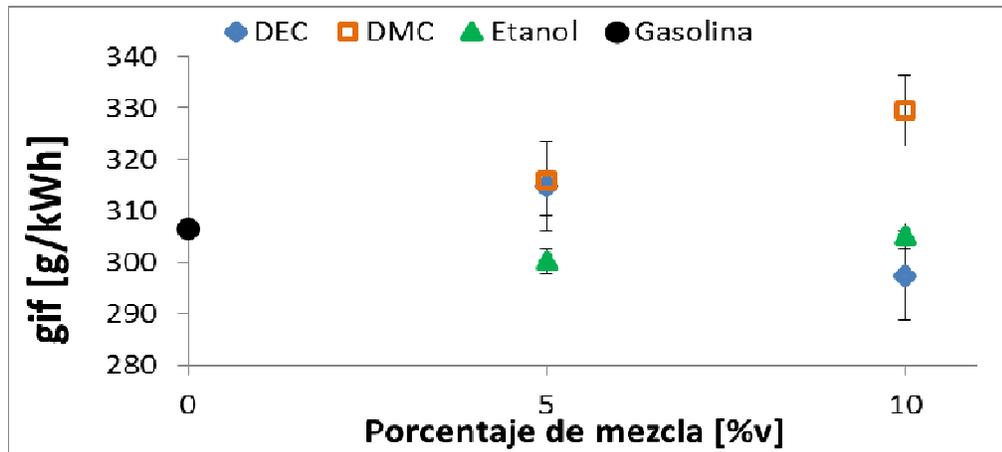


Figura 2.5. Comparación del consumo de combustible entre los combustibles a relación de compresión de 10.

De otra parte, la adición de DMC, DEC y etanol disminuye la temperatura máxima alcanzada en la cámara de combustión, ver Figura 2.6. Además, la disminución es directamente proporcional a la concentración del aditivo. La menor temperatura máxima alcanzada se logra con la adición del 10% de DMC en gasolina. Este comportamiento podría explicarse a partir del menor poder calorífico del DMC, pues éste realiza el más bajo aporte energético a la mezcla resultante con la gasolina durante el proceso de la combustión.

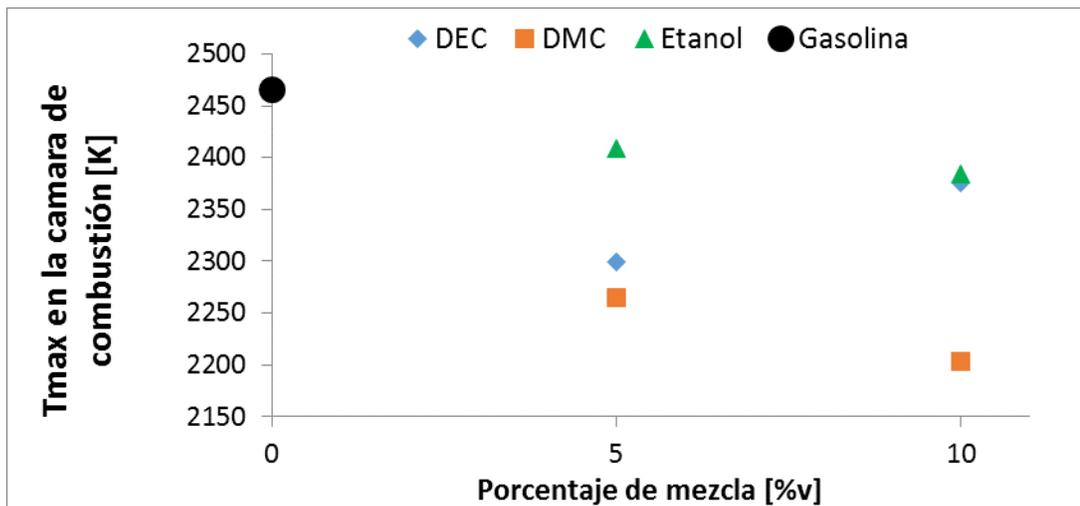


Figura 2.6. Comparación de la temperatura máxima alcanzada en la cámara de combustión entre los combustibles a relación de compresión de 10.

La incorporación de DEC, DMC y etanol influye en las emisiones de CO, Figura 2.7. Se observa una disminución en las emisiones (g CO por Kg de combustible

consumido) en comparación con la gasolina, con todos los aditivos oxigenados. La máxima disminución (del 27%) se logra para la mezcla DEC5. Una explicación plausible de esto es el aprovechamiento de una reacción controlada durante el proceso de combustión, es decir que el poder antidetonante de los aditivos aprovecha la rutas de oxidación de los CO hacia la formación de CO₂ y demás reacciones involucradas en favor de ésta.

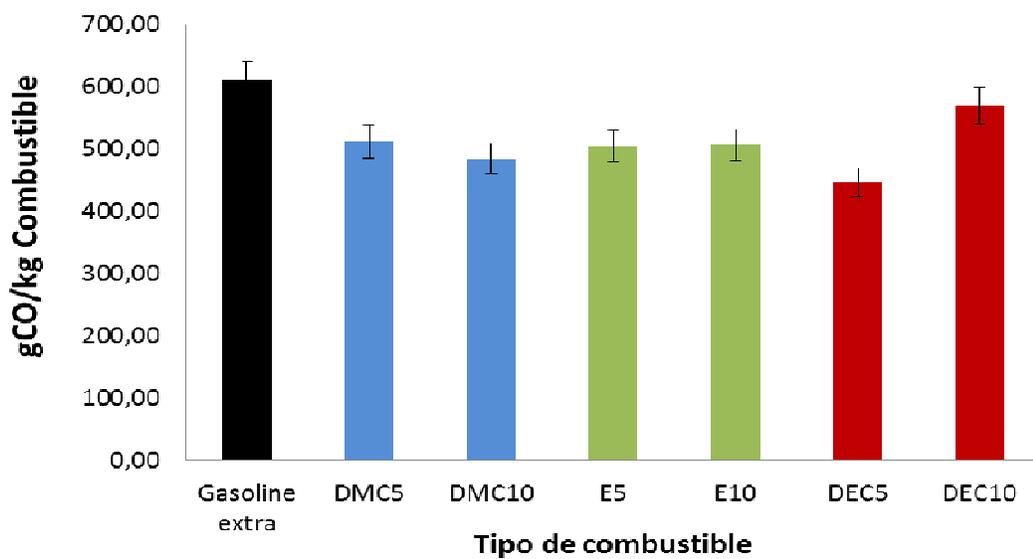


Figura 2.7. Emisiones de CO en los gases de escape de las mezclas de combustibles a relación de compresión (RC) de 10.

Igualmente, se observa una importante disminución de las emisiones de NO_x (g de NO_x por Kg de combustible consumido), Figura 2.8, para todos los aditivos oxigenados, así: DMC10 (57% reducción) > DEC10 (28% reducción) > E10 (16% reducción), lo cual podría estar relacionado con la temperatura máxima alcanzada en la cámara de combustión. En efecto, el DMC evidencia la menor temperatura en la combustión, lo que podría resultar en una menor formación de NO_x. Esto indicaría que estos compuestos favorecen reacciones directas del CO hacia la formación de CO₂ a través de las principales rutas y velocidades de reacción de oxidación del DMC, DEC y etanol, disminuyendo o inhibiendo la formación de radicales y compuestos que propician la formación de NO_x.

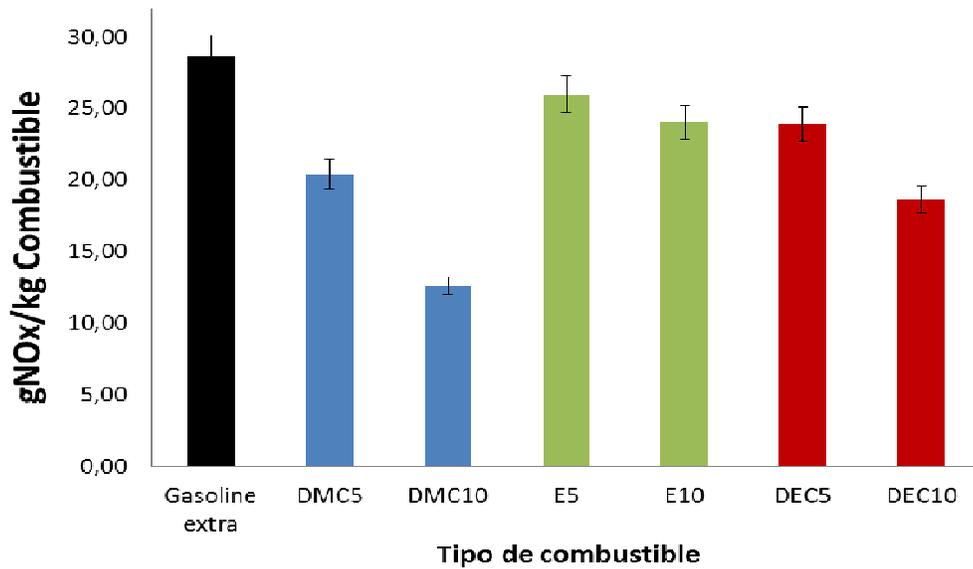


Figura 2.8. Emisiones de NOx en los gases de escape de las mezclas de combustibles a relación de compresión (RC) de 10.

Así mismo, la incorporación de DEC, DMC y etanol disminuyen las emisiones de hidrocarburos totales (THC), ver Figura 2.9. La tendencia a la disminución de hidrocarburos totales se presentó en el siguiente orden: DEC10 (31% reducción) > E10 (19% reducción) > DMC10 (14% reducción), lo cual podría estar relacionado con la tendencia del DMC a la disposición baja de oxígeno debido a la búsqueda de la formación rápida del CO₂ por parte del radical metilo durante el proceso de descomposición de la estructura.

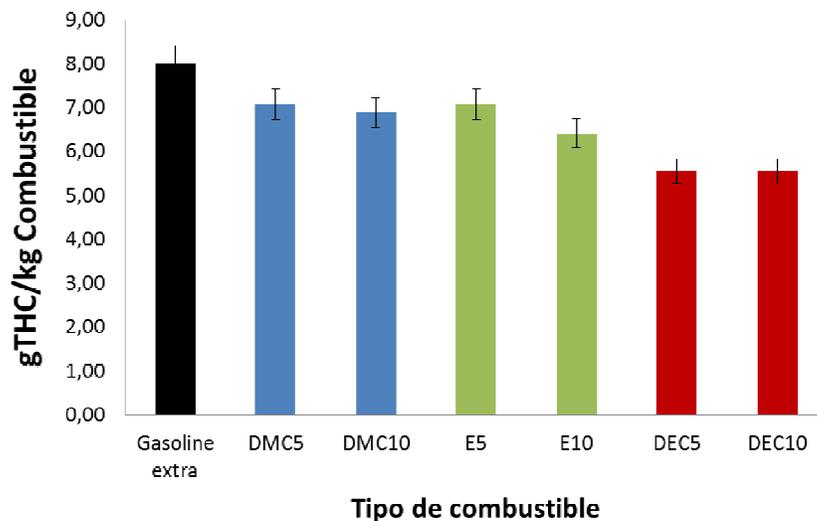


Figura 2.9. Emisiones de THC en los gases de escape de las mezclas de combustibles a relación de compresión (RC) de 10.

2.2.2. Pruebas de *Smoke Point Lamp*.

La Figura 2.10 muestra los resultados obtenidos en las pruebas del *Smoke Point* de las mezclas de DMC y el DEC con diésel Colombiano. Los resultados evidencian algunos aspectos importantes:

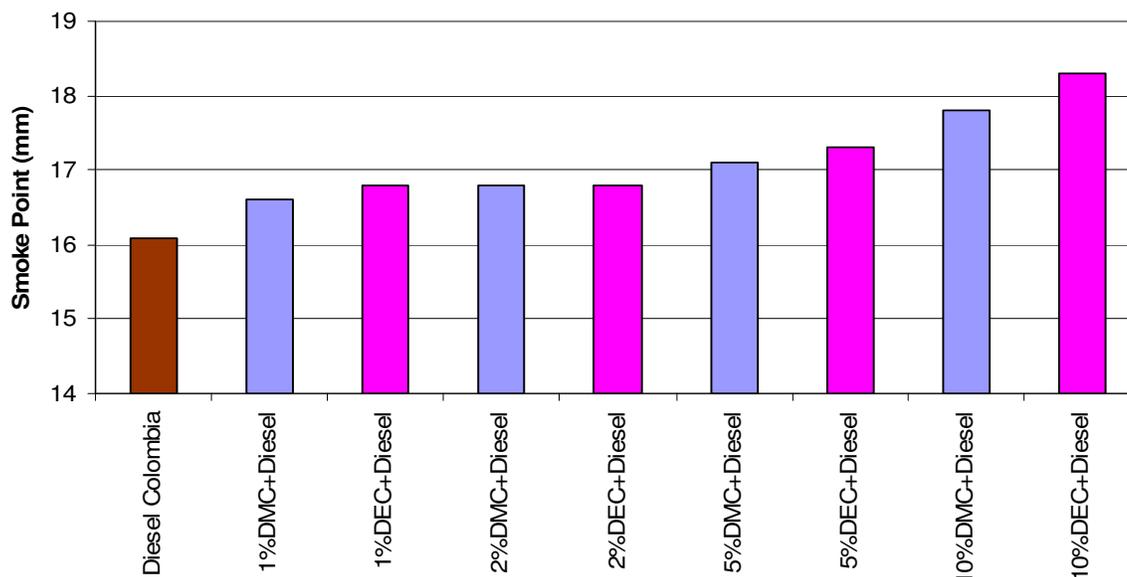


Figura 2.10. Resultados de *Smoke Point* a partir de mezclas de DMC y DEC con diésel comercial colombiano BD5

- La incorporación tanto del DMC como del DEC al combustible diésel, disminuye la tendencia a la formación de hollín: mayor *Smoke Point* supone menor tendencia a la opacidad del humo.
- La adición de 1 y 2% de DMC y DEC mejoran la tendencia a la opacidad del combustible diésel comercial colombiano (BD5), pero la variación con respecto a la concentración no es significativa. Eso no descarta la necesidad de realizar pruebas en un motor diésel para comprobar la tendencia observada.
- La adición del 5 y 10% de DMC y DEC tiene un efecto representativo sobre la disminución de la opacidad, con un aumento de aproximadamente 6% y 11%, respectivamente, en el *smoke point*.
- Finalmente, el DEC tiene mayor impacto sobre el *smoke point* que el DMC. Esto se observa claramente a partir del 5%, lo cual muestra la importancia del estudio del comportamiento de estos carbonatos.

