

# Oxidación a alta presión de mezclas acetileno-dimetil éter

Lorena Marrodán, Ángela Millera, Rafael Bilbao, María U. Alzueta

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)  
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.  
Tel. +34-976762707, e-mail: marrodan@unizar.es

## Abstract

Se ha realizado un estudio experimental y de modelado cinético en condiciones de alta presión (20-60 bar) de la oxidación de mezclas de acetileno ( $C_2H_2$ , considerado un importante precursor en la formación de hollín) y de dimetil éter (DME, ampliamente propuesto como alternativa y/o aditivo para los combustibles diésel).

## Introducción

El constante aumento de la demanda energética mundial, el agotamiento de los combustibles fósiles, así como el creciente interés en la conservación del medio ambiente, promueven la búsqueda de fuentes de energía alternativas más respetuosas con el medio ambiente.

En el caso específico de los motores diésel (que generan óxidos de nitrógeno,  $NO_x$ , y materia particulada, principalmente hollín), una de las alternativas que se contempla para reducir la carga de emisiones contaminantes es la reformulación de los combustibles tradicionales, bien por la sustitución total de los mismos (como por ejemplo, biodiésel o bioetanol), o bien mediante la aditivación de los mismos con compuestos orgánicos oxigenados.

Entre los diferentes compuestos propuestos para dicha reformulación, destaca el dimetil éter (DME,  $CH_3-O-CH_3$ ) ya que presenta unas propiedades muy interesantes, como por ejemplo, una menor temperatura de ignición o una evaporación más sencilla comparada con los combustibles diésel tradicionales. Además, el DME puede ser producido a partir de diferentes fuentes renovables. Asimismo, se considera que el elevado contenido de oxígeno en su estructura, así como la ausencia de enlaces C-C, son los responsables de bajas emisiones de hollín en procesos de combustión [1].

Por otro lado, el acetileno ( $C_2H_2$ ) es considerado uno de los principales precursores de la formación de hollín debido a su participación en la ruta HACA (*H-abstraction- $C_2H_2$ -addition*) [2], teoría

mayoritariamente aceptada por la comunidad científica para explicar la formación de hollín a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

## Ámbito y objetivos

En este contexto, el presente trabajo recoge un estudio experimental de la oxidación de mezclas  $C_2H_2$ -DME, bajo condiciones de laboratorio muy controladas y altas presiones (20-60 bar), lo que permitirá un mayor conocimiento de la influencia que la adición de DME puede tener en el comportamiento de un precursor de hollín ( $C_2H_2$ ) durante su oxidación, y poder contribuir de esta manera a la optimización del proceso global de combustión en motores reales.

Adicionalmente, los resultados obtenidos han sido utilizados para validar el mecanismo cinético químico, en el que el grupo de investigación lleva trabajando durante los últimos años, y que describe la oxidación conjunta de ambos compuestos en las diferentes condiciones de operación estudiadas, lo que permitirá extender su aplicabilidad a otras condiciones diferentes de las analizadas en este trabajo. Los cálculos teóricos se han realizado utilizando el software CHEMKIN-PRO y suponiendo condiciones de presión y temperatura constantes en la zona de reacción.

## Metodología Experimental

El trabajo experimental realizado incluye el estudio de la oxidación de mezclas de  $C_2H_2$  (1000 ppm) y DME (100 ó 400 ppm) en el intervalo de temperaturas de 373-1073 K, desde condiciones reductoras hasta condiciones oxidantes (para ello se ha modificado el valor de  $\lambda$ , definida como la relación entre el oxígeno real alimentado y el oxígeno estequiométrico) y para tres valores de presión diferentes: 20, 40 y 60 bar.

Una descripción más completa y detallada de la instalación experimental utilizada puede encontrarse en [3]. Los caudales de los diferentes reactantes son alimentados al reactor a partir de botellas de gases a presión por medio de controladores de flujo másico.

El reactor tubular de cuarzo ( $L=1500$  mm,  $d_i=6$  mm) se encuentra encerrado en una carcasa de acero inoxidable que, mediante el equilibrado de presiones dentro y fuera del reactor, permite trabajar en condiciones de presión superiores a la atmosférica. A la salida del reactor, los gases son analizados mediante un micro-cromatógrafo de gases (equipado con detectores TCD) y un espectrofómeto FTIR.