Al comparar los resultados obtenidos del diésel colombiano de la figura 2.10 con ensayos diésel de origen español (diésel ultra-bajo en azufre, ULSD)

realizados también en el “Energy Institute” de Penn State, en el marco de un trabajo cooperativo del Grupo GIMEL y sus mezclas con etanol al 5, 7.7, 10 y 15 % en volumen (ver figura 2.11), se pueden extraer algunas conclusiones:

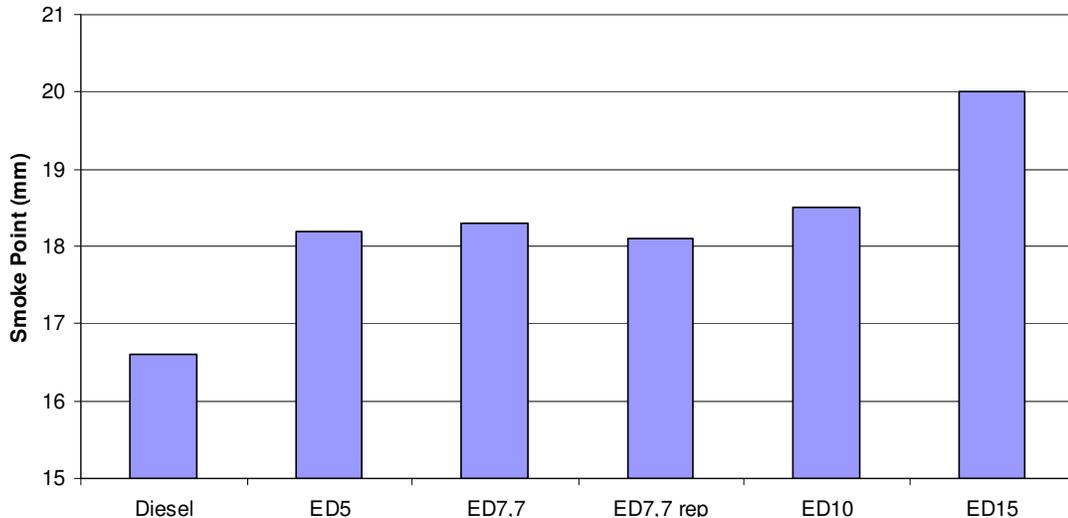


Figura 2.11. Resultados de Smoke Point a partir de mezclas de etanol y diésel ultra bajo azufre de España

- Al comparar el resultado obtenido del smoke point del diésel colombiano ilustrado en la figura 2.10 con el resultado obtenidos del diésel español ilustrado en la figura 2.11, se puede apreciar que el diésel de España tiene mejor *Smoke Point* que el diésel colombiano, aún cuando este último contiene un 5% de biodiesel exigido en su comercialización por la legislación colombiana. Esto podría explicarse por el posible elevado contenido de aromáticos y de azufre del diésel colombiano hacia la fecha de la toma de muestra.
- La adición entre 1 y 2% de DMC o DEC al diésel colombiano comercial ofrece un *Smoke Point* similar al obtenido con el combustible diésel español base de estudio y con aproximadamente 15 ppm de azufre.
- La adición de 5% de DMC o DEC al BD5 colombiano es comparable en *Smoke Point* a la adición de entre un 5 y un 7.7% de etanol en ULSD de España.
- La adición de 10% de DMC o DEC al BD5 es comparable en *Smoke Point* a la adición de un 10% de etanol en el ULSD de España.

Por último, los resultados sugieren que el DMC y el DEC se ensayen añadidos a un combustible similar al ULSD. Es posible que el efecto sea aún mejor si se

añade a un combustible con menos azufre y con un posible menor contenido de aromáticos.

2.3. Conclusiones

- Los ensayos de combustión de mezclas de gasolina con etanol, DMC y DEC al 10% en volumen, realizados con una relación de compresión de 10, sugieren la disminución de emisiones de NO_x, THC y la temperatura máxima en la cámara de combustión con respecto a la gasolina extra sin aditivos. La incorporación de DMC al 10% en volumen logra reducir en un 57% los NO_x. Adicionalmente, mezclas de gasolina con etanol, DMC y DEC al 10% en volumen disminuyen ligeramente la presión media indicada máxima en comparación con la gasolina.
- La adición de DEC, DMC y etanol en la gasolina no altera significativamente el consumo indicado del combustible original. En general, el consumo de combustible indicado de DEC, DMC y etanol se mantiene próximo al valor de la gasolina. Este es un parámetro importante para la selección de aditivos de gasolina en el diagnóstico de la combustión.
- La incorporación de 10% DMC a la gasolina con una relación de compresión de 10 produce leve aumento del consumo de combustible, mientras que el DEC y el etanol muestran un consumo de combustible similar al de la gasolina bajo condiciones de operación en la cual se aprovecha el poder antidetonante.
- El uso de carbonatos lineales muestra clara tendencia a aumentar el smoke point, es decir, a reducir la producción de hollín en la combustión difusiva.

Literatura Citada

1. Agarwal, A.K., *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science, 2007. **33**(3): p. 233-271.
2. Andrés Agudelo Santamaría, John Agudelo Santamaría y Pedro Benjumea. "Diagnóstico de la combustión de biocombustibles en motores". Imprenta Universidad de Antioquia, marzo 2007. Cataluña, R., et al., *Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines*. Fuel, 2008. **87**(15-16): p. 3362-3368.
3. Delledonne, D., F. Rivetti, and U. Romano, *Developments in the production and application of dimethylcarbonate*. Applied Catalysis A: General, 2001. **221**(1-2): p. 241-251.
4. Dunn, B.C., et al., *Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst*. Energy Fuels, 2002. **16**(1): p. 177-181.
5. Gasc, F., S. Thiebaud-Roux, and Z. Mouloungui, *Methods for synthesizing diethyl carbonate from ethanol and supercritical carbon dioxide by one-pot or*

- two-step reactions in the presence of potassium carbonate*. The Journal of Supercritical Fluids, 2009. **50**(1): p. 46-53.
6. Huang, Z., et al., *Performance and Emissions of a Compression Ignition Engine Fueled with Diésel /Oxygenate Blends for Various Fuel Delivery Advance Angles*. Energy Fuels, 2005. **19**(2): p. 403-410.
 7. Jessup, P.J.S.A., (CA), Brass, Stephen G. (Fullerton, CA), Croudace, Michael C. (Huntington Beach, CA), *Gasoline compositions containing carbonates*, in *UNITED STATES PATENT*. 1986, Union Oil Company of California (Los Angeles, CA): United States.
 8. Kanne, D.D.Y.L., (CA), Iwamoto, Ross Y. (Huntington Beach, CA), *Hydrocarbon fuel composition containing carbonate additive*, in *UNITED STATES PATENT*. 1990, Union Oil Company of California (Brea, CA): United States.
 9. Karas, L.J.U., Dehm, David C. (US), Piel, William J. (US), Sofranko, John A. (US), *Unsymmetrical dialkyl carbonate fuel additives.*, in *EPA*. 1992, Arco, Chem Tech (US).
 10. Katrib, Y., et al., *Atmospheric Loss Processes of Dimethyl and Diethyl Carbonate*. Journal of Atmospheric Chemistry, 2002. **43**(3): p. 151-174.
 11. Lu, X.C., et al., *Improving the Combustion and Emissions of Direct Injection Compression Ignition Engines Using Oxygenated Fuel Additives Combined with a Cetane Number Improver*. Energy Fuels, 2005. **19**(5): p. 1879-1888.
 12. Pacheco, M.A. and C.L. Marshall, *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive*. Energy Fuels, 1997. **11**(1): p. 2-29.
 13. Pan Keyu¹, C.S.C., Liu Ming An², S.C. Lee² (2002) *Performance of DMC blended diésel in reducing pollutant emissions*. Better Air Quality in Asian and Pacific Rim Cities (BAQ 2002), 19.1-19.8.
 14. Ribeiro, N.M., et al., *The Role of Additives for Diésel and Diésel Blended (Ethanol or Biodiésel) Fuels: A Review*. Energy Fuels, 2007. **21**(4): p. 2433-2445.
 15. Sakakura, T., J.-C. Choi, and H. Yasuda, *Transformation of Carbon Dioxide*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2365-2387.
 16. Tundo, P. and M. Selva, *The Chemistry of Dimethyl Carbonate*. Acc. Chem. Res., 2002. **35**(9): p. 706-716.
 17. Wei, L., et al., *Study on improvement of fuel economy and reduction in emissions for stoichiometric gasoline engines*. Applied Thermal Engineering, 2007. **27**(17-18): p. 2919-2923.
 18. Wen, L.-b., C.-Y. Xin, and S.-C. Yang, *The effect of adding dimethyl carbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission*. Applied Energy, 2010. **87**(1): p. 115-121.
 19. Armas O. (1998). Diagnóstico experimental del proceso de combustión en motores diesel de inyección directa. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
 20. Brunt M., Rai H. y Emtage A. (1998). The calculation of heat release energy from engine cylinder pressure data. SAE paper No. 981052.
 21. Swarts A., Yates A., Viljoen C. y Coetzer R. (2004). Standard knock intensity revisited: Atypical burn rate characteristics identified in the CFR octane rating engine. SAE paper No. 2004-01-1850.

22. Burgdorf K. y Denbratt I. (1997). Comparison of cylinder pressure based knock detection methods. SAE paper No. 972932.
23. Ferraro CV. y Millo F. (1998). Knock in S.I. engines: A comparison between different techniques for detection and control. SAE paper No. 982477.
24. Brown B. (2001). Combustion data acquisition and analysis. Final Year Project, Department of Aeronautical and Automotive Engineering, Loughborough University.
25. Xiaofeng G., Stone R., Hudson C. y Bradbury I. (1993). The detection and quantification of knock in spark ignition engines. SAE paper No. 932759.
26. Savitzky A. y Golay JE. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares, procedures. Analytical Chemistry, Vol. 36, No. 8, 1627–1639.
27. Hsu BD. (2002). Practical diesel-engine combustion analysis. Society of Automotive Engineers – SAE, Warrendale, EE.UU.
28. Brunt M. y Pond C. (1997). Evaluation of techniques for absolute cylinder pressure correction. SAE paper No. 970036..

CAPÍTULO 3

MECANISMO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DEL DEC

3.1 INTRODUCCIÓN

Con el fin de obtener una mejor comprensión del efecto de la adición de un aditivo oxigenado sobre el rendimiento y las emisiones de un motor de combustión interna, es necesario realizar simulaciones del motor empleando un modelo detallado del mecanismo químico de la combustión. En efecto, dicho mecanismo explicaría las rutas de transformación química del aditivo, y explicaría cómo se originan las principales especies que gobiernan la formación de los gases de escape del motor. Este modelo cinético también podría utilizarse en cálculos simplificados, tales como los modelos cero-dimensionales basados principalmente en la ley de conservación de la energía, en los que se asume homogeneidad espacial de las variables implicadas en el proceso, bajo condiciones de presión y temperatura similares a las que se encuentran en un motor. Por tanto, en este capítulo se presenta el mecanismo de reacción para la combustión del DEC propuesto en esta Tesis durante la pasantía realizada en el *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL). En el desarrollo del mecanismo se prestó especial atención a cómo la presencia de tres átomos de oxígeno en la estructura del DEC influye en la combustión del combustible reformulado. El mecanismo propuesto se validó con datos experimentales obtenidos en diferentes configuraciones experimentales: un reactor de chorro agitado (*jet-stirred reactor*, JSR), donde se obtuvieron datos de concentración de las especies involucradas en el proceso de oxidación del DEC; un reactor tubular de choque (*shock tube*, ST), donde se realizaron pruebas experimentales para determinar los tiempos de retraso del encendido; y, una máquina de compresión rápida (*rapid compression machine*, RCM). Estos resultados experimentales, obtenidos gracias a los contactos del LLNL con otros laboratorios internacionales, permitieron evaluar el ajuste del mecanismo en un amplio intervalo de temperaturas y de relaciones de equivalencia, y en condiciones de presiones cercanas a las experimentadas por un motor diésel. Inicialmente se discute el desarrollo del modelo de cinética química. Después se presenta la descripción del método experimental. Finalmente se muestran los resultados experimentales y de simulación.

3.2. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DE DEC

El mecanismo de reacción propuesto se desarrolló sobre la base del mecanismo de oxidación del carbonato de dimetilo (DMC) propuesto por Glaude et al [9]. Las reacciones de C1 a C4 se tomaron de la versión más reciente del mecanismo desarrollado por la Universidad Nacional de Irlanda, Galway [10]. La estructura molecular del DEC se muestra en la Figura 3.1, y las principales reacciones manipuladas en este trabajo se muestran en la Tabla 3.1 y se discuten a continuación. El total de reacciones desarrolladas en el mecanismo de la oxidación del DEC se recogen en uno de los anexos al final del manuscrito. A continuación, se discuten las reacciones claves.

Tabla 3.1. Expresiones de las constantes de reacción claves del mecanismo de oxidación del DEC.

	Reacción	A	n	Ea	Referencia
1	CCOC*OCC ↔ C ₂ H ₄ + CCOC*OOH	1.58e13	0	46.3	[11]
2	CCOC*OOH ↔ C ₂ H ₅ OH + CO ₂	1.24e13	0	32.7	[12]
3	CCOC*OOJ + C ₂ H ₄ ↔ CJOC*OCC	1.0e11	0	8.2	Este trabajo
4	CCOCJ*O + CH ₃ CHO ↔ CCJOC*OCC	11.1	3.14	11.2	[16]
5	C ₂ H ₅ OH + OH ↔ pC ₂ H ₄ OH + H ₂ O	1.16	3.7	-3.74	[17], a
6	C ₂ H ₅ OH+HO ₂ ↔ sC ₂ H ₄ OH + H ₂ O ₂	1.4e-5	5.26	8.27	[18]
7	CCOC*OCCCOO-1 ↔ CCOC*OCCJOOH-1	5.86E11	0	33.76	Este trabajo
8	CCOC*OCCCOO-1 ↔ CCJOC*OCCCOOH-1	2.59E09	0	17.91	Este trabajo
9	CCOC*OCCCOO-1 ↔ CJOC*OCCCOOH-1	9.18E08	0	19.16	Este trabajo
10	CCOC*OCCCOO-2 ↔ CCOC*OOCJCOOH-2	2.95E12	0	28.62	Este trabajo
11	CCOC*OCCCOO-2 ↔ CCJOC*OCCCOOH-2	2.31E11	0	21.37	Este trabajo

Notas:

$k=AT^n \exp(-Ea/RT)$; unidades: kcal mol⁻¹ s⁻¹)

"" indica doble enlace, "J" indica el sitio radical.

a: referida a la abstracción del sitio beta en el n-butanol, con un factor más bajo para dar cuenta del enlace CH más fuerte en el sitio beta del DEC.

3.2.1. Eliminación molecular del DEC

La eliminación molecular del DEC (R1, Tabla 3.1) produce de etileno y carbonato de hidrógeno de etilo (EHC); la constante de velocidad fue tomada de los resultados experimentales de Manion et al. [11] Posteriormente, el EHC se somete a una rápida eliminación molecular formando etanol y CO₂ (R2) [11]; la energía de activación de esta reacción fue tomada de la altura de la barrera calculada por Notario et al. [12], y el factor pre-exponencial se deriva de la velocidad calculada a 600K. Estas dos reacciones (R1 y R2) conducen a la reacción neta de DEC para formar etileno, etanol y CO₂, que es la ruta principal de consumo del DEC.

3.2.2. Reacciones de abstracción de átomos de H

Las reacciones de abstracción de átomos de H del DEC se basan en resultados previos de LLNL [13], con las modificaciones que se indican a continuación. Puesto que el DEC tiene dos grupos CH₂ en el sitio α (Fig. 3.1), cuyos enlaces CH son más débiles que los de un grupo CH₂ en un alcano (ya que el carbono también está vinculado a un átomo de oxígeno), se utilizó la constante de velocidad para la abstracción de hidrógeno de un enlace más débil (terciario CH) [13] en un alcano; este valor se multiplica por dos pues hay dos átomos de hidrógeno disponibles para la abstracción. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales sobre esta reacción, ya que es probable que exista algún enlace de hidrógeno entre el radical OH y el átomo de oxígeno en el DEC en el estado de transición, como se observa en los éteres [14] y alcoholes [15]. Para el grupo metilo en el sitio β del DEC, se asume que la constante de velocidad es la misma que para un grupo metilo en un alcano [13].

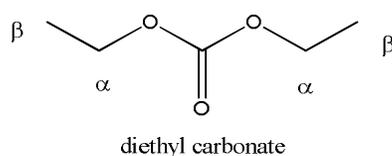


Figura 3.1. Estructura molecular del DEC y los sitios alfa y beta.

3.2.3. Descomposición radicalaria

Para este tipo de reacción la velocidad se especifica en la dirección inversa (exotérmica) [13]. En el caso de la reacción R3, la reacción inversa implica la adición de un enlace centrado en el carbono, radical resonantemente estabilizado a un doble enlace. Poco se sabe acerca de la constante de velocidad para este tipo de reacción que requiere la ruptura de la resonancia del radical con energía de activación de acompañamiento. Además, se conoce mucho menos acerca de la reacción del oxígeno con los radicales centrados en

comparación con los radicales centrados en el átomo de carbono. Por tanto, se considera que la velocidad es la misma que para la adición de un radical metilo al etileno. En este caso también se requiere un estudio más profundo, especialmente porque la descomposición de los radicales éster también se controla por esta vía.

Para la reacción R4, la reacción inversa involucra un radical de carbono centrado en la adición de oxígeno al lado de doble enlace en acetaldehído. En este caso se seleccionó la constante de velocidad de una reacción análoga que implica formaldehído [16].

Debido a que el DEC experimenta una reacción de eliminación molecular que forma etanol, la combustión de este compuesto juega un papel importante en la oxidación del DEC. Adicionalmente, los radicales OH y HO₂ son radicales claves bajo las condiciones de un reactor JSR, por la cual fue necesario modificar las reacciones de etanol con estos radicales a fin de obtener un buen ajuste para el mecanismo de DEC y la oxidación del etanol bajo condiciones de JSR, específicamente las reacciones de etanol con OH y HO₂ (R5 y R6 en la Tabla 1); las constantes de velocidad se tomaron de los trabajos de Sarathy et al. [17] y Zhou et al. [18], respectivamente. Estos valores de las constantes de velocidad se tradujeron en un retardo de la velocidad de oxidación del etanol, y la consecuente mejora en el ajuste de los perfiles de concentración de etanol simulado y experimental bajo condiciones de JSR.

3.2.4. Propiedades termoquímicas y de transporte

Los parámetros termodinámicos del DEC y especies relacionadas se obtuvieron con ayuda del software THERM [19]. Estos valores se basan en el método de contribución de grupos de Benson [20]

Las propiedades de transporte de todas las especies se determinaron a partir de las correlaciones desarrolladas por Gotoh, y Stewart [21] para calcular el diámetro de colisión y la profundidad del pozo de potencial en el modelo de Lennard-Jones, utilizando la presión crítica (P_c), la temperatura crítica (T_c), y el factor acéntrico (ω). Para el DEC, estos parámetros se tomaron de Yaws [22]. Para las especies que no tenían valores de P_c y T_c disponibles se utilizaron las propiedades de transporte de especies de estructura y tamaño similar. Para las especies radicalarias, se emplearon las propiedades de transporte de las especies parentales.

3.3. VALIDACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO

3.3.1. Metodología Experimental

3.3.1.1. *Jet-stirred reactor* (JSR)

Los datos experimentales para la obtención del perfil de concentraciones de especies fueron realizados en el reactor JSR disponible en el “Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement” adscrito al CNRS-Orleans de Francia, a cargo del Dr. Philippe Dagaut. Este reactor se ha utilizado ampliamente para la validación de múltiples mecanismos de nuevos combustibles reportados en revistas de alto impacto tales como *Combustion and Flame*. La realización de estos ensayos se llevó a cabo gracias al convenio de cooperación existente entre el LLNL y el ICARE-CNRS de Orleans Francia.

El reactor JSR utilizado se compone de un pequeño reactor esférico de sílice fundida (OD 4 cm) equipado con cuatro boquillas de 1 mm de diámetro interno cada una, Figura 3.2 [10,11]. Para los ensayos se emplearon reactivos de alta pureza: oxígeno (99,995%) y DEC (anhidro, 99%, Sigma-Aldrich). Los reactivos se diluyeron con nitrógeno (<100 ppm H₂O) y se mezclaron rápidamente antes de la admisión en los inyectores. Para reducir al mínimo los gradientes de temperatura dentro del JSR, los reactivos se precalentaron antes de entrar al reactor. El DEC se alimentó mediante una VP AD Shimadzu LC10 operando con un desgasificador en línea (Shimadzu DGU-20 A3), la cual distribuyó este compuesto mediante un atomizador-vaporizador calentado a 473 K. La dilución del DEC fue alta (1000 ppm de DEC) para minimizar la liberación de calor y los gradientes de temperatura al interior del reactor. Los gradientes de temperatura (de alrededor 1 K/cm a lo largo del eje vertical del reactor) se midieron mediante un termopar Pt-Pt / Rh-10% de 0.1 mm de diámetro situado dentro de un tubo de sílice de pared delgada para evitar efectos catalíticos.

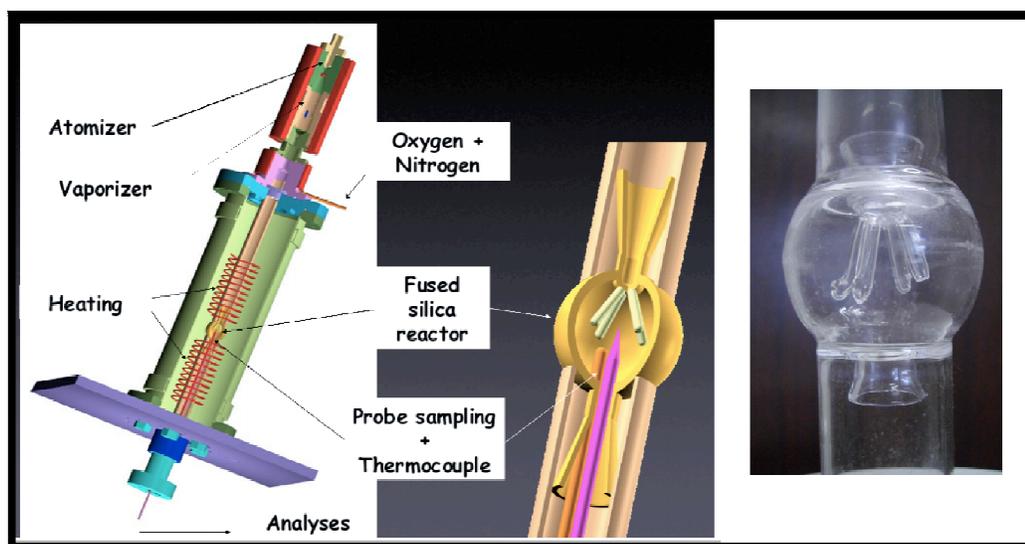


Figura 3.2. *Jet-Stirred Reactor* usado en la validación del mecanismo.

Una sonda de sílice fundida se utilizó para tomar las muestras al interior del reactor; las muestras se mantuvieron calientes (473 K) hasta su ingreso en los analizadores. Se usó un analizador en línea por FTIR, y, después de recolección y almacenamiento en bulbos de Pyrex, un cromatógrafo de gases (GC-MS Varian V1200, con columnas capilares DB- 624 para compuestos oxigenados, CP- Al₂O₃- KCl para los hidrocarburos, y Carboplot -P7 para hidrógeno y oxígeno; el cromatógrafo también tenía un detector TCD y un detector FID). La identificación de productos se realizó por medio de GC-MS; los patrones de fragmentación fueron comparados con datos obtenidos en trabajos anteriores [1] para especies similares.

Los experimentos se realizaron en estado estacionario, a una presión constante de 10 atm y un tiempo de residencia medio de 0,7 s. Se emplearon tres relaciones de equivalencia ($\phi = 0,5, 1, \text{ y } 2$), que se calcularon incluyendo el oxígeno en el combustible. Los reactivos fluyeron continuamente al JSR y la temperatura de los gases en el interior del reactor se aumentó gradualmente cubriendo el rango de temperatura entre 500 y 1200 K. Se observó una buena repetibilidad de las mediciones y un balance de carbono aceptable (entre 88 y 120 %).

Además del DEC, se midió hidrógeno, oxígeno, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etanol, etano, acetileno, etileno, óxido de etileno, etano, propeno, propano, acetaldehído, y formaldehído. La incertidumbre de la concentración fue aprox. $\pm 15 \%$, mientras que para la temperatura dentro del reactor y el tiempo de residencia fueron de $\pm 5 \text{ K}$ y $\pm 0,02 \text{ s}$, respectivamente.

3.3.1.2. Shock tube

Los datos experimentales para determinar los tiempos de retraso de encendido a alta temperatura se midieron en un reactor tubular de choque *Shock Tube* de alta presión, ubicado en el “Combustion Chemistry Centre”, perteneciente a “National University of Ireland”, Galway, a cargo del Prof. Henry Curran (ver figura 3.3). El *Shock Tube* tiene una longitud de 8,7 m de largo y un diámetro interno de 63,5 mm. Una sección de doble diafragma divide el tubo en una sección de 3 m y otra de 5,7 m; el diafragma se construyó con placas de 1,5 mm de espesor. Una mezcla de helio (99,99%) y nitrógeno (99,99%) se utilizó como gas de arrastre; la proporción de la mezcla se varió de 90:10 a 100:0 (He: N₂) para alcanzar una “shock pressure” de 30 atm y el tiempo de residencia deseado.

Se emplearon seis transductores de presión sobre la pared lateral, para medir la velocidad de la onda de choque incidente, la cual se utilizó para calcular la temperatura de la mezcla detrás de la onda de choque reflejada. Las presiones de la mezcla detrás de la onda de choque reflejada se midieron utilizando un transductor de presión localizado en la pared final. En el reactor empleado el aumento de presión antes de la ignición es de aproximadamente 3% / ms. Los experimentos se hicieron con mezclas DEC/aire con relaciones de equivalencia de 0,5, 1.0 y 2.0. Se empleó DEC de 98,0% de pureza. El aire se obtuvo mezclando oxígeno (99,5%) y nitrógeno (99,99%), con una relación O₂:N₂ = 21:79. La temperatura inicial de la mezcla de aire / DEC fue 373 K para la relación de equivalencia de 0,5, y 383 K para las demás relaciones de equivalencia. La temperatura de la onda de choque reflejada varió de aproximadamente 940 K a 1240 K. La presión inicial de la mezcla de aire / DEC se varió desde 0,47 hasta 1,05 atm para obtener la presión de choque de 30 atm. Los límites de incertidumbre estimados en las medidas son ± 1% en temperatura de choque, ± 5% en la presión de choque, ± 2% en la concentración de la mezcla, y ± 15% en el tiempo de retardo de encendido.

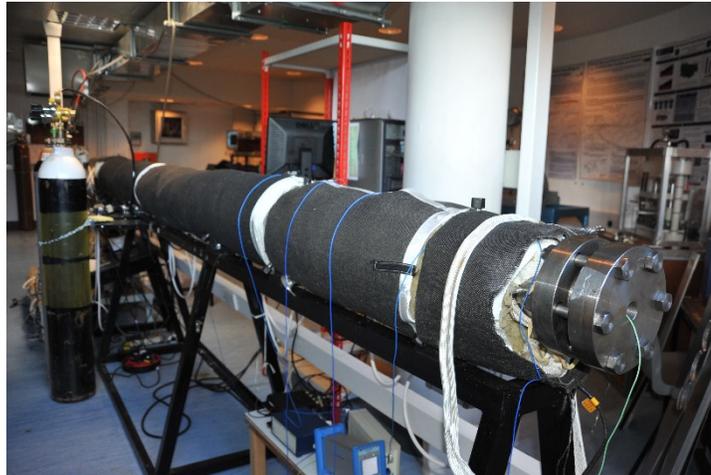


Figura 3.3 *Shock Tube* de alta presión usado en la validación del mecanismo.