## Resultados

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos a distintas presiones en la oxidación de mezclas de  $C_2H_2$ -DME para  $\lambda=1$ . Los símbolos representan los resultados experimentales, mientras que las líneas representan las predicciones teóricas. Como se puede observar, existe una gran concordancia entre los resultados experimentales y los teóricos. Para ambos compuestos, un aumento de la presión de trabajo (especialmente al pasar de 20 a 40 bar) implica un desplazamiento hacia menores temperaturas de la temperatura a la que comienza su conversión. En la Figura 2, se muestran los resultados obtenidos en la oxidación de mezclas  $C_2H_2$ -DME para dos cantidades diferentes de DME, a 20 bar y para diferentes valores de  $\lambda$ . El añadir una u otra cantidad de DME no tiene implicaciones significativas, excepto para el valor de  $\lambda$  más alto analizado, para el que la conversión de  $C_2H_2$  comienza a temperaturas considerablemente más bajas. Utilizando el modelo cinético, se ha realizado un análisis de los principales caminos de reacción. Inicialmente, DME y  $C_2H_2$  reaccionan con  $O_2$ , formando  $CH_3OCH_2$  y  $HCO$ , respectivamente. Sin embargo, posteriormente, aparecen radicales como  $OH$  ó  $HO_2$ . DME reacciona con  $HO_2$  y se obtiene  $H_2O_2$ , el cual se descompone rápidamente generando radicales  $OH$ . Además, durante la ruta de conversión de  $DME \rightarrow CH_3OCH_2 \rightarrow CH_3OCH_2O_2 \rightarrow CH_2OCH_2O_2H \rightarrow O_2CH_2OCH_2O_2H \rightarrow HO_2CH_2OCHO \rightarrow OCH_2OCHO$ , más  $OH$  son generados y promueven el consumo de  $C_2H_2$  mediante la reacción  $C_2H_2 + OH \rightleftharpoons C_2H_2OH$ .

## Conclusiones

El modelo cinético compilado hasta el momento es capaz de reproducir satisfactoriamente la oxidación de mezclas  $C_2H_2$ -DME en un amplio rango de condiciones experimentales diferentes. Mediante el análisis de los caminos de reacción es posible determinar las principales rutas por las que transcurren la oxidación de las mezclas  $C_2H_2$ -DME

y evaluar las posibles interacciones entre ambos compuestos.

## Agradecimientos

Los autores quieren expresar su gratitud al Gobierno de Aragón y Fondo Social Europeo (Grupo GPT) y a MINECO y FEDER (Proyecto CTQ2015-65226) por la financiación recibida. L. Marrodán agradece al Gobierno de Aragón el contrato predoctoral concedido.

## REFERENCIAS

- [1]. ARCOUMANIS, C., BAE, C., CROOKES, R., and KINOSHITA, E. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*. 2008, 87(7), 1014-1030.
- [2]. FRENKLACH, M. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4(11), 2028-2037.
- [3]. MARRODÁN, L., MILLERA, Á., BILBAO, R. and ALZUETA, M.U. High-pressure study of methyl formate oxidation and its interaction with NO. *Energy and Fuels*. 2014, 28(9), 6107-6115.

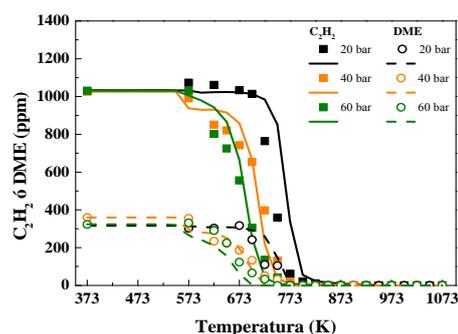


Fig. 1. Influencia de la temperatura y presión en la oxidación de mezclas  $C_2H_2$ -DME (1000-400 ppm) en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ).

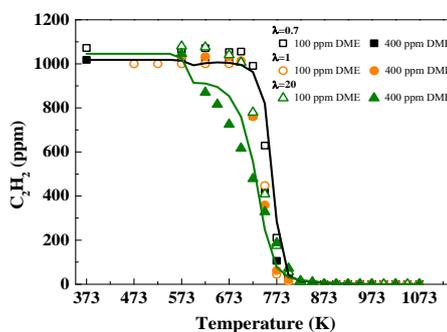


Fig. 2. Influencia en la oxidación de  $C_2H_2$  (20 bar) de la temperatura y cantidad de DME presente en la mezcla para diferentes valores de  $\lambda$