3.3.1.3. Máquina de compresión rápida (RCM)

Los tiempos de retraso de encendido a baja temperatura se midieron utilizando la Máquina de Compresión Rápida del laboratorio “Combustion Chemistry Centre” perteneciente a “National University of Ireland”, Galway, a cargo del Prof. Henry Curran. El RCM de Galway ha sido utilizado para simular condiciones similares a las alcanzadas en motores de combustión interna, siendo capaz de comprimir un combustible gaseoso premezclado en aire hasta 40 atm en menos de 20 milisegundos, en un rango de temperaturas de 600 a 1050 K. El evento de auto-ignición es seguido por la medición en línea del cambio de presión dentro de la cámara y/o la luz emitida cuando el combustible se inflama (ver figura 3.4). Las cabezas del pistón (diámetro interior de 38,2 mm) tienen pequeñas incisiones para mejorar la homogeneidad de la temperatura en la cámara de combustión durante la post-compresión [16]. La relación de compresión fue de aproximadamente 15:1. Con el fin de alcanzar la presión deseada y la temperatura al final de la compresión, se varió la presión y temperatura inicial y la composición del gas inerte (N_2 o Ar). En la cámara de combustión se instaló un transductor de presión, revestido de silicona para reducir su sensibilidad a la temperatura. La temperatura del gas comprimido se calculó utilizando el modelo de Gaseq [14]. En algunos experimentos se reemplazó el oxígeno con nitrógeno, con el fin de obtener registros de presión-tiempo y volumen-tiempo utilizados para simular los efectos de la compresión y la pérdida de calor en las simulaciones cinéticas. Se emplearon las mismas condiciones de calentamiento usadas en estudios previos para alquilbencenos [12,13], cuyas presiones de vapor son mucho más bajas que la del DEC. La temperatura inicial se varió desde 333 hasta 413 K dependiendo de la temperatura deseada para el gas comprimido (se varió de aproximadamente

690 a 960 K). La presión inicial se varió de 0,82 a 0,99 atm para obtener una presión de gas comprimido de 30 atm. Se usaron relaciones de equivalencia DEC/aire de 0.5, 1.0 y 2.0; el oxígeno presente en el combustible se tuvo en cuenta al determinar la relación de equivalencia. Se usó DEC de 98,0% de pureza, oxígeno al 99,5%, nitrógeno al 99,99%, y argón al 99,99%. El aire se obtuvo mezclando el oxígeno y nitrógeno con una relación $O_2:N_2 = 21:79$. Se estimaron los siguientes límites de incertidumbre: ± 5 K para la temperatura de gas comprimido, $\pm 5\%$ para la presión de gas comprimido, $\pm 2\%$ en la concentración de la mezcla, y $\pm 10\%$ en el tiempo de retardo de encendido.

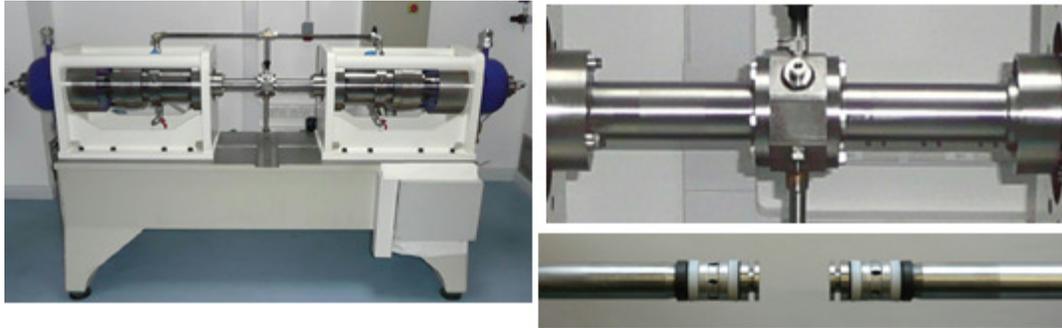


Figura 3.4 Máquina de Compresión Rápida usado en la validación del mecanismo.

3.3.2. Resultados

3.3.2.1. Perfiles de Composición a partir del reactor JSR

El software CHEMKIN - PRO (versión 15113) [51], se utilizó para simular la concentración en estado no estacionario de las diferentes especies. Los cálculos se llevaron a cabo para un tiempo de 20s para cada temperatura del reactor, con la finalidad de alcanzar las condiciones de estado estacionario. La comparación de los datos experimentales y simulados se muestra en la figura 3.5. Cada columna de la figura corresponde a una proporción específica de la relación de equivalencia (por ejemplo, 0.5, 1.0, y 2.0), mientras que cada fila muestra un conjunto de las especies evaluadas.

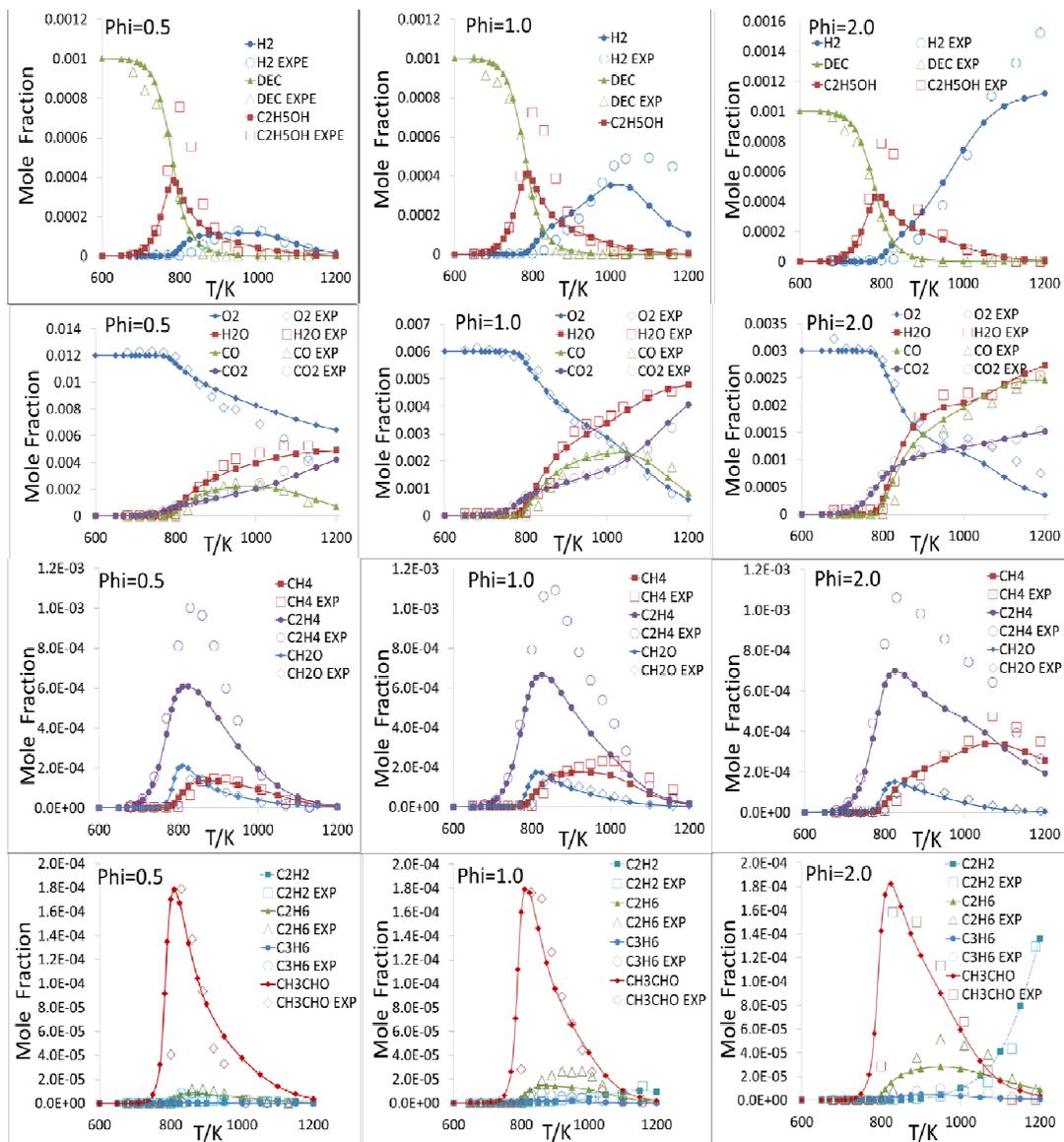


Figura 3.5. Perfiles experimentales (símbolos) y modelados (líneas) de las especies del DEC en el reactor JSR a 10 atm y tiempo de residencia 0.7 s para tres relaciones de equivalencia (0.5, 1.0 y 2.0)

El perfil de concentración del DEC predicho por el modelo se ajusta muy bien a los datos experimentales (ver primera fila) para todas las proporciones de equivalencia. El combustible se consume principalmente por eliminación molecular de etileno y EHC (R1), y el EHC se somete a una reacción rápida de eliminación molecular (R2) a etanol. Esta secuencia conduce a picos altos de etanol y de etileno en la Figura 3.5. El modelo predice concentraciones menores a las observadas: para el etanol es casi un 50% (primera fila) y alrededor de 40% para el etileno (tercera fila); esto puede deberse a un exceso

de 15% de carbono en los resultados experimentales, o a que la velocidad de consumo de especies intermedias en el modelo es demasiado alta. Por tanto, se requieren validaciones adicionales del sub-modelo del etanol en el reactor JSR bajo condiciones similares. Las fracciones molares de hidrógeno se ajustan bastante bien a los resultados experimentales a alta temperatura, tanto para la mezcla estequiométrica como para la mezcla rica.

Los perfiles de dióxido de carbono, agua y oxígeno (segunda fila) se ajustan bien, en general, a los datos experimentales, con alguna sobreestimación de oxígeno y subestimación de las otras especies a alta temperatura para el caso de relación de equivalencia de 2.0. La predicción de CO es muy buena, lo que es muy relevante ya que esta especie se utiliza a menudo como un indicador general de la reactividad del combustible [24].

La máxima concentración predicha para el formaldehído (tercera fila) está cercana al valor experimental. Así mismo, los perfiles de concentración de metanol se ajustan bien a lo observado experimentalmente. El perfil de acetaldehído también se ajusta muy bien a los resultados, con un ligero cambio a temperaturas más bajas de alrededor de 20K (cuarta fila).

Análisis de la ruta de reacción del DEC. La Figura 3.6 presenta un análisis de la ruta de reacción para la oxidación del DEC en el reactor JSR cuando el combustible es consumido en un 50 por ciento (780 K, 10 atm, $\phi = 1,0$). El combustible se consume inicialmente por eliminación molecular secuencial formando eventualmente los productos de etileno, etanol y CO₂. Estos son los tres principales productos de DEC en el reactor JSR en las condiciones de operación usadas. El siguiente producto principal es el acetaldehído que se forma a partir de la abstracción del átomo de H del sitio α en el combustible por OH y HO₂.

Otra ruta interesante implica el consumo del radical etoxi-formilo. Este radical se consume en una forma similar a su análogo el radical metoxi-formilo que ha sido ampliamente discutido en la literatura por su importante papel en la oxidación de ésteres de alquilo [9, 25, 26]. Por esta vía pueden producirse CO₂ y CO en una proporción de 85:15 a 780 K, como se muestra en la Fig. 3.6. Esto es similar a lo observado por Glaude y col. [9], donde se encontró que el rendimiento a CO₂ era mucho mayor que el rendimiento a CO.

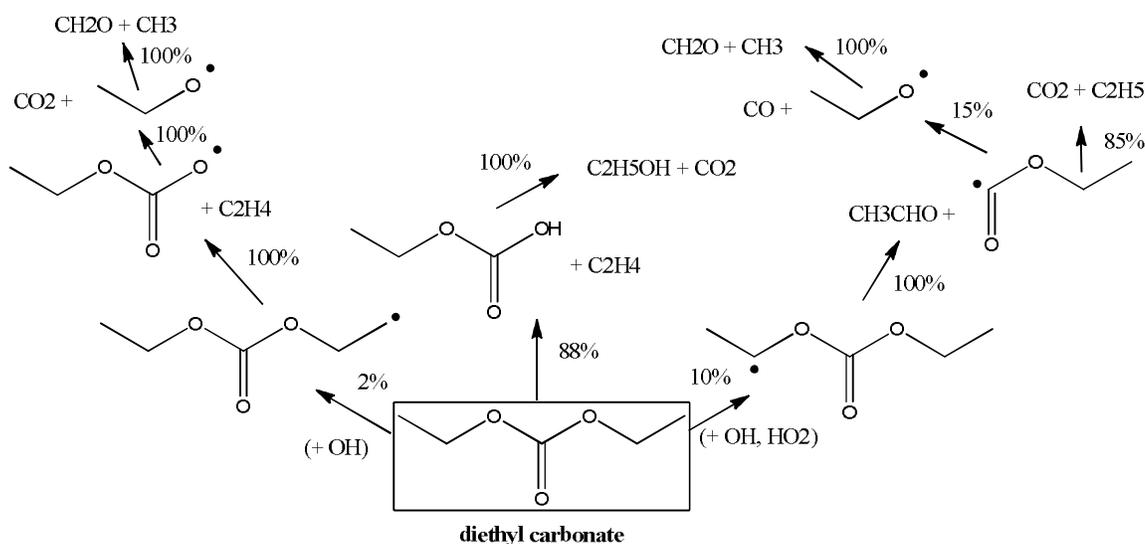


Figura 3.6. Ruta de reacción para la oxidación del DEC a 50% del combustible consumido en un reactor JSR a 10 atm, $\tau = 0,7$ s, $\phi = 1,0$, $T = 780$ K y fracción molar inicial de combustible de 0.001. Los porcentajes representan el flujo neto de la reacción de las especies indicadas.

Análisis de sensibilidad. Se realizó un análisis de sensibilidad para las condiciones de operación del JSR (780 K, 10 atm y $\phi = 0,5, 1,0$ y $2,0$.), Figura 3.7, con el fin de comprender mejor la oxidación de DEC. La figura muestra la sensibilidad de la concentración de OH a los cambios en las constantes de velocidad empleando, y se obtuvo con el software Chemkin Pro [23]; se seleccionó la especie OH por ser el radical más importante que reacciona con el combustible y consume productos intermedios bajo las condiciones del JSR. Se encontró que la formación de OH es controlada por la secuencia de reacción del DEC con HO_2 para formar H_2O_2 , seguida por la descomposición de esta especie. En diferentes estudios se ha resaltado la importancia de esta ruta de ramificación (por ejemplo, Pitz y col. [27]) en la oxidación de combustibles a bajas temperaturas y presiones elevadas. Es interesante observar que el HO_2 preferentemente abstrae el átomo de H en el sitio α debido a la resistencia de la unión más débil C-H en este sitio en comparación con el sitio β . La reacción principal que inhibe la formación de radicales OH es la auto reacción de HO_2 para formar H_2O_2 ya que conduce a la terminación de la cadena.

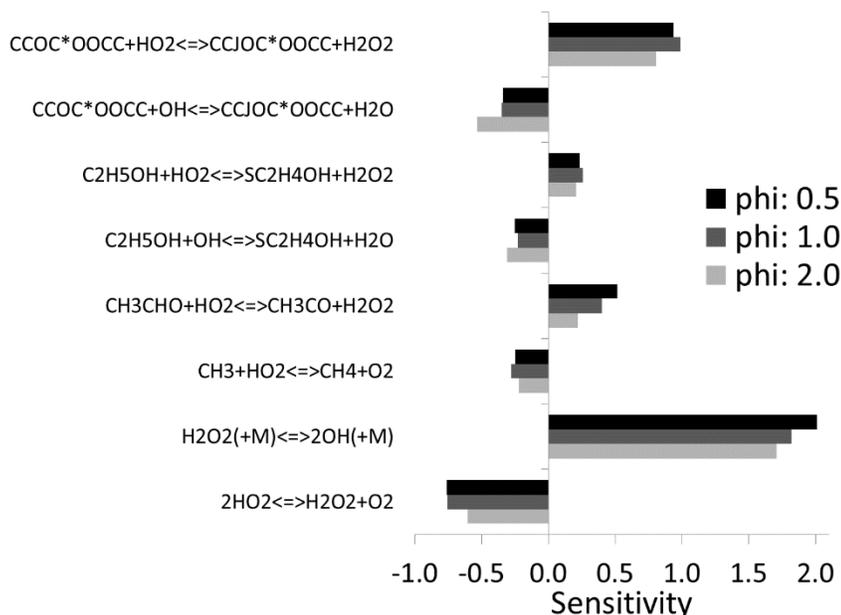


Figura 3.7. Analisis de sensibilidad de la concentración del OH con respecto a la velocidad de reacción en el reactor JSR a 780K, 10 atm, y $\phi = 0,5, 1,0$ y $2,0$.

3.3.2.2. Tiempo de retardo de encendido (*Ignition Delay Time*)

El tiempo de retardo de encendido se modeló con el código de un reactor batch homogéneo disponible en CHEMKIN - PRO (versión 15113) [23]. El mecanismo cinético propuesto se comparó con los datos de retardo de ignición obtenidos en el reactor tubular de choque (ST) y en la máquina de compresión rápida (RCM). Para la simulación de los experimentos de la RCM se emplearon registros de la variación del volumen con el tiempo para incluir los efectos del dispositivo experimental, tales como la pérdida de compresión y de calor. En las simulaciones del ST se emplearon condiciones de volumen constante, sin incluir los efectos del dispositivo experimental; esta suposición es necesaria por la dificultad relativa de los tiempos de retardo de encendido medidos en este estudio por el "Shock Tube" (menos de 2 ms en la mayoría de los casos) en el que el aumento de la presión antes de la ignición (3% / ms) no afecta significativamente la simulación de tiempos de retardo de ignición cortos.

La Figura 3.8 muestra la comparación de los resultados experimentales con los del modelo para los tiempos de retardo de ignición del DEC a relaciones de equivalencia de 0,5, 1,0 y 2,0 y una presión inicial de 30 atm. Se observa que el tiempo de retardo de encendido aumenta exponencialmente con el inverso de la temperatura, sobre toda la región de temperatura en relaciones de equivalencia de $\phi = 0,5$, y la región de alta temperatura a $\phi = 1,0$ y $2,0$. Por otro

lado, en la región de baja temperatura en condiciones de relación de equivalencias de $\phi = 1.0$ y 2.0 , las pendientes de las curvas disminuyen en comparación con el caso $\phi = 0.5$. La curva para $\phi = 2$ exhibe un comportamiento del coeficiente de temperatura negativa (NTC). Por tanto, puede concluirse que el mecanismo propuesto captura la tendencia general de los resultados experimentales. Sin embargo, el modelo sobre-predice retrasos de encendido en la región de baja temperatura hasta en un factor de dos para $\phi = 2$. El anterior resultado es un importante hallazgo para la oxidación del DEC por la posible viabilidad de ser empleado o utilizado en futuros motores de llama a bajas temperaturas.

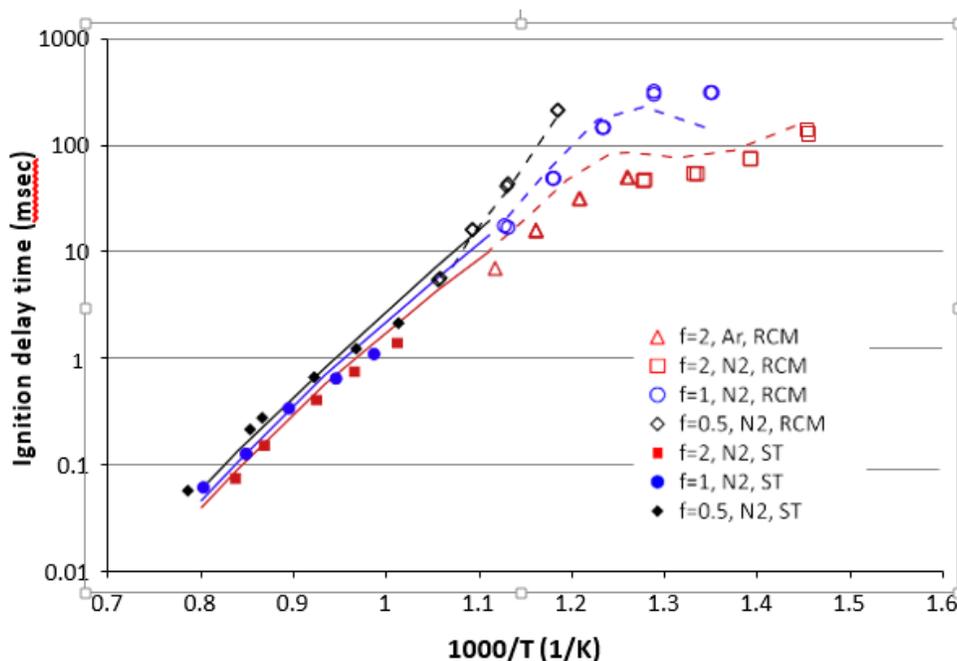


Figura. 3.8. Tiempos de encendido de retardo para mezclas aire/DEC en 30 atm y tres diferentes relaciones de equivalencia (0,5, 1,0 y 2,0) para un Shock Tube y una RCM.

3.4. CONCLUSIONES

- El modelo cinético propuesto se ajusta adecuadamente a los valores experimentales encontrados en un JSR, el intervalo de temperatura 600-1200K y en relación de equivalencia de 0,5, 1 y 2. El modelo indica que la descomposición del DEC se lleva a cabo principalmente para producir etileno, etanol y CO_2 , resaltando la importancia del etileno y el etanol bajo las condiciones de un JSR, en consonancia con lo propuesto por Manion y col. [11] para la eliminación molecular del DEC.

- Aunque la ruta principal de reacción del DEC es a través de reacciones de eliminación moleculares, la reacción principal que controla los niveles de radicales OH son las reacciones del DEC con HO₂.
- Los tiempos de retardo de encendido para DEC, medidos en un Shock Tube y en una RCM a una presión de 30 atm, relaciones de equivalencia de 0,5, 1,0 y 2,0, y en rango de temperatura de 660-1300 K, mostraron un comportamiento cercano de NTC.

Literatura Citada

1. M. Kozak, J. Merkisz, P. Bielaczyc, A. Szczotka, SAE Paper 2009-01-2696, 2009.
2. M. A. Pacheco, C. L. Marshall, Energy Fuels 11 (1) (1997) 2-29.
3. Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, Fuel 87 (12) (2008) 2691-2697.
4. L. Liang, C. V. Naik, K. V. Puduppakkam, C. Wang, A. Modak, E. Meeks, H.-W. Ge, R. D. Reitz, C. J. Rutland, SAE Paper 2010-01-0178, 2010.
5. Z. Luo, M. Plomer, T. Lu, S. Som, D. E. Longman, Combust. Theor. Model. (2011), DOI:10.1080/13647830.2011.631034.
6. F. Contino, H. Jeanmart, T. Lucchini, G. D'Errico, Proc. Combust. Inst. 33 (2) (2011) 3057-3064.
7. G. Dayma, S. M. Sarathy, C. Togbe, C. Yeung, M. J. Thomson, P. Dagaut, Proc. Combust. Inst. 33 (1) (2011) 1037-1043.
8. P. Dagaut, M. Cathonnet, J. P. Rouan, R. Foulatier, A. Quilgars, J. C. Boettner, F. Gaillard, H. James, J. Phys. E Sci. Instrum. 19 (3) (1986) 207-209.
9. P. A. Glaude, W. J. Pitz, M. J. Thomson, Proc. Combust. Inst. 30 (1) (2005) 1111-1118.
10. W. K. Metcalfe, S. Burke, H. J. Curran *Chemical kinetic mechanism for C1 to C4 hydrocarbons*, Version: c3_54.7.inp; 2011.
11. J. Herzler, J. A. Manion, W. Tsang, J. Phys. Chem. A 101 (30) (1997) 5494-5499.
12. R. Notario, J. Quijano, C. Sánchez, E. Vélez, J. Phys. Org. Chem. 18 (2) (2005) 134-141.

13. S. M. Sarathy, C. K. Westbrook, M. Mehl, W. J. Pitz, C. Togbe, P. Dagaut, H. Wang, M. A. Oehlschlaeger, U. Niemann, K. Seshadri, P. S. Veloo, C. Ji, F. N. Egolfopoulos, T. Lu, *Combust. Flame* 158 (12) (2011) 2338-2357
14. C. W. Zhou, J. M. Simmie, H. J. Curran, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (26) (2010) 7221-7233.
15. C.-W. Zhou, J. M. Simmie, H. J. Curran, *Combust. Flame* 158 (4) (2011) 726-731.
16. L. K. Huynh, A. Violi, *J. Org. Chem.* 73 (1) (2008) 94-101.
17. S. M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga, M. Mehl, P. Oßwald, W. K. Metcalfe, C. K. Westbrook, W. J. Pitz, K. Kohse-Höinghaus, R. X. Fernandes, H. J. Curran, *Combust. Flame* (2011) In press.
18. C.-W. Zhou, J. M. Simmie, H. J. Curran, *Combust. Flame* (2011) Submitted.
19. E. R. Ritter, J. W. Bozzelli, *Int. J. Chem. Kinet.* 23 (9) (1991) 767-778.
20. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, John Wiley, New York, 1976, p. 272-298.
21. L. S. Tee, S. Gotoh, W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 5 (3) (1966) 356-363.
22. C. L. Yaws *Yaws' Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons* (Electronic Edition).
[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display? EXT KNOVEL DISPLAY bookid=2906&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2906&VerticalID=0)
23. *CHEMKIN-PRO Release 15105, 13-Sep-2010*, Reaction Design, Inc: San Diego, CA, 2010.
24. D. B. Lenhert, D. L. Miller, N. P. Cernansky, *Combust. Sci. Technol.* 179 (5) (2007) 845-861.
25. A. Farooq, D. F. Davidson, R. K. Hanson, L. K. Huynh, A. Violi, *Proc. Combust. Inst.* 32 (1) (2009) 247-253.
26. L. R. McCunn, K. C. Lau, M. J. Krisch, L. J. Butler, J. W. Tsung, J. J. Lin, *J. Phys. Chem. A* 110 (4) (2006) 1625-1634.
27. W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Combust. Flame* 63 (1-2) (1986) 113-133.
28. C. K. Westbrook, W. J. Pitz, H. J. Curran, *J. Phys. Chem. A* 110 (21) (2006) 6912-6922.

29. P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, R. Malhotra, S. R. Kirby, A. L. Boehman, *Combust. Flame* 154 (1-2) (2008) 191-205.
30. C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, *Environ. Sci. Technol.* 45 (6) (2011) 2498-2503.

CAPÍTULO 4

APORTES DEL ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DEL DEC

En primer lugar, se logró obtener información primaria sobre el impacto en las prestaciones mecánicas y ambientales en un motor de encendido provocado mediante el poder antidetonante del DEC en mezclas con gasolina y, adicionalmente, se generó por primera vez información sobre el efecto de las mezclas de DEC con gasolina sobre un MEP en la producción de emisiones de gases contaminantes. Esto confirma la utilidad y versatilidad del uso del DEC para la disminución de las emisiones de vehículos accionados con gasolina bajo ciertas condiciones de operación.

En segundo lugar, se logró desarrollar por primera vez un mecanismo de la cinética de oxidación del DEC, el que contribuirá a comprender el rol del DEC en la disminución de hollín, reportado en varios estudios de motores accionados a diesel. Por esto, los resultados del estudio, obtenidos en un trabajo conjunto con importantes investigadores internacionales en el desarrollo y validación de mecanismos cinéticos, fueron presentados parcialmente el 34th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COMBUSTION (Polonia) y recientemente se publicaron en la revista Combustion and Flame.

En tercer lugar, se evidenció un comportamiento muy particular, presentado por pocos combustibles, que sería muy útil para favorecer la combustión a bajas temperaturas, tal como es un comportamiento cercano de NTC (coeficiente de temperatura negativo); esto se observó en los resultados obtenidos de los tiempos de retraso al encendido para DEC, medidos en un Shock Tube y en una RCM. Esto es de particular importancia en el contexto internacional de desarrollo de motores que realicen procesos de combustión a bajas temperaturas, en aras de disminuir al máximo las emisiones de contaminantes.

ANEXOS

ANEXO A

A.1. CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

1.1. Calibración del sistema de captura de datos de presión interna.

A continuación se muestran los equipos utilizados en la calibración del sistema de captura de datos de presión en cámara:

1. Amplificador de carga Kistler 5011B

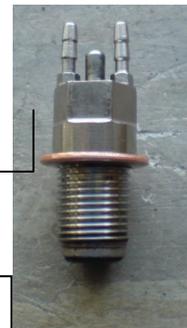


Configuración requerida en nuestros ensayos:
Sensibilidad del sensor piezoeléctrico AVL: 35 pC/bar
Máxima presión 70 bar para máximo voltaje 10V,

2. Captador piezoeléctrico de presión AVL 12QP505cl:

Rango de medida: 0-150(2175) bar (psi).

Sensibilidad: 35pC/bar.



Sensor
piezoeléctrico
de presión AVL

Acople de unión
entre el Sensor
piezoeléctrico y el
calibrador de peso
muerto

Calibrador de peso
muerto

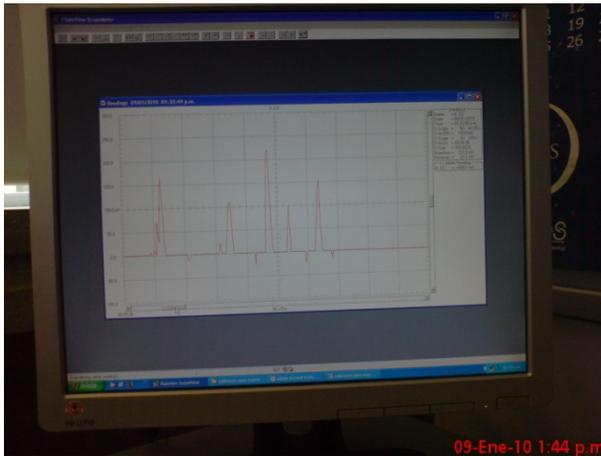
3. Osciloscopio

FLUKE (FLUKE VIEW SCOPEMETER)

56-1600pC/V.



4. Visualización de datos de voltaje en computador del software FLUKE:



En la figura A1, se muestran las curvas de calibración del sistema de captura de datos de presión en cámara utilizando un calibrador de peso muerto, en los cuales se puede observar un comportamiento lineal y sin diferencias apreciables entre las curvas obtenidas con carga y descarga de peso en el calibrador de peso muerto. El valor de las pendientes ratifica igualdad de inercia en las mediciones, las cuales son promediadas para utilizarse como factor de equivalencia entre las unidades de presión y voltaje requerido en el diagnóstico de la combustión. El factor de equivalencia obtenido en la calibración fue 11.6605 bar/V.

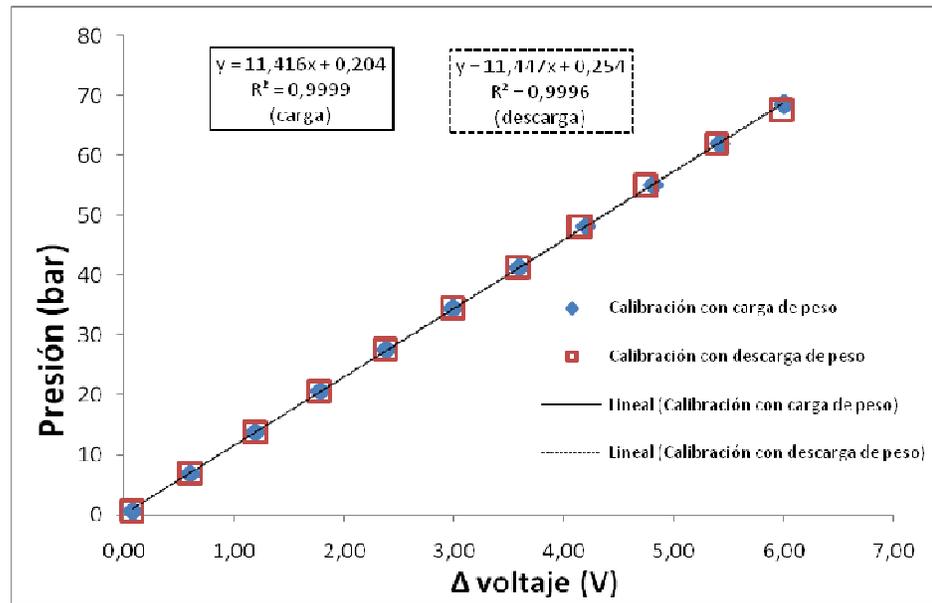
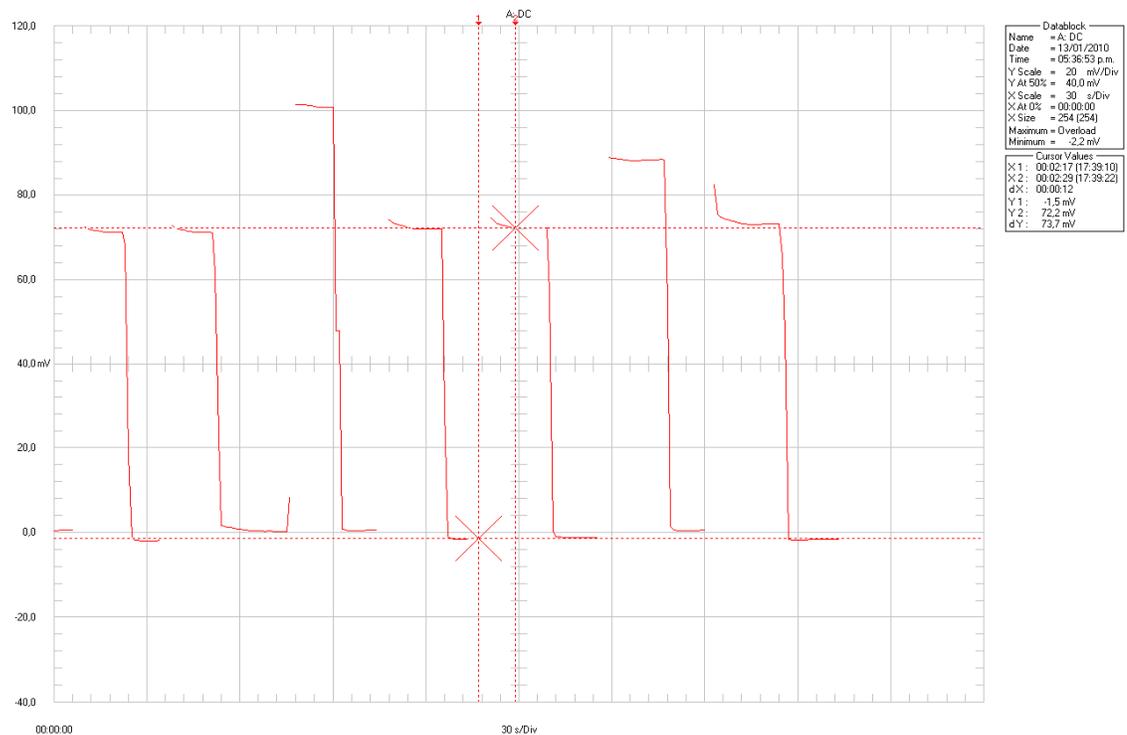


Figura A.1. Curva de calibración obtenida del sistema de captura de datos de presión en cámara: sensor piezoeléctrico AVL 12QP505cl y amplificador de carga Kistler 5011B (ver anexos A1.1, A1.2 y A1.3)

1.2. Validación del sistema electrónico de captura de datos de presión en cámara de combustión.

Se obtuvieron curvas de calibración de la instrumentación empleada en el sistema (sensor piezoeléctrico AVL 12QP505cl, amplificador de carga Kistler Ref 5011B, entre otros), empleando la sensibilidad del sensor piezoeléctrico descrita al inicio de este capítulo. A continuación se puede apreciar la estabilidad de la medición de la Presión vs ΔV (delta del voltaje) a partir del gradiente de voltaje observado a través de la siguiente figura A.2 por cada punto de presión ejercido sobre el sensor piezoeléctrico, obtenidos en la calibración del sistema de captura de datos de presión en cámara con carga de peso.



Delta de voltaje para 10 psi (0.69 bar)

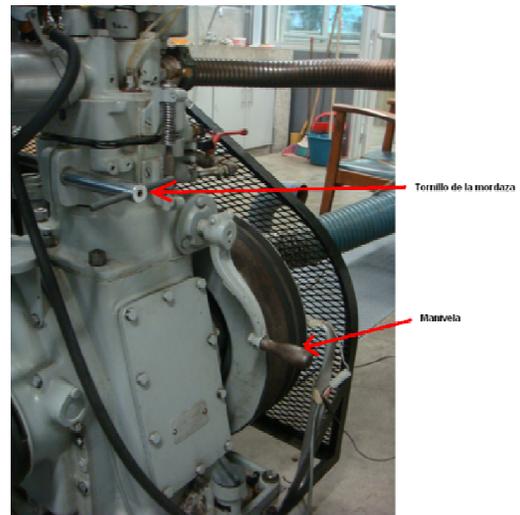
Figura A.2. Ejemplo de la captura de un dato obtenido en la calibración del sensor de presión.

2. COMPONENTES DEL MOTOR CFR

2.1. Relación de compresión



Micrómetro utilizado para graduar la relación de compresión.



Sistema para variar la relación de compresión

Figura A.3. Relación de compresión

2.2 Avance de encendido

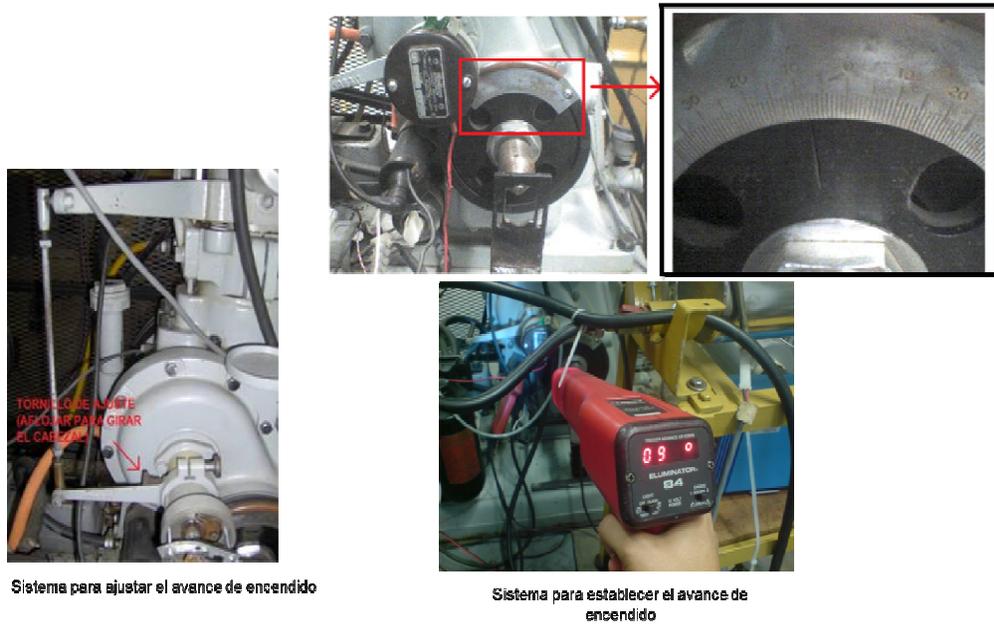


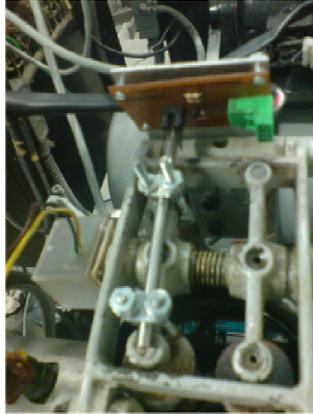
Figura A.4. Avance de encendido

2.3. Medición del combustible y del aire



Figura A.5. Medición del combustible y del aire

2.4. Apertura de la válvula y sistema de inyección



Sensor de válvula abierta



Sistema de inyección e inyector



Figura A.6. Apertura de la válvula y sistema de inyección

3. INTERFAZ GRÁFICA DEL PROGRAMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS TUKANO

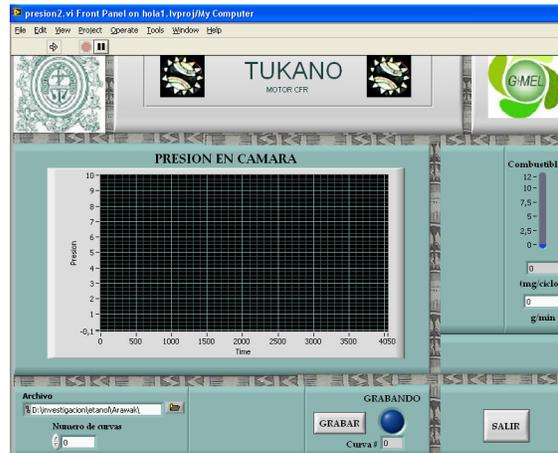


Figura A.7. Visualización de la interface gráfica del algoritmo para la captura de datos de presión en cámara.

ANEXO B

Mecanismo de la cinética de oxidación del DEC

!DEC ver. 4.2 2014-10-03

! H. Nakamura, H. Curran, A. D. Polo Cordoba, W. J. Pitz, P. Dagaut, C. Togbe, S. M. Sarathy,
M. Mehl, J. Agudelo, F. Bustamante,

! "An experimental and modeling study of diethyl carbonate oxidation"

! submitted to Combustion and Flame in 2014.

!

elements

c

h

n

o

ar

he

end

!-----!

Species

!!!*****

!!!----- Diethyl carbonate species-----

!!!*****

dec	cjcoc*oocc	ccjoc*oocc	ccoc*oocj
ccoc*ooh	cjcoc*ooh	ccjoc*ooh	cjoc*ooh
ccoc*ooj	ccocj*o	hoc*ooh	c*coc*oocc
c*coc*ooccj	c*coc*oocjc	c*coc*ooh	c*ccj*o
hooch2cho	ojch2cho	hcohco	ccoc*ooccooh-2
ccoc*ooccooh-1	ccoc*ooccoo-2	ccoc*ooccoo-1	ccoc*oocjcooh-2
ccoc*ooccjooh-1	ccjoc*ooccooh-2	ccjoc*ooccooh-1	cjcoc*ooccooh-1
dec-ooh-12-o2	dec-ooh-21-o2	dec-ooh-23-o2	dec-ooh-13-o2
dec-ooh-14-o2	dec-ket-12	dec-ket-21	dec-ket-23

dec-ket-13 dec-ket-14 ccoc*oocco-2 ccoc*oocco-1
ccoc*oo-coc c2h2o2

end

!-----!

reactions

! ***** Diethyl carbonate reactions

! *****

! *** Initiation: Diethyl carbonate ***

! *****

! HN = Hisashi Nakamura

! WJP = William J. Pitz

!-----

!*** Molecular elimination from diethyl carbonate ***

!-----

dec = c2h4 + ccoc*ooh 1.1E+13 0.00 4.63E+04 !Ea, A from Rate expression diethyl
carbonate(Manion et al JPCA 101, 1997

!-----

!*** Unimolecular decomposition of diethyl carbonate ***

!-----

cjcoc*oocc + h = dec 1.0E+14 0.0 0.0 !From Sarathy et al, C8, C&F (2011)

ccjoc*oocc + h = dec 1.0E+14 0.0 0.0 !From Sarathy et al, C8, C&F (2011)

ccoc*ooj + ch3 = dec 1.0E+13 0.0 0.0 !From Sarathy et al, C8, C&F (2011)

ccoc*ooj + c2h5 = dec 3.0E+13 0.0 0.0 !Assumed the same as high pressure rate
forch3o+ch3=>ch3och3 from Fischer et al., Dimethyl Ether, IJCK 3 2:713-740 (2000).

ccocj*o + c2h5o = dec 3.0E+13 0.0 0.0 !Assumed the same as high pressure rate
forch3o+ch3=>ch3och3 from Fischer et al., Dimethyl Ether, IJCK 3 2:713-740 (2000).

!-----

!*** o2 additions to diethyl carbonate ***

!-----

dec + o2 = cjoc*ooc + ho2 6.60E+13 0.00 5.23E+04 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011) degeneracy=6

dec + o2 = ccjoc*ooc + ho2 4.40E+13 0.00 4.82E+04 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8 C&F (2011) degeneracy=4

!-----

!*** DEC H-atom Abstraction rxns ***

!-----

dec + oh = cjoc*ooc + h2o 3.41E+01 3.62 -273.0 !HNv4.1e taken from Mendes et al. JPCA 118 (2014) 4889-4899, degeneracy=6, factor=2.5, EE beta

dec + oh = ccjoc*ooc + h2o 1.34E+01 3.66 -4095.0 !HNv4.1e taken from Mendes et al. JPCA 118 (2014) 4889-4899, degeneracy=4, factor=2.5, EE alpha

dec + h = cjoc*ooc + h2 1.33E+06 2.54 6756.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011) degeneracy=6

dec + h = ccjoc*ooc + h2 2.41E+06 2.40 2583.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=4

dec + ch3 = cjoc*ooc + ch4 9.06E-01 3.65 7154.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011) degeneracy=6

dec + ch3 = ccjoc*ooc + ch4 2.40E-09 6.36 893.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=4

dec + o = cjoc*ooc + oh 1.96E+06 2.43 4750.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011) degeneracy=6

dec + o = ccjoc*ooc + oh 1.53E+06 2.41 1140.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=4

dec + ho2 = cjoc*ooc + h2o2 2.06E+00 3.98 18714.9 !HNv4.1e taken from Mendes et al. JPCA 117 (2013) 14006-14018, degeneracy=6, factor=2.5, primary beta

dec + ho2 = ccjoc*ooc + h2o2 1.89E-04 4.90 10684.0 !HNv4.1e taken from Mendes et al. JPCA 117 (2013) 14006-14018, degeneracy=4, factor=2.5, secondary alpha

dec+ch3o=cjoc*ooc+ch3oh 4.34E+11 0.00 6458.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011) degeneracy=6

dec+ch3o=ccjoc*ooc+ch3oh 9.16E+05 0.00 2873.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=4

dec+ch3o2=cjoc*ooc+ch3o2h 1.39E+00 3.97 18280.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011) degeneracy=6

dec+ch3o2=ccjoc*ooc+ch3o2h 4.12E+02 3.12 13190.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=4

dec+c2h3=cjcoc*oocc+c2h4 1.00E+12 0.00 18000.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011) degeneracy=6

dec+c2h3=ccjoc*oocc+c2h4 8.00E+11 0.00 14300.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=4

dec+c2h5=cjcoc*oocc+c2h6 1.00E+11 0.00 13400.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011) degeneracy=6

dec+c2h5=ccjoc*oocc+c2h6 4.00E+11 0.00 7900.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=4

!-----

!*** radical H addition to DEC ***

!-----

dec+h=>ccoc*ooh+c2h5 3.79E+16 -1.39 5402.0 !Analogy with ch2o+h=ch2oh, Held and Dryer, IJCK, 30, 805 (1998)

!-----

!*** consumption of radicals from DEC ***

!-----

ch2o+ccocj*o=ccoc*oocj 3.89E11 0.0 22000.0 !WJP: Analogy with ch2o+hco from Dooley et al. IJCK2010 (They base Ea on Radom's Ea for ch3 addition to ch2o)

ccoc*oocj=ch3cho+ch3oco 9.10E+00 2.55 10960.0 !WJP: isomerization to ccjoc*ooc and decomposition (to avoid adding a new species ccjoc*ooc)

! rate constant is analogous to primary to secondary isomerization rate in alkanes. Sarathy et al. CnF2011

cjcoc*oocc=ccoc*ooj+c2h4 2.28e+11 0.667 2.350e+04 !HN Analogy with c2h5o+c2h4 [K. Yasunaga, et al., J. Phys. Chem. A 114 (2010) 9098-9109]

ccocj*o+ch3cho=ccjoc*oocc 1.11E+01 3.14 1.12E+04 !Analogy with reaction rate rule ch3ch2ch2c*o+ch2o=ch3ch2ch2c*oocj from Huynh and Violi JOC 2008.

ccoc*ooj=ccjoc*ooh 5.32E-10 6.20 6.71E+03 !Analogy with rate of pc4h9o<=>c4h8oh-3. from Zheng and Truhlar 2008

ccoc*ooj=cjcoc*ooh 1.32E-01 3.63 2.69E+03 !Analogy with rate of pc4h9o<=>c4h8oh-4. from Sarathy about Butanol isomers mech_ver 4.5

c2h5o+co2=ccoc*ooj 5.58E+01 2.81 5.97E+03 !Analogy with rate of ch3o+ccc=c=co<=>cccjoc*ooc from Huynh and violi (3a=3h+ch3o) JOC 2008

!REF: PRIVATE COMMUNICATION FROM S.J. KLIPPENSTEIN, 2013 (Analogy with rate of ch3oco=ch3o+co):

ccocj*o<=>c2h5o+co 8.691E+017 -1.810 13656.7

PLOG/ 0.0500 1.030E+003 1.290 25401.0/

PLOG/ 1.0000 4.090E+005 0.810 21969.1/

PLOG/ 10.0000 9.020E+014 -1.720 21767.5/

PLOG/ 100.0000 2.825E+022 -3.440 23592.4/

!REF: PRIVATE COMMUNICATION FROM S.J. KLIPPENSTEIN, 2013 (Analogy with rate of ch3oco=ch3+co2):

ccocj*o<=>c2h5+co2 8.691E+017 -1.810 13656.7

PLOG/ 0.0500 9.720E+012 -1.310 9416.7/

PLOG/ 1.0000 1.250E+016 -1.830 11340.8/

PLOG/ 10.0000 1.040E+018 -2.100 12826.9/

PLOG/ 100.0000 8.690E+017 -1.810 13656.7/

!-----

!*** Unimolecular decomposition of ethyl hydrogen carbonate (EHC): ccoc*ooh ***

!-----

!ccoc*ooh => c2h5oh + co2 3.67E+12 0.00 4.63E+04 !Ea, A from Rate expression DEC (Manion et al JPC A 101 5494-5499)

! A-factor divided by 3 for only one possible H instead of 3.

ccoc*ooh => c2h5oh + co2 1.24E+13 0.00 3.27E+04 !Derived from Notario et al. 2005, J. Phys. Organ. Chem. p134-141.

! They give rate constant at 600K. Used their barrier height of 32.7 kcal and derived A-factor.

!-----

!*** o2 abstractions from ethyl hydrogen carbonate ***

!-----

ccoc*ooh + o2 = cjoc*ooh + ho2 3.00E+13 0.00 5.23E+04 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

ccoc*ooh + o2 = ccjoc*ooh + ho2 2.00E+13 0.00 4.82E+04 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

!-----

!*** rxns bond breaking ethyl hydrogen carbonate ***

!-----

cjcoc*ooh + h = ccoc*ooh 1.0E+14 0.0 0.0 ! From Sarathy et al, C8, C&F (2011)

ccjoc*ooh + h = ccoc*ooh 1.0E+14 0.0 0.0 ! From Sarathy et al, C8, C&F (2011)

cjoc*ooh + ch3 = ccoc*ooh 1.0E+13 0.0 0.0 ! From Sarathy et al, C8, C&F (2011)

co2+ oh + c2h5 = ccoc*ooh 3.0E+13 0.0 0.0 !Assumed the same as high pressure rate for ch3o+ch3=>ch3och3 from Fischer et al.,

! Dimethyl Ether,IJCK 32:713–740 (2000).

co+ oh + c2h5o = ccoc*ooh 3.0E+13 0.0 0.0 !Assumed the same as high pressure rate for ch3o+ch3=>ch3och3 from Fischer et al.,

! Dimethyl Ether,IJCK 32 :713–740 (2000).

ccocj*o + oh = ccoc*ooh 3.0E+13 0.0 0.0 !Assumed the same as high pressure rate for ch3o+ch3=>ch3och3 from Fischer et al.,

! Dimethyl Ether,IJCK 32 :713–740 (2000).

ccoc*ooj + h = ccoc*ooh 3.0E+13 0.0 0.0 !Assumed the same as high pressure rate for ch3o+ch3=>ch3och3 from Fischer et al.,

! Dimethyl Ether,IJCK 32 :713–740 (2000).

!-----

!*** ethyl hydrogen carbonate H-atom abstraction rxns ***

!-----

ccoc*ooh + oh = cjcoc*ooh + h2o 5.28E+09 0.97 1586.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

ccoc*ooh + oh = ccjoc*ooh + h2o 1.15E+11 0.51 63.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

ccoc*ooh + h = cjcoc*ooh + h2 6.66E+05 2.54 6756.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

ccoc*ooh + h = ccjoc*ooh + h2 1.20E+06 2.40 2583.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

ccoc*ooh + ch3 = cjcoc*ooh + ch4 4.53E-01 3.65 7154.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

ccoc*ooh + ch3 = ccjoc*ooh + ch4 1.20E-09 6.36 893.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

ccoc*ooh + o = cjcoc*ooh + oh 9.81E+05 2.43 4750.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + o = ccjoc^*ooh + oh$ 7.66E+05 2.41 1140.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + ho2 = cjcoc^*ooh + h2o2$ 2.04E+01 3.59 17160.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + ho2 = ccjoc^*ooh + h2o2$ 1.30E+03 3.01 12900.0 !Assume rate rule for tertiary and Ea for secondary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + ch3o = cjcoc^*ooh + ch3oh$ 2.17E+11 0.00 6458.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + ch3o = ccjoc^*ooh + ch3oh$ 4.58E+05 0.00 2873.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + ch3o2 = cjcoc^*ooh + ch3o2h$ 6.93E-01 3.97 18280.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + ch3o2 = ccjoc^*ooh + ch3o2h$ 4.12E+02 3.12 13190.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + c2h3 = cjcoc^*ooh + c2h4$ 5.01E+11 0.00 18000.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + c2h3 = ccjoc^*ooh + c2h4$ 4.00E+11 0.00 14300.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + c2h5 = cjcoc^*ooh + c2h6$ 5.01E+10 0.00 13400.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$ccoc^*ooh + c2h5 = ccjoc^*ooh + c2h6$ 2.00E+11 0.00 7.9E+03 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

!-----

!*** Radical addition to ethyl hydrogen carbonate ***

!-----

$ccoc^*ooh + h \Rightarrow hoc^*ooh + c2h5$ 3.79E+16 -1.39 5402.0 !Analogy with $ch2o+h=ch2oh$, Held and Dryer, IJCK, 30,805 (1998)

!-----

!*** consumption of radicals from ethyl hydrogen carbonate ***

!-----

$cjcoc^*ooh \Rightarrow c2h4 + co2 + oh$ 9.66E+18 -2.0926 33219.4

$ccjoc^*ooh \Rightarrow ch3cho + co + oh$ 1.23E+13 0.3754 3.6714E+04 !Analogy with reverse rate from reaction rate $ch3ch2ch2c^*o + ch2o = ch3ch2ch2c^*oocj$.Huynh and Violi JOC !2008.

cjoc*ooh = ch2o + co + oh 9.74e+19 -1.945 34320.75 ! WJP: Analogy to CH2OCHO=>CH2O+HCO (specified by reverse rate)

! HOCO formed has two product paths to CO or CO2. For thermal HOCO produced here, it goes over 90% to CO for P>~10 atm & 1500K

!-----

!*** Unimolecular decomposition of hoc*ooh ***

!-----

hoc*ooh=>co2+h2o 1.35E+15 0.0 60600.0 !Assume rate for hcooh=co2+h2 from Leplat et al 2011

hoc*ooh=>co+oh+oh 2.09E+14 0.0 40400.0 !Assume rate for hcooh=co2+h2 from Leplat et al 2011

!-----

!*** consumption of hoc*ooh ***

!-----

hoc*ooh+oh=>co2+oh+h2o 3.00E+10 0.80 2.53E+03 !Assume rate for c2h5oh+oh from C4 ver 53.6. A-factor X 2 for 2 OH groups

hoc*ooh+h=>co2+oh+h2 3.14E-21 3.14 8.70E+03 !Sivaramakrishnan et. al. JPCA 2010. A-factor X 2 for 2 OH groups

hoc*ooh+o=>co2+oh+oh 2.92E-03 4.73 1.73E+03 !from C4 ver 53.6 (wu et al., J. Phys. Chem. A 2007, 111, 6693-6703).A-factor X 2 for 2 OH groups

hoc*ooh+ch3=>co2+oh+ch4 4.07E+00 3.57 7.72E+03 !Assume rate for c2h5oh+ch3 from C4 ver 53.6. A-factor X 2 for 2 OH groups

!-----

!*** Unimolecular decomposition of c*coc*oocc ***

!-----

!c*coc*oocc = c2h4 + c*coc*ooh 5.5E+12 0.00 4.63E+04 !Analogy with rate of dec = c2h4 + ccoc*ooh from current work.

! Reduce A-factor by 2 for degeneracy

c*coc*oocc = c2h4 + c*coc*ooh 7.9E+12 0.00 4.65E+04 !Analogy with rate of dec = c2h4 + ccoc*ooh from current work.

! Reduce A-factor by 2 for degeneracy

$c^*coc^*ooh \Rightarrow ch_3cho + co_2$ 1.24E+13 0.00 3.27E+04 !Analogy with rate of $ccoc^*ooh \Rightarrow c_2h_5oh + co_2$ from current work.

!-----

!*** o2 additions to c^*coc^*oocc ***

!-----

$c^*coc^*oocc + o_2 = c^*coc^*oocjc + ho_2$ 2.20E+13 0.00 4.82E+04 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8 C&F (2011) degeneracy=2

$c^*coc^*oocc + o_2 = c^*coc^*ooccj + ho_2$ 3.30E+13 0.00 5.23E+04 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F (2011) degeneracy=3

!-----

!*** c^*coc^*oocc H-atom Abstraction rxns ***

!-----

$c^*coc^*oocc + oh = c^*coc^*ooccj + h_2o$ 5.28E+09 0.97 1586.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al,C8,C&F(2011) degeneracy=3

$c^*coc^*oocc + oh = c^*coc^*oocjc + h_2o$ 1.15E+11 0.51 63.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al, C8,C&F (2011)

$c^*coc^*oocc + h = c^*coc^*ooccj + h_2$ 6.66E+05 2.54 6756.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011)degeneracy=3

$c^*coc^*oocc + h = c^*coc^*oocjc + h_2$ 1.20E+06 2.40 2583.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011)degeneracy=2

$c^*coc^*oocc + ch_3 = c^*coc^*ooccj + ch_4$ 4.53E-01 3.65 7154.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011)degeneracy=3

$c^*coc^*oocc + ch_3 = c^*coc^*oocjc + ch_4$ 1.20E-09 6.36 893.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011)degeneracy=2

$c^*coc^*oocc + o = c^*coc^*ooccj + oh$ 9.81E+05 2.43 4750.0 !Assume rate rule for primary from Sarathy et al, C8,C&F(2011)degeneracy=3

$c^*coc^*oocc + o = c^*coc^*oocjc + oh$ 7.66E+05 2.41 1140.0 !Assume rate rule for tertiary from Sarathy et al,C8,C&F(2011)degeneracy=2

!-----

!*** Radical addition to c^*coc^*oocc ***

!-----
c*coc*oocc + h => c*coc*ooh + c2h5 3.79E+16 -1.39 5402.0 !Analogy with ch2o+h=ch2oh,
Held and Dryer, IJCK, 30,805 (1998)

!-----

!*** consumption of radical from c*coc*oocc ***

!-----

c*coc*ooccj=c2h4+ch2cho+co2 3.397E+20 -2.6747 33814.3 !WJP: Reverse rate fit from
ChemRev. Trange(K) = [300 - 5000] ; S= 4.3E-02

c*cocj*o+ch3cho = c*coc*oocjc 1.11E+01 3.14 1.1198E+04 !Analogy with reaction rate rule
ch3ch2ch2c*o+ch2o=ch3ch2ch2c*ocj from Huynh and Violi JOC 2008.

c*cocj*o = c2h3+co2 2.33E+11 0.55 1.362E+04 !Analogy with rate of ch3+co2=ch3oco
from Glaude 2003: CBSQ+isodesmic rxn+rotor calcs

c*cocj*o = ch2cho+co 5.0e12 0.5 8.0e3 ! Assume barrier height is the same as
ch3o+co=ch3oco from Glaude 2003 (about 9 kcal): CBSQ+isodesmic rxn+rotor calcs

! Unlike ch3o+co=ch3oco, exothermic direction is in the
decomposition direction. Use A-factor similar to ch3oco=>ch3o+co.

! *****

! *** Low-temperature reactions ***

! *****

!-----

!*** Class 11 R+O2 ***

!-----

cjcoc*oocc+o2 =>ccoc*ooccoo-2 4.52E+12 0.000 0.000E+00 !primary ("-2" means -oo on
primary site)

ccoc*ooccoo-2 =>cjcoc*oocc+o2 1.47e+18 -1.199 34215.92 ! Reduce Ea by 2 kcal
! ("-1" means -oo on secondary site)

ccjoc*oocc+o2 => ccoc*ooccoo-1 1.41E+13 0.000 0.000E+00 !use tertiary rate since site is
more like tertiary

ccoc*ooccoo-1 => ccjoc*oocc+o2 1.83E+23 -2.190 32100.0 ! Reduce Ea further by 2 kcal

!-----

!*** Class 12 R+ROO=RO+RO ***

!-----

cjcoc*oocc+ccoc*ooccoo-2<=>ccoc*oocco-2+ccoc*oocco-2 7.00e+12 0.00 -1000. !HN
Sarathy et al. CF2011

cjcoc*oocc+ccoc*ooccoo-1<=>ccoc*oocco-2+ccoc*oocco-1 7.00e+12 0.00 -1000. !HN
Sarathy et al. CF2011

ccjoc*oocc+ccoc*ooccoo-2<=>ccoc*oocco-1+ccoc*oocco-2 7.00e+12 0.00 -1000. !HN
Sarathy et al. CF2011

ccjoc*oocc+ccoc*ooccoo-1<=>ccoc*oocco-1+ccoc*oocco-1 7.00e+12 0.00 -1000. !HN
Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 13 R+HO2=RO+OH ***

!-----

cjcoc*oocc+ho2<=>ccoc*oocco-2+oh 7.00e+12 0.00 -1000. !HN Sarathy et al. CF2011

ccjoc*oocc+ho2<=>ccoc*oocco-1+oh 7.00e+12 0.00 -1000. !HN Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 14 R+CH3O2=RO+CH3O ***

!-----

cjcoc*oocc+ch3o2<=>ccoc*oocco-2+ch3o 7.00e+12 0.00 -1000. !HN Sarathy et al. CF2011

ccjoc*oocc+ch3o2<=>ccoc*oocco-1+ch3o 7.00e+12 0.00 -1000. !HN Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 15 RO2=QOOH isomerization ***

!-----

!CBS-QB3//MP2/6-311G(d,p) calculations, H. Nakamura 8-20-2012:

ccoc*ooccoo-2<=>ccoc*oocjcooh-2 2.95e12 0.0 28.62e3 !5alpha, 5-membered alpha.
CBS-QB3//MP2/6-311G(d,p) H. Nakamura 7-28-2014

ccoc*ooccoo-2<=>ccjoc*ooccooh-2 2.31e11 0.0 21.37e3 !9alpha, 9-membered alpha,
CBS-QB3//MP2/6-311G(d,p), H. Nakamura 7-28-2014

ccoc*ooccoo-1<=>ccoc*oocjooh-1 5.86e11 0.0 33.76e3 !5-membered primary, CBS-
QB3//MP2/6-311G(d,p), H. Nakamura 8-20-2012

ccoc*ooccoo-1<=>ccjoc*ooccooh-1 2.59e09 0.0 17.91e3 !8-membered alpha, CBS-
QB3//MP2/6-311G(d,p), H. Nakamura 8-20-2012

ccoc*ooccoo-1<=>cjcoc*ooccooh-1 9.18e08 0.0 19.16e3 !9-membered primary, CBS-
QB3//MP2/6-311G(d,p), H. Nakamura 8-20-2012

!-----

!*** Class 16 Direct Elimination

!-----

ccoc*ooccoo-2<=>c*coc*oocc+ho2 2.265e+35 -7.22 39440.0 !Sarathy et al. CF2011 - Direct
elimination tertiary

ccoc*ooccoo-1<=>c*coc*oocc+ho2 5.920e+42 -9.43 41530.0 !Sarathy et al. CF2011 - Direct
elimination primary

!-----

!*** Class 17 ROO+HO2=ROOH+O2 ***

!-----

ccoc*ooccoo-2+ho2<=>ccoc*ooccooh-1+o2 1.75e+10 0.00 -3275. !HN Sarathy et al.
CF2011

ccoc*ooccoo-1+ho2<=>ccoc*ooccooh-2+o2 1.75e+10 0.00 -3275. !HN Sarathy et al.
CF2011

!-----

!*** Class 18 ROO+H2O2=ROOH+HO2 ***

!-----

ccoc*ooccoo-2+h2o2=ccoc*ooccooh-2+ho2 2.40e+12 0.0 1.00e+04 !HN Sarathy et al.
CF2011

ccoc*ooccoo-1+h2o2=ccoc*ooccooh-1+ho2 2.40e+12 0.0 1.00e+04 !HN Sarathy et al.
CF2011

!-----

!*** Class 19 ROO+CH3O2=RO+CH3O+O2 ***

!-----

ccoc*ooccoo-2+ch3o2=>ccoc*oocco-2+ch3o+o2 1.40E+16 -1.61 1860. !HN Sarathy et al. CF2011

ccoc*ooccoo-1+ch3o2=>ccoc*oocco-1+ch3o+o2 1.40E+16 -1.61 1860. !HN Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 20 ROO+ROO=RO+RO+O2 ***

!-----

ccoc*ooccoo-2+ccoc*ooccoo-2=>ccoc*oocco-2+ccoc*oocco-2+o2 1.40E+16 -1.61 1860.
!HN Sarathy et al. CF2011

ccoc*ooccoo-2+ccoc*ooccoo-1=>ccoc*oocco-2+ccoc*oocco-1+o2 1.40E+16 -1.61 1860.
!HN Sarathy et al. CF2011

ccoc*ooccoo-1+ccoc*ooccoo-1=>ccoc*oocco-1+ccoc*oocco-1+o2 1.40E+16 -1.61 1860.
!HN Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 21 ROOH=RO+OH ***

!-----

ccoc*ooccooh-2<=>ccoc*oocco-2+oh 1.000e+16 0.00 4.160e+04 !HN Sarathy et al. CF2011

ccoc*ooccooh-1<=>ccoc*oocco-1+oh 1.000e+16 0.00 4.160e+04 !HN Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 22 RO decomposition ***

!-----

ccoc*ooj+ch3cho=ccoc*oocco-2 1.00e+11 0. 11900. !HN Sarathy et al. CF2011

ccoc*ooj+ch2o=ccoc*oocco-1 1.00e+11 0. 11900. !HN Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Beta scission of QOOH ***

!-----

ccocj*o+hooch2cho = ccoc*oocjcooh-2 1.11E+01 3.14 1.12E+04 !Analogy with reaction
ccocj*o+ch3cho=ccjoc*oocc from current work.

ccoc*oocjooH-1=ccoc*ooj+c2h3ooH 2.28e+11 0.667 2.350e+04 !HN Analogy with
ccoc*ooj+c2h4=cjcoc*oocC whose rate was an estimate.

!-----

!*** Consumption of beta scission products ***

!-----

hooch2cho=ojch2cho+oh 1.0e+16 0.0 3.9e+04 !Rate rule Class 21, Sarathy et al. CF2011

ojch2cho=ch2o+hco 3.0e+13 0.0 3.5e+04 !WJP: estimate. Basis?

ojch2cho=h+hcoHco 3.0e+13 0.0 3.3e+04

hco+hco=hcoHco 3.0e+13 0.0 0.00

!-----

!*** Class 23 QOOH=cyclic ether +OH cyclisation of diradical ***

!-----

!Neglected 6-membered ring

ccoc*oocjcooh-2=>oh+ccoc*oo-coc 6.000E+11 0.00 2.200E+04 !HN 3-membered ring,
Sarathy et al. CF2011

ccoc*oocjooH-1=>oh+ccoc*oo-coc 6.000E+11 0.00 2.200E+04 !HN 3-membered ring,
Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 24 QOOH=alkene+HO2 (radical site beta to OOH group) ***

!-----

c*coc*oocC+hO2=ccoc*oocjcooh-2 1.00e+11 0.00 1.19e+04 !HN Sarathy et al. CF2011

c*choc*oocC+hO2=ccoc*oocjooH-1 1.00e+11 0.00 1.19e+04 !HN Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Class 25 QOOH=alkene+carbonyl+OH (radical site gamma to OOH group) ***

!-----

!HN Reaction not possible: No radical sites gamma to an OOH group

!-----

!*** Reaction Class 26: Addition of O2 to QOOH (QOOH + O2 = OOQOOH) ***

!-----

ccoc*oocjcooh-2 + o2 => dec-ooH-21-o2 1.41e13 0.00 0.00 ! alpha site, WJP: use tertiary rate, Sarathy et al. CF2011

dec-ooH-21-o2 => ccoc*oocjcooh-2 + o2 7.76E+20 -1.439 33340.0! Reduce Ea by 7.8 kcal

ccoc*oocjcooh-1 + o2 = dec-ooH-12-o2 4.52e12 0.00 0.00 ! primary site, WJP: use primary rate, Sarathy et al. CF2011

ccjoc*ooccooh-2 + o2 => dec-ooH-23-o2 1.41e13 0.00 0.00 ! alpha site, WJP: use tertiary rate, Sarathy et al. CF2011

dec-ooH-23-o2 => ccjoc*ooccooh-2 + o2 7.76e20 -1.439 333400.0! Reduce Ea by 7.8 kcal

ccjoc*ooccooh-1 + o2 => dec-ooH-13-o2 1.41e13 0.00 0.00 ! alpha site, WJP: use tertiary rate, Sarathy et al. CF2011

dec-ooH-13-o2 => ccjoc*ooccooh-1 + o2 1.95E+20 -1.201 33370.0 ! Reduce Ea by 7.8 kcal

cjcoc*ooccooh-1 + o2 = dec-ooH-14-o2 4.52e12 0.00 0.00 ! primary site, WJP: use primary rate, Sarathy et al. CF2011

!-----

!*** Reaction Class 27: Isomerization of OOQOOH and formation of carbonylhydroperoxide and OH: ***

!-----

dec-ooH-21-o2 = dec-ket-21 + oh 3.86e11 0.00 31.98e3 !HN 5p, deg=2, Ea-3 Rate from H. Nakamura, CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G(d,p)

dec-ooH-12-o2 = dec-ket-12 + oh 1.00e11 0.00 26.45e3 !HN 5alpha, deg=1, Ea-1 from Class 15 rate rule

dec-ooH-23-o2 = dec-ket-23 + oh 5.89e08 0.00 18.13e3 !HN 9p, deg=2, Ea-3 Rate from H. Nakamura, CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G(d,p)

dec-ooH-13-o2 = dec-ket-13 + oh 1.23e09 0.00 19.21e3 !HN 8alpha, deg=1, Ea-1 Rate from H. Nakamura, CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G(d,p)

dec-ooH-14-o2 = dec-ket-14 + oh 2.94e08 0.00 18.13e3 !HN 9alpha, deg=1, Ea-1 Rate from H. Nakamura, CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G(d,p)

!-----

!*** Reaction Class 28: Decomposition of carbonylhydroperoxide to form oxygenated radical species and OH ***

```

!-----
dec-ket-21 => ccoc*ooj + hcohco + oh      1.00e16  0.00  4.16e4  !WJP: Saudi Aramco mech
C4 ketohydroperoxide decomp rate

dec-ket-12 => ccoc*ooj + hcohco + oh      1.00e16  0.00  4.16e4  !WJP: Saudi Aramco mech
C4 ketohydroperoxide decomp rate

dec-ket-23 => ch3cho + co2 + ojch2cho + oh  1.00e16  0.00  4.16e4  !WJP: Saudi Aramco
mech C4 ketohydroperoxide decomp rate

dec-ket-13 => ch3cho + 2co2 + ch3 + oh    1.00e16  0.00  4.16e4  !WJP: Saudi Aramco mech
C4 ketohydroperoxide decomp rate

dec-ket-14 => 2ch2o + co2 + ch3co + oh    1.00e16  0.00  4.16e4  !WJP: Saudi Aramco mech
C4 ketohydroperoxide decomp rate

```

```

!-----
!*** Class 29 Cyclic ether reactions with OH and HO2 ***

```

```

!-----
ccoc*oo-coc + oh => ccoc*ooj + ch2co + h2o  2.50e+12  0.00  0.00      !HN Sarathy et al.
CF2011

ccoc*oo-coc + ho2 => ccoc*ooj + ch2co + h2o2  5.000E+12  0.00  1.770E+04  !HN Sarathy et
al. CF2011

ccoc*oo-coc + oh => ccocj*o + c2h2o2 + h2o  2.50e+12  0.00  0.00      !HN Sarathy et al.
CF2011

ccoc*oo-coc + ho2 => ccocj*o + c2h2o2 + h2o2  5.000E+12  0.00  1.770E+04  !HN Sarathy et
al. CF2011

c2h2o2 + oh => co + hco + h2o  2.50e+12  0.00  0.00      !HN Sarathy et al. CF2011

c2h2o2 + ho2 => co + hco + h2o2  5.000E+12  0.00  1.770E+04  !HN Sarathy et al. CF2011

ccoc*ooh = c2h4 + hoc*ooh 1.e13 0.0 50000.  !HN Westbrook et al., Proc. Combust. Inst. 32
(2009) 221-228

```

